

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ Н.Э. БАУМАНА

---

На правах рукописи

СЛИТИКОВ Павел Владимирович

НАФТОФОСФАЦИКЛОФАНЫ.  
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

Специальность 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

доктора химических наук

МОСКВА, 2016 г.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1. СИНТЕЗ НАФТОФОСФАЦИКЛОФАНОВЫХ СИСТЕМ.....	13
1.1. Макрофосфоциклические системы, содержащие два фосфорных центра (литературный обзор).....	13
1.2. Синтез и структурные особенности «однородных» нафтофосфациклофанов (обсуждение результатов).....	26
1.2.1. Метод молекулярной сборки.....	27
1.2.1.1. Бисфосфорилирование нафтодиолов.....	28
1.2.1.2. Циклофосфорилирование дигидроксиафталинов бисфосфитами.....	36
1.2.2. Метод прямого синтеза.....	38
1.2.3. Структурные особенности «однородных» нафтофосфациклофанов.....	41
1.2.3.1. Структура нафтофосфациклофанов на основе симметричных дигидроксиафталинов.....	42
1.2.3.2. Структура нафтофосфациклофанов на основе несимметричных дигидроксиафталинов.....	53
1.2.4. Дисмутация бисамидофосфитов как метод получения циклофосфитов....	62
1.2.4.1. Изучение дисмутации диамидоарилфосфитов на модельных системах.....	64
1.2.4.2. Дисмутация бисфосфорилированных бисфенолов.....	83
1.2.4.3. Дисмутация бисфосфорилированных дигидроксиафталинов.....	91
1.2.4.4. Особые случаи дисмутации.....	98
1.3. Синтез и структурные особенности «неоднородные» нафтофосфацикло- фанов.....	101

1.3.1. Синтез «неоднородных» нафтофосфациклофанов на основе дигидроксинафталинов.....	101
1.3.2. Структурные особенности «неоднородных» нафтофосфациклофанов....	104
<b>ГЛАВА 2. НАФТОФОСФАЦИКЛОФАНЫ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРОКСИНАФТАЛИНОВ И РОДСТВЕННЫХ ИМ СИСТЕМ.....</b>	
2.1. Химическая модификация гидроксилсодержащих конденсированных ароматических систем (литературный обзор).....	112
2.1.1. Фосфорилирование производных динафтилметана.....	112
2.1.2. Аминометилирование гидроксинафталиновых систем .....	117
2.2. Нафтофосфациклофаны на основе замещенных нафталиновых производных и родственных им диолов (обсуждение результатов).....	127
2.2.1. «Неоднородные» нафтофосфациклофаны на основе 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтилметана и особенности его фосфорилирования.....	128
2.2.1.1. Особенности фосфорилирование 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтилметана производными фосфористой кислоты.....	128
2.2.1.2. Синтез «неоднородных» нафтофосфациклофанов на основе 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтилметана и их структурные особенности.....	135
2.2.2. Особенности фосфорилирования [4-(гидроксиметил)фенил]метанола....	138
2.2.3. Аминометилированные производные дигидроксинафталинов в синтезе нафтофосфациклофанов.....	148
2.2.3.1. Синтез аминометилированных производных гидроксилсодержащих нафталиновых систем.....	148
2.2.3.2. Фосфорилирование аминометилированных производных	

нафталиновых систем.....	154
ГЛАВА 3. НАФТОФОСФАЦИКЛОФАНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ТРИ И БОЛЕЕ ФОСФОРНЫХ ЦЕНТРОВ (КРАУНОФАНЫ).....	165
3.1. Синтез высших фосфомакроциклических систем (литературный обзор).....	165
3.2. Синтез трис- и тетраядерных нафтофосфациклофанов (нафтокраунофанов) (обсуждение результатов).....	174
3.2.1. Молекулярная сборка триснафтофанов через трисарилоксиди- тионфосфат.....	174
3.2.2. Молекулярная сборка триснафтофанов через диарилоксиамидо- тионфосфат.....	177
3.2.3. Одностадийный синтез (one port) триснафтофанов .....	180
3.2.4. Синтез тетранафтофанов.....	182
ГЛАВА 4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАФТОФОСФАЦИКЛОФАНОВЫХ СИСТЕМ.....	184
4.1. Особенности окисления и комплексообразования фосфомакроциклов (литературный обзор).....	184
4.1.1. Окислительные реакции по фосфорному центру.....	184
4.1.2. Комплексообразование по атому фосфора и супрамолекулярные системы.....	188
4.2. Химические свойства нафтофосфациклофанов (обсуждение результатов).....	197
4.2.1. Окислительные реакции.....	198
4.2.1.1. Окисление «однородных» нафтофосфациклофанов и структур- ные особенности продуктов окисления.....	198
4.2.1.2. Окисление «неоднородных» нафтофосфациклофанов и	

	Стр.
структурные особенности продуктов окисления.....	210
4.2.2. Комплексообразование.....	217
4.2.2.1. Комплексообразование с $\text{Mo}(\text{CO})_6$ .....	217
4.2.2.2. Комплексообразование с $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ .....	219
4.2.2.3. Комплексообразование с $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ .....	222
4.2.2.4. Комплексы по ароматической части молекулы .....	225
4.2.3. Иные способы модификации нафтофосфациклофанов (реакции по P–N связи и раскрытие циклов).....	227
ГЛАВА 5. ЭКСПЕРИМЕНТРАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	232
5.1. Синтез бис(амидотионфосфатокси)нафталинов.....	234
5.2. Синтез «однородных» нафтофосфациклофанов.....	238
5.2.1. Синтез цикло[бис(алкиламидофосфитов)].....	238
5.2.2. Синтез цикло[бис(амидофосфитов)].....	242
5.3. Синтез монофосфорилированных производных дигидроксинафталинов.....	244
5.4. Дисмутация диамидоэфиров фосфористой кислоты.....	247
5.4.1. Синтез диамидоарилфосфитов и их дисмутация .....	247
5.4.2. Дисмутация бисфосфорилированных фенолов и нафтодиолов.....	248
5.5. Синтез «неоднородных» нафтофосфациклофанов.....	251
5.6. Фосфорилирование 2,2'-дигидрокси-1,1'-динфтилметана и «неоднородные» нафтофосфациклофаны на его основе.....	255
5.7. Фосфорсодержащие производные [4-(гидроксиметил)фенил]метанола.....	260
5.8. Аминометилированные гидроксинафталины и их фосфорсодержащие производные.....	262
5.8.1. Синтез аминометилированных гидроксинафталинов.....	262

	Стр.
5.8.2. Фосфорилирование амнометилованных гидроксинафталинов.....	270
5.9. Синтез трис- и тетраядерных нафтофосфациклофанов.....	275
5.10. Синтез цикло(тионамидофосфатов).....	280
5.10.1. «Однородные» цикло(тионамидофосфаты).....	280
5.10.2. «Неоднородные» цикло(тионамидофосфаты).....	285
5.11. Синтез цикло(амидофосфатов).....	289
5.11.1. «Однородные» цикло(амидофосфаты).....	289
5.11.2. «Неоднородные» цикло(амидофосфаты).....	293
5.12. Комплексообразование.....	297
5.12.1. Комплексы с $\text{Mo}(\text{CO})_6$ .....	297
5.12.2. Комплексы с $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ .....	300
5.12.3. Комплексы с $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_2$ .....	302
5.13. Реакции по P–N-связи .....	304
5.14. Рентгеноструктурные исследования.....	304
Список сокращений и аббревиатур.....	307
ВЫВОДЫ.....	308
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	311
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	341

## ВВЕДЕНИЕ

На протяжении последних лет химия макроциклических систем является актуальной и востребованной областью синтетической химии. Особое место среди полостных молекул занимают *циклофаны* – мостиковые макроциклические системы, включающие ароматические или гетероциклические циклы, соединённые алифатическими спейсерами (линкерами) [1]. Их свойства обусловлены главным образом напряжённостью молекул и сильным взаимодействием входящих в структуру циклофана  $\pi$ -электронных систем. В зависимости от структуры последнего, указанное взаимодействие возможно как с атомами линкеров, так и с планарно расположенными ареновыми фрагментами. Применение циклофановых структур на сегодняшний день весьма разнообразно: ловушки как ионов, так и малых молекул и создание систем для их разделения [2–4], молекулярные рецепторы и ферменты [5–7], лиганды для металлокомплексных катализаторов в асимметрическом синтезе [8–10], объекты стереоселективного и хирального синтеза [11–13], основа для материалов с уникальными свойствами [14–16].

При всем многообразии циклофановых структур [17] за последние 20 лет, системы, содержащие в качестве ароматического блока нафталиновое кольцо, оказались очень немногочисленны [17–20]. Между тем, нафталины и их производные (особенно гидроксопроизводные), находят широкое применение в биологических исследованиях [21–24], в качестве мономеров при синтезе полимерных систем [25–29], флуоресцентных препаратов [30–32], биологически активных веществ [33, 34].

Общеизвестно, что сочетание в одной молекуле различных функциональных групп значительно расширяет круг ее использования. Такой функциональной группой для циклофановой системы может быть атом фосфора, представляющей собой остаток фосфорсодержащей кислоты. К настоящему времени имеются работы по макрогетеро-

циклам различной природы, содержащие экзофосфорсодержащие заместители [35–38]. В подавляющем большинстве случаев это узлы фосфинатного и фосфинового типов, тогда как фосфиты (особенно эндоамидофосфиты) являются малоисследованными, хотя в ряде работ отмечены основные направления по поиску путей синтеза и изучению как химических, так и структурных особенностей такого рода систем. Между тем известно, что производные амидофосфорной кислоты являются противоопухолевыми препаратами [39], хорошими лигандами при комплексообразовании с *d*-металлами [40–42]. Сочетание вышеуказанных факторов (нафталиновой матрицы и амидофосфитного фрагмента) в одной молекулярной структуре может привести к интересным и перспективным результатам [43].

Диссертация состоит из девяти глав. Главы, в которых идет обсуждение полученных результатов (2 – 5) предваряет литературный обзор. Помимо этого диссертация содержит введение, экспериментальную часть, выводы, список литературы и приложения.

**Актуальность исследования.** Разработка удобных синтетических подходов, исследование структурных и химических особенностей новых классов макрогетероциклических систем является одной из фундаментальных задач современной органической химии. Бурное развитие молекулярного дизайна сложных макроциклических и супрамолекулярных архитектур, находящих применение в различных областях науки, техники и медицины при решении всевозможных практических задач, позволяет говорить о большом внимании ученых к данной проблеме. За последние 20 лет химия фосфорсодержащих нафталиновых систем в нашей стране практически не развивалась. Между тем, среди новых классов полостных систем наибольшее развитие получили те, в которых регулярно сочетаются фосфорные фрагменты и другие структурные блоки, обладающие химической активностью. Структурные блоки данных соединений могут при-

нимать участие в регулировании динамики систем, молекулярном узнавании, усилении эффективности фосфорных групп, а также в самостоятельном связывании ионов и органических молекул. В связи с этим, развитие молекулярного дизайна и развитие новых классов макроциклических соединений, содержащих в своем составе разнообразные гетероатомные фрагменты, является актуальным и представляет интерес не только для органической химии. Разработка методов синтеза систем и изучение физико-химических свойств фановых производных, содержащих по два, три и более регулярно повторяющихся ароматических фрагментов и остатков фосфорных кислот, дает возможность направленного дизайна фосфомакроциклов, поэтому работа в этом направлении не может не вызвать поддержки.

**Цель работы.** Синтез и изучение особенностей строения нового семейства макроциклических систем – нафтофосфациклофанов. Выявление особенностей строения «однородных» и «неоднородных» нафтоциклофановых систем в зависимости от структуры исходного дигидроксиафталина и природы фосфорсодержащего линкера. Подробное изучение не исследованного ранее метода создания нафтофосфациклофанов – дисмутации диамидофосфитов, с применением модельных объектов и расчетных методов. Рассмотрение аминометилирования гидроксиафталиновых систем и возможности использования последних в синтезе нафтофосфациклофанов. Разработка основных подходов к синтезу краунофанов на основе дигидроксиафталинов и полных амидов фосфористой кислоты, а также изучение химических свойств синтезированных макрофосфоциклических систем на примере окисления, комплексообразования и замещения.

**Научная новизна.** Получены и исследованы первые представители нового класса макроциклических систем – нафтофосфациклофанов, содержащие в своем составе как одинаковые, так и различные нафтиленовые остатки, рассмотрены их структурные особенности. Впервые всесторонне исследована дисмутация ариламидофосфитов и

определены основные закономерности ее протекания. Синтезированы неизвестные ранее моноаминометилированные производные дигидроксинафталинов и получены фосфорсодержащие системы на их основе. Впервые исследована возможность использования 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтилметана и [4-(гидроксиметил)фенил]метанола в качестве структурного блока при создании циклофановых структур. Впервые предложены методы синтеза трис- и тетрафтофосфакраунофанов на основе 2,7-дигидроксинафталина и полных амидов фосфористой кислоты. Изучены окислительные реакции синтезированных макрофосфоциклических производных и определены основные физико-химические закономерности, имеющие место при изменении конфигурации фосфорных центров. Синтезированы неизвестные ранее металлокомплексы, в том числе и металлофановые системы, на основе полученных нафтофосфациклофанов и родственных им фосфорсодержащих систем.

**Практическая значимость.** Изучение 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, биосенсоров, молекулярных переключателей и 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 дисмутация диамидофосфитов ароматических систем дает возможность осуществлять не только процессы фосфоциклизации, но и выявлять такие важные свойства фосфорорганических систем, как стабильность и реакционная способность. Аминометилирование гидроксинафталиновых систем, как один из способов функционализации исходных соединений, а также последующее фосфорилирование указанных производных, позволили не только получить ряд новых объектов, потенци-

ально обладающих биологической активностью, но и выявить ряд важнейших закономерностей протекания процессов замещения. Разработанные методики синтеза краунофанов, содержащих остатки 2,7-дигидроксинафталина и амидов фосфорсодержащих кислот, позволяют синтезировать сложные макрогетероциклические системы с высокими выходами. Исследование реакций окисления позволили выявить основные физико-химические и структурные закономерности, имеющие место при переходе макроциклических амидофосфитов в фосфаты или тионфосфаты. Получение комплексов нафтофосфациклофанов с такими металлами, как Mo(0), Rh(I) и Pt(II), значительно расширили понимание синтетических подходов при комплексообразовании такого рода систем. Проведенные реакции замещения как по ароматической части молекулы, так и по фосфорному центру, подтвердили большую устойчивость синтезированных систем в указанных процессах, что открывает большие возможности к использованию нафтофосфациклофанов с фосфитными фрагментами в более жестких условиях, чем это возможно с фосфитами в общем случае.

**Достоверность результатов.** Научные выводы и положения, сформулированные в диссертации, надежно подтверждены экспериментально (данными физико-химических методов исследования сложных органических соединений: ЯМР, ИК, РСА, MALDI-TOF и т.д.) и теоретически (на основании данных квантово-химических расчетов), и являются достоверными, а их интерпретация – убедительной.

**Апробация работы.** XVII и XVIII Менделеевских съездах по общей и прикладной химии. Казань, 2003. М., 2007; Международных конференциях по химии гетероциклических соединений памяти академика А.Н. Коста. М., 2005; 2015; III и IV Всероссийских конференциях по органической химии. СПб., 2013. М., 2015; International Symposium on Advanced Science in Organic Chemistry. Судак, 2013; XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Одесса, 2007; VIII Всероссий-

ской конференции с международным участием молодых ученых «Менделеев 2014». СПб., 2014; III Всероссийская конференция с международным участием «Успехи синтеза и комплексообразования». М., 2014; IV Международной конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела». Туапсе, 2015.

Автор выражает глубокую признательность член.-корр. РАН Нифантьеву Э.Е. и к.х.н., ст.н.сотр. Е.Н. Расадиной – своим Учителям и консультантам. Автор благодарит к.х.н., ст.н.сотр. Л.К. Васянину и н.сотр. И.И. Левину (МПГУ) за помощь при записи и обсуждении данных спектров ЯМР, к.ф.-м.н., ст.н.сотр. А.И. Сташа (Государственный научный центр РФ НИФХ им. Л.Я. Карпова) за проведение рентгеноструктурного анализа, к.х.н., ст.н.сотр., зав. библиотекой ИОХ РАН Ю.Б. Евдокименкову за обсуждение полученных результатов, к.х.н., ст.н.сотр. А.Г. Мартынова (ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина) за помощь в компьютерных расчетах и ценные замечания, к.х.н., ст.н.сотр. Ю.Ю. Енакиеву (ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина) за помощь в записи и интерпретации спектров УФ.

## **ГЛАВА 1. СИНТЕЗ НАФТОФОСФАЦИКЛОФАНОВЫХ СИСТЕМ**

В данном разделе представлены литературные данные по синтезу фосфациклических систем типа циклофанов, включающих в свой состав как одинаковые, так и различные ароматические фрагменты, связанные отличающимися по своей природе фосфорными линкерами (литературный обзор).

Подробно рассмотрены результаты исследований по основным методам синтеза «однородных» и «неоднородных» нафтофосфациклофанов на основе дигидрокси-нафталинов и производных кислот трехвалентного фосфора. Особое внимание, помимо метода молекулярной сборки и прямого синтеза, уделено такому необычному способу, как дисмутация диамидоарилфосфитов. В разделе уделено внимание не только синтетическим, но и структурным аспектам полученных систем, рассмотренных с точки зрения как физико-химических методов, так и методов молекулярного моделирования (обсуждение результатов).

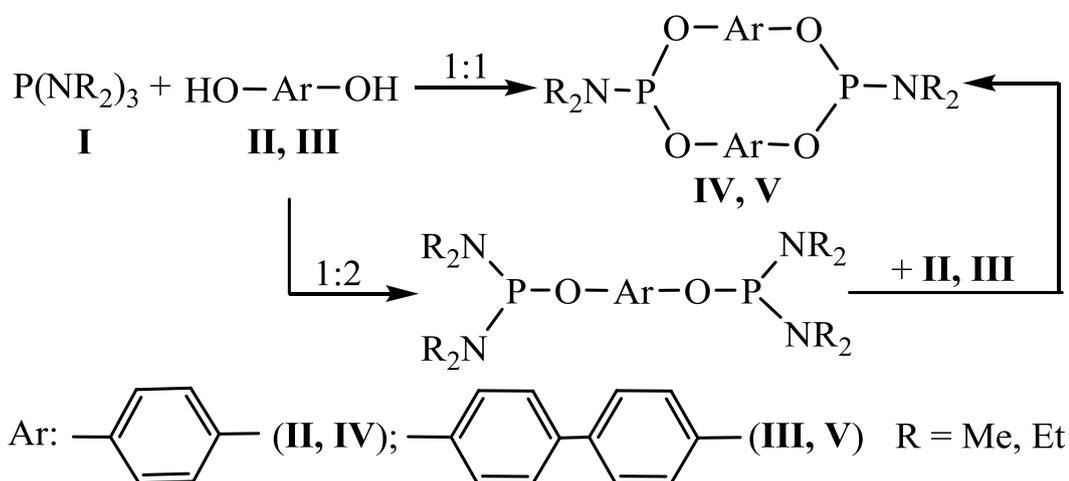
### **1.1. Макрофосфациклические системы, содержащие два фосфорных центра (литературный обзор)**

В первой части литературного обзора рассмотрены синтезы систем типа фосфациклофанов, содержащие два фосфорных центра. Создание таких конструкций может протекать как с использованием модификации атома фосфора, так и с сохранением окружения последнего. К первым видам процессов можно отнести фосфорилирование фенольных систем амидами и ангидридами фосфорсодержащих кислот, ко вторым – процессы конденсации и циклоприсоединения. В качестве ароматических фрагментов могут выступать двухатомные фенолы (резорцин, гидрохинон, бифенил и т.д.), производные, содержащие конденсированные ароматические ядра (дигидрокси-нафталины и -антрацены), а также и более сложные ароматические системы с разделенными в про-

странстве ариленовыми фрагментами (производные тетрафенилметана, дифениленксилола и т.п.).

В 70 – 90 гг прошлого века было синтезировано огромное количество фосфокраун-эфиров, циклофанов и криптандов, содержащих два фосфорных центра различной природы. Их синтез и свойства были рассмотрены в обзорах [44–46]. Однако следует обратить внимание, что среди указанных выше макроциклических систем, как уже было отмечено ранее, практически не встречаются производные фосфористой кислоты. В данной части литературного обзора я остановлюсь на работах, вышедших за последние 15 – 20 лет, на которые приходится основной объем информации по интересующему вопросу. Именно в этот период появляются работы, где были описаны подходы к синтезу макроциклических соединений, относящиеся к циклофановым конструкциям, с использованием хлорангидридов и амидов фосфористой кислоты.

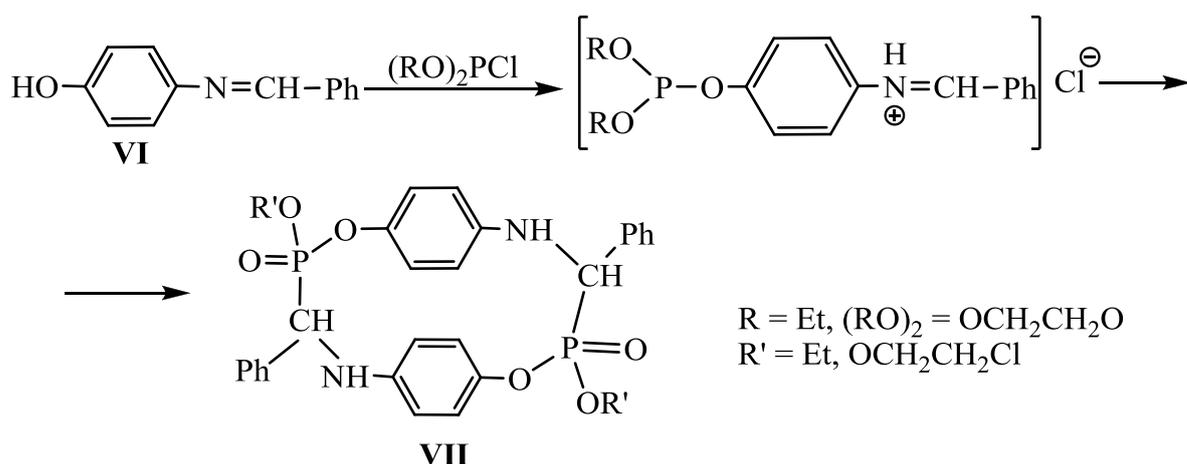
Первый синтез простейших систем, которые можно отнести к классу парафосфациклофанов, был осуществлен на основе полных амидов фосфористой кислоты (**I**), а в качестве ароматической компоненты выступали гидрохинон (**II**) и 4,4'-дигидроксибифенил (**III**). Как в случае молекулярной сборки, так и прямого синтеза, процесс осуществлялся при комнатной температуре в ацетонитриле в течение 1 сут [47]:



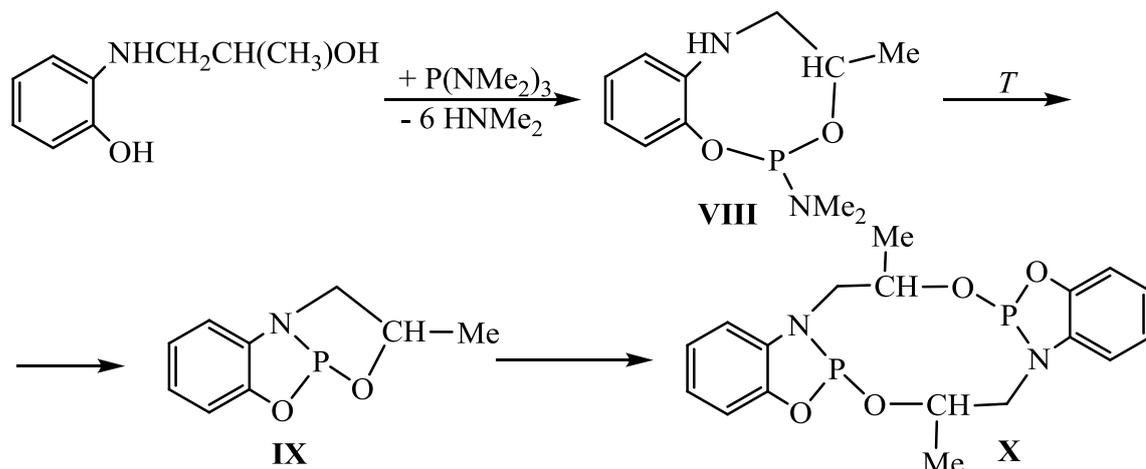
Было показано, что выходы в случае метода прямого синтеза были выше, чем при методе молекулярной сборки. По своим физико-химическим характеристикам циклоамидофосфиты (**IV**, **V**), полученные двумя методами, полностью совпадали. Они являлись твердыми, легкоплавкими и плохо растворимыми веществами, неустойчивыми при хранении даже в инертной атмосфере. Вероятно, их лабильность связана с напряжением макроцикла, создаваемого сближением двух фениленовых (**IV**) и бифениленовых (**V**) фрагментов. Такое предположение подтверждалось данными компьютерного моделирования и анализом данных спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  [48].

Используя аналогичные синтетические подходы, были синтезированы метациклофань на основе резорцина и полных амидов фосфористой кислоты, о чем подробно изложено в оригинальных работах [49, 50] и обзорах [51, 52]. Тем не менее хотелось бы отметить работу [53], в которой было также исследовано фосфорилирование резорцина и рассмотрена условная скорость ухода амидного заместителя при использовании как симметричных, так и несимметричного триамидофосфитов. В последнем случае решающую роль все-таки играет не электронный, а стерический фактор: уход диизопропиламидной группы оказался предпочтительнее.

Парацicloфан, содержащий в линкерах помимо атомов фосфора и атомы азота, был синтезирован из основания Шифа *p*-(*N*-бензилиден)аминофенола (**VI**) и хлорангидридов фосфористой кислоты  $(\text{RO})_2\text{PCl}$  [54]. Процесс протекал при комнатной температуре в хлороформе за 5 сут. Строение и индивидуальность продуктов (**VII**) были доказаны физико-химическими методами (ЯМР, ИК и масс-спектропия, элементный анализ).



Аналог фосфациклофана был получен в результате перегруппировки [55]. Так, при фосфорилировании *N*-( $\beta$ -гидроксиэтил)-*o*-аминофенола гексаметилтриамидом фосфористой кислоты наблюдали образование цикла (**VIII**), содержащего один фосфорный диэфироамидный узел.

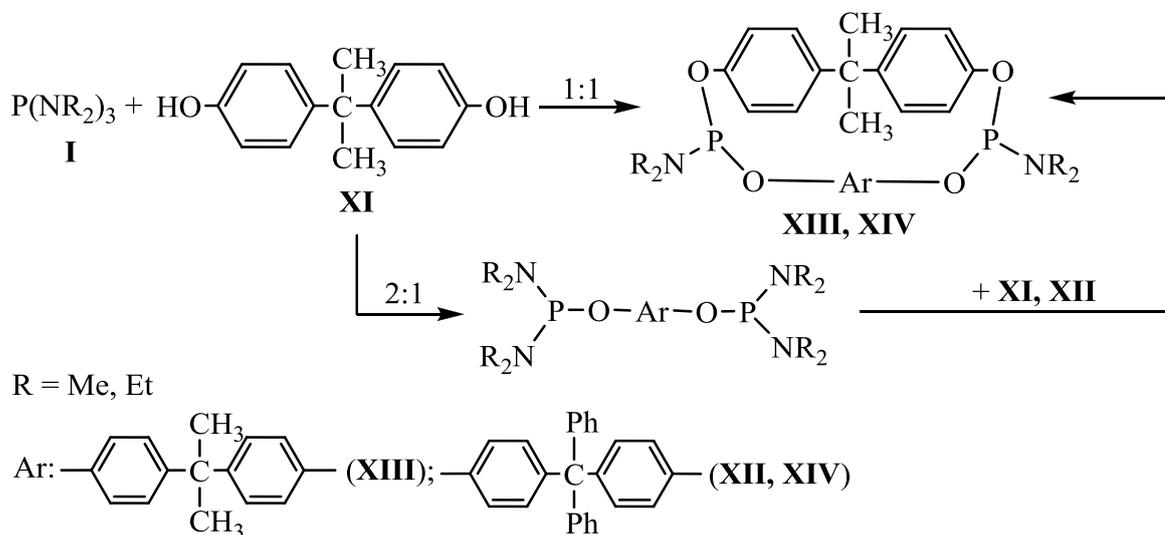


При его нагревании осуществлялась перегруппировка в бицикл (**IX**), который в свою очередь самопроизвольно переходит в димерный амидофосфит (**X**) в течение 1 года. Последний был выделен и охарактеризован методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  и РСА.

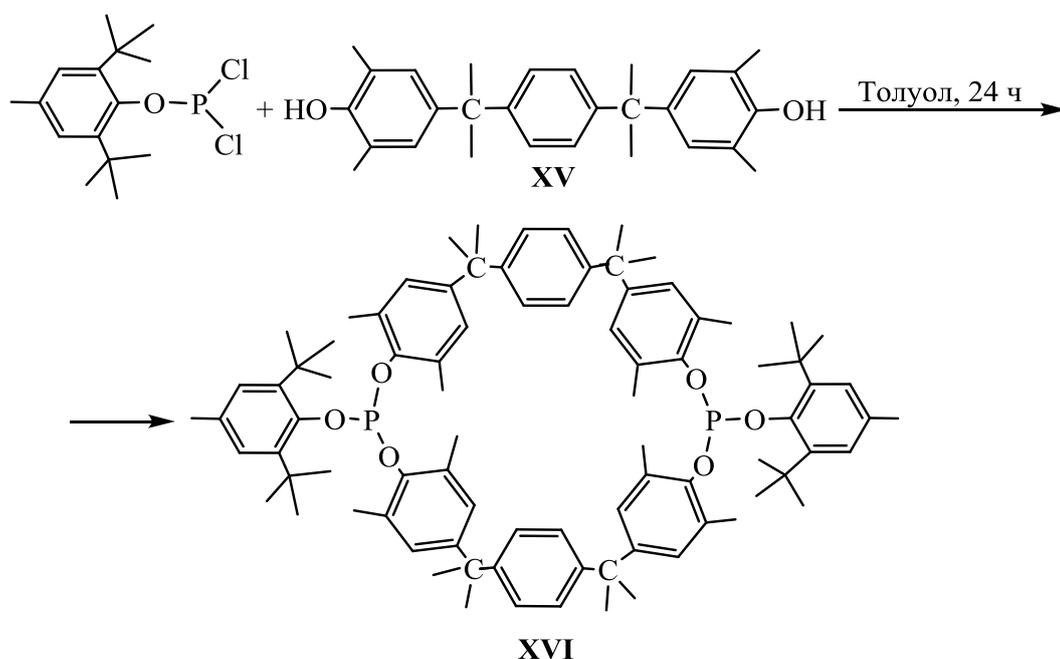
Помимо указанных выше существует ряд достаточно «фантастических» работ [56–58], где описан синтез «несимметричных» макрогетероциклов на основе гидрохинона, резорцина и пирокатехина. Однако, к большому сожалению, реальной доказательной базы строения синтезированных систем указанные работы не имеют. Тем не

менее давно известно, что фосфорилирование пирокатехина триамидофосфитами из-за близкорасположенных гидроксигрупп приводит к моментальной внутримолекулярной циклизации с образованием фосфоланового цикла [59] или спиросоединений [60].

Использование двухатомных фенолов (**XI**, **XII**), имеющих разделенные в пространстве ароматические фрагменты в рамках одной молекулы, позволило расширить полость синтезируемых систем и создать как «однородные» (**XIII**), так и «неоднородные» (**XIV**) макроциклы, которые также можно отнести к классу нафтофосфациклофанов [61, 62]:

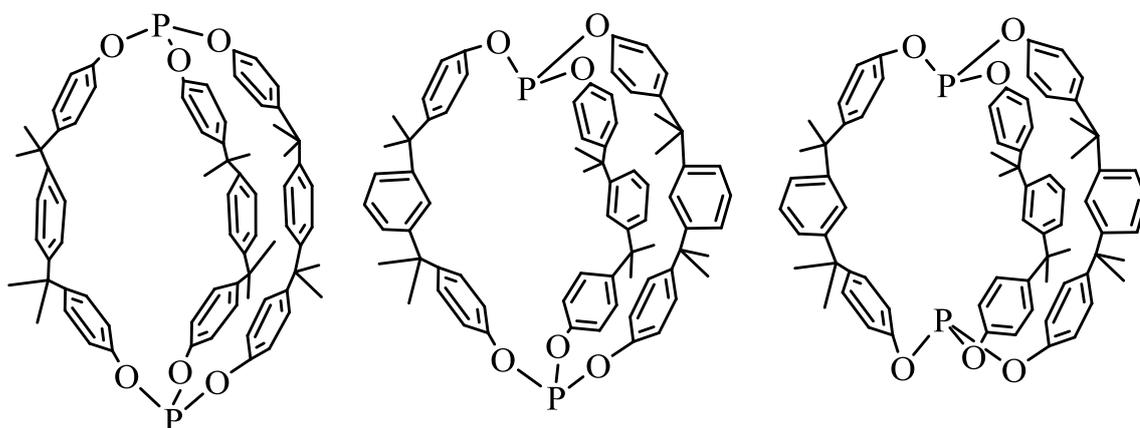


Применение дихлорангидридов в реакциях с двухатомными фенолами, содержащими разделенные в пространстве ароматические фрагменты, также позволяет осуществить синтез макроциклических систем [63]. Так, например, дихлорангидрид *дип-тет.бутилпаратолильного эфира* фосфористой кислоты при реакции с диолом (**XV**) давал макроцикл с достаточно большой полостью:



В данном случае также образуется неразделимая смесь *цис*- и *транс*-изомеров в соотношении 1:1, и незначительное количество олигомерных продуктов. Строение (**XVI**) доказано методами ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  и масс – спектрометрии.

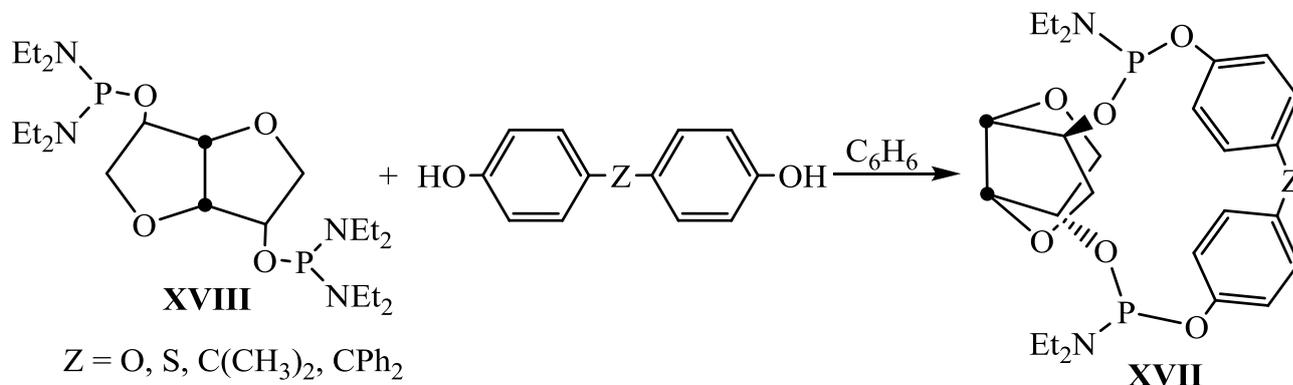
Реакция диола (**XV**) и его стерически не нагруженного аналога позволяет при реакции с  $\text{PCl}_3$  синтезировать фосфорсодержащие криптанты, правда выходы таких производных были не велики. Для синтезированных соединений были выявлены 3 типа пространственной конформации: экзо-экзо, экзо-эндо и эндо-эндо [64, 65]:



Более широкий спектр подобных работ представлен в обзорах [52, 66].

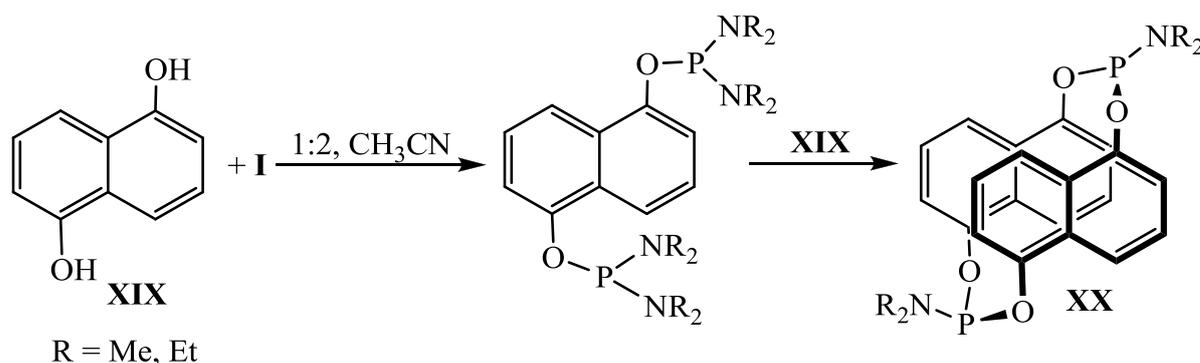
Дальнейшее расширение синтеза сложных макроциклических бифосфорных систем позволило получить мультядерные хиральные архитектуры (**XVII**) на основе до-

ступного бисфосфорилированного производного 1,4;3,6-диангидро-D-маннита (**XVIII**) [67–69]. Реакцию проводили в бензоле, в условиях отгонки диэтиламина в инертной атмосфере.



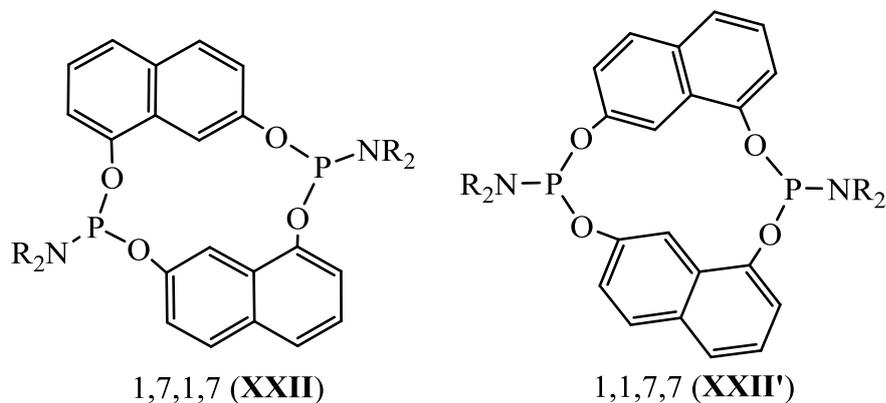
Индивидуальность и строение продуктов (**XVII**) были доказаны на уровне соответствующих бистионфосфатов, выделенных из реакционной среды методом колоночной хроматографии с выходом порядка 60 – 88%.

Первые представители класса нафтофосфациклофанов были синтезированы на основе 1,5-дигидроксиафталина (**XIX**) методом молекулярной сборки в ацетонитриле [70]. Циклофосфиты (**XX**) были выделены с высокими (> 90%) выходами.



В дальнейшем были синтезированы нафтофосфациклофаны на основе такого несимметричного диола, как 1,7-дигидроксиафталин (**XXI**). Синтезы протекали по ранее отработанной методике (ацетонитрил, комнатная температура), но при этом работа с 1,7-дигидроксиафталином имела свои особенности. Его циклофосфорилирование (молекулярная сборка, прямой синтез) приводило к образованию двух структурных

изомеров с различным соединением гидроксигрупп в цикле: последовательным (1,7,1,7) (**XXII**) и попарным (1,1,7,7) (**XXII'**) [48, 51, 71–73].



Изомер (**XXII**) содержал в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  один синглетный сигнал, был выделен в индивидуальном виде и исследован с привлечением методов ЯМР  $^1\text{H}$  и РСА. Последний показал, что молекула представляет собой «ступеньку» с углом между ароматическими плоскостями, равным  $11^\circ$  (рис. 1.1). Расстояние между двумя атомами водорода, направленных внутрь цикла составляло 2.14 Å.

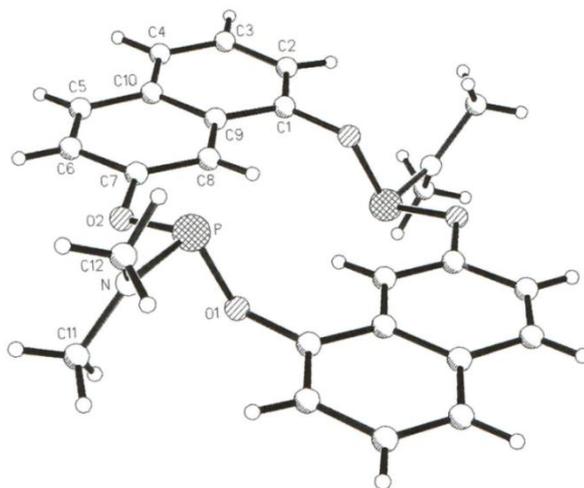
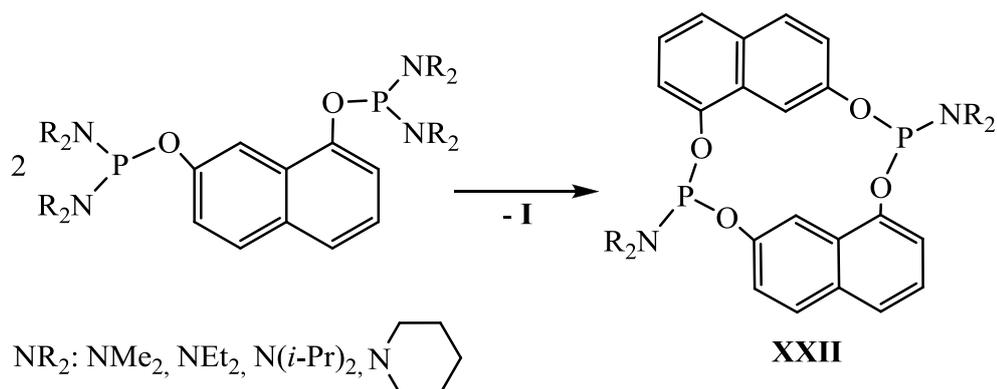


Рис. 1.1. Молекулярная структура нафтофосфазациклофана (**XXII**, R = Me)

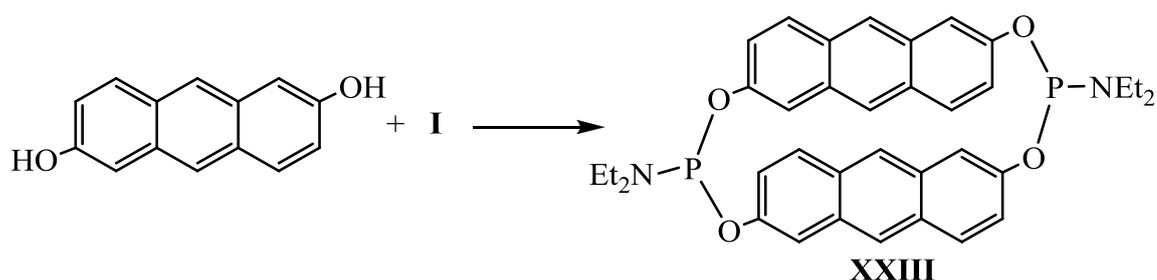
Изомер (**XXII'**), молекула которого в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  имела два синглетных сигнала, был охарактеризован физико-химическими методами (ЯМР  $^1\text{H}$ , элементный

анализ) в виде тионфосфата. Изомеры (**XXII**) и (**XXII'**) имели сильно различающиеся физико-химические свойства ( $R_f$ ,  $T_{пл}$  и т.п.).

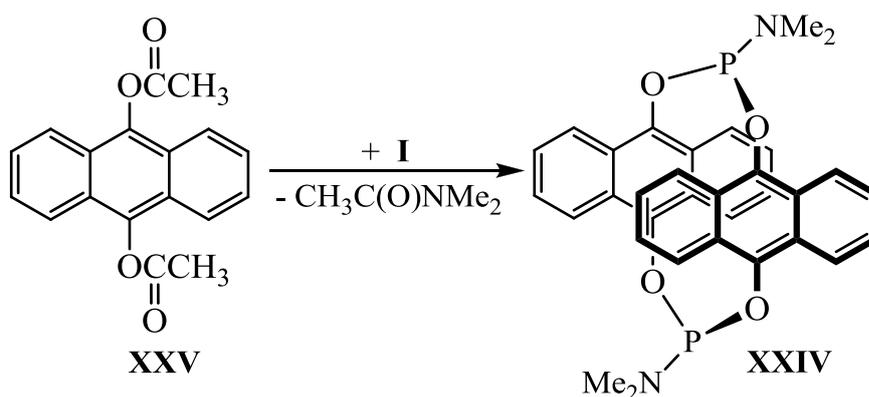
На примере бисфосфорилированных производных 1,7-дигидроксинафталина впервые, как экспериментальный факт, была отмечена дисмутация диамидоарилфосфитов, а также ее регионаправленность при образовании нафтофосфациклофанов: в результате дисмутации образовывался только изомер (**XXII**):



В синтезе фосфациклофанов также были использованы дигидроксиантрацены. Так, 2,6-дигидроксиантрацен при взаимодействии с фосфамидом (**I**) образует симметричную циклическую конструкцию (**XXIII**), в целом по своим химическим свойствам близкую ранее изученным нафталиновым аналогам [74].

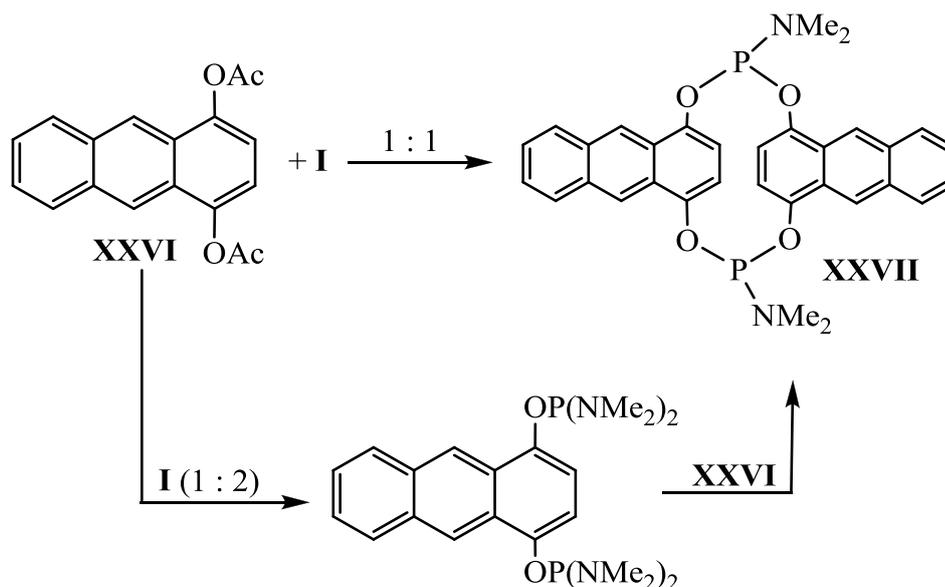


Для создания двухпалубной системы (**XXIV**), в молекуле которой два остатка антрацена связаны по положениям 9,10 посредством двух амидофосфитных мостиков, вместо крайне неустойчивого 9,10-дигидроксиантрацена был использован 9,10-диацетоксиантрацен (**XXV**) [75, 76].



Реакция проходила при комнатной температуре и заканчивалась за 4 сут. Соединение (XXIV) было получено двумя методами – при эквимольном соотношении реагентов с выходом 42% и дисмутацией. Продукт (XXIV) оказался неустойчивым в растворах и разрушился с выделением антрахинона. Этот экспериментальный факт подтвердили расчеты методом ММ2, которые показали, что молекула соединения (XXIV) является очень напряженной.

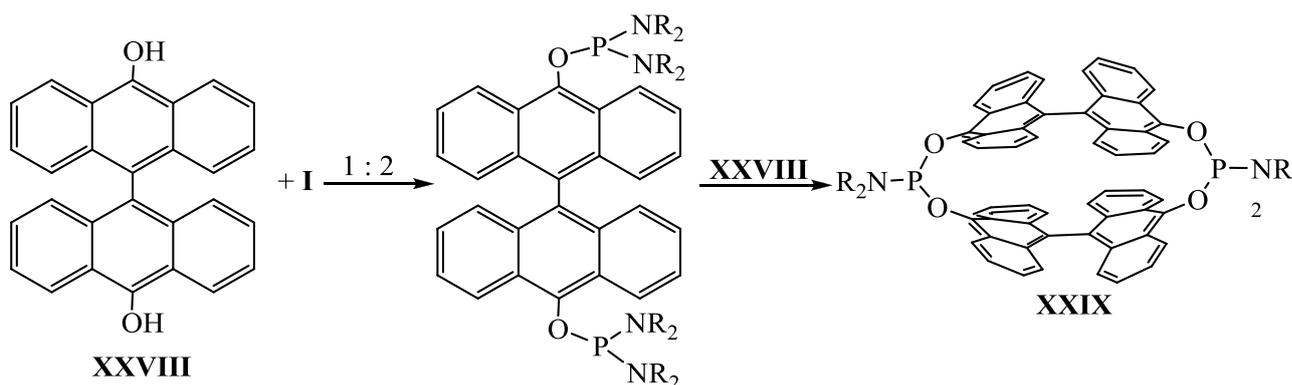
Для синтеза димерной конструкции на основе 1,4-дигидроксиантрацена также было использовано его диацетатное производное (XXVI), причем был использован как метод молекулярной сборки через бис(диамидофосфит), так и прямой синтез [75–77].



Реакция проходила при комнатной температуре, фосфоциклофан (XXVII) был выделен с выходом 37% при использовании метода молекулярной сборки и с выходом

58% при прямом методе синтеза. Использование метода масс-спектрометрии (MALDI-TOF) показало, что данный цикл, независимо от метода получения, имеет в своем составе по два антраценовых фрагмента и фосфорных узла. Цикл (XXVII) был значительно устойчивее своего изомера (XXIV), т.к. его структура предполагает возможность отталкивания ароматических циклов и не так напряжена.

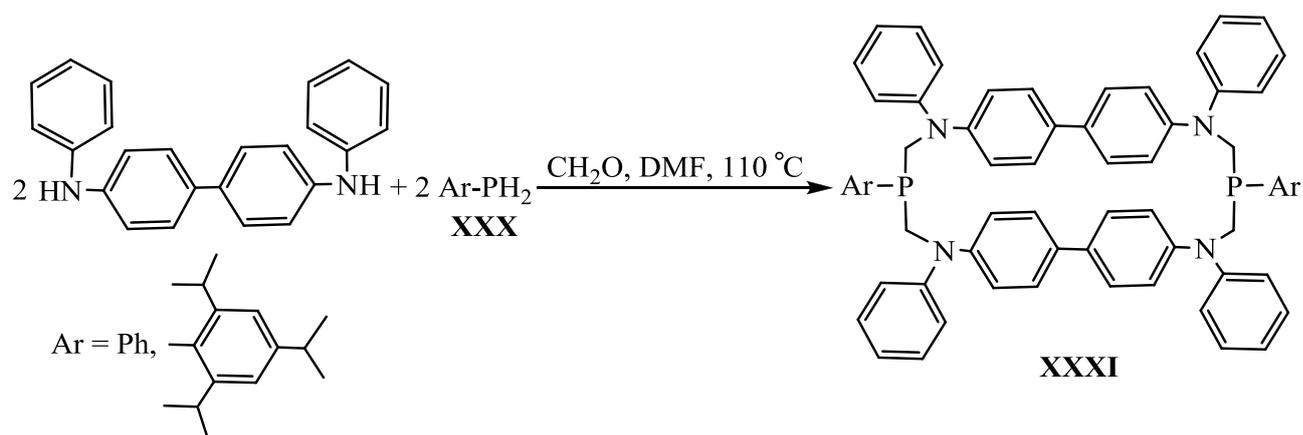
На основе диантрола (XXVIII) и триамидофосфитов (I) при нагревании в пиридине в пределах 50 – 120 °С (в зависимости от активности исходных фосфитов I) был получен антроциклофан (XXIX) [75–77]. Синтез макроциклической системы (XXIX) возможен только по методу молекулярной сборки через соответствующие бисфосфорированные системы:



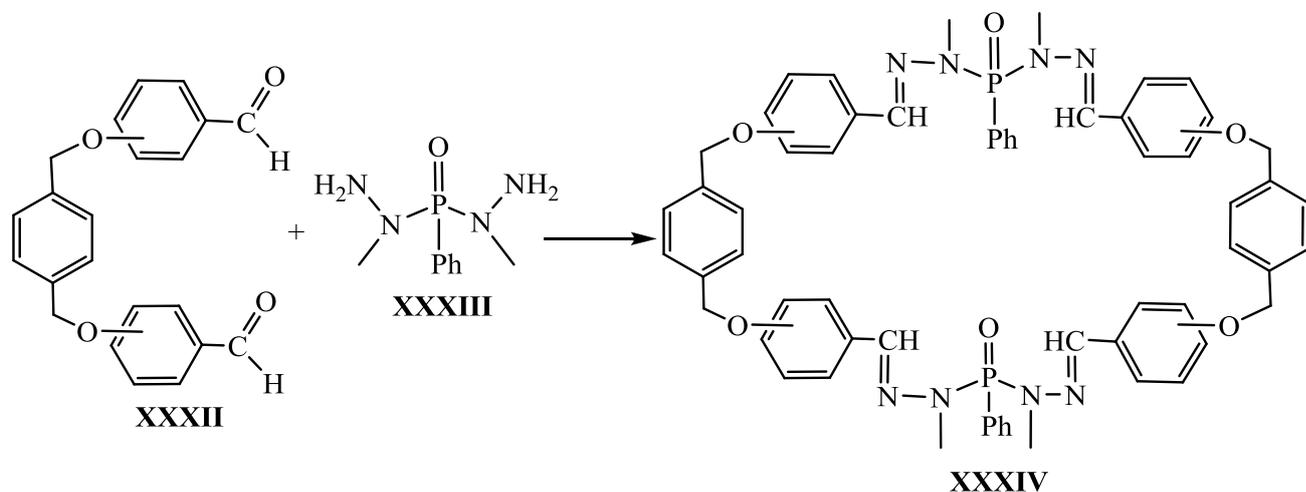
В результате прямого синтеза образовывался набор циклических систем, содержащих от 2-х до 4-х остатков диантрола.<sup>1</sup>

Помимо производных фосфористой кислоты в синтезе циклофанов, содержащих два фосфорных центра, были использованы первичные арилфосфины (XXX) [79, 80]. Продуктами их конденсации с формальдегидом и N,N-дифенилбензидином, являющейся аналогом аминометилирования по Манниху, были циклофаны (XXXI), образующиеся в виде смеси *цис*- и *транс*-диастериомеров с выходом порядка 25%. Синтез протекал в ДМФА при 110 °С более 1 сут по схеме:

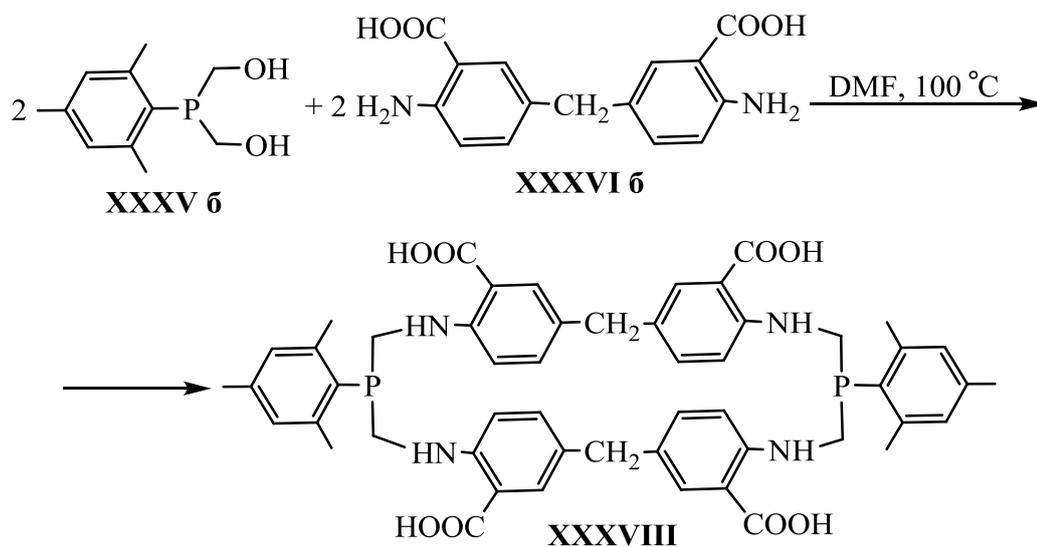
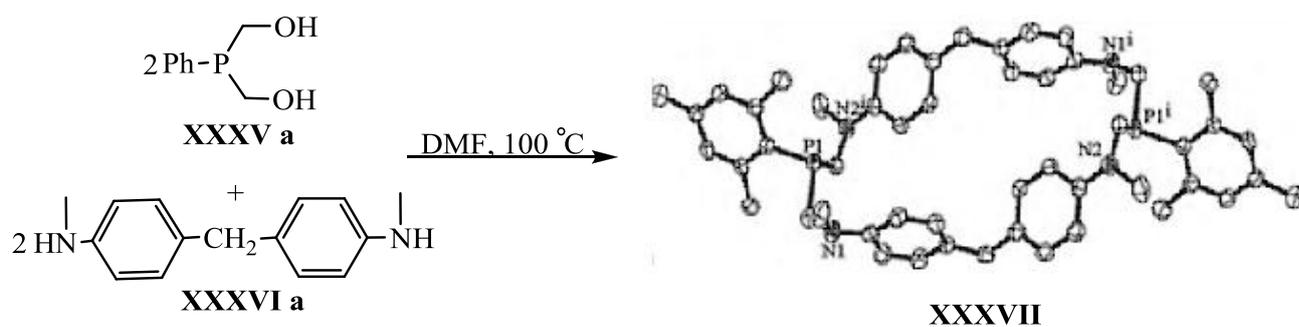
<sup>1</sup> Более подробно о фосфорсодержащих производных антрацена см. [78].



Как уже было сказано выше, помимо реакций непосредственного фосфорилирования при синтезе фосфациклофанов используются и реакции конденсации, не затрагивающие конфигурацию фосфорного узла. Например, на основе диальдегидов (**XXXII**), имеющих альдегидные группы в *n*- или *m*-положениях от атома кислорода, и бис(метилгидразино)фосфоната (**XXXIII**) были синтезированы 42- и 46-членные макроциклы (**XXXIV**), выход которых составил 20% [81].



Также одним из интересных примеров синтеза фосфациклофанов, не затрагивающих фосфорный центр, является конденсация бис(гидроксиметил)фенилфосфинов (**XXXV а,б**) с производными 4,4'-диаминодифенилметана (**XXXVI а,б**), проводимая в ДМФА при температуре выше 100 °С [82, 83].

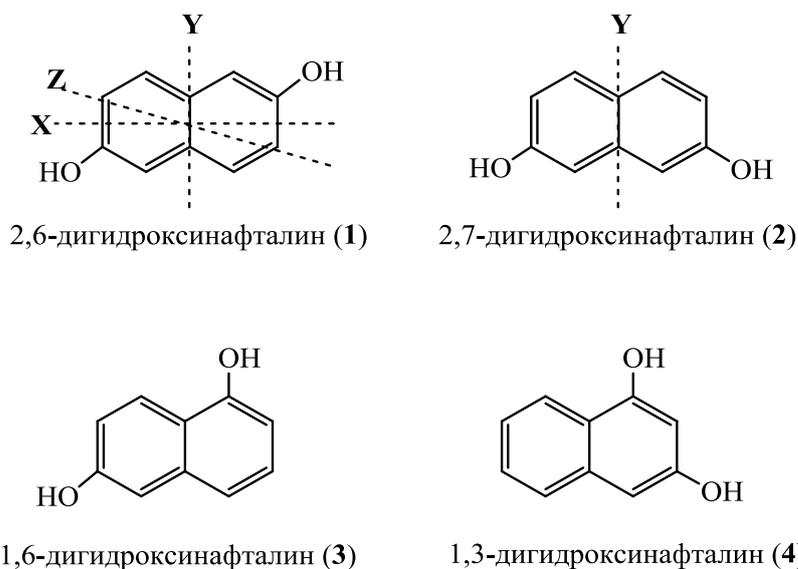


Продуктами такой конденсации являются фосфациклофаны (**XXXVII**, **XXXVIII**), выделенные с выходами 21 и 71% соответственно. Указанные продукты также представляют собой смесь изомеров. Например, на основании данных ЯМР  $^1\text{H}$  было установлено, что соотношение *цис*- и *транс*-диастериомеров у циклофана (**XXXVIII**) составляло 1 : 1,4.

## 1.2. Синтез и структурные особенности «однородных» нафтофосфациклофанов (обсуждение результатов)

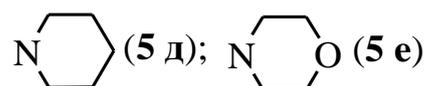
Как уже было показано в параграфе 1.1, нафтофосфациклофаны представляют собой макроциклические системы, состоящие из двух нафталиновых фрагментов, связанных мостиками (линкерами), в состав которых входят атомы фосфора. Условно, системы, которые содержат два одинаковых нафталиновых фрагмента, называются «однородные» нафтофосфациклофаны в отличие от систем, содержащих два различных нафтиленовых радикала (с различным расположением заместителей в нафталиновом блоке) и называемых «неоднородные». Рассматриваемые макрогетероциклические системы, помимо свойств циклофанов, могут проявлять свойства, характерные для фосфорсодержащих соединений, в рассматриваемом случае диэфироамидов фосфористой кислоты. Для них также можно предположить существование определенных структурных особенностей, связанных с наличием конденсированных ароматических блоков.

В данной работе качестве ароматической компоненты были использованы дигидроксинафталины с различным расположением гидроксигрупп: 2,6- и 2,7-дигидроксинафталины (**1**, **2**) являются симметричными по различным осям; 1,6-дигидроксинафталин (**3**) является несимметричной системой и содержит  $\alpha$ - и  $\beta$ -гидроксильные группы в различных ароматических кольцах, а 1,3-дигидроксинафталин (нафторезорцин) (**4**) содержит  $\alpha$ - и  $\beta$ -гидроксильные группы в одном ароматическом кольце.



В качестве фосфорилирующих реагентов были использованы полные амиды фосфористой кислоты (**5 а-е**), в молекулах которых у атома азота находились метильные (**а**), этильные (**б**), изопропильные (**в**) и бутильные (**г**) радикалы, а так же пиперидильные (**д**) и морфолильные (**е**) остатки у атома фосфора. Эти реагенты являются доступными соединениями и вступают во взаимодействие с фенолами уже при комнатной температуре, без удаления образующегося в процессе реакции вторичного амина [84].

$P(NR_2)_3$  :  $NR_2 = NMe_2$  (**5 а**);  $NEt_2$  (**5 б**);  $N(iPr)_2$  (**5 в**);  $NBu_2$  (**5 г**);



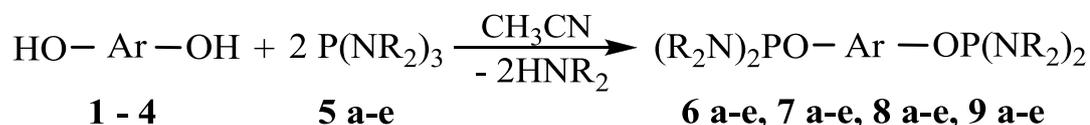
Для синтеза упомянутых циклических систем были применены три метода: метод молекулярной сборки, прямой синтез и дисмутация бисамидофосфитов. Последний метод был рассмотрен более подробно, так как является малоизученным и ранее почти не применялся в синтезе сложных фосфорорганических систем.

### 1.2.1. Метод молекулярной сборки

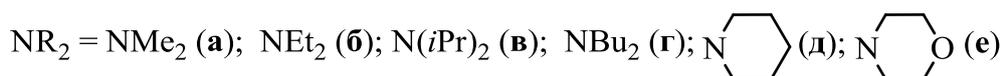
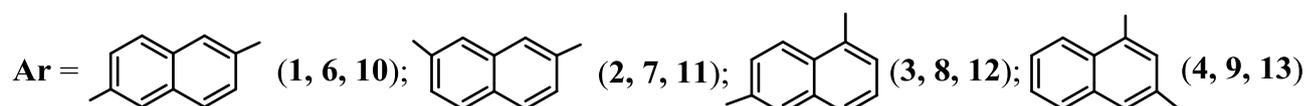
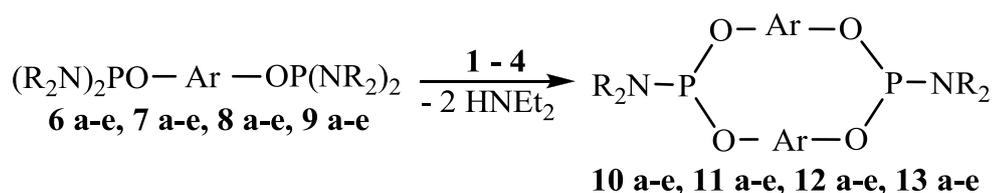
Метод молекулярной сборки являлся в рассматриваемом случае двухстадийным процессом и заключался в получении бисфосфорилированных производных (**6 а-е**, **7 а-е**, **8 а-е**, **9 а-е**) (стадия А) и последующим фосфорилированием ими эквимолекулярного

количества исходного нафтодиола (**1 – 4**) (стадия Б) с образованием циклических продуктов (**10 а-е, 11 а-е, 12 а-е, 13 а-е**):

### Стадия А



### Стадия Б



#### 1.2.1.1. Бисфосфорилирование нафтодиолов

Первой стадией метода молекулярной сборки является синтез бисфосфорилированных нафтодиолов (**6 – 9**) (стадия А). Он осуществляется при молекулярном соотношении реагентов 1 : 2 при комнатной температуре без удаления образующегося в процессе реакции вторичного амина. Реакцию проводили в различных органических растворителях, однако лучшим с точки зрения скорости и выхода продуктов являлся ацетонитрил. За ходом реакции осуществляли контроль методом спектроскопии ЯМР <sup>31</sup>P. При этом в реакционной смеси происходило исчезновение сигналов в области, характерной для полных амидов фосфористой кислоты (Таблица 1.1) и накопление сигналов в области, характерной для диамидоэфиров фосфористой кислоты с ароматическими радикалами (128 – 134 м.д.).

Химические сдвиги ( $\delta_p$ , м.д.) полных амидов фосфористой кислоты (**5 а-е**) в ацетонитриле и 1,4-диоксане

Растворитель	P(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	P(NEt <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	P(Ni-Pr <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	P(NBu <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	ТПФ	ТМФ
CH <sub>3</sub> CN	122.3	117.7	136.2	120.9	116.2	115.1
1,4-диоксан	122.5	118.3	137.0	121.4	116.6	114.9

На основании данных спектроскопии ЯМР <sup>31</sup>P было показано, что продолжительность фосфорилирования зависит как от структуры исходного нафтодиола (**1 – 4**), так и от природы триамидофосфита (**5 а-е**) [85–90]. Как видно из Таблицы 1.2, существенной разницы в продолжительности фосфорилирования гексаметилтриамидом фосфористой кислоты (ГМТА) и триспиперидидфосфитом (ТПФ) изучаемых дигидроксиафталинов не наблюдалось. Исключением являлось фосфорилирование 1,6-дигидроксиафталина (**3**) гексаэтилтриамидом фосфористой кислоты (ГЭТА), которое протекало в течение 90 мин.

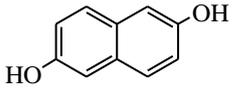
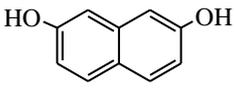
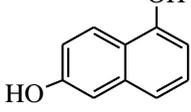
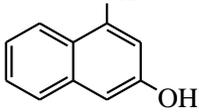
Как правило, скорость фосфорилирования зависит от природы уходящей группы: чем меньше заместитель, тем выше скорость процесса. Между тем в работе [53] отмечено, что при наличии в молекуле полного амида фосфористой кислоты различных по реакционной способности и объему амидных групп, первой уходящей является диизопропиламидная группа.

При фосфорилировании триаамидами (**5 в,г**) реакция в ацетонитриле протекала с большей скоростью, чем в диоксане. В случае гексаизопропилтриамидофосфита (ГПТА) (**5 в**) время фосфорилирования в ацетонитриле составляло 2 – 2,5 ч и было одинаковым практически для всех дигидроксиафталинов (Таблица 1.2), тогда как фосфорилирование гексабутилтриамидофосфитом (ГБТА) (**5 г**) даже в ацетонитриле

протекало гораздо медленнее, что можно объяснить стерической нагруженностью уходящей дибутиламидной группы [90].

Таблица 1.2.

Продолжительность бисфосфорилирования нафтодиолов (**1 – 4**) полными амидами фосфористой кислоты (**5 а-е**) в ацетонитриле (мин).

$-\text{Ar}-$				
$\text{NR}_2$	Время, мин			
$\text{NMe}_2$	4	5	7	5
$\text{NEt}_2$	15	15	80	17
$\text{NiPr}_2$	120	120	150	170
$\text{NBu}_2^*$	52	52	64	–
	200	200	240	180
	280	260	320	200

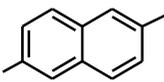
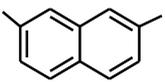
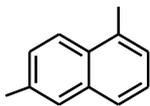
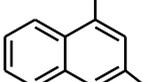
\* - время фосфорилирования ГБТА указано в часах.

Аналогичную картину можно было наблюдать и в случае с полными амидами, содержащими гетероциклические фрагменты (**5 д,е**) – фосфорилирование протекало с достаточно низкой скоростью и значительных отклонений во времени процесса не наблюдалось (Таблица 1.2). В случае последних использование  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{CHCl}_3$  в качестве растворителей позволяло понизить время фосфорилирования всех дигидрокси-нафталинов в три раза, однако применение хлорсодержащих растворителей для синтеза целевых нафтофосфацicloфанов оказалось не целесообразным.

Бисамидофосфиты (**6** – **9**) представляют собой маслообразные вещества, хорошо растворимые в органических растворителях (ацетонитрил, диоксан, бензол, диэтиловый эфир, метиленхлорид). В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  соединений (**6**, **7**) на основе симметричных дигидроксинафталинов фиксировали по одному синглетному сигналу в области 125 – 132 м.д., что свидетельствовало об эквивалентности атомов фосфора в их молекулах. Для бисфосфорилированных производных 1,6- и 1,3-дигидроксинафталинов (**8**, **9**) в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  имели место по два синглетных сигнала с одинаковой интегральной интенсивностью в области 125 – 132 м.д. с разницей химических сдвигов  $\Delta\delta = 0.8 - 2$  м.д., что закономерно показывало неэквивалентность фосфорных фрагментов молекул, так как они по-разному расположены в пространстве относительно нафтиленового радикала. Данные спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$  бисамидофосфитов (**6** – **9**) приведены в Таблице 1.3 [85–90].

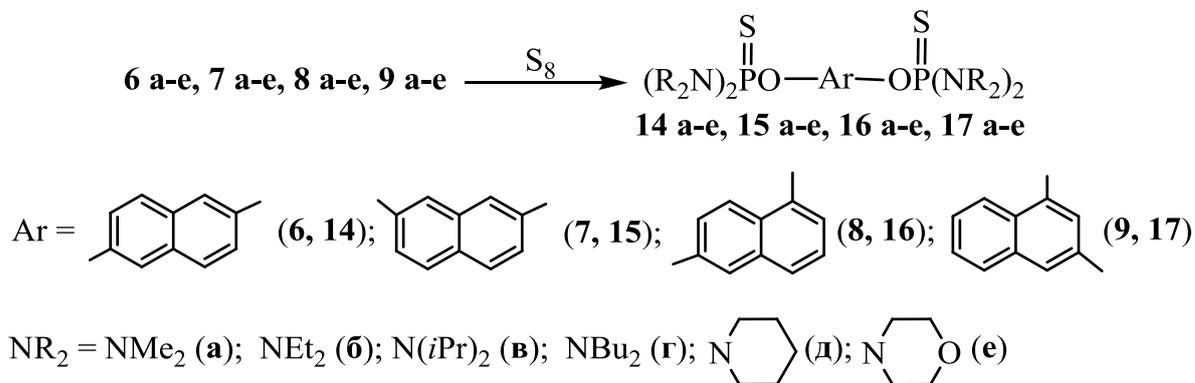
Таблица 1.3.

Данные ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\delta_{\text{р}}$ , м.д.) бисамидофосфитов (**6** – **9**) в ацетонитриле

$-\text{NR}_2$				
$-\text{NMe}_2$ ( <b>а</b> )	135.6	135.1	134.5; 135.0	133.9; 134.4
$-\text{NEt}_2$ ( <b>б</b> )	132.7	132.2	130.4; 132.1	129.9; 132.2
$-\text{NiPr}_2$ ( <b>в</b> )	130.3	130.8	128.5; 131.0	–
$-\text{NBu}_2$ ( <b>г</b> )	133.1	132.0	130.3; 131.8	–
 ( <b>д</b> )	127.6	127.3	125.6; 126.8	125.0; 127.3
 ( <b>е</b> )	128.1	126.8	125.9; 127.4	125.3; 128.0

Соединения **6** – **9** (за исключением производных с дибутиламидным радикалом **г**) при попытке выделения подвергались дисмутации с образованием циклобисамидо-

фосфитов (**10 – 13**), поэтому для их полной идентификации была проведена сульфурезация.



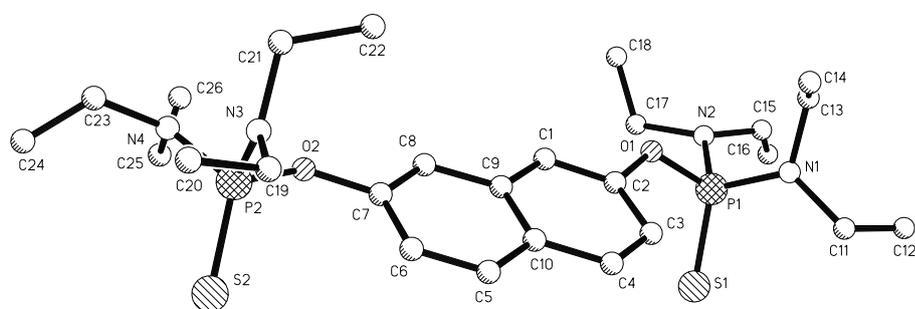
Все бисамидотионфосфаты (**14 – 17**) были выделены методом колоночной хроматографии с выходами 45 – 65%. Их индивидуальность и строение доказаны методами ТСХ, ЯМР  $^{31}P$  и  $^1H$ , элементным анализом, а структура некоторых производных – данными РСА. В спектрах ЯМР  $^{31}P$  для производных 2,6- и 2,7-дигидроксиафталинов (**14, 15**) наблюдался один синглетный сигнал в области 66 – 72 м.д. В спектрах ЯМР  $^1H$  (**14, 15**) имели место по одному набору сигналов для протонов ароматических и алифатических фрагментов, что свидетельствует об их полной эквивалентности.

У тионфосфапроизводных несимметричных 1,6- и 1,3-дигидроксиафталинов (**16, 17**) в спектрах ЯМР  $^{31}P$  наблюдалось по два синглетных сигнала с  $\Delta\delta_p \approx 1$  м.д. с одинаковым соотношением интегральных интенсивностей. В спектрах ЯМР  $^1H$  наблюдался один набор сигналов для протонов ароматических ядер (все шесть протонов ароматической группы неэквивалентны) и удвоенные сигналы для протонов алкильных групп, что также связано с неэквивалентностью последних.

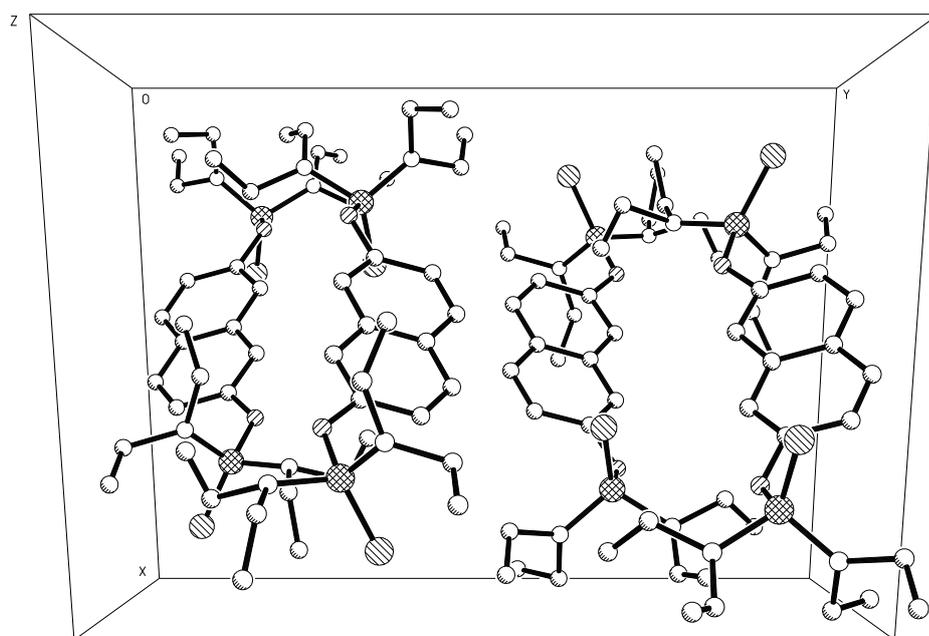
2,7-Бис(тетраэтилдиамидотионфосфатокси)нафталин (**15 б**), а также 1,6- и 1,3-бис(тетраметилдиамидотионфосфатокси)нафталины (**16 а, 17 а**) являлись кристалличе-

скими веществами. Согласно данным РСА, во всех трех случаях ароматические кольца были плоские.

В случае диамидотионфосфата (**15 б**) атомы фосфора расположены по разные стороны плоскости нафталинового кольца, тогда как атомы серы направлены в одну сторону (рис. 1.2). Надо сказать, что это единственный пример из всех бисфосфорилированных дигидроксиафталинов – во всех остальных случаях сера была расположена трансодно [87, 90]. В кристалле молекулы (**15 б**) были упакованы попарно, под углом друг к другу (рис. 1.2, б).



*a*



*б*

Рис. 1.2. Молекулярная структура 2,7-бис(тетраэтилдиамидотионфосфатокси)нафталина **15 б** (атомы водорода не указаны) (*a*); упаковка молекул соединения **15 б** в кристалле (*б*)

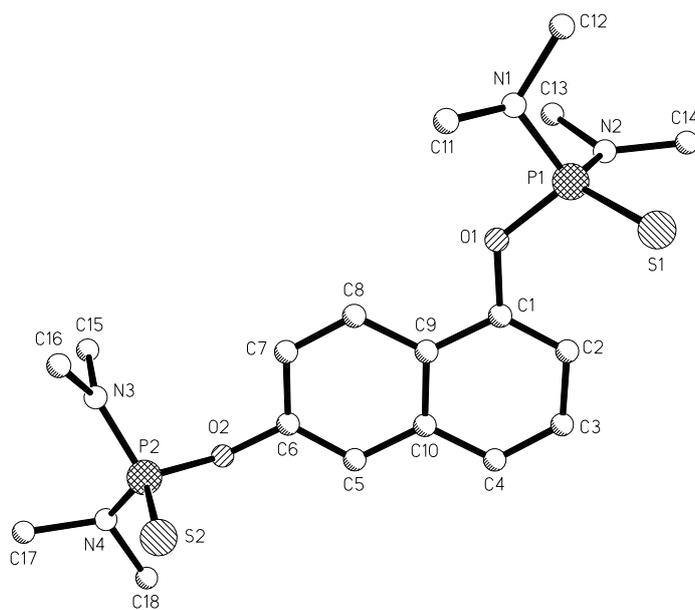
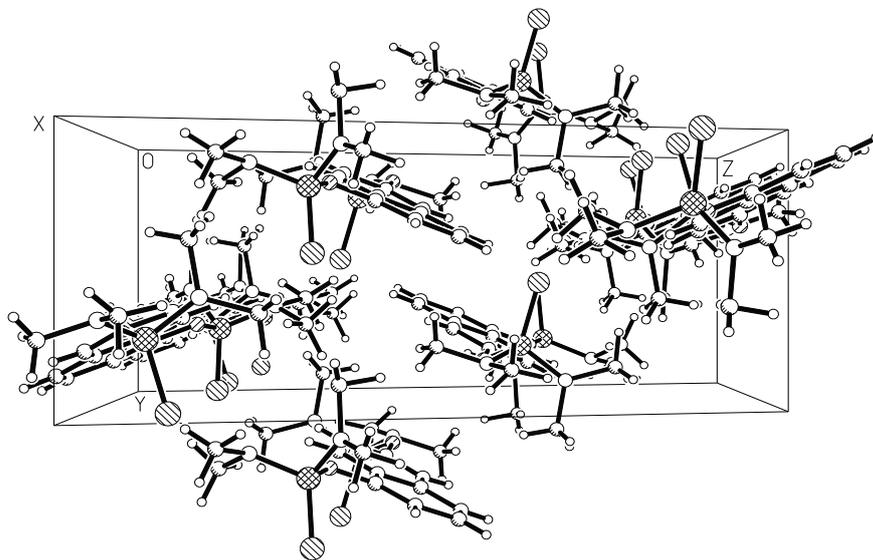
*a**б*

Рис. 1.3. Молекулярная структура 1,6-бис(тетраметилдиамидотионфосфатокси)нафталина **16 а** (атомы водорода не указаны) (*a*); упаковка молекул соединения **16 а** в кристалле (*б*)

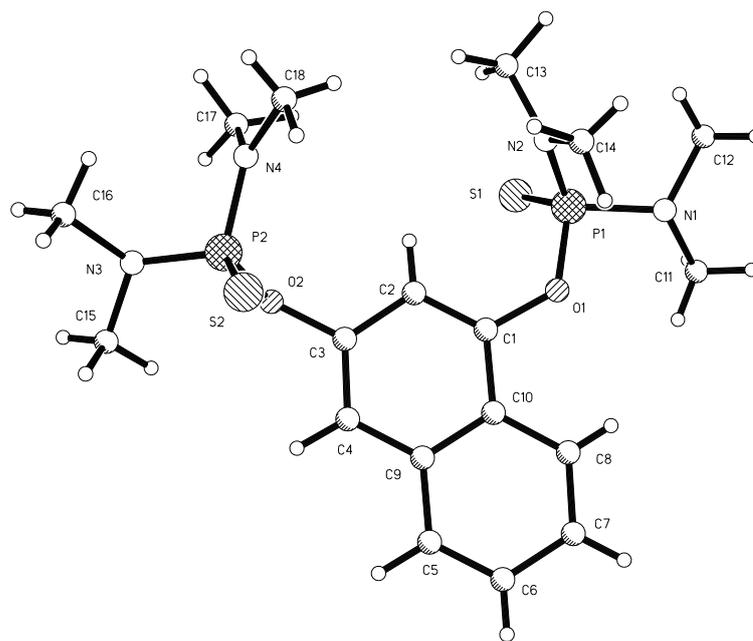
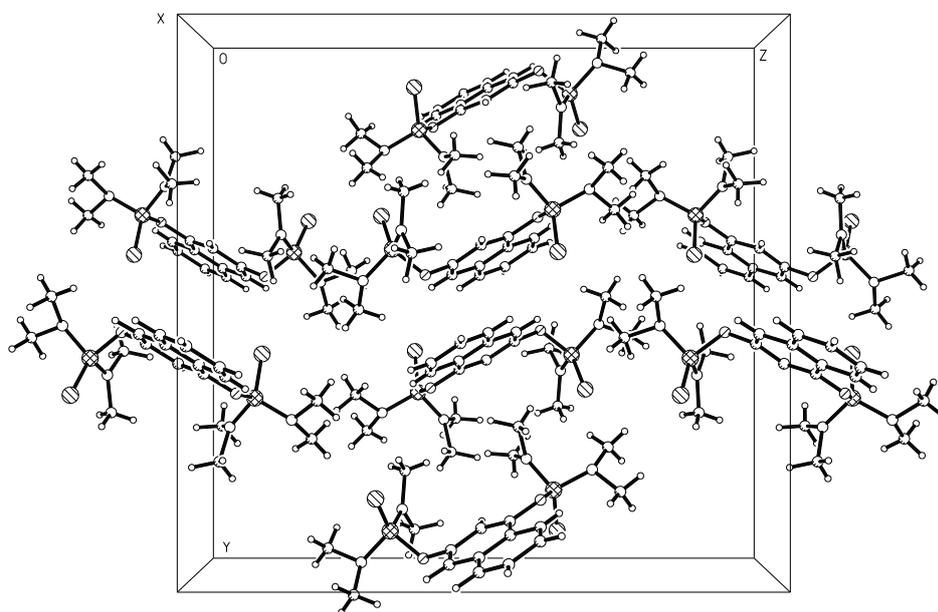
*a**б*

Рис. 1.4. Молекулярная структура 1,3-бис(тетраметилдиамидотионфосфатокси)нафталина **17 а** (атомы водорода не указаны) (*a*); упаковка молекул соединения **17 а** в кристалле (*б*)

В молекуле 1,6-бис(тетраметилдиамидотионфосфатокси)нафталина (**16 а**) углы O–P–N различались между собой на  $3^\circ$ , атомы серы были расположены по одну сторону плоскости ароматических колец, тогда как атомы фосфора – по-разному: P<sup>1</sup> над плоскостью, а P<sup>2</sup> на уровне плоскости ароматических колец (рис. 1.3) [85].

В молекуле 1,3-бис(тетраметилдиамидотионфосфатокси)нафталина (**17 а**) углы O–P–N различались между собой на  $4,6^\circ$ , атомы серы также как и в предыдущем случае были расположены по разные стороны плоскости ароматических колец. Атомы фосфора были также расположены по-разному: P<sup>1</sup> на уровне плоскости, а P<sup>2</sup> повернут на  $20^\circ$  относительно плоскости нафталинового кольца (рис. 1.4) [86].

#### 1.2.1.2. Циклофосфорилирование дигидроксиафталинов бисфосфитами

Синтез циклобисамидофосфитов (**10 – 13**) методом молекулярной сборки завершался реакцией бисамидофосфита (**6 – 9**) с эквивалентным количеством исходного нафтодиола (**1 – 4**) (стадия Б). Контроль за ходом реакции осуществлялся методом ЯМР <sup>31</sup>P. Стадия циклизации длилась от 4 ч для метильных производных (**а**) до 2 сут для изопропильных (**в**) и морфолильных (**е**) производных независимо от нафтиленового радикала [80–84]. При переходе к ГБТА (**5 г**) скорость фосфорилирования в ацетонитриле резко снижалась: процесс протекал более 6 сут. Скорость фосфорилирования дигидроксиафталинов (**1 – 4**) ГБТА увеличивалась при нагревании реакционной массы до  $60^\circ\text{C}$ , что позволяло провести процесс за 3 ч [90].

Образующиеся циклобисамидофосфиты (**10 – 13**) практически полностью отделялись из ацетонитрильного раствора в виде вязких масел. Исключение составляли циклоамидофосфиты (**10 в – 13 в**) и (**10 г – 13 г**), которые ввиду большой растворимости отделялись из ацетонитрильного раствора в незначительном количестве. При нагревании выпадение осадка начиналось уже через 20 мин от начала реакции.

После высушивания в вакууме циклоамидофосфиты (**10** – **13**) представляли собой хрупкие аморфные пенки белого (например, **10 а**, **12 а,б**) или рыжеватого цвета (например, **11 а**, **13 д**). Выход циклических продуктов составлял 70 – 85%.

Индивидуальность, состав и строение циклобисамидофосфитов (**10** – **13**) были подтверждены данными элементного анализа, ТСХ, спектроскопией ИК- и ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , а также определением молекулярной массы (метод MALDI-TOF) [85–90].

Температура плавления производных (**10**) и (**11**) на основе симметричных дигидрокси-нафталинов падала в ряду радикалов метил – этил – пиперидил – морфолил – изопропил  $\approx$  бутил (маслообразные вещества). Растворимость вышеуказанных производных закономерно уменьшалась с уменьшением радикала у атома фосфора. Так, изопропильные (**в**) и бутильные (**г**) производные помимо метиленхлорида, бензола, диэтилового эфира и 1,4-диоксана были растворимы даже в ацетонитриле, тогда как метильные (**а**) и этильные (**б**) производные в ацетонитриле практически не растворимы. Пиперидильные производные (**д**) занимали промежуточное положение. Особенностью морфолильных производных (**е**) являлось резкое понижение растворимости после процесса осушки в вакууме. Практически такие же закономерности отмечались и для производных (**12**) за тем исключением, что помимо (**12 а**) и (**12 б**) все остальные производные являлись маслообразными. Растворимость циклобисамидофосфитов (**12**) падала в ряду бутил – изопропил – этил – пиперидил – метил – морфолил.

Наиболее сложными в препаративном отношении являлись нафтофосфациклофаны на основе 1,3-дигидрокси-нафталина (**4**). В процессе синтеза методом молекулярной сборки циклофосфиты с этильными (**13 б**) и морфолильными (**13 е**) заместителями у атома фосфора в чистом виде выделить не удалось, что связано с их повышенной окисляемостью при данном методе получения. В их спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$ , помимо сигналов в области 139 – 135 м.д., характерной для амидодиэфиров фосфористой кислоты,

имелись сигналы в области 1 м.д., характерной для амидофосфатов. К тому же циклоамидофосфит (**13 а**) при хранении менял цвет с белого до красного и впоследствии не растворялся в органических растворителях [86]. Заметим, что точно такая же картина наблюдалась и для производных гидрохинона и резорцина [47–50]. Между тем циклоамидофосфиты (**10 – 12**) устойчивы не только при хранении, но и при контакте с воздухом и водой.

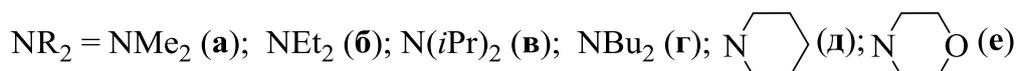
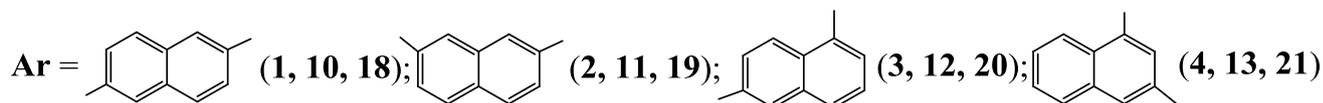
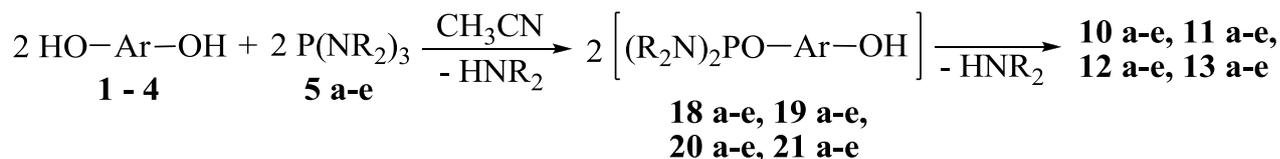
Растворимость нафтофосфациклофанов (**13**) изменялась в ряду, аналогично производным (**12**). В обоих случаях циклобисамидофосфиты с морфолильными заместителями (**12 е, 13 е**) у атома фосфора после выпадения из реакционного раствора и высушивания не растворялись даже в таких растворителях, как ДМФА и ДМСО.

Следует отметить, что более полная идентификация производных (**10 – 13**) с изопропильными (**в**) и бутильными (**г**) заместителями у атома азота была проведена на уровне тионфосфатов, т.к. образующиеся фосфиты при любом способе выделения содержали некоторое количество продуктов окисления [90].

### 1.2.2. Метод прямого синтеза

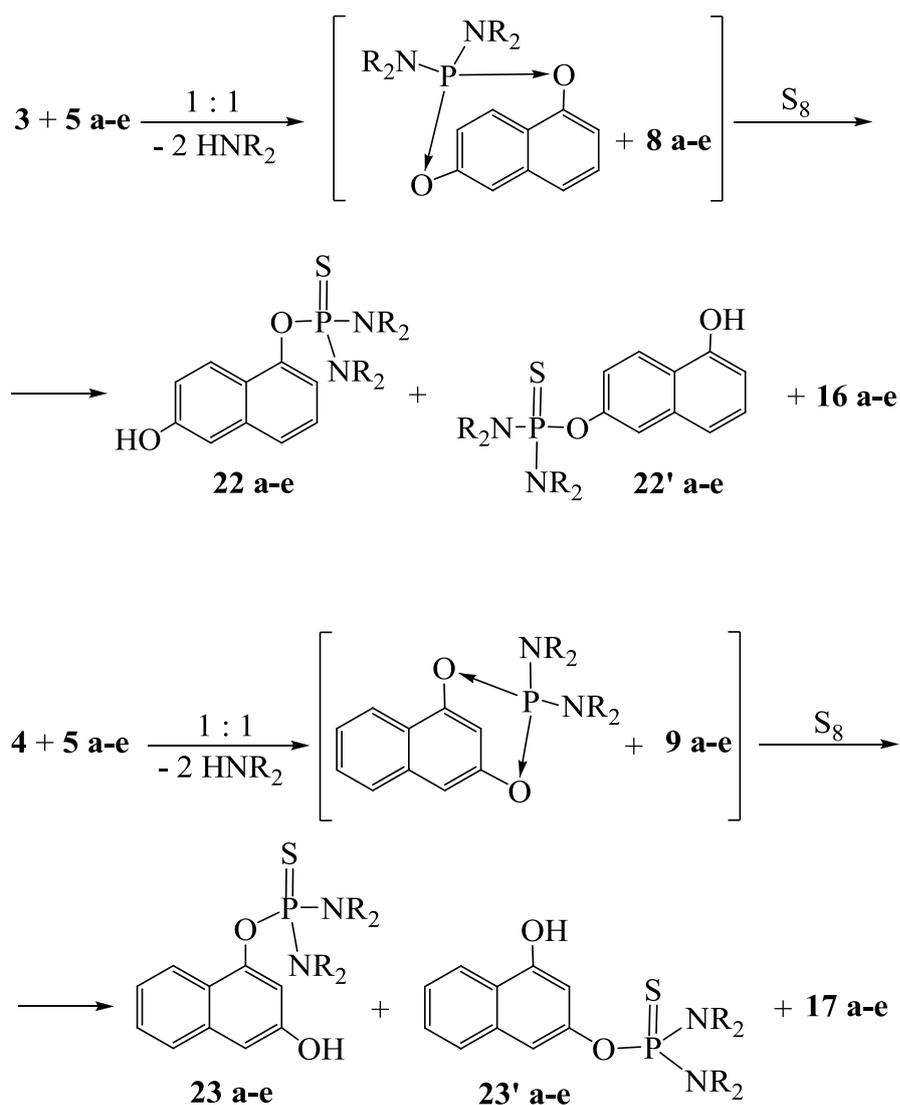
При данном методе синтеза использовалось эквимолекулярное соотношение реагентов. Предполагалось, что он включает в себя первичное монофосфорилирование, приводящее к диамидофосфитам (**18 – 21**), которые далее попарно конденсируются в цикл с выделением вторичного амина. Ранее было изучено монофосфорилирование резорцина [49, 50], гидрохинона [47, 48], а также 1,7-дигидроксинафталина [71–73]. Было показано, что в процессе реакции, наряду с основным монофосфитом, образуется некоторое количество бисфосфорилированного продукта и остается непрореагировавший диол. Однако это не мешает прохождению дальнейшей циклизации, потому что два последних продукта взаимодействуют между собой, также образуя циклическое соединение.

Длительность циклизации в случае метода прямого синтеза была приблизительно равна ее длительности при второй стадии молекулярной сборки.



Монофосфорилированные продукты (**18 – 21**) интересны тем, что содержат как фосфорилирующую, так и фосфорилируемую группу, поэтому они могут быть выделены только в виде производных пятивалентного фосфора.

Для симметричных 2,6- и 2,7-дигидроксинафталинов (**1, 2**) возможно существование только одного монофосфорилированного продукта, тогда как у несимметричных 1,6- и 1,3-дигидроксинафталинов (**3, 4**) можно ожидать региоселективности процесса. Из литературных данных [71–73] известно, что при фосфорилировании 1,7-дигидроксинафталина ГЭТА региоселективности процесса не наблюдается. Однако для производных 1,6- и 1,3-дигидроксинафталина при использовании ГЭТА (**5 б**) и ГПТА (**5 в**) наблюдалась различная скорость фосфорилирования: β-положение фосфорилировалось несколько быстрее, чем α-положение. Соотношение изомеров по данным спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H близко к 2 : 1.



Если в качестве фосфорилирующего реагента для 1,6- и 1,3-дигидроксиафталина (**2**, **3**) использовали ГМТА (**5 а**) и ТМФ (**5 е**), то избирательности фосфорилирования не наблюдалось, и изомеры **22**, **22'** и **23**, **23'** образовывались в одинаковых соотношениях. Такие выводы были сделаны на основании спектров ЯМР  $^1\text{H}$ , где  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеры были хорошо различимы, тогда как они почти не отличались в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  и при хроматографическом анализе. Если же фосфорилирующим реагентом являлся ТПФ (**5 д**), то монофосфорилированного продукта практически не образовывалось. В этом случае в реакционной массе имелся бисфосфорилированный продукт и остаток непрореагировавших дигидроксиафталинов (**3**, **4**). Вероятнее всего такие закономерности протекания процессов были связаны как со структурой самих

дигидроксинафталинов, так и с активностью уходящей группы фосфорилирующих реагентов [86, 89].

Медленнее всего протекало фосфорилирование дигидроксинафталинов ГБТА (**5 г**). В данном случае были получены монофосфорилированные производные, в том числе симметричных дигидроксинафталинов (например, **18'г** на основе 2,6-дигидроксинафталина). Это еще раз подтверждало предположение о том, что процесс циклофосфорилирования дигидроксинафталинов протекает через первичное образование монофосфорилированных производных с последующей их циклизацией [90].

Физико-химические характеристики циклоамидофосфитов (**10 – 13**), полученных по двум методам, полностью совпадали.

### **1.2.3. Структурные особенности «однородных» нафтофосфациклофанов**

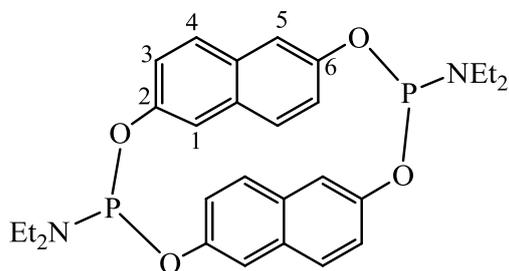
На данном этапе исследований для изучения структурных и конформационных особенностей синтезированных нафтофосфациклофанов был использован набор методов компьютерного моделирования. Хотя описываемые системы являются относительно жесткими структурами, тем не менее они существуют в виде смеси конформеров (ротамеров). Таким образом, прежде чем оптимизировать структуру необходимо установить наиболее стабильные конфигурации, образуемые молекулами нафтофосфациклофанов. Для конформационного поиска был применен метод Монте–Карло или метод случайного поиска [92, 93], который хорошо зарекомендовал себя при исследованиях молекул, содержащих циклические фрагменты, поскольку такие системы сложно исследовать с помощью систематического поиска.

Наиболее стабильные конфигурации, определенные по методу Монте–Карло, подвергались оптимизации полуэмпирическими методами МО, сочетающие в себе элементы неэмпирических расчетов и молекулярной механики. Для расчетов был выбран метод RM1 [94], являющийся наиболее удачным компромиссом между сложно-

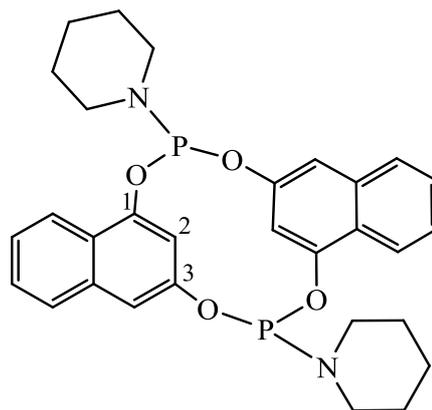
стью вычислений и точностью расчетов. В некоторых случаях также использовались неэмпирические (*ab initio*) методы, такие как HF 6-31G\* [95, 96].

### 1.2.3.1. Структура нафтофосфациклофанов на основе симметричных дигидроксиафталинов

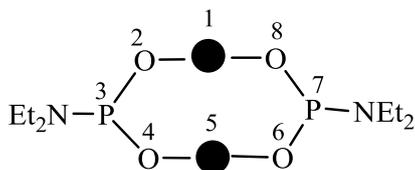
Прежде чем переходить непосредственно к вопросам структурных особенностей синтезированных циклобисамидофосфитов, хотелось бы остановиться на вопросах номенклатуры нафтофосфациклофанов. Для подобного рода систем возможно построения названия как от производных амидов фосфористой кислоты (рационально-заместительная номенклатура), так и с применением систематической номенклатуры IUPAC для суперциклических систем, являющейся своеобразной адаптацией заместительной номенклатуры [97]. В тексте, как правило, для удобства восприятия, будет использована рациональная номенклатура, в экспериментальной части – систематическая. На примере «однородных» нафтофосфациклофанов на основе симметричного 2,6-дигидроксиафталина и несимметричного 1,3-дигидроксиафталина приведены два вида номенклатуры:



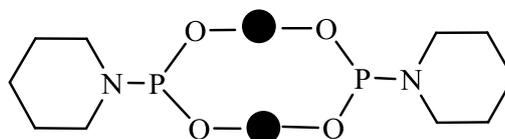
Цикло[бис(2,6-нафтилендиэтиламинофосфит)]



Цикло[бис(1,3-нафтиленпиперидинаминофосфит)]

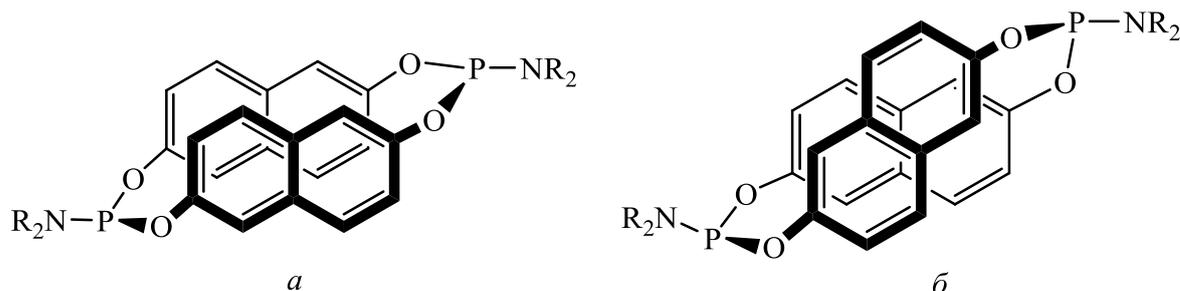


3,7-Диэтиламина-1,5(2,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан



3,7-Дипиперидина-1,5(1,3)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан

При образовании нафтофосфациклофана на основе 2,6-дигидроксинафталина (**1**) структурные изомеры невозможны, так как система является симметричной. Тем не менее, молекулы нафтофосфациклофанов (**10**) могут существовать в виде двух конфигурационных изомеров: с планарно перекрытыми (*a*) и перекрестными (*б*) нафталиновыми фрагментами:



В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  для циклобисамидофосфитов (**10 a-e**) было зарегистрировано по одному синглетному сигналу в области 135 – 140 м.д., характерной для моноамидодифосфитов фосфористой кислоты с ароматическими радикалами. Этот факт говорит о полной эквивалентности атомов фосфора.

В молекуле 2,6-дигидроксинафталина (**1**) и его производных протоны ароматической части образуют АВХ-систему. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения (**1**) имеют место два дублетных ( $\text{H}_\text{A}$  и  $\text{H}_\text{B}$ ) и один синглетный ( $\text{H}_\text{X}$ ) сигналы с химическими сдвигами 7.47, 6.94 и 6.96 м.д. соответственно, значение КССВ  $\text{H}_\text{A}-\text{H}_\text{B}$  равняется 8.7 Гц (рис. 1.5).

В ациклическом производном (**24 a**), синтезированном по методике [87, 98], за счет содержания электроноакцепторной амидофосфитной группы наблюдалось закономерное смещение сигналов ароматической части в область слабых полей (7.78, 7.22 и 7.51 м.д. для протонов  $\text{H}_\text{A}$ ,  $\text{H}_\text{B}$  и  $\text{H}_\text{X}$  соответственно). Самое большое смещение отмечается для протона  $\text{H}_\text{X}$  ( $\Delta\delta = 0.55$  м.д.). При образовании же циклической структуры (**10 a**) с аналогичным окружением атома фосфора имело место смещение всех сигналов (относительно ациклического производного **24 a**) в область сильных полей вследствие

большей экранированности каждого нафталинового кольца в результате их полного наложения друг на друга.

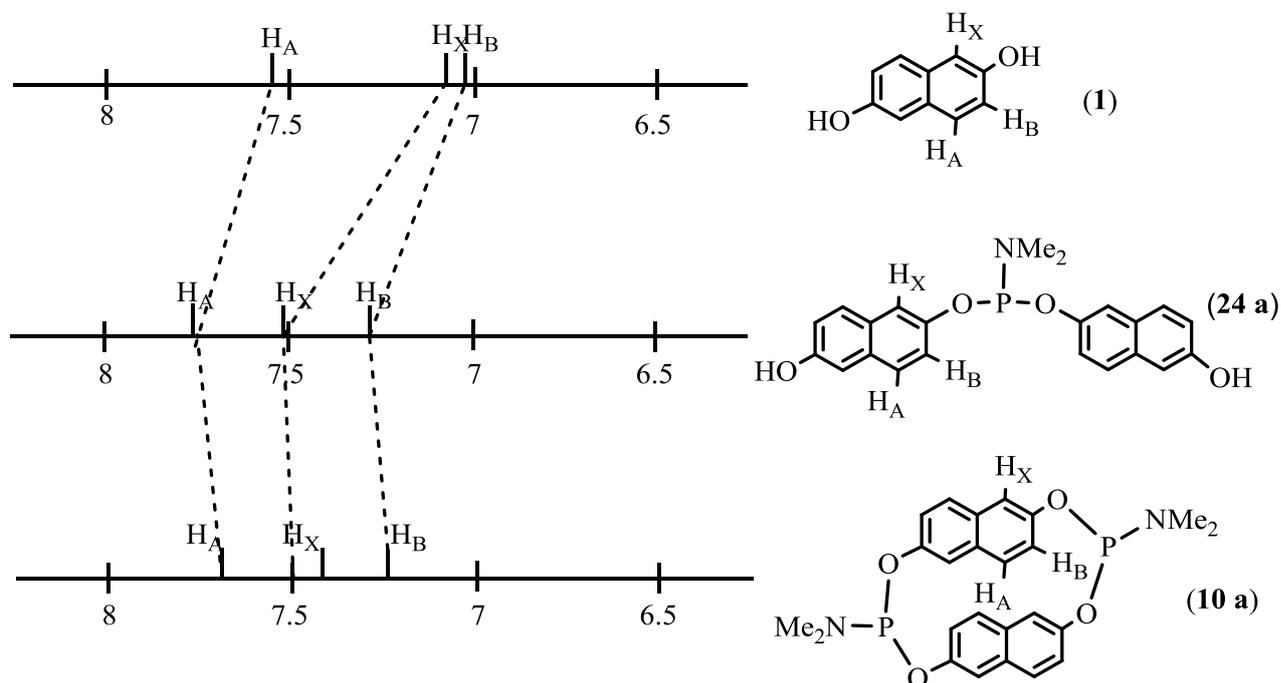


Рис. 1.5. Химические сдвиги ( $\delta$ ) ароматических ABX-систем в соединениях **1**, **24 a** и **10 a**

(растворитель  $CDCl_3$ , 400 МГц)

При этом  $\Delta\delta$  для всех протонов находилась в пределах 0.1 – 0.13 м.д. Значение КССВ  $H_A$ – $H_B$  при переходе от соединения **(1)** к ациклическому продукту **(24 a)** и далее к нафтофосфациклофану **(10 a)** практически не изменялась ( $\Delta J \approx 0.2$  Гц) [88].

В спектрах NOESY циклофосфитов **(10)** имели место кросс-пики, отвечающие пространственному взаимодействию протонов алифатического (**a, б**) или гетероциклического (**д**) фрагментов и протона  $H_X$ . Один набор сигналов в области сильных полей в спектрах ЯМР  $^1H$  и один сигнал в спектрах ЯМР  $^{31}P$  говорили о том, что молекулы нафтофосфациклофанов **(10)** симметричны, с трансoidalным расположением атомов фосфора относительно полости цикла.

Выводы, сделанные на основании данных спектроскопии ЯМР, подтвердили конформационный поиск методом RM1 с последующей оптимизацией наиболее ста-

бильных конфигураций, а так же квантово-химические расчеты *ab initio* HF 6-31G\*. Было установлено, что для нафтофосфациклофана (**10 а**) наиболее энергетически выгодной является конфигурация с полностью заслоненными нафталиновыми фрагментами и с трансoidalным расположением амидных заместителей у атома фосфора (рис. 1.6), что согласуется с данными спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ . При проведении расчетов отмечено, что природа амидного заместителя у атома фосфора не влияет на взаимное расположение нафталиновых колец и во всех случаях геометрия атома азота в амидном фрагменте отвечала тригональному состоянию (углы O–P–N составляют порядка  $99^\circ$  и  $101^\circ$ ). Нафталиновые кольца незначительно искажены и находятся на минимальном расстоянии  $3.40 \text{ \AA}$ . Валентные углы O–P–O различаются незначительно ( $95.3^\circ$  и  $96.7^\circ$  соответственно) и находятся в пределах нормы для данного валентного состояния атома фосфора. Расстояние между протонами  $\text{H}_x$  ароматической части и протонами метильных групп амидофосфитного фрагмента колеблется в диапазоне  $2.96 - 3.10 \text{ \AA}$ .

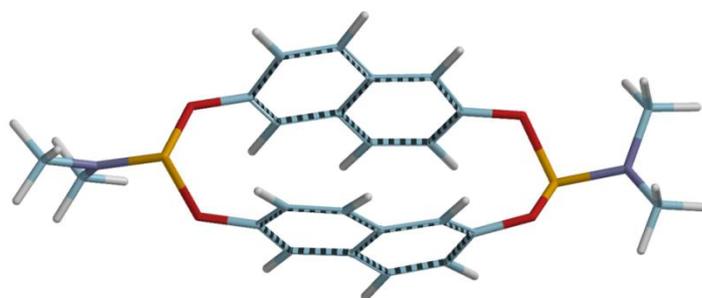


Рис. 1.6. Пространственное строение молекулы цикло[2,6-бис(нафтилендиметиламинофосфита)] (**10 а**) по результатам компьютерного моделирования

ИК-спектры производных (**10 а,б**) содержали полосы поглощения средней интенсивности в областях  $3030 - 3060$  и  $2860 - 2970 \text{ см}^{-1}$ , отвечающие валентным колебаниям связей C–H ароматической и алифатической частей соответственно, а в области «отпечатков пальцев» сильные полосы поглощения в областях валентных колебаний ( $\text{см}^{-1}$ ): нафталинового каркаса ( $1595, 1500, 1461$ ), валентных колебаний C–O–P ( $1203$ ),

P–O (938) и P–N (753, 777). Отличительной особенностью ИК-спектров нафтофосфациклофанов на основе 2,6-дигидроксинафталина является достаточно сильное уширение полос даже высокой интенсивности (особенно в области «отпечатков пальцев»), что также косвенным образом может служить подтверждением сильного сближения нафталиновых фрагментов и их взаимного влияния друг на друга.

УФ-спектры нафтософациклофана (**10 а**) были зарегистрированы в хлороформе (рис. 1.7, *а*) и 1,4-диоксане (рис. 1.7, *б*) при молярной концентрации растворенного вещества  $C = 10^{-4}$  М. Как видно из рис. 1.7, замена растворителя практически не сказывалась на виде УФ-спектра, что говорило об отсутствии эффекта сольватохромии у исследуемых систем. Во всех случаях в области 250 – 300 нм имели место три полосы поглощения, характерные для конденсированных ароматических систем.

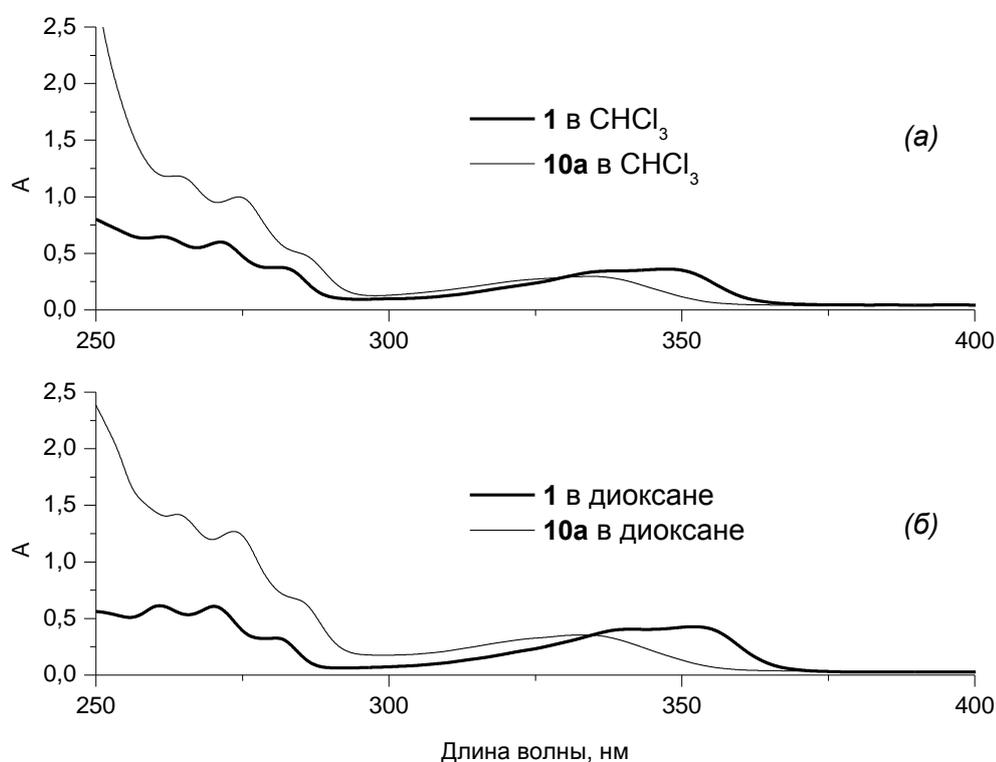


Рис. 1.7. Спектры поглощения 2,6-дигидроксинафталина (**1**) и цикло[2,6-бис(нафтиленди-  
метиамидофосфита)] (**10 а**) в  $\text{CHCl}_3$  (*а*) и диоксане (*б*)

При переходе от исходного 2,6-дигидроксинафталина (**1**) к нафтофосфациклофану (**10 а**) в спектрах поглощения наблюдался гипсохромный сдвиг в области 330 – 360 нм ( $\Delta\lambda \approx 20$  нм) и гиперхромный эффект в области 250 – 280 нм независимо от растворителя. Так как увеличение интенсивности происходит не в два раза по сравнению с исходным 2,6-дигидроксинафталином (**1**), как можно было бы ожидать в силу аддитивности, это может свидетельствовать о значительной роли стэкинг-взаимодействия, снижающего интенсивность поглощения. Последнее особенно сильно проявляется в случае малополярных растворителей (рис. 1.7, а).

Экспериментально показано, что при записи спектров ЯМР  $^1\text{H}$  производных (**10 д,е**) имело место сильное уширение сигналов протонов как алифатической, так и ароматической частей молекул. При этом заметного смещения химических сдвигов и изменения значений КССВ не наблюдалось.

Таким образом, данные спектроскопии ЯМР, довольно высокие температуры плавления ( $> 200$  °С) и анализ литературных данных по нафталинофанами [99, 100] говорят в пользу того, что ароматические кольца расположены планарно и полностью заслонены.

Как и в случае нафтофосфациклофанов на основе симметричного 2,6-дигидроксинафталина (**1**), образование структурных изомеров у производных 2,7-дигидроксинафталина невозможно.

Для циклобисамидофосфитов (**11 а-е**) на основе 2,7-дигидроксинафталина в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  наблюдались синглетные сигналы в области 136 – 141 м.д. (в зависимости от природы фосфамидного фрагмента), что также говорило о полной эквивалентности атомов фосфора. Анализируя спектры ЯМР  $^1\text{H}$  производных 2,7-дигидроксинафталина (**11**) можно сделать следующие заключения. Как и в случае с 2,6-дигидроксинафталином и его производными, протоны ароматической части соедине-

ний на основе 2,7-дигидроксинафталина и он сам образуют АВХ-систему. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  последнего имеют место два дублетных ( $\text{H}_\text{A}$  и  $\text{H}_\text{B}$ ) и один синглетный ( $\text{H}_\text{X}$ ) сигналы с химическими сдвигами 7.65, 6.92 и 6.97 м.д. соответственно, значение КССВ  $\text{H}_\text{A}-\text{H}_\text{B}$  равняется 8.8 Гц (рис. 1.8).

В ациклическом производном (**25 а**), как и в случае предыдущего производного на основе 2,6-дигидроксинафталина (**24 а**), наблюдалось смещение сигналов ароматической части в слабое поле (7.78, 7.22 и 7.51 м.д. для протонов  $\text{H}_\text{A}$ ,  $\text{H}_\text{B}$  и  $\text{H}_\text{X}$  соответственно). Самое большое смещение также отмечалось для протона  $\text{H}_\text{X}$  ( $\Delta\delta = 0.54$  м.д.). В циклических структурах (**11**) имело место смещение в сильное поле (относительно ациклического производного **25 а**) сигналов всех протонов, при этом  $\Delta\delta$  находилась в пределах 0.1 – 0.13 м.д. [101].

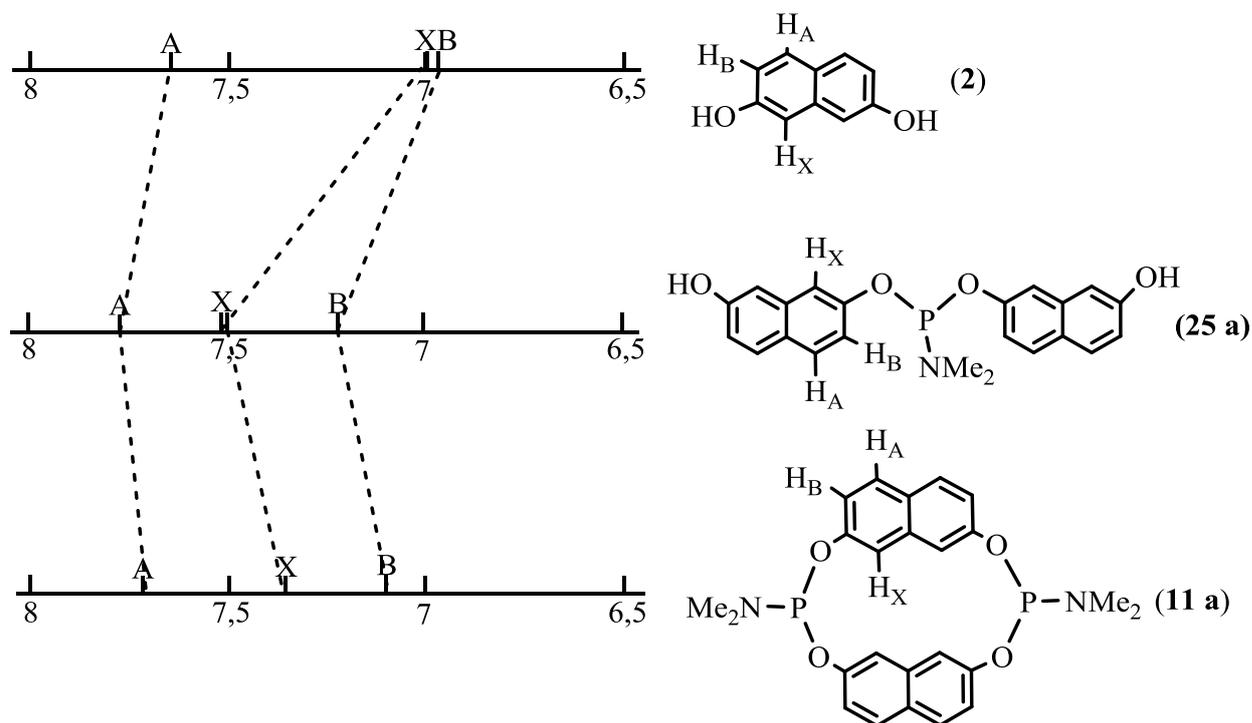


Рис. 1.8. Химические сдвиги ( $\delta$ ) ароматических АВХ-систем в соединениях **2**, **25 а** и **11 а** (растворитель  $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)

Однако на основании данных конформационного поиска и оптимизации методом RM1 была показана возможность существования двух конфигурационных изомеров: со смещенным расположением нафталиновых колец, условно названный «ступенька» (рис. 1.9, *a*), и с частичным перекрыванием нафталиновых колец, названный «ракушка» (рис. 1.9, *б*). Аналогично производным (**10**) природа амидного заместителя у атома фосфора не влияет на взаимное расположение нафталиновых колец, а атомы азота в амидных фрагментах также находились в тригональном состоянии.

Конфигурации имели схожие структурные параметры:

Параметр.....	$r_{Ar-Ar}$ , Å	$r_{P-P}$ , Å	Углы O-P-O, °	Углы O-P-N, °
<b>11 б</b> «ступенька».....	2,67 (шаг)	7,76	94	99,6
<b>11 б</b> «ракушка».....	2,44 (min), 5.81 (max)	8,33	94; 92,5	99,7

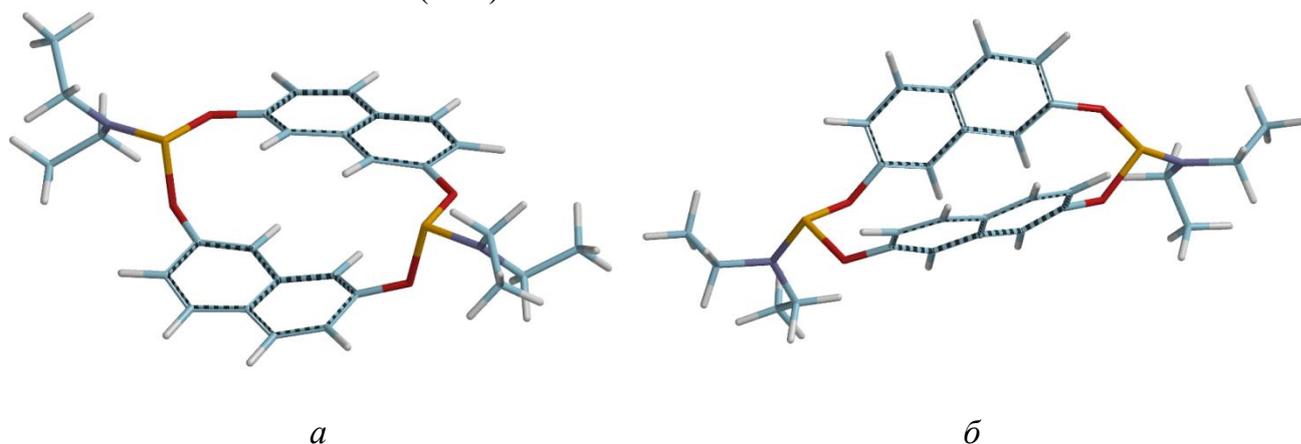


Рис. 1.9. Пространственное строение молекул цикло[бис(2,7-нафтилендиэтиламинофосфита)] (**11 б**) по результатам компьютерного моделирования

На основании спектров NOESY производных (**11**) было показано, что наиболее вероятной является конфигурация «ракушка» – с частично перекрытыми нафталиновыми фрагментами (рис. 1.9, *б*). В спектрах имелись кросс-пики, отвечающий пространственному взаимодействию протонов  $H_X$  нафталиновых фрагментов и алифатиче-

ских протонов (рис. 1.10), чего невозможно при реализации конфигурации «ступенька» (рис. 1.9, а).

Таким образом, основываясь на данных спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$ , в которых имел место один набор сигналов для каждого циклоамидофосфита (**11**), можно утверждать, что нафтофациклофаны на основе 2,7-дигидроксиафталина имеют конфигурацию «ракушка» с *цис*-расположением фосфорных фрагментов относительно полости макроцикла.

Еще одним косвенным подтверждением пребывания молекул нафтофосфациклофанов (**11**) в конфигурации ракушка является предорганизация их прекурсоров – бисфосфорилированных систем (**15**) – в кристалле (рис. 1.2, б).

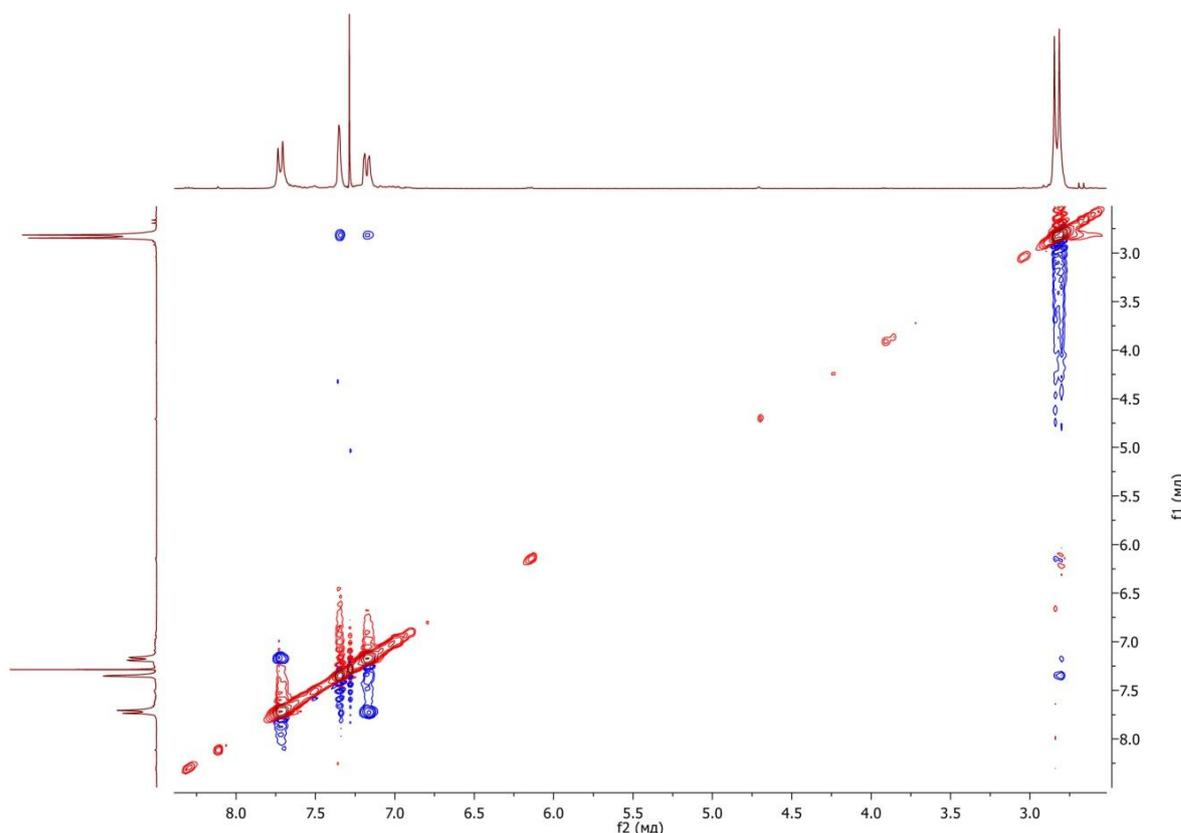


Рис. 2.10. Спектр NOESY цикло[бис(2,7-нафтилендиметиламинофосфита)] (**11 а**) ( $\text{CDCl}_3$ , 300 МГц)

ИК-спектры нафтофосфациклофанов (**11 а,б**), также как и их изомеры на основе 2,6-дигидроксиафталина (**10**) содержали соответствующие полосы поглощения, но

сильного уширения полос в данном случае не наблюдалось. Данный факт свидетельствует в пользу выводов о том, что нафталиновые кольца в данном случае не имеют сильного наложения, и, как следствие, перекрывания в рамках одной молекулы.

В УФ-спектрах нафтофосфациклофана (**11 а**), зарегистрированных в  $\text{CHCl}_3$  и 1,4-диоксане ( $C = 10^{-4}$  М), наблюдалась значительная разница. В тех случаях, когда в качестве растворителя выступал хлороформ (рис. 1.11, *а*) гиперхромный эффект в области 270 – 300 нм можно объяснить аддитивностью интенсивности в отсутствие (или минимизации) стэкинг-взаимодействия при переходе от 2,7-дигидроксинафталина (**2**) к нафтофосфациклофану (**11 а**).

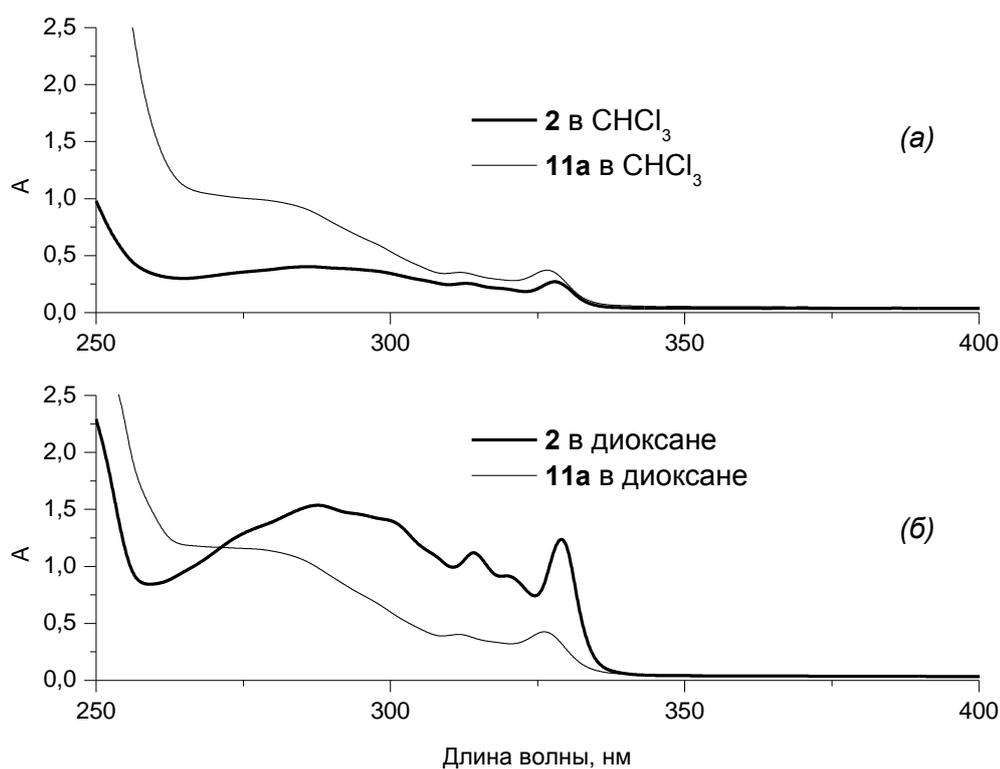


Рис. 1.11. Спектры поглощения 2,7-дигидроксинафталина (**2**) и цикло[2,7-бис(нафтилендиметиламинофосфита)] (**11 а**) в  $\text{CHCl}_3$  (*а*) и диоксане (*б*)

В случае 1,4-диоксана (рис. 1.11, б) падение интенсивности полосы поглощения при переходе от 2,7-дигидроксинафталина (**2**) к нафтофосфациклофану (**11 а**) при одинаковой концентрации молекул в растворе, вероятнее всего связано с усилением стэкинг-взаимодействия нафталиновых фрагментов в рамках одной молекулы при увеличении полярности растворителя.

Таким образом, физико-химические характеристики нафтофосфациклофанов (**11**) на основе 2,7-дигидроксинафталина, анализ спектров ЯМР  $^1\text{H}$ , NOESY, ИК и УФ, а также квантово-механические расчеты говорят о том, что молекула имеет конфигурацию с частичным перекрытием нафталиновых колец (рис. 1.8, б).

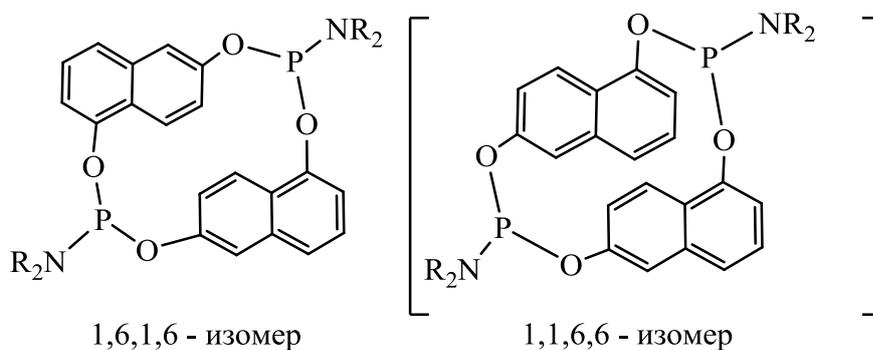
Группу соединений (**11 а-е**) можно отнести к метациклофанам, однако в рассматриваемом случае существование *син*- и *анти*-конформеров с взаимным переходом одного в другой невозможно. Наиболее близким по структуре к синтезированным нафтофосфациклофанам (**11 а-е**) является дитиа[3.3](2,7)нафтоциклофан, который в твердом состоянии и в растворе существует в виде *син*-конформера, а незначительное количество *анти*-конформера существует только при низких температурах [102, 103]. Это дает основание полагать, что полученные фосфоациклофаны (**11а-е**) также являются *син*-конформерами.

Получить соединения (**11 а-е**) в кристаллической форме не удалось. Согласно данным спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , в спектрах некоторых «однородных» нафтофосфациклофанов имелись сигналы от вторичных аминов, выделяющихся в процессе фосфорилирования. Их количество, в зависимости от амина, составляло в среднем (по данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и элементного анализа) одну молекулу на 2 – 16 молекул циклоамидофосфита и не изменялось даже после глубоковакуумной осушки при нагревании (1 мм рт. ст., 70 °С). Из литературы известно образование достаточно прочных ком-

плексов производных нафталинов с аминами [104]. Вероятно, что образование таких «ассоциатов» мешало росту монокристалла.

### 1.2.3.2. Структура нафтофосфациклофанов на основе несимметричных дигидроксиафталинов

При образовании нафтофосфациклофанов на основе несимметричного 1,6-дигидроксиафталина (**3**) можно было ожидать образования двух структурных изомеров: с попарным ( $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ ) или (1,1,6,6) и последовательным ( $\alpha, \beta, \alpha, \beta$ ) или (1,6,1,6) соединением гидроксигрупп в цикле, как это наблюдалось для аналогичных производных 1,7-дигидроксиафталина [71–73].



Однако, анализируя полученные результаты, был сделан вывод об образовании только одного структурного изомера. Так, при анализе растворов методом ТСХ наблюдалось только одно пятно, тогда как согласно литературным данным [48, 71–73] такие изомеры имеют различную хроматографическую подвижность.

В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  нафтофосфациклофана (**12 а**), записанного при температуре 20 °С, наблюдались три сигнала в области 139 – 140 м.д. ( $\Delta\delta \approx 0.64$  м.д.), что, вероятно, связано с наличием конформерных переходов. При нагревании образца до 95 °С (1,4-диоксан) сигнал превращался в синглет и незначительно смещался в слабое поле (142.5 м.д.) (см. рис. П.6). В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  производных (**12 а,б**) наблюдалось два набора сигналов от протонов алифатической части (метильных и метиленовых протонов соответственно) с  $\Delta\delta \approx 0.08 - 0.1$  м.д., и один набор сигналов протонов ароматической ча-

сти. Исключение составляли самые слабopольные протоны восьмых положений Н(8) и Н(8') нафталиновых ядер – они были неэквивалентны и их химические сдвиги различались на 0.4 м.д. [89].

Расчеты равновесной геометрии молекулы циклоамидофосфита (**12 а**) полуэмпирическим методом RM1 и квантово-химические расчеты *ab initio* HF 6-21 G\* показали, что каждый из двух возможных изомеров может образовывать по две устойчивые конфигурации (рис. 1.12) [101].

При попарном соединении гидроксогрупп в цикле (1,1,6,6) для циклофосфита (**12 а**) возможно образование двух конфигураций: с заслоненными типа «ракушка» (рис. 1.12, а) и со смещенными друг относительно друга (рис. 1.12, б) нафталиновыми фрагментами. Однако в этом случае в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  наблюдались бы два сигнала, которые бы не зависели от температуры съемки спектра, а протоны восьмых положения нафталиновой системы были бы эквивалентны.

При последовательном соединении гидроксогрупп в цикле (1,6,1,6) также возможно образование двух конфигураций: со смещенными нафталиновыми фрагментами типа «ступенька» (рис. 1.12, в) и с перпендикулярно перекрещенными нафталиновыми фрагментами или «скошенная» (рис. 1.12, г). Было показано, что расположение ароматических фрагментов друг относительно друга, как и в случаях с симметричными дигидроксиафталинами (**1**, **2**), не зависело от заместителя у атома фосфора, геометрия атома азота в амидном фрагменте – тригональная. Расстояния Н(8) – Н–СН<sub>2</sub>– и Н(8') – Н–СН<sub>2</sub>– варьировались в пределах 2.6 – 3.8 Å.

Параметр.....	$r_{\text{Ar-Ar}}$ , Å	$r_{\text{P-P}}$ , Å	Углы О-Р-О, °	Углы О-Р-Н, °
<b>12 а</b> «ступенька».....	2,71 (шаг)	8,16	96,6	100,7; 102,9
<b>12 а</b> «скошенная».....	2,11 (min), 3.36 (max)	8,44	96,5; 101,8	102,9; 102,1

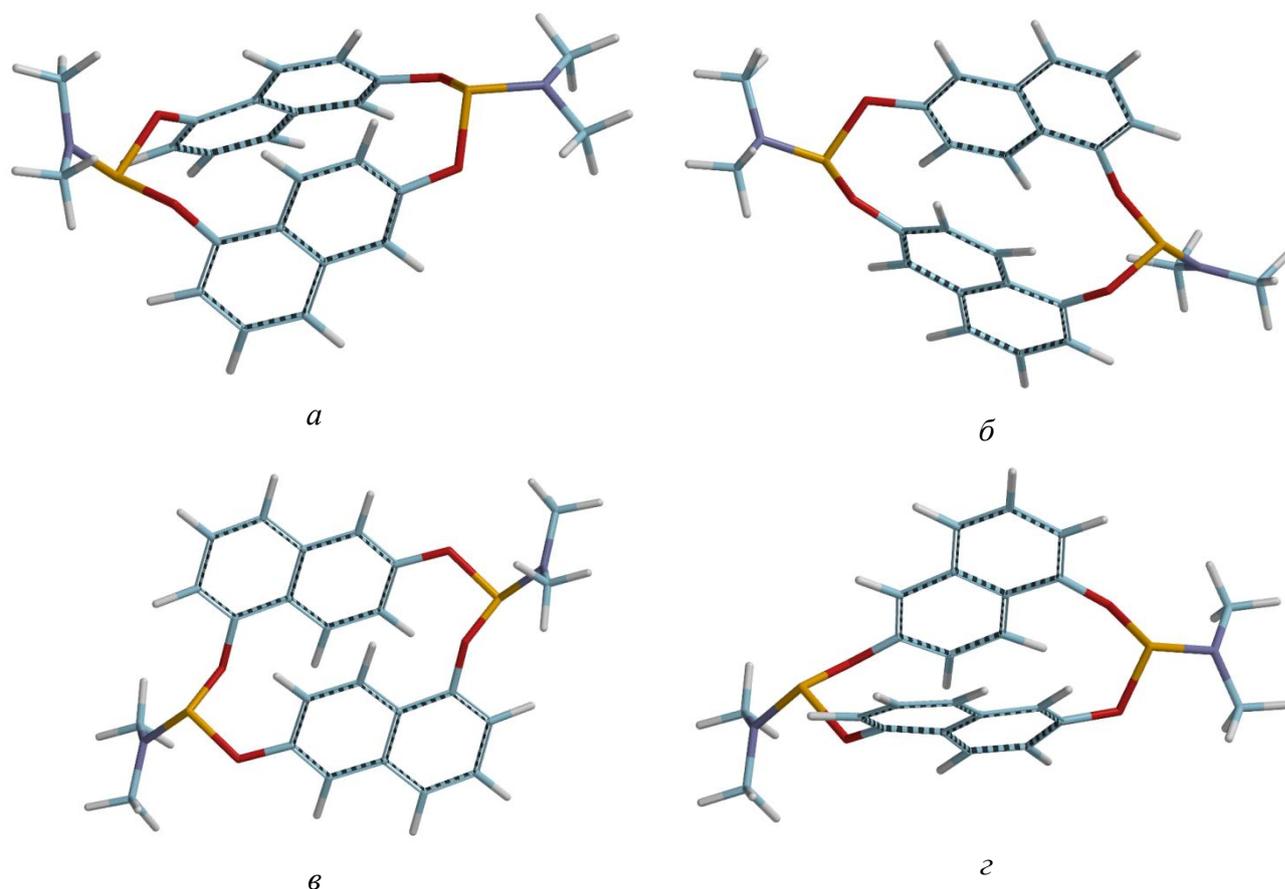


Рис. 1.12. Пространственное строение молекул цикло[бис(1,6-нафтилендиметиламино-фосфита)] (**12 а**) по результатам компьютерного моделирования

На основании спектров NOESY (рис. 1.13) было показано, что наиболее вероятной является конфигурация с перпендикулярно перекрещенными нафталиновыми фрагментами (рис. 1.12, г), так как в спектрах имелись кросс-пики, отвечающие пространственному взаимодействию протонов Н(8) с неэквивалентными протонами аминдометильных фрагментов. С протонами положения Н(8') такого взаимодействия практически не наблюдается, также как оно отсутствует и с протонами Н(3). Такая корреляция невозможна при реализации конфигурации со смещенными нафталиновыми кольцами (рис. 1.12, в), так как в этом случае протоны Н(8) являлись бы магнитно эквивалентными.

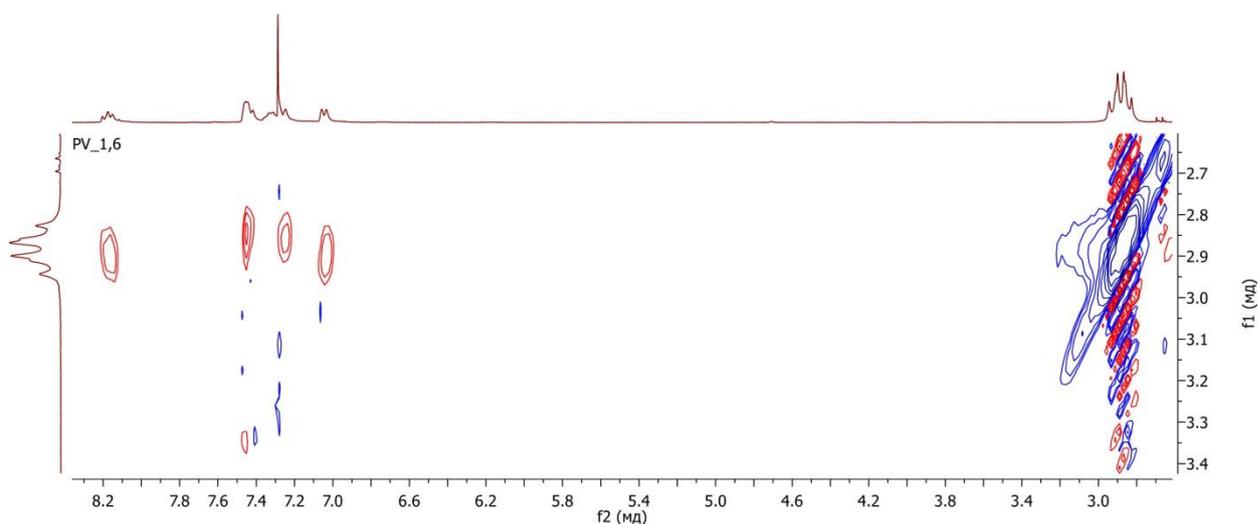


Рис. 1.13. Спектр NOESY (фрагмент) цикло[бис(1,6-нафтилендиметиламидофосфита)] (**12 а**) (CDCl<sub>3</sub>, 300 МГц)

Также исходя из данных спектров ЯМР <sup>1</sup>H, NOESY и компьютерного моделирования, становится понятным два набора сигналов от протонов алифатической части: последние пространственно неэквивалентность относительно полости цикла, образованного двумя нафталиновыми кольцами.

Сравнительный анализ спектров ЯМР <sup>1</sup>H был проведен на уровне циклотионамидофосфатов, о чем будет подробно рассмотрено в пункте 4.2.1.1.

ИК-спектры нафтофосфациклофанов (**12 а,б**), аналогично их изомерам на основе 2,7-дигидроксинафталина (**11**) содержали соответствующие полосы поглощения и сильного уширения полос также не наблюдалось.

В УФ-спектрах нафтофосфациклофана (**12 а**), зарегистрированных в растворах хлороформа (рис. 1.14, *а*) и 1,4-диоксана (рис. 1.14, *б*) с  $C = 10^{-4}$  М, как и в случае с нафтофосфациклофаном (**10 а**), эффекта сольватохромии практически не наблюдалось.

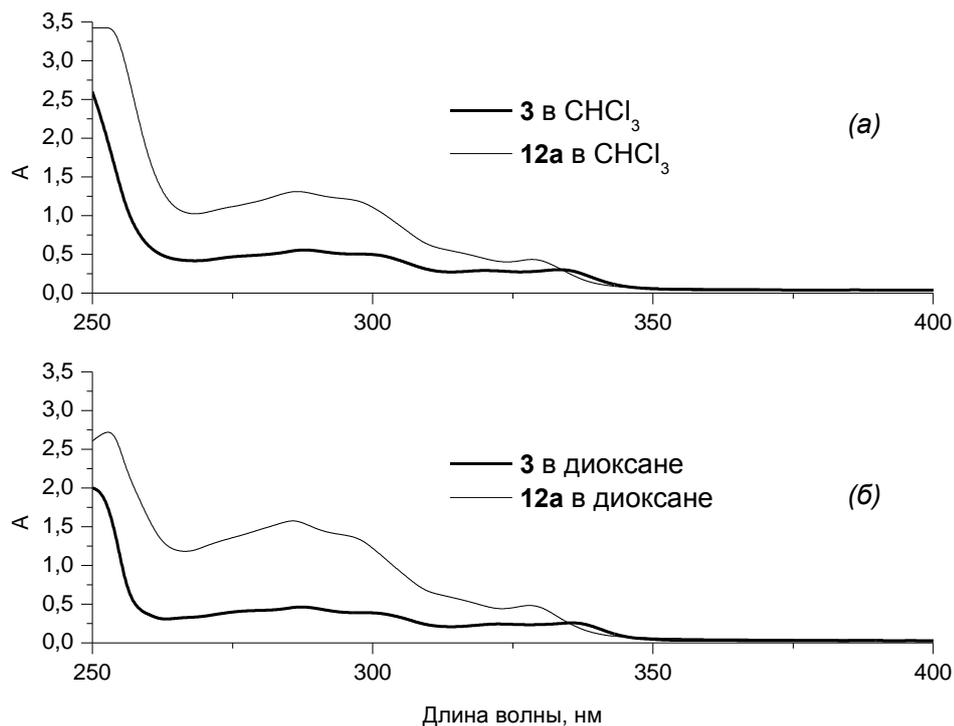
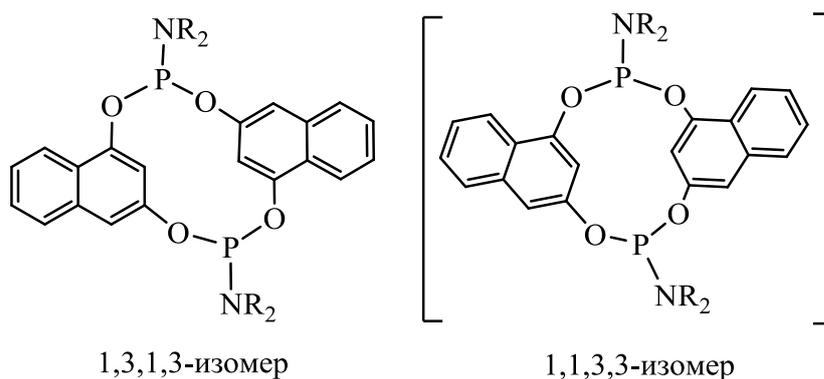


Рис. 1.14. Спектры поглощения 1,6-дигидроксинафталина (**3**) и цикло[1,6-бис(нафтилендиметиламинофосфита)] (**12 а**) в  $\text{CHCl}_3$  (а) и диоксане (б)

При переходе от исходного 1,6-дигидроксинафталина (**3**) к нафтосфациклофану (**12 а**) в УФ-спектрах также имел место гипсохромный сдвиг полосы в области 330 – 350 нм ( $\Delta\lambda \approx 20$  нм) и гиперхромный эффект в области 250 – 300 нм.

Таким образом, данные спектроскопии ЯМР, невысокие температуры плавления (110 – 156 °С) и анализ литературных данных по нафталинофанам [98, 100, 105, 106] и нафтосфациклофанам [71–73, 87, 89] говорят в пользу того, что ароматические кольца расположены под углом друг к другу и заслонены лишь частично. На основании данных моделирования заслонение происходит примерно на 50% площади нафталиновых колец. Проведенные исследования позволили сделать предположение, что выделенные продукты являются 1,6,1,6-изомерами и имеют конфигурацию с перпендикулярно перекрещенными нафталиновыми фрагментами (рис. 1.12, з) [101].

Как уже отмечалось ранее, производные (**13**) на основе 1,3-дигидроксинафталина являлись самыми сложными в плане получения и выделения. Как и в случае 1,6-дигидроксинафталина (**3**), при образовании нафтофосфациклофанов на основе несимметричного 1,3-дигидроксинафталина (**4**) можно ожидать образования двух структурных изомеров: с попарным (1,1,3,3) и последовательным (1,3,1,3) соединением гидроксигрупп в цикле:



Как и с предыдущим представителем несимметричных дигидроксинафталинов экспериментально установленным являлся тот факт, что независимо от способа получения и условия синтеза происходило образование только одного изомера – с последовательным соединением гидроксигрупп в цикле (1,3,1,3-изомер). Об этом свидетельствовали: одно пятно на ТСХ при анализе реакционных смесей, один синглетный сигнал в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  в области 135 – 140 м.д., характерной для циклоамидофосфитов, содержащих эквивалентные атомы фосфора, а также один набор сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ .

Так, в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  нафтофосфациклофана (**13 б**), записанного при температуре 20 °С, наблюдался уширенный сигнал с  $\delta_{\text{P}} = 140.1$  м.д. без заметного расщепления, как это наблюдалось в случае производных (**12**). Вид и характер сигнала мог говорить о наличии заторможенных конформерных переходов, но в значительно меньшей степени, нежели в случае производных (**12**). При нагревании образца до 90 °С (1,4-диоксан) сиг-

нал превращался в узкий синглет и также незначительно смещался в слабое поле (141.2 м.д.).

Отличительной особенностью спектров ЯМР  $^1\text{H}$  всех выделенных производных (**13**) являлось уширение сигналов в области сильных, а особенно, в слабых полях. Характеристическим являлся наиболее сильнополюсный сигнал ароматической части – сигнал от протонов положений (2) и (2') нафталиновых колец ( $\delta_{\text{H}} \approx 6.9 - 7.2$  м.д. в зависимости от радикала у атома фосфора). Он представлял собой уширенный дублет с КССВ  $\sim 2$  Гц [86].

Компьютерное моделирование показало возможность существования 13 энергетически выгодных ( $\Delta E \approx 10$  кДж) конфигурации нафтофосфациклофанов (**13 а**), которые различались не взаимным расположением нафталиновых фрагментов, как в случаях их изомеров (**10 – 12**), а различным расположением амидофосфитных фрагментов относительно плоскости цикла с интервалами расстояний  $r_{\text{P-P}} = 6,08 - 6,69$  Å. Любой расчетный метод (методы RM1, HF) приводил к одной и той же конфигурации молекулы (**13 а**): с частичным перекрытием ароматических фрагментов, аналогичной конфигурации «ракушка» для цикло[бис(2,7-нафтилендиметиламидофосфита)] (**11 а**). Т.е., как и в случае с производными (**11**), самыми энергетически выгодными являлись те конфигурации, которые имели максимально возможное сближение ароматических фрагментов. Очевидно это связано со структурными особенностями самого исходного 1,3-дигидроксинафталина (**4**), имеющего ОН-группы в одном ароматическом кольце и образующим из всех рассматриваемых дигидроксинафталинов наименьший (12-членный) цикл. Пространственное строение нафтофосфациклофана (**13 а**) приведено на рис. 1.15.

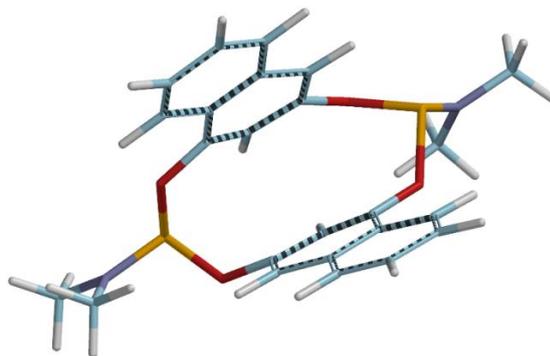


Рис. 2.15. Пространственное строение молекулы цикло[бис(1,3-нафтилендиметиламино-фосфита)] (**13 а**) по результатам компьютерного моделирования

В случае цикло[бис(1,3-нафтилендиметиламинофосфита)] (**13 а**) наиболее энергетически выгодными также оказались конфигурации с *транс*-расположением амидо-фосфитных заместителей. В указанной конфигурации имеет место пространственное сближение протонов Н(2) и Н(2'), расстояние между которыми варьируется в пределах 2,20 – 2,45 Å. Таким образом, объясняется вид сигналов от вышеуказанных протонов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  (уширение, мультиплетность).

Отличительной особенностью ИК-спектров производных (**13 а,б**) являлось то, что в них, помимо характеристических полос поглощения, аналогичных с производными (**10 – 12**), имели место узкие полосы поглощения средней интенсивности в области 3620 – 3740  $\text{cm}^{-1}$ , отвечающие наличию слабой межмолекулярной водородной связи. Вероятно, что пространственная ориентация молекул циклоамидофосфитов (**13**) друг относительно друга такова, что это делает возможным близкий подход их друг к другу с образованием не только водородных связей, но, и, возможно, молекулярных ансамблей.

Данные УФ-спектроскопии 1,3-дигидроксинафталина (**4**) [106] и нафтофосфациклофана (**13 а**) показывают схожую с предыдущими изомерами картину. Помимо гип-

сохромного сдвига ( $\Delta\lambda \approx 20$  нм), в данном случае хорошо просматривалось влияние растворителя на гиперхромный эффект (рис. 1.16, *a, б*).

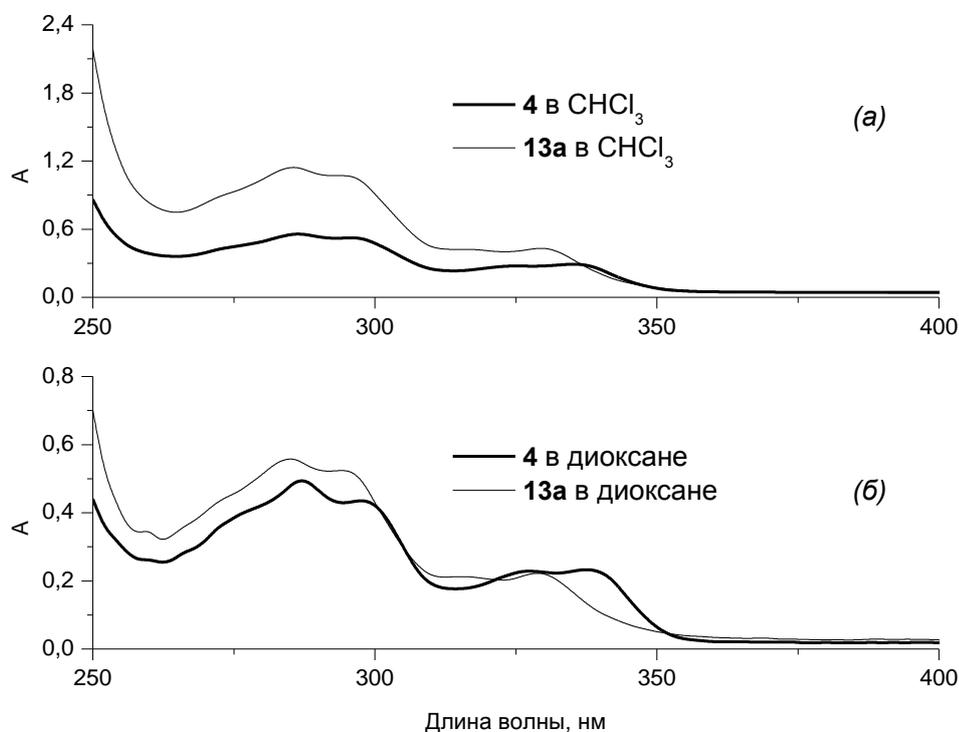


Рис. 1.16. Спектры поглощения 1,3-дигидроксинафталина (**4**) и цикло[1,3-бис(нафтилендиметиламинофосфита)] (**13 а**) в  $\text{CHCl}_3$  (*a*) и диоксане (*б*)

Как и в случае с нафтофосфациклофаном (**11 а**), в силу своей конформационной лабильности, макроцикл (**13 а**), незначительно меняя свою конфигурацию в зависимости от полярности растворителя, либо усиливает ( $\text{CHCl}_3$ ), либо ослабляет (1,4-диоксан) стэкинг-взаимодействие нафталиновых фрагментов, что и прослеживается в спектрах поглощения.

Проводя сравнение фосфорилирования 1,3-дигидроксинафталина (**4**) и его структурного аналога – резорцина [49, 50, 53], можно отметить следующие особенности прохождения процесса: 1,3-дигидроксинафталин (**4**), так же как и резорцин, вступает в фосфорилирование полными амидами фосфористой кислоты при комнатной темпера-

туре, однако продолжительность бисфосфорилирования (первая стадия процесса молекулярной сборки) у 1,3-дигидроксинафталина меньше. Время циклофосфорилирования в ацетонитриле (вторая стадия молекулярной сборки) была практически такая же, и циклоамидофосфиты в экспериментах как с резорцином, так и с 1,3-дигидроксинафталином, отделялись из реакционной массы (для случая использования в качестве растворителя ацетонитрила) в виде вязких маслообразных веществ. Циклические фосфиты в обоих случаях очень подвержены окислительным процессам, что значительно затрудняло их выделение.

Как показали расчеты, в молекулах нафтофосфациклофанов невозможно свободное вращение ароматических колец, поэтому при синтезе возможно образование изомеров по расположению нафтиленовых колец друг относительно друга, что должно мешать росту монокристалла.

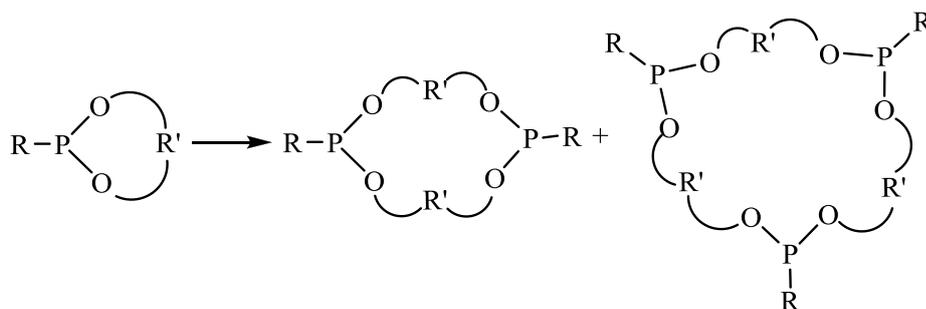
#### **1.2.4. Дисмутация бисамидофосфитов как метод получения циклофосфитов**

Процессы переходов с участием одинаковых молекул производных трехвалентного фосфора известны давно и могут приводить к неожиданным результатам. Большинство из них проходит с изменением координации атома фосфора [107–110] и для их осуществления необходимы такие факторы, как нагревание, катализатор, облучение. Обращает на себя внимание возможность реализации параллельных процессов.

Примером обозначенного выше перехода может являться классический синтез дифенилхлорфосфина из фенилдихлорфосфина:



Эта реакция, включающая в себя разрыв прочной фосфор-углеродной связи, требует значительного термического воздействия. В то же время, в случае алкиленфосфонитов реакции обмена заместителями, приводящими к образованию макроциклов, проходят значительно легче [110].



К подобным процессам можно отнести дисмутацию двух производных трехвалентного фосфора, обладающих разными заместителями, например, трифенилфосфита и ГЭТА [111]. Обнаружено, что через 2 нед после смешивания исходных соединений при 25 °С методом ЯМР  $^{31}\text{P}$  в реакционной массе установлено наличие композиции из четырех соединений  $[\text{P}(\text{OPh})_3 - \text{PhOP}(\text{NEt}_2)_2 - (\text{PhO})_2\text{PNEt}_2 - \text{P}(\text{NEt}_2)_3]$  в молекулярном соотношении 5 : 7 : 9 : 6 соответственно. Такое состояние системы при указанном соотношении веществ было стабильным и практически не изменялось через 8.5 месяцев. Аналогично, при выдерживании эквимольных количеств пар реагентов  $\text{P}(\text{OPh})_3 - \text{PCl}_3$ ,  $\text{P}(\text{OPh})_3 - \text{P}(\text{NEt}_2)_3$  [112] или  $\text{PCl}_3 - \text{P}(\text{NR}_2)_3$  [113]. Анализируя обобщенные данные по подобным процессам, можно сделать вывод, что скорость «ухода» заместителей возрастает в ряду  $\text{Ph} < \text{PhO} < \text{AlkO} < \text{R}_2\text{N}$  [114]. Кроме того отмечена способность растворителей на количественном уровне влиять на скорость обмена заместителей.

В рассматриваемой работе третий метод синтеза был связан с лабильностью бисфосфорилированных нафтодиолюв. Было отмечено, что при стоянии в ацетонитрильном растворе бисфосфорилированных систем уже через 10 – 30 мин в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$ , помимо сигналов от диамидоэфиров фосфористой кислоты с ароматическими радикалами, наблюдались сигналы в области диэфиромоноамидов фосфористой кислоты и в области ее полных амидов. В результате из ацетонитрильного раствора отделялись маслообразные вещества, которые после высушивания были охарактеризованы как циклобисамидофосфиты.

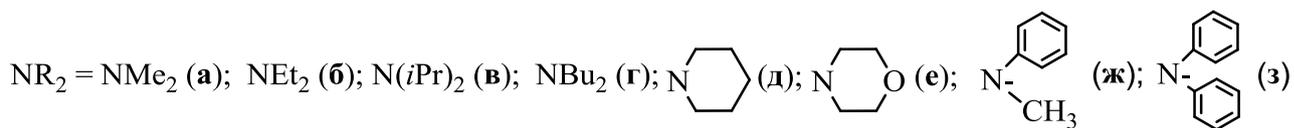
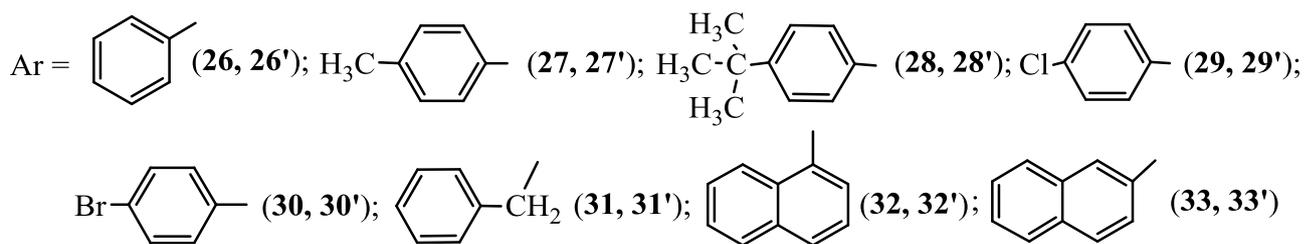
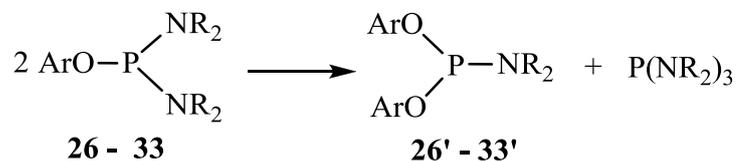
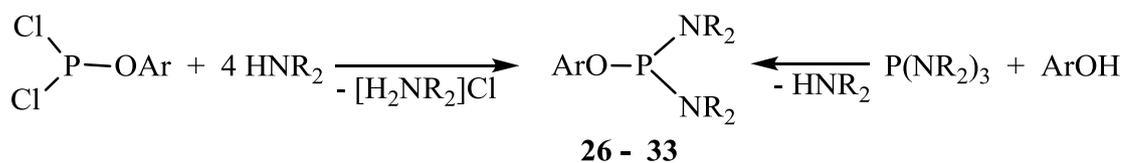
Точно такая же картина наблюдалась и в случае ЯМР-спектрального контроля реакции бисфосфорилирования. Так, в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  соединений (**6 – 9**) помимо сигналов от целевых продуктов (см. таблицу 1.3) наблюдалось появление сигналов в области 135 – 141 м.д., характерных для моноамидофосфитов, и сигналы в области, которые характерны для полных амидов фосфористой кислоты.

Анализируя имеющиеся литературные данные и полученные результаты эксперимента, было сделано предположение, что во всех этих случаях имеет место *дисмутация* – необратимый самопроизвольный процесс, протекающим с участием одинаковых молекул без изменения валентности атомов фосфора, но с изменением значения эффективного заряда последнего. Так как данный метод для синтеза фосфомакроциклов в литературе практически не описан, то он был рассмотрен более подробно.

#### **1.2.4.1. Изучение дисмутации диамидоарилфосфитов на модельных системах**

В связи с обнаруженным явлением было решено исследовать некоторые причины и закономерности дисмутации простейших диамидоарилфосфитов, как модельных систем бисфосфорилированных нафтодиоолов. Было рассмотрено влияние на ход процесса таких факторов, как природа растворителя, концентрация исходных соединений, температура и наличие гидрохлорида амина, как известного катализатора фосфорилирования [84], а также строения ароматического заместителя и характера амидной функции исходных диамидофосфитов.

В качестве модельных систем были выбраны диамидофосфиты (**26 – 33**), полученные хлорангидридным или амидным методами, которые в дальнейшем были подвергнуты дисмутации:



Физико-химические характеристики диамидофосфитов (**26 – 33**) приведены в Таблице 1.4.

Реакцию проводили в растворах при комнатной температуре, так как в предварительных экспериментах было показано, что без растворителя она не протекает. Контроль за ходом реакции осуществляли методом спектроскопии ЯМР <sup>31</sup>P по убыванию сигналов в области 127 – 132 м.д., характерной для диамидоэфиров и по накоплению сигналов в области 136 – 147 м.д., типичной для амидодиэфиров. Реакцию считали прошедшей до конца (полная дисмутация), когда в спектре ЯМР <sup>31</sup>P полностью исчезал сигнал от исходного диамидоэфира (**26 – 33**) [115, 116].

Таблица 1.4.

## Физико-химические и спектральные характеристики диамидоэфиров фосфористой кислоты (26 – 33)

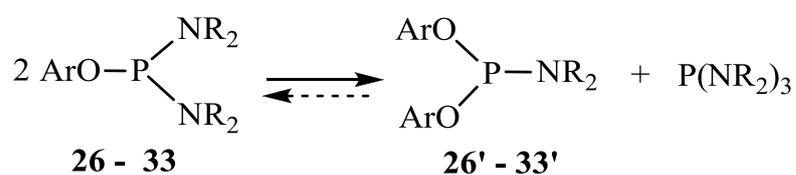
N	Выход, %	T кип., °C (мм рт. ст.)	Плотность, г/см <sup>3</sup>	R <sub>f</sub> (система)*	Спектр ЯМР <sup>1</sup> H, δ, м.д. (J, Гц) (CDCl <sub>3</sub> )	Спектр ЯМР <sup>31</sup> P, δ <sub>P</sub> , м.д. (раств.)
26 а	77	78 (1), 127(10)	1.132	0.62 (A), 0.90 (B)	2.47 м (12H, CH <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> 8.3), 6.81 д (2H, CH, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.0), 7.18 т (3H, CH, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.1).	134.1 (Et <sub>2</sub> O), 135.9 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
26 б	76	90 (1), 149 (10)	1.162	0.68 (A), 0.93 (B)	1.08 м (12H, CH <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.1), 3.02 м (8H, CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> 12.1), 6.90 д (2H, CH, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.0), 7.22 т (3H, CH, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.1).	131.9 (Et <sub>2</sub> O), 133.1 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
26 г	70	Вязкое масло	–	–		
26 д	52	100 (10 <sup>-4</sup> )	0.865	0.64 (A), 0.92 (B)	1.54 дд (12H, CH <sub>2</sub> ), 3.08 д (8H, CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> 4.8), 6.73 д (2H, CH, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.0), 6.82 т (1H, CH), 7.09 т (2H, CH, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.0).	126.7 (Et <sub>2</sub> O), 127.4 (CH <sub>3</sub> CN)
26 е	88	101 (10 <sup>-4</sup> )	0.301	0.47 (A), 0.60 (B)	3.09 м (8H, CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 4.4, <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> 5.0), 3.59 м (8H, CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 4.4), 7.01 д (2H, CH, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 6.6), 7.26 т (3H, CH, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.2).	127.0 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ), 128.0 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
26 ж	81	34 (плавление)	-	-	2.78 д (6H, CH <sub>3</sub> ), 6.43 д (4H, N–CH), 7.07 т (6H, N–CH), 6.73 д (4H, O–CH), 7.09 т (6H, O–CH).	120.9 (Et <sub>2</sub> O), 121.5 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
26 з	67	-	-	-	6.94 т (3H, Ar–O, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.3), 7.07 д (2H, Ar–O), 7.13 т (2H, Ar–O, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.3), 7.17 – 7.42 м (20H, Ar–N).	130.6 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ), 131.6 (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )

27 б	77	112 (1), 168(10)	1.086	0.73 (A)	1.07 м (12H, CH <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 8.3), 2.29 д (3H, CH <sub>3</sub> -Ph, <sup>4</sup> J <sub>HH</sub> 3.1), 3.05 м (8H, CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> 14.7), 6.90 д (2H, CH, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.0), 7.03 дд (2H, CH, <sup>4</sup> J <sub>HH</sub> 3.0).	131.9 (Et <sub>2</sub> O), 133.0 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
28 б	84	159 (1)	1.094	0.69 (A)	1.02 м (12H, CH <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.8), 1.36 с (9H, CH <sub>3</sub> -C), 3.05 м (8H, CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> 14.6), 6.66 д (2H, CH, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.0), 7.12 д (2H, CH, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.0).	132.1 (Et <sub>2</sub> O), 133.7 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
29 б	81	152 (1)	0.910	0.80 (A)	1.04 м (12H, CH <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.2), 3.19 м (8H, CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> 10.5), 6.93 д (2H, CH, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 8.8), 7.07 д (2H, CH).	132.1 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )
29 д	81	Вязкое масло	1.261	0.77 (A), 0.88 (B)	1.48 м (12H, CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.4), 3.03 д (8H, CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> 9.6), 6.95 д (2H, CH, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 8.8), 7.19 д (2H, CH).	126.9 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ), 128.3 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
30 б	82	171 (1)	1.106	0.79 (A)	1.08 м (12H, CH <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.2), 3.11 м (8H, CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> 11.1), 6.91 д (2H, CH, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 8.5), 7.05 д (2H, CH).	132.2 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ), 133.1 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
31 б	62	142 – 143 (1)	1.065	-	1.09 м (12H, CH <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 8.0), 3.11 м (8H, CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> 11.2), 4.61 с (2H, CH <sub>2</sub> -Ph), 7.17 уш. м (5H, CH).	134.8 (CH <sub>3</sub> CN), 135.7 (Et <sub>2</sub> O)
32 б	87	138 – 140 (10 <sup>-3</sup> )	1.185	0.61 (A)	1.09 т (12H, CH <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.4), 3.30 м (8H, CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> 10.1), 7.21 д (1H, CH <sup>2</sup> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 6.9), 7.40 м (1H, CH <sup>3</sup> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 6.9), 7.47 т (1H, CH <sup>7</sup> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 8.1), 7.49 м (1H, CH <sup>6</sup> ), 7.51 д (1H, CH <sup>4</sup> ), 7.87 д (1H, CH <sup>5</sup> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 8.2), 8.33 д (1H, CH <sup>8</sup> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 8.1).	129.7 (Et <sub>2</sub> O), 130.2 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
32 д	85	Вязкое масло	1.232	0.56 (A)	1.56 д (12H, CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 6.0), 3.20 м (8H, CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> 10.0),	124.9 (Et <sub>2</sub> O),

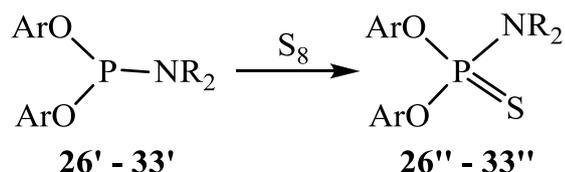
32 ж	69	40 (плавление)	1.213	0.55 (A)	7.19 д (1H, CH <sup>2</sup> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 6.8), 7.36 м (1H, CH <sup>3</sup> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 6.9), 7.46 т (1H, CH <sup>7</sup> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 8.5), 7.51 м (1H, CH) <sup>6</sup> , 7.79 д (1H, CH <sup>4</sup> ), 7.87 д (1H, CH <sup>5</sup> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 8.8), 8.30 д (1H, CH <sup>8</sup> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 8.5).	125.7 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
					2.77 с (6H, CH <sub>3</sub> ), 6.68 т (6H, Ar-N, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.7), 7.65 д (4H, Ar-N, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.7), 7.15 д (1H, CH <sup>2</sup> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 6.9), 7.31 м (1H, CH <sup>3</sup> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 6.9), 7.39 т (1H, CH <sup>7</sup> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 8.4), 7.48 м (1H, CH <sup>6</sup> ), 7.79 д (1H, CH <sup>4</sup> ), 7.80 д (1H, CH <sup>5</sup> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 8.8), 8.23 д (1H, CH <sup>8</sup> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 8.3).	132.5 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )
33 б	81	140 – 142 (10 <sup>-3</sup> )	1.156	0.59 (A), 0.91 (B)	1.09 т (12H, CH <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.2), 3.24 м (8H, CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> 9.4), 7.27 дд (1H, CH <sup>3</sup> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 8.8, <sup>4</sup> J <sub>HH</sub> 2.2), 7.34 т (1H, CH <sup>6</sup> ), 7.37 т (1H, CH <sup>7</sup> ), 7.43 с (1H, CH <sup>1</sup> , <sup>4</sup> J <sub>HH</sub> 2.2), 7.76 д (1H, CH <sup>4</sup> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 8.8), 7.80 д (2H, CH <sup>5,7</sup> ).	131.6 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ), 132.5 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )

\* Система (A): гексан – диоксан, (5:1); (B): бензол – диоксан, 5:1.

Первой интересной особенностью данного процесса являлось то, что в некоторых случаях был отмечен лишь частичный обмен заместителями и зафиксировано установление заторможенного равновесия (ЗР), т.е. стабильного состояния системы, при котором возможно существование сколь угодно длительное время всех компонентов системы в определенном соотношении в присутствии возмущающих факторов. Данное состояние устанавливается между исходными диамидоэфирами (**26** – **33**), образующимися в процессе реакции амидодиефирами (**26'** – **33'**) и полными амидами.

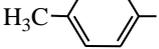
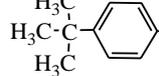
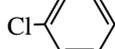
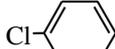
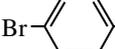
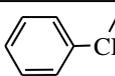
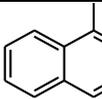
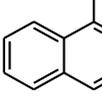
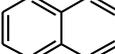


Амидодиефиры (**26'** – **33'**) дальнейшей дисмутации не подвергались. Из-за сложности выделения последние идентифицировали в реакционной смеси методом ЯМР  $^{31}\text{P}$ . Однако в некоторых случаях для подтверждения их образования были получены тионфосфаты, которые были выделены методом колоночной хроматографии и полностью охарактеризованы.



Некоторые физико-химические характеристики групп соединений (**26'** – **33'**) и (**26''** – **33''**) отражены в Таблицах 1.5 и 1.6.

Хроматографическая подвижность и данные  $\delta_P$  (м.д.) некоторых амидодиэфиров фосфористой кислоты (**26'** – **33'**)

№	Ar	-NR <sub>2</sub>	R <sub>f</sub> (система)*	ЯМР <sup>31</sup> P, $\delta_P$ , м.д. (растворитель)
<b>26'а</b>		-NMe <sub>2</sub>	0.56 (A), 0.88 (B)	139.1 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ), 140.2 (CH <sub>3</sub> CN)
<b>26'б</b>		-NEt <sub>2</sub>	0.52 (A), 0.89 (B)	140.8 (Et <sub>2</sub> O), 141.4 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
<b>26'в</b>		-N <i>i</i> Pr <sub>2</sub>	–	142.3 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )
<b>26'д</b>			0.57 (A), 0.88 (B)	136.5 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )
<b>26'е</b>			0.42 (A), 0.56 (B)	135.4 (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ), 136.5 (CH <sub>3</sub> CN)
<b>26'ж</b>		-N(CH <sub>3</sub> )Ph	–	134.9 (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ), 135.5 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
<b>27'б</b>		-NEt <sub>2</sub>	0.68 (A)	141.6 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
<b>28'б</b>		-NEt <sub>2</sub>	0.60 (A)	140.6 (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ), 141.0 (диоксан)
<b>29'б</b>		-NEt <sub>2</sub>	0.71 (A)	141.8 (CH <sub>3</sub> CN)
<b>29'д</b>			0.70 (A), 0.82 (B)	135.4 (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ), 137.3 (CH <sub>3</sub> CN)
<b>30'б</b>		-NEt <sub>2</sub>	0.71 (A)	141.3 (Et <sub>2</sub> O)
<b>31'б</b>		-NEt <sub>2</sub>	–	147.8 (CH <sub>3</sub> CN), 148.2 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
<b>32'б</b>		-NEt <sub>2</sub>	0.53 (A)	139.9 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ), 140.9 (CH <sub>3</sub> CN)
<b>32'д</b>			0.50 (A)	135.1 (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ), 136.4 (CH <sub>3</sub> CN)
<b>33'б</b>		-NEt <sub>2</sub>	0.50 (A), 0.87 (B)	140.3 (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ), 141.3 (CH <sub>3</sub> CN)

\* Система (A): гексан – диоксан, 5:1; (B): бензол – диоксан, 5:1

Хроматографическая подвижность и спектральные характеристики  
некоторых амидодиефиров тионфосфорной кислоты (**26''** – **33''**)

N	R <sub>f</sub> *	ЯМР <sup>1</sup> H, δ, м.д. (J, Гц) (CDCl <sub>3</sub> )	ЯМР <sup>31</sup> P, δ <sub>P</sub> , м.д. (растворитель)
<b>26''д</b>	0.70	1.61 дд (12H, CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 6.2), 3.47 д (8H, CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> 11.1), 7.27 д (4H, CH), 7.35 т (6H, CH, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 6.5)	65.1 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
<b>26''ж</b>	0.59	2.77 с (3H, CH <sub>3</sub> ), 6.75 – 7.80 м (15H, Ar)	66.7 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
<b>26''з</b>	0.55	6.94 т (4H, Ar–O, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.3), 7.07 т (2H, Ar–O, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.3), 7.13 т (4H, Ar–O, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.3), 7.15 – 7.40 м (10H, Ar–N)	59.6 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )
<b>30''б</b>	0.59	1.12 т (6H, CH <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.0), 3.49 м (4H, CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> 9.1), 5.37 д (4H, CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> 9.4), 7.30 д (4H, CH), 7.38 т (6H, CH)	76.7 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
<b>32''ж</b>	0.43	2.73 с (3H, CH <sub>3</sub> ), 6.72 – 7.74 м (5H, Ar–N), 7.65 – 7.81 м (10H, Ar–O)	62.5 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )
<b>33''б</b>	0.71	1.24 т (6H, CH <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.2), 3.50 м (4H, CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> 13.8), 7.50 – 7.85 м (12H, CH)	66.7 (CH <sub>3</sub> CN), 67.4 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )

\* Значение приведено для элюирующей системы гексан – диоксан, 5:1

Первым важным фактором, с помощью которого можно регулировать время дисмутации, являлся *растворитель*. Для фенильных производных наименьшее время перехода диамидоэфиров **26** в моноамидодиефиров **26'** имело место в метиленхлориде, бензоле и диэтиловом эфире, а наибольшее в 1,4-диоксане. В случае же *пара*-замещенных фенилфосфитов (**27** – **30**) дисмутация в принципе наблюдалась только в метиленхлориде и диоксане, тогда как во всех остальных растворителях реакция практически не осуществлялась (исключение составляет **28 б**) (Таблицы 1.7 – 1.8).

Таблица 1.7.

Время (сут) полной дисмутации арилдиэтиламинофосфитов

**26 б – 33 б** в различных растворителях ( $T = 298$  К)

№	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,4-диоксан	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
<b>26 б</b>	45	48	130	25	40	88
<b>27 б</b>	—*	44	—	—	—	32
<b>28 б</b>	—	74	27	—	—	—
<b>29 б</b>	90	62	44	—	—	—
<b>30 б</b>	—	—	18	—	35	—
<b>31 б</b>	—	180	—	ЗР**	—	—
<b>32 б</b>	ЗР	76	20	68	ЗР	65
<b>33 б</b>	ЗР	68	175	80	ЗР	80

\* — - дисмутация не осуществляется;

\*\* ЗР – заторможенное равновесие.

Таблица 1.8.

Время (сут) полной дисмутации фенилдиаминофосфитов (**26 а,б,в,д,е**) и (**32**

**а,б,д,е**) в различных растворителях ( $T = 298$  К)

№		CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,4-диоксан	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
<b>26</b>	<b>а</b>	ЗР	37	130	60	37	66
	<b>б</b>	45	48	130	25	40	88
	<b>в</b>	—	160	—	—	—	—
	<b>д</b>	40	100	39	100	ЗР	—
	<b>е</b>	ЗР	130	20	56	ЗР	89
<b>32</b>	<b>а</b>	ЗР	18	80	75	30	50
	<b>б</b>	ЗР	76	20	68	ЗР	65
	<b>д</b>	ЗР	100	ЗР	80	ЗР	ЗР
	<b>е</b>	ЗР	110	52	40	ЗР	ЗР

На рис. 1.17 представлены кривые зависимости процентного содержания продукта реакции – моноамидофосфита (диэфироамида) от времени.

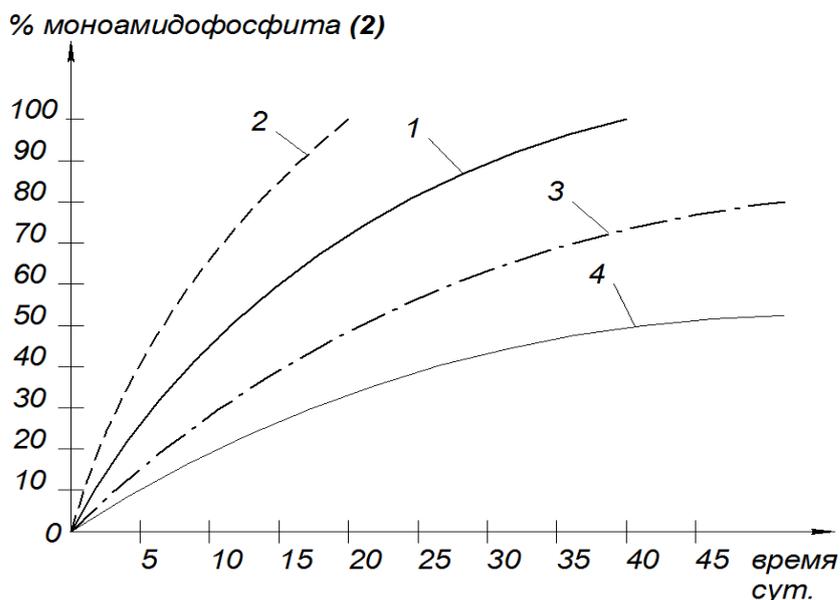


Рис. 1.17. Зависимость содержания диэфироамида в реакционной смеси от времени (растворитель  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1 –  $\text{PhOP}(\text{NMe}_2)_2$  (**26 а**); 2 –  $\text{PhOP}(\text{NEt}_2)_2$  (**26 б**); 3 –  $\alpha\text{-NafOP}(\text{NEt}_2)_2$  (**32 б**); 4 –  $\text{PhOP}(\text{Mf})_2$  (**26 е**)

Описываемые закономерности определялись по большей части эффектом заместителей, т.е. смещением электронной плотности бензольного кольца, который в данном случае препятствует поляризации «рабочих» связей P–O и P–N. В случае хлор- и бромпроизводных **29 б** и **30 б** происходило стягивание электронной плотности от эфирного кислорода, что в свою очередь приводило к изменению  $p_\pi-d_\pi$  взаимодействий в амидной части молекулы между фосфором и азотом. Вероятно, что в этом случае увеличивалась устойчивость молекулы в целом. С другой стороны, у метильного производного **27 б** эффект усиливался гиперконъюгацией, что приводило в ароматической части молекулы к противоположному результату и, в конечном итоге, усиливало  $p_\pi-d_\pi$  сопряжение амидной функции. Как следствие, это приводило к дезактивации молекулы при дисмутации. Метиленхлорид и диоксан, скорее всего, оказывали направленное

сольватирующее действие, тем самым уменьшали влияние эффектов сопряжения и делали процесс дисмутации более вероятным. В случае изучения реагента **28 б**, в котором имелся объемный *трет.*бутильный заместитель в ароматическом кольце в *пара*-положении, важную роль играл не только сильный  $+J$ -эффект, но и стерический фактор, в результате которого молекулы не могут подойти достаточно близко друг к другу. В этом случае дисмутация наблюдалась только в диоксане и метиленхлориде, причем в первом скорость процесса была выше почти в три раза [115].

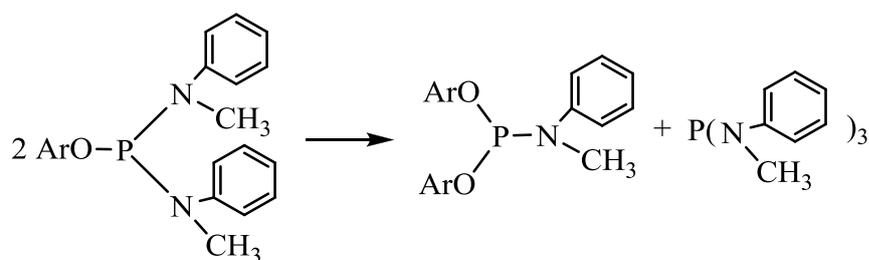
Для нафталиновых производных **32** и **33** наименьшее время реакции отмечалось в метиленхлориде и бензоле, а наибольшее – в диэтиловом эфире и ацетонитриле (в основном фиксировали наступление состояния ЗР). Производные  $\beta$ -нафтола дисмутировали быстрее, чем производные  $\alpha$ -нафтола, что, вероятно, связано с различным расположением ароматических фрагментов в пространстве относительно фосфорного узла. В целом на дисмутацию диамидофосфитов с нафталиновыми фрагментами требовалось меньше времени, чем на дисмутацию аналогичных производных с фенильными заместителями.

Кроме того, интересно было проследить, как *разрыв сопряжения между бензольным кольцом и амидофосфитным фрагментом* будет влиять на время процесса. Для этого было использовано производное **31** с бензильным радикалом. Показано, что по сравнению с уже рассмотренными реагентами, дисмутация бензильных производных осуществлялась крайне медленно (3 месяца) и только в метиленхлориде.

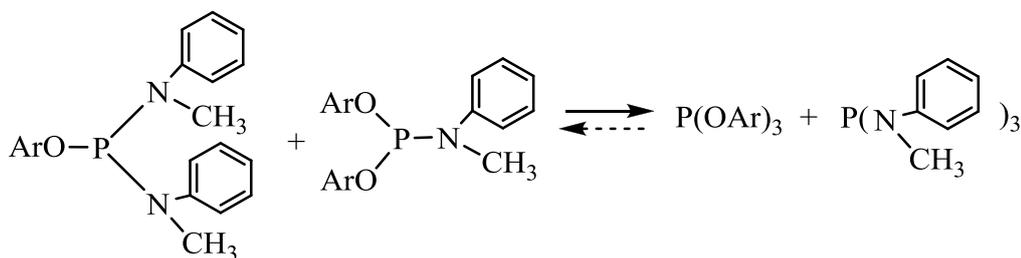
Изучение влияния амидных заместителей на время дисмутации показало, что наименьшее время превращения диамидоэфиров наблюдается у соединений, содержащих небольшие алифатические заместители у атома азота (**а**, **б**) и, как правило, в метиленхлориде и диоксане. Однако производные с изопропильными (**в**) и бутильными (**г**)

радикалами не подвергались дисмутации независимо от растворителя и эфирной компоненты диамидоэфира (исключение – **26 в** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Очевидно это связано с большой стерической загруженностью молекул и сложностью их близкого подхода друг к другу. Гетероциклические амиды (**д**, **е**) дисмутировали медленнее независимо от эфирной компоненты. Исключение составлял диморфолинофенилфосфит **26 е**, время дисмутации которого в диоксане было минимально, а в метиленхлориде – максимально. Скорее всего такая исключительность была связана со структурным соответствием 1,4-диоксана и морфолинового фрагмента молекулы диамидоэфира, и, как следствие, имел место сольватационный эффект [115, 116].

В случае использования реагентов, где имелась амидная компонента, содержащая ароматический фрагмент (**ж**, **з**), дисмутация протекала по другой схеме. Вначале процесс осуществлялся так, как уже было рассмотрено выше: из двух молекул диамидоэфира образовывалось по одной молекуле диэфирамида и триамида фосфористой кислоты (стадия **А**):



Вторая же стадия (стадия **Б**) включает в себя частичное взаимодействие имеющегося в растворе исходного амидодиэфира фосфористой кислоты с образующимся диэфираамидом:



При использовании диамидофосфитов, в которых имелась амидная компонента с ароматическим заместителем, полной дисмутации не наблюдалось – процесс заканчивался установлением состояния заторможенного равновесия между всеми четырьмя компонентами системы. Скорее всего, в этом случае время ухода амидного заместителя было равно времени ухода эфирного заместителя. Это хорошо прослеживается в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$ . Помимо сигналов образующихся диэфироамидов, наблюдался сигнал в области 130 м.д., соответствующий триэфирам фосфористой кислоты, причем одинаковой интегральной интенсивности с сигналом в области 140 м.д. Дисмутация амидофосфитов с указанными заместителями осуществлялась только на 20% по диэфироамиду, после чего наступало состояние ЗР. Скорее всего такое протекание процесса связано как с фактором электронного смещения, так и со стерическим фактором [115, 116].

При изучении влияния концентрации исходных диамидоэфиров фосфористой кислоты (**26** – **33**) на время процесса было показано, что оно достигало минимальных значений при молярной концентрации исходного диамидофосфита от 0.2 М до 3 М (Таблица 1.9).

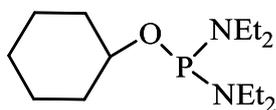
Таблица 1.9.

Зависимость времени (сут) дисмутации тетраэтилдиамидофенилфосфита **26 б** от молярной концентрации (С, М) в различных растворителях

Растворитель	< 0.2 М	0.2 – 3 М	> 3 М
$\text{CH}_3\text{CN}$	90	45	–
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	29	48	16
1,4-диоксан	145	130	190
$\text{C}_6\text{H}_6$	77	25	ЗР
$\text{Et}_2\text{O}$	ЗР	40	ЗР

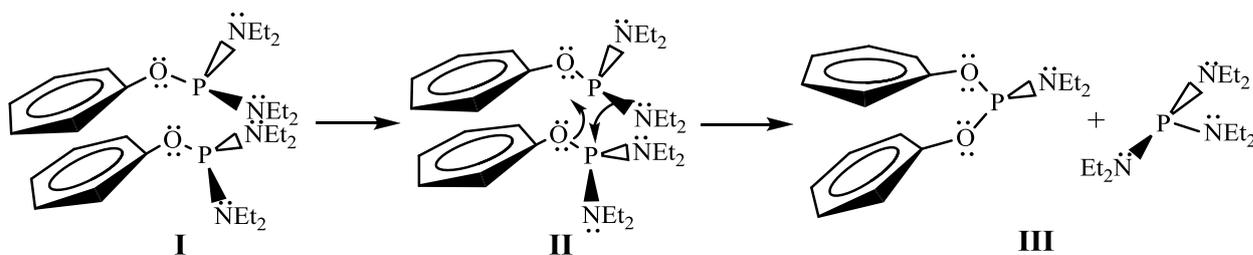
Увеличение ( $> 3 \text{ M}$ ) и уменьшение ( $< 0.2 \text{ M}$ ) концентрации приводило к увеличению времени дисмутации во всех растворителях, кроме метиленхлорида, в котором время реакции резко сокращалось.

В некоторых случаях, как неоднократно было отмечено, система приходит в состояние ЗР. В подавляющем большинстве случаев это происходило при достижении в растворах соотношения  $\text{ArOP}(\text{NR}_2)_2 - (\text{ArO})_2\text{PNR}_2$ , 5 : 1. Такое положение невозможно было сместить ни разбавлением, ни повышением температуры, ни введением катализатора фосфорилирования (соли соответствующего амина). Исходя из литературных данных, было сделано предположение, что это связано с образованием сложного межмолекулярного ассоциата, который удерживается за счет сил нековалентной природы. Даже если состояние ЗР не наступало и переход диамидоэфир – моноамидодиэфир осуществлялся свободно, то и в этом случае повышение температуры ( $\leq 90 \text{ }^\circ\text{C}$ ) не оказывало существенного влияния на время прохождения процесса.



В результате анализа большого числа экспериментальных данных был сделан вывод, что одним из ключевых факторов, вызывающих переход подобного рода, является наличие в молекуле *ароматического фрагмента*. Так, при замене в исходном соединении фенила на циклогексил вышеуказанный переход не осуществлялся ни в блоке, ни в растворе, ни при нагревании.

Исходя из всего вышесказанного, предлагается следующая схема механизма дисмутации диалкиламидоарилфосфитов. Находясь в растворе, две молекулы под действием сил притяжения сближаются ароматическими фрагментами, и некоторое время удерживаются за счет стэкинг-взаимодействия, которое лучше всего возникает у монозамещенных фенолов [1]. При сближении ароматических частей неизбежно происходит и сближение фосфорных узлов, т.е. фрагментов  $-\text{P}(\text{NEt}_2)_2$  (положение I):



Два таких фрагмента в определенный момент времени могут расположиться в одной плоскости, что создает предпосылки для синхронного перераспределения электронной плотности с завязыванием новых связей и образованием конечных продуктов (положение II). Следует отметить, что стэкинг–взаимодействие играет определяющую роль в первичном сближении молекул. Также одна из ключевых ролей в этом процессе принадлежит растворителю. Он способен усиливать (метиленхлорид) или ослаблять (бензол, эфир) стэкинг–взаимодействие за счет эффектов сольватации и поляризации. Однако в образующемся диариламидофосфите, из-за завязывания новых связей и изменения валентных углов, стэкинг–взаимодействие ослабевает вследствие своей малой энергии (0 – 50 кДж/моль) [1], и ароматические ядра расходятся (положение III).

Кроме того, как важный фактор процесса можно рассматривать образования ассоциата, для которого необходимо достигнуть оптимального распределения молекул вещества между молекулами растворителя. Таким образом, увеличение концентрации исходного диамидоэфира, понижает возможность полной сольватации. И, наоборот, понижение концентрации сильно увеличивало расстояние между молекулами, что не приводило к образованию сольватов.

С этой точки зрения становится понятным и тот факт, что дисмутация *para*-замещенных фенолов обычно затруднена, а присутствие в молекулах ароматической амидной компоненты изменяет путь процесса. Очевидно, здесь оказывали влияние не только эффекты сопряжения, но и стерические факторы.

Из экспериментальных данных следует, что тетраэтилдиамидофенилфосфит является менее стабильной молекулой, чем дифенилдиэтиламидофенилфосфит. Это было подтверждено данными расчетов термодинамических функций состояния полуэмпирическим методом RM1 [94] для представителей ряда диамидоэфиров (**26**, **33**) и амидоэфиров (**26'**, **33'**), а также расчетов стерических энергий методом молекулярной механики MP6 [117, 118].

Согласно данным оценочных расчетов стандартных энтальпий образования  $\Delta_f H_{298}^\circ$  (кДж/моль) и стандартных энтропий  $S_{298}^\circ$  (Дж/моль·К) (без учета растворителя) для диамидоэфиров (**26**, **33**), амидоэфиров (**26'**, **33'**) и полных амидов (**5**), первые являются наименее энергетически выгодными системами (Таблица 1.10).

Так как реакция проводилась при комнатной температуре и стандартном давлении, то для оценки термодинамической возможности протекания процесса было использовано стандартное уравнение Гиббса–Гельмгольца

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298}^\circ &= \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ = \\ &= (\sum v_j \Delta_f H_{298}^\circ (\text{прод}) - \sum v_i \Delta_f H_{298}^\circ (\text{исх})) - 298 \cdot (\sum v_j S_{298}^\circ (\text{прод}) - \sum v_i S_{298}^\circ (\text{исх})) \end{aligned}$$

исходя из которого были рассчитаны стандартные энергии Гиббса  $\Delta_r G_{298}^\circ$  дисмутации диамидоэфиров фосфористой кислоты на примере производных (**26**) с фенильным заместителем (Таблица 1.10) и производных (**33**) с  $\beta$ -нафтильным заместителем (Таблица 1.11) в качестве эфирной компоненты.

Уже на основании величин  $\Delta_f H_{298}^\circ$  можно видеть, что энтальпии образования диамидоэфиров (**26**) с фенильным радикалом у атома фосфора, в большинстве случаев выше, чем у соответствующих амидоэфиров (**26'**) (Таблица 1.10). Несколько другая картина имеет место у диамидоэфиров (**33**) и соответствующих им амидоэфиров (**33'**) на основе  $\beta$ -нафтола (Таблица 1.11) – теплоты образования выше у последних.

Значения стандартных термодинамических функций состояния для  
 диамидоэфиров (**26**), амидодиефиров (**26'**) и полных амидов (**5**), рассчитанные методом  
 RM1 (без учета растворителя)

$-\text{NR}_2$	$-\text{NMe}_2$	$-\text{NEt}_2$	$-\text{NiPr}_2$	$-\text{NBu}_2$			$-\text{N(Me)Ph}$
Параметр	Ar = Ph, диамидоэфир ( <b>26 а-ж</b> )						
$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	-195,72	-259,43	-274,47	-402,17	-272,91	-469,25	57,19
$S_{298}^\circ$ , Дж/моль·К	483,20	546,02	680,26	645,86	506,08	452,64	625,46
	Ar = Ph, амидодиефир ( <b>26' а-ж</b> )						
$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	-253,32	-291,14	-278,62	-348,60	-284,89	-400,21	-108,59
$S_{298}^\circ$ , Дж/моль·К	467,03	513,59	515,64	527,23	493,58	589,34	499,14
	Полные амиды ( <b>5 а-ж</b> )						
$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	-163,00	-232,69	-252,10	-429,58	-253,19	-555,91	342,99
$S_{298}^\circ$ , Дж/моль·К	508,6	579,55	689,12	676,29	492,11	446,74	553,84
$\Delta_r G_{298}^\circ$ , кДж	-27,63	-5,31	64,64	52,44	1,48	-56,59	179,0

Согласно расчетам, для случаев превращения диамидоэфиров (**26 а,б,е**) в амидодиефир (**26' а,б,е**)  $\Delta_r H_{298}^\circ < 0$  и  $\Delta_r S_{298}^\circ > 0$ , т.е. для этих производных процесс термодинамически возможен, что было подтверждено экспериментально. В случае дисмутации производных (**26 в-д, ж**) до (**26' в-д, ж**)  $\Delta_r H_{298}^\circ > 0$  и  $\Delta_r S_{298}^\circ < 0$ , т.е. процесс термодинамически невозможен. В этом случае расчет также согласуется с результатами эксперимента – производные с изопропильными (**в**) и бутильными (**г**) радикалами у атома азота не дисмутируют (за редким исключением: (**26 в**) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  за 160 сут, что можно объяснить эффектом влияния растворителя). Так же, как показано выше, производные (**26 ж**) подвергаются дисмутации по другому механизму и для них рассчитанный путь яв-

ляется термодинамически не выгодным. Интересным исключением являются производные (**26 д**) с пиперидильными заместителями у атома фосфора. Для данных систем имеет место равенство энтальпийного и энтропийного факторов, т.е. система близка к состоянию термодинамического равновесия и очевидно, что растворитель является тем фактором, который способен сдвинуть это положение. Действительно, согласно экспериментальным данным (Таблица 1.8), такой процесс протекает в полярных растворителях (ацетонитрил, 1,4-диоксан).

Для производных на основе  $\beta$ -нафтола показано, что теоретические расчеты термодинамических функций состояния также согласуются с практическими результатами (Таблица 1.11). Так, для случаев превращения диамидоэфиров (**33 а,б,е**) в амидодиэфиры (**33'а,б,е**), как и для аналогичных фенильных производных,  $\Delta_r H_{298}^\circ < 0$  и  $\Delta_r S_{298}^\circ > 0$ , т.е. данный процесс также термодинамически возможен, что было подтверждено экспериментально (Таблица 1.8). Диамидофосфиты с изопропильными радикалами у атома азота (**33 в**) не дисмутируют ( $\Delta_r G_{298}^\circ > 0$ ), а для пиперидильных производных (**33 д**) также отмечалось равенство энтальпийного и энтропийного факторов, однако процесс все-таки осуществляется, но только в метиленхлориде и бензоле. Последний факт можно также отнести к ориентационному соответствию и поляризирующей способности растворителя.

В целом, расчет термодинамических функций состояния, проведенный для некоторых производных (**26, 26', 33, 33'**) с учетом влияния растворителя (метиленхлорид, бензол, гексан) показал, что существенного изменения в последующем рассчитанных  $\Delta_r H_{298}^\circ$  и  $\Delta_r S_{298}^\circ$  не наблюдается ( $\Delta_{\max} \approx 20$  кДж/моль для  $\Delta_r H_{298}^\circ$  и  $\Delta_{\max} \approx 50$  Дж/моль·К для  $\Delta_r S_{298}^\circ$ ). Например, для (**33 д**) в случае бензола имело место занижение величин  $\Delta_r H_{298}^\circ$  до таких значений, что в результате расчетов  $\Delta_r G_{298}^\circ$  был незначительно, но

меньше 0. В случае гексана имело место завышение величин  $\Delta_r H_{298}^\circ$ , и, как следствие, расчеты всегда приводили к положительным значениям  $\Delta_r G_{298}^\circ$ . Все вышеуказанные теоретические расчеты согласовывались с результатами проведенных экспериментов.

Таблица 1.11.

Значения стандартных термодинамических функций состояния для диамидоэфиров (**33**) и амидодиефиров (**33'**), рассчитанные методом RM1

(без учета растворителя)

$-NR_2$	$-NMe_2$	$-NEt_2$	$-NtPr_2$		
Параметр	Ar = $\beta$ -naf, диамидоэферы ( <b>33 а-ж</b> )				
$\Delta_r H_{298}^\circ$ , кДж/моль	-127,43	-186,07	-206,18	-199,93	-403,28
$S_{298}^\circ$ , Дж/моль·К	538,17	633,94	714,75	618,66	552,12
	Ar = $\beta$ -naf, амидодиеферы ( <b>33' а-ж</b> )				
$\Delta_r H_{298}^\circ$ , кДж/моль	-127,39	-155,69	-120,47	-166,29	-275,85
$S_{298}^\circ$ , Дж/моль·К	642,93	678,11	661,02	665,73	691,41
$\Delta_r G_{298}^\circ$ , кДж	-57,94	-1,27	63,43	4,08	-15,09

Расчеты стерических энергий (энергий остов–остовного взаимодействия или энергий взаимодействия валентно не связанных атомов) методом MP6 показали аналогичные результаты, что и расчеты термодинамических функций состояния (Таблицы 1.10 и 1.11). Стерическая энергия диамидофосфитов (**26 б – 33 б, 26 а-ж**) была больше, нежели для соответствующих амидодиефиров (**26'б - 33'б, 26' а-ж**) (Таблица 1.12) и разница ( $\Delta E_{стер}$ ) между энергиями диамидоэфиров и амидодиефиров была больше для производных, содержащих нафталиновые фрагменты.

Обобщая полученные результаты, можно отметить, что дисмутация арилендиамидоэфиров фосфористой кислоты является сложным многокомпонентным процессом,

который зависит от структурных и электронных параметров заместителей у атома фосфора, полярности и поляризующей способности растворителей, а также концентрационных факторов.

Таблица 1.12.

Результаты расчета стерических энергий  $E_{стер}$  (кДж) для производных (**26 б** – **33 б**, **26'б** - **33'б**, **26 а-ж**, **26' а-ж**) методом МР6 (без растворителя).

№	$E_{стер}$	№	$E_{стер}$	№	$E_{стер}$	№	$E_{стер}$
<b>26 б</b>	14,0	<b>26'б</b>	4,1	<b>26 а</b>	6,9	<b>26'а</b>	0,4
<b>27 б</b>	14,6	<b>27'б</b>	11,1	<b>26 б</b>	13,4	<b>26'б</b>	10,3
<b>28 б</b>	18,9	<b>28'б</b>	15,3	<b>26 в</b>	26,8	<b>26'в</b>	31,9
<b>29 б</b>	14,4	<b>29'б</b>	10,6	<b>26 г</b>	16,4	<b>26'г</b>	25,8
<b>30 б</b>	20,6	<b>30'б</b>	5,9	<b>26 д</b>	21,1	<b>26'д</b>	18,5
<b>31 б</b>	18,0	<b>31'б</b>	7,4	<b>26 е</b>	11,5	<b>26'е</b>	5,4
<b>32 б</b>	16,0	<b>32'б</b>	-6,8	<b>26 ж</b>	3,9	<b>26'ж</b>	8,6
<b>33 б</b>	11,3	<b>33'б</b>	-6,4				

#### 1.2.4.2. Дисмутация фосфорилированных бисфенолов

Изучив дисмутация простейших диамидоэфиров фосфористой кислоты в растворе и рассмотрев основные ее закономерности, исследовательское поле было расширено до изучение дисмутации на бисдиамидофосфитах двухосновных фенолов, не содержащих конденсированных ароматических колец. В качестве ароматической компоненты в данном случае были выбраны резорцин (**34**), как мооядерный аналог 1,3-дигидроксиафталина, гидрохинон (**35**), имеющий гидроксигруппы в *para*-положении, 4,4'-дигидроксибифенил (**36**), ароматические ядра которого связаны  $\sigma$ -связью, [4-(гидроксиметил)фенил]метанол (**37**), содержащий два метиленовых звена и фактически

не являющийся ароматическим спиртом<sup>2</sup>, и 2,2-ди(*n*-гидроксифенил)пропан (ДИАН) (38), имеющий мостиковый атом углерода между ароматическими ядрами.

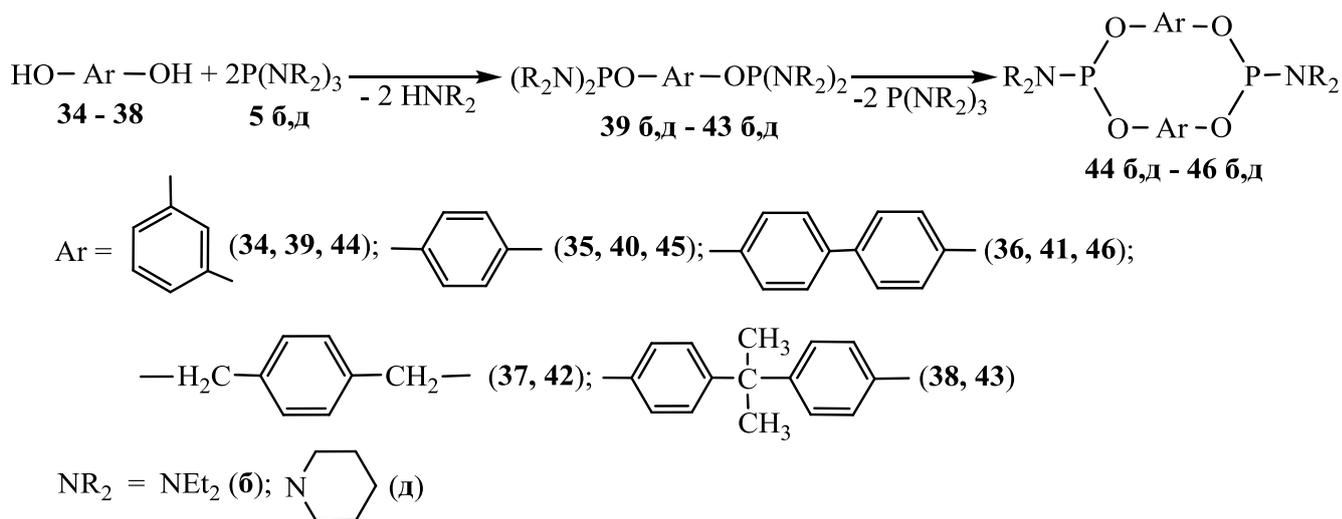
Для получения соответствующих бисфосфитов в качестве фосфорилирующих агентов были выбраны ГЭТА (5 б), как наиболее удобный в работе и имеющий оптимальное время фосфорилирования, и ТПФ (5 д), для сравнительного влияния на дисмутацию алифатических и гетероциклических заместителей у атома фосфора, а также для подтверждения концепции поляризующего влияния растворителей.

Бисфосфорилирование вышеуказанных диолов осуществлялось в различных органических растворителях, таких как ацетонитрил, метиленхлорид, 1,4-диоксан и диэтиловый эфир при соотношении реагентов 1 : 2. Образующиеся на первом этапе бисфосфорилированные продукты (39 – 43) использовали без выделения. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ЯМР <sup>31</sup>P. По исчезновении сигнала от полного амида (5 б,д) (см. таблицу 1.3) и накоплению сигнала от диамидоэфира фосфористой кислоты в области 128 – 132 м.д. судили о прохождении процесса. В указанных выше растворителях растворимы как исходные вещества (39 – 41), так и конечные продукты реакции (44 – 46).

При стоянии реакционной массы в спектре ЯМР <sup>31</sup>P в случаях (39 – 41) наблюдали исчезновение сигналов в области 128 – 132 м.д. и накопление сигналов, характерных для моноамидоэфира фосфористой кислоты с δ<sub>p</sub> в области 135 – 140 м.д., а также сигнала полных амидов фосфористой кислоты в области 115 – 118 м.д. Исходя из результатов предыдущих исследований, процесс можно описать следующей схемой:

---

<sup>2</sup> Подробнее о фосфорилировании [4-(гидроксиметил)фенил]метанола (37) рассказано в разделе 2.2.2.



В большинстве случаев с производными (39 – 41) дисмутация начиналась еще тогда, когда бисфосфорилирование не проходило до конца. Это может свидетельствовать о том, что процесс образования циклоамидофосфитов (44 - 46) может являться более энергетически выгодным, нежели само бисфосфорилирование, и дисмутация является некоторым образом конкурирующим процессом самого фосфорилирования [116, 119].

В случаях с производными (42, 43) дисмутации не наблюдалось ни в одном из растворителей. Подробно о причинах такого поведения будет сказано ниже.

*Растворитель*, как и в случае простейших диамидоэфиров фосфористой кислоты, оказывал приоритетное влияние на время дисмутации. Наименьшее время перехода бисфосфорилированных систем (39 – 41) в циклофосфиты (44 – 46) наблюдалось в метиленхлориде, а наибольшее – в 1,4-диоксане. Исключение составляли производные 4,4'-дигидроксифенила (41 б,д), для которых дисмутация в 1,4-диоксане проходила быстрее всего. Для производных гидрохинона в случае 1,4-диоксана дисмутация осуществлялась только на 30–45%, после чего устанавливалось состояние ЗР. Последнее также имело место при использовании диэтилового эфира практически во всех случаях. Повышение температуры (в случае 1,4-диоксана), введение катализатора (хлорида ди-

этиламмония) и увеличение концентрации реагентов в широких пределах не приводило к выходу систем из состояния ЗР. В указанных случаях в ходе реакции, скорее всего, происходило образование стабильных межмолекулярных ассоциатов бисфосфорилированных продуктов (**40**) и образующихся циклоамидофосфитов (**46**), что приводило системе к состоянию ЗР (особенно в случае диэтилового эфира). В Таблице 1.13 приведено время полной дисмутации соединений (**39 – 41**).

Таблица 1.13.

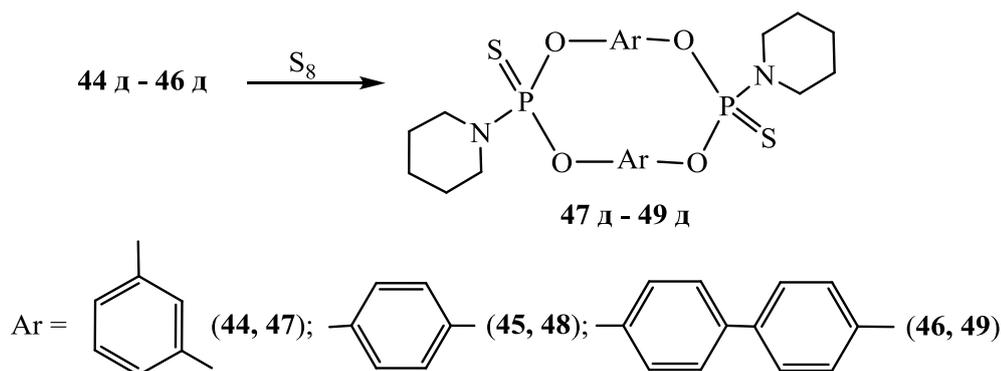
Время (сут) полной дисмутации для соединений (**39 – 41**) в различных растворителях

при  $T = 298 \text{ K}$

№	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,4-диоксан
<b>39 б</b>	25	32	50
<b>39 д</b>	61	78	ЗР
<b>40 б</b>	28	42	ЗР
<b>40 д</b>	96	56	ЗР
<b>41 б</b>	11	15	27
<b>41 д</b>	40	42	ЗР

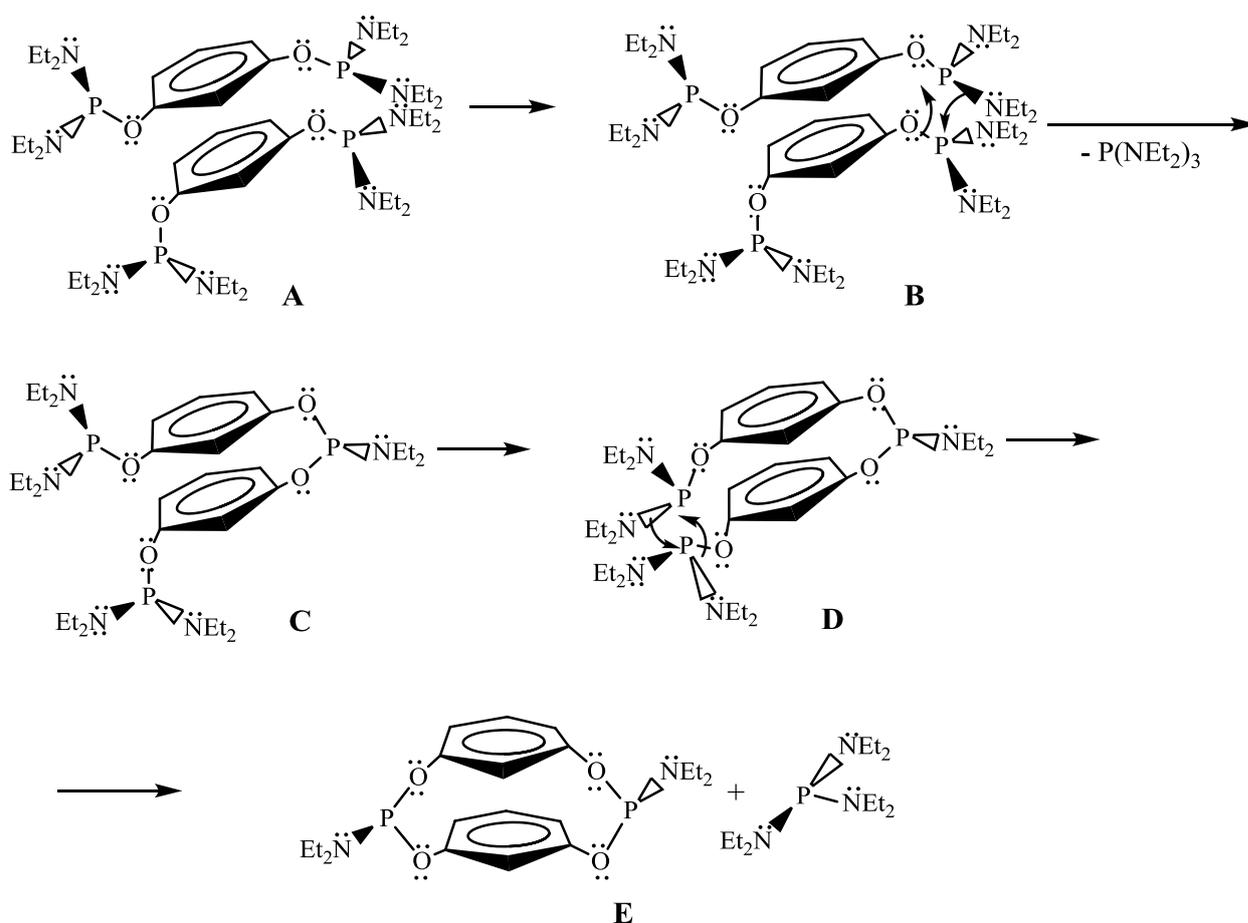
Ароматический радикал в данном случае, как видно из Таблицы 1.13, также оказывал влияние на время дисмутации. Так, независимо от заместителя у атома фосфора ароматические радикалы по уменьшению времени, затраченного на дисмутации их бисфосфорилированных производных, можно расположить в ряд: бифенил > резорцин > гидрохинон.

По своим физико-химическим характеристикам продукты (**44 б – 46 б**) полностью соответствовали описанным ранее в литературе [47, 49, 120]. Для соединений (**44 д – 46 д**) была проведена полная идентификация после сульфуризации реакционной массы:



Циклические системы были выделены методом колоночной хроматографии и охарактеризованы в виде циклотионфосфатов (**47 – 49**). Необходимо отметить, что производное на основе гидрохинона (**48**) подвергалось на колонке сильной деструкции, что связано с большой напряженностью циклической системы (степень деструкции составляла  $\sim 50\%$ ). Физико-химические же характеристики цикло[бис(*m*-фенилендипиперидилтионфосфата)] (**47 д**) полностью совпадали с полученными ранее [53].

Исходя из полученных результатов, можно предположить многоступенчатость описанного процесса, т.е. последовательную перегруппировку двух фосфорных центров. Находясь в растворе, две молекулы под действием сил притяжения, как и в случае с простейшими диамидоэфирами фосфористой кислоты (**26 – 33**), сближались ароматическими фрагментами, и некоторое время удерживались за счет стэкинг-взаимодействия, образуя молекулярный ассоциат (**A**). Влияние согласованной ориентации, наличие единой сопряженной системы и сольватирующее влияние растворителя также должно было оказывать влияние на сближение взаимодействующих молекул. Далее протекала дисмутация одного из фосфорных фрагментов по описанному ранее механизму (**B**). При этом в раствор переходит первая молекула полного амида фосфористой кислоты. В образующемся диариамидофосфите (**C**), из-за образования новых связей и изменения валентных углов, стэкинг-взаимодействие ослабевает:

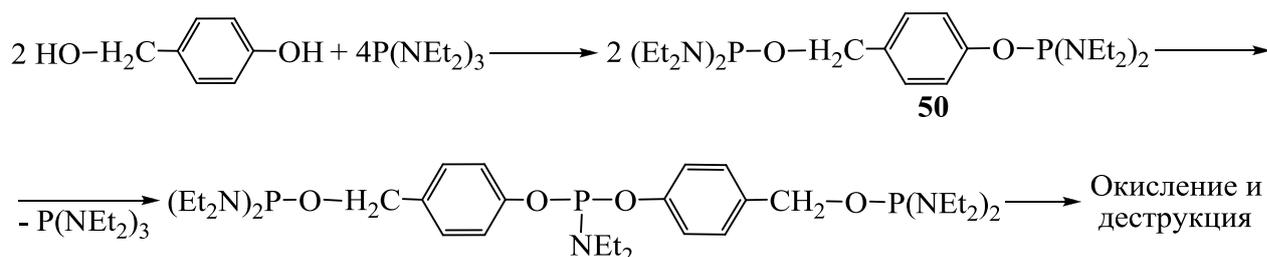


Затем в растворе происходит сближение оставшихся фосфоамидных функций и процесс завершается образованием циклической системы **Е** и второй молекулы триамидофосфита. Как видно из схемы, в определенный момент времени возможно существование системы с одним моноамидным и двумя диамидными фосфорными узлами (**С**). Тогда при стабилизации реакции путем введение в реакционную массу серы на каком-либо этапе, теоретически возможно выделить ациклический продукт промежуточной стадии. Тем не менее, при сульфуризации реакционной массы на любом этапе, при анализе ее методом ТСХ и разделении продуктов реакции методом колоночной хроматографии такого продукта не обнаружено. Методом ЯМР  $^1\text{H}$  четко доказано строение сульфуризованных начальных (**А**) и конечных (**Е**) соединений, выделенных из реакционной массы. Из этого можно сделать вывод, что скорость дисмутации такого ациклического продукта (**С**) намного превышает скорость дисмутации самой бисфосфорили-



Из рисунка видно, что соединения (42) имеет разрыв сопряжения между ароматической и фосфорной компонентой, а соединения (43) — разрыв сопряжения в самом ароматическом блоке. Помимо этого в последнем случае решающим может быть и стерический фактор.

Интересна дисмутация бисфосфорилированных производных, в молекулах которых совмещены фенильная и бензильная функции, например *n*-оксибензиловый спирт:



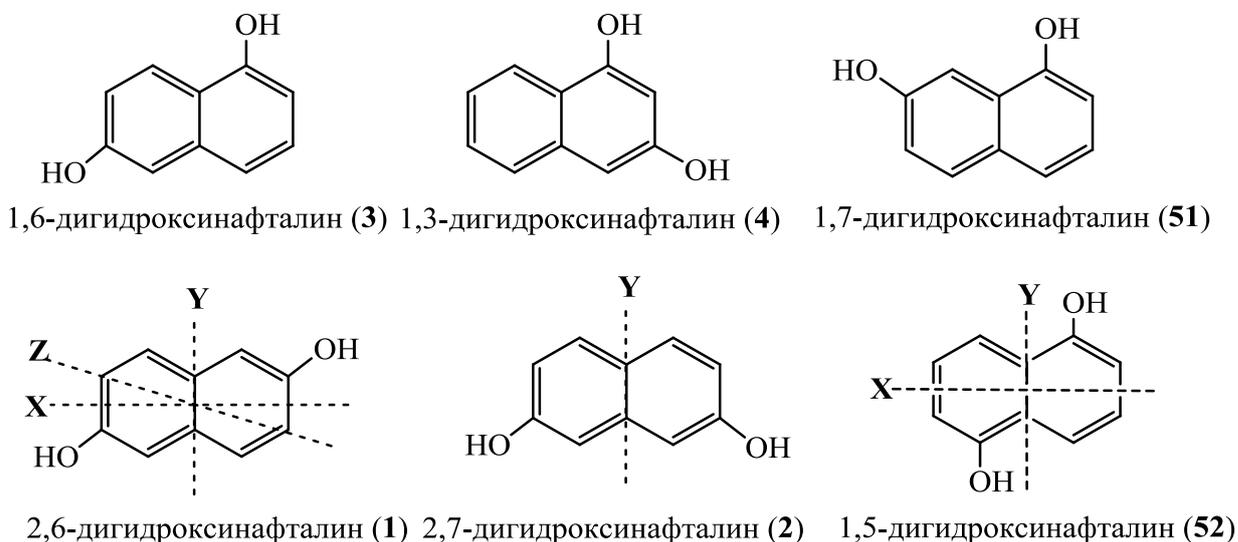
На первом этапе бисфосфорилирования в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  через 2 ч от начала реакции наблюдалось два синглетных сигнала с  $\delta_{\text{P}} = 118$  и  $132$  м.д., что соответствовало исходному ГЭТА и диамидоарилловому эфиру фосфористой кислоты соответственно. При этом бензильный фрагмент фосфорилировался значительно медленнее фенильного. Через 1 сут в реакционной массе присутствовали два сигнала с  $\delta_{\text{P}} = 132$  и  $134$  м.д., что соответствовало бисфосфорилированному *n*-оксибензиловому спирту (50), при этом сигнал с  $\delta_{\text{P}} = 118$  м.д. исчезал. Далее, при стоянии реакционной массы начал исчезать сигнал в области  $132$  м.д. и происходило накопление сигналов с  $\delta_{\text{P}} = 118$  и  $140$  м.д., что соответствовало полному амиду и моноамиду диариллового эфира фосфористой кислоты соответственно. Этот процесс завершился в течение 15 сут в ацетонитриле. Сигнал с  $\delta_{\text{P}} = 134$  м.д. также начал уменьшаться, при этом накапливались сигналы в области  $-2$  -  $-9$  м.д. По истечении месяца в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  реакционной массы оставался сигнал в области  $140$  м.д. и появлялся ряд сигналов в области  $1$  -  $-9$  м.д., что соответствует области пентавалентного фосфора. При этом выделить продукт реакции

не представлялось возможным даже после сульфуризации. Таким образом, можно сделать вывод, что дисмутация протекала по фенильным фрагментам, тогда как бензильные фрагменты дисмутации не подвергались [116, 119].

### 1.2.4.3. Дисмутация бисфосфорилированных дигидроксиафталинов

Последним этапом изучения дисмутации являлось рассмотрение этого процесса для бисфосфорилированных дигидроксиафталинов, используя основные выводы и результаты дисмутации простейших диамидомоноэфиров и бисфосфорилированных бисфенолов.

Для дальнейшего изучения и подтверждения теоретических рассуждений о влиянии на процесс дисмутации ароматической компоненты, в дисмутации вводили бисфосфорилированные нафтодиолы с различным положением заместителей в кольце. Три из них (1,7-, 1,6- и 1,3-дигидроксиафталины) являются несимметричными системами, а три (1,5-, 2,6- и 2,7-дигидроксиафталины) – симметричны по различным осям.

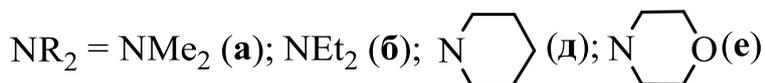
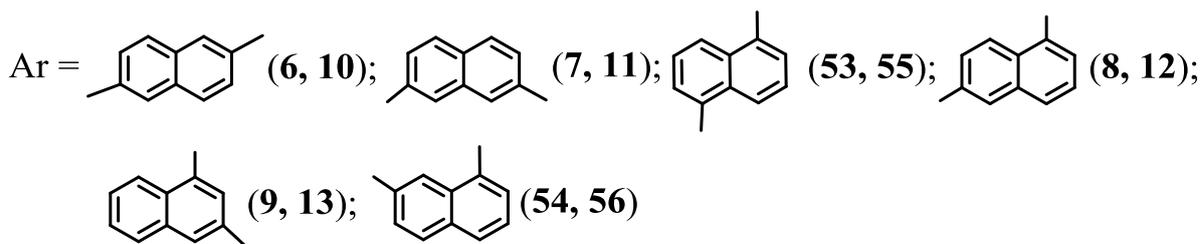
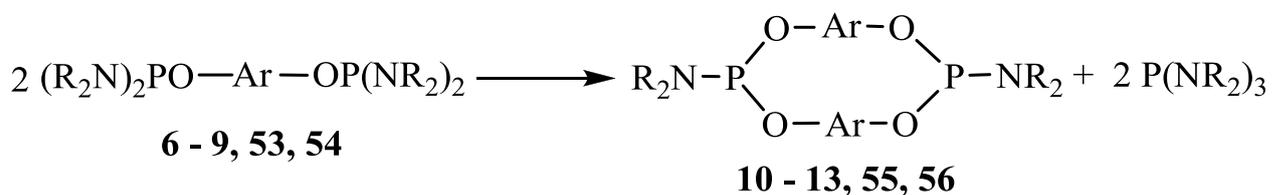


Наличие конденсированного ароматического блока создает хорошие предпосылки для сближения молекул в растворе за счет сил стэкинг-взаимодействия, а, следовательно, уменьшения времени дисмутации.

Бисфосфорилированные 1,7- и 1,5-дигидроксинафталины уже были получены ранее и подробно описаны в литературе [71–73, 122], поэтому вводились в дисмутацию без дополнительной идентификации.

При стоянии в растворах соединения (**6 – 9, 53, 54**) начинали вступать в самопроизвольную циклизацию с выделением полного амида фосфористой кислоты (**5 а–е**). Исключение составляли производные с бутильными радикалами (**г**), которые, как показали предыдущие исследования, являлись стабильными в растворах как полярных, так и неполярных растворителей [116, 119].

Было показано, что в процессе реакции образуются циклобисамидофосфиты (**10 – 13, 55, 56**), строение и индивидуальность которых подтверждали методами ТСХ, спектроскопии ИК, ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , данными элементного анализа, а также определением молекулярной массы методом MALDI-TOF.



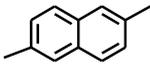
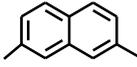
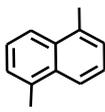
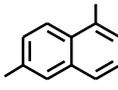
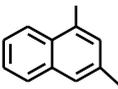
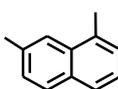
Все физико–химические характеристики циклобисамидофосфитов (**10 – 13**) полностью совпадали с таковыми полученными ранее по методам молекулярной сборки и прямого синтеза, а характеристики циклобисамидофосфитов (**55, 56**) – с описанными ранее в литературе [70–72].

Как и в случае с простейшими диамидоэфирами и бисфосфорилированными мольдерными двухосновными фенолами, *растворитель* являлся тем фактором, с помощью которого можно было регулировать время реакции и выход продуктов (Таблица 1.14).

Таблица 1.14

Время (сут) полной дисмутации соединений (**6 – 9, 53, 54**) в различных растворителях

при  $T = 298 \text{ K}$

№	Ar	-NR <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,4-диоксан	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Et <sub>2</sub> O
<b>6</b>		<b>а</b>	ЗР	37	124	ЗР	ЗР
		<b>б</b>	23	22	70	29	51
		<b>д</b>	30	55	ЗР	ЗР	ЗР
<b>7</b>		<b>а</b>	13	15	ЗР	ЗР	ЗР
		<b>б</b>	15	18	80	ЗР	48
		<b>д</b>	32	46	100	ЗР	ЗР
<b>53</b>		<b>а</b>	ЗР	ЗР	88	ЗР	ЗР
		<b>б</b>	25	40	63	ЗР	40
		<b>д</b>	ЗР	80	ЗР	120	ЗР
<b>8</b>		<b>а</b>	ЗР	13	ЗР	ЗР	ЗР
		<b>б</b>	12	120	51	87	45
		<b>д</b>	40	25	ЗР	ЗР	ЗР
<b>9</b>		<b>а</b>	ЗР	ЗР	ЗР	ЗР	ЗР
		<b>б</b>	16	30	130	30	70
		<b>д</b>	ЗР	13	20	27	ЗР
<b>54</b>		<b>а</b>	ЗР	20	68	ЗР	ЗР
		<b>б</b>	18	36	63	ЗР	40
		<b>д</b>	48	52	ЗР	92	ЗР

В ацетонитриле продукты дисмутации (**10 – 13, 55, 56**) были не растворимы и выпадали в осадок, тем не менее, даже при понижении концентрации исходного рас-

твору ввиду отделения осадков, дисмутация нафталиновых производных в ацетонитриле протекала достаточно быстро. В 1,4-диоксане процесс протекал медленнее всего, а в диэтиловом эфире и бензоле реакция до конца практически не доходила, а продукты подвергаются окислительным процессам и деструкции.

Зависимости времени дисмутации от природы амидофосфитного фрагмента в целом были аналогичны тем, что наблюдались в случаях диамидоэфиров (**26 - 33**): изопропильные (**в**) и бутильные (**г**) производные дисмутации не подвергались, а алифатические амидофосфиты дисмутировали быстрее гетероциклических. Тем не менее были отмечены и особенности. Так, особенностью дисмутации бис(тетраметилдиамидофосфитов) (**6 а – 9 а, 53 а, 54 а**) являлось то, что во всех растворителях, кроме метиленхлорида, при соотношении продуктов циклоамидофосфит – бисамидофосфит, 1 : 4 в системе устанавливалось состояние ЗР, как уже отмечалось ранее, неизменное в своем положении при повышении температуры, изменение концентрации реакционной массы и введении катализатора. Исключением являлся 2,7-бис(тетраметилдиамидофосфитокси)-нафталин (**7 а**), дисмутация которого во всех растворителях проходила до конца.

Наименьшее время дисмутации было отмечено для производных 2,7-дигидроксиафталина (**7**), а наибольшее – 1,5-дигидроксиафталина (**53**) независимо от активности фосфорного узла, т.е. природы уходящей группы. Основываясь на экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что производные дигидроксиафталинов, содержащие амидофосфитные группы в  $\beta$ -положениях, вступают в дисмутацию намного легче, чем производные, содержащие указанные группы в  $\alpha$ -положениях.

На рис. 1.18 представлены кривые зависимости содержания циклофосфита (**10 а – 12 а**) в растворе с течением времени.

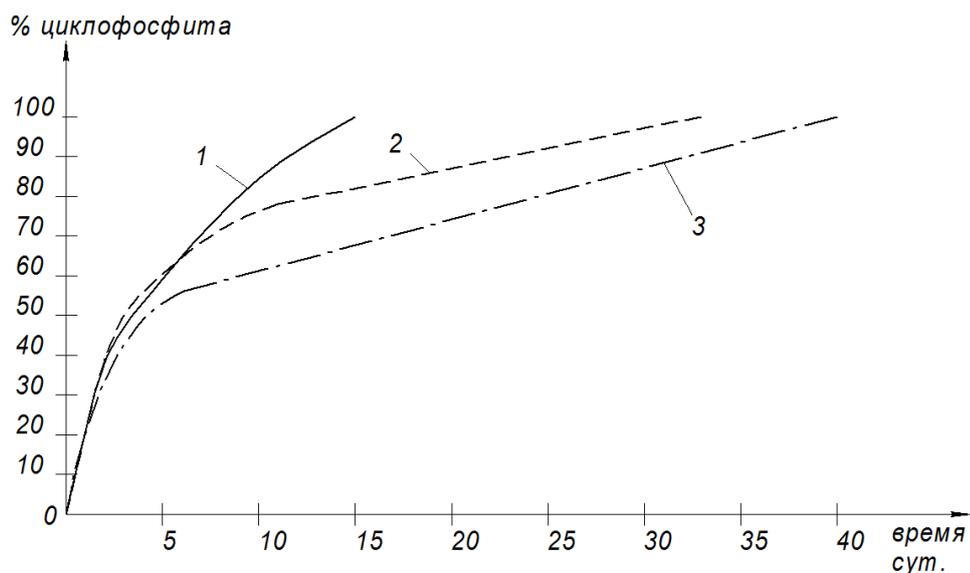


Рис. 1.18. Зависимость содержания циклофосфита (**10 а – 12 а**) в реакционной смеси от времени (растворитель  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{NR}_2 = \text{NMe}_2$ ). Ar = 2,7-дигидрокси-нафталин **7 а** (1); 1,6-дигидрокси-нафталин **8 а** (2); 2,6-дигидрокси-нафталин **6 а** (3)

*Наличие катализатора* (гидрохлорида вторичного амина) при проведении фосфорилирования ГЭТА диокси-нафталинов во всех растворителях приводило к уменьшению времени дисмутации в среднем в 1,5 раза. Так, например, в присутствии хлорида диэтиламмония 1,6-бис(тетраэтилдиамидофосфитокси)нафталин (**8 б**) полностью переходил в циклоамидофосфит (**12 б**) в ацетонитриле за 12 сут, то с обессоленным ГЭТА реакция протекала за 20 сут. Отклонения от общей картины наблюдались для 1,3-бис(тетраэтилдиамидофосфитокси)нафталина (**9 б**). В отсутствие соли реакция проходила только на 50%, после чего останавливалась, однако после добавления соли процесс протекал до конца.

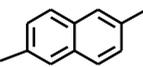
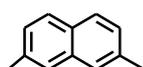
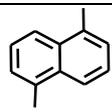
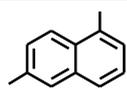
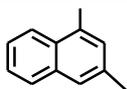
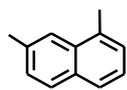
Как будет видно в дальнейшем, наибольший синтетический интерес для создания циклических структур представлял ГЭТА (**5 б**), поэтому для всех N-этильных ациклических (**6 б – 9 б, 53 б, 54 б**) и циклических (**10 б – 13 б, 55 б, 56 б**) производных на основе шести диокси-нафталинов методом RM1 были выполнены расчеты тер-

модинамических функций состояния (без учета растворителя). Способ расчета был аналогичен тому, что описан ранее в пункте 1.2.4.1, данные для триамидофосфитов приведены в Таблице 1.10. В случае расчета термодинамических функций для циклических структур были использованы наиболее стабильные конфигурации, определенные ранее [88, 89, 101].

Из приведенных в Таблице 1.15 данных видно, что дисмутация бисфосфорилированных дигидроксиафталинов (**6 б** – **9 б**, **53 б**, **54 б**) с образованием нафтофосфациклофанов (**10 б** – **13 б**, **55 б**, **56 б**) термодинамически невозможна ( $\Delta_r G_{298}^\circ > 0$ ).

Таблица 1.15.

Расчет термодинамических функций состояния для ациклических (**6 б** – **9 б**, **53 б**, **54 б**) и циклических (**10 б** – **13 б**, **55 б**, **56 б**) фосфорсодержащих производных дигидроксиафталинов, методом RM1 (без учета растворителя)

Ar	№	$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	$S_{298}^\circ$ , Дж/моль·К	$\Delta_r G_{298}^\circ$ , кДж
	<b>6 б</b>	-666,7	973,9	154,3
	<b>10 б</b>	-687,6	876,7	
	<b>7 б</b>	-681,4	992,2	169,2
	<b>11 б</b>	-715,5	867,8	
	<b>53 б</b>	-673,7	976,1	199,1
	<b>55 б</b>	-659,4	871,6	
	<b>8 б</b>	-685,6	997,3	157,7
	<b>12 б</b>	-688,6	856,9	
	<b>9 б</b>	-661,5	993,8	211,4
	<b>13 б</b>	-623,2	781,2	
	<b>54 б</b>	-668,5	985,5	220,3
	<b>56 б</b>	-693,8	876,2	

Тем не менее, на практике данный процесс протекает, и в некоторых случаях весьма интенсивно. Объяснение такому расхождению теоретических расчетов и результатов эксперимента может лежать в многофакторности описываемого процесса: роль растворителя, ориентационное соответствие, стэкинг–взаимодействие как в случае пространственного сближения исходных бисфосфорилированных систем, так и его влияние на конфигурацию образующегося нафтофосфациклофана и др. К сожалению, на сегодняшний день, все влияющие на дисмутацию бисфосфорилированных систем факторы в термодинамических расчетах учесть не представляется возможным.

Между тем, расчеты стерических энергий, выполненные методом МР6, показали аналогичные результаты, что и расчеты стерических энергий простейших диамидо- и моноамидофосфитов (Таблица 1.12). Стерическая энергия бисфосфорилированных систем (**6 б – 9 б, 53 б, 54 б**) была больше, нежели для соответствующих нафтофосфациклофанов (**10 б – 13 б, 55 б, 56 б**) (Таблица 1.16), т.е. разница ( $\Delta E_{\text{стер}} = E_{\text{стер } 1} - E_{\text{стер } 2}$ ) между энергиями была положительна.

Таблица 1.16.

Расчеты стерических энергий (кДж) для соединений (**6 б – 13 б, 53 б – 56 б**) методом

МР6 (без учета растворителя)

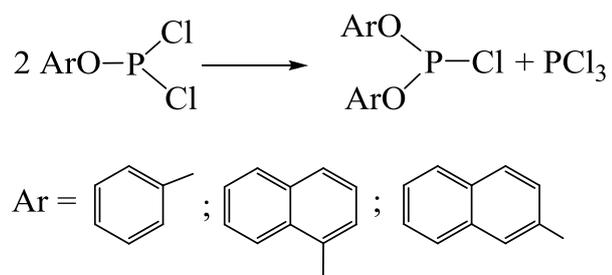
№	$E_{\text{стер } 1}$ , кДж	№	$E_{\text{стер } 2}$ , кДж	$\Delta E_{\text{стер}}$
<b>6 б</b>	26,4	<b>10 б</b>	19,5	6,9
<b>7 б</b>	26,4	<b>11 б</b>	19,7	6,7
<b>53 б</b>	45,3	<b>55 б</b>	32,1	13,2
<b>8 б</b>	30,3	<b>12 б</b>	24,8	5,5
<b>9 б</b>	30,2	<b>13 б</b>	26,6	3,6
<b>54 б</b>	30,8	<b>56 б</b>	17,8	13,0

В заключении можно констатировать, что дисмутация диамидофосфитов зависит от многих факторов, таких как природа ароматического фрагмента, заместитель у атома фосфора, растворитель и, как определяющий, наличие единой сопряженной системы в исходной молекуле. Экспериментально установлено, что производные конденсированных ароматических систем дисмутируют быстрее своих моноядерных аналогов. Помимо этого производные, содержащие амидные фрагменты с алифатическими заместителями у атома азота более легко подвергаются дисмутации, чем их гетероциклические аналоги. В метиленхлориде независимо от ароматической компоненты и заместителя у атома фосфора процесс протекает с наибольшей скоростью. Неполлярные 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 среднем в 1,5 раза. Расчеты показали, что амидодиэфиры циклического строения являются чрезвычайно устойчивыми системами в отличие от ациклических бис(диамидоарилфосфитов).

#### **1.2.4.4. Особые случаи дисмутации**

Некоторые вышеуказанные факторы, способствующие дисмутации (наличие ароматической компоненты и ее природа, устойчивость циклобисамидофосфитов и т.п.) имеют свое влияние на аналогичный процесс в структурах, потенциально к дисмутации не предрасположенных. Тем не менее, схожие процессы отмечены на фосфитах различного строения.

В частности, в пользу вывода о ключевой роли ароматического фрагмента в дисмутации говорит тот факт, что подобному процессу подвержены и дихлорангидриды ариловых эфиров фосфористой кислоты. В этом случае процесс можно представить уравнением:

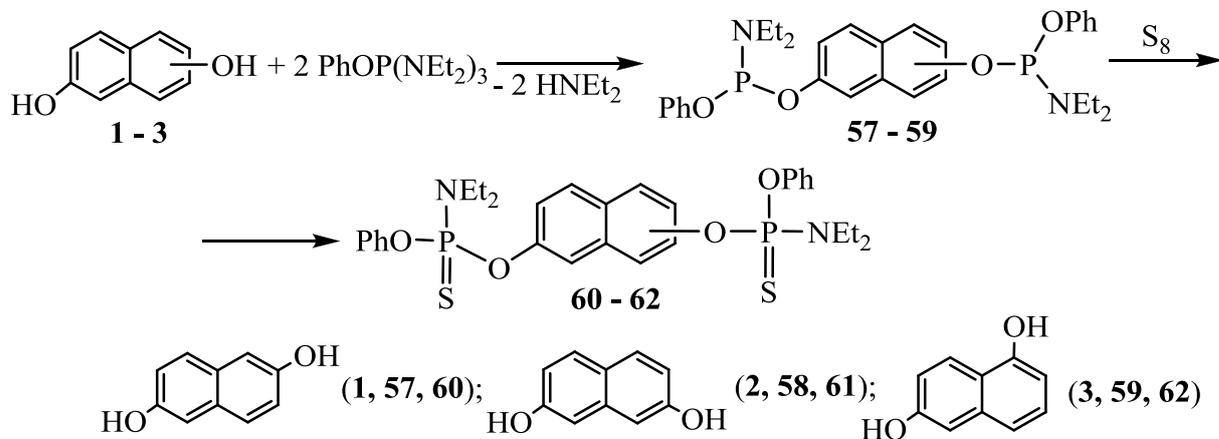


В приведенном примере прослеживалась такая же тенденция, что и с диамидофосфитами. По легкости ухода заместители располагаются в ряд: фенил > β-нафтил > α-нафтил. Наименьшее время отмечено в случае использования метиленхлорида в качестве растворителя, наибольшее – для 1,4-диоксана. Для α-нафтилового производного во всех растворителях наступает состояние ЗР. Время прохождения дисмутации для дихлорангидридов было сравнимо со временем аналогичного процесса для соответствующих диамидоэфиров фосфористой кислоты.

В подтверждение тех фактов, что, с одной стороны, образование нафтофосфациклофанов протекает достаточно легко и данные системы являются чрезвычайно устойчивыми, а с другой – важным является тот факт, что амидодиэфиры фосфористой кислоты есть достаточно устойчивые макроциклические системы, и при стоянии в растворах не подвергаются перегруппировкам, другими словами – являются конечной точкой дисмутации диамидоэфиров фосфористой кислоты. В связи с вышесказанным, был проведен эксперимент по устойчивости ациалических бис(диэфироамидов).

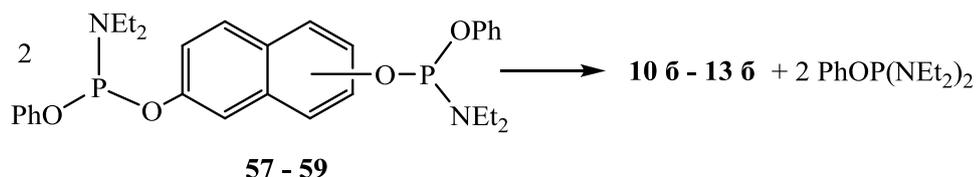
Первым этапом являлось фосфорилирование дигироксинафталинов (**1 – 3**) тетраэтилдиамидофенилфосфитом (**26 б**). Реакцию проводили в ацетонитриле или 1,4-диоксане при комнатной температуре и соотношении реагентов 1 : 2. Контроль за ходом процесса осуществляли методом спектроскопии ЯМР <sup>31</sup>P. В ходе реакции наблюдалось исчезновение сигнала от тетраэтилдиамидофенилфосфита в области 132 м.д. и

накоплении сигнала в области 142 м.д., соответствующей моноамидофосфитам (**57 – 59**).



С большей скоростью фосфорилирование протекало в ацетонитриле, нежели в диоксане. Для более полной идентификации полученных соединений фосфитные производные (**57 – 59**) были подвергнуты сульфуризации, которая осуществлялась при комнатной температуре в течение 3 сут. Тионамидофосфаты (**60 – 62**) были выделены методом колоночной хроматографии и представляли собой маслообразные соединения. Их индивидуальность и строение были охарактеризованы данными ТСХ и методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$ .

При рассмотрении устойчивости производных (**57 – 59**) было отмечено, что через месяц выдерживания в растворе ацетонитрила или 1,4-диоксана производных (**57 – 59**), помимо исходных соединений, было обнаружено заметное количество нафтофосфациклофанов (**10 б – 12 б**).



Наибольшее количество циклического производного (10% от общей массы) было обнаружено в случае производного **58** на основе 2,7-дигидроксиафталина, наименьшее (около 5%) в случае производного (**59**) на основе 1,6-дигидроксиафталина. Про-

цесс останавливался на указанных соотношениях ацикл (**10 б – 12 б**) : цикл (**57 – 59**). Описанный процесс вероятнее всего возможен ввиду более низкой энергии образования нафтофосфациклофанов (**10 б – 12 б**), как это было показано ранее. Это также подтверждает ключевую роль P–N связи в структуре нафтофосфациклофана и невозможность существования циклических триарилловых эфиров в силу отсутствия стабилизирующего влияния +M-эффекта. Данный вывод был экспериментально подтвержден на примере реакций по P–N связи (см. раздел 4.2.3).

### **1.3. Синтез и структурные особенности «неоднородных» нафтофосфациклофанов**

Задача данного этапа исследования заключалась в получении макроциклических систем, содержащих в своем составе различные нафтиленовые радикалы, соединённые амидофосфитными линкерами. Такие системы были названы «неоднородные» нафтофосфациклофаны, в отличие от «однородных» систем, описанных в параграфе 1.2.

#### **1.3.1. Синтез «неоднородных» нафтофосфациклофанов**

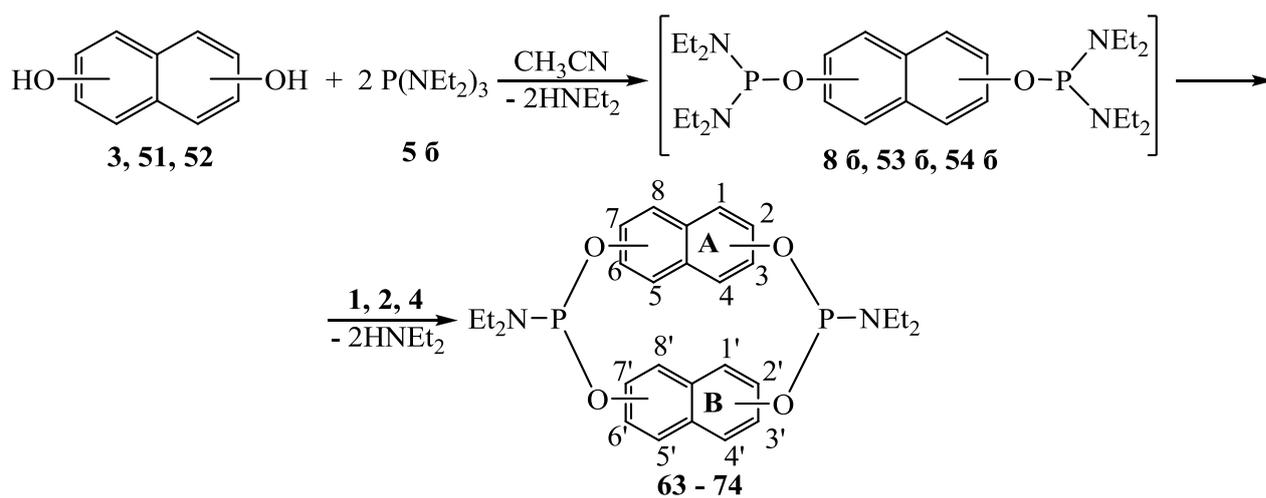
Анализируя литературные данные [71–75] можно сказать, что кристалличность вещества сильно зависит от положения ароматических фрагментов друг относительно друга. Помимо этого, важным моментом является развитие дизайна подобных систем и изучение их структурных и конформационных особенностей. В связи с этим была поставлена задача синтезировать циклобисамидофосфиты, молекулы которых содержат в своем составе два различных нафтиленовых радикала и два остатка амидофосфита.

Методом молекулярной сборки был синтезирован ряд «неоднородных» нафтофосфациклофанов на основе уже изученных в реакциях циклофосфорилирования дигидроксиафталинов, три из которых являются несимметричными (1,6-, 1,3- и 1,7-дигидроксиафталины) (**3, 4, 51**), а три симметричными по различным осям (2,6-, 2,7- и 1,5-дигидроксиафталины) (**1, 2, 52**).

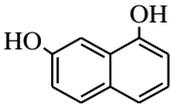
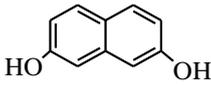
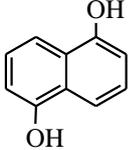
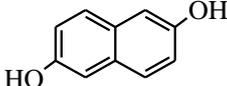
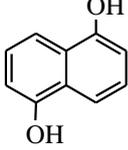
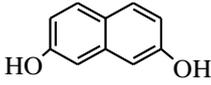
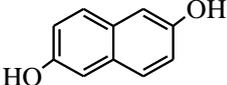
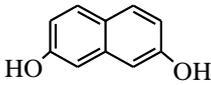
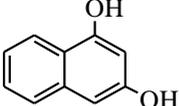
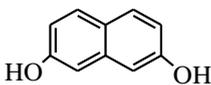
В качестве фосфорилирующего агента был выбран ГЭТА (**5 б**), так как в данном случае он имел оптимальное время фосфорилирования исходных нафтодиолов.

Метод синтеза включал две стадии и был аналогичен описанному ранее (см. раздел 1.2.1): получение бисфосфорилированных систем на основе первого нафтодиола и циклофосфорилирование полученным бисамидофосфитом второго нафтодиола. В качестве растворителя был выбран ацетонитрил, так как конечные продукты в нем практически нерастворимы, что облегчает их выделение и значительно увеличивает выход. В рассматриваемом случае ключевое значение имеет время полного бисфосфорилирования нафтодиолов **1 – 4** (см. Таблицу 1.2), **51** [71–73], **52** [48, 122]. Необходимость учета временного режима связана с участием бисфосфорилированных дигидроксиафталинов (**6 – 9**, **53**, **54**), являющихся лабильными соединениями, в дисмутации с образованием «однородных» циклических систем, которые могут загрязнять целевые продукты. В связи с вышесказанным, из двух нафтодиолов, образующих «неоднородную» структуру, бисфосфорилированию подвергался тот, которому на данный процесс требовалось большее время, т.е. 1,6- (**3**), 1,7- (**51**) или 1,5- (**52**) дигидроксиафталины со временем бисфосфорилирования ГЭТА в ацетонитриле 80, 30 и 30 мин соответственно. За указанное время дисмутации бисамидофосфитов (**8 б**, **53 б**, **54 б**) себя не проявляла.

На второй стадии молекулярной сборки в реакционную массу вводили нафтодиол с меньшим временем фосфорилирования: 2,6- (**1**), 2,7- (**2**) или 1,3- (**4**) дигидроксиафталин. Стадия завершалась за 48 ч при комнатной температуре, при этом образующиеся в результате реакции «неоднородные» фосфациклофаны (**63 - 74**) отделялись из раствора в виде масел [87, 123, 124].



№ «неоднородного» фосфациклофана	HO-Ar-OH (A)	HO-Ar'-OH (B)
<b>63</b>		
<b>64</b>		
<b>65</b>		
<b>66</b>		
<b>67</b>		
<b>68</b>		
<b>69</b>		

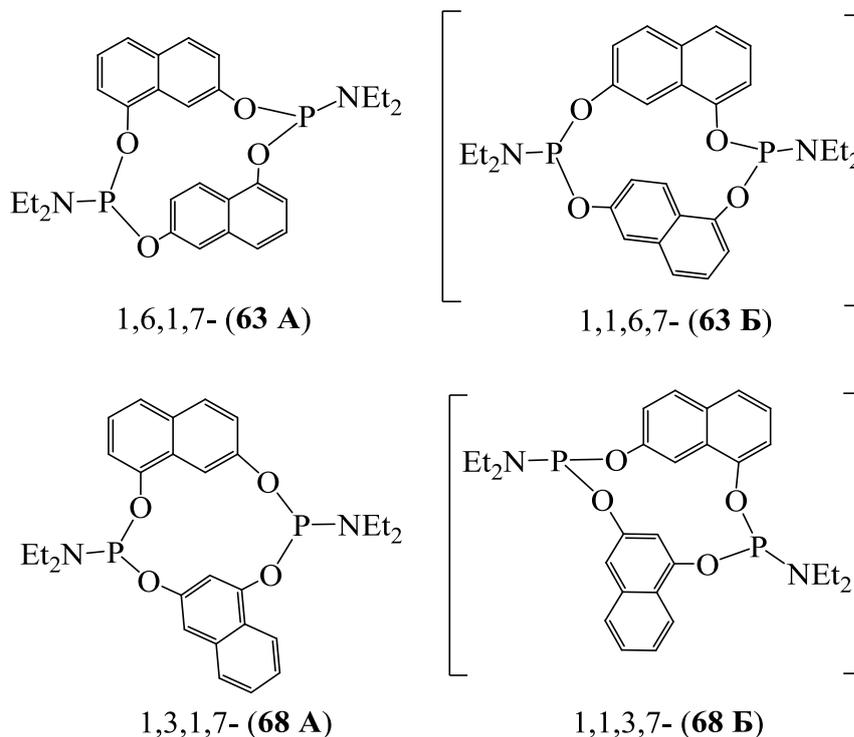
70		
71		
72		
73		
74		

После высушивания в вакууме «неоднородные» нафтофосфациклофаны (**63 – 74**) представляли собой легкоплавкие порошки (**63, 65, 66, 69, 71, 73, 74**), либо оставались маслообразными продуктами (**64, 67, 68, 70, 72**), хорошо растворимыми в метиленхлориде, хлороформе, бензоле, 1,4-диоксане и диэтиловом эфире. Их выходы составляли 65 – 75%. В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  соединений (**63 – 74**) наблюдались сигналы в области 140 м.д., что соответствует диэфироамам фосфористой кислоты с ароматическими заместителями.

### 1.3.2. Структурные особенности «неоднородных» нафтофосфациклофанов

При циклофосфорилировании с участием 1,7- и 1,6-дигидроксиафталинов (**63**), а также 1,7- и 1,3-дигидроксиафталинов (**68**), можно было ожидать образования двух структурных изомеров: с последовательным (1,6,1,7-изомер и 1,3,1,7-изомер) и попарным (1,1,6,7-изомер и 1,1,3,7-изомер) соединением нафтиленовых радикалов. В данном случае не рассматривается вариант сочленения 1,6- и 1,3-дигидроксиафталинов через

амидофосфитный линкер, т.к. синтезируемая циклическая система не способна к существованию из-за структурных особенностей исходных дигидроксинафталинов.



В результате молекулярной сборки, как и в случае с «однородными» системами на основе 1,6- и 1,3-дигидроксинафталинов, были выделены только структурные изомеры с последовательным соединением гидроксигрупп в цикле (**63 A**, **68 A**). Об этом свидетельствуют следующие факты. В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  соединений (**63**, **68**) наблюдался только один синглетный сигнал, так как в молекулах данного структурного изомера оба атома фосфора являлись эквивалентными ( $\alpha, \beta, \alpha, \beta$ -соединение через амидофосфитный фрагмент). Кроме того, в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  имелся один набор сигналов, а на хроматограммах – только одно пятно, что исключало наличие смеси изомеров. Напомним, что ранее при получении «однородного» нафтофосфоциклофана на основе 1,7-дигидроксинафталина (**50**) по той же методике [71–73], наблюдалось образование двух структурных изомеров (1,7,1,7- и 1,1,7,7-изомеры) с различными спектральными и физико-химическими параметрами.

Результаты конформационного поиска и последующих расчетов равновесной геометрии молекулы циклоамидофосфита (**63**) методом RM1 показали, что она может существовать в виде четырех устойчивых конформационных форм с  $\Delta E$  не более 10 – 12 кДж (рис. 1.19).

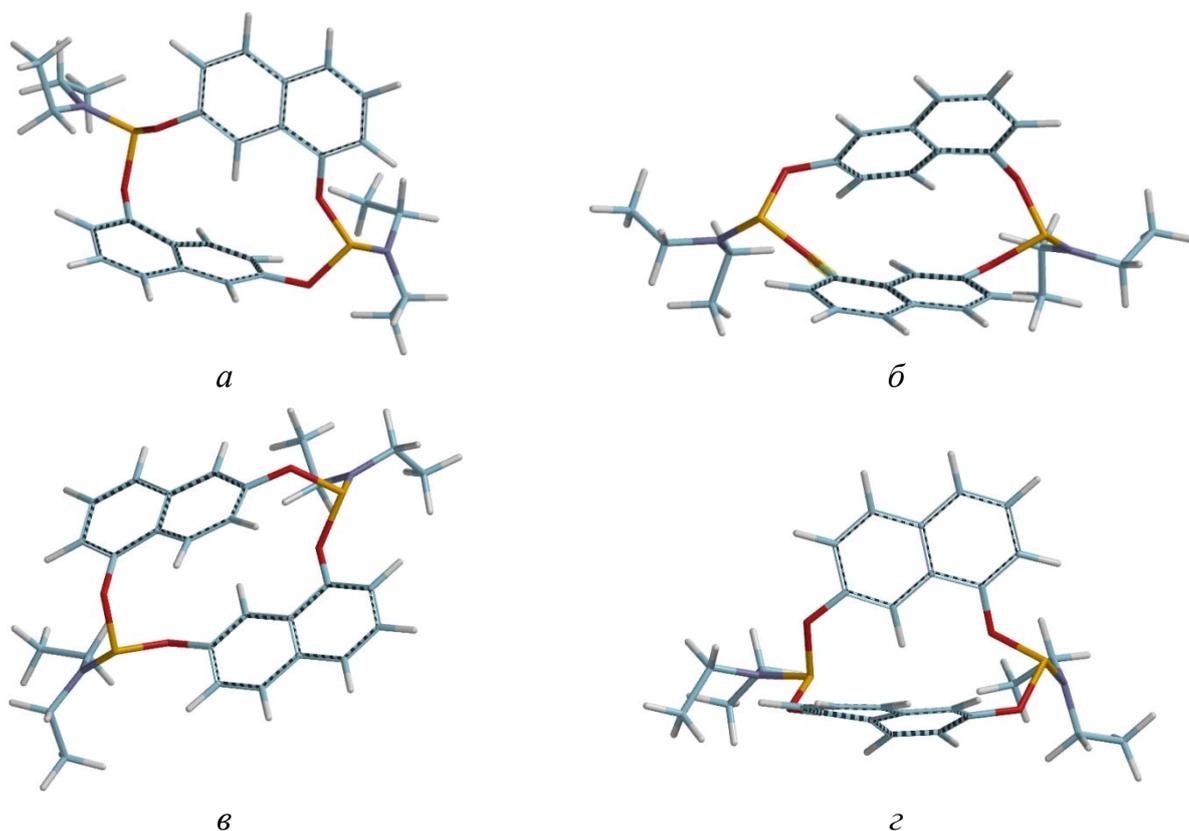


Рис. 1.19. Пространственное строение молекулы цикло[(1,6-нафтилен)-(1,7-нафтилен)-бис(диэтиламинофосфита)] (**63**) по результатам компьютерного моделирования

Особенностью групп соединений на основе 1,7- и 1,3-дигидроксинафталинов (**63**, **67 – 70**, **74**) являлось уширение сигналов всех групп протонов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ , что затрудняло подробный анализ последних. Замена растворителя, изменение температуры регистрации спектра и повторение эксперимента на спектрометре с рабочей частотой 600 МГц не приводило к разрешению сигналов. Вероятнее всего это было связано со структурой самих молекул, а точнее, с наличием частично заторможенных конформаций. Так, например, компьютерное моделирование показало, что нафтофосфацикло-

фан (**69**) имел более 20 близких по энергии конформеров, что, вероятно, и сказывалось на разрешении сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ . Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений (**63**, **67** – **70**, **74**) соответствовал указанным структурам [125].

Низкие температуры плавления (в подавляющем большинстве случаев производные являются маслообразными веществами) в совокупности с данными спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и теоретическими расчетами говорило о том, что «неоднородные» нафтофосфациклофаны на основе 1,3- и 1,7-дигидрокси-нафталинов являются чрезвычайно лабильными системами, образующими большое количество конформерных форм с приблизительно одинаковыми значениями энергий.

В случае нафтофосфациклофанов (**64**, **65**) было отмечено, что сигналы протонов ароматической части в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  не претерпевали сдвигов в сильные или слабые поля, что говорило о схожем расположении нафталиновых фрагментов друг относительно друга, как это отмечалось у их «однородных» аналогов (**10**, **12**, **55**).

«Неоднородный» нафтофосфациклофан (**64**) представляет собой маслообразную субстанцию, т.е. имеет место значительное понижение температуры плавления относительно его «однородных» изомеров ( $T_{\text{пл}}$  (цикло[1,5-бис(нафтилендиэтиламинофосфита)]) = 112 – 113 °С,  $T_{\text{пл}}$  (цикло[1,6-бис(нафтилендиэтиламинофосфита)]) = 99 – 101 °С). Тем не менее, температура плавления производного (**65**) была практически равна температуре плавления цикло[1,6-бис(нафтилендиэтиламинофосфита)] (**12**) (см. выше) и составляла 99–101 °С, что могло косвенно свидетельствовать о структурной «похожести» указанных производных.

Компьютерное моделирование показало, что молекулы «неоднородных» нафтофосфациклофанов (**64**, **65**) имеют всего по одному устойчивому конформеру с частичным перекрытием нафталиновых колец. В случае производного (**64**) имеет место

наложение нафталиновых фрагментов только на ~50% их площади (рис. 1.20, *a*), что сказывается на схожести физико-химических характеристиках производных (**12**, **55** и **64**). В случае производного (**65**) также имеет место схожесть устойчивой конфигурации с ее однородными аналогами (**10**, **12**). Среднее расстояние между ароматическими фрагментами в макроциклах (**64**, **65**) составляет порядка 3,41 – 3,53 Å.

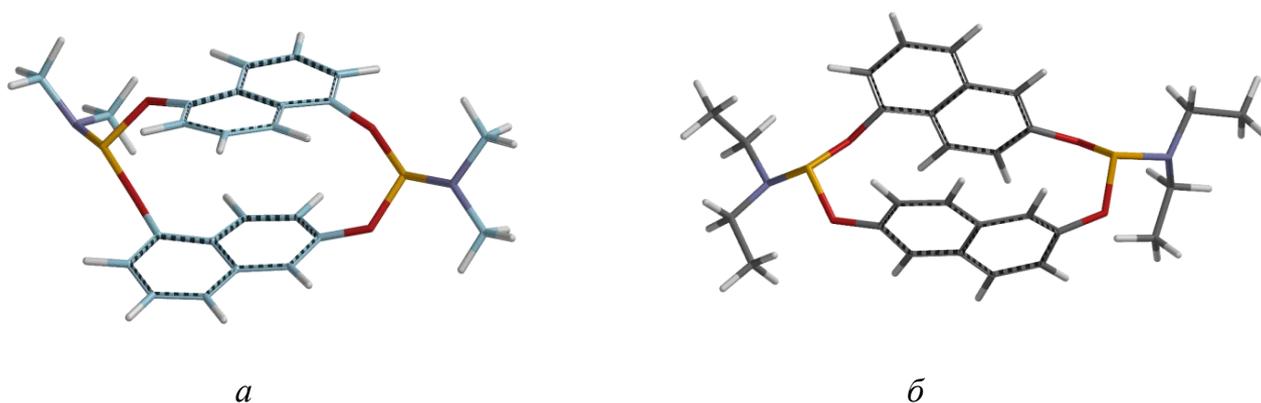


Рис. 1.20. Пространственное строение молекул цикло[(1,6-нафтилен)-(1,5-нафтилен)-бис(диэтиламинофосфита)] (**64**) (*a*) и цикло[(1,6-нафтилен)-(2,6-нафтилен)-бис(диэтиламинофосфита)] (**65**) (*б*) по результатам компьютерного моделирования

Немного другая картина наблюдается и для нафтофосфациклофана (**66**), содержащего в своей структуре остатки 1,6- и 2,7-дигидроксинафталина. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  наблюдается смещение сигналов от всех протонов остатка 1,6-дигидроксинафталина в область сильных полей ( $\Delta\delta_{\text{H}} \approx 0.1$  м.д.), тогда как сигналы протонов от остатка 2,7-дигидроксинафталина смещений не претерпевают. В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  (при  $T = 22$  °C) производного (**66**) наблюдался уширенный синглетный сигнал с  $\delta_{\text{P}} = 140.9$  м.д., который при нагревании (90 °C, 1,4-диоксан) превращается в узкий синглет. По результатам компьютерного моделирования следует, что для молекулы (**66**) возможно существование двух устойчивых низкоэнергетических конфигураций: с частичным перекрытием

нафталиновых фрагментов (аналогичных тем, что имели место у их «однородных» изомеров **11** и **12**) (рис. 1.21, *a*) и без перекрывания ароматических колец (рис. 1.21, *б*).

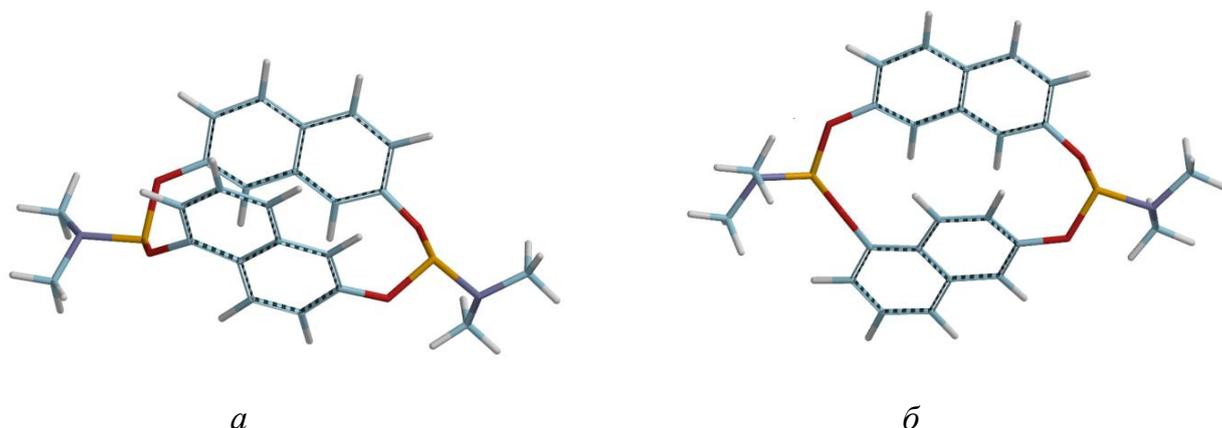


Рис. 1.21. Формы наиболее устойчивых конфигураций молекулы цикло[(1,6-нафтилен)-(2,7-нафтилен)-бис(диэтиламинофосфита) (**66**) по результатам компьютерного моделирования

В связи с тем, что существенной разницы в  $T_{пл}$  производного (**66**) и его «однородных» изомеров (**11**, **12**) практически нет ( $\Delta T \approx 10$  °С), а также наличие смещения сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  у фрагментов нафталиновой системы, говорит в пользу конфигурации с частичным перекрыванием ароматических фрагментов (рис. 1.21, *a*). В этом случае по данным компьютерного моделирования расстояние между нафталиновыми фрагментами составляют порядка 3,39 – 3,41 Å [125].

Анализируя физико-химические характеристики производного (**71**), следует отметить, что в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  у фрагмента 1,5-дигидрокси нафталина наблюдалось слабopольное смещение сигналов ароматической части. Максимальное смещение имели протоны третьего положения  $\text{H}_B$  ( $\Delta\delta = 0.42$  м.д.), минимальное – четвертого  $\text{H}_C$  ( $\Delta\delta = 0.04$  м.д.). Сигналы протонов фрагмента 2,6-дигидрокси нафталина оставались практически неизменными. Кроме этого, температура плавления нафтофосфациклофана (**71**) была гораздо ниже, чем у его «однородных» аналогов и составляла 72 – 73 °С ( $T_{пл}$  (**10**

**б**) = 204 – 205 °С,  $T_{пл}$  (цикло[1,5-бис(нафтилендиэтиламинофосфита)]) = 112 – 113 °С) [70, 116]. На основании литературных данных [99, 105], полученных физико-химических характеристиках, а также компьютерного моделирования (рис. 1.21 *а*), можно говорить о том, что в молекуле нафтофосфациклофана **71** ароматические фрагменты повернуты друг относительно друга и площадь их перекрывания составляет  $\approx$  75%.

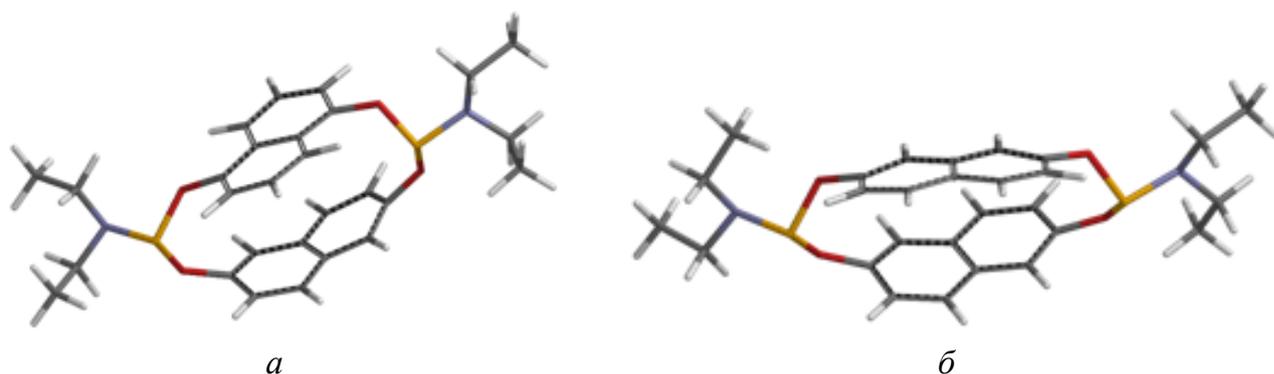


Рис. 1.22. Пространственное строение молекул цикло[(1,5-нафтилен)-(2,6-нафтилен)-бис(диэтиламинофосфита) (**71**) (*а*) и цикло[(2,6-нафтилен)-(2,7-нафтилен)-бис(диэтиламинофосфита) (**73**) (*б*) по результатам компьютерного моделирования

В следующем структурном изомере, содержащем остаток 2,6-дигидроксинафтлиина, нафтофосфациклофане (**73**), в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  имел место сильнопольный сдвиг ( $\Delta\delta = 0.21$  м.д.) протонов  $\text{H}_A$  ( $\text{H}^4$  и  $\text{H}^8$ ) фрагмента 2,7-дигидроксиинфталиина по сравнению с «однородным» аналогом (**11**). Для сигналов АВХ-системы 2,6-дигидроксинафталиина смещения не наблюдалось. Компьютерное моделирование показало, что в нафтофосфациклофане (**73**) нафталиновые кольца заслонены более, нежели в «однородной» структуре на основе 2,7-дигидроксинафталиина (рис. 1.22, *б* и 1.9 соответственно). Следовательно, указанные выше протоны фрагмента 2,7-

дигидроксинфталины имели сильное влияние второго ароматического кольца, что приводило к их смещению сигналов в область сильных полей [87].

Для последнего представителя «неоднородных» нафтофосфациклофанов (72) на основе 1,5- и 2,7-дигидроксинафталинов сигналы от всех групп протонов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  смещений не претерпевали. Сигналы были хорошо разрешены, что говорило о достаточно жесткой структуре макроцикла. Тем не менее, данное производное являлось маслообразным продуктом, тогда как  $T_{\text{пл}}$  его «однородных» изомеров практически равнялись и составляли порядка 114 °С.

«Неоднородные» фосфациклофаны при стоянии в растворе не подвергаются симметризации, т.е. образованию из двух смешанных двух «однородных» структур, что можно бы было ожидать, исходя из литературных данных [126].

Из расчетов видно, что создание «неоднородных» систем на основе 1,3-дигидроксинафталина (4) не целесообразно, так как значения энергий таких циклов, а также моделирование данных молекул показало крайне большую напряженность структуры нафтофосфациклофана, со значительным искажением нафталиновых фрагментов, что превращает их в малостабильные соединения.

Для большинства «неоднородных» нафтофосфациклофанов было проведено определение молекулярной массы методом ионизации лазерной десорбции MALDI-TOF. Было показано, что данные циклоамидофосфиты имели один пик с числовым значением 522.4, что полностью соответствовало рассчитанным значениям.

## ГЛАВА 2. НАФТОФОСФАЦИКЛОФАНЫ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРОКСИНАФТАЛИНОВ И РОДСТВЕННЫХ ИМ ДИОЛОВ

В данном разделе рассмотрено фосфорилирование производных динафтилметана с целью создания гетероциклических фосфорсодержащих соединений, а также на примере аминотилирования по Манниху представлена модификация гидроксилсодержащих нафталиновых производных (литературный обзор). Такое сочетание обозреваемых тем определяется последующим использованием как 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтилметана, так и аминотилированных производных гидроксинафталинов в процессах фосфорилирования с целью синтеза нафтофосфациклофанов с заданными свойствами.

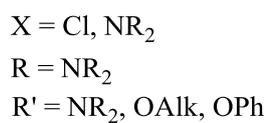
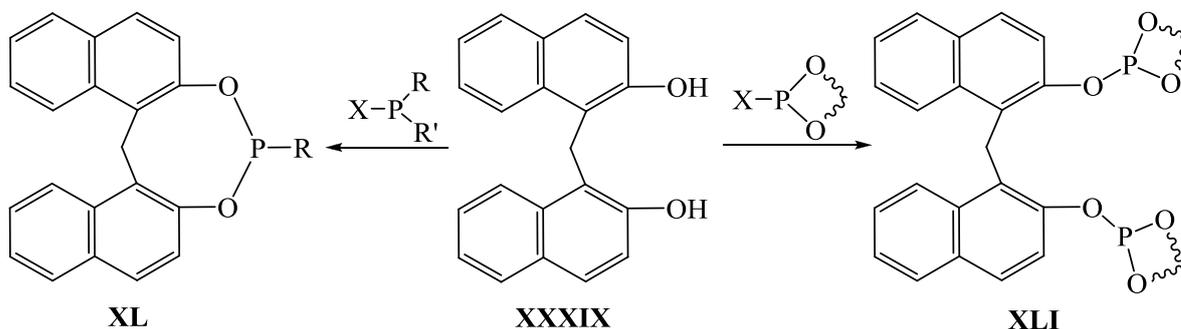
### 2.1. Химическая модификация гидроксилсодержащих конденсированных ароматических систем (литературный обзор)

Вторая часть литературного обзора, как уже было сказано выше, состоит из двух частей, первая из которых посвящена фосфорсодержащим производным 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтилметана и его аналогам, а вторая – основным синтетическим подходам к аминотилированию по Манниху гидроксинафталиновых систем.

#### 2.1.1. Фосфорилирование производных динафтилметана

В 80–90-х гг XX века было достаточно полно изучено фосфорилирование гидроксилсодержащих диарилметановых систем производными фосфористой кислоты ациклического строения (амидами, эфирами, хлорангидами) [127, 128]. Результатами реакций вышеуказанных фосфорсодержащих производных с 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтилметаном (XXXIX) являлись 1,3,2-диоксафосфаины (XL), выделяемые с большими выходами (~ 80 – 90%). В то же время, фосфорилирование 2,2'-дигидрокси-

1,1'-динафтилметана (**XXXIX**) хлорангидридами и амидами циклического строения приводило к бисфосфорилированным производным (**XLI**) [129, 130].



В последствие были также получены 1,3,2-диоксафосфацины (**XLII а,б**) на основе аналога 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтилметан – тиобис(2,2'-нафтола) [131, 132].

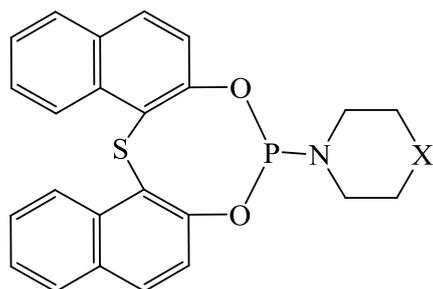
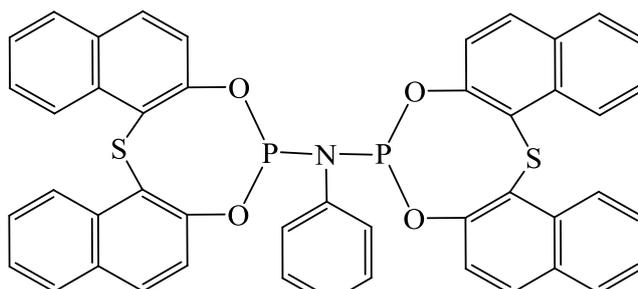
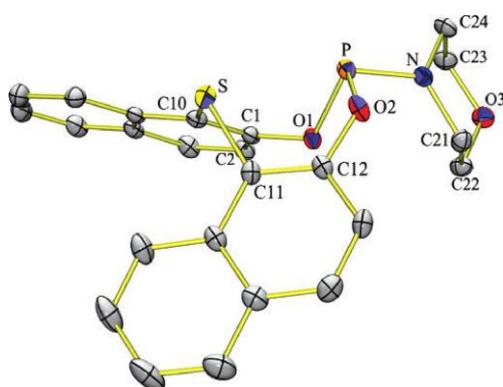
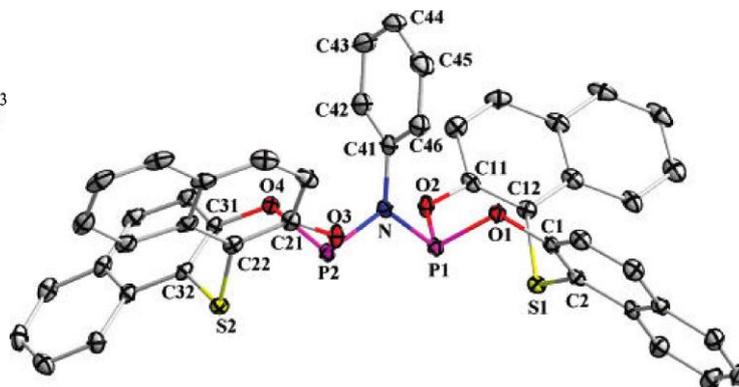
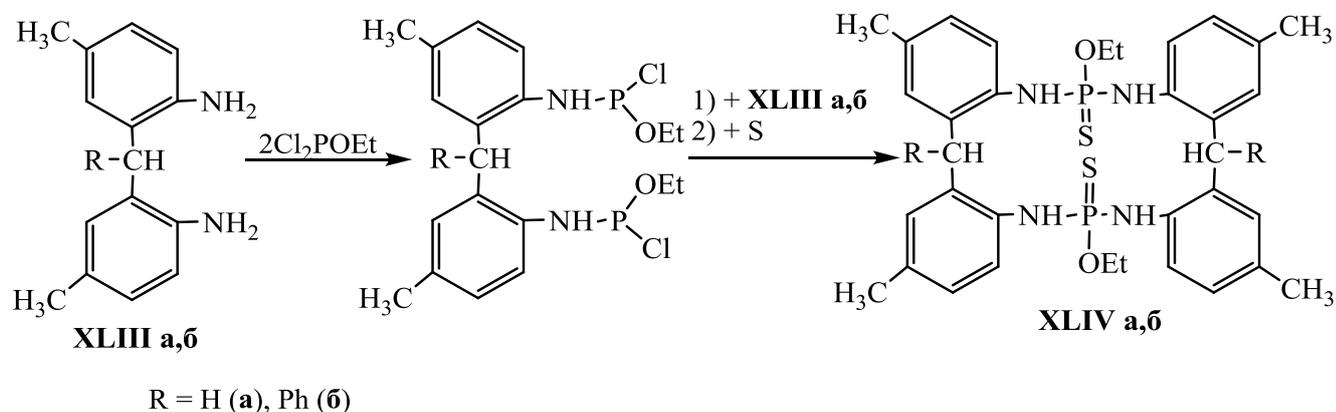
**XLII а****XLII б***a**б*

Рис. 2.1. Молекулярные структуры циклоамидофосфитов (**XLII а**) (*a*) и (**XLII б**) (*б*)

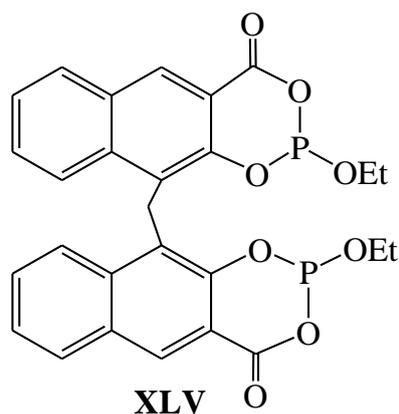
Молекулярные структуры циклоамидофосфитов (**XLII а,б**) представлены на рис.

2.1. Можно видеть, что конформация фосфациновых циклов (*ванна–ванна*) такова, что атомы фосфора и серы достаточно сближены в пространстве, что создает предпосылки создания металлокомплексов со связями  $-S-M-P-$ . В случае производного (**XLII б**) возможна конкуренция двух координирующих центров. Подробно о комплексообразовании вышеуказанных диоксафосфацинов с *d*-металлами будет рассказано в разделе 4.1.2.

О системах, содержащих два остатка 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтилметана не сообщалось, хотя такие макроциклы известны на основе 2,2-метилен-бис-*n*-толуидина (**XLIII а**) и его фенильного производного (**XLIII б**). В работе [133] описан синтез 16-членных азотсодержащих циклов (**XLIV а,б**), осуществленный методом молекулярной сборки в диоксане в присутствии триэтиламина при 5 °С. В качестве фосфорилирующего реагента был использован дихлорэтилфосфит:

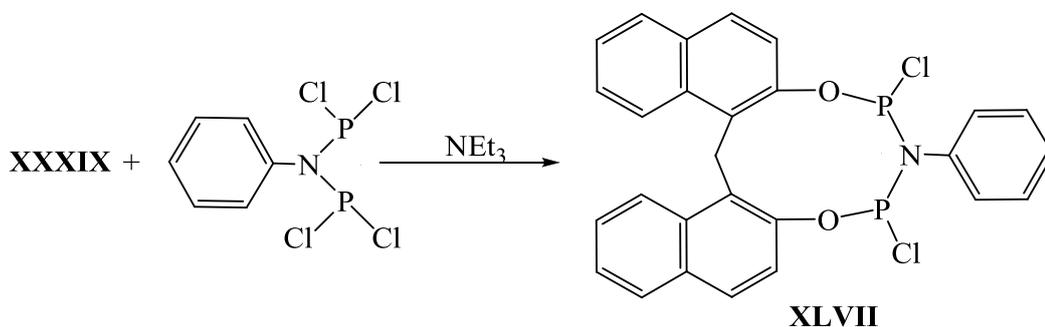


Наилучшие результаты получены при фосфорилировании алкилдихлорфосфитами первичных аминов. По своему строению полученные циклы оказались конформационно неоднородны, что показано методами ЯМР  $^{31}\text{P}$  и  $^1\text{H}$ .

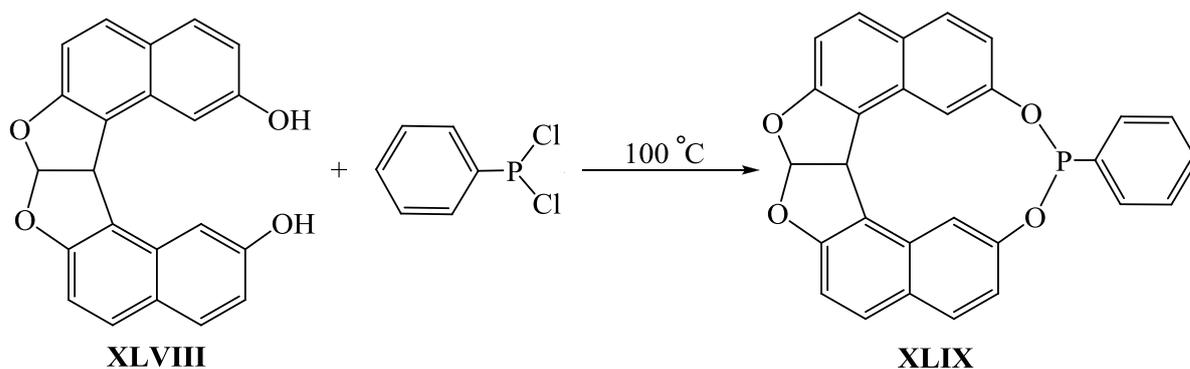


Используя дихлорэтилфосфит и силилированные производные пимоевой кислоты был синтезирован бис(1,3,2-диоксафосфоринан) (**XLV**), который может также являться прекурсором к синтезу макрофосфациклов, так как содержит несколько реакционноспособных центров [134].

Первый макроцикл (**XLVI**), содержащий один фрагмент 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтилметана (**XXXIX**) и два атома фосфора, был получен хлорангидридным методом с выходом 87% [135]. Синтез проводили в ТГФ при 0 °С в присутствии триэтиламина. Соединение (**XLVII**) являлось реакционноспособным из-за наличия двух хлорангидридных фрагментов и было охарактеризовано данными ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$  и элементным анализом.



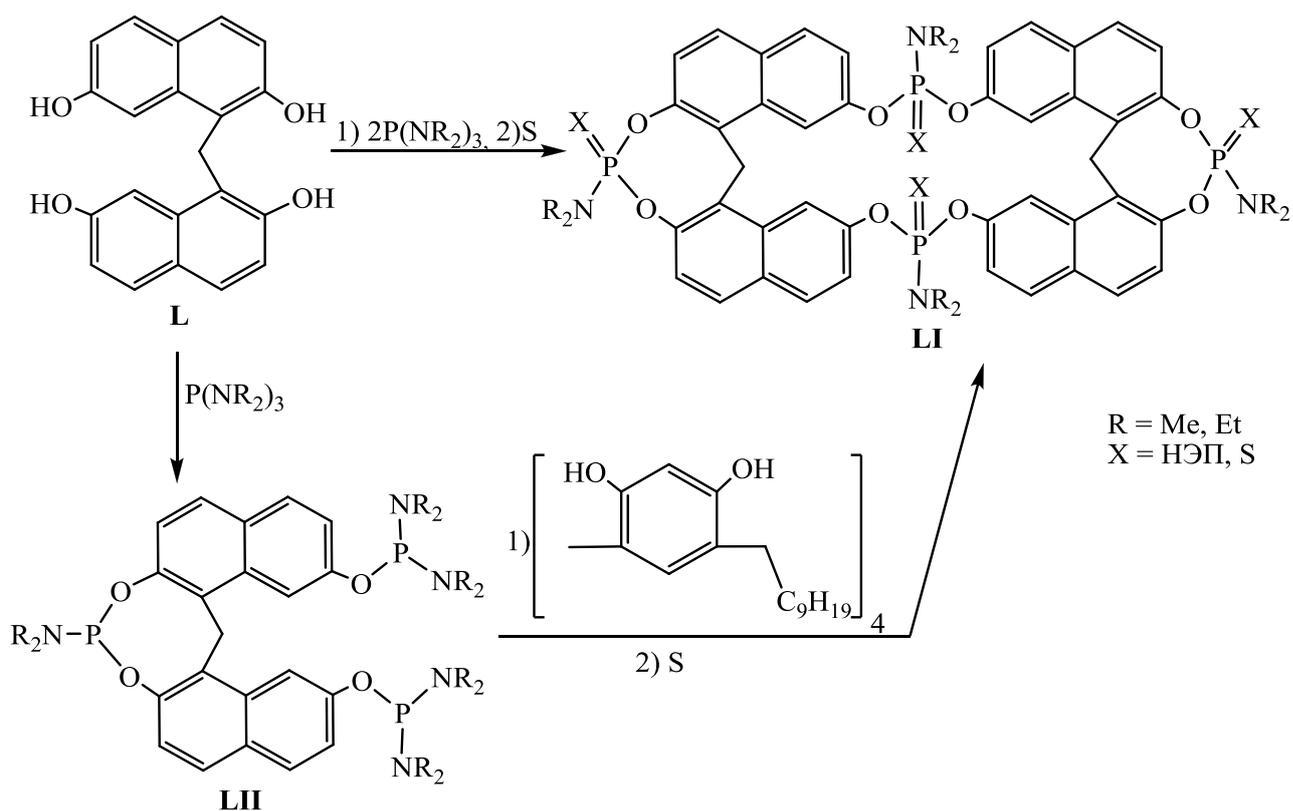
На основе 2,7-дигидроксинафталина и глиоксаля был синтезирован дифуран (**XLVIII**), который вводили в реакцию с дихлорфенилфосфитом с целью повышения биологической активности [136]. Полученный таким образом 12-членный цикл (**XLIX**) содержал один атом фосфора и являлся жесткой устойчивой структурой, разлагающейся при нагревании выше 340 °С.



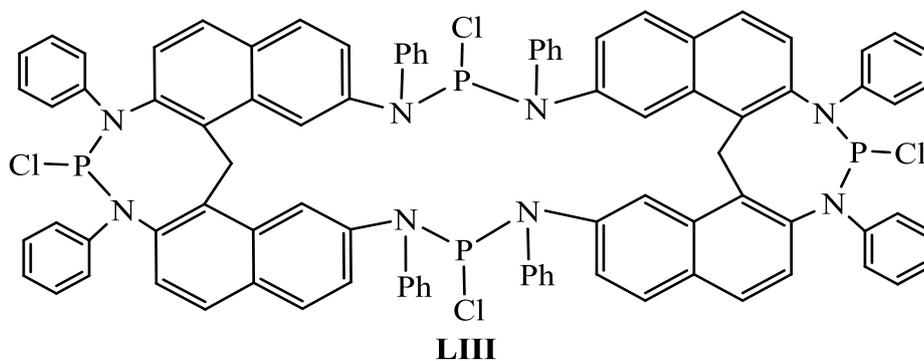
Особого внимания заслуживает серия работ по фосфорилированию 2,2',7,7'-тетрагидроксидинафтилметана (**L**) [137–139]. В качестве фосфорилирующего реагента были использованы триамидофосфиты и синтез макроцикла (**LI**) осуществлялся двумя путями: через прямое фосфорилирование при соотношении реагентов 1 : 2 и постадийный процесс, вторая стадия которого протекала при воздействии калликс[4]резорцинарена с большими гидрофильными заместителями в нижнем ободе на фосфитное производное (**LII**). Макроцикл (**LI**) содержал четыре атома фосфора, два из которых образовывали 1,3,2-диоксафосфациновые фрагменты. Все синтезы проводились в диоксане, в атмосфере аргона при комнатной температуре.

Выход целевого циклического продукта (**LI**) составлял 55 – 63% в зависимости от заместителя в амидофосфитной группе. Макроциклы (**LI**) были охарактеризованы физико-химическими методами (ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$ , MALDI-TOF, элементный анализ), а также был проведен расчет их равновесной геометрии методом AM1.

Также в работе [139] представлен большой спектр тетерафосфорилированных производных тетраола (**L**), где в качестве фосфорилирующих реагентов выступали 2-диэтиламино-5,5-диметил-1,3,2-диоксафосфоринан и ациклические диамидоэфир фосфористой кислоты.



На основе тетрааминированного производного динафтилметана (**L**) хлорангидридным методом были синтезированы структуры типа (**LIII**) [140–142].

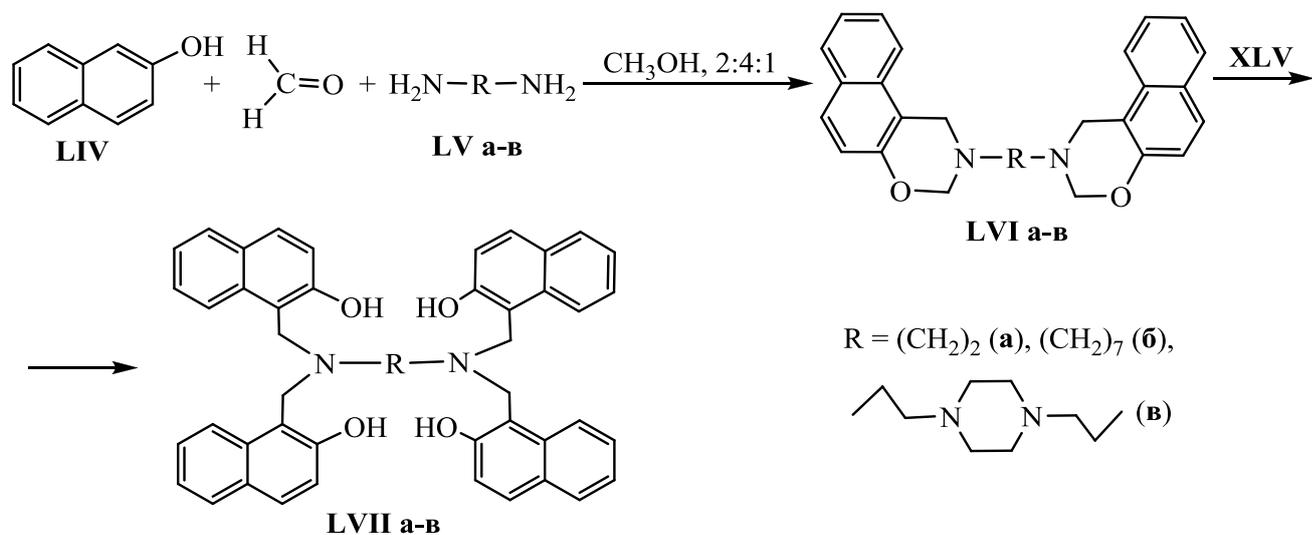


### 2.1.2. Аминометилирование гидросинафтлиновых систем

Со времен своего открытия реакция Манниха [143] широко используется в органическом синтезе, как один из удобных способов создания C–C связей. Модификация исходных дигидросинафтлинов перед введением их в процессы фосфорилирования, как раз может быть осуществлена методом аминометилирования по Манниху. Известно, что наличие в ароматической системе аминотильных групп, особенно содержа-

щих гетероциклический фрагмент, приводит к увеличению физиологической активности первых [144–146]. Как будет показано в данной части литературного обзора, в настоящее время аминотетилирование достаточно хорошо изучено на  $\beta$ -нафтоле, тогда как о целенаправленном введении 2,7-дигидроксиафталина в эту реакцию, особенно с использованием диаминов, не сообщалось. Тем не менее, существует несколько работ по использованию 2,7-дигидроксиафталина и его эфиров как блоков при создании супрамолекулярных катализаторов, одним из этапов которой является бисаминотетилирование по положению 1 и 8 с использованием хлораминов сложного строения, о чем будет сказано ниже. Таким образом, моноаминотетилирование 2,7-дигидроксиафталина по Манниху, а также фосфорилирование таких производных, являются неисследованными задачами.

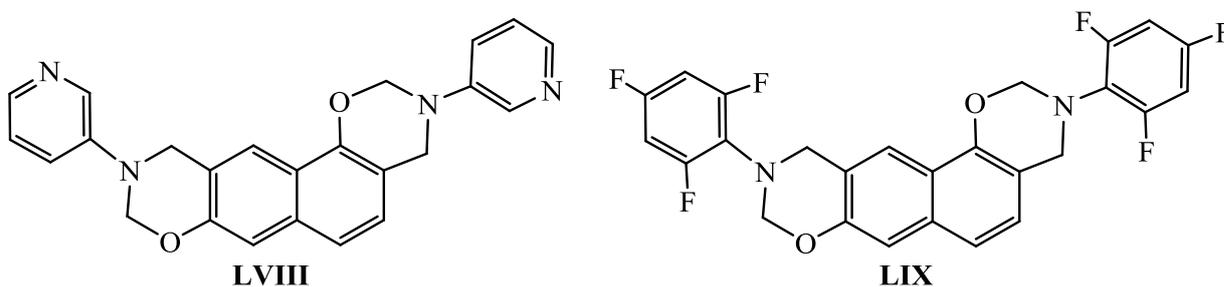
Как прямой конденсацией 2-нафтола (**LIV**) и формальдегида с первичными диаминами (**LV а–в**) при соотношении реагентов 2:4:1 были получены нафтоксазины (**LVI а,б**), которые при дальнейшем взаимодействии с 2-нафтолом (**LIV**) образовывали аминотетилированные производные (**LVII а–в**), содержащие четыре нафталиновых фрагмента [147].



Синтез нафтоксазинов (**LVI а,б**) протекал при нагревании в метаноле в течение 1 ч и выходом около 45%. Нафтоксазин (**LVI в**) был получен в метаноле при охлаждении с выходом 5%. Далее, во всех случаях взаимодействие нафтоксазинов (**LVI а-в**) с 2-нафтолом (**LIV**), приводящее к образованию производных (**LVII а-в**), протекало при комнатной температуре.

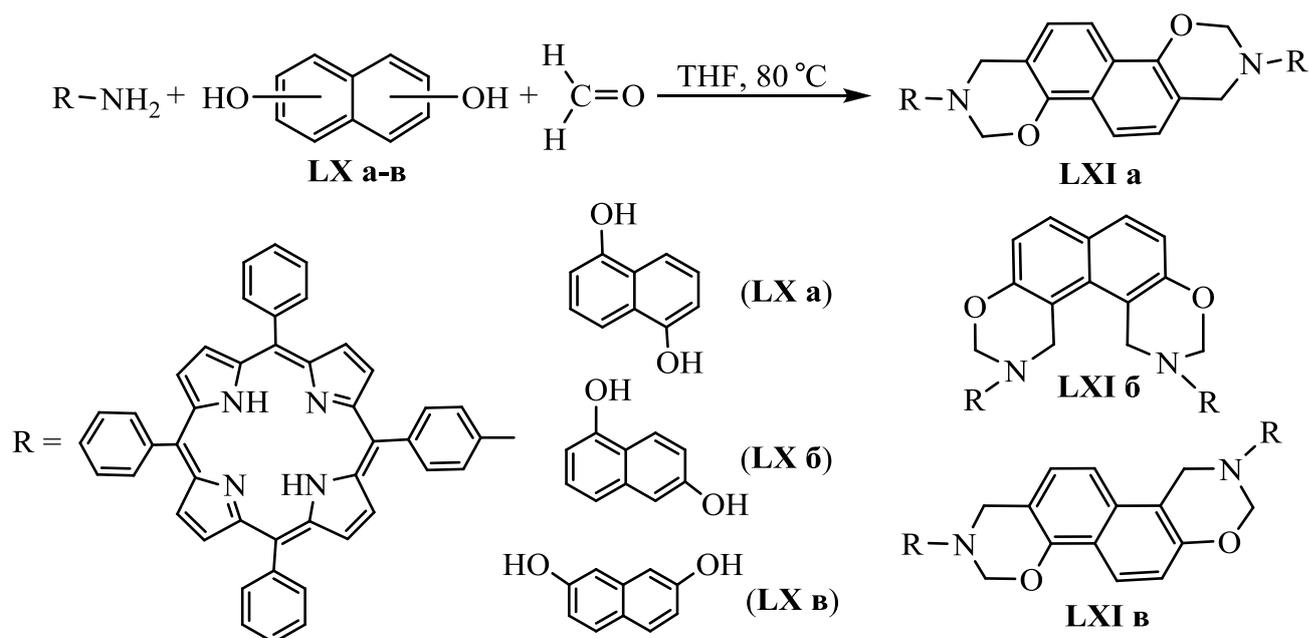
Следует сказать, что взаимодействие нафтоксазинов с нафтолами является достаточно распространенным приемом синтеза, рассмотренный на многих объектах и с аминами различного строения [148, 149]. Также раскрытие оксазинового цикла осуществляется при взаимодействии с триметисилилтрифлатом в толуоле в присутствии третичных аминов при нагревании [150].

В реакции аминотетрафенилпоририна с использованием первичных ароматических аминов был введен 1,6-дигидроксиафталин. Продуктами конденсации являлись диоксазины (**LVIII**) [151] и (**LIX**) [152], причем замыкание оксазинового цикла происходит не в пятое, а в седьмое положение нафталинового кольца. С 1,6-дигидроксиафталином процесс протекает при более жестких условиях, чем с 2-нафтолом или 2,7-дигидроксиафталином.

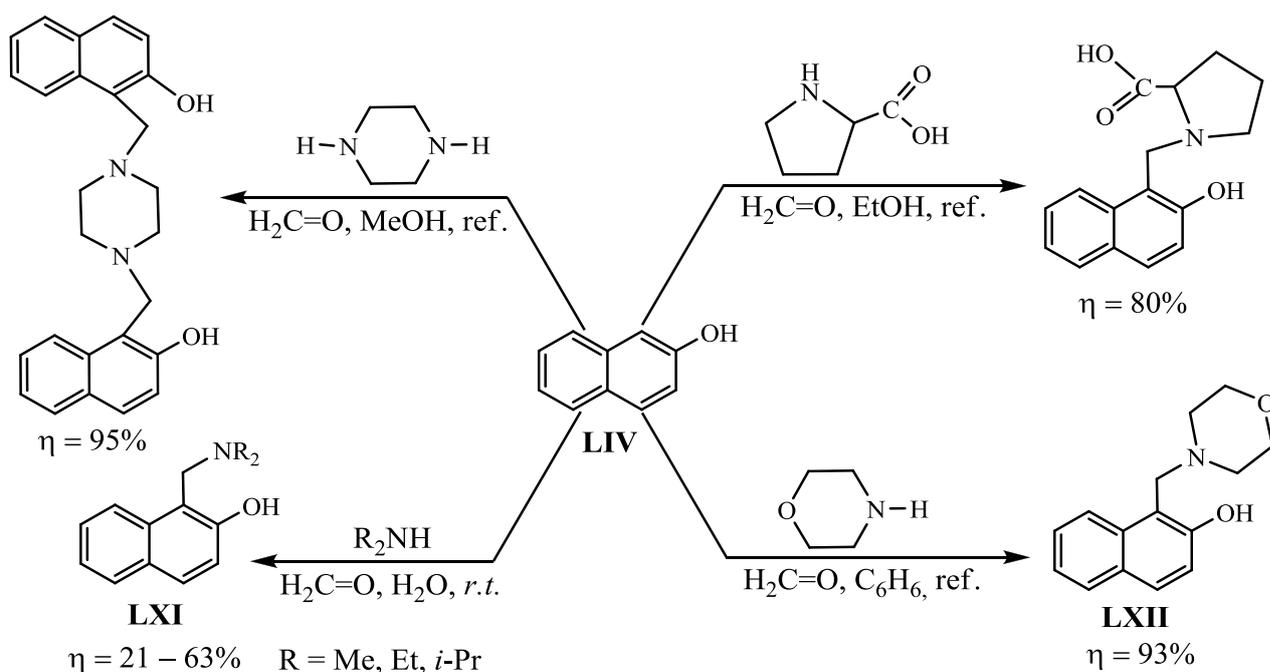


Использование моноаминотетрафенилпоририна в качестве аминной компоненты и различных дигидроксиафталинов (**LX а-в**) с удаленными в пространстве гидроксогруппами, при конденсации с формальдегидом, позволило синтезировать оксазинопоририны (**LXI а-в**) с выходами порядка 40% [153]. Синтез проводили в ТГФ при

нагревании (80 °С) и соотношении реагентов 2:1:4 в течение 24 – 30 ч. Строение полученных соединений подтверждено данными ИК-, УФ- и ЯМР <sup>1</sup>Н спектроскопии. Интересно отметить, что в случае с 1,6-дигидроксинафталином (**LX в**) в продукте реакции (**LXI в**) замыкание оксазинового цикла происходит на пятое и шестое положения, в отличие от описанного в работах [151, 152].



Наряду с популярностью первичных аминов, в большинстве методик аминотилирования гидроксинафталиновых производных (1- и 2-нафтола, дигидроксинафталинов) за последние 15 лет используются различные вторичные амины как алифатического, так и гетероциклического ряда. В результате получают основания Манниха, которые в дальнейшем широко применяются в синтезах всевозможных лекарственных веществ или аналогов природных соединений. В качестве таких аминов могут выступать как аминокислоты [154], морфолин [155], пиперазин [156], имидозалин [157], производные тетрагидрохинолина [158] так и простейшие вторичные амины [159, 160]. В большинстве случаев реакции протекают при температуре кипения растворителя (спирты, дихлорметан, бензол) с хорошими выходами. В качестве примера на 2-нафтоле (**LIV**):



В ряде работ для введения аминотильной группы в нафталиновое кольцо использовали и микроволновое облучение [160–162]. В этом случае реакции протекали без растворителя и в присутствии толуол-4-сульфокислоты в качестве катализатора, однако выходы целевых продуктов были сопоставимы с классическими методиками. Несомненным преимуществом такого синтеза можно считать значительное уменьшение времени протекания реакции.

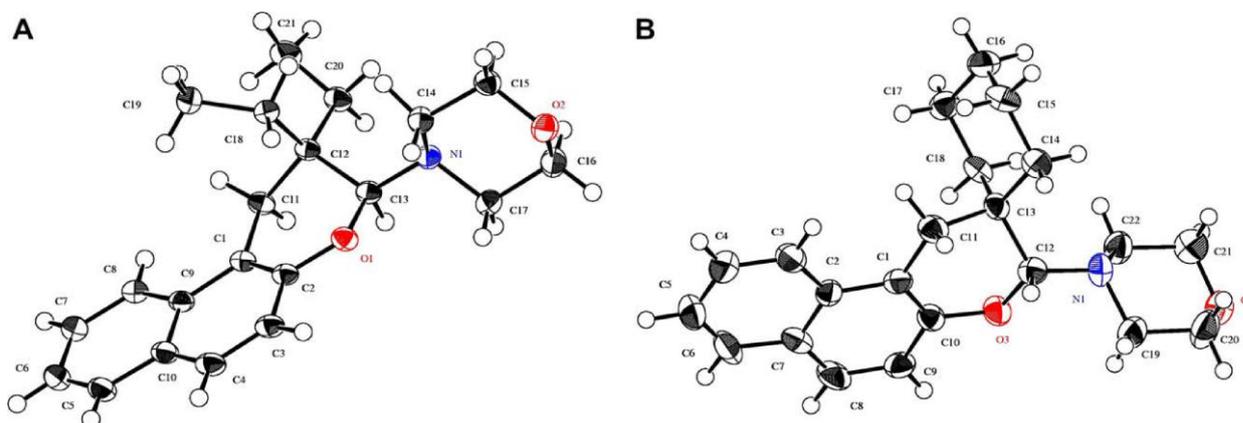
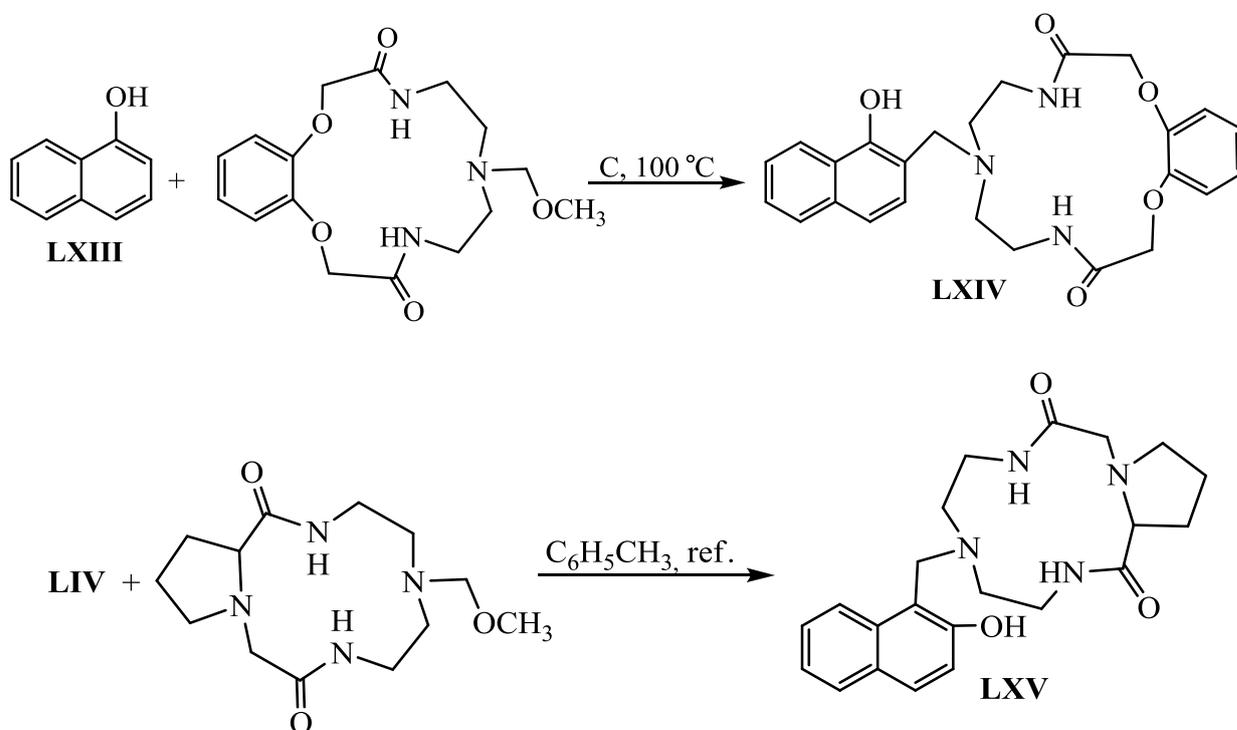


Рис. 2.2. Молекулярные структуры 4-(2,2-диэтил-2,3-дигидро-1H-бензо[f]хромен-3-ил)-морфолина (А) и 4-(1,3-дигидроспиро[бензо[f]хромен-2,1'-циклогексан]-3-ил)-морфолина (В)

Так, на рис. 2.2 представлены молекулярные структуры нафтоксенов, полученных конденсацией 2-нафтола, формальдегида и 2-этил-2-гидроксиметилбутанала (структура **A**) или 1-гидроксиметилциклогексаналя-1 (структура **B**) в соотношении 1 : 1 : 1.

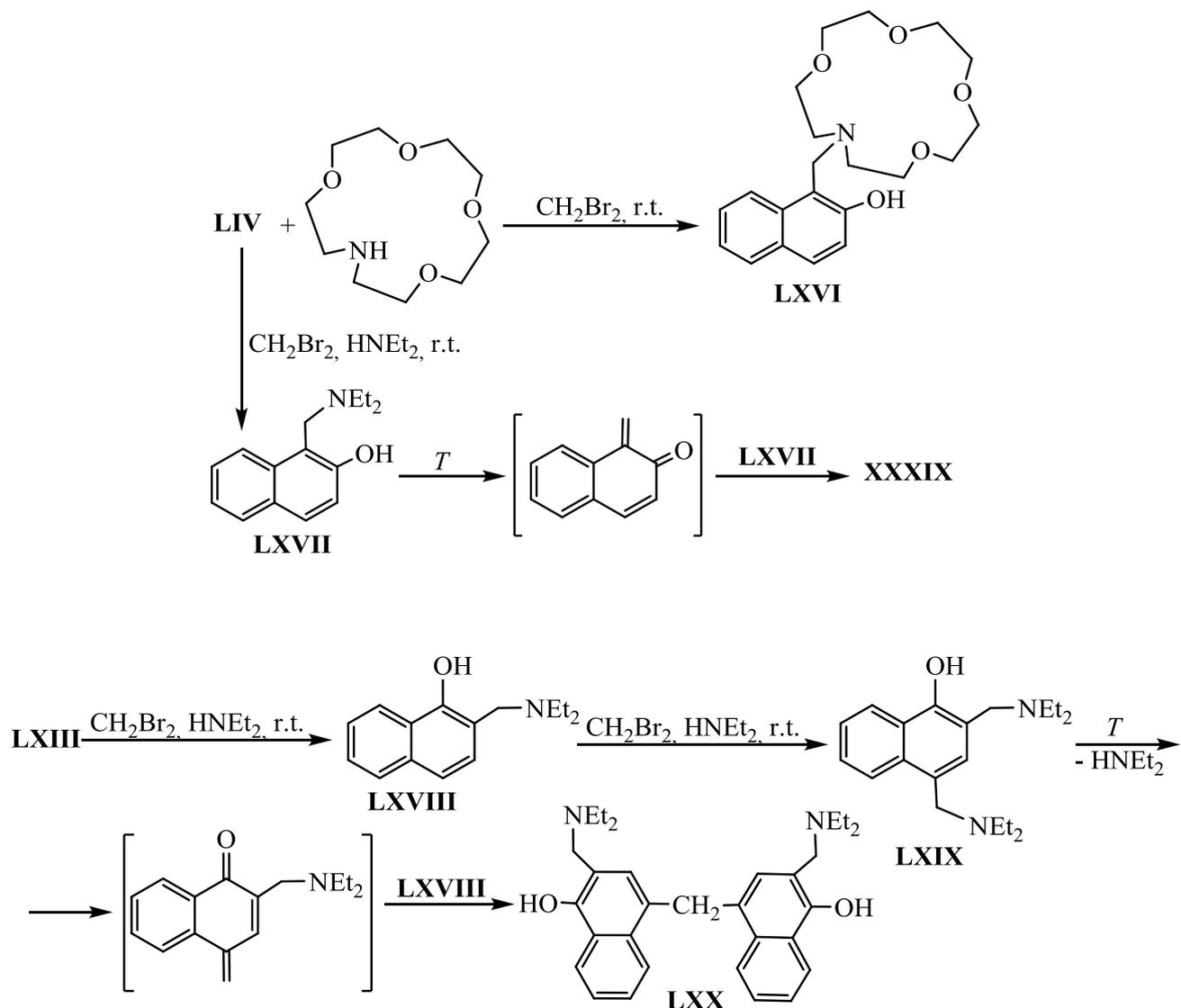
Особенно хотелось бы отметить использование в реакции Манниха в качестве аминной компоненты азакраун-эфиров [144, 163, 164]. В этом случае процесс проводили без участия формальдегида, используя переэтерификацию на графите [144] или в растворе толуола [163] при сильном нагревании:



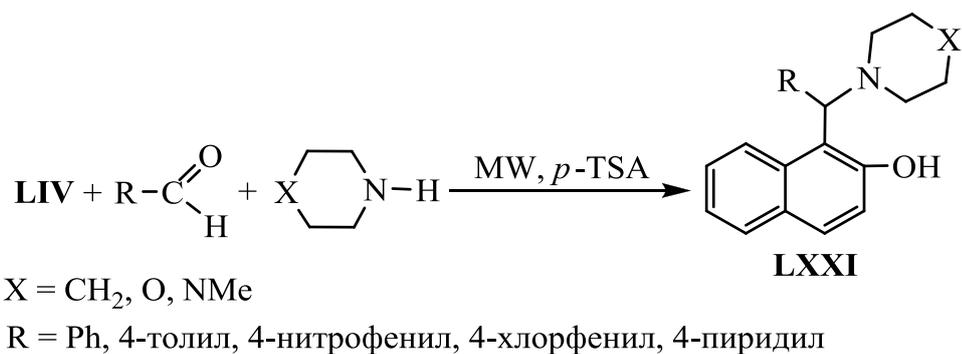
В первом случае, выход целевых продуктов (**LXIV**) в зависимости от ароматической компоненты (1- или 2-нафтолы, гидроксифинолины, замещенные фенолы) составил 75 – 92%, а во-втором только 74% (производное **LXV**).

Следует отметить, что помимо формальдегида в качестве метилирующего реагентов могут выступать дихлор- и дибромметан [164, 165]. В этом случае реакции протекали при комнатной температуре с выходом продукта (**LXVI**) 74%. В зависимости от исходного нафтола (**LIV**, **LXIII**) при нагревании (до 110 °C) моно- (**LXVII**) или диами-

нометилированного продуктов (**LXIX**) можно получить динафтилметановые производные (**XXXIX**), содержащие в том числе и аминотетильные группы (**LXX**), с выходом 76%.



В качестве карбонильной компоненты в аминотетилировании по Манниху могут быть использованы и альдегиды [162, 166]. Во всех случаях реакции протекают под действием микроволнового излучения (около 1 мин) и использованием *n*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора. Выходы продуктов (**LXXI**) составляли (в зависимости от R) 72 – 86%.



На рис. 2.3. представлены молекулярные структуры двух продуктов описанной конденсации, где в качестве аминной компоненты выступают морфолин (а) и N-метилпиперазин (б). В обоих случаях методом РСА было показано наличие водородных связей O–H–N, стабилизирующих общую конфигурацию молекулы.

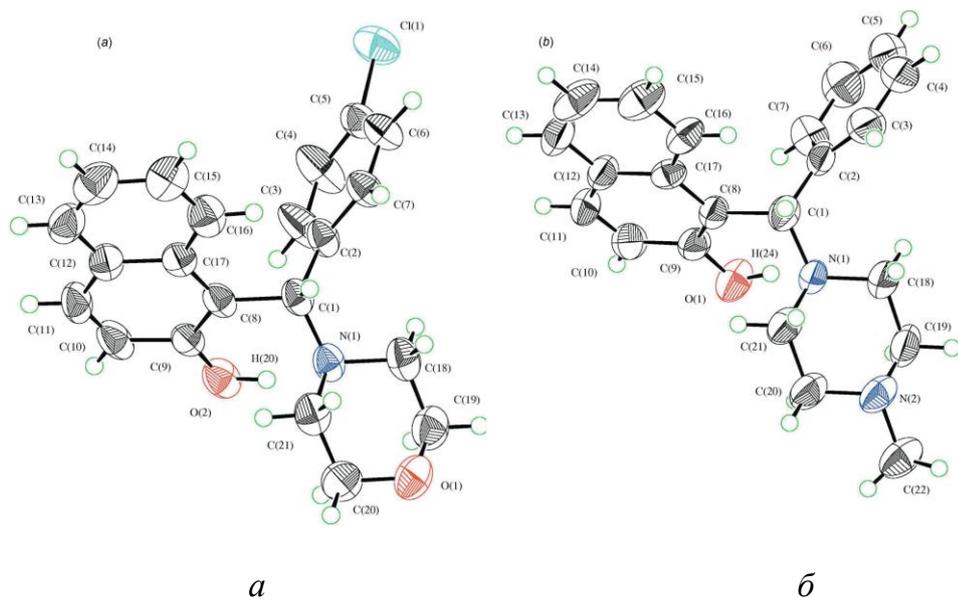
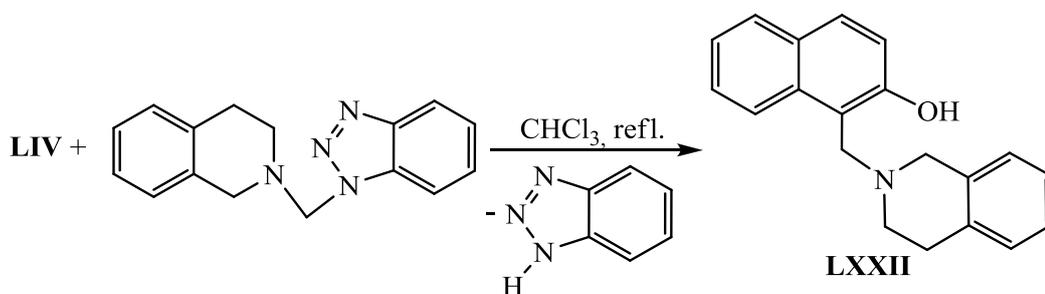


Рис. 2.3. Молекулярные структуры производных (**LXXI**): X = O, R = 4-толил (а), X = NMe, R = Ph (б)

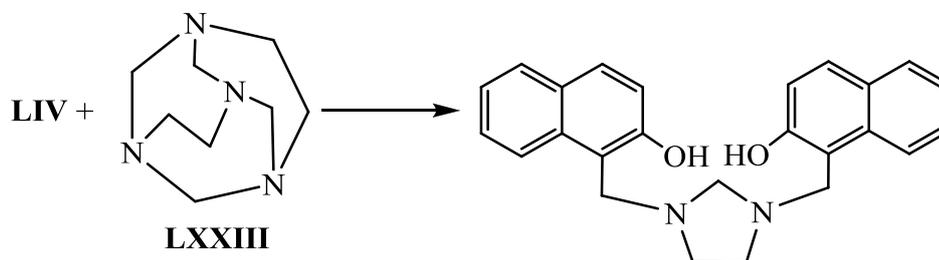
Применение в качестве катализаторов солей ванадия (IV) и (V) позволило провести аминотетилирование 2-нафтола (**LIV**) N-оксидом морфолина с большим выходом продукта (**LXII**) [167]. Наилучшие результаты показал VO(асас)<sub>2</sub> (выход 92% за 8 ч кипячения в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Также использование йодида N,N-диметилметиленимина при взаимодействии 2-нафтола (**LIV**) в присутствии системы  $\text{Et}_3\text{N}-\text{MgCl}_2$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  давало с количественным выходом производное (**LXI**) с  $\text{R} = \text{Me}$  [168]. В данном случае опять же имела место конденсация без участия карбонильной компоненты.

Использование бензотриазолов как легко уходящей группы позволяют вводить аминотильный фрагмент (производные замещенного тетрагидроизохинолина) в молекулу 2-нафтола (**LIV**) также без использования карбонильной компоненты [169]. Процесс протекал за 24 ч в кипящем хлороформе с выходом производного (**LXXII**) > 90%.



Аналогично без использования карбонильных соединений протекает аминотилирование с применением тетраазатрициклододекана (**LXXIII**) [157, 170, 171]. Реакции протекают в мягких условиях при комнатной температуре в водно-диоксановых растворах за 1 сут.



Интересно отметить, что с дибензильным аналогом тетраазатрициклододекана (**LXXIII**) подобная реакция не осуществляется. Аналогичная картина наблюдается и с бис(бензотриазоимидазолами): продуктами реакции являются моноаминометилирован

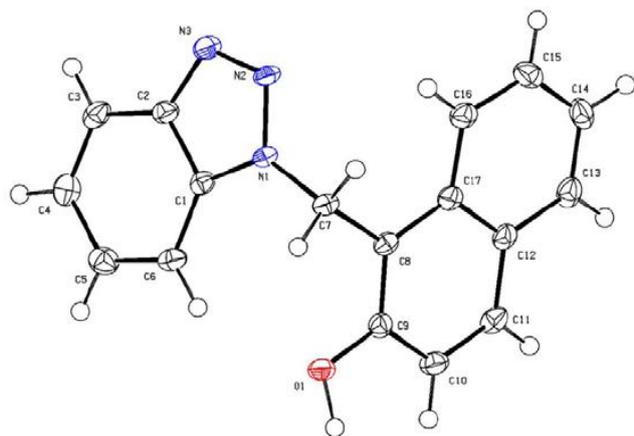
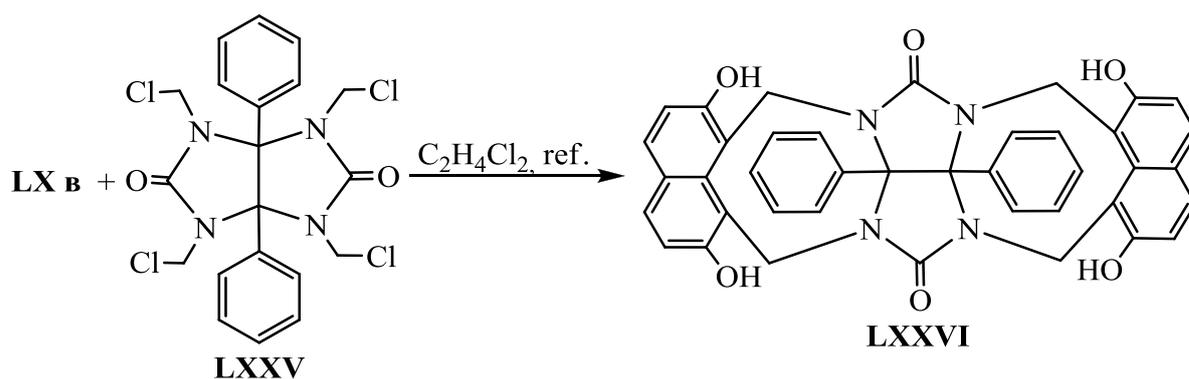


Рис. 2.4. Молекулярная структура производного (LXXIV)

ные продукты (LXXIV) с выходом не более 47%, молекулярная структура одного из которых представлена на рис. 2.4.

Как следует из данной части литературного обзора, реакция аминометилирования представлена достаточно широко на основе 2-нафтола, тогда как моноаминметилирование

дигидроксиафталинов остается практически неисследованной задачей. Тем не менее, в работе [172] на основе реакции Манниха был синтезирован бисаминметилированный 2,7-дигидроксиафталин (по положениям 1 и 8) с целью его использования в получении молекулярных рецепторов. В качестве исходного соединения был использован тетрахлорамин (LXXV) и выход целевого продукта (LXXVI) после 30 мин кипячения составил 64%.



В дальнейшем производное (LXXVI) подвергалось многочисленным химическим модификациям [173].

## 2.2. Нафтофосфациклофаны на основе замещенных нафталиновых производных и родственных им диолов (обсуждение результатов)

Как видно из литературного обзора, фосфорилирование производных динафтилметана реагентами трехвалентного фосфора изучено достаточно широко. В подавляющем большинстве работ были использованы либо полные амиды фосфористой кислоты (ГМТА и ГЭТА), либо объекты циклического строения, имеющие всего одну активную (уходящую) группу. Применение полных амидов с трудноуходящей группой, а также диамидоэфиров фосфористой кислоты не рассматривалось. Тем не менее, использование последних позволило бы провести бисфосфорилирование 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтилметана с последующим синтезом на его основе фосфомакроциклических систем типа циклофанов.

Сочетание в одной циклической молекуле остатков двух различных диолов, один из которых является жирноароматическим, могло бы привести к расширению внутримолекулярной полости за счет наличия дополнительных групп, увеличивающих размер цикла. В качестве такого жирноароматического спирта был впервые изучен в процессах фосфорилирования 1,4-бис(гидроксиметил)бензол или [4-(гидроксиметил)фенил]метанол.

Перспективными блоками для создания макрогетероциклов могут являются дигидроксинафталины, имеющие в своей структуре не только пространственно удаленные гидроксогруппы, но и азотсодержащие заместители. Последними могут являться аминотетильные группы, введение которых в нафталиновые производные, как видно из литературного обзора, представлено достаточно широко реакцией аминотетилирования. О использовании аминотетилированных ароматических систем для создания макрогетероциклических систем не сообщалось.

### 2.2.1. «Неоднородные» нафтофосфациклофаны на основе 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтилметана и особенности его фосфорилирования

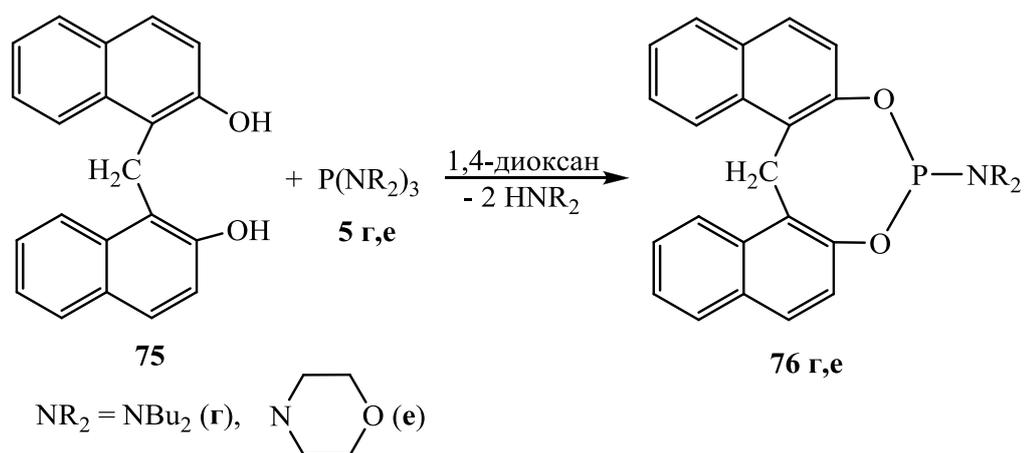
На данном этапе исследования было подробно изучено фосфорилирование 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтилметана амидоэфирами фосфористой кислоты, а также использования его как структурного элемента при создании фосфомакроциклов.

#### 2.2.1.1. Особенности фосфорилирования 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтилметана производными фосфористой кислоты

Как было сказано в литературном обзоре, использование полных амидов фосфористой кислоты (ГМТА и ГЭТА) в качестве фосфорилирующих реагентов для 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтилметана (**75**) приводило к образованию 1,3,2-диоксафосфацинов. Основываясь на литературных данных и результатах вышеописанных исследований, были разработаны две стратегии получения бисфосфорилирования биснафтола (**75**): с использованием в качестве фосфорилирующих реагентов ГБТА (**5 г**) и ТМФ (**5 е**) [174], а также использование в качестве исходного соединения ацилированного производного биснафтола (**75**) [175].

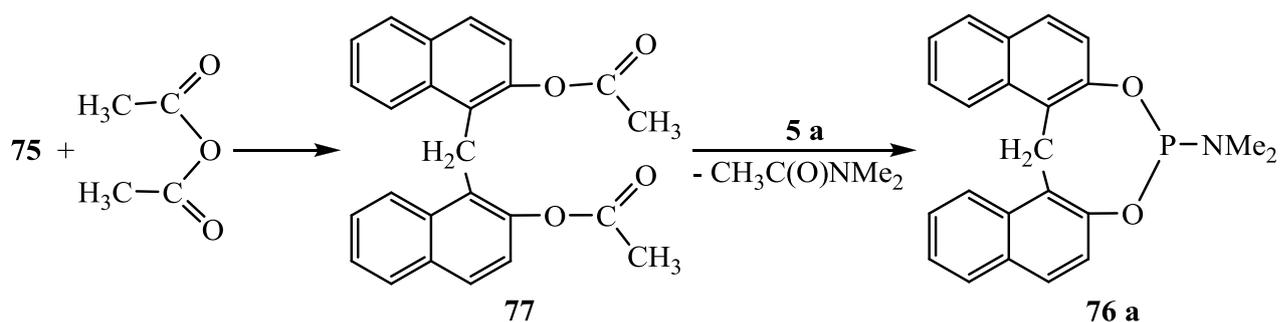
Согласно литературным данным [139] производные биснафтола **75** имеют водородные связи между ОН-группами вторых положений двух нафталиновых колец, которые могли бы уменьшить скорость фосфорилирования.

На первом этапе работы в качестве фосфорилирующих реагентов были использованы ГБТА (**5 г**) и ТМФ (**5 е**), которые, по сравнению с другими полными амидами фосфористой кислоты, имеют достаточно низкую скорость фосфорилирования в 1,4-диоксане [53, 90]. Однако даже при соотношении реагентов 1 : 3 в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  реакционной массы не наблюдалось образования бисамидофосфита: единственным продуктом являлся 1,3,2-диоксафосфоцин ( $\delta_{\text{P}} = 140.1$  (**76 г**) и  $134.3$  (**76 е**) м.д.):



Таким образом использование полных амидов (**5**) даже с объемными заместителями (**г,е**) не приводило к образованию бисфосфорилированных систем.

Литературные данные [75–77] и проведенные нами исследования [176, 177] говорят о том, что ацильные производные фенолов вступают в реакцию с полными амидами фосфористой кислоты с меньшими скоростями, нежели незащищенные гидроксильные системы. Именно поэтому было решено замедлить процесс бисфосфорилирования, используя ацильные производные биснафтола (**75**). Для этого последний был проацилирован уксусным ангидридом и затем полученный диацетат (**77**) фосфорилировали ГМТА и ГЭТА. В качестве растворителя был использован 1,4-диоксан:



Было показано, что реакция с ГЭТА не протекала даже при температуре 100 °С, тогда как с ГМТА начиналась уже при 70 °С и заканчивалась через 12 ч. Реакцию считали прошедшей до конца, когда в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  происходило исчезновение сигнала с химическим сдвигом  $\delta_{\text{P}} = 122.4$  м.д. (ГМТА) и накопление сигнала с химическим сдвигом  $\delta_{\text{P}} = 138.8$  м.д. При анализе полученных продуктов фосфорилирования физико-

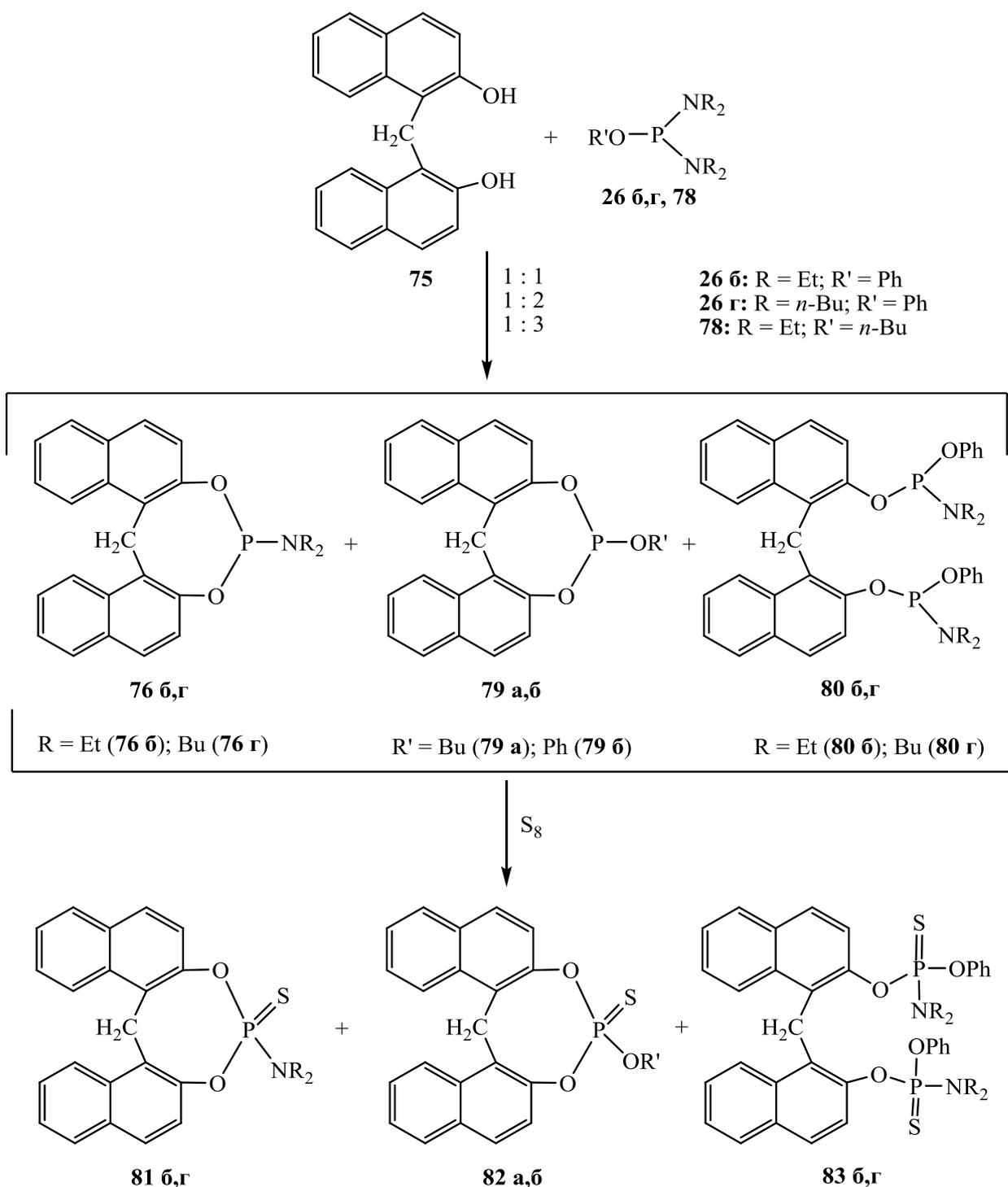
химическими методами (ТСХ, ЯМР  $^{31}\text{P}$  и  $^1\text{H}$ ) было показано, что независимо от соотношения исходных реагентов (1 : 2; 1 : 3) продуктом реакции является 1,3,2-диоксафосфацин (**76 а**), синтезированный и описанный ранее [178, 179].

Таким образом, первоначально запланированные стратегии не привели к ожидаемым результатам и эти схемы синтеза не могли быть использованы для получения бисамидофосфитов на основе 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтилметана (**75**).

На следующем этапе работы в качестве фосфорилирующих реагентов нами были использованы бутиловый и фениловый эфиры тетраэтилдиамида фосфористой кислоты (**26 б**, **78**), а также фениловый эфир тетрабутилдиамида фосфористой кислоты (**26 г**). Основная идея заключалась в том, что, согласно литературным данным [139, 180] и результатам по самопроизвольной циклизации (**57 – 59**), образующиеся в результате реакции диэфироамиды на основе биснафтола (**75**) могут в дальнейшем вступать в переэтерификацию с образованием циклической структуры. Фосфорилирование проводили в таких растворителях, как ацетонитрил и 1,4-диоксан.

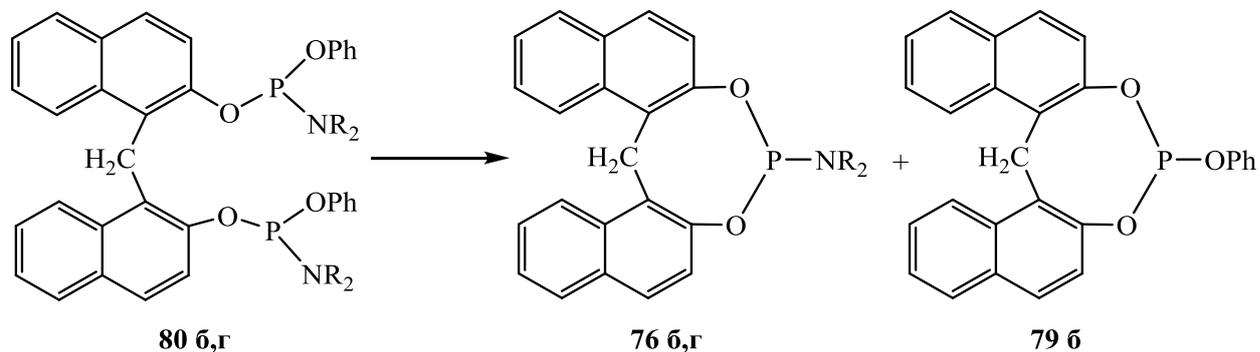
В случае использования тетраэтилдиамидобутилфосфита (**78**) независимо от соотношения реагентов (1 : 1; 1 : 2; 1 : 3) в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  через сутки фиксировали синглетный сигнал с  $\delta_{\text{P}} = 147.6$  м.д., отвечающий 1,3,2-диоксафосфацину (**79 а**) с эфирным заместителем у атома фосфора. Отмечено, что фосфацинов типа (**76**), а также бисфосфорилированных систем типа (**80**) в данном случае замечено не было.

Из этого следует, что в том случае, когда эфирная компонента исходного диамидофосфита – заместитель алифатической природы, наиболее выгодным является уход двух амидных групп. Скорость реакции увеличивалась при переходе от диоксана к ацетонитрилу, что являлось закономерным для такого рода процессов [174].



Также независимо от соотношения реагентов (1 : 1; 1 : 2; 1 : 3) продуктами реакции биснафтола (**75**) с тетраэтилдиамидофенилфосфитом (**26 б**) являлись 1,3,2-диоксафосфоцины (**76 б**) и (**79 б**), а также бисфосфорилированные производные (**80 б**), причем последние проявляли себя как неустойчивые в растворах соединения и через некоторое время самопроизвольно превращались в производные (**76 б**) и (**79 б**). Веро-

ятнее всего, здесь имел место внутримолекулярный аналог дисмутации, приводящий к образованию наиболее термодинамически выгодной 8-членной циклической системы.



Данная перегруппировка быстрее всего осуществлялась в ацетонитриле, тогда как в 1,4-диоксане бисфосфорилированные производные (**80 б,г**) устойчивы весьма продолжительное время (до 2 нед).

Интересно отметить тот факт, что, в отличие от диамидоэфира **78**, уход амидного и эфирного фрагментов от исходных диамидоэфиров (**26 б,г**) был практически равновероятен при любом соотношении реагентов, о чем говорят данные спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$ . Тем не менее, имеются данные, согласно которым уход эфирного фрагмента является предпочтительным, что объясняется пространственной предорганизацией молекулы исходного субстрата [139, 180].

При фосфорилировании биснафтола (**75**) тетраэтилдиамидофенилфосфитом (**79**) при описанных выше условиях в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  реакционной массы через сутки наблюдали сигналы с  $\delta_{\text{P}} = 133.8$  (**79 б**) и  $132.9$  (**26 б**), а через неделю – сигналы с  $\delta_{\text{P}} 142.0$  (**76 б**),  $140.6$  (**79 б**) и  $132.9$  (**26 б**) м.д. с соотношением интегральных интенсивностей  $1 : 1 : 2$ . При замене диоксана на ацетонитрил через 2 ч от начала реакции в системе содержится только производное **80 б**, однако, в дальнейшем, в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  оно не обнаруживается.

В случае использования в качестве фосфорилирующего реагента тетрабутилфенилфосфита (**26 г**) процесс протекал очень медленно. Через сутки самым большим по интенсивности сигналом в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  являлся синглет с  $\delta_{\text{P}} = 132.5$  м.д., соответствующий исходному диамиду (**26 г**), а также сигнал с  $\delta_{\text{P}} = 142.6$  м.д., соответствующий бисфосфорилированному производному (**80 г**), который оставался и через 2 нед от начала реакции. Таким образом через указанный срок спектре наблюдали сигналы с  $\delta_{\text{P}}$  142.6 (**80 г**), 141.8 (**79 б**), 140.5 (**76 г**) и 132.5 (**26 г**) м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 1,5 : 1 : 1 : 6. Такое медленное протекание процесса можно объяснить низкой фосфорилирующей способностью диамидофосфита (**26 г**), хотя принципиальная схема процесса сохраняется при использовании любого из фосфорилирующих реагентов (**26 б,г, 78**).

Для более полной идентификации и лучшего разделения образующихся продуктов была предпринята сульфуризация всех реакционных масс, после чего методом колонной хроматографии были выделены 1,3,2-диоксафосфоцины (**81 б,г**) и (**82 а,б**), а также бисфосфорилированные тионпроизводные (**83 б,г**). В силу того, что растворимость и хроматографическая подвижность производных (**81 б,г**), (**82 а,б**) и (**83 б,г**) были очень близки, их выделение в индивидуальном виде являлось крайне затруднительным, что, в свою очередь, негативно сказалось на конечном выходе продуктов. Физико-химические характеристики производного (**81 б**) полностью совпали с полученными ранее [178].

Был проведен рентгеноструктурный анализ кристаллического соединения (**82 а**) (рис. 2.5). Из рис. 2.5 видно, что конформацию циклической части молекулы можно охарактеризовать как *ванна–ванна* [131, 178]. Устойчивость такой конформации, вероятнее всего, связана с наличием достаточно объемного бутильного заместителя.

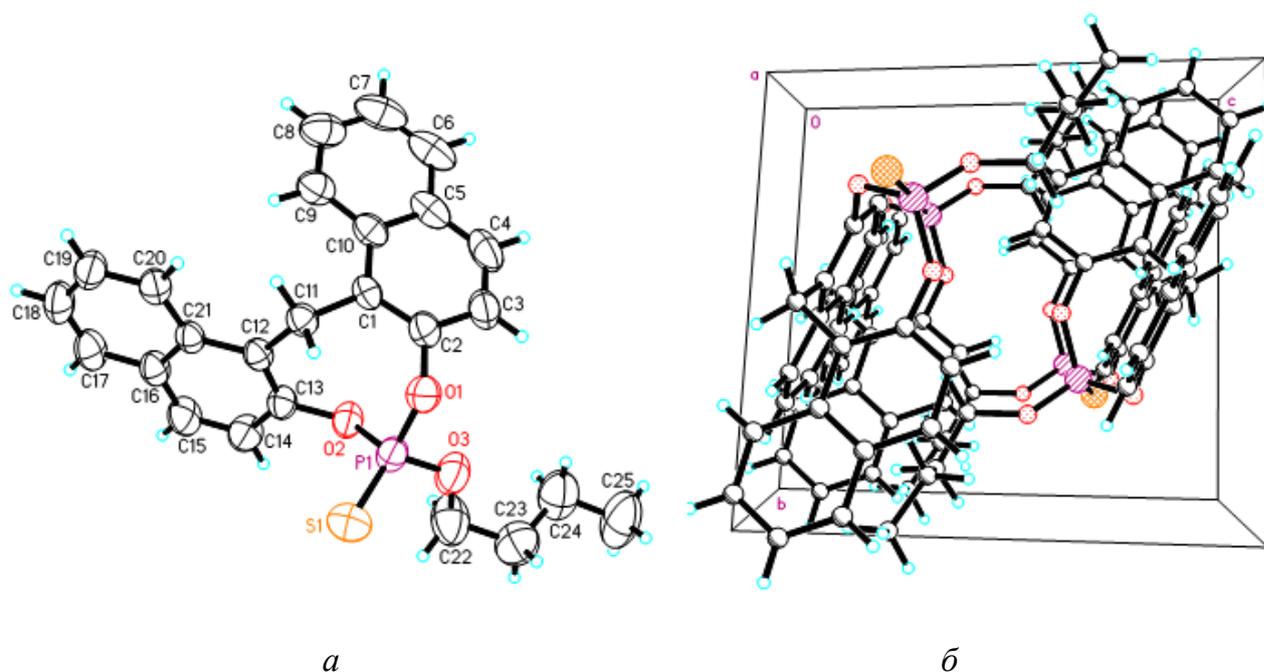


Рис. 2.5. Молекулярная структура 2-тион-2-*O*-бутил-4,5;7,8-динафто-1,3,2-диоксафосфина (**82 a**) (*a*); упаковка молекул соединения (**82 a**) в кристалле (*б*)

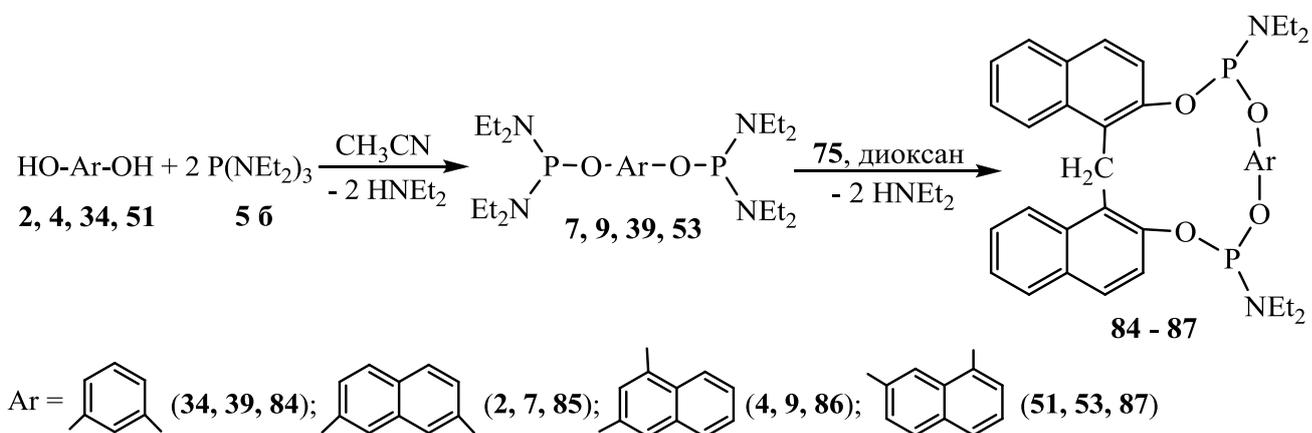
Таким образом, изучив особенности фосфорилирования биснафтола (**75**) различными диамидофосфитами, была предпринята попытка переэтерификации бисфосфорилированной системы типа (**80**). Установив, что при использовании тетраэтилдиамидофенилфосфита (**26 б**) в ацетонитриле через 2 ч существует только необходимый для дальнейшей реакции бисфосфорилированный продукт (**80**), была предпринята попытка взаимодействия последнего с 2,7-дигидроксинафталином (**2**). Процесс проводили при температуре 70 – 75 °С в течении 4 ч. По истечении указанного времени в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  имел место набор сигналов в области сильных полей, которые не поддавались идентификации. Искомый макроцикл получен не был, и также было установлено, что переэтерификация по описанной схеме невозможна [174].

### 2.2.1.2. Синтез «неоднородных» фосфациклофанов на основе 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтилметана и их структурные особенности

Продолжая поиск, был предположен путь получения искомым макроциклических систем методом молекулярной сборки при обратном порядке проведения конденсации: первичном фосфорилировании ароматических диолов с последующей их циклизацией молекул биснафтола (**75**). В качестве второго структурного блока были выбраны резорцин (**34**), а также 2,7- (**2**); 1,3- (**4**) и 1,7- (**51**) дигидроксиафталины – ароматические диолы с удаленными в пространстве гидроксогруппами [174, 175].

В качестве фосфорилирующего реагента был выбран ГЭТА, имеющий оптимальное время фосфорилирования для указанных ароматических диолов. Растворителем для первого этапа синтеза был выбран ацетонитрил, так как реакция бисфосфорилирования в нем протекает достаточно быстро. Для второго этапа - 1,4-диоксан, в котором продукты реакции медленнее всего подвергаются самопроизвольному переходу, о котором будет сказано ниже.

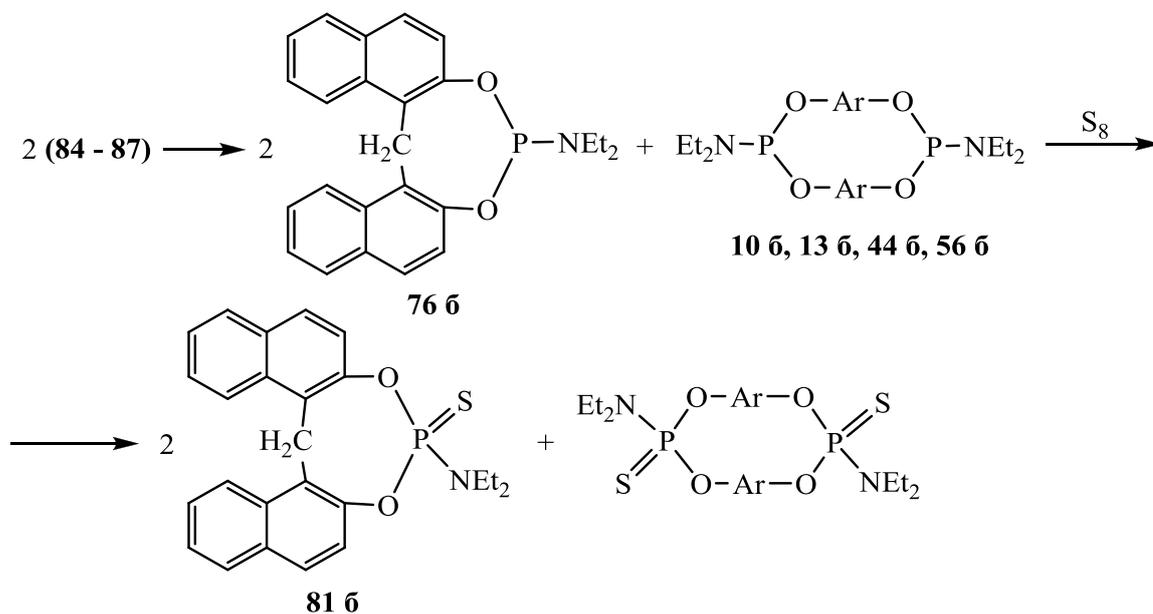
Контроль за ходом реакции осуществляли методом ЯМР  $^{31}\text{P}$ . Первый этап считали прошедшим до конца, когда в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  реакционной массы наблюдали только сигналы в области 132 м.д., соответствующие диаминоэфирам фосфористой кислоты (**7**, **9**, **39**, **53**).



Второй этап синтеза заключался в циклофосфорилировании динафтилметана (**75**) образующимися бисамидофосфитами (**7**, **9**, **39**, **53**). При этом в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  реакционного раствора происходило исчезновение сигнала в области 132 м.д. и появление сигнала в области 140 – 141 м.д., соответствующий области диэфироамидофосфитов (**84** – **87**). Фосфациклизация протекала в среднем в течение 3 сут.

Однако через некоторое время от начала фосфациклизации в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$ , помимо сигналов в области 140 – 141 м.д., начинали накапливаться сигналы в области 142 – 143 м.д., характерные для 1,3,2-диоксафосфацинов (**76**). Наиболее интенсивно это происходило в случае производного (**85**), наименее – в случае производного (**86**). В результате через некоторое время из раствора отделялись кристаллические вещества, по своим физико-химическим характеристикам полностью идентичные 1,3,2-диоксафосфацину (**76 б**).

В дальнейшем было показано, что большую роль в данном самопроизвольном переходе играет выбор растворителя. Если выдерживать реакционную массу в ацетонитриле, 1,4-диоксане или метиленхлориде, то через неделю в растворе не остается циклоамидофосфитов (**84** – **87**).



Быстрее всего данный процесс протекает в метиленхлориде (3 сут), а медленнее всего – в 1,4-диоксане (более 8 сут).

Для подтверждения строения макроциклов (**10 б**, **13 б**, **44 б**, **56 б**) была проведена сульфуризация реакционной массы, которая подтвердила наши предположения. В результате методом колоночной хроматографии было выделено два соединения, одно из которых представляло собой 1,3,2-тиондиоксофосфин (**81 б**), а другое – цикло(бистионамидофосфаты) на основе ароматических диолов (**2**, **4**, **34**, **51**). Их строение и индивидуальность были подтверждены физико-химическими методами (ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  и ТСХ)<sup>3</sup>. Характеристики синтезированных тионамидофосфатов на основе резорцина и 1,7-дигидроксинафталина полностью совпадали с полученными ранее [49, 50, 71–73].

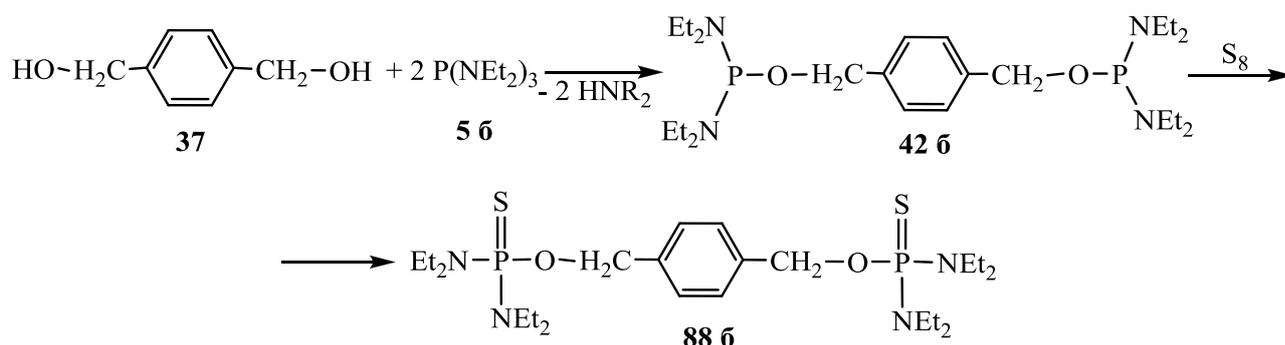
Вероятнее всего переход циклоамидофосфитов (**84** – **87**) в 1,3,2-диоксафосфацин (**76 б**) и циклобисамидофосфиты (**10 б**, **13 б**, **44 б**, **56 б**) является энергетически более выгодным процессом, так как ранее было показано, что образование вышеуказанных систем протекает очень легко [181].

Выделить в индивидуальном виде на уровне фосфита удалось только производные (**84**) и (**85**). Их строение и индивидуальность были подтверждены методами ТСХ, ЯМР  $^{31}\text{P}$  и  $^1\text{H}$ . В пользу образования циклоамидофосфитов (**84**) и (**85**) говорит наличие в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  характерного расщепления сигналов метиленовых (мостиковых) протонов, представляющих собой *AB*-систему: два дублета с  $\Delta\delta = 0.7$  м.д. и  $^2J_{\text{HH}} \approx 16$  Гц. В тоже время, в ациклических системах, например (**75**) и (**83**), сигналы метиленовых (мостиковых) протонов представляют собой синглет. Такие данные полностью согласуются с литературными по аналогичным системам [134, 139].

<sup>3</sup> Подробнее о физико-химических характеристиках цикло(бистионамидофосфатов) см. пункт 4.2.1.2.

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

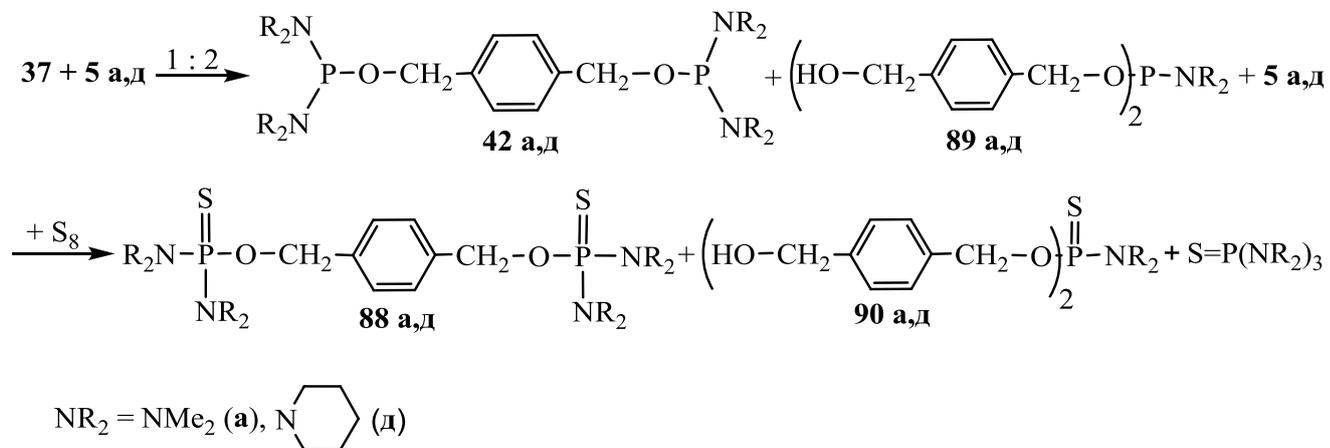
Из литературных данных известно, что алифатические спирты могут вступать во взаимодействие с полными амидами фосфористой кислоты как при нагревании [84], так и без него [182]. В тоже время фенолы легко фосфорилируются теми же реагентами уже при комнатной температуре [84]. Таким образом было проведено изучение фосфорилирования [4-(гидроксиметил)фенил]метанола (**37**), являющегося дибензиловым спиртом, различными полными амидами: ГМТА (**5 а**), ГЭТА (**5 б**) и ТПФ (**5 д**). Реакция при соотношении реагентов 1 : 2 осуществлялась при комнатной температуре, в отличие от бензилового спирта, который фосфорилировался ГЭТА при нагревании [183]. В качестве растворителя были использованы ацетонитрил и 1,4-диоксан. В случае с ГЭТА реакция протекала по схеме [184]:



Через 2 сут в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  реакционной смеси в ацетонитриле наблюдался единственный синглетный сигнал с  $\delta_{\text{P}} = 135.4$  м.д., характерный для диамидоэфиров фосфористой кислоты с алифатическими радикалами. Как было отмечено ранее (см. пункт 1.2.4.2), что при стоянии в растворе бисфосфорилированный продукт (**42 б**) не подвергался дисмутации.

В случае реакции диола (**37**) с ГМТА (**5 а**) и ТПФ (**5 д**) как в ацетонитриле, так и в диоксане, после ее окончания происходило образование сразу двух продуктов. Так, например, в случае синтеза соединения (**42 а**) в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  имелись сигналы с  $\delta_{\text{P}} = 148.1$  (диэфироамид), 137.5 (диамидоэфир) и 122.2 (триамид фосфористой кислоты)

м.д. Причем наибольшую интенсивность имел сигнал с  $\delta_P = 148.1$  м.д. Данные указывали на то, что параллельно с бисфосфорилированными производными (**42**) образовывались продукты (**89**) [185].



Время фосфорилирования и химические сдвиги полученных соединений представлены в Таблице 2.1.

Таблица 2.1.

Время полного фосфорилирования [4-(гидроксиметил)фенил]метанола (**37**) и данные спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$  соединений (**42** и **89**)

№	R	1,4-диоксан (сут)	Ацетонитрил (сут)	ЯМР $^{31}\text{P}$ , $\delta_P$ , м.д.*
<b>42а, 89а</b>	NMe <sub>2</sub>	2	2	148.1, 137.5 (8:5)
<b>42б</b>	NEt <sub>2</sub>	4	2	135.4
<b>42д, 89д</b>		5	2	145.6, 130.6 (1:2)

\* - в скобках указано соотношение интегральных интенсивностей.

Такая разница в направлении фосфорилирования [4-(гидроксиметил)фенил]метанол (**37**) полными амидами может быть объяснима разницей в активности уходящих групп. Для подтверждения этого факта был изменен темпе-

ратурный режим фосфорилирования. Для этого реакцию диола (**37**) с ГЭТА проводили при температуре 70 °С. Было показано, что ГЭТА в данных условиях ведет себя также, как ГМТА при комнатной температуре.

Как в диоксане, так и в ацетонитриле происходило образование сразу двух продуктов – эфиродиамида (**42 б**) и диэфирамида фосфористой кислоты (**89**) с  $\delta_P = 135.1$  и 147.9 м.д. соответственно. С другой стороны, при фосфорилировании [4-(гидроксиметил)фенил]метанола ГМТА при охлаждении до 5 °С первоначально реакция протекала медленнее, чем при комнатной температуре. При этом наблюдалось образование только одного продукта – диамидоэфира (**42 а**). Однако в дальнейшем имело место накопление продукта (**89 а**) и процесс протекал так же, как и при комнатной температуре. Т.е. в целом реакция шла медленнее, но общая картина сохранялась. Таким образом было установлено, что активность полных амидов фосфористой кислоты (**5 а,б,д**) в отношении [4-(гидроксиметил)фенил]метанола (**37**) зависит от температурного режима протекания реакции [185].

Предположения о строении образующихся продуктов подтвердились после того, как была проведена сульфуризация реакционной массы. В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  реакционной смеси имелись два набора сигналов в области 76 – 79 м.д., характерной для моно- и диамидов тионфосфорной кислоты. Полученные вещества (**88 а,б,д**) и (**90 а,д**) выделяли методом колоночной хроматографии.

Продукты (**88 а,б,д**) представляли собой твердые легкоплавкие вещества. Все соединения были охарактеризованы такими физико-химическими методами, как ТСХ, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$ , а соединение (**88 б**) – рентгеноструктурным анализом (рис. 2.6) [184]. Рентгеноструктурный анализ показал, что его молекула в кристалле симметрична и

представляет собой транс-изомер (рис. 2.6, *a*). Особый интерес представляет упаковка молекул в кристалле (рис. 2.6, *б*).

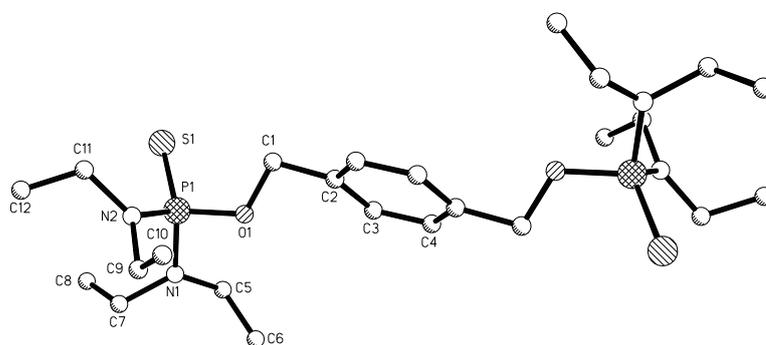
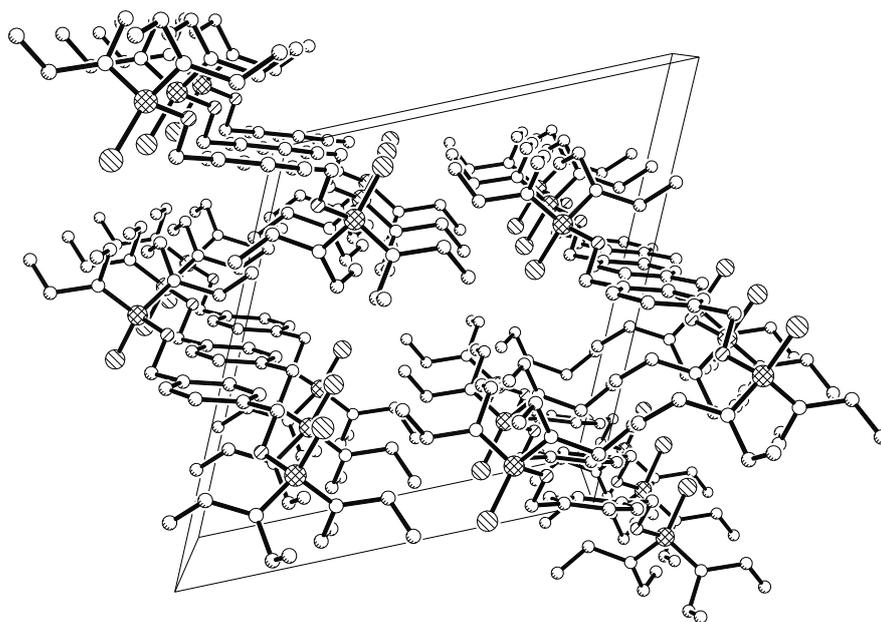
*a**б*

Рис. 2.6. Молекулярная структура 1,4-бис(тетраэтилдиамидотионфосфатокси)ксилола (**88 б**)

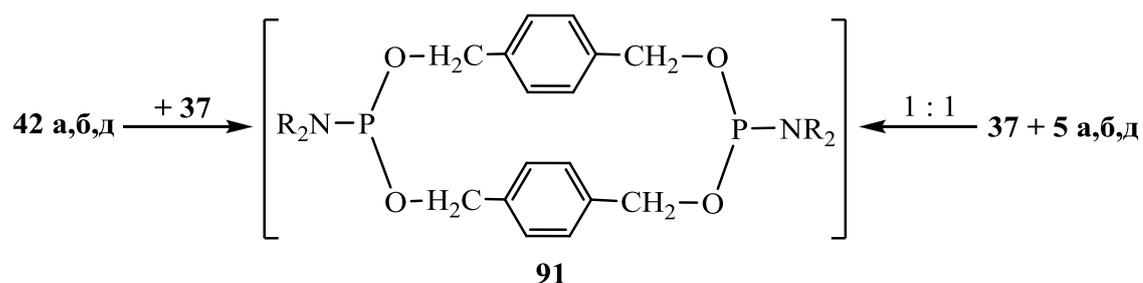
(атомы водорода не показаны) (*a*); упаковка молекул соединения (**88 б**) в кристалле

(*б*)

Если рассматривать две молекулы, находящиеся рядом, то они смещены относительно друг друга на расстояние 9.411 Å. Плоскости, проведенные через атомы в ароматических кольцах, смещены относительно друг друга на расстояние 0.6 Å и являются параллельными. Молекулы второго ряда расположены в другом направлении. Расстояния между ближайшими атомами: P<sup>1</sup>-P<sup>1</sup> 7.909 Å, N<sup>2</sup>-N<sup>2</sup> 7.377 Å. Среднее расстояние между плоскостями, проведенными через ароматические кольца первого и второго рядов, равно 6.69 Å, угол между ними составляет 7.3°. Такое расположение молекул в кристалле отличает их от ароматических производных подобного типа.

Соединение (**90 а**) было выделено методом колоночной хроматографии со значительно меньшим выходом, чем соответствующие диамидотионфосфаты (**88 а,б,д**) и представляло собой маслообразное вещество. Соединение (**88 д**) выделить в чистом виде не удалось из-за близости хроматографической подвижности образующихся соединений.

После детального изучения процесса бисфосфорилирования [4-(гидроксиметил)фенил]метанола (**37**) бисфосфорилированные системы (**42 а,б,д**) использовались без выделения как исходные фосфорилирующие реагенты с для [4-(гидроксиметил)фенил]метанола с целью создания циклической системы типа (**91**). Однако результат эксперимента показал, что методом молекулярной сборки не приводит к образованию последней.



Так, при добавлении к бисамидофосфиту (**42 а,б,д**) 1 моль исходного диола (**37**) через 24 ч от начала циклофосфорилирования в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  реакционного раствора наблюдалось накопление сигнала в области 142 – 147 м.д., характерного для алифатических моноамидоэфиров. Через 30 ч из раствора начинал отделяться прозрачный маслообразный осадок, не растворимый, но набухающий в таких растворителях, как ДМФА и ДМСО. После сушки образовавшийся продукт представлял собой бесцветную упругую пленку, имеющую температуру плавления 281 – 310 °С. Склонность вещества к набуханию и широкий интервал температуры плавления говорил об олигомерной природе образующегося вещества (**91**). Масс-спектрокопия показала наличие осколков олигомерных продуктов с содержанием от трех до шести фрагментов [4-(гидроксиметил)фенил]метанола ( $m/z$  730 – 2900).

К таким же результатам приводит и метод прямого синтеза. Хотя по данным компьютерного моделирования образование такой циклической структуры не представляет сложности: молекула не имеет существенного напряжения (рис. 2.7). В целом молекула является конформационно лабильной (имеет 14 стабильных конфигураций), две из которых являются наиболее низкоэнергетическими. В случае конфигурации со смещенными ариленовыми фрагментами (рис. 2.7, а) расстояние между последними составляют 3.99 – 4.43 Å, а атомы фосфора располагаются на расстоянии порядка 8.6 Å. Для случая конфигурации, близкой к «ракушке» (рис. 2.7, б) расстояние между наиболее сближенными атомами водорода составляют 2.68 Å, а фосфорные атомы находятся значительно ближе – на расстоянии 7.1 Å.

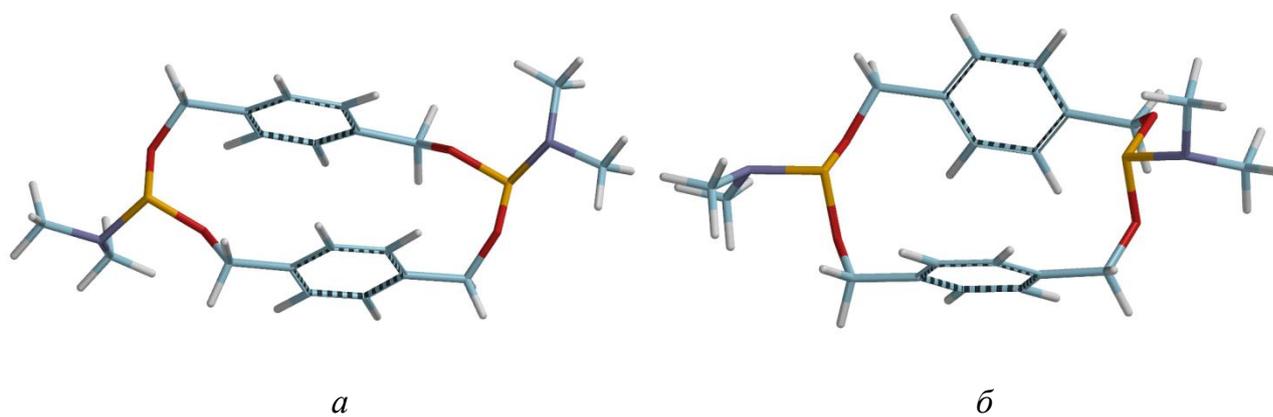
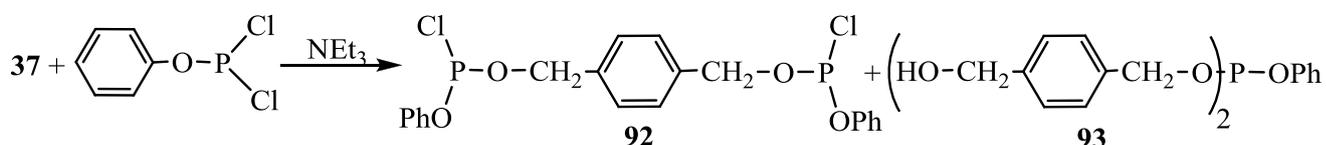


Рис. 2.7. Пространственное строение молекулы 4,10-диэтиламида-1,7(1,4)-бибензола-3,5,9,11-тетраокса-4,10-дифосфациклододекафана (**91**) по данным компьютерного моделирования

Вероятнее всего превалирование процесса олигомеризации было связано со структурными особенностями как бисфосфорилированного продукта (**42**), так и исходного диола (**37**). Организация указанных молекул в пространстве не дает им возможности предорганизоваться таким образом, чтобы в результате фосфорилирования образовалась циклическая система типа (**91**).

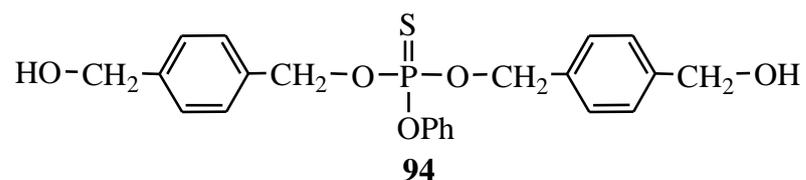
Введение в реакционную массу серы на различных стадиях процесса с целью идентификации получающихся веществ не приводило к удовлетворительным результатам. Из раствора также отделялся маслообразный осадок, который при стоянии превращался в стекловидную массу, не растворимую и не набухающую в органических растворителях.

При фосфорилировании диола (**37**) дихлорфенилфосфитом в присутствии триэтиламина наблюдалась такая же картина, как и в случае с амидами (**5 а,д**).



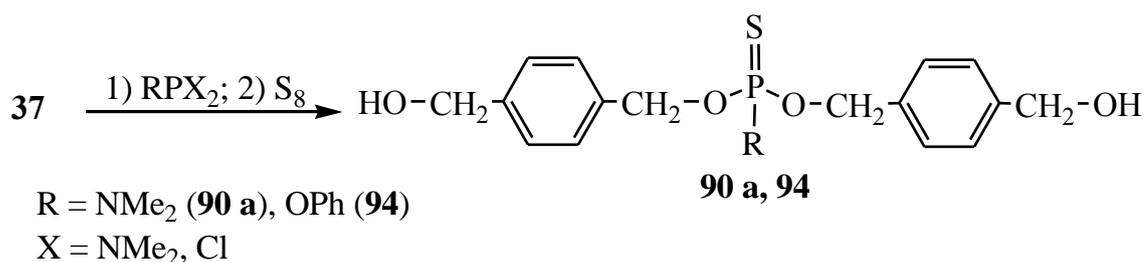
Через 30 мин от начала реакции в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  реакционной массы наблюдались сигналы в области 178.5, 157.1 и 135.4 м.д., которые соответствовали к исходному дихлорфенилфосфиту, хлорангидриду (**92**) и триэфиру (**93**) фосфористой кислоты.

После сульфуризации реакционной массы методом колоночной хроматографии из реакционной смеси в индивидуальном виде был выделен с выходом 5% продукт (**94**), который имел в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  сигнал с химическим сдвигом 63.8 м.д.



Строение и индивидуальность продукта (**94**) были доказаны физико-химическими методами (ТСХ, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$ , элементный анализ) [185].

Для получения соединений (**90 a**, **94**) был проведен их целенаправленный синтез при соотношении диол – фосфорилирующий реагент, 2 : 1 в ацетонитриле в случае ГМТА и в диоксане в присутствии триэтиламина в случае дихлорфенилфосфита. Целенаправленный синтез позволил увеличить выходы целевых продуктов (**90 a**, **94**) в четыре раза.



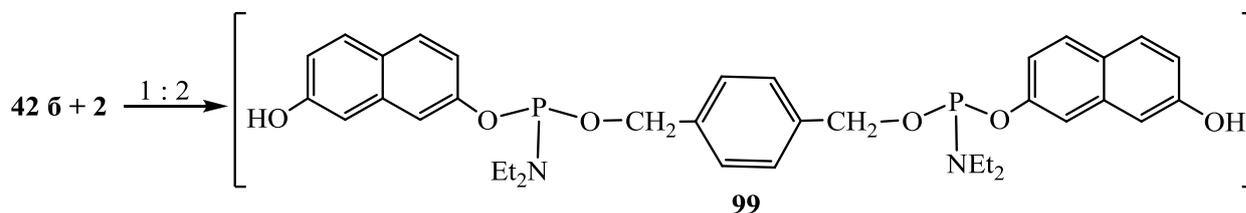
На основе диола (**37**) были осуществлены синтезы олигомерных систем, содержащих в своем составе фрагменты 2,7-дигидроксинафталина (**2**) и резорцина (**34**). В качестве фосфорилирующего реагента был использован ГЭТА, растворитель – ацетонитрил.



сдвигом 72.5 м.д. представлял собой линейный тионамидофосфат (**98**), а продукт с химическим сдвигом в области 66 м.д. – циклобистионамидофосфат, описанный ранее [49, 50]. Выход продукта (**98**) составил всего 8%. Ациклическое производное на основе 2,7-дигидроксинафталина (**97**) в индивидуальном виде выделить не удалось.

Вероятно, такой низкий выход целевых олигомеров (**97**, **98**) связан с протеканием конкурирующего процесса дисмутации бисдиамидофосфитов (**7 б**, **39 б**) и в данном случае дисмутация является более выгодным процессом, чем фосфорилирование диола (**37**) бисдиамидоэфирами (**7 б**, **39 б**), особенно в случае с бисфосфорилированным производным 2,7-дигидроксинафталина (**39 б**).

Вторая схема предполагала фосфорилирование 2,7-дигидроксинафталина (**2**) бисдиамидофосфитом (**42 б**). В этом случае дисмутация, как конкурирующий процесс, отсутствовала, так как соединение (**42 б**) не дисмутирует.



После проведения бисфосфорилирования диола (**37**) в диоксане к реакционной массе добавляли раствор 2,7-дигидроксинафталина (**2**) в диоксане согласно стехиометрии реакции. Через 1 сут выпадал стекловидный осадок, не растворимый в органических растворителях. В растворе над осадком фиксировали только нафтодиол (**2**) (данные ТСХ). Такая картина наблюдалась и при использовании соотношений бисфосфит (**42 б**) - нафтодиол (**2**), 1 : 2.5; 1 : 3. Таким образом, изменение схемы синтеза не приводило к ожидаемому увеличению выхода линейных олигомеров на основе диола (**37**).

В связи с невозможностью применения диола (**37**) непосредственно в циклофосфорилировании, были использованы его фосфорсодержащие аналоги (**90**, **94**, **97**). Од-

нако не зависимо от фосфорилирующего реагента (полные амиды, дихлорангидриды) и условий проведения синтеза (понижение температуры, уменьшение концентрации, смена растворителя) в результате реакции происходило отделение из реакционного раствора вязких студенистых субстанций, не растворимых в таких органических растворителях, как диоксан, ацетонитрил и ацетон, но набухающих в ДМФА.

Таким образом, в результате данного этапа работы было показано, что 1,4-бис(гидроксиметил)бензол (**37**) хорошо фосфорилируется полными амидами фосфористой кислоты при комнатной температуре, однако значительно большее время, чем двухатомные ароматические. С реагентами трехвалентного фосфора он более склонен к образованию линейных конструкций, а не к формированию циклических систем.

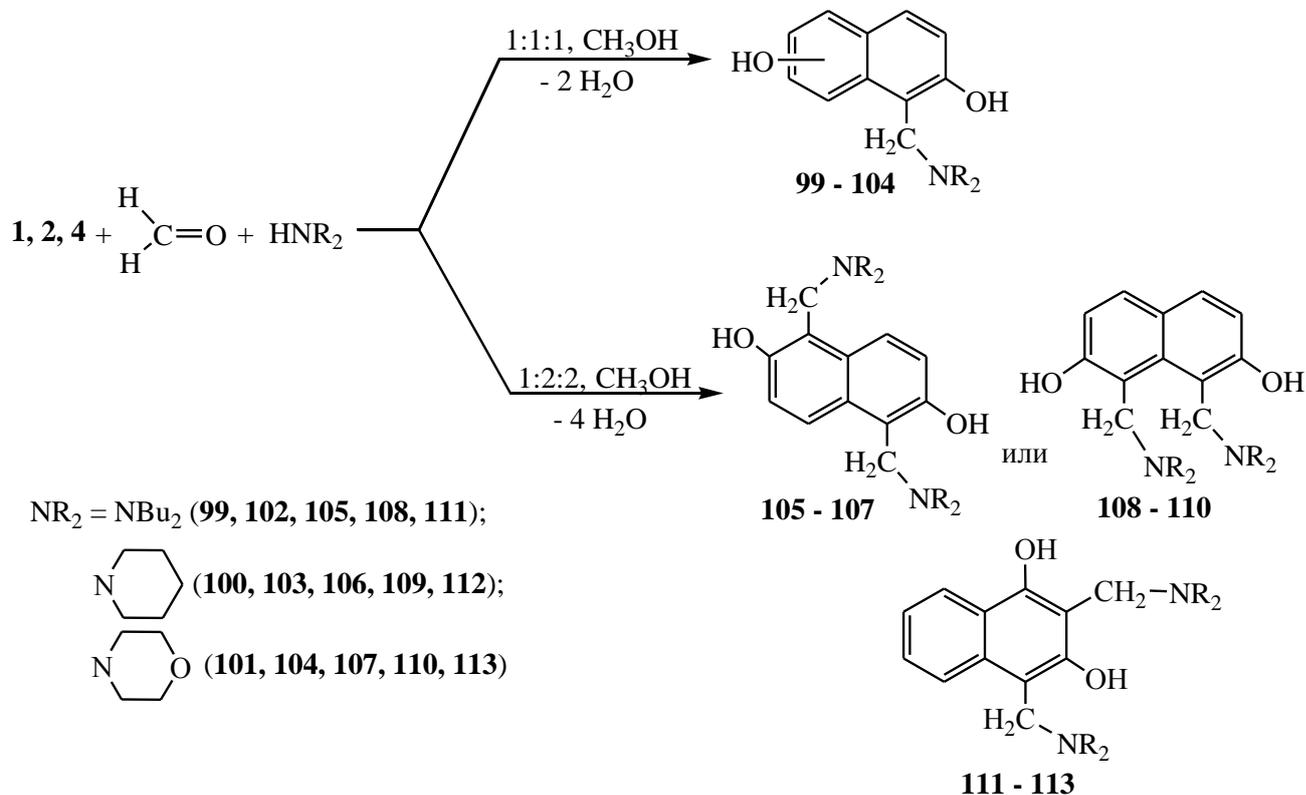
### **2.2.3. Аминометилированные производные дигидроксинафталинов в синтезе нафтофосфациклофанов**

Задача данного этапа исследования заключалась в разработке методики синтеза аминометилированных производных  $\beta$ -нафтола, а также 2,6-, 2,7- и 1,3-дигидроксинафталинов для дальнейшего синтеза на их основе фосфорсодержащих макроциклических структур типа нафтофосфациклофанов, которые могут широко применяться в получении биологически активных соединений.

#### **2.2.3.1. Синтез аминометилированных производных гидроксилсодержащих нафталиновых систем**

Была разработана удобная методика моно- и бисаминометилирования 2,6- (**1**), 2,7- (**2**) и 1,3- (**4**) дигидроксинафталинов, используя реакцию Манниха. В качестве аминной компоненты были использованы: дибутиламин, пиперидин и морфолин. К раствору вторичного амина в метаноле добавляли рассчитанный объем формалина и перемешивали при комнатной температуре. Затем в реакционную массу добавляли рас-

твор соответствующего дигидроксинафталина (**1**, **2**, **4**) в метаноле. В случае циклических аминов выпадение осадка начиналось уже через 30 мин и в целом показано, что реакции с их участием протекала с большим выходом и гораздо быстрее, нежели с дибутиламином [186–188].

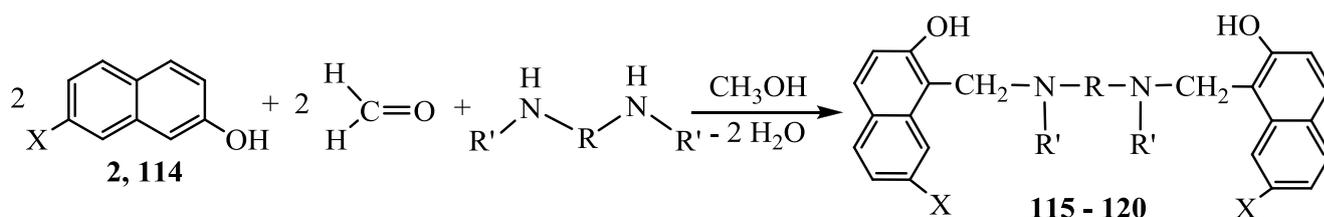


Следует отметить, что 1,3-дигидроксинафталин (**4**) не подвергался моноаминометилрованию. При любых соотношениях дигидроксинафталин : формальдегид : амин происходит образование бисаминометилированных производных. Очевидно, что это связано с большой реакционной способностью водородных атомов в ароматическом кольце, содержащим две OH–группы.

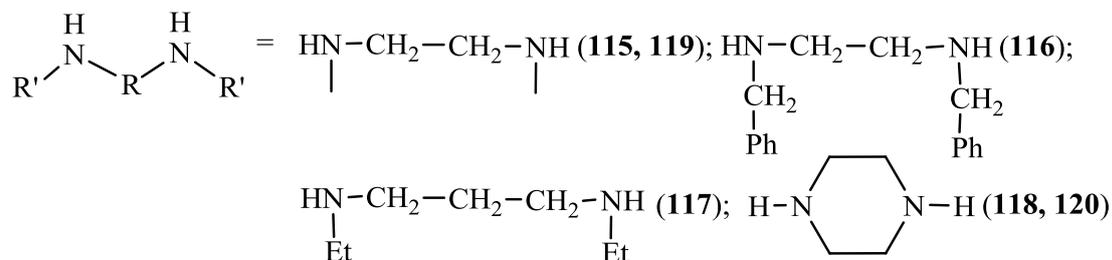
Замена метанола на этанол или изопропанол незначительно снижала выход целевых продуктов (**99 – 124**). Строение всех синтезированных аминометилированных производных было подтверждено данными спектроскопии ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  и определением молекулярной массы методом MALDI-TOF [186, 188].

По сравнению с монометилированными аналогами 2,6- и 2,7-дигидроксинафталинов (**99 – 104**) их бисаминометилированные производные (**105 – 113**) не плавилась, а разлагались выше 240 °С, а также имели крайне низкую растворимость в органических растворителях (диоксан, ацетонитрил, хлороформ) [187].

Используя аналогичную методику, но в качестве аминной компоненты такие диаминны как N,N'-диметил- и N,N'-дибензилэтилендиаминны, N,N'-диэтил-1,3-пропилендиамин и пиперазин, были получены основания Манниха, содержащие по два функционализированных ароматических фрагмента. В качестве последних были использованы β-нафтол (**114**) и 2,7-дигидроксинафталин (**2**). При проведении реакции учитывались мольные соотношения реагентов субстрат–амин, 2 : 1.



X = H (**114 - 118**); OH (**2, 119, 120**)



Синтезированные производные на основе β-нафтола (**115 – 118**) и 2,7-дигидроксинафталина (**119, 120**) были получены с высокими выходами (~ 95%) и представляли собой порошкообразные соединения различного цвета в зависимости от использованного в ходе реакции диаминна. Температура плавления (**115 – 120**) зависели от длины радикала в диамине (чем меньше радикал, тем выше температура плавления).

Структуры синтезированных соединений (**99 – 113**) и (**115 – 120**) были промоделированы с применением полуэмпирического метода RM1, а также проанализированы их спектры ИК и ЯМР  $^1\text{H}$ .

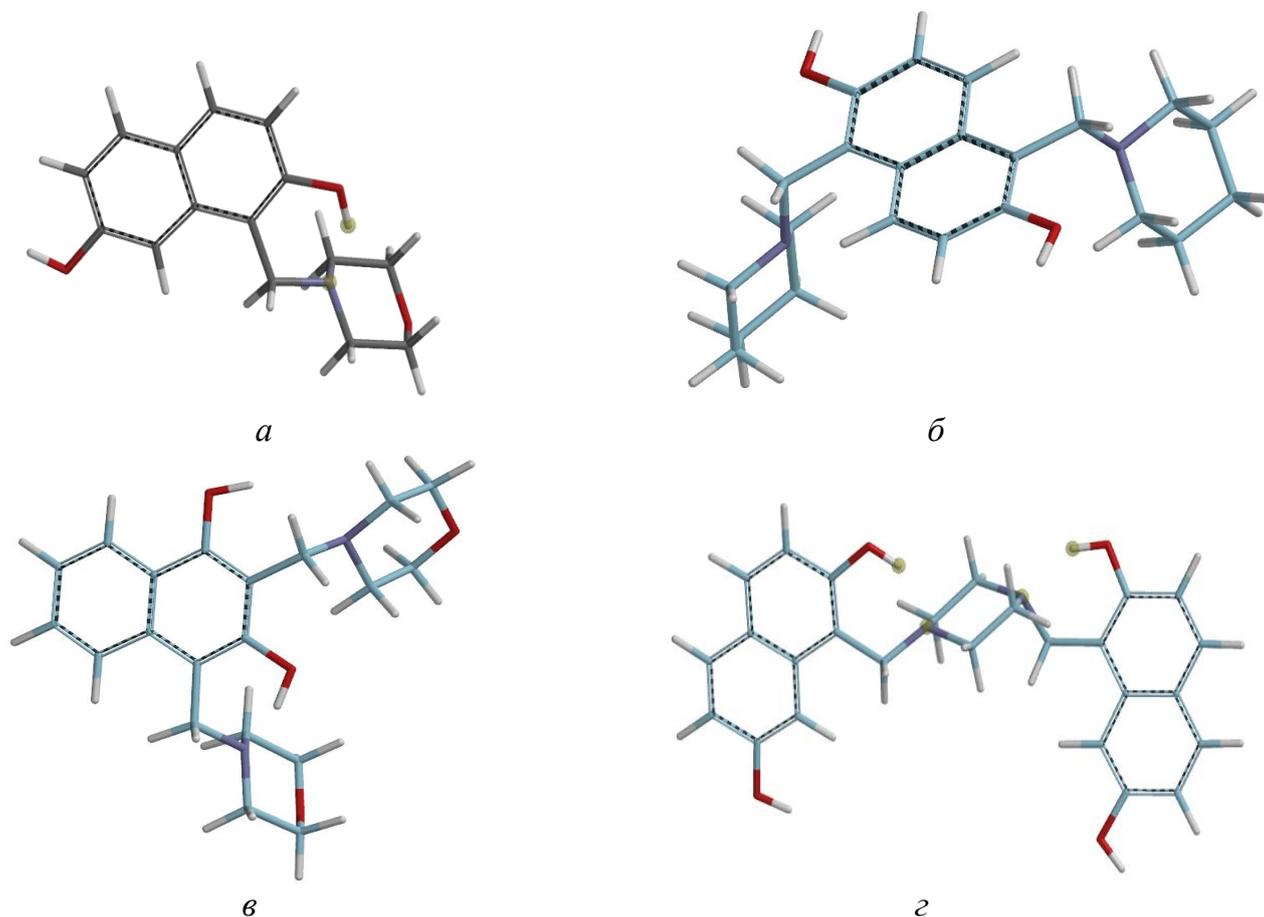


Рис. 2.8. Строение молекул 1-морфолинометил-2,7-дигидроксинаталина (**104**) (*a*), 1,5-бис-(пиперидинометил)нафталин-2,6-диола (**106**) (*б*), 2,4-бис(морфолинометил)-нафталин-1,3-диола (**113**) (*в*) и  $N,N'$ -бис(1-метилен-2,7-дигидроксинафтил)пиперазина (**120**) (*г*) на основании результатов компьютерного моделирования

Результаты моделирования показали, что в случае моноаминометилированных производных, содержащих гетероциклические аминные фрагменты (**100, 101, 103, 104, 118, 120**) между атомом азота и водородом гидроксигруппы нафталинового кольца имеется сильная внутримолекулярная водородная связь, длиной приблизительно 1,78 – 1,84 Å (рис. 2.8, *a, г*).

При записи спектров ЯМР  $^1\text{H}$  имело место влияние данной водородной связи: в случае соединений (**100**, **101**, **103**, **104**, **118**, **120**) при  $t = 22\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдалось уширение сигналов протонов пиперидинового, морфолинового или пиперазинового циклов соответственно, связанных с наличием водородных связей (рис. 2.9, *a*), однако при нагревании образца до  $t = 80\text{ }^\circ\text{C}$  (*d*-DMSO), в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  появлялся узкий сигнал от указанных протонов, т.к. при данной температуре водородная связь разрывалась (рис. 2.9, *b*).

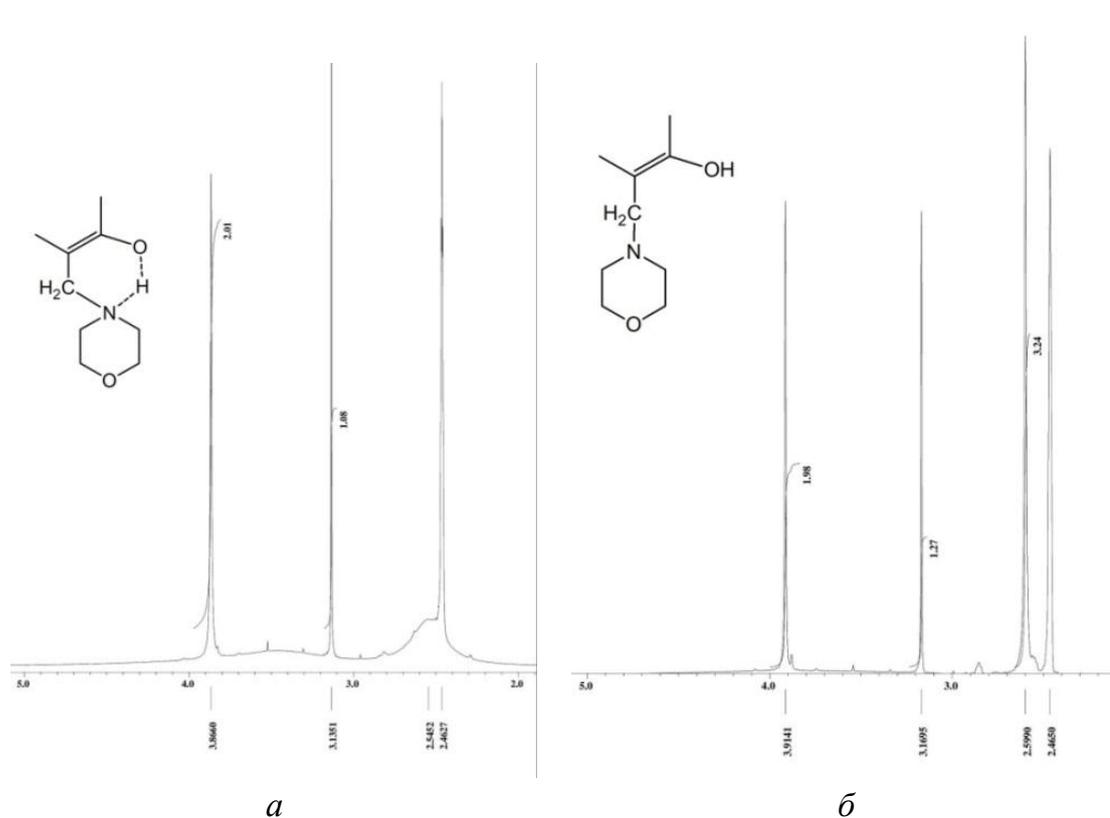


Рис. 2.9. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц, *d*-DMSO) 1-морфолинометил-2,7-дигидроксиафталина (**104**), записанный при: а)  $t = 22\text{ }^\circ\text{C}$ ; б)  $t = 80\text{ }^\circ\text{C}$

При регистрации ИК-спектров у соединений (**100**, **101**, **103**, **104**, **118**, **120**) фиксировали широкие полосы поглощения в области  $2600\text{--}2400\text{ см}^{-1}$ , что также указывало на образование сильных внутримолекулярных водородных связей хелатного типа. В случае соединений (**101**, **104**, **118**, **120**) в спектре ИК также наблюдалась полоса в области

$3250\text{ см}^{-1}$ , соответствующая колебаниям N–H, что говорит о переходе протона с OH–группы на азот морфолинового или пиперазинового фрагмента соответственно [186].

Аналогичные результаты были обнаружены в работе [166] при синтезе аминометилированных производных  $\beta$ -нафтола с гетероциклической аминной компонентой. Наличие водородных связей было подтверждено данными РСА аминометилированных систем.

Между тем у бисаминометилированных производных (**105** – **113**) при записи спектров ЯМР  $^1\text{H}$  даже при  $t = 22\text{ }^\circ\text{C}$  (*d*-DMSO) уширения сигналов протонов гетероциклических фрагментов не наблюдалось. Методом ИК-спектроскопии было показано, что для производных (**107**, **113**) в спектре имело место поглощение в области  $3620$  –  $3740\text{ см}^{-1}$ , что говорило об образовании слабой межмолекулярной водородной связи, не оказывающей влияние на вид спектра ЯМР  $^1\text{H}$ . При компьютерном моделировании водородных связей в указанных производных также не наблюдается (рис. 2.8, б, в). В данном случае гетероциклические фрагменты развернуты таким образом, что создают определенные стерические затруднения друг для друга, что мешает образованию межмолекулярных водородных связей.

Таким образом, наличие водородных связей у аминометилированных производных дигидроксинафталинов неизбежно привело к различной активности гидроксигрупп при фосфорилировании, что при подборе определенных условий процесса позволило создавать системы с фосфорными фрагментами различной природы и активности, о чем будет сказано ниже.

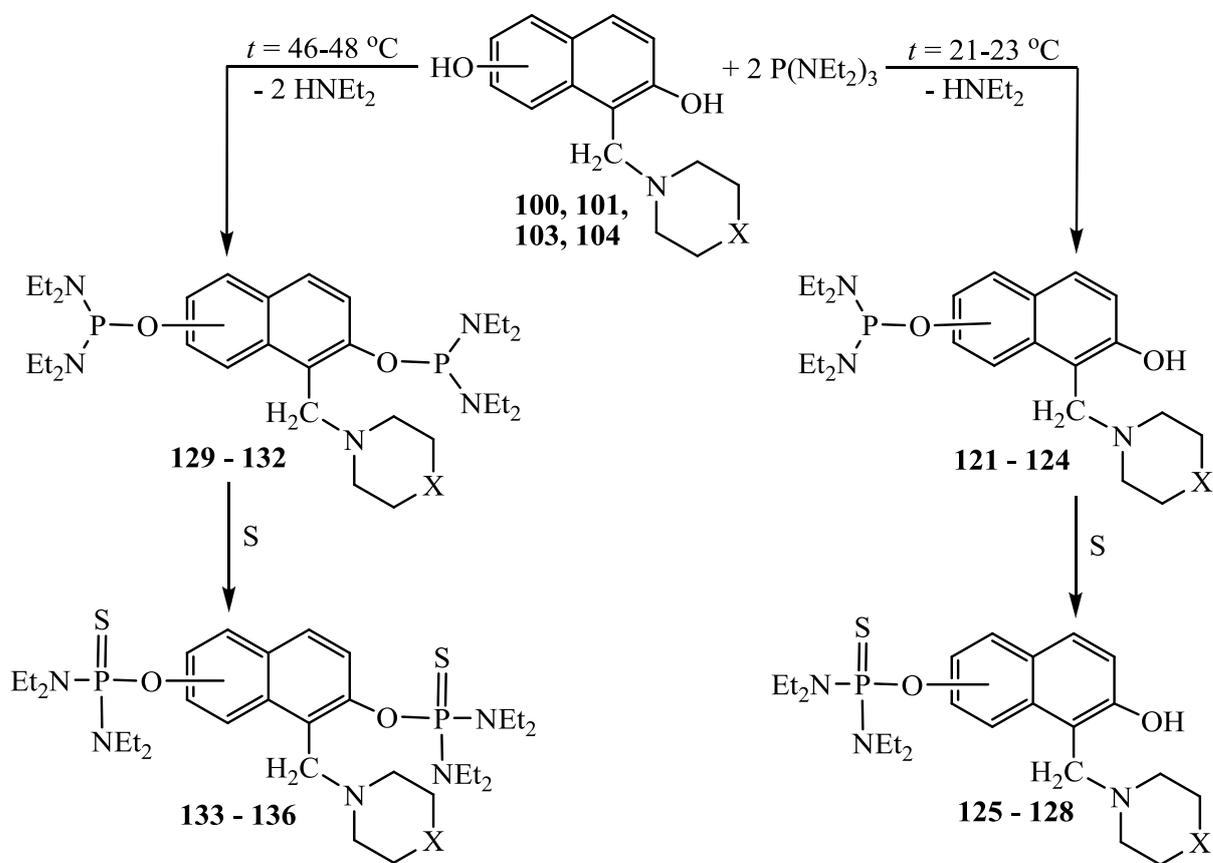
### 2.2.3.2. Фосфорилирование аминотетилированных производных нафталиновых систем

Первые попытки фосфорилирования полными амидами фосфористой кислоты аминотетилированных фенолов были предприняты более сорока лет назад [189–192]. Результатами такого взаимодействия являлись производные, содержащие в своей структуре пяти- и шестикоординационные атомы фосфора. Указанные синтезы проводились без растворителя, при высоких температурах (более 200 °С), а строение полученных соединений было установлено только на основании данных ИК-спектроскопии и, в некоторых случаях, охарактеризовано значениями химсдвигов в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  и данными элементного анализа. О введение в аналогичные процессы аминотетилированных производных нафталиновых систем не сообщалось.

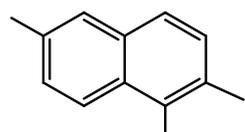
В связи с вышесказанным, было изучено фосфорилирование моноаминотетилированных производных 2,6- и 2,7-дигидроксиафталина (**100**, **101**, **103**, **104**) полными амидами фосфористой кислоты при комнатной температуре с использованием в качестве растворителей ацетонитрила и диоксана. Уже на начальном этапе работы выбор пал на ГЭТА (**5 б**) в качестве фосфорилирующего реагента. Использование ГМТА (**5 а**) и ТПФ (**5 д**) при любых соотношении реагентов и температурном режиме приводило к образованию большого количества плохо разделяемых продуктов, что очевидно связано с высокими скоростями фосфорилирования гидроксилсодержащих нафталиновых систем указанных триамидом. В противоположность, при использовании ГБТА (**5 г**) реакция практически не протекала.

Фосфорилирование ГЭТА при соотношении реагентов 1 : 2 при  $t = 21 - 23$  °С, независимо от используемого растворителя, приводило к образованию в реакционной смеси диамидофосфитов, о чем свидетельствовали данные спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$ . Че-

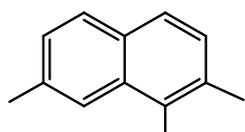
рез 30 мин от начала фосфорилирования, во всех случаях, фиксировали синглетный сигнал в области 131 – 132 м.д., а также сигнал непрореагировавшего ГЭТА (118.3 м.д.) в соотношении 1 : 1. При дальнейшем перемешивании реакционной массы соотношение интенсивностей указанных сигналов не изменялось. Наличие в реакционной смеси избытка ГЭТА при наличие свободной ОН-группы свидетельствовало в пользу образования монофосфорилированных производных (**121 – 124**). Это также подтвердило предположения о влиянии водородной связи на протекание фосфорилирования.



X = CH<sub>2</sub> (**100, 103, 121, 123, 125, 127, 129, 131, 133, 135**);  
 O (**101, 104, 122, 124, 126, 128, 130, 132, 134, 136**)



(**100, 101, 121, 122, 125, 126, 129, 130, 133, 134**)



(**103, 104, 123, 124, 127, 128, 131, 132, 135, 136**)

После сульфуризации реакционной массы методом колоночной хроматографии были выделены производные (**125 – 128**). В их спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  наблюдали синглетные сигналы в области 77 м.д. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  производного (**128**) на основе 2,7-дигидроксинафталина соотношение интегральных интенсивностей групп протонов  $\text{CH}_3$  :  $\text{CH}_2\text{-N}$  : Ar составляло 12 : 8 : 5, что говорило о наличии только одного диамидофосфатного фрагмента в молекуле. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  в области слабых полей имелись два типа сигналов от углеродов нафталинового фрагмента молекул, связанных с кислородом: синглет с  $\delta_{\text{C}} = 156.7$  м.д., соответствующий группировке С–ОН и дублет с  $\delta_{\text{C}} = 149.8$  м.д. ( $^2J_{\text{PC}} = 5.8$  Гц), соответствующий фрагменту С–О–Р. Помимо этого, в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  имелся дублетный сигнал с  $\delta_{\text{C}} = 118.1$  м.д., соответствующий атому углерода восьмого положения нафталинового фрагмента молекулы. Смещение сигнала в область слабых полей относительно сигнала аналогичного атома углерода у исходного соединения (**104**) ( $\Delta\delta = 10.2$  м.д.) и преобразование синглетного сигнала в дублетный также свидетельствовал о протекании фосфорилирования по ОН-группе в седьмом положении [193].

Аналогичная картина наблюдалась и для производных (**125 – 127**). Полученные результаты убедительно говорят о получении монофосфорилированных производных (**121 – 124**) в случае проведения фосфорилирования при комнатной температуре.

Таким образом, уже на начальном этапе стало понятно, что проведение бисфосфорилирования производных (**100, 101, 103, 104**) требует нагревания для разрыва водородных связей между гидроксигруппами вторых положений нафталинового кольца и азотом гетероциклического фрагмента.

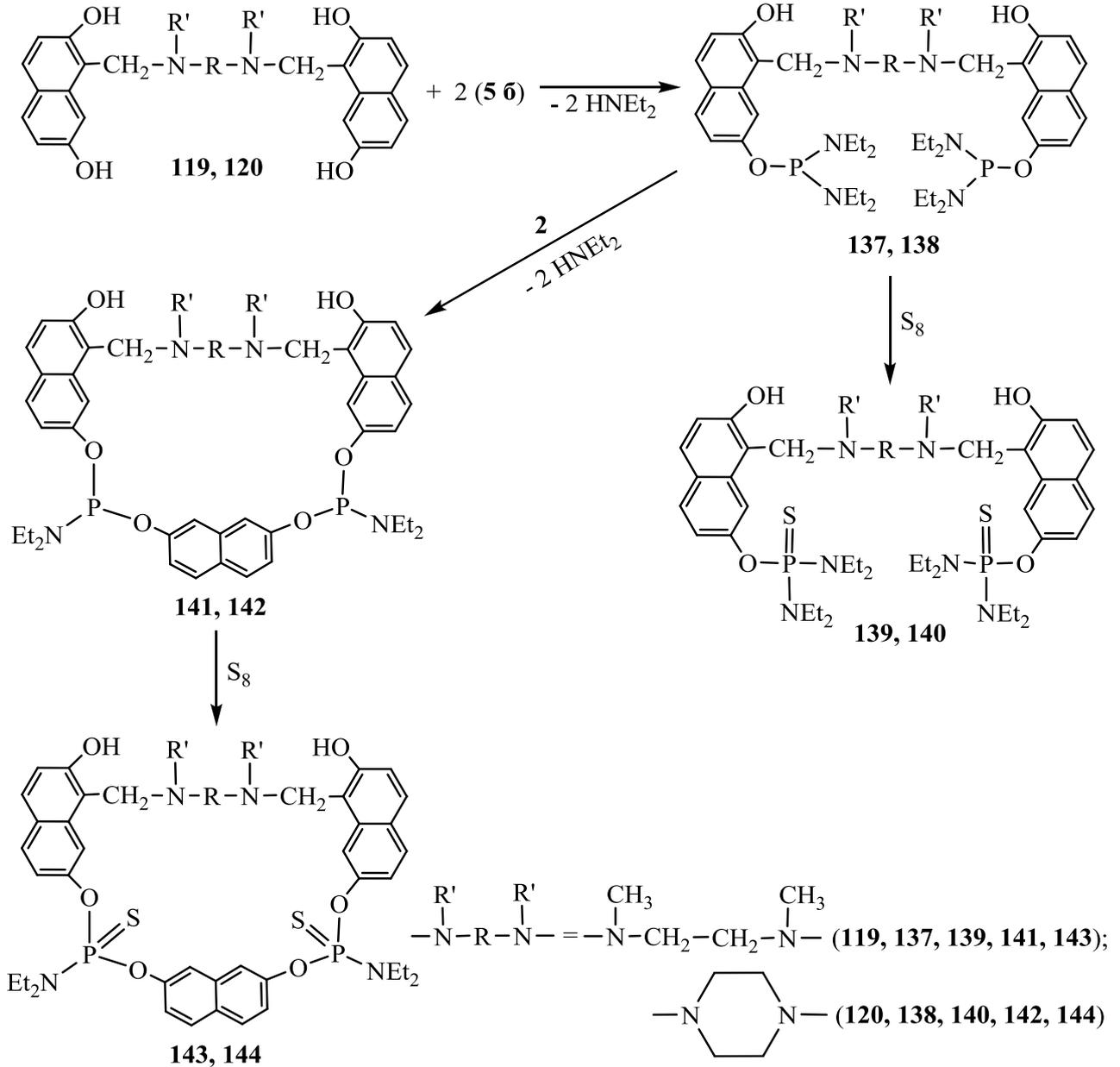
При повышении температуры реакции до  $\sim 45^\circ\text{C}$  фосфорилирование ГЭТА при соотношении реагентов 1 : 2 приводило к образованию бисфосфорилированных про-

дуктов (**129** – **132**), которые в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  имели два синглетных сигнала в области 132 м.д. ( $\Delta\delta = 1.5$  м.д.). Их сульфуризация приводила к образованию производных (**133** – **136**), которые были выделены методом колоночной хроматографии и охарактеризованных физико-химическими методами.

Фосфорилирование при соотношении реагентов 1 : 1 при комнатной температуре ожидаемо приводило к результатам, аналогичным тем, что были получены при соотношении реагентов 1 : 2. При этом ни в одном из случаев не было зафиксировано образование циклической структуры типа нафтофосфациклофанов. Вероятнее всего стерические затруднения, связанные с наличием достаточно объемной аминотетильной группы препятствуют процессу циклизации.

Следующим этапом работы было изучение селективного фосфорилирования аминотетилированных производных 2,7-дигидроксиафталина (**119**, **120**), где в качестве аминной компоненты были использованы вторичные диамины. Таким образом исходная молекула имела в своей структуре четыре ОН-группы, попарно различающихся активностью. Получив данные об особенностях фосфорилирования моноаминотетилированных производных 2,7-дигидроксиафталина (**100**, **101**), был сделан очевидный выбор в пользу проведения фосфорилирования (**119**, **120**) при комнатной температуре, т.к. в этом случае не происходило разрыва водородных связей О–Н–N и фосфорилирование протекало только по ОН-группам седьмых положений нафталиновых фрагментов. Наличие реакционноспособной диамидофосфитной группы позволило бы провести циклофосфорилирование с применением любого ароматического диола и синтезировать нафтофосфакраун-эфир, содержащий в своей молекуле различные по активности функциональные группы.

Фосфорилирование производных (**119**, **120**) ГЭТА в смеси ацетонитрила и диоксана при комнатной температуре и интенсивном перемешивании продолжалось 2 ч. По истечению указанного времени в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  реакционной массы фиксировали сигналы в области 132 – 133 м.д., соответствующие диамидофосфитам (**137**, **138**).



Для доказательства строения образующихся промежуточных продуктов была проведена сульфуризация реакционной массы. Применение метода колоночной хроматографии позволило выделить бистионамидофосфаты (**139**, **140**), которые являлись основными продуктами синтеза и представляли собой маслообразные соединения. В их

спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  фиксировали сигналы в области 76 – 77 м.д., а строение и индивидуальность доказаны методами ТСХ, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ .

Основываясь на данных спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  были сделаны однозначные выводы, что, как и в случае с производными (**114**, **115**), фосфорилирование при комнатной температуре протекало только по ОН-группам седьмых положений, даже в случае производного (**119**), в котором не было обнаружено наличие сильных водородных связей.

Получив доказательства строения образующихся промежуточных продуктов (**137**, **138**), спустя 2 ч от начала фосфорилирования в реакционную массу вводили раствор 2,7-дигидроксинафталина (**2**) в ацетонитриле и смесь перемешивали при комнатной температуре. Через 12 ч в ее спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  имелся набор сигналов в области 140 – 142 м.д. различной интенсивности, отвечающей области моноамидофосфитов (**141**, **142**). Реакционную массу без выделения подвергали сульфуризации, которая протекала в течение 2 сут. После окончания сульфуризации в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  фиксировали сигналы в области 66 – 68 м.д., отвечающие амидотионфосфатам. Полученные циклотионамидофосфаты (**143**, **144**) очищали методом колоночной хроматографии, после которой их выходы не превышали 15%. Индивидуальность и строение полученных соединений подтверждали методами ТСХ, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Следует отметить, что ввиду большой конформационной лабильности цикла в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  имело место уширение сигналов от всех групп протонов [193, 194].

С целью увеличения выхода нафтофосфакраун-эфиров (**141**, **142**) был рассмотрен еще один вариант их молекулярной сборки: фосфорилирование аминометилированных производных (**119**, **120**) бис(амидофосфитом) на основе 2,7-дигидроксинафталина (**7 б**):

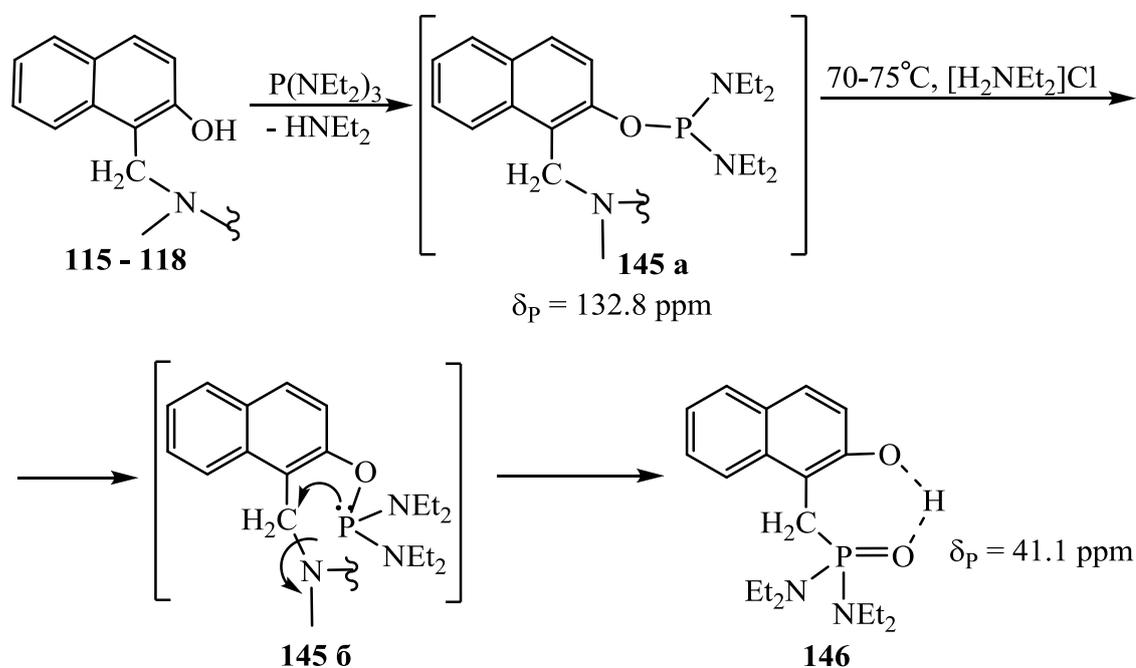


После добавления к бис(диамидофосфиту) (**7 б**) раствора аминотетилированного производного (**119, 120**) реакционную массу перемешивали 3 ч. По истечении этого времени в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  наблюдали появление сигналов в области 139 – 142 м.д., которые соответствуют области моноамидофосфитов. Сульфуризация реакционной массы, содержащей циклоамидофосфиты (**141, 142**), привела к появлению в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  большого количества сигналов в области 67 – 69 м.д. Выделенные продукты сульфуризации полностью соответствовали циклотриамидофосфатам (**143, 144**), полученным по первому методу. Однако выход целевых соединений в данном случае оказался гораздо меньшим, чем в ранее предложенном методе. Вероятно это связано с тем, что скорость фосфорилирования аминотетилированных производных (**119, 120**) бис(амидофосфитом) (**7 б**) была сопоставима со скоростью дисмутации последнего, что приводило к снижению выхода целевых продуктов [193].

Плохая растворимость бисаминотетилированных производных дигидрокси-нафталинов (**105 – 113**) даже при увеличении температуры сильно сказывалась на их фосфорилировании амидами фосфористой кислоты. Известно, что гетерогенное фосфорилирование, при котором фосфорилируемое вещество представляет твердую фазу, редко приводит к положительным результатам. Не было исключения и данный случай – процесс взаимодействия бисаминотетилированных производных дигидрокси-нафталинов (**105 – 113**) с полными амидами фосфористой кислоты (**5 а,б**) приводил к окислению последних, но не к формированию связи P–O.

Как уже было сказано выше, наличие водородных связей между OH-группой и аминотетильным фрагментом приводит к селективному фосфорилированию при комнатной температуре. Нагревание разрушает водородные связи, что позволяет получить перфосфорилированные продукты. Однако повышение температуры выше 60 °C при-

водило к неожиданным результатам. При бисфосфорилировании аминотетраметиллированных производных  $\beta$ -нафтола (**115** – **118**) ГЭТА (**5 б**) для разрыва водородных связей и проведения фосфорилирования синтез осуществляли при температуре 65 – 70 °С при соотношении реагентов 1 : 2. В качестве растворителя была использована смесь диоксана и ацетонитрила, т.к. исходные соединения (**115** – **118**) хорошо растворялись в диоксане, а фосфорилирование лучше всего проходит в ацетонитриле. Спустя 20 мин от начала реакции в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  реакционной смеси помимо сигнала от исходного ГЭТА ( $\delta_{\text{P}} = 118.4$  м.д.) фиксировали сигнал с  $\delta_{\text{P}} = 132.8$  и 41.1 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 1:10. Через 2 ч от начала фосфорилирования в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  фиксировали только синглетный сигнал с  $\delta_{\text{P}} = 41.1$  м.д., т.е. диамидофосфит (**145 а**) в указанных условиях являлся только промежуточным продуктом. Такие результаты были получены во всех случаях, независимо от строения исходного аминотетраметиллированного производного (**115** – **118**) [195].



Очевидно, что процесс образования промежуточного продукта (**145 а**) являлся более медленной стадией. Последний практически не содержался в реакционной смеси, а довольно быстро превращался в фосфонат (**146**). В данном случае возможным вари-

антом является нуклеофильная атака фосфора метиленового звена аминотетильной группы и разрыв связи O–P.

Продукт реакции, выделенный методом колоночной хроматографии с выходами 69 – 75% (в зависимости от исходного соединения **115** – **118**), представлял собой кристаллическое вещество (**146**), строение которого было установлено методами спектроскопии ИК, ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , а также по данным РСА (рис. 2.10).

Так, в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  в области сильных полей имели место триплетные сигналы в области 1 м.д. и мультиплетные сигналы в области 3 м.д., относящиеся соответственно к метильным и метиленовым протонам амидофосфонатной части. Также имелся дублетный сигнал с  $\delta_{\text{H}} = 3.65$  м.д., соответствующий протонам  $\text{CH}_2$ -группы, связанной с нафталиновым кольцом с  $^2J_{\text{PH}} = 16.5$  Гц. В области слабых полей наблюдали группу сигналов ароматической части в области 7.23 – 7.81 м.д., а также синглетный сигнал с  $\delta_{\text{H}} = 11$  м.д., соответствующий ОН-группы, связанном внутримолекулярной водородной связью. Интегральная кривая соответствовала такому отнесению. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  помимо сигналов углеродов амидофосфонатной группы и ароматического кольца имел место дублет с  $\delta_{\text{C}} = 25.1$  м.д. с прямой КССВ P–C, равной 111.2 Гц. Сигнал углерода первого положения нафталинового кольца также представлял собой дублет ( $\delta_{\text{C}} = 12.1$  м.д.) с  $^2J_{\text{PC}} = 7.7$  Гц. Таким образом, данные спектроскопии говорили об образовании P–C-связи при наличие свободной ОН-группы.

В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  имело место смещение сигнала в зависимости от растворителя от 39.2 ( $\text{CHCl}_3$ ) до 42.0 (ДМСО) м.д., что, очевидно, связано с ослаблением или усиление водородной связи в зависимости от сольватационного эффекта растворителя.

Однако при регистрации спектров ИК кристаллов диамидофосфоната (**146**) имелись широкие полосы средней интенсивности в области 3400–3200  $\text{cm}^{-1}$ , что говорило

уже о наличии межмолекулярных водородных связей [196]. Выводы, полученные из ИК-спектров, были подтверждены данными РСА, согласно которым молекулы в кристалле были попарно соединены водородной связью =O–H–O (рис. 2.10, б).

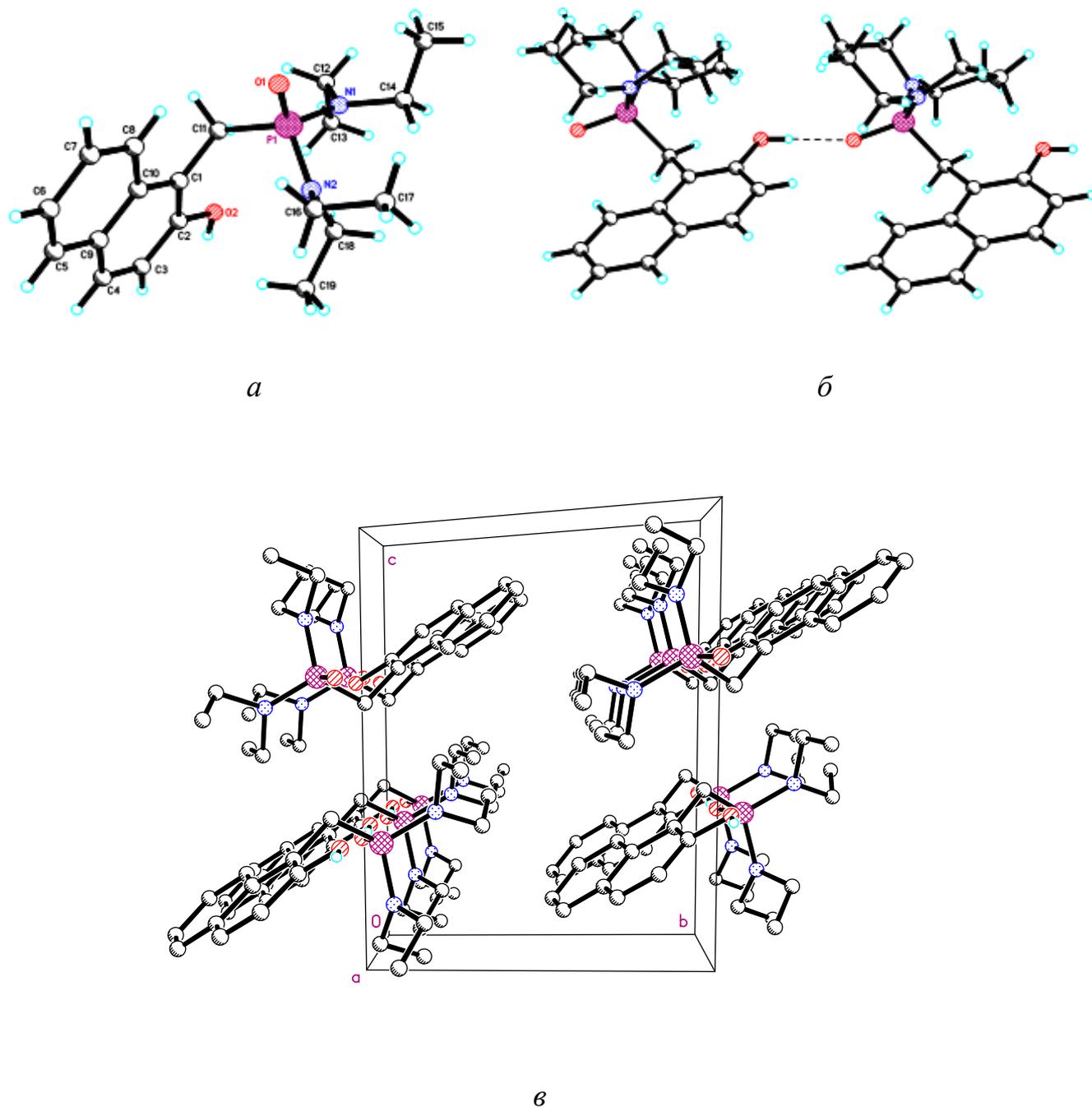


Рис. 2.10. Молекулярная структура 2-гидрокси-1-(тетраэтилдиамидофосфо)метилнафталина (146 б) (а), образование межмолекулярных водородных связей (б), упаковка молекул (146 б) в кристалле (в)

Таким образом установлено, что фосфорилирование аминометилированных производных 2-нафтола ГЭТА при температуре выше 70 °С приводит к формированию Р–С-связи с заменой остатка диамина в исходной молекуле. В зависимости от агрегатного состояния образующегося диамидофосфонита происходит изменение природы водородной связи =O–H–O: внутримолекулярная в растворе и межмолекулярная в кристалле. Наличие свободной ОН-группы позволит вводить в молекулу (**146**) фосфорсодержащие заместители различной природы и строения, что значительно расширит функционализацию и применение синтезированных систем.

### ГЛАВА 3. НАФТОСФОСФАЦИКЛОФАНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ТРИ И БОЛЕЕ ФОСФОРНЫХ ЦЕНТРОВ (КРАУНОФАНЫ)

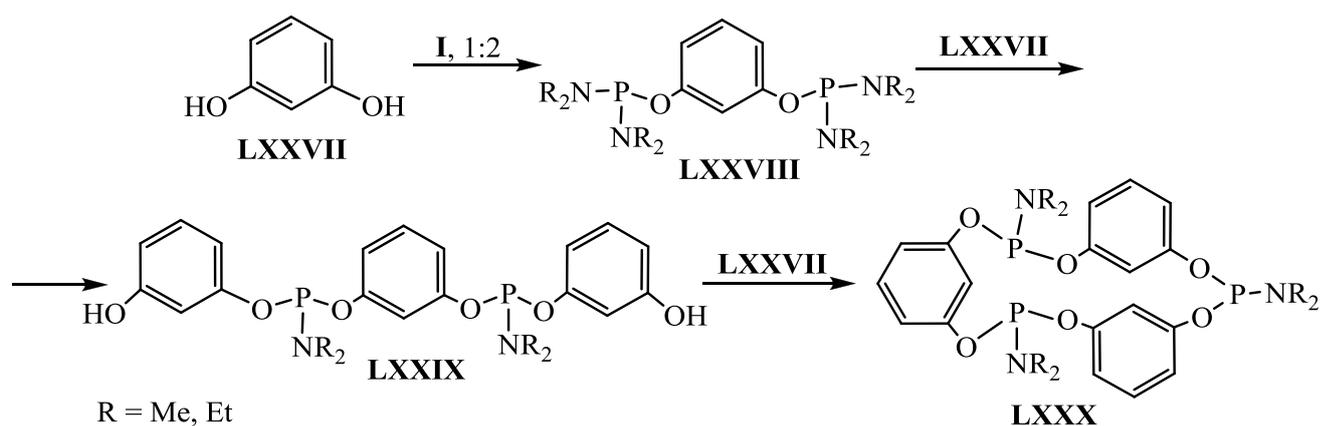
В представленной части работы представлены основные подходы к синтезу высших фосфорсодержащих циклов (краунофанов), содержащих от 3 до 6 атомов фосфора в макроциклической системе (литературный обзор).

Подробно рассмотрены подходы к синтезу и рассмотрены некоторые структурные особенности макроциклов, содержащих по 3 и 4 остатка производных кислот фосфора и 2,7-дигидроксинафталина (обсуждение результатов).

#### 3.1. Синтез высших фосфомакроциклических систем (литературный обзор)

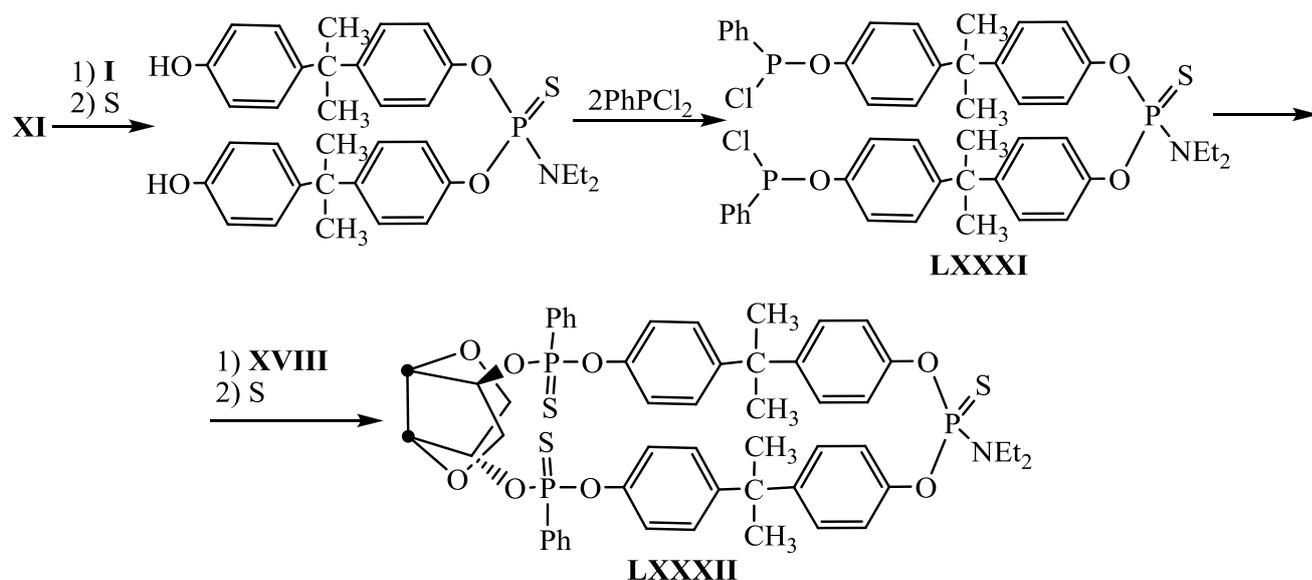
В данной части литературного обзора будут рассмотрены подходы к синтезу так называемых краунофанов [197, 198] – структур, представляющих собой нечто среднее между циклофанами и краун-эфирами. Получение таких систем может протекать как через реакции, сопровождающиеся модификацией фосфорного центра, так и без участия последнего.

Для получения простейших представителей макроциклов, содержащих три фосфорных центра, была предложена следующая схема: фосфорилирование резорцина (**LXXVII**) триамидофосфитами (**I**) осуществлялось при молекулярном соотношении реагентов 1 : 2 при комнатной температуре с дальнейшим взаимодействием образующегося бисфосфита (**LXXVIII**) с резорцином. Линейный продукт реакции (**LXXIX**) циклизовался триамидофосфитом (**I**) образованием циклофосфита (**LXXX**) [199, 200].



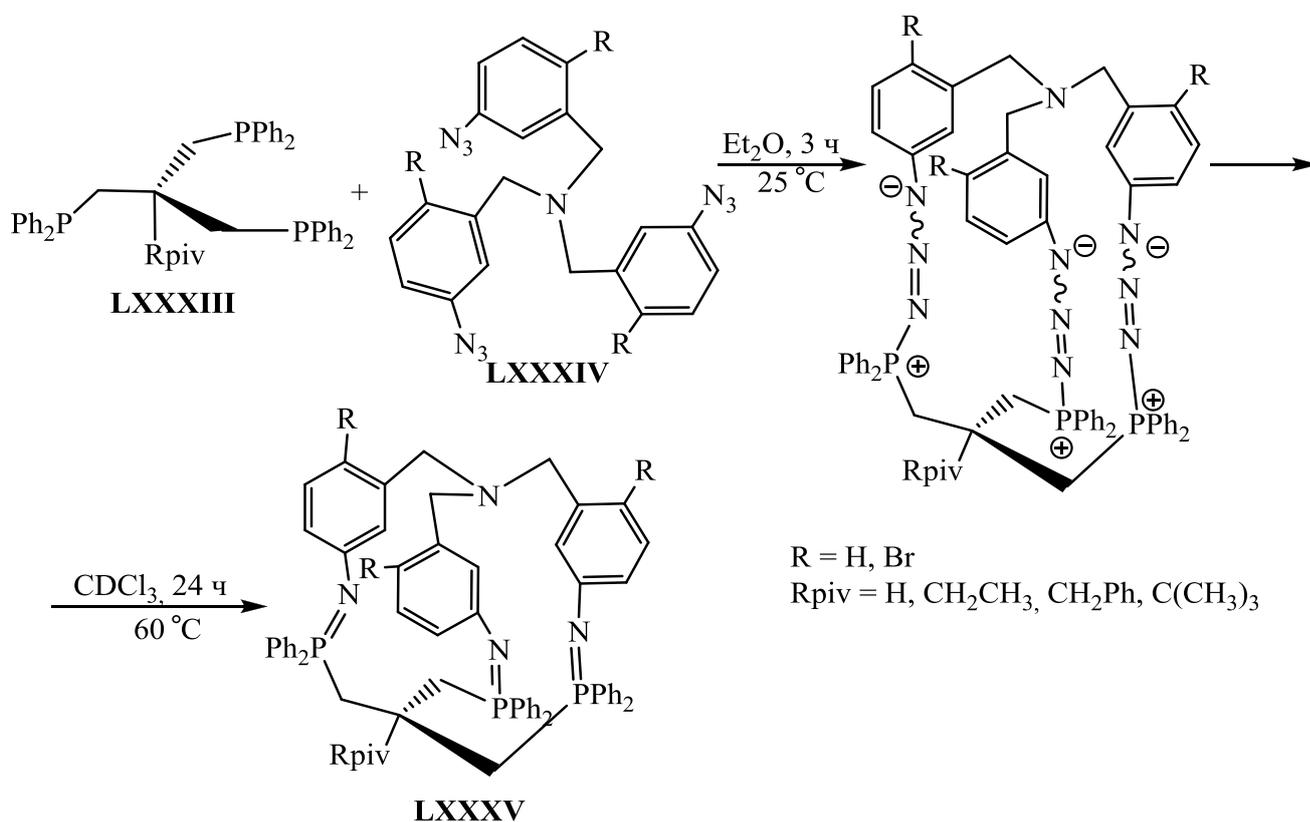
Было показано, что на начальной стадии рассматриваемого синтеза может образовываться некоторое количество дифосфитного цикла. К сожалению, отсутствие избирательности при получении циклофосфитов встречается и в других ранее рассмотренных процессах [63].

На основе триамидофосфита (I), диола (XI) и дихлорфенилфосфита был синтезирован фосфорилирующий реагент (LXXXI), который использовали для фосфорилирования 1,4;3,6-диангидро-D-маннита (XVIII) с целью создания хиральной глубокопостной системы (LXXXII), содержащей три различных по природе фосфорных центра [69].



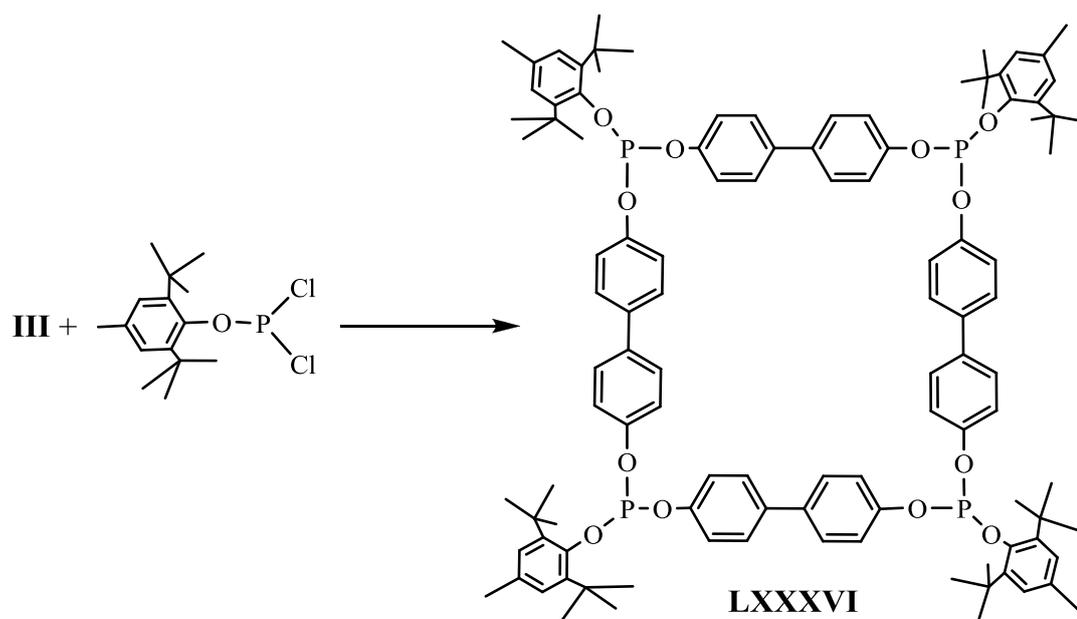
Реакцию проводили в бензоле, вторую и третью стадию – в присутствии триэтиламина. Макроцикл (**LXXXII**) выделяли методом колоночной хроматографии с выходом 40% и охарактеризовывали физико-химическими методами (ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$ , элементный анализ).

Интересные органофосфазены, названные «молекулярные пропеллеры», синтезировали на основе третичного трисфосфина (**LXXXIII**) в две стадии: первичное взаимодействие исходного фосфина (**LXXXIII**) с трис(3-азидобензил)аминами (**LXXXIV**) в эфире при комнатной температуре и последующее кипячение продукта конденсации в  $\text{CDCl}_3$  в течение 1 сут [201, 202].



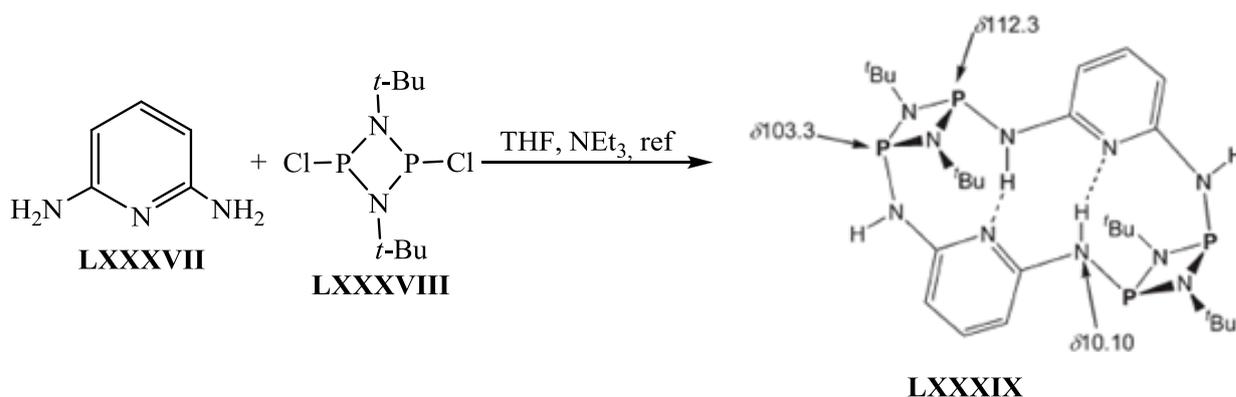
В зависимости от R продукты (**LXXXV**) выделены с выходами 60 – 70%.

При взаимодействии 4,4'-дигидроксибифенила (III) со стрерически нагруженным дихлорангидридом фенилфосфористой кислоты в толуоле за 24 ч при комнатной температуре в присутствии триэтиламина происходит образование циклотетрафосфита (**LXXXVI**) [63]:



Авторы отмечают, что полученный тетрацикл по своим структурным особенностям близок к калекс[4]аренам и представляет собой смесь диастереомеров. Структура макроцикла (**LXXXVI**) позволяет создавать тетраядерные комплексы с переходными металлами.

Также хлорангидридный метод был использован при синтезе циклофанов на основе ароматических диаминов. Например, 2,6-диаминопиридин (**LXXXVII**) при взаимодействии с димерным дихлорфосфазаном (**LXXXVIII**) в ТГФ в присутствии триэтиламина дает циклофан (**LXXXIX**) с выходом 23% [203].



Методами РСА, ЯМР  $^{31}\text{P}$  и  $^1\text{H}$  установлен факт наличия внутри- и межмолекулярных водородных связей (рис. 3.1), что стабилизирует общую конформацию макроциклической системы (**LXXXIX**).

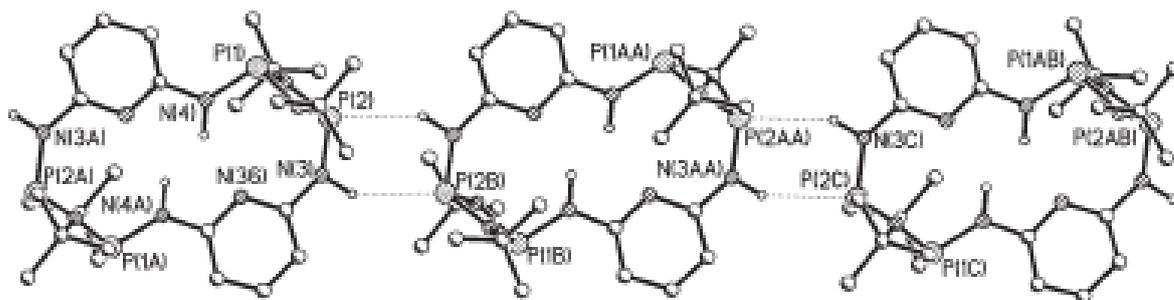
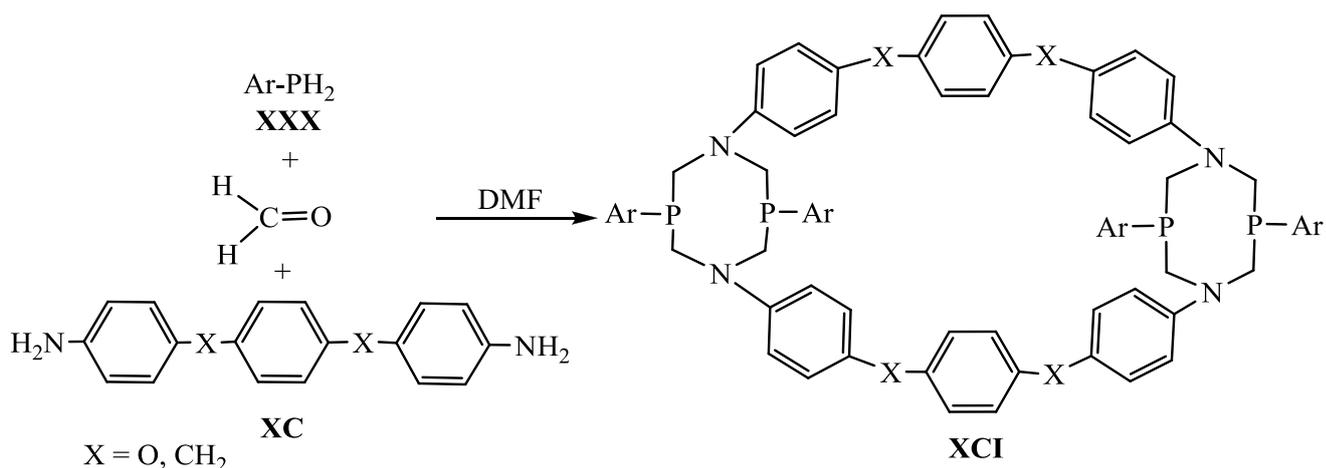


Рис. 3.1. Система межмолекулярных водородных связей в молекуле циклофана (**LXXXIX**)

В серии работ [82, 83, 204–208] для синтеза циклофанов, содержащих четыре атома фосфора, авторы использовали два подхода: аналог реакции Манниха (фосфинометилирование) и непосредственную конденсацию ароматических диаминов с бис(гидроксиметил)фосфинами (**XXXV**). В первом случае процесс протекал через модификацию фосфорного центра. Например, при взаимодействии арилфосфинов (**XXX**) с диаминами (**XC**) в присутствии формальдегида при соотношении реагентов 2 : 1 : 4. Процесс проводили при температурах порядка 100 °С в течение нескольких дней с выходом целевого циклофана (**XCI**) 40 – 50%.



Структура продуктов (**XCI**) доказана методом РСА. На рис. 3.2. представлена молекулярная структура циклофана (**XCI**, X = O, R = Ph) (a), а также комплекс включения на его основе, где в качестве «молекулы-гостя» выступают две молекулы ДМФА

(б). Из рисунка видно, что при образовании комплекса четыре фенолиновых фрагмента, связанные с аминофосфиновыми циклами, расположены параллельно между собой и перпендикулярно к двум средним фенолиновым звеньям.

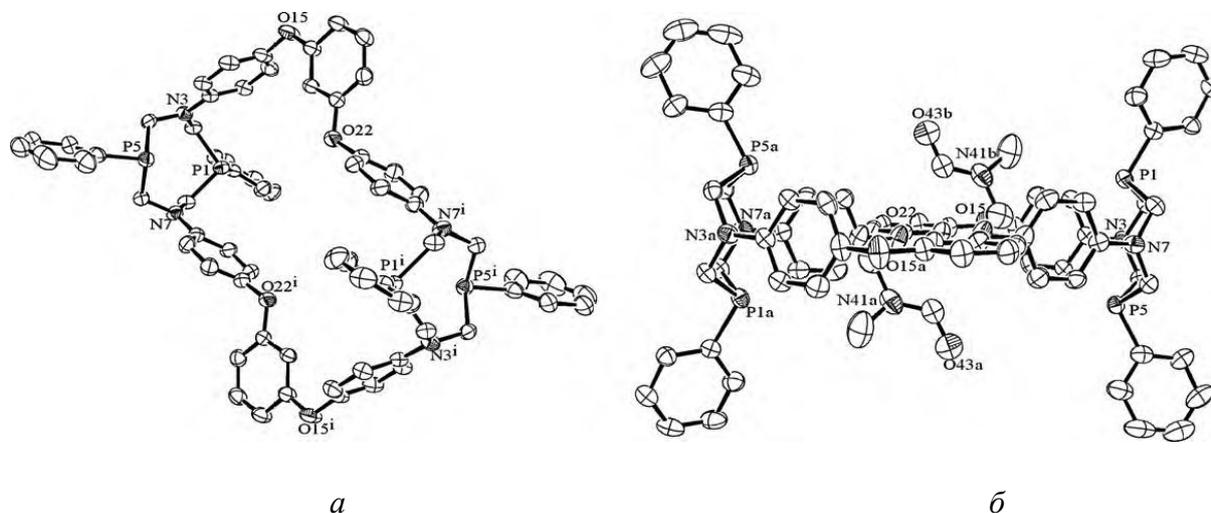
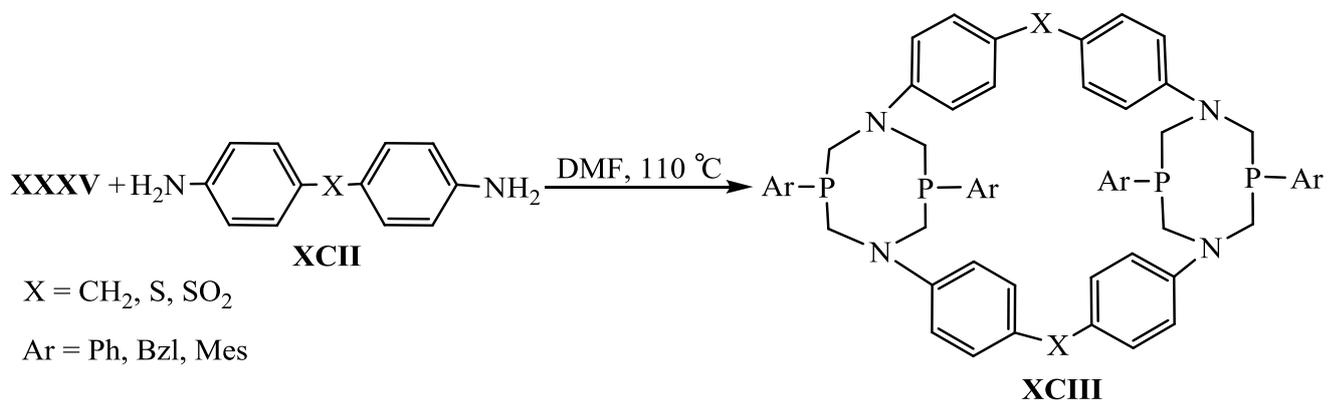


Рис. 3.2. Молекулярная структура циклофана (**XCI**, X = O, R = Ph) (а) и комплекс-включение с двумя молекулами ДМФА (б)

Непосредственная конденсация бис(гидроксиметил)фосфинов (**XXXV**) с диаминами (**XCII**) протекала как правило в ДМФА при аналогичных температурах и с выходами (в зависимости от структуры исходного диамина) от 4 до 40%. Например:



Структура большинства циклофанов (**XCIII**) также была доказана методом РСА (рис. 3.3, а).

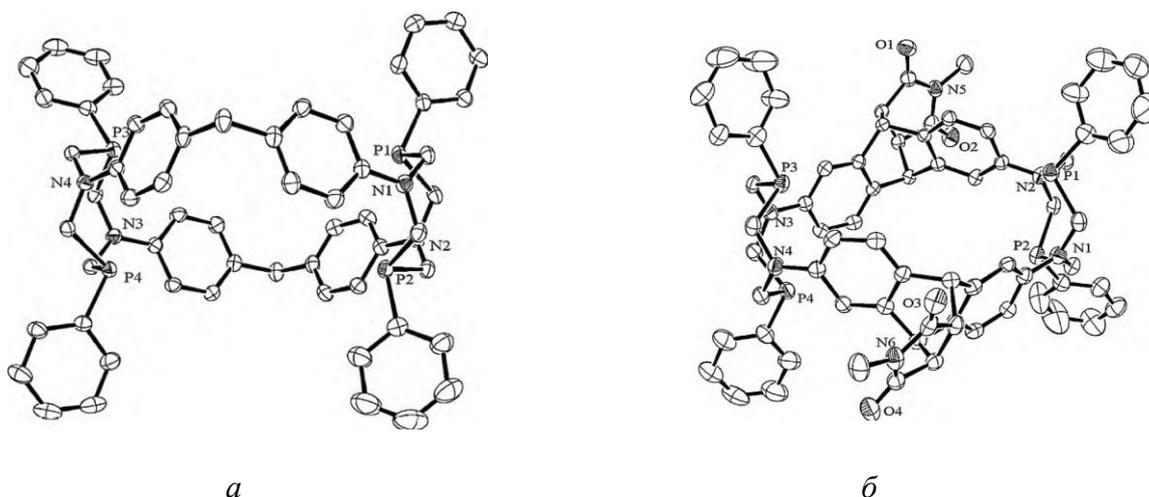
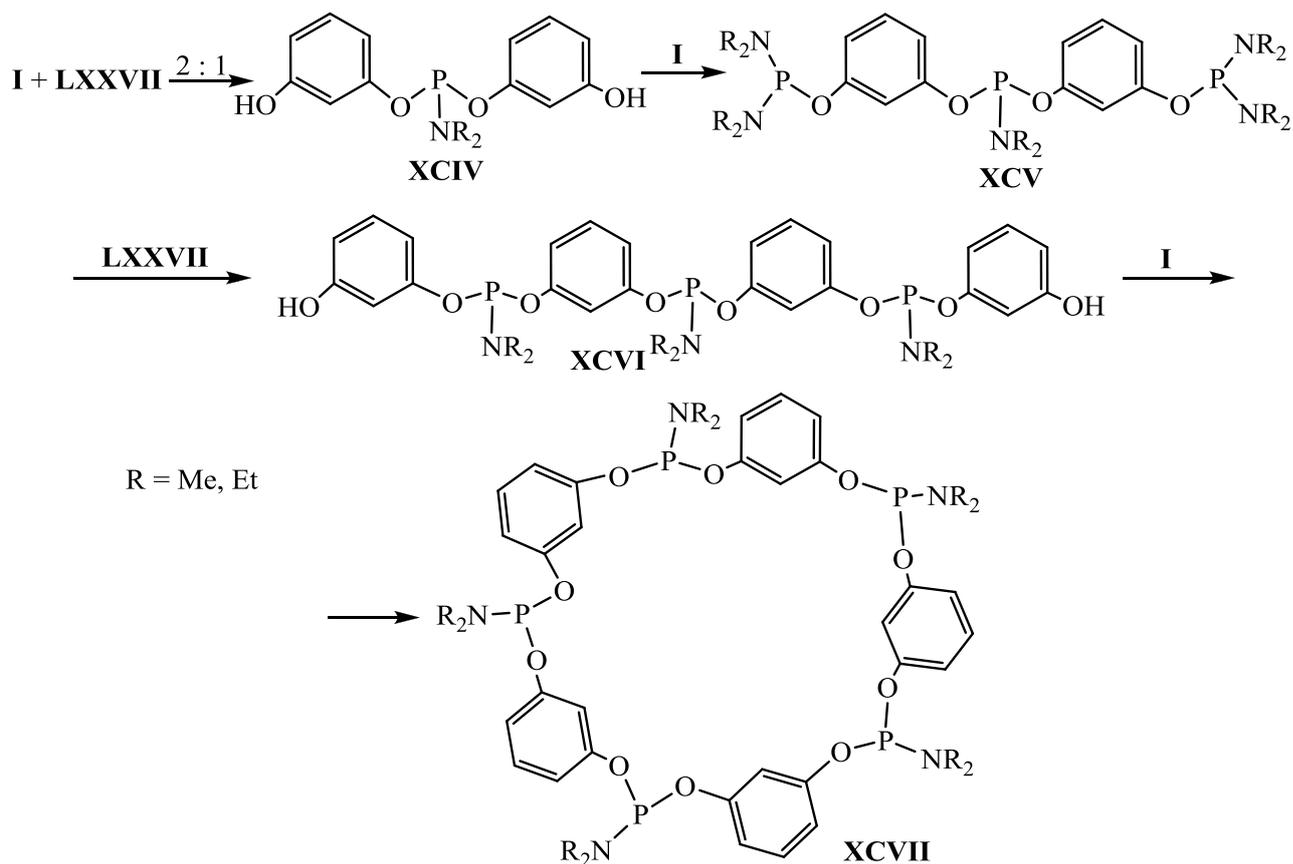


Рис. 3.3. Молекулярная структура фосфоциклофана (**XCIII**) ( $X = \text{CH}_2$ ,  $\text{Ar} = \text{Ph}$ ) (*a*) и фосфоциклофана на основе *N*-метил-2,6-диамино-9,10-дигидро-9,10-этаноксидантрацен-*cis*-11,12-дикарбосимида (*b*)

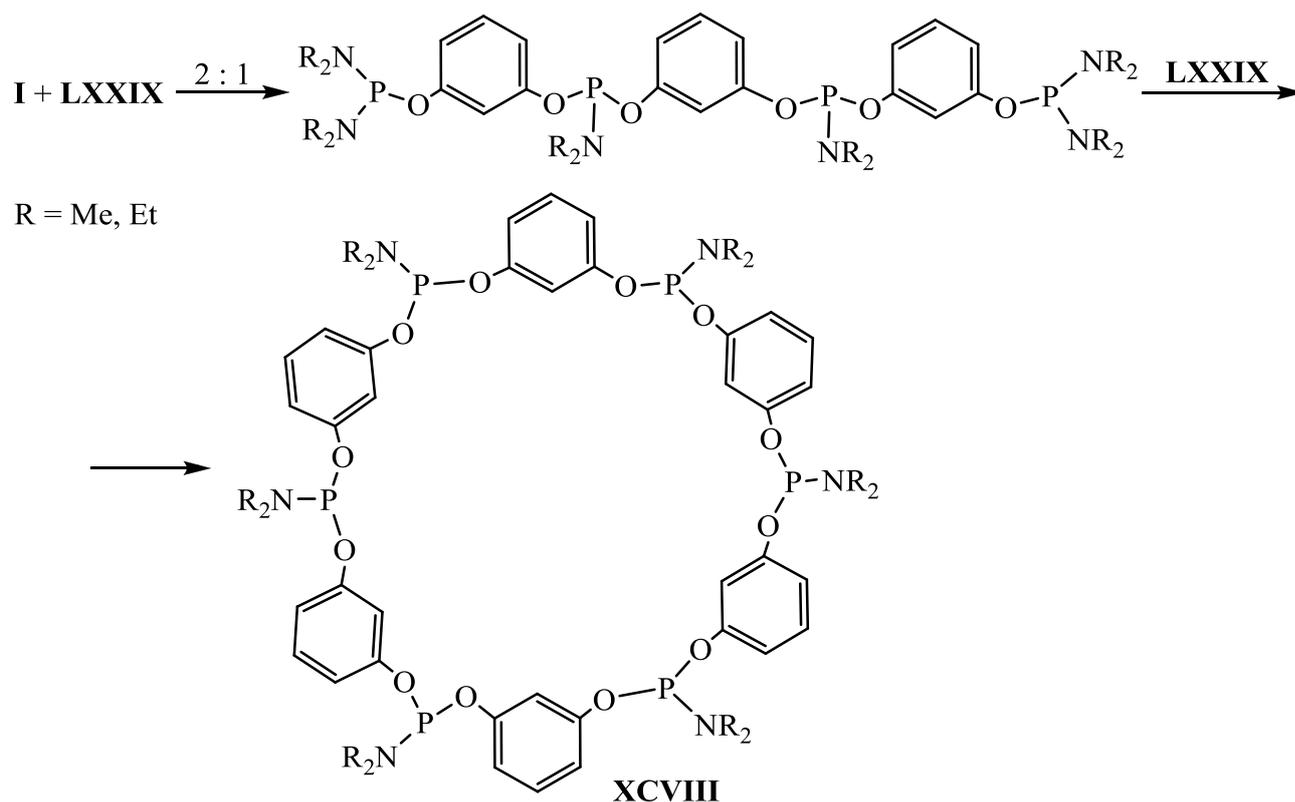
Таким же методом были синтезированы фосфоциклофаны на основе более сложных диаминов (рис. 3.3, *b*) [209, 210].

В дизайне высших макроциклических систем, содержащих более четырех атомов фосфора, была использована уже рассмотренная идея метода молекулярной сборки с применением соединений (**I**) и (**LXXVII**). Для этого осуществлялось последовательное наращивание олигомерной цепочки, на концах которой фиксировались две гидроксильные группы. Далее полученные диолы циклофосфорилировались триамидофосфитами (**I**). При контроле состава промежуточных продуктов (**XCIV – XCVI**) удалось получить в режиме *one pot* процесса циклопентафосфиты (**XCVII**) [211, 212].

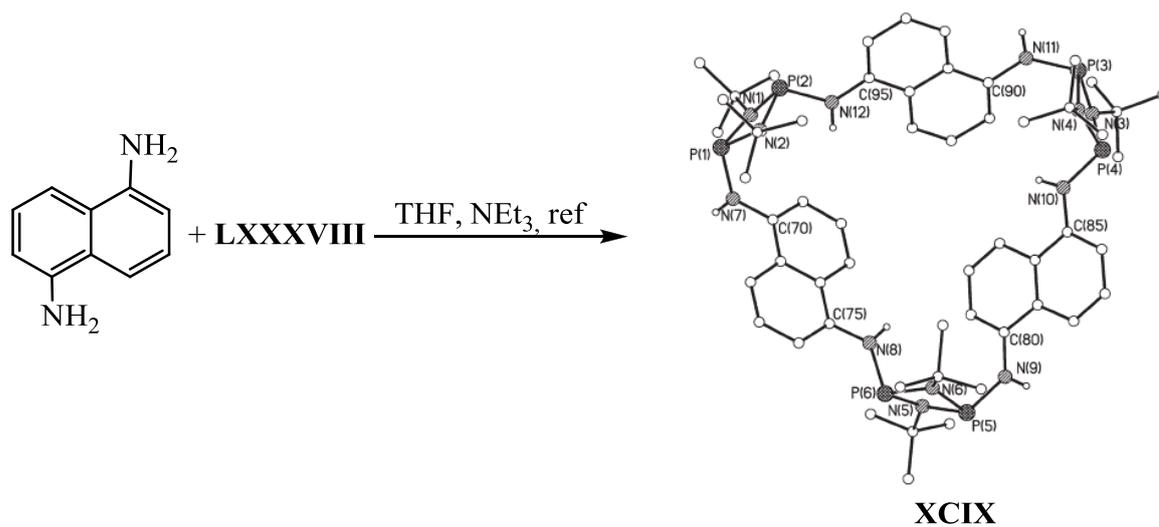


Синтез протекал при комнатной температуре в ацетонитриле или бензоле. При этом показано, что пентациклофосфит (**XCVII**) с  $R = \text{Me}$  был неустойчив и при стоянии в бензольном растворе подвергался перегруппировке, приводящей к ди- и трициклофосфитам. Напротив, пентациклофосфит (**XCVII**) с  $R = \text{Et}$  перегруппировке не подвергался.

Более сложные макроциклы целесообразно синтезировать из двух частей целевой конструкции, имеющих близкие составы. Примером этого является получение гексациклофосфитов (**XCVIII**).



Используя 1,5-диаминонафталин и хлорангидрид (**LXXXVIII**) с выходом 46% был синтезирован гексафосфоядерный циклофан (**XCIX**), близкий по своей структуре к кликаренам, что было доказано методом РСА [213]. Методика синтеза была аналогична той, что была описана в работе [203].



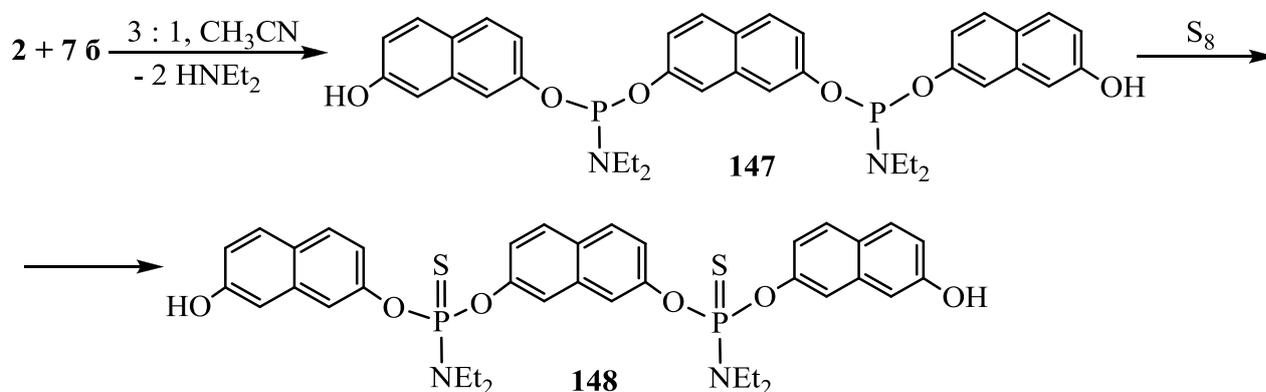
### **3.2. Синтез трис- и тетраядерных нафтофосфациклофанов (нафтокраунофанов) (обсуждение результатов)**

Следующим этапом исследования явилось изучение возможности синтеза макрогетероциклов, содержащих в своей молекуле по три и четыре остатка ароматического диола и фосфорсодержащих кислот. Как уже было сказано выше, такие системы называют краунофаны. В качестве ароматического блока был выбран 2,7-дигидроксинафталин (**2**), так как предварительное компьютерное моделирование предполагаемых макроциклических систем показало, что данный дигидроксинафталин по своим структурным характеристикам является оптимальным для создания молекулярной полости.

#### **3.2.1. Молекулярная сборка триснафтофанов через триарилоксидитионфосфат**

Синтез макрогетероциклов такого строения осуществлялся тремя путями, основанными на методе молекулярной сборки. Это связано с тем, что прямой синтез, предполагающий взаимодействие трех молей нафтодиола (**2**) с тремя молями полных амидов фосфористой кислоты однозначно приводит к образованию нафтофосфациклофанов типа (**11**). Первая схема синтеза предполагала использование описанного ранее продукта **7 б**. Реакция проходила в ацетонитриле за 4 ч при комнатной температуре. В результате из раствора отделялось маслообразное вещество, которое по своим характеристикам соответствовало циклоамидофосфиту (**11 б**). Метод ТСХ показал наличие в растворе над осадком двух индивидуальных соединений, одно из которых являлось исходным 2,7-дигидроксинафталином (**2**), другое принадлежало неизвестному веществу, которое по данным спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$  также относилось к классу моноамидофосфитов ( $\delta_{\text{P}} = 141.1$  м.д.) [87, 98].

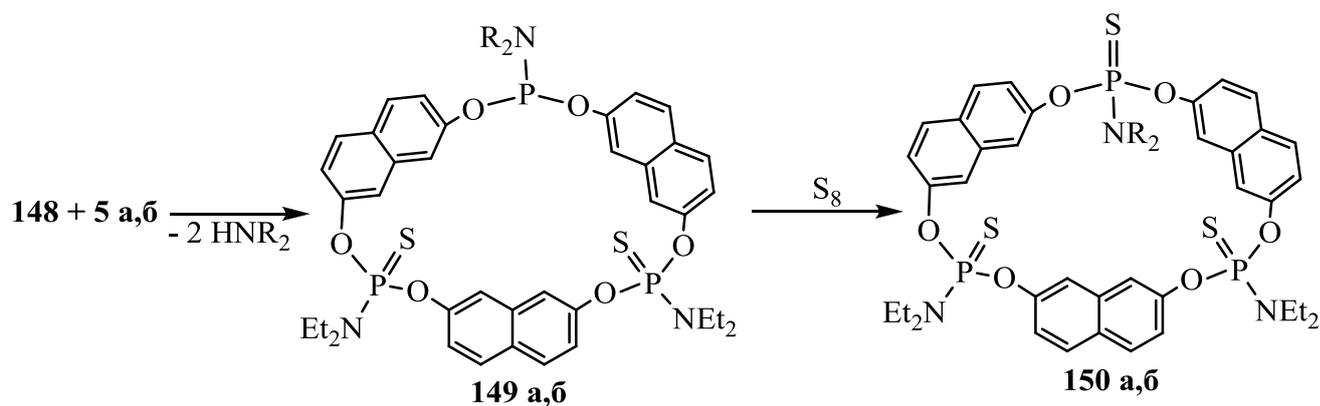
Для подавления циклофосфорилирования в дальнейшем была увеличена доля исходного нафтодиола **2**, вводимого в сферу реакции, с 2 моль до 3.5 моль на 1 моль ГЭТА (**7 б**). В результате отделения маслообразной фракции не наблюдалось и было показано, что именно при таком соотношении бисфосфит (**7 б**) – нафтодиол (**2**) не происходило образование циклобисамидофосфита (**11**). Анализ реакционного раствора методом ТСХ показывал наличие двух продуктов: избытка исходного нафтодиола (**2**) и линейного моноамидоэфира (**147**), имеющего в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  синглетный сигнал с  $\delta_{\text{P}} = 141.1$  м.д.



Так как очистить полученный продукт (**147**) методом колоночной хроматографии и переосаждением не представлялось возможным, для его идентификации была проведена сульфуризация, которая проходила в ацетонитриле за 2 сут при комнатной температуре. Продукт (**148**) был выделен методом колоночной хроматографии и представлял собой малоподвижное маслообразное соединение оранжевого цвета. В его спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  наблюдался синглетный сигнал с  $\delta_{\text{P}} = 67.3$  м.д., характерный для моноамидодиефиров тионфосфорной кислоты. Строение бистионфосфата (**148**) было доказано методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  и элементным анализом.

Далее, к 1 моль триамидофосфита (**5 а,б**) при постоянном перемешивании добавляли 1 моль линейного бистионфосфата (**148**). Реакционную смесь выдерживали 2 сут при комнатной температуре. В качестве растворителей использовали метиленхлорид,

ацетонитрил и диоксан. В случае ацетонитрила продукты циклизации выпадали в осадок, тогда как в случае диоксана и метиленхлорида этого не наблюдалось, однако в метиленхлориде реакция проходила значительно быстрее. Через сутки в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  реакционной массы наблюдались по два синглетных сигнала с  $\delta_{\text{P}} = 139.7$  и  $66.7$  м.д. (**149 а**) или  $\delta_{\text{P}} = 140.7$  и  $66.7$  м.д. (**149 б**) с соотношением интегральных интенсивностей 1 : 2, соответственно.

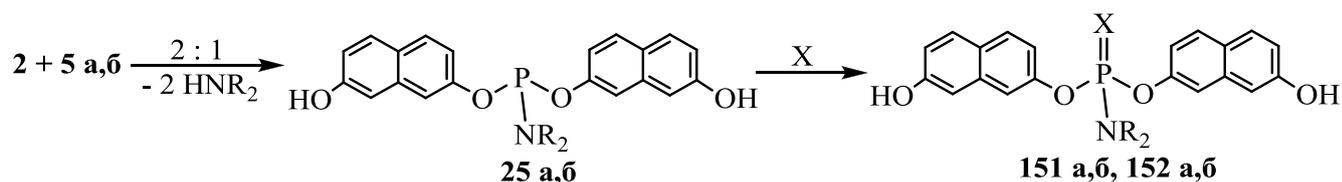


После сульфуризации, которая полностью заканчивалась за 24 ч в диоксане без предварительного выделения промежуточных продуктов (**149 а,б**), в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  в случае метильного производного (**150 а**) наблюдали два синглетных сигнала с  $\delta_{\text{P}} = 68.3$  и  $66.7$  м.д. с соотношением интенсивностей 1 : 2. В случае этильного производного (**150 б**) – один сигнал с  $\delta_{\text{P}} = 66.7$  м.д., характерный для амидотионфосфатов. Наличие одного сигнала для соединения (**150 б**) свидетельствует об эквивалентности атомов фосфора в цикле.

Полученные макроциклы (**150 а,б**) были выделены методом колоночной хроматографии и после высушивания представляли собой порошкообразные соединения. Их строение и индивидуальность подтверждали методами ТСХ, данными элементного анализа, спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$  и определением молекулярной массы.

### 3.2.2. Молекулярная сборка триснафтофанов через диарилоксиамидотионфосфат

Второй путь синтеза предполагал получение амидодиефиров тионфосфорной кислоты, содержащих два нафталиновых фрагмента с последующим замыканием цикла бисфосфорилированным производным (**7 б**). С этой целью была проведена реакция фосфорилирования при соотношении реагентов нафтодиол (**2**) – гексаалкилтриамидофосфит (**5 а,б**), 2 : 1. Реакция проходила в ацетонитриле при комнатной температуре. Уже через 2 ч от начала процесса в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  наблюдались сигналы, характерные для моноамидофосфитов. В результате из раствора отделялось маслообразное соединение, представляющее собой циклоамидофосфит (**11 б**). Методом ТСХ было показано, что в растворе над осадком присутствуют два вещества, одно из которых – исходный нафтодиол (**2**).



R = Me (**а**), Et (**б**); X = S (**151**), O (**152**)

Методом колоночной хроматографии удалось выделить амидоэфир (**25 б**), тогда как соединение (**25 а**) подвергалось окислению на колонке. Как показал анализ методом ЯМР  $^1\text{H}$ , выделенное вещество (**25 б**) представляло собой *N*-диэтиламидодинафтиловый эфир фосфористой кислоты, который является малоподвижным маслообразным соединением, растворимым в бензоле, ацетонитриле и метилхлориде. Выход полученного таким способом соединения (**25 б**) был достаточно мал (12%) и с целью его увеличения (для подавления реакции циклофосфорилирования) процесс проводили с избытком 2,7-дигидросинафталина (**2**) на 0.5 моль. Такой

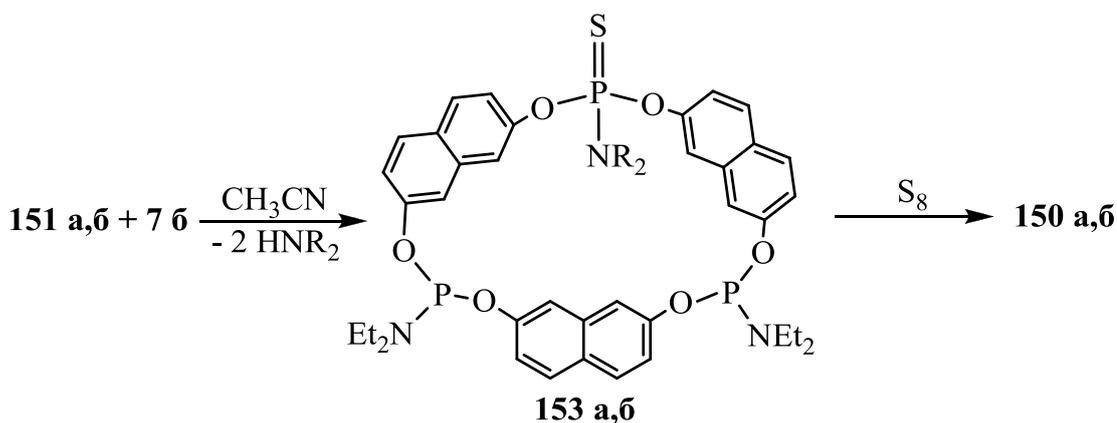
способ проведения реакции полностью исключал образование циклического продукта (11). При этом в растворе обнаруживались два индивидуальных вещества: исходный нафтодиол (2) и амидодизэфир фосфористой кислоты (25 а,б).

Не смотря на то, что проводя эксперимент при указанном соотношении реагентов удалось подавив циклофосфорилирование, выделению полученные фосфиты (25 а,б) поддавались плохо (окисление, большая адсорбция на силикагеле), поэтому с целью повышения выхода, дополнительной идентификации и изучения химических свойств соединений (25 а,б), были проведены их сульфуризация и окисление:

Сульфуризация проходила легко, при комнатной температуре в ацетонитриле за 4 ч. Тионпроизводные (151 а,б) были выделены методом колоночной хроматографии и охарактеризованы методами ТСХ, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  спектроскопии, а также элементным анализом. В их спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  наблюдались сигналы, характерные для тионамидофосфатов в области 68 м.д. Выделение амидодизэфиров в виде производных тионфосфорной кислоты значительно повышало выход целевых продуктов и отличалось сравнительной простотой.

Окисление проходило аналогично сульфуризации. В качестве окислителя использовали пероксид мочевины и уже через 4 ч от начала реакции в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  наблюдались синглетные сигналы, характерные для амидофосфатов в области 1 м.д. Однако попытки выделить полученные вещества (152 а,б) в чистом виде методами колоночной хроматографии, экстракции и перекристаллизации и охарактеризовать их как индивидуальные вещества не удалось.

Молекулярная сборка краун-эфира с использованием в качестве исходных веществ амидодизэфиров тионфосфорной кислоты (151) проходила в ацетонитриле согласно схеме:



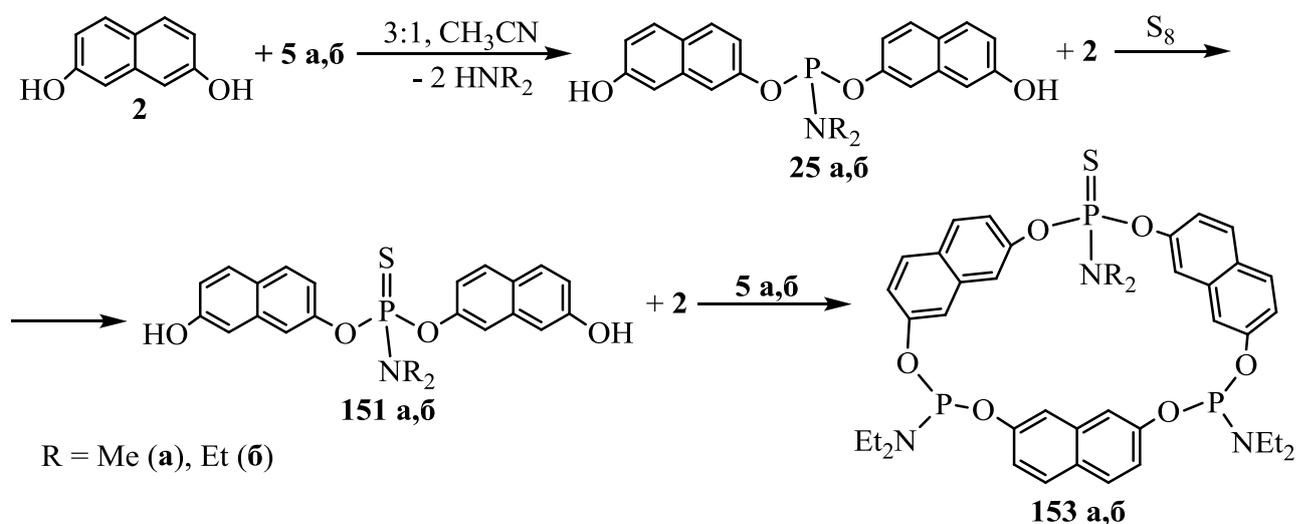
Фосфоциклизация осуществлялась за 36 ч. В результате из реакционного раствора отделялось маслообразное вещество, хорошо растворимое в метиленхлориде и диоксане. В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  полученных соединений (**153 a,b**) наблюдались сигналы от двух типов фосфорных узлов: 68.2 м.д. и 140.9 м.д. (**a**) и 66.9 м.д. и 140.9 м.д. (**b**), соответственно, с соотношением интегральных интенсивностей 1 : 2.

Полученные макрогетероциклы (**153 a,b**) без предварительного выделения подвергли сульфуризации, которая проходила за 3 ч в метиленхлориде. В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  полученных тионпроизводных (**150 a,b**) наблюдались синглетные сигналы: для метильного производного два синглетных сигнала с  $\delta_{\text{P}} = 68.1$  и 66.9 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 1 : 2, а для этильного производного синглетный сигнал с  $\delta_{\text{P}} = 66.9$  м.д. Это также, как и в первом способе получения, говорило об эквивалентности всех фосфорных центров.

Сравнительный анализ методом ТСХ, а также ЯМР  $^{31}\text{P}$  и  $^1\text{H}$  спектроскопии показал, что конечные циклотристонфосфаты (**150 a,b**), полученные по двум вышеописанным способам, имеют одинаковую хроматографическую подвижность и спектральные характеристики. Таким образом, было доказано, что два различных пути синтеза приводили к одному и тому же нафтофосфакраун-эффиру (**150 a,b**).

### 3.2.3. Одностадийный синтез (one pot) триснафтофанов

Как уже было показано, два предыдущих метода синтеза цикло[трис-(2,7-дигидроксинафтилендиалкиламидотионфосфатов)] (**150 а,б**) осуществлялись через выделение промежуточных продуктов: линейного олигомера (**148**) в первом случае и амидодиефиров (**151 а,б**) во втором случае, что естественно сказывалось на выходе целевого продукта. Как уже было показано выше, нафтофосфакраун-эфиры, содержащие по три остатка нафталиновых фрагментов и фосфорных линкеров соответственно, невозможно получить прямым взаимодействием 3 моль нафтодила и 3 моль фосфорилирующего реагента, так как это неизбежно приводило к нафтофосфациклофану, имеющему более низкую энергию образования. В связи с этим была предпринята попытка синтеза нафтофосфокраун-эфира (**150 а,б**) по следующей схеме:



На первой стадии синтеза к 3 моль 2,7-дигидроксинафталина (**2**) добавляли 1 моль полного амида (**5 а,б**). В результате происходило замещение только двух амидогрупп у атома фосфора (на замещение третьей амидогруппы необходимы соответствующие условия). Через 2 ч от начала реакции в реакционной смеси присутствует амидодиефир фосфористой кислоты (**25 а,б**) и исходный нафтодиол (**2**).

На второй стадии в сферу реакции вводили серу для подавления реакционной способности фосфорного центра. Сульфуризация проходила за 3 ч и производные фосфористой кислоты переходили в производные тионфосфорной кислоты (**151 а,б**).

На третьем этапе в реакционную смесь вводили 2 моль полного амида (**5 а,б**). Уже через 3 ч из раствора отделялось маслообразное вещество, которое, как показал анализ, являлось нафтофосфациклофаном (**11 б**). Раствор над осадком выдерживали 2 сут при температуре 3 °С. По истечении этого срока из раствора также отделялось маслообразное соединение, хорошо растворимое в метиленхлориде и диоксане. В его спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  имелись два синглетных сигнала с  $\delta_{\text{P}} = 140.8$  и  $66.9$  м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 2 : 1. Из этого можно сделать вывод, что в молекуле имелись два типа фосфорных центров. После повторной сульфуризации, которая проходила за 3 ч в метиленхлориде, в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  наблюдался один синглетный сигнал с  $\delta_{\text{P}} = 67.0$  м.д., а все физико-химические характеристики соответствовали фосфокраун-эфирам (**150 а,б**), полученных по первому и второму способу.

В данном способе получения макрогетероцикла (**150 а,б**) имелся существенный недостаток: преобладающим продуктом реакции являлся нафтофосфациклофан (**11**), как наиболее энергетически выгодный продукт реакции. Процесс его образования осуществлялся за 2 ч, тогда как краунофан образовывался за 48 ч. Соответственно, последний способ получения не мог найти широкого применения.

Таким образом, можно сделать вывод, что наиболее предпочтительными методами синтеза циклотрисмоноамидотионфосфатов являются циклизация линейного олигомера и молекулярная сборка через амидодизфир тионфосфорной кислоты.

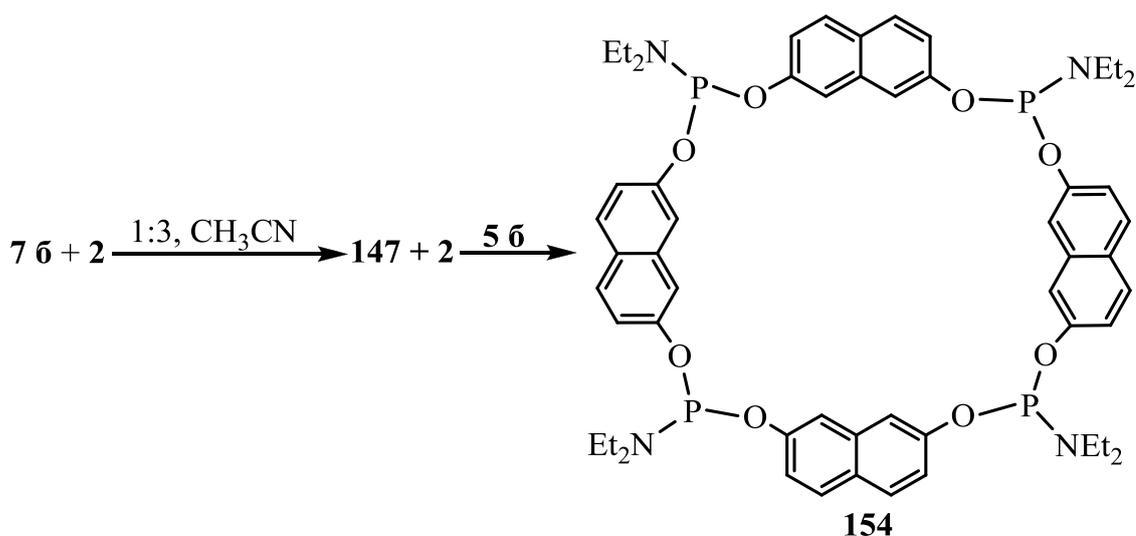
Необходимо отметить, что молекулярные полости (**150 а,б**) проявляют стремление к образованию соединений включения. На это указывает тот факт, что даже после

длительного высушивания образцов в вакууме (60 °С, 1 Торр) в их спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  наблюдались сигналы диэтиламина, выделяющегося в процессе фосфорилирования, а также используемых растворителей, в том числе метиленхлорида.

Сравнивая макроциклы (**150 а,б**) с аналогичными системами на основе резорцина, [49, 50, 199] можно отметить, что 2,7-дигидроксинафталин в подобном синтезе вел себя отлично от резорцина. Устойчивые трис(ариленфосфоцикланы) в этом случае можно получить только либо со смешанными фосфорными функциями, либо в ряду амидотионфосфатов.

### 3.2.4. Синтез тетранафтофанов

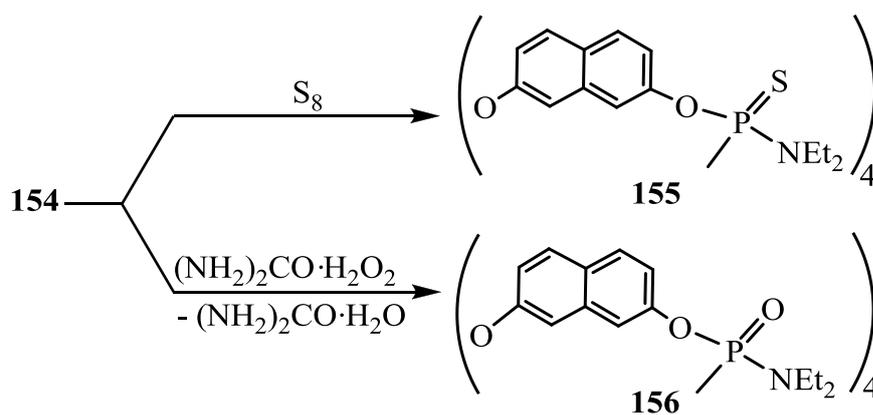
Для синтеза макроциклов, содержащих по четыре остатка 2,7-дигидроксинафталина (**2**) и фосфорсодержащих кислот, был использован принцип «one pot» с трехкратным избытком нафтодиола (**2**), который фосфорилировался бисфосфорилированным производным (**7 б**). При таком подходе 2 моль нафтодиола участвовали в образовании линейного производного (**147**), а оставшийся 1 моль – в последующей циклизации.



Через 4 ч от начала реакции в систему вводили 2 моль ГЭТА (**5 б**) и оставляли на 1 сут. Продукт циклизации (**154**) отделялся из раствора в виде маслообразного продук-

та, который после очистки и высушивания представлял собой хрупкую пенку. В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  полученного соединения (**154**) наблюдался синглетный сигнал с  $\delta_{\text{P}} = 138.7$  м.д., характерный для моноамидофосфитов с арильными заместителями. Наличие одного сигнала в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  говорит, также как и в случае с производным (**150 б**), о полной эквивалентности фосфорных центров. Для синтезированного нафтофосфациклофана (**154**) были получены его тион- и оксопроизводные.

Сульфуризация проходила легко при комнатной температуре в бензоле в течение 1 сут. Полученный циклоамидотионфосфат (**155**) выделяли методом колоночной хроматографии. Продукт представлял собой порошкообразное бесцветное вещество с температурой плавления  $224 - 226$  °С. В его спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  наблюдался один синглетный сигнал с  $\delta_{\text{P}} = 67.3$  м.д., характерный для моноамидотионфосфатов. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединения (**155**) были аналогичны спектру соединения (**154**), однако сигнал метиленовых протонов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  смещался в более слабое поле, что характерно для соединений P(V).



Фосфат (**156**) был получен окислением циклофосфита (**154**) пероксидом мочевины в метиленхлориде при комнатной температуре в течение 1 сут и выделен методом переосаждения. Он представлял собой порошкообразное вещество с температурой плавления  $218 - 220$  °С. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  были аналогичны спектрам соединения (**155**) [87].

## ГЛАВА 4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАФТОФОСФАЦИКЛОФАНОВ

В последующей части рассмотрены основные подходы к модификации фосфорного центра в фосфациклофанах, а также наиболее характерные процессы комплексообразования как по фосфорному центру, так и по ароматической части молекул (литературный обзор).

Синтезированные различными методами «однородные» и «неоднородные» нафтофосфациклофаны по природе фосфорных фрагментов относились к диэфиромноамидам фосфористой кислоты. Для этих типов соединений характерны как окислительные процессы, в результате которых происходит повышение степени окисления атома фосфора (сульфуризация, окисление), так и комплексообразование по атому фосфора с образованием координационных связей. Помимо этого были рассмотрены процессы алкоголиза, фенолиза и гидролиза фосфорного центра, а также аминометилирование нафтофосфациклофанов по Манниху (обсуждение результатов).

### **4.1. Особенности окисления и комплексообразования фосфомакроциклов (литературный обзор)**

Любые фосфорсодержащие системы имеют свои особенности. Наличие трехкоординированного атома фосфора в молекуле, говорит о том, что такие системы будут вступать в реакции окисления, образуя при этом, как правило, более стабильную структуру с четырехкоординированным фосфором, и участвовать в процессах комплексообразования с *d*- и *f*-металлами в различных степенях окисления.

#### **4.1.1. Окислительные реакции по фосфорному центру**

Одним из самых распространенных окислительных процессов, использующийся в химии фосфорорганических соединений – это сульфуризация. В результате окисле-

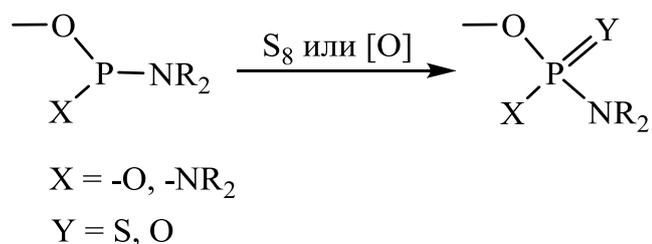
ния фосфорного центра серой ( $S_8$ ) образуются тионпроизводные фосфинов или кислот фосфора. Последние достаточно удобны в работе, стабильны, обладают хорошей растворимостью и хроматографической подвижностью, что дает возможность выделять их методом колоночной хроматографии с достаточно большими выходами.

Вторым важнейшим процессом, приводящим к модификации фосфорного центра, является окисление. Как и в случае с сульфурризацией, окисление проводится как с целью стабилизации фосфорного центра, так и для получения производных с заданными свойствами.

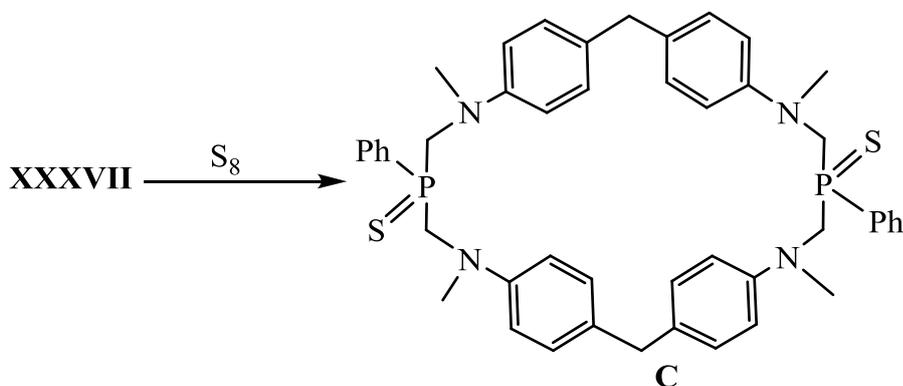
Сульфуризация проводится путем взаимодействия фосфорорганического производного с элементарной серой в органическом растворителе ( $C_6H_6$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$ , 1,4-диоксан, ДМФА). В зависимости от строения фосфорного узла и его стерической нагруженности, процесс может протекать как при комнатной температуре (моно- и диамидофосфиты), так и при нагревании (триэфиры, третичные фосфины) от нескольких часов до нескольких суток.

Наиболее используемыми окислителями в фосфорорганической химии являются всевозможные пероксиды (водорода, мочевины, кумола и т.д.), являющиеся достаточно мягкими окислителями [215]. Процесс протекает при комнатной температуре в любом органическом растворителе в течение нескольких часов. Образующиеся производные в основном имеют хорошую растворимость, легко поддаются выделению и являются достаточно устойчивыми при хранении.

В общем виде схему сульфуризации и окисления можно представить, например, для случая амидофосфитов [47–50, 53, 63, 64, 66, 68, 69, 72–74, 83, 133, 137–140, 199, 200, 211, 212] как:



Присоединение серы в некоторых случаях может негативно сказаться как на выходе целевого соединения, так и на его физико-химических свойствах (растворимости, способности к кристаллизации и т.д.). Например, при сульфуризации кристаллического циклофана фосфинового типа (**XXXVII**) образуется его тионпроизводное (**C**) [82, 83]. Последнее имело низкий выход (3.4%) и плохую растворимость.



В основном, при сульфуризации и окислении не происходит деструкции или каких-либо иных изменений макроциклической системы. В целом происходит даже сохранение конфигурации. Так, PCA тионпроизводного (**XXII**) показал, что молекула практически не изменяет конформации по сравнению с исходным циклофосфитом [71–73].

Хотелось бы упомянуть один интересный экспериментальный факт. При сульфуризации макроцикла (**LXXX**), полученного методом молекулярной сборки из резорцина (**LXXVII**) и триамидофосфитов (**I**), происходило образование *цис,транс,транс*-изомера циклотристонфосфата (**CI**) (рис. 4.1, *a*). Однако при перегруппировке цикло-

пентофосфита (**XCVII**) в циклотрифосфит (**LXXX**) и последующей сульфуризации происходило образование его *цис,цис,цис*-изомера (**CI'**) (рис. 4.1, б) [199, 200].

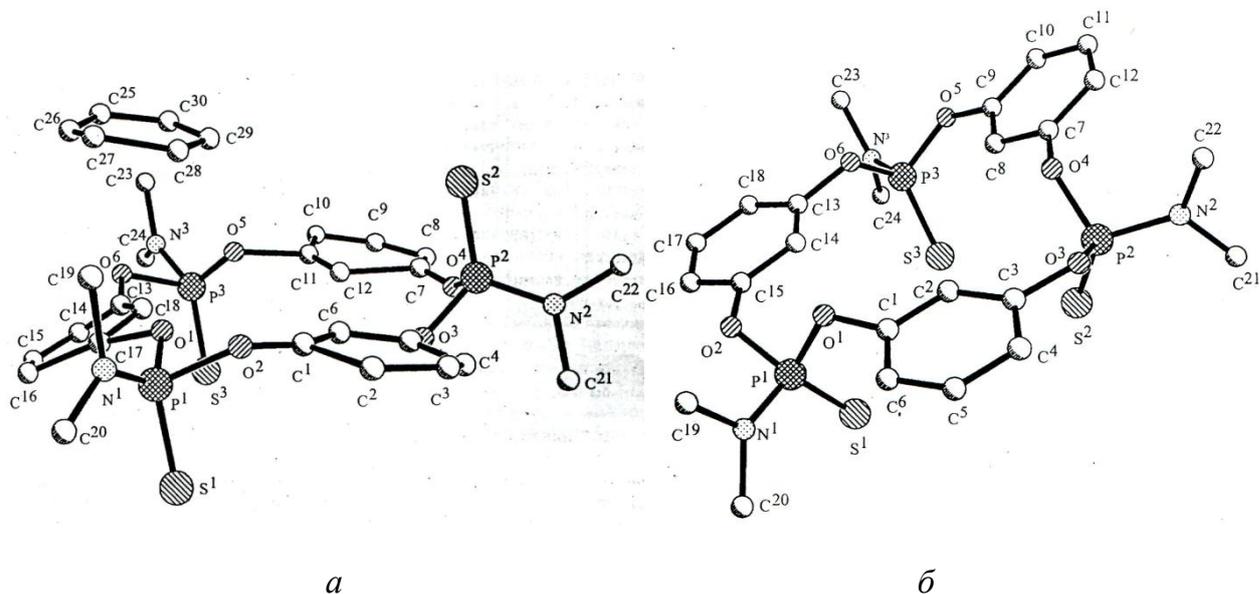
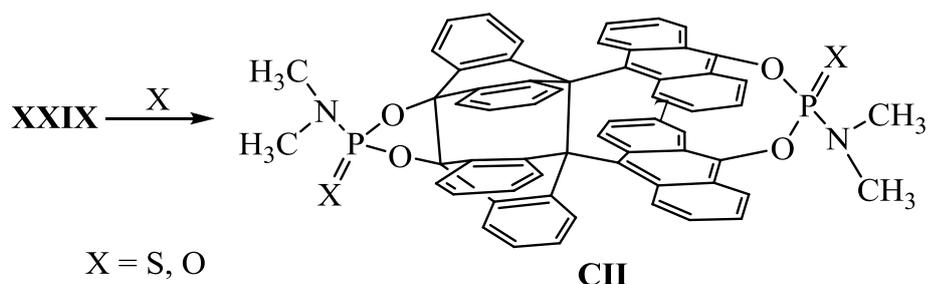


Рис. 4.1. Молекулярные структуры *цис,транс,транс*-циклотристионфосфата (**CI**) (а) и *цис,цис,цис*-циклотристионфосфата (**CI'**) (б)

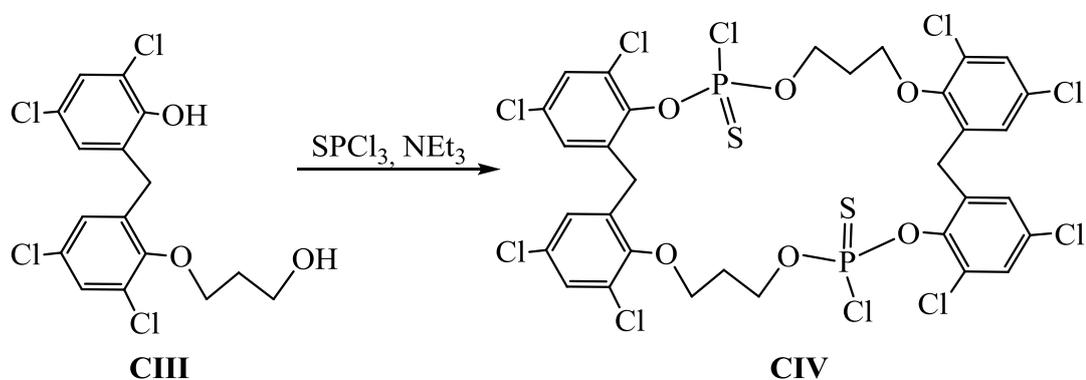
Отмечено, что *цис,цис,цис*-изомер (**CI'**) являлся менее напряженной системой с большей молекулярной полостью. Это лишний раз подтверждает факт региоселективности перегруппировок фосфомакроциклических систем.

В литературе описаны интересные результаты, возникающие при сульфуризации антраценофанов. Так, при окислении бисциклической системы (**XXIX**) образуется конструкция (**CI**), содержащая шестичленный алифатический цикл с двумя четвертичными атома углерода [75–77]. На основании данных ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  авторы сделали вывод, что в данном случае осуществляется изомеризация в виде внутримолекулярной реакции Дильса–Альдера, которая подобна внутримолекулярному циклоприсоединению некоторых соединений, содержащих два антраценовых остатка.



Следует отметить, что с другими антраценофанами таких процессов изомеризации не наблюдалось.

Также существуют способы непосредственного получения тион- и оксопроизводных фосфорорганических систем в одну стадию. В этом случае наиболее удобными исходными соединениями выступают оксиды и тионоксиды хлорангидридов фосфористой кислоты. Например, взаимодействие трихлортионфосфата  $S=PCl_3$  в присутствии триэтиламина с диолом (CIII) с выходом 53% образовывался фосфациклофан (CIV) [214]:



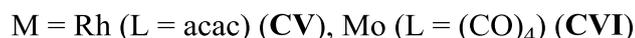
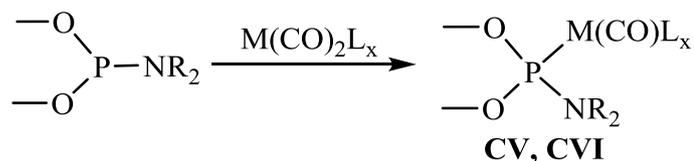
Применение же  $O=PCl_3$  вместо  $PCl_3$  при синтезе фосфорсодержащих криптанов [64–66] дает возможность значительного увеличения выхода одного из *in,out*-изомеров [216].

#### 4.1.2. Комплексообразование по атому фосфора и супрамолекулярные системы

Процессы получения комплексов переходных металлов с фосфорорганическими лигандами известны давно и представлены в литературе достаточно подробно и на

объектах различной природы – от простейших фосфазенов [217–219] до фосфорсодержащих кавитандов и каликсрезорцинаренов [42, 180, 220, 221]. Область применения продуктов такого комплексообразования достаточно широка: каталитические системы [40, 222, 223], люминесцентные материалы [224–226], биологически активные вещества [227–229] и т.д.

Наиболее близкие к изучаемым системам явились комплексы макроциклических амидофосфитов резорцина с ацетилацетоната дикарбонила родия(I)  $(\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2)$  [50, 199, 200, 211, 212] и нафтофосфациклофанов на основе 1,7-дигидроксиафталина с карбонилами Rh(I) и Mo(0) [48, 72]. Реакция протекала по следующей схеме:



Комплексообразование с  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  протекало легко, при комнатной температуре в метиленхлориде в течение нескольких часов. Продукты (CV) были выделены с высокими выходами (~ 90%) и охарактеризованы физико-химическими методами. В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  родийсодержащих комплексов (CV) имели место дублетные сигналы с  $\delta_{\text{P}}$  в области 130 – 135 м.д. с  $^1J_{\text{P-Rh}}$  260 – 270 Гц.

Реакции с  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  протекали при нагревании в диоксане или бензоле при недостатке лиганда. Продукты (CVI) выделяли перекристаллизацией с выходами ~ 80%. В их спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  имели место сигналы с  $\delta_{\text{P}}$  в области 160 – 165 м.д., что указывало на протекание комплексообразования по двум фосфорным центрам.

Данные РСА комплекса (CVI) (рис. 4.2) свидетельствуют о том, что по сравнению с исходных циклофосфитом (XXII) угол между ароматическими фрагментами уменьшается с  $11^\circ$  до 0 (нафтиленовые фрагменты становятся параллельными) и рас-

стояние между ними уменьшается с 1.05 до 0.58 Å. Фрагменты Mo(CO)<sub>5</sub> располагаются трансoidalно относительно плоскости цикла.

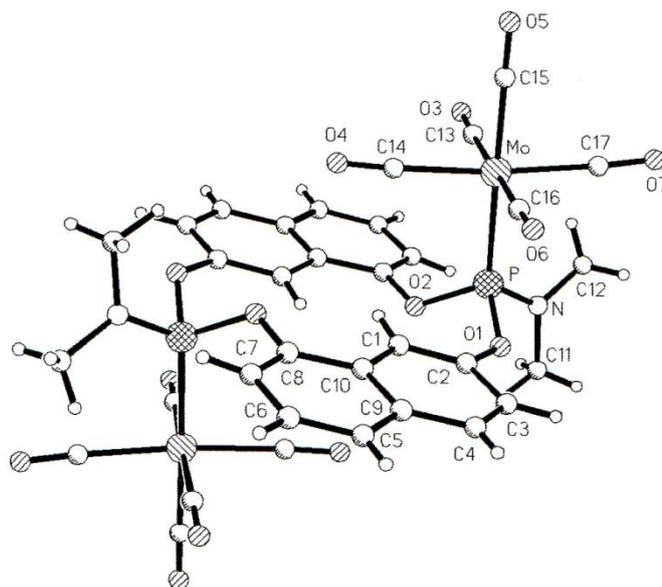
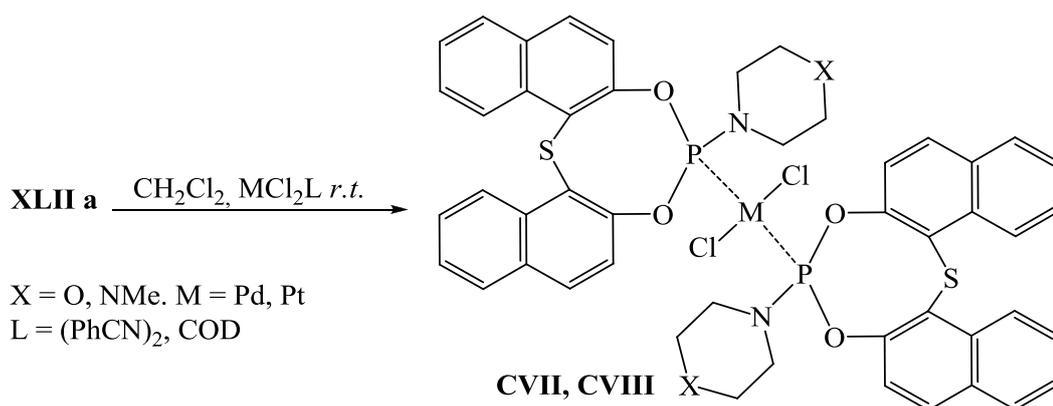


Рис. 4.2. Молекулярная структура комплекса (CVI) на основе цикло[бис(1,7-нафтилендиметиламинофосфита)]

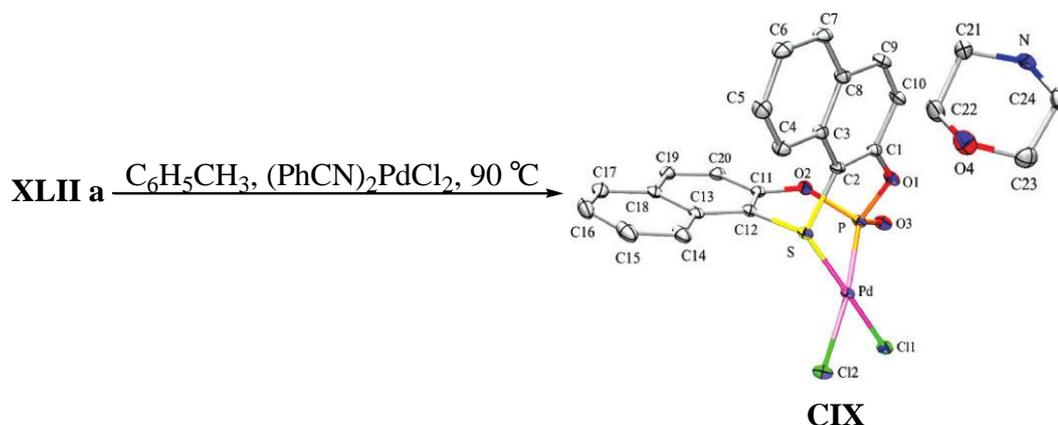
За последние 20 лет в литературе описано достаточно большое количество металлокомплексов, где в качестве лигандов выступают производные циклофосфитов, полученные на основе тиобис(2,2'-нафтола) [131, 132, 230] и динафтилметановых систем [129, 130, 231]. И те и другие хорошо координируют *d*-металлы в различных степенях окисления. Первые, в зависимости от условий проведения процесса, могут образовывать классические комплексы, вторые дают, как правило, наиболее устойчивые хелатные системы.

Например, при комнатной температуре циклофосфит (XLII a) реагирует с солями Pt и Pd согласно схеме:



В этом случае имеет место образование плоскоквадратичных комплексов Pt и Pd с *цис*-расположением заместителей, о чем говорят КССВ P-Pt порядка 5800 Гц и данные PCA. Продукты (**CVII, CVIII**) выделяли с большими выходами (~ 90%) и исследовали в качестве катализаторов в реакции кросс-сочетания Сузуки.

Изменение условий проведения процесса (толуол, следы воды, 90 °C) приводит к комплексам (**CIX**), где координация совершается не только по атому фосфора, но и по атому серы. При этом происходит образование солевой структуры и бывший заместитель у атома фосфора (морфолин) оказывается во второй сфере координации:



Комплексы типа (**CIX**) были выделены с выходами порядка 90% и показали самый большой процент конверсии при использовании их в качестве катализаторов.

Аналогичные результаты были продемонстрированы и при использовании в качестве лиганда производного (**XLII б**): проведение синтеза при комнатной температуре позволяло синтезировать комплекс (**CX**) хелатного типа (рис. 4.3), тогда как нагрева

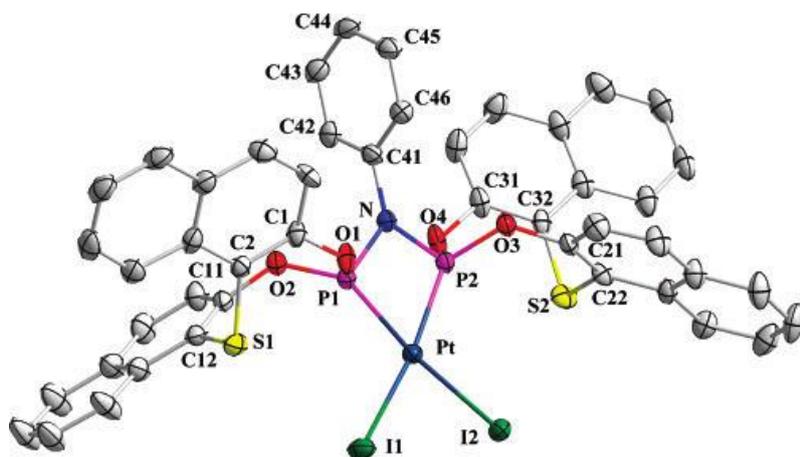
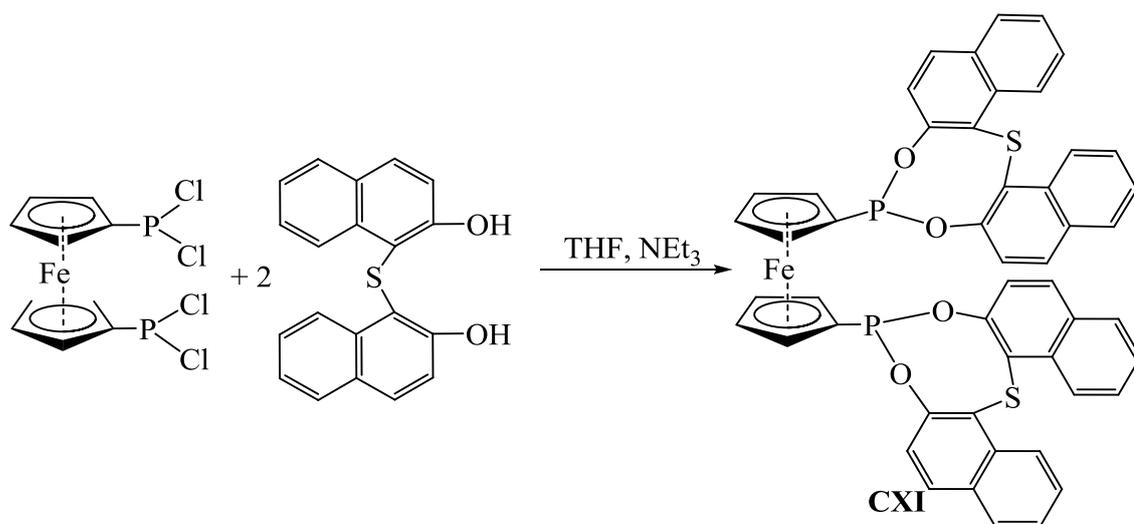


Рис. 4.3. Молекулярная структура комплекса (CX)

различным кольцам) ферроцен, позволяло синтезировать системы, в которых одновременно возможно сочетание нескольких металлов в различном окружении, и, следовательно, различной активности [230].

ние способствовало разрыву связей P–N, что, в свою очередь приводило к комплексу (CIX).

Закрепление фрагментов тиобис(2,2'-нафтола) на матрице, представляющей собой бисфосфорилированный (по



На основе бисфосфита (CIX) были синтезированы комплексы с такими металлами, как Rh(I), Pd(I), Pt(II), Cu(I) и Au(I). Синтезы, протекающие при комнатной температуре в метиленхлориде от 30 мин (в случае  $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ ) до 4 ч (в случае  $\text{Ag}(\text{PPh}_3)\text{OTf}$ ), давали с высокими выходами (74 – 90%) комплексы хелатного типа. Наибольший интерес представляли комплексы с солями Cu(I), где в качестве исходных веществ использовались  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuBr}$  и  $\text{CuI}$ . Независимо от исходного соединения меди

комплексообразование протекало 3 ч и все продукты реакции представляли собой хелаты с кластерным фрагментом (**CXII**), выделенные с выходом порядка 75%. Структура одного из них, где в качестве аниона присутствует ион  $\Gamma^-$ , представлена на рис. 4.4.

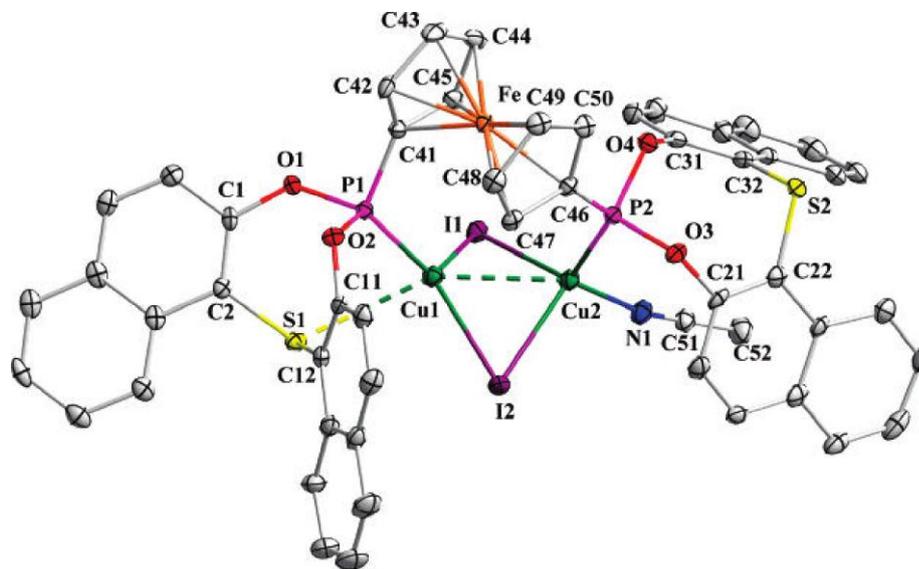
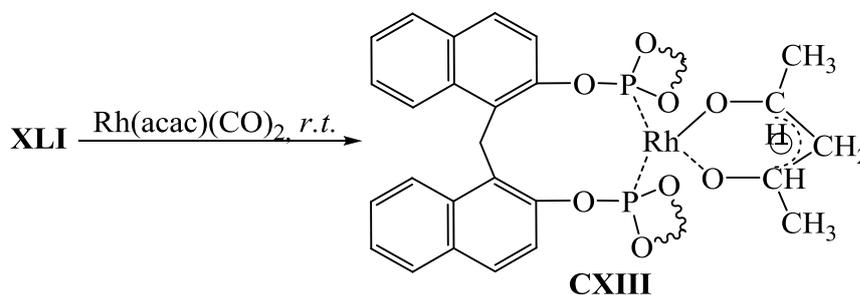


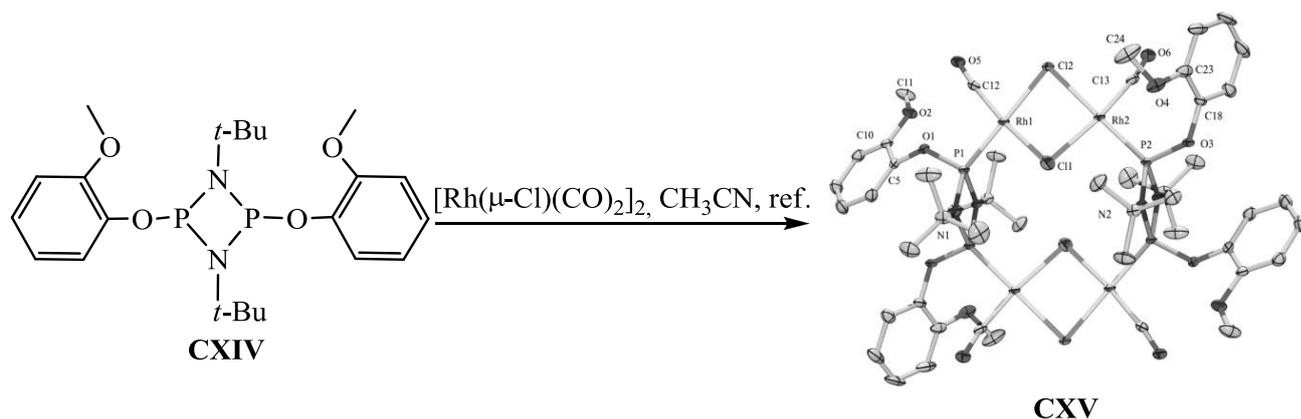
Рис. 4.4. Молекулярная структура комплекса (**CXII**)

Как уже было отмечено выше, комплексы хелатного типа образуются и при использовании в качестве лиганда бисфосфорилированного динафтилметана [129, 130]. Системы типа (**CXIII**) образуются с высокими выходами (~ 90%) при комнатной температуре в различных растворителях.

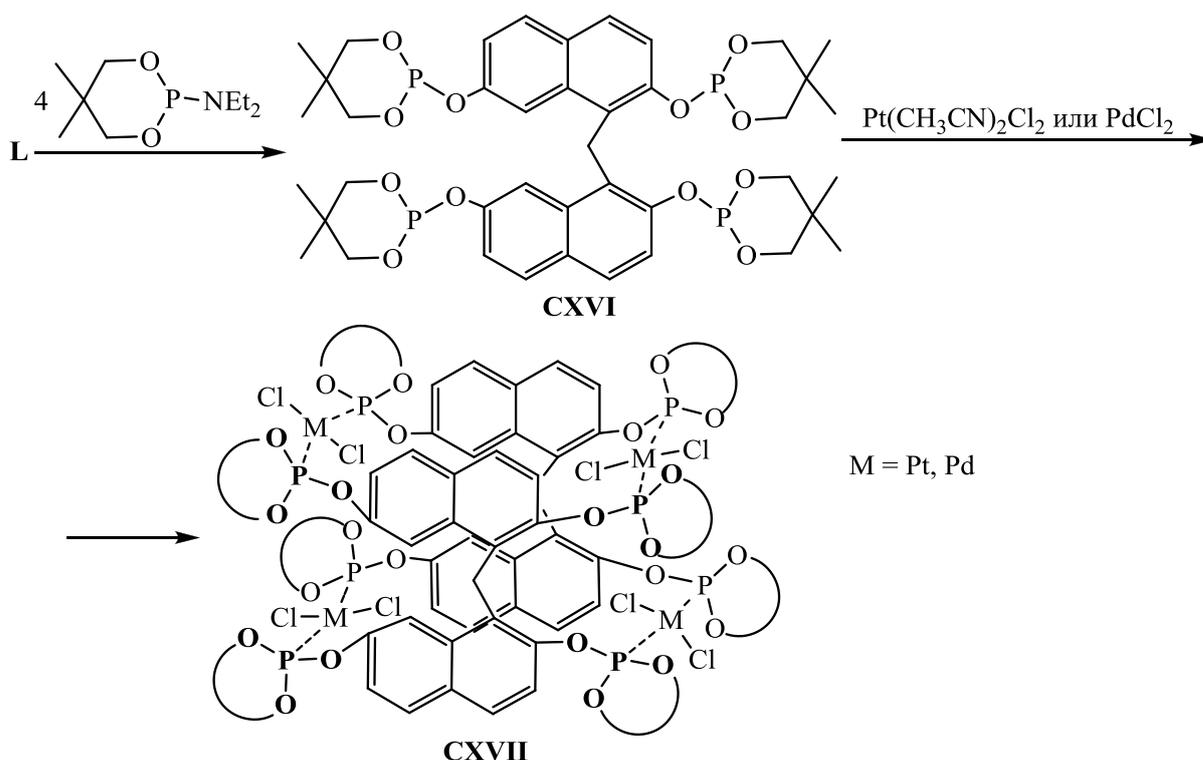


Особого внимания заслуживают комплексы, названные *металлофанамми*, которые представляют собой макроциклическую фановую систему, в линкерах которой присутствуют атомы металла [231, 232].

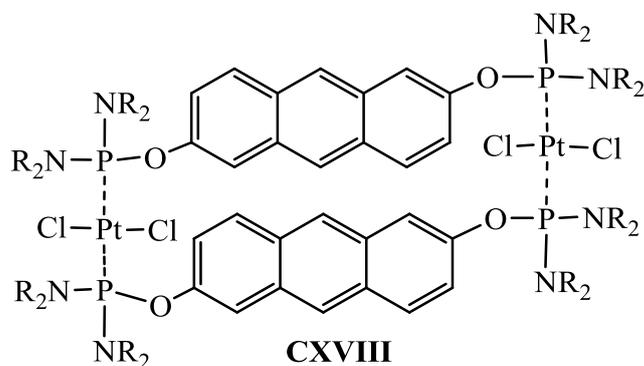
Одним из простых примеров металлофана, где в качестве мостикового атома выступали атомы Rh(I), был синтезирован в ацетонитриле при кипячении фосфазена (CXIV) с мостиковым комплексом  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$  в течение 4 ч. Металлофан (CXV), содержащий четыре родиевых атома, был выделен с выходом 92% и его структура доказана методом РСА [233].



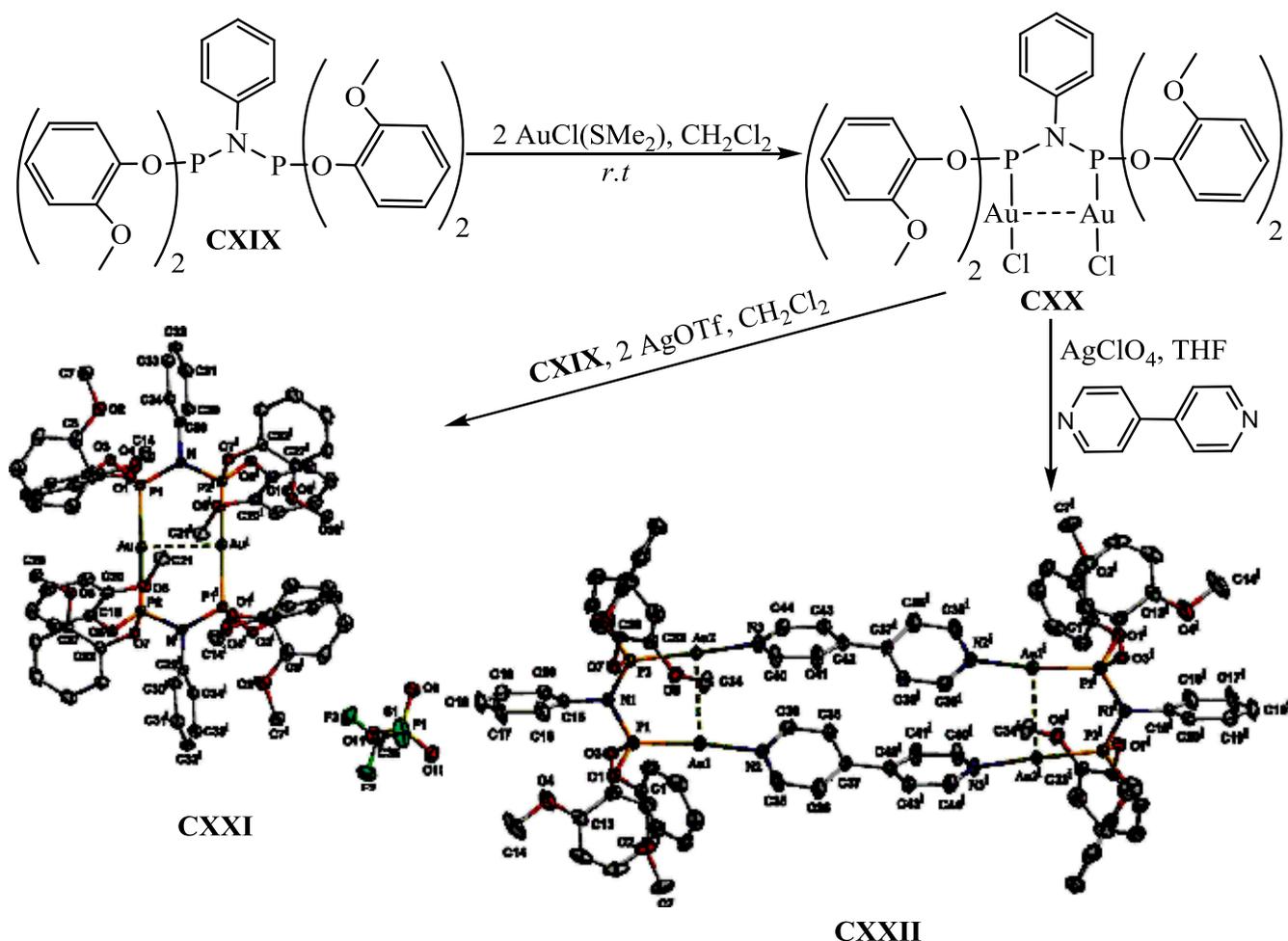
Металлофаны более сложного строения получены на основе фосфорилированного 2,2',7,7'-тетрагидроксидинафтилметана (**L**) амидами циклического строения. Образуются ациклические тетрафосфорилированные системы (CXVI) взаимодействовали с солями Pd(II) и Pt(II), приводя к металлофановым структурам (CXVII), где две молекулы тетрафосфорилированного производного (CXVI) связаны четырьмя атомами металла [234].



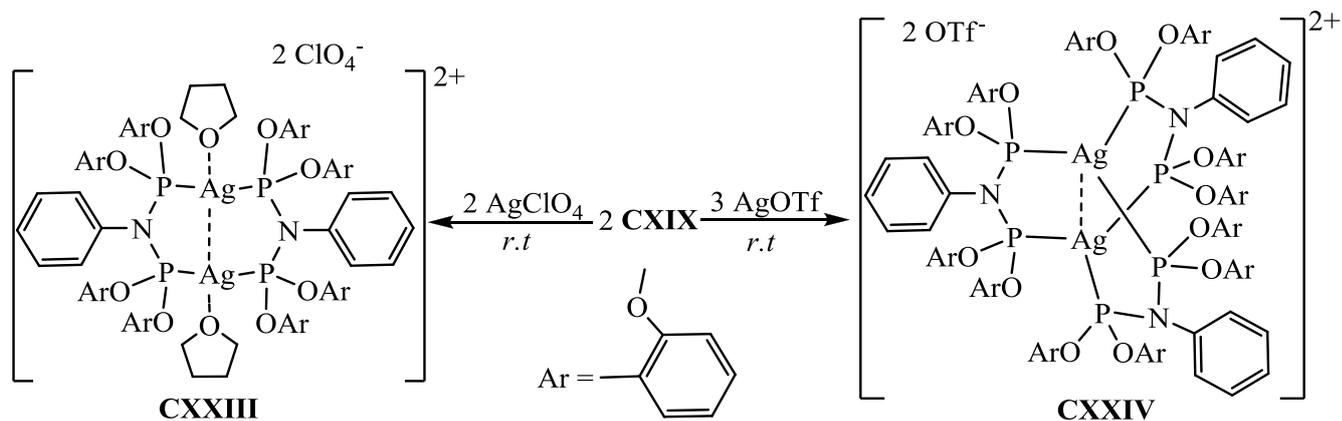
Системы подобного типа были получены и на основе бисфосфорилированных производных антрацена и диантрона, где в качестве комплексообразователя выступал Pt(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [76, 235]. Например, металлофан (**CXVIII**) на основе бисфосфорилированно 2,6-дигидроксиантрацена. Согласно данным ЯМР <sup>31</sup>P, атомы платины находились в плоскоквадратном окружении с *транс*-расположением заместителей, о чем говорила КССВ P-Pt равная 3500 Гц.



В зависимости от структуры исходного лиганда и условий проведения процесса возможно получение металлофановых систем различного строения. Например, при взаимодействии фениламинобисфосфита (**CXIX**) с AuCl(SMe<sub>2</sub>) в метиленхлориде при комнатной температуре образовывался биядерный комплекс (**CXX**) с выходом 89% [236]. Дальнейшее взаимодействие указанного комплекса с солями серебра приводило к образованию металлофанов различного строения:

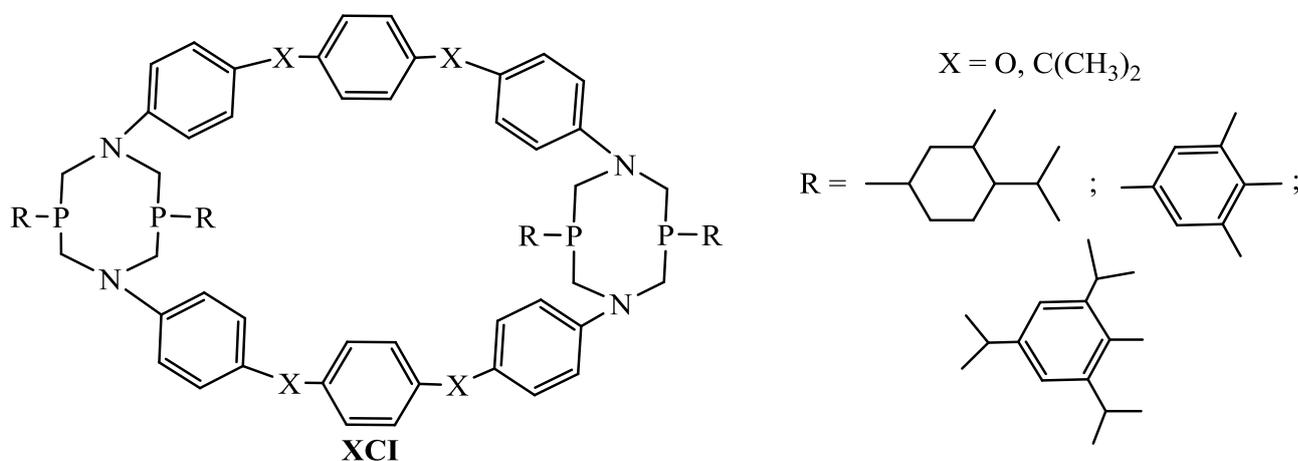


Как видно из приведенной схемы, соли серебра не вступают в конкурентное комплексообразование, а вступают в реакции обмена. В указанных системах сродство атомов фосфора в Au(I) гораздо выше. Тем не менее, при непосредственном взаимодействии фениламинодифосфита (CXIX) с солями Ag(I) (AgClO<sub>4</sub>, AgOTf) происходит образование металофанов (CXXIII, CXXIV) с мостиковыми атомами серебра. Реакции также протекают при комнатной температуре, с выходами ~ 90%.



Из данных РСА видно, что во всех случаях при формировании металлофана происходит образование кластеров.

В виду наличия у циклофанов молекулярной полости, следует упомянуть об их способности образовывать супрамолекулярные системы и ансамбли как в качестве молекулы «хозяина», так и «гостя» [237]. В большинстве случаев чаще встречается первый вариант, тогда как «гостями» являются ионы и малые молекулы [238–240]. Однако надо сказать, что на фосфорсодержащих циклофанах такие системы единичны. В качестве примера можно привести циклофаны (**XCI**), которые образуют комплексы включения с йодидами N-метилпиридиния, -хинолиния, -изохинолиния, -акридиния [83, 241]. Наибольшие значения констант связывания наблюдались в тех случаях, где R = ментол, X = O, а в качестве молекулы-гостя выступал йодид N-метилхинолиния, -изохинолиния и -акридиния.



#### 4.2. Химические свойства нафтофосфациклофанов (обсуждение результатов)

Изменение конфигурации фосфорного узла путем изменения степени окисления атома фосфора могло привести не только к изменению общей конфигурации молекулы нафтофосфациклофана, что повлекло бы за собой изменения ее свойств, в частности способность к кристаллизации, но и проявлению необычных физико-химических свойств.

Исследование комплексообразования по атому фосфора было проведено с металлами в различных степенях окисления (Mo(0), Rh(I), Pt(II)). Были определены основные физико-химические характеристики и предполагаемые области применения полученных комплексов.

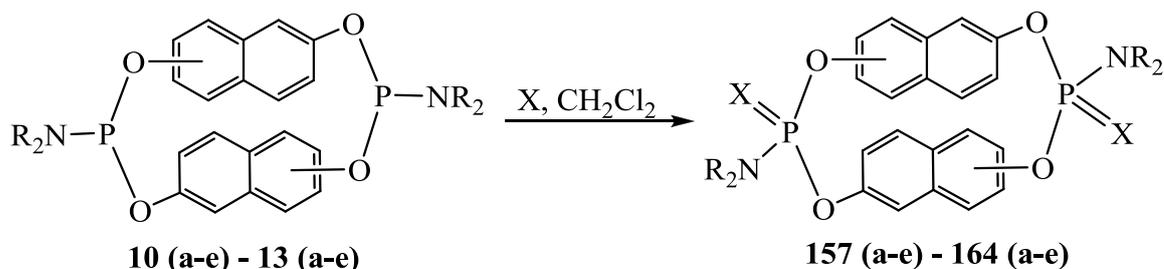
Изучение реакции по P–N связи позволили не только расширить набор функциональных заместителей у атома фосфора, но и определить их влияние на общую устойчивость макроциклической структуры.

#### **4.2.1. Окислительные реакции**

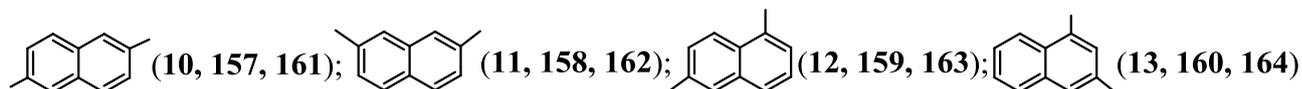
«Однородные» и «неоднородные» нафтофосфациклофаны подвергались сульфурзации и окислению.

##### **4.2.1.1. Окисление «однородных» нафтофосфациклофанов и структурные особенности продуктов окисления**

Сульфурзация «однородных» нафтофосфациклофанов проходила при комнатной температуре в метиленхлориде или диоксане за 4 ч. Полученные циклоамидотиофосфаты (**157 – 160**) были выделены методом колоночной хроматографии и представляли собой аморфные порошки (все производные **а** и **б**, кроме **160 а,б**) или маслообразные вещества (все производные **в-д**, кроме **158 в**). В целом метод колоночной хроматографии резко снижал выход некоторых продуктов с этильными радикалами (**б**) и всех продуктов с пиперидильными радикалами (**д**) за счет их частичной деструкции. Напомню, что производные с изопропильными (**в**) и бутильными (**г**) радикалами у атома азота не были выделены в виде фосфитов в виду их высокой окисляемости и были охарактеризованы только в виде тионфосфатов (**157 в,г – 160 в,г**). Производные же с морфолильными радикалами (**е**) у атома фосфора подвергались на колонке полной деструкции, поэтому в индивидуальном виде их выделить не удалось.



X = S (**157 - 160**); O (**161 - 164**)



NR<sub>2</sub> = NMe<sub>2</sub> (**a**); NEt<sub>2</sub> (**b**); N(*i*Pr)<sub>2</sub> (**b**); NBu<sub>2</sub> (**г**); N (**д**); N (**е**)

Окисление проводилось пероксидом мочевины при комнатной температуре в метиленхлориде в течение 1 сут. Полученные фосфаты (**161 – 164**) были выделены с высокими выходами (кроме производных с N-изопропильными (**в**), N-бутильными (**г**) и морфолильными (**е**) радикалами у атома фосфора) методом переосаждения гексаном из метиленхлорида, и представляли собой порошкообразные вещества [85–90].

Данные спектров ЯМР <sup>31</sup>P (δ<sub>p</sub>, м.д.) «однородных» тионамидофосфатов (**157 – 160**) и амидофосфатов (**161 – 164**) приведены в Таблице 4.1.

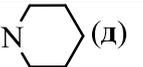
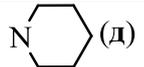
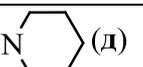
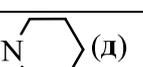
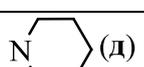
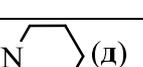
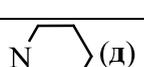
В некоторых случаях при регистрации спектров ЯМР <sup>31</sup>P производных (**157 – 164**) имело место уширение и расщепление сигналов, что связано с увеличением количества заторможенных переходов при изменении окружения у атома фосфора. Тем не менее, во всех случаях, увеличение температуры записи спектров (до 80 – 90 °С, 1,4-диоксан) приводило к изменению характера сигнала и превращению его в узкий синглет.

В случае «однородных» циклотионфосфатов (**157 – 160**) и циклофосфатов (**161 – 164**) в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H наблюдалось слабopольное смещение сигналов протонов нафтиленовых радикалов по сравнению с таковыми для циклофосфитов (**10 – 13**), что связано с увеличением электроноакцепторности амидофосфорной группы, а также

сужение области ароматических протонов и уширение сигналов алифатической части спектра.

Таблица 4.1.

Значения химических сдвигов ( $\delta_P$ , м.д.) в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  и температур плавления «однородных» тионамидофосфатов (**157** – **160**) и амидофосфатов (**161** – **164**)

Тионфосфаты ( <b>157</b> – <b>160</b> )				Фосфаты ( <b>161</b> – <b>164</b> )			
№	–NR <sub>2</sub>	$\delta_P$ , м.д.	T <sub>пл</sub> , °C	№	–NR <sub>2</sub>	$\delta_P$ , м.д.	T <sub>пл</sub> , °C
<b>157</b>	–NMe <sub>2</sub> ( <b>а</b> )	68.7	137–138	<b>161</b>	–NMe <sub>2</sub> ( <b>а</b> )	1.9	94–95
	–NEt <sub>2</sub> ( <b>б</b> )	66.5	144–146		–NEt <sub>2</sub> ( <b>б</b> )	1.1	111–112
	–NiPr <sub>2</sub> ( <b>в</b> )	63.8	Масло		–NiPr <sub>2</sub> ( <b>в</b> )	–	–
	–NBu <sub>2</sub> ( <b>г</b> )	68.4			–NBu <sub>2</sub> ( <b>г</b> )	–	–
	 ( <b>д</b> )	66.0			 ( <b>д</b> )	–0.2	155–157
<b>158</b>	–NMe <sub>2</sub> ( <b>а</b> )	68.3	208–210	<b>162</b>	–NMe <sub>2</sub> ( <b>а</b> )	1.6	192–193
	–NEt <sub>2</sub> ( <b>б</b> )	67.3	158–159		–NEt <sub>2</sub> ( <b>б</b> )	1.2	131–132
	–NiPr <sub>2</sub> ( <b>в</b> )	61.7	53–55		–NiPr <sub>2</sub> ( <b>в</b> )	–	–
	–NBu <sub>2</sub> ( <b>г</b> )	69.1	Масло		–NBu <sub>2</sub> ( <b>г</b> )	–	–
	 ( <b>д</b> )	65.4			 ( <b>д</b> )	–0.5	
<b>159</b>	–NMe <sub>2</sub> ( <b>а</b> )	68.1	110–111	<b>163</b>	–NMe <sub>2</sub> ( <b>а</b> )	1.8	155–156
	–NEt <sub>2</sub> ( <b>б</b> )	66.8	138–139		–NEt <sub>2</sub> ( <b>б</b> )	1.6	131–132
	–NiPr <sub>2</sub> ( <b>в</b> )	64.8	Масло		–NiPr <sub>2</sub> ( <b>в</b> )	–	–
	–NBu <sub>2</sub> ( <b>г</b> )	67.7			–NBu <sub>2</sub> ( <b>г</b> )	–	–
	 ( <b>д</b> )	64.1			 ( <b>д</b> )	–0.3	132–134
<b>160</b>	–NMe <sub>2</sub> ( <b>а</b> )	66.3	Масло	<b>164</b>	–NMe <sub>2</sub> ( <b>а</b> )	1.0	111–113
	–NEt <sub>2</sub> ( <b>б</b> )	67.1			–NEt <sub>2</sub> ( <b>б</b> )	0.9	112–113
	–NiPr <sub>2</sub> ( <b>в</b> )	–			–NiPr <sub>2</sub> ( <b>в</b> )	–	–
	–NBu <sub>2</sub> ( <b>г</b> )	–			–NBu <sub>2</sub> ( <b>г</b> )	–	–
	 ( <b>д</b> )	65.1			 ( <b>д</b> )	–0.9	151–153

Последнее говорило о наличии большего числа заторможенных конформерных переходов у производных пятивалентного фосфора по сравнению со своими фосфитными аналогами [88, 89, 101].

Для производных на основе 2,6- и 2,7-дигидроксинафталинов отмечалась общая тенденция к уменьшению температуры плавления при переходе от фосфитов (**10 а,б**, **11 а,б**) к соответствующим тионфосфатам (**157**, **158**) ( $\Delta T \approx 60 - 90$  °C) и далее к фосфатам (**161**, **162**) ( $\Delta T \approx 40$  °C). Исключение составляли производные 2,7-дигидроксинафталина с этильными радикалами у атома азота – при переходе от фосфита к тионфосфату температура плавления увеличивалась, от тионфосфата к фосфату – уменьшалась. Также следует отметить, что тионфосфат (**158 б**) был единственным твердым изомером во всей линейке тионфосфатов с изопропильными радикалами у атома азота.

Результаты компьютерного моделирования показали, что с изменением конфигурации фосфорного узла существенных изменений во взаимном расположении нафтиленовых радикалов в молекулах нафтофосфациклофанов на основе симметричных дигидроксинафталинов (**157**, **158**, **161**, **162**) не происходило. На рис. 4.5 представлена наиболее низкоэнергетическая конфигурация нафтофосфациклофана (**158 в**), определенная методом конформационного поиска (метод RM1). Из рис. 4.5 видно, что атомы серы расположены трансoidно, а расположение нафталиновых колец по сравнению с производными (**11**) практически не изменяется.

В УФ–спектрах нафтофосфациклофанов (**161 а**, **162 а**), зарегистрированные в хлороформенных растворах с  $C = 10^{-4}$  М (рис. 4.6, а,б), отмечался гипсохромный сдвиг полосы, по сравнению с соответствующими циклоамидофосфитами (**10 а**, **11 а**), в области 320 – 330 нм ( $\Delta\lambda = 8$  нм).

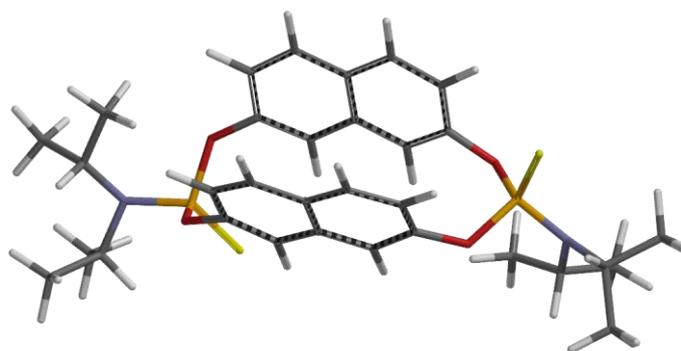
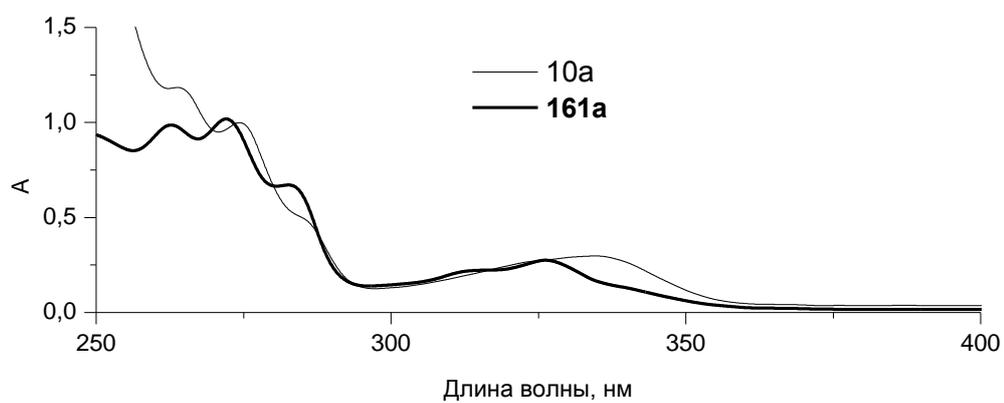
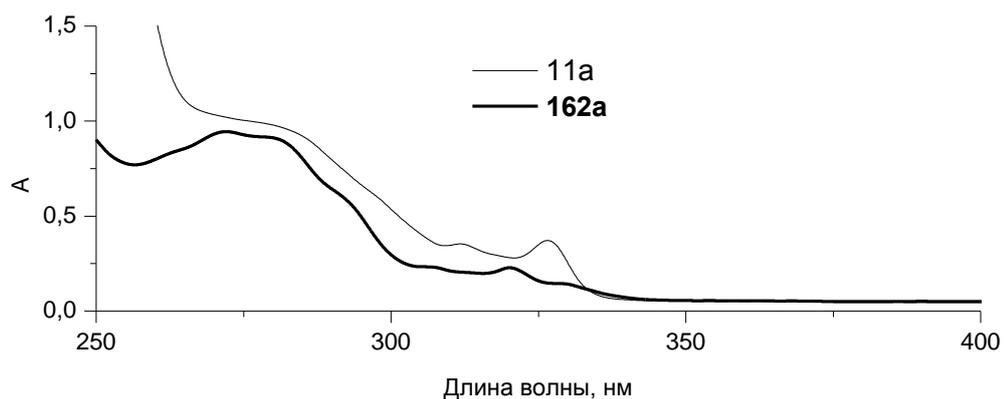


Рис. 4.5. Пространственное строение молекулы цикло[2,7-бис(нафтилендиизопропиламино-тионфосфата)] (**158 в**) по результатам компьютерного моделирования



*a*



*б*

Рис. 4.6. Спектры поглощения в  $\text{CHCl}_3$  цикло[2,6-бис(нафтилендиметиламинофосфита)] (**10 а**) и цикло[2,6-бис(нафтилендиметиламинофосфата)] (**161 а**) (*a*); цикло[2,7-бис(нафтилендиметиламинофосфита)] (**11 а**) и цикло[2,7-бис(нафтилендиметиламинофосфата)] (**162 а**) (*б*)

Помимо этого, начиная с  $\lambda \approx 275$  нм, в обоих случаях отмечался гипохромный эффект. Очевидно, что указанное смещение полосы поглощения и падение интенсивности в коротковолновой области свидетельствовали о смещении электронной плотности по всей молекуле при изменении координации фосфорного центра.

Для нафтофосфациклофанов на основе несимметричных дигидроксиафталинов, содержащих пятивалентный атом фосфора (**159**, **160**, **163**, **164**), в ряду тионфосфат – фосфат общей закономерности в изменениях температур плавления не прослеживается, но наиболее низкоплавкими являются все-таки тионпроизводные (**159**, **160**).

Как было указано в пункте 1.2.3.2, сравнительный анализ спектров ЯМР  $^1\text{H}$  «однородных» нафтофосфациклофанов на основе несимметричного 1,6-дигидроксиафталина был проведен на уровне тионфосфата (**159 a**). Такой сравнительный анализ невозможен на уровне циклофосфита (**12**), так как синтезировать и выделить в чистом виде ациклический линейный продукт типа (**25**) на основе несимметричного 1,6-дигидроксиафталина не представлялось возможным. Как видно из структуры последнего, проводя синтез ациклического продукта по описанной ранее методике неизбежно происходило образование смеси нескольких изомерных продуктов с различным соединением  $\alpha$ - и  $\beta$ -гидроксогрупп через амидофосфорный узел. К сожалению, такие изомеры не подлежали разделению.

При изменении конфигурации фосфорного узла путем сульфуризации или окисления вид спектра ЯМР  $^1\text{H}$  нафтофосфациклофанов (**159**, **163**) на основе 1,6-дигидроксиафталина изменялся: область ароматических протонов сужалась, сигналы протонов восьмых положений Н(8) становились эквивалентными [89].

Расчеты равновесной геометрии молекулы циклоамидотионфосфата (**159 a**) полуэмпирическим методом RM1 (рис. 5.7) показали, что в отличие от производного (**12 a**) расстояние между протонами Н(7)–Н(8') и Н(7')–Н(8) одинаково, что и сказывается на виде спектра ЯМР  $^1\text{H}$ . Молекула циклотионфосфата (**159 a**) была менее конформационно лабильна и имела всего три устойчивые конфигурации, различающиеся незначительно.

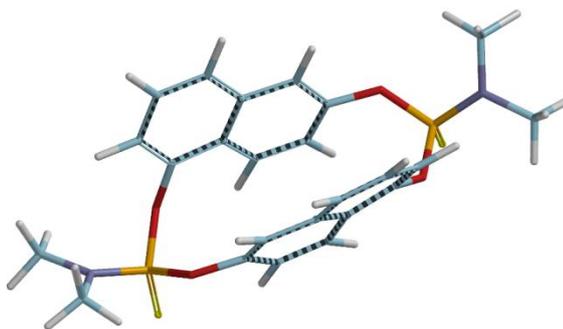


Рис. 4.7. Пространственное строение молекулы цикло[1,6-бис(нафтилендиметиламидотионфосфата)] (**159 a**) по результатам компьютерного моделирования

В молекуле 1,6-дигидроксиафталина (**3**) и его производных протоны части ароматической системы, содержащей  $\alpha$ -гидроксогруппу, образуют ABC-систему, а содержащей  $\beta$ -гидроксогруппу – ABX-систему. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения (**3**) имеют место один триплетный ( $\text{H}_{\text{B}'}$ ), четыре дублетных ( $\text{H}_{\text{A}'}$ ,  $\text{H}_{\text{C}'}$ ,  $\text{H}_{\text{A}}$ ,  $\text{H}_{\text{B}}$ ) и один синглетный ( $\text{H}_{\text{X}}$ ) сигналы с химическими сдвигами 7.23, 6.64, 7.08, 7.25, 8.10 и 7.11 м.д. соответственно, значение КССВ  $\text{H}_{\text{A}'}$ – $\text{H}_{\text{B}'}$  и  $\text{H}_{\text{A}}$ – $\text{H}_{\text{B}}$  равняется 6.4 и 9.1 Гц соответственно (рис. 4.8).

В ациклическом производном (**62 a**), синтезированном на основе 1,6-дигидроксиафталина (**3**) и тетраметилдиамидофенилфосфита, за счет наличия электроакцепторной амидотионфосфатной группы, наблюдалось закономерное смещение практически всех сигналов от протонов ароматической части в область слабых полей. Исключение составлял сигнал протона восьмого положения  $\text{H}_{\text{A}}$ , смещавшийся в силь-

ное поле. Самое большое смещение отмечалось для протонов  $H_X$  и  $H_{A'}$  ( $\Delta\delta = 0.52$  и  $0.74$  м.д. соответственно). При образовании же циклической структуры (**159 a**) имело место смещение сигналов (относительно ациклического производного **62 a**) в сильное поле только для протонов  $H_X$  и  $H_{A'}$  вследствие большей экранированности данных протонов в результате их взаимодействия с расположенным напротив вторым ароматическим кольцом, тогда как для остальных протонов сигналы еще больше смещались в слабые поля [89, 101].

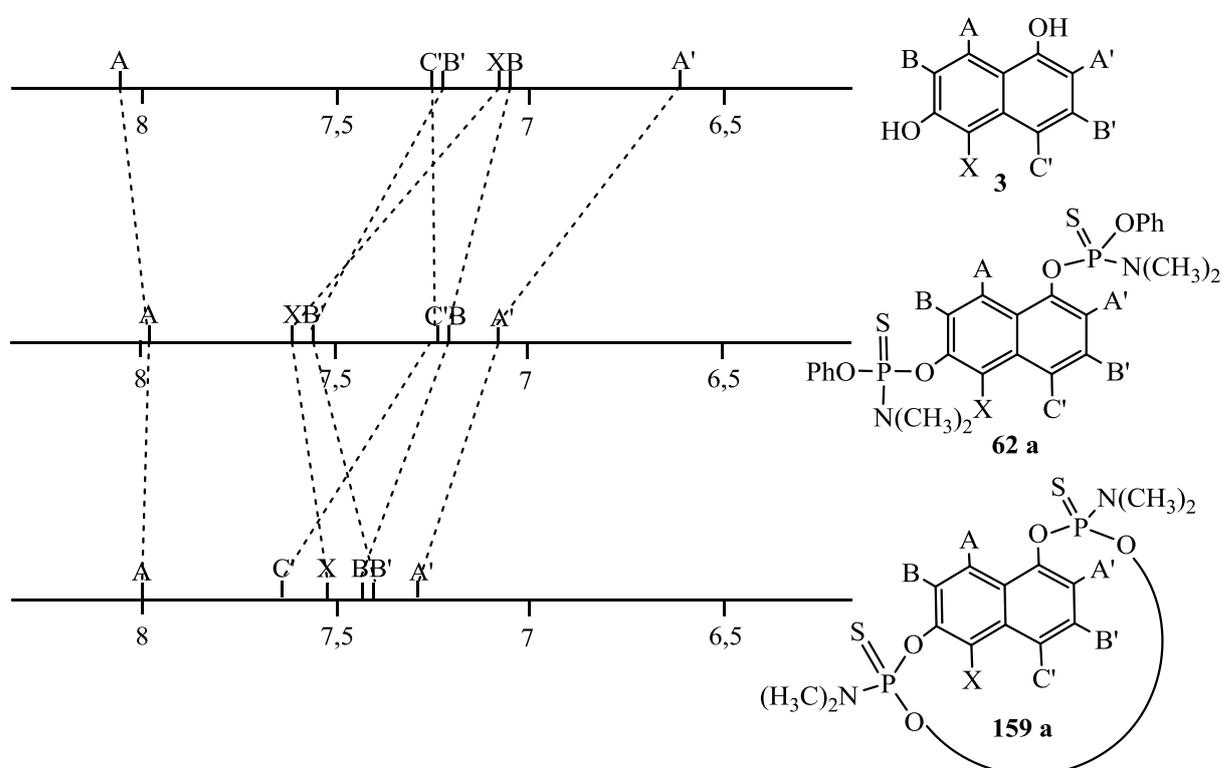


Рис. 4.8. Химические сдвиги ( $\delta$ ) ароматических ABX- и ABC-систем в соединениях (**3**, **62 a**, **159 a**) (растворитель  $CDCl_3$ , 400 МГц)

Это свидетельствовало о том, что ароматические кольца не заслонены и расположены перекрестно друг относительно друга, что согласуется с результатами моделирования (рис. 4.7). Значение КССВ  $H_{A'}-H_{B'}$  и  $H_A-H_B$  при переходе от соединения (**3**) к ациклическому продукту (**62 a**) и далее к нафтофосфациклофану (**159 a**) практически не изменялось ( $\Delta J \approx 0.2$  Гц).

Таким образом, данные спектроскопии ЯМР, невысокие температуры плавления (110 – 156 °С) и анализ литературных данных по нафталинофанам и нафтофосфациклофанам говорят в пользу того, что ароматические кольца расположены под углом друг к другу и заслонены лишь частично. Проведенные исследования позволили сделать предположение, что выделенные продукты являлись 1,6,1,6-изомерами и имели конфигурацию с перпендикулярно перекрещенными нафталиновыми фрагментами.

Аналогичный анализ спектров ЯМР  $^1\text{H}$  нафтофосфациклофанов на основе несимметричного 1,3-дигидроксинафталина дал неожиданные результаты. В молекуле исходного 1,3-дигидроксинафталина (**4**), имеет место две спин-спиновые системы. В кольце, содержащем ОН-группы имеет место система АХ, тогда как во втором, свободном от заместителей, кольце имеют место сигналы, образующие спин-спиновую систему, которую можно обозначить как RSTU. При сравнении спектров ЯМР  $^1\text{H}$  1,3-дигидроксинафталина (**4**) и его ациклических производных, видно, что наибольшее смещение претерпевают сигналы от протонов  $\text{H}_\text{A}$  ( $\Delta\delta_\text{H} \approx 0.9$  м.д.) и  $\text{H}_\text{X}$  ( $\Delta\delta_\text{H} \approx 0.7$  м.д.), что вполне объяснимо, как и в случае образования ациклической системы на основе 1,6-дигидроксинафталина (рис. 4.8), смещением электронной плотности за счет замещения водорода тионамидофосфатным фрагментом. Положение сигналов протонов второго (незамещенного) кольца значительных изменений положения не претерпевают (рис. 4.9). При этом отмечалось уширение сигналов от всех протонов ароматической части.

При переходе от ациклического производного к циклоамидофосфату (**160 a**) уширение сигналов усиливалось, при этом сигналы протонов  $\text{H}_\text{A}$ ,  $\text{H}_\text{X}$  и  $\text{H}_\text{U}$  закономерно смещались в область сильных полей, что говорит о влиянии на указанные протоны второго нафталинового кольца при образовании циклической структуры. Наиболее сильное смещение имело место у протонов  $\text{H}_\text{U}$  ( $\Delta\delta_\text{H} \approx 0.5$  м.д.), который, если

посмотреть на модель наиболее низкоэнергетической конфигурации молекулы (рис. 4.10), попадал в поле второго нафталинового кольца более других протонов.

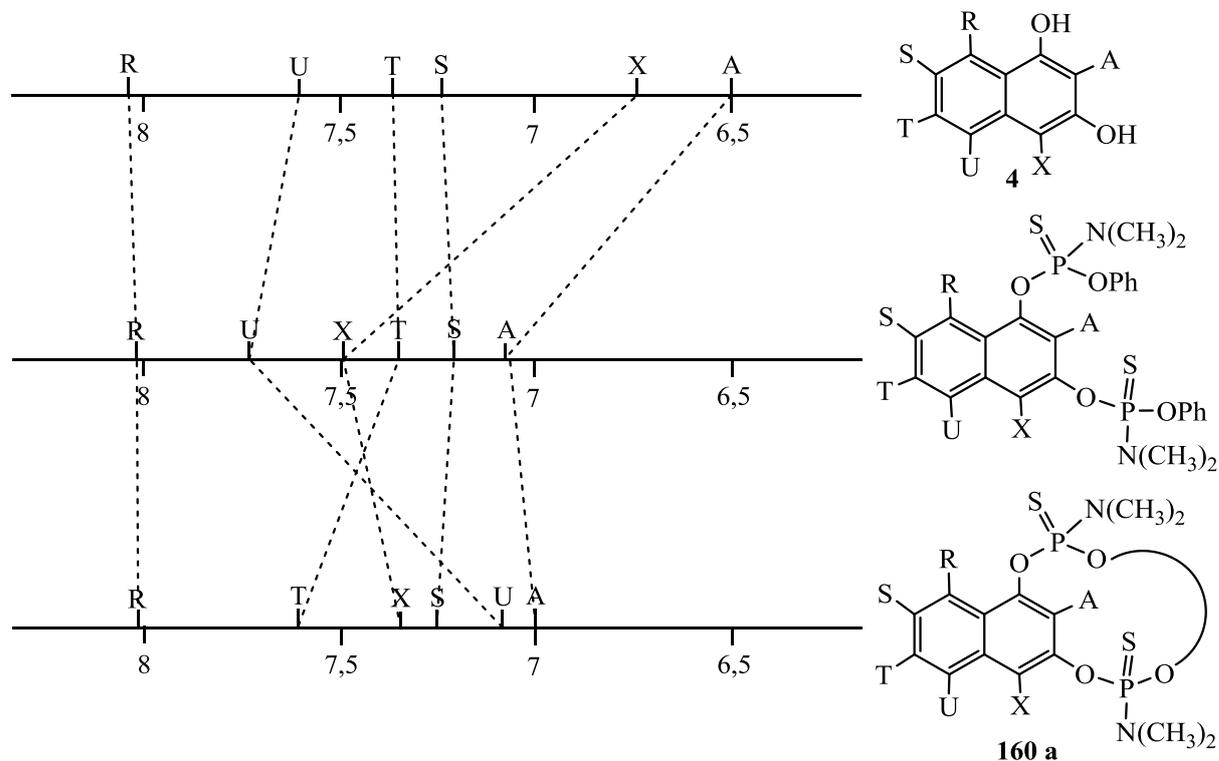


Рис. 4.9. Химические сдвиги ( $\delta$ ) ароматических спин-спиновых систем в соединениях (**4**, **24 a**, **160 a**) (растворитель  $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)

Как и в случае с производным (**159 a**), сигналы протоны  $\text{H}_R$  не имели смещения, а сигналы протонов  $\text{H}_S$  и  $\text{H}_T$  еще больше смещались в слабое поле ( $\Delta\delta_{\text{H}} \approx 0.15$  м.д.). Такое смещение также полностью укладывалось в модель циклотинамидофосфата (**160 a**) (рис. 4.10), из которой видно, что последние не имеют сильного влияния второго ароматического кольца. Таким образом, молекула имеют конфигурацию типа «ракушка», изменение конфигурации фосфорного узла не сильно сказывается на общей конфигурации молекулы. Расстояния между атомами  $\text{H}(2)$  и  $\text{H}(2')$  были несколько больше, чем в фосфите и варьировались в пределах 2,67 – 2,79 Å.

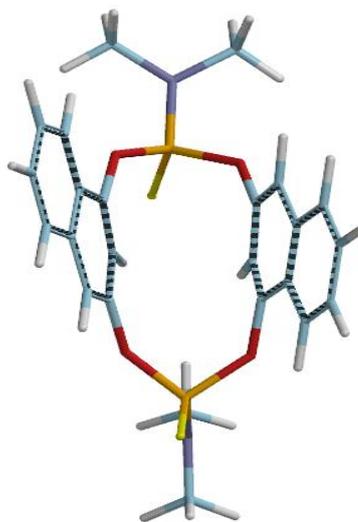
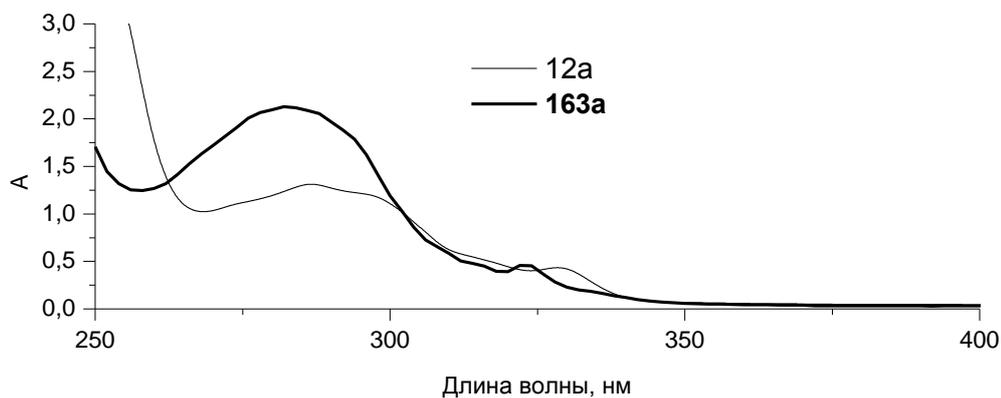
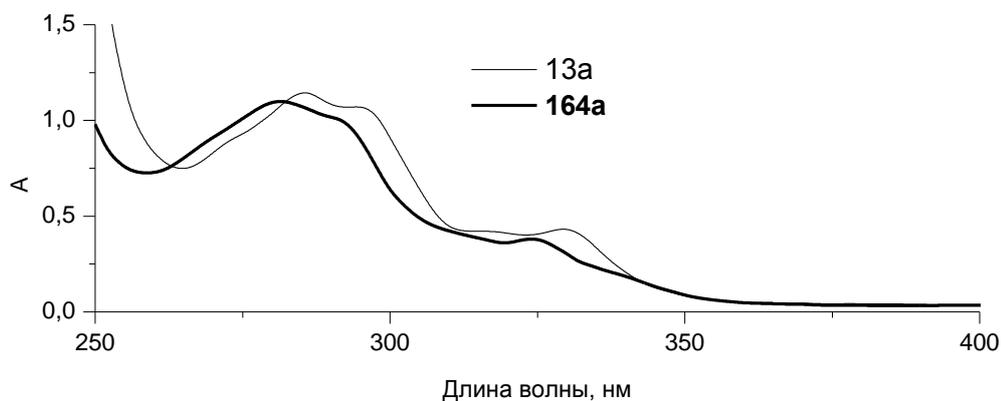


Рис. 4.10. Пространственное строение молекулы цикло[1,3-бис(нафтиленпиперидилфосфата)] (**160 а**) по результатам компьютерного моделирования

Результаты УФ-спектроскопии нафтофосфациклофанов (**163 а**, **164 а**), которые были зарегистрированы в хлороформе при  $C = 10^{-4}$  М (рис. 4.11, *а,б*), также как и в случаях с изомерами на симметричных аналогах, показали наличие гипсохромного сдвига полосы, по сравнению с соответствующими циклоамидофосфитами (**12 а**, **13 а**), в области 320 – 340 нм ( $\Delta\lambda = 6$  нм). Для циклоамидофосфата (**163 а**), помимо уже отмеченного ранее гипохромного эффекта в коротковолновой области, отмечалось резкое увеличение интенсивности полосы поглощения в области 230 – 300 нм ( $\lambda_{\max} = 282$  нм) по сравнению с циклоамидофосфитом (**12 а**) (рис. 4.11, *а*). Вероятнее всего, такое изменение связано со значительным изменением конфигурации молекулы при окислении фосфорного узла, что подтверждается данными спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и компьютерного моделирования.



а



б

Рис. 4.11. Спектры поглощения в  $\text{CHCl}_3$  цикло[1,6-бис(нафтилендиметиламинофосфита)] (**12 а**) и цикло[1,6-бис(нафтилендиметиламинофосфата)] (**163 а**) (а); цикло[1,3-бис(нафтилендиметиламинофосфита)] (**13 а**) и цикло[1,3-бис(нафтилендиметиламинофосфата)] (**162 а**) (б)

Для циклоамидофосфата (**164 а**) существенных изменений вида УФ-спектра, помимо указанных выше, не наблюдалось (рис. 4.11, б). Последнее также согласовывалось с данными ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии и компьютерного моделирования.

Для тионпроизводных (**157 б**, **158 в**, **159 б**) было проведено измерение парциальных мольных объемов ( $\text{см}^3/\text{моль}$ ) в среде метиленхлорида и 1,4-диоксана (Таблица 4.2).

Результаты измерений парциальных мольных объемов молекул **157 б**, **158 в**, **159 б**  
в метиленхлориде и 1,4-диоксане

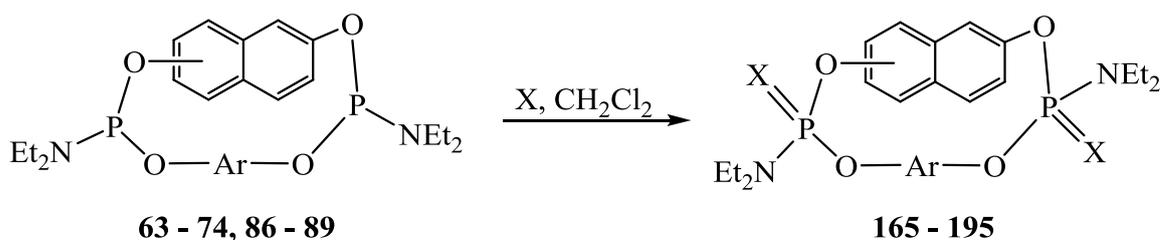
№	$M$ , г/моль	Метиленхлорид		1,4-диоксан		$V_6 - V_a$
		$C_m$ , моль/кг	$V_a$	$C_m$ , моль/кг	$V_6$	
<b>157 б</b>	586.6	0.009623	454.1	0.01037	462.9	8.8
<b>158 в</b>	642.8	0.005552	$505.5 \pm 0.5$	0.007195	$514 \pm 0.4$	$8.5 \pm 0.5$
		0.008443		0.012121		
<b>159 б</b>	554.5	0.007531	431.4	0.007651	438.1	6.7

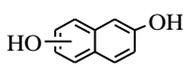
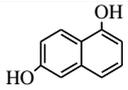
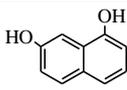
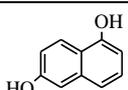
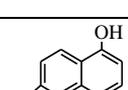
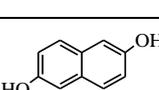
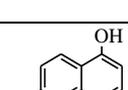
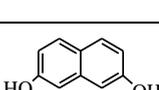
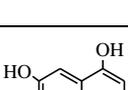
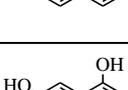
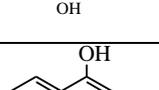
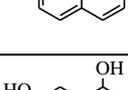
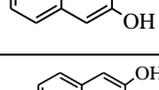
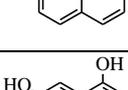
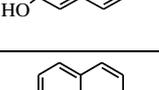
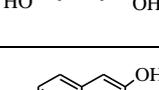
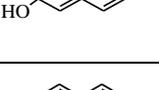
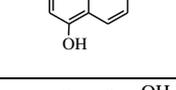
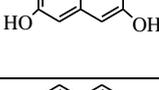
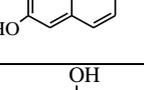
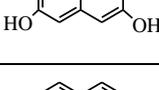
Рассчитанные значения собственных (Ван-дер-Ваальсовых) объемов данных молекул показали, что они не содержат свободной внутренней полости (**157 б**, **159 б**) или имеет место наличие небольшой внутримолекулярной полости (**158 в**). Более того, плоскости нафталиновых колец заметно прижаты друг к другу с небольшой деформацией ван-дер-ваальсовых радиусов углеродных атомов в этих кольцах.

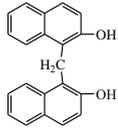
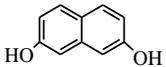
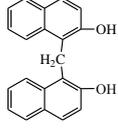
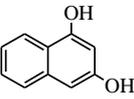
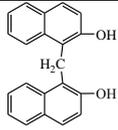
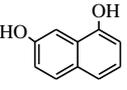
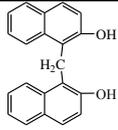
Сопоставление мольных объемов молекул в метиленхлориде и 1,4-диоксане ( $V_a - V_6$ ) дает надежную пропорциональность ( $r \approx 0.9998$ ), что подтверждает малые экспериментальные ошибки (не более  $\pm 0.5 \text{ см}^3/\text{моль}$ ) в полученных величинах парциальных мольных объемов. Практически постоянная разность в парциальных мольных объемах ( $V_a - V_6$ ) каждой из трех молекул в 1,4-диоксане и метиленхлориде скорее всего обусловлена различиями в энергии сольватации этих структур и переориентацией растворителя в этом процессе [88].

#### 4.2.1.2. Окисление «неоднородных» нафтофосфациклофанов и структурные особенности продуктов окисления

Сульфуризация и окисление «неоднородных» нафтофосфациклофанов протекала аналогично их «однородным» аналогам:



$\text{N}_2$			Ar
X = S	X = O		
<b>165</b>	<b>181</b>		
<b>166</b>	<b>182</b>		
<b>167</b>	<b>183</b>		
<b>168</b>	<b>184</b>		
<b>169</b>	<b>185</b>		
<b>170</b>	<b>186</b>		
<b>171</b>	<b>187</b>		
<b>172</b>	<b>188</b>		
<b>173</b>	<b>189</b>		
<b>174</b>	<b>190</b>		
<b>175</b>	<b>191</b>		
<b>176</b>	<b>192</b>		

177	193		
178	194		
179	195		
180			

Условия проведения процессов и выделения целевых соединений были аналогичны описанным выше для «однородных» нафтофосфациклофанов.

Строение и индивидуальность полученных «неоднородных» тионфосфатов (**165 – 180**) и фосфатов (**181 – 195**) были доказаны методами ТСХ, ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , элементным анализом и определением молекулярной массы методом MALDI-TOF [87, 123, 124, 175].

В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  тионамидофосфатов (**165 – 180**) имелись сигналы в области 67 – 68 м.д., в случае фосфатов (**181 – 195**) – в области 1 м.д. Практически во всех случаях имело место их уширение.

Изменение конфигурации фосфорного узла не влияет на разрешение сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  для группы «неоднородных» циклов на основе 1,3- и 1,7-дигидроксиафталинов (**165, 169 – 172, 181, 185 – 188**). Сигналы остаются уширенными при повышенной температуре и увеличении частоты записи спектров. Строение соответствующих тионфосфатов (**165, 169 – 172**) и фосфатов (**181, 185 – 188**) было доказано также и методом ЯМР  $^{13}\text{C}$ . В основной массе указанные производные являлись маслообразными веществами в отличие от их «однородных» аналогов. Исключения со-

ставляли тионфосфаты (**165**, **171**) и фосфаты (**181**, **187**) на основе 1,7-дигидроксинафталина, которые представляли собой легкоплавкие порошки ( $T_{пл} \sim 120$  °С). Между тем их «однородные» аналоги на основе 1,7-дигидроксинафталина имели высокие температуры плавления (циклотионфосфат  $T_{пл}$  281 – 282 °С, циклофосфат  $T_{пл}$  268 – 270 °С), кристаллическую структуру и хорошее разрешение сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  [71–73]. Этот факт лишний раз говорит о большой конформационной лабильности «неоднородных» циклов на основе 1,3- и 1,7-дигидроксинафталинов не зависимо от строения фосфорного узла, что подтверждается данными компьютерного моделирования.

Можно отметить общую тенденцию: изменение температур плавления в ряду фосфит – тионфосфат – фосфат у «неоднородных» систем (**165 – 176**, **181 – 192**) было незначительным ( $\Delta_{max} = 40$  °С), что также косвенно свидетельствовало в пользу того факта, что изменение координации фосфорного центра в рассматриваемых молекулах не приводило к значительному изменению конфигурации молекулы. Например, у «неоднородных» циклотрифосфатов (**167**, **175**) и циклофосфатов (**183**, **191**) в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  наблюдается незначительное смещение сигналов протонов ароматической части в слабое поле. Как показали расчеты, для данных нафтофосфациклофанов изменение конфигурации амидофосфорного фрагмента не приводит к изменению взаимного расположения нафталиновых колец [123].

Один из примеров наиболее заметного изменения конфигурации молекулы при окислении атома фосфора, это циклотрифосфата (**173**), в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  которого наблюдалось сильнопольное смещение сигналов протонов ароматической части по сравнению с циклофосфитом (**71**). Очевидно, это связано с увеличением экранирования нафтиленовых радикалов, так как по данным компьютерного моделирования при пере-

ходе от фосфита (**71**) к тионфосфату (**173**) нафталиновые кольца в молекуле последнего заслонены уже на  $\approx 90\%$  их площади (рис. 4.12).

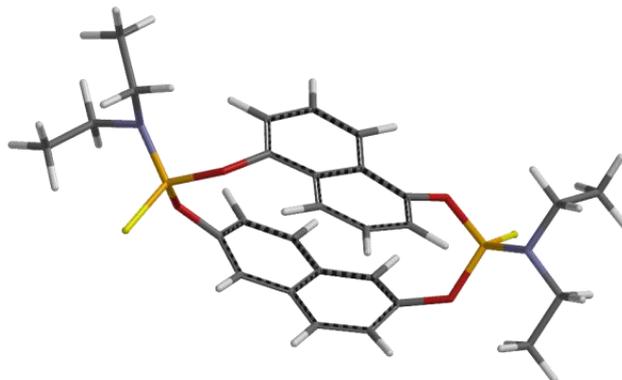


Рис. 5.12. Пространственное строение молекул цикло[(1,5-нафтилен)-(2,6-нафтилен)-бис(диэтиламидотионфосфата) (**173**) по данным компьютерного моделирования

Отдельно хотелось бы сказать о макроциклических производных на основе 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтилметана. В чистом виде удалось выделить только те системы, в состав молекул которых входил резорцин (**177**, **193**) и 2,7-дигидроксиафталин (**178**, **194**) [174, 175]. Производные (**179**, **180**, **195**) были крайне нестабильны и практически полностью подвергались деструкции на колонке (**179**, **180**) или окислялись с раскрытием цикла (**195**), что не является характерным для подобного рода систем.

Анализируя спектры ЯМР  $^1\text{H}$  производных (**47 б**, **177**, **81 б**) можно видеть, что в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения (**47 б**) [49, 50] имеют место синглетный (X'), дублетный (B') и триплетный (A') сигналы с химическими сдвигами 6.92, 7.03 и 7.20 м.д. соответственно (рис. 4.13). С другой стороны, 1,3,2-диоксафосфоринан (**81 б**) имел в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  шесть сигналов: четыре дублета (A, B, H<sup>5</sup> и H<sup>8</sup>) и два дублета дублетов (H<sup>6</sup> и H<sup>7</sup>) с  $\delta_{\text{H}} = 7.20; 7.75; 7.84; 8.34; 7.45$  и  $7.56$  м.д. соответственно [178, 179].

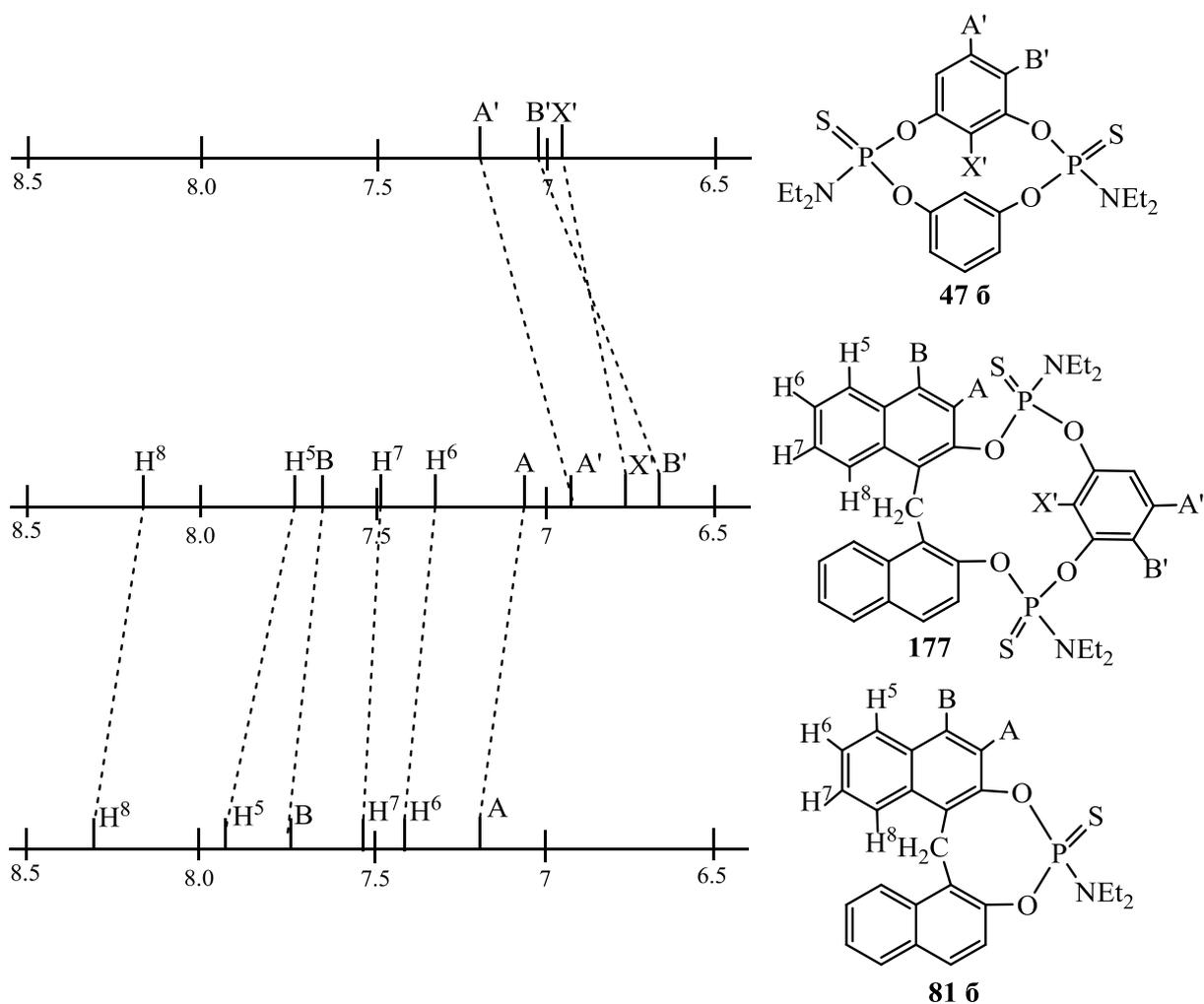


Рис. 4.13. Химические сдвиги ( $\delta$ ) ароматических спин-спиновых систем в соединениях (**47 б**, **177**, **81 б**) (растворитель  $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)

При образовании фосфациклофана (**177**) на основе резорцина и 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтилметана сигналы всех групп протонов составляющих фрагментов смещаются в сильные поля. Более сильное смещение имеет место у протонов резорцинового фрагмента А' и В' ( $\Delta\delta_{\text{H}} = 0.35$  м.д.), тогда как протон Х' имел смещение более чем в половину меньше ( $\Delta\delta_{\text{H}} = 0.13$  м.д.). Важным фактором также был вид сигналов: у всех протонов (А', В', Х') сигналы дополнительно расщеплялись, но при этом первые два уширялись, тогда как сигнал последнего оставался достаточно узким и в этом случае имело место проявление метаконстанты  ${}^4J_{\text{PH}} = 4$  Гц. Во фрагменте 2,2'-дигидрокси-

1,1'-динафтилметана сигналы всех групп протонов равномерно смещались в слабое поле с незначительным изменением ( $\Delta\delta_{\text{H}} \approx 0.1$  м.д.), кроме самого слабopольного сигнала  $\text{H}^8$  ( $\Delta\delta_{\text{H}} = 0.15$  м.д.). Кроме того, изменялся вид и значение КССВ протонов АВ-системы метиленового мостика: если в производном (**81 б**)  $\Delta\delta_{\text{HH}} = 0.14$  м.д. с  ${}^2J_{\text{HH}} = 15.6$  Гц, то в нафтофосфациклофане (**177**)  $\Delta\delta_{\text{HH}} = 0.44$  м.д. с  ${}^2J_{\text{HH}} = 16.1$  Гц. Приведенные экспериментальные данные указывают на сохранение циклической структуры после окисления атома фосфора и на сильное влияние макроциклической системы именно на резорциновый фрагмент молекулы.

Моделирование «неоднородных» макроциклических систем, содержащих в своем составе остаток биснафтола (**75**), представляет собой достаточно трудную задачу ввиду большой конформационной лабильности образующихся систем.

Эксперимент показал, что синтезированные циклофосфаты, а особенно циклотионфосфаты, являются менее устойчивыми системами, чем соответствующие циклофосфиты. Вероятнее всего это связано с изменением делокализации электронной плотности фосфорного узла при переходе фосфора из трехвалентного в пятивалентное состояние. При этом, как было видно из результатов моделирования, в подавляющем большинстве случаев общая конфигурация молекулы существенных изменений не претерпевает. Фактор устойчивости подтвердили расчеты стерических энергий для циклофосфитов (**6 б – 13 б, 63 - 74**), циклотионфосфатов (**157 б – 160 б, 165 – 176**) и циклофосфатов (**161 б – 164 б, 181 – 192**) методом ММ6. Было показано, что стерическая энергия циклофосфитов более чем в два раза меньше энергии соответствующих тио- и оксопроизводных, тогда как у двух последних они закономерно сопоставимы (табл. 4.3) [87].

Сравнение стерических энергий  $E_{стер}$  (кДж) циклофосфитов (**6 б – 13 б, 63 - 74**), цикло-  
тионфосфатов (**157 б – 160 б, 165 – 176**) и фосфатов (**161 б – 164 б, 181 – 192**)

Цикл	Фосфиты		Тионфосфаты		Фосфаты		$\Delta E_{стер}$ (2 – 1)	$\Delta E_{стер}$ (2 – 3)
	№	$E_{стер1}$ , кДж	№	$E_{стер2}$ , кДж	№	$E_{стер3}$ , кДж		
<b>2,6,2,6</b>	<b>10</b>	18,1	<b>157</b>	47,5	<b>161</b>	45,5	29,4	2,0
<b>2,7,2,7</b>	<b>11</b>	18,8	<b>158</b>	54,8	<b>162</b>	51,8	36,0	3,0
<b>1,6,1,6</b>	<b>12</b>	24,8	<b>159</b>	54,2	<b>163</b>	50,4	29,4	4,2
<b>1,3,1,3</b>	<b>13</b>	26,6	<b>160</b>	67,4	<b>164</b>	65,0	40,9	2,4
<b>1,7,1,6</b>	<b>63</b>	18,2	<b>165</b>	57,3	<b>181</b>	52,1	39,1	5,2
<b>1,6,1,5</b>	<b>64</b>	21,0	<b>166</b>	56,6	<b>182</b>	54,0	35,6	2,6
<b>1,6,2,6</b>	<b>65</b>	25,3	<b>167</b>	54,3	<b>183</b>	49,8	26,6	4,5
<b>1,6,2,7</b>	<b>66</b>	18,9	<b>168</b>	53,5	<b>184</b>	52,7	34,5	0,8
<b>1,7,1,5</b>	<b>67</b>	21,2	<b>169</b>	58,4	<b>185</b>	57,6	37,2	0,8
<b>1,7,1,3</b>	<b>68</b>	19,2	<b>170</b>	63,6	<b>186</b>	61,1	44,4	2,5
<b>1,7,2,6</b>	<b>69</b>	23,3	<b>171</b>	55,6	<b>187</b>	51,3	32,3	4,3
<b>1,7,2,7</b>	<b>70</b>	19,2	<b>172</b>	59,9	<b>188</b>	52,8	40,7	7,1
<b>1,5,2,6</b>	<b>71</b>	29,3	<b>173</b>	50,3	<b>189</b>	50,1	22,9	0,2
<b>1,5,2,7</b>	<b>72</b>	27,5	<b>174</b>	56,2	<b>190</b>	53,8	31,8	2,4
<b>2,6,2,7</b>	<b>73</b>	24,4	<b>175</b>	53,4	<b>191</b>	51,5	33,2	1,9
<b>1,3,2,7</b>	<b>74</b>	27,8	<b>176</b>	61,6	<b>192</b>	59,7	33,8	1,9

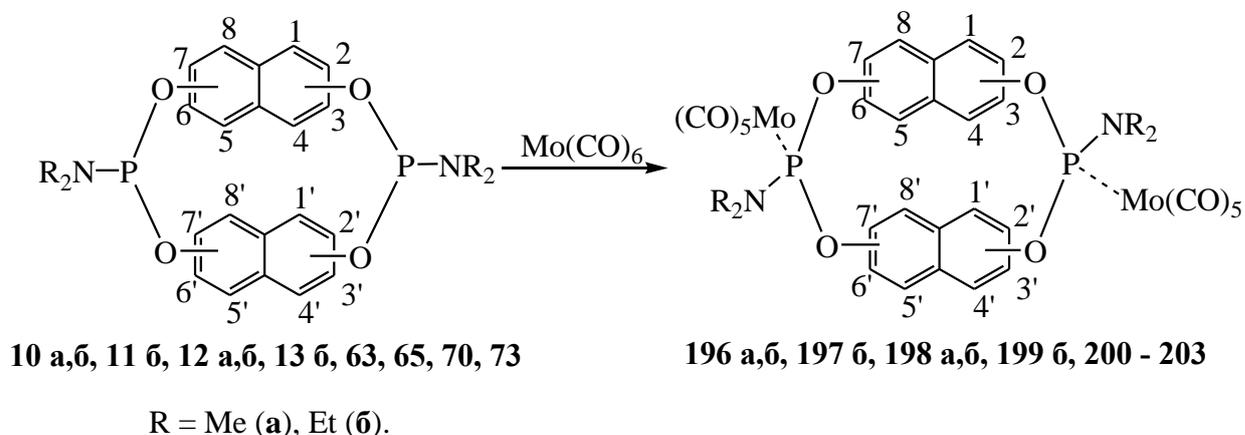
#### 4.2.2. Комплексообразование

Как следует из обзора литературы, соединения, имеющие в своей структуре трехвалентный атом фосфора, являются хорошими лигандами в реакциях комплексообразования с переходными металлами. В случае рассматриваемых систем также можно было ожидать хорошей комплексообразующей способности.

##### 4.2.2.1. Комплексообразование с $\text{Mo}(\text{CO})_6$

Комплексообразование с  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  преследовало целью не столько получение и расширение ассортимента карбонильных комплексов нафтофосфациклофанов, сколько возможность получения продуктов комплексообразования в кристаллическом состоянии для доказательства структуры нафтофосфациклофановых производных.

Молибденовые комплексы были получены при взаимодействии циклобисамидофосфитов (**10 а,б**, **11 б**, **12 а,б**, **13 б**, **63**, **65**, **70**, **73**) с 2 моль  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  в диоксане при температуре  $90\text{ }^\circ\text{C}$  в запаянной ампуле в атмосфере азота [85, 88, 242].



При проведении реакции при стехиометрическом соотношении реагентов происходило образование гелеобразного бесцветного продукта. После отделения геля от раствора было показано, что в растворе содержится молибденовый комплекс. Гель после высушивания представляет собой порошкообразную субстанцию, которая была не растворима в органических растворителях. Вероятнее всего в присутствии  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  происходило образование олигомерных продуктов, как это было показано на других объектах [71, 220]. Таким образом при стехиометрическом соотношении реагентов выход продуктов не превышал 30%.

При мольном соотношении циклофосфит -  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  1 : 3 образование геля не наблюдалось. После исчезновения в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  сигнала исходных циклофосфитов в области 140 м.д. и накопления сигнала в области 163 м.д., соответствующего биядерному комплексу [220], из реакционной массы отгоняли избыток  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  и комплексы (**196 – 203**) выделяли методом высаживания гексаном из реакционного раствора с выходом 75 – 85%.

При этом «однородные» системы при прочих равных условиях (температура, концентрация) подвергались комплексообразованию значительно быстрее, чем «неод-

нородные». Так, реакция для циклоамидофосфитов (**10 б**, **11 б**) завершалась за 10 ч, тогда как с циклоамидофосфитами (**65**, **70**) – за 19 ч.

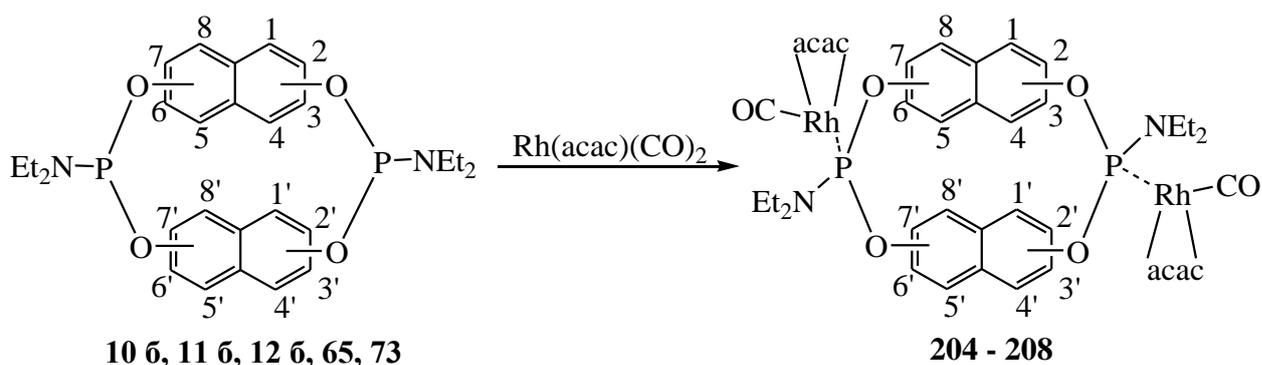
Молибденовые комплексы (**196** – **203**) представляли собой светло-серые или светло-коричневые порошкообразные аморфные вещества, неустойчивые при хранении и на свету. Причем комплексы на основе «неоднородных» систем разлагались быстрее, чем на основе «однородных». Все комплексы были хорошо растворимы в метиленхлориде, бензоле, 1,4-диоксане.

Синтезированные комплексы были охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  и данными элементного анализа. В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  наблюдались синглетные сигналы в области 163 м.д., характерной для фосфокарбонильных комплексов молибдена (0) с пятью карбонильными остатками [243], и координационными сдвигами 23 – 27 м.д. В ИК-спектрах комплексов (**196** – **203**) присутствовали характеристические полосы поглощения с частотами в области 1980 – 2010  $\text{см}^{-1}$ . В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  присутствовали сигналы всех соответствующих групп атомов. Сигналы ароматической части молекулы были смещены в слабое поле по сравнению с исходным лигандом и уширены.

#### 4.2.2.2. Комплексообразование с $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$

Карбонильные комплексы родия(I) были выбраны как перспективные для дальнейшего использования в качестве катализаторов гидрирования, особенно в сочетании с производными, содержащими трехкоординированный атом фосфора [244].

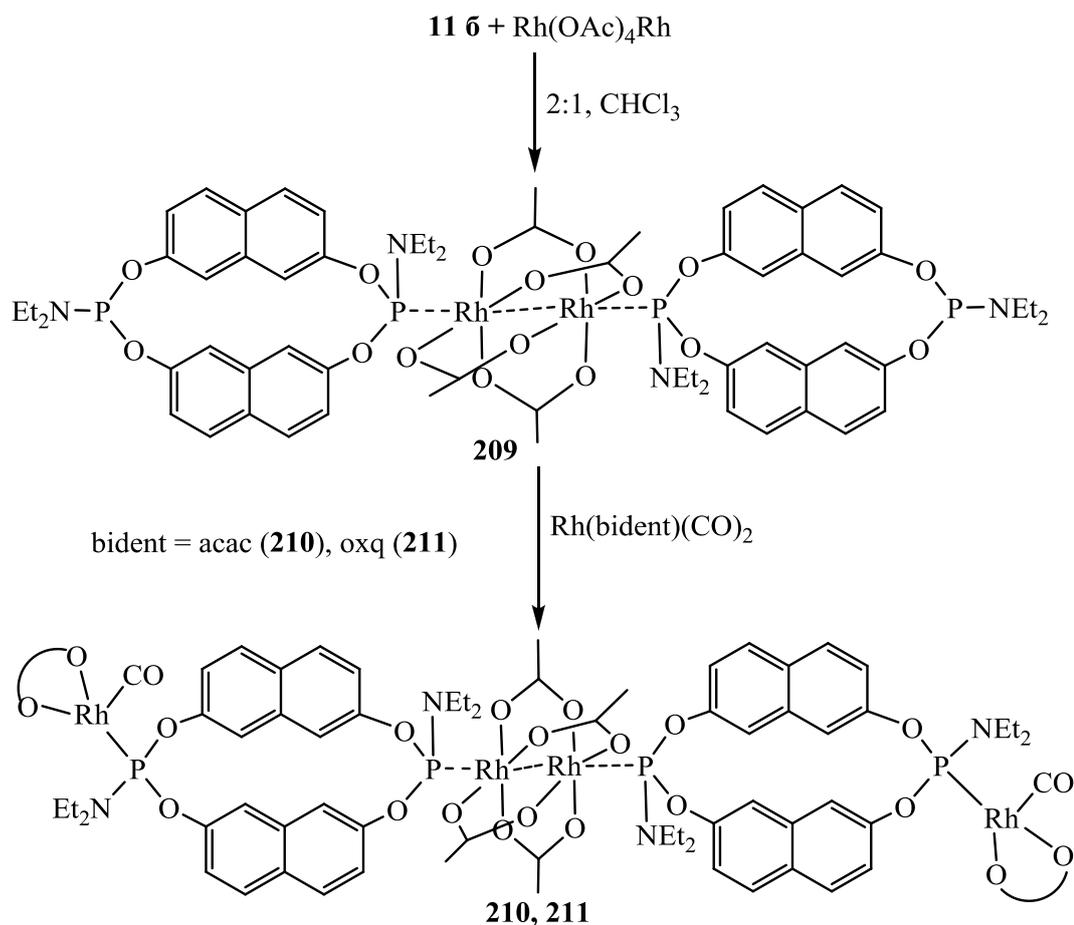
При взаимодействии 2 моль ацетилацетоната дикарбонила родия(I) с циклоамидофосфитами (**10 б**, **11 б**, **12 б**, **65**, **73**) были получены биядерные комплексы (**204** – **208**):



Реакции протекали при комнатной температуре в растворе метиленхлорида за 1 ч (для «однородных» систем) и за 6 ч (для «неоднородных» систем). Полученные соединения (**204 – 208**) очищали переосаждением из гексана. Они представляли собой желтые или светло-коричневые порошкообразные вещества с температурами разложения в интервалах 110 – 140 °С. Синтезированные комплексы (**204 – 208**) хорошо растворялись в метиленхлориде, хлороформе, ацетоне, но соединения (**206, 207**) после высушивания теряли способность к растворению. Комплексы на основе «однородных» систем (**204 – 206**) были получены с бóльшим выходом, чем комплексы (**207, 208**) на основе «неоднородных» циклоамидофосфитов. Все биядерные комплексы оказались крайне не устойчивыми при хранении в растворах, образуя вязкие однородные субстанции олигомерной природы, не растворяющиеся в органических растворителях [242].

В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  комплексов (**204 – 208**) фиксировали стандартные дублетные сигналы в области 134 м.д. с  $^1J_{\text{P-Rh}} = 260 – 264$  Гц, характерные для плоскоквдратных комплексов Rh(I). В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  сигналы всех групп протонов были уширены, что также характерно для комплексов такого типа [48, 73, 243].

В ИК- спектрах соединений (**204 – 208**) наблюдались три характеристические полосы поглощения карбонильных групп с частотами 1990  $\text{cm}^{-1}$  (Rh–CO) и 1510, 1570  $\text{cm}^{-1}$  (Rh–acac).

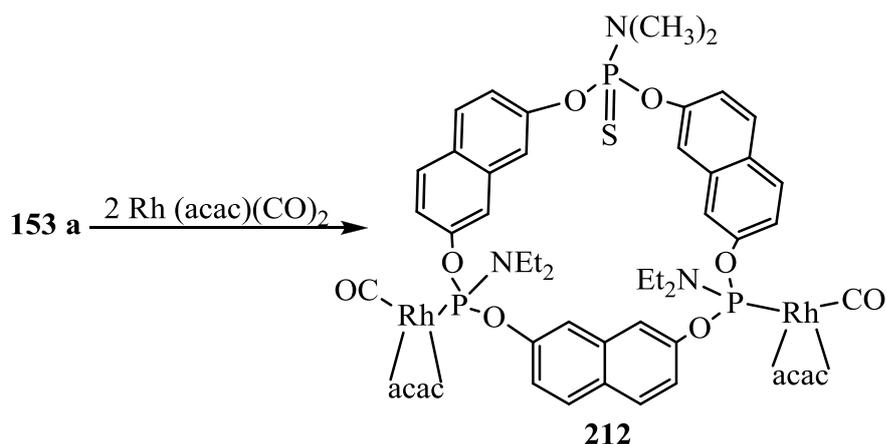


На основании нафтофосфациклофана (**11 6**) был синтезирован цепочечный комплекс с использованием диродий(II)тетраацетата, а также карбонильных комплексов Rh(I) с такими бидентатными лигандами, как ацетилацетонат и 4-гидрокси-1,2,5-оксадиазол-3-карбоновой кислота (oxq). Синтез проводили по приведенной выше схеме.

Синтезированные комплексы (**209 – 211**) устойчивы в растворах хлороформа. В спектре ЯМР <sup>31</sup>P комплекса (**209**) содержался уширенный синглет с  $\delta_p = 92.5$  м.д. и  $^1J_{PRh} = 220,1$  Гц (при  $T = -60$  °C), а также синглетный сигнал с  $\delta_p = 141.7$  м.д. от некоординированных атомов фосфора. В спектре ЯМР <sup>31</sup>P комплекса (**210**) вместо последнего синглета имел место дублетный сигнал с  $\delta_p = 137.1$  м.д. с  $^1J_{PRh} = 264,3$  Гц от атомов фосфора, координированных с Rh(I). В его ИК-спектре наблюдали характеристические

полосы поглощения карбонильных групп с частотами  $2003\text{ см}^{-1}$  (Rh–CO),  $1520$ ,  $1580\text{ см}^{-1}$  [245].

Также была проведена реакция комплексообразования  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  с нафтофосфакраунофаном (**153 a**), содержащим два трехвалентных и один пятивалентный атомы фосфора:



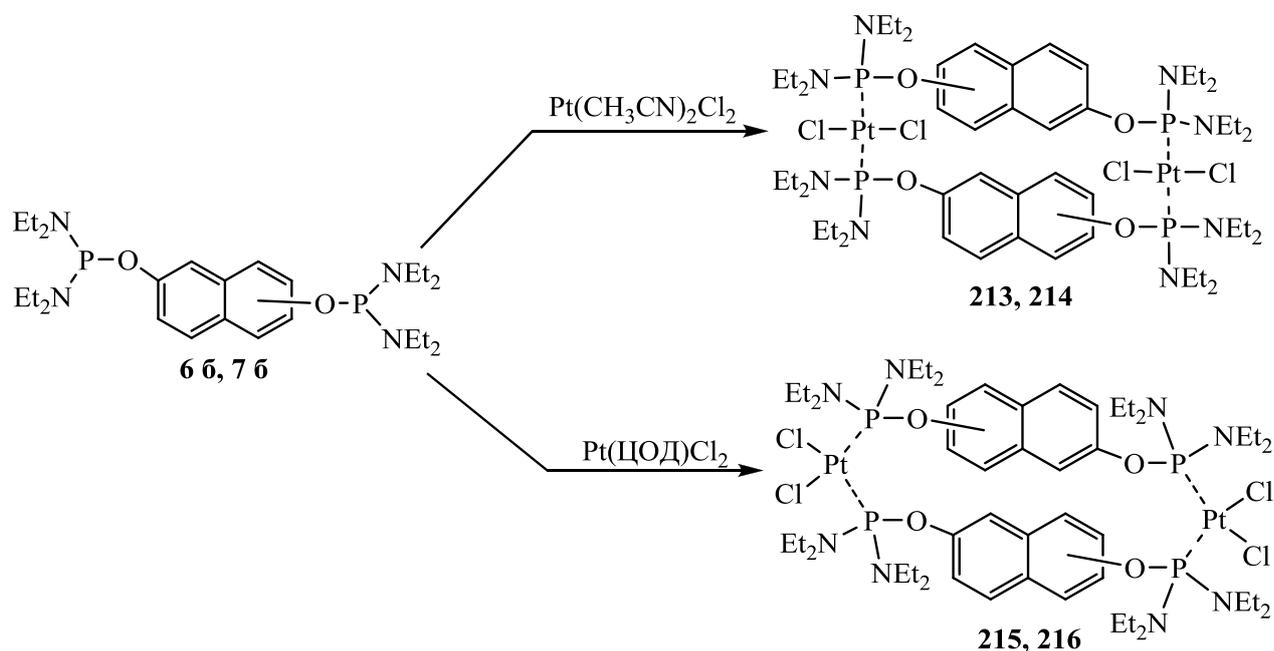
Уже через 2 ч от начала реакции в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  наблюдались сигналы: дублет с  $\delta_{\text{P}} = 134.1$  м.д. ( $^1J_{\text{P-Rh}} = 260,8$  Гц), характерный для атома фосфора, координированного с атомом родия (I), и синглет с  $\delta_{\text{P}} = 68.6$  м.д., отвечающий пятивалентному атому фосфора, с соотношением интегральных интенсивностей 2 : 1. Комплекс (**209**) был выделен методом переосаждения и после высушивания представлял собой темно-коричневое порошкообразное соединение [85]. В ИК-спектре наблюдалось три характеристические полосы поглощения карбонильных групп с частотами  $1990\text{ см}^{-1}$  (Rh–CO) и  $1510$ ,  $1570\text{ см}^{-1}$  (Rh–acac).

### 5.2.2.3. Комплексообразование с $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$

Используя оригинальную методику, примененную ранее для получения металлофанов на основе бисфосфорилированных ароматических систем [246], были синтезированы металлофановые системы (**213 – 216**) с атомами платины. В качестве исход-

ных соединений были использованы бисамидофосфиты (**6 б**, **7 б**) и соединения платины

(II): диацетонитрилодихлорид и циклооктадиенилдихлорид:



Реакции между бисфосфорилированными нафтодиолами (**6 б**, **7 б**), использованными без выделения, и  $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$  при соотношении реагентов 1 : 1 проходили в метиленхлориде при комнатной температуре за 4 ч. Важным экспериментальным моментом является обязательное удаление вторичного амина после окончания реакции бисфосфорилирования, так как он мешает металлоциклизации вследствие высокого сродства к солям платины.

В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  комплексов (**213**, **214**) присутствовал основной сигнал в области 99 м.д. и два сателлитных сигнала в области 46 и 155 м.д. КССВ P-Pt синтезированных комплексов составляли 3440 Гц, что свидетельствует о расположении фосфорных лигандов в плоскоквадратном комплексе платины в *транс*-положении. Сигнала, характеризующего не вступивший в комплексообразование трехвалентный атом 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 бисфосфорилиро-

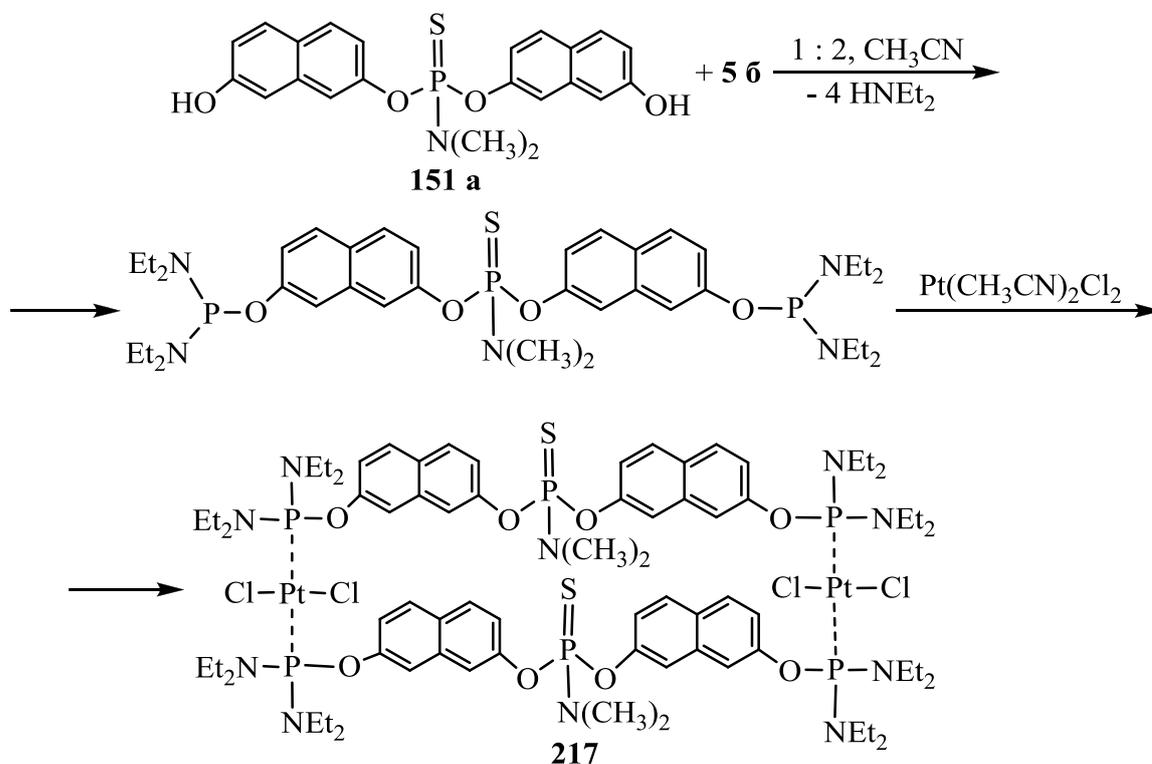
ванные дигидроксинафталины являются жесткими системами, как показал РСА, и не могут образовывать комплексы хелатного типа. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  присутствовали сигналы всех групп протонов, соотношение интегральных интенсивностей которых полностью соответствовало ожидаемым структурам. Синтезированные комплексы хорошо растворялись в метиленхлориде, хлороформе, ацетоне, но, как и комплексы с Rh (I), были неустойчивы в растворах, однако устойчивы при хранении [235, 247].

В масс-спектре MALDI-TOF комплексов присутствовали пики со значением  $m/z$  1560.6 – 1654.6, совпадающие с расчетными, что свидетельствовало о димерности системы.

Замена  $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$  на  $\text{Pt}(\text{ЦОД})\text{Cl}_2$  несколько меняла картину комплексообразования. В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  синтезированных комплексов (**215**, **216**) наблюдался сигнал в области 67 м.д. и два сателлитных сигнала в области 18 и 113 м.д. с  $^1J_{\text{P-Pt}} = 5750$  Гц, что соответствовало *цис*-изомерам. Выделенные переосаждением комплексы (**215**, **216**) представляли собой светло-желтые порошки с температурой разложения порядка 100 °С. Последние, в отличие от своих *транс*-аналогов (**213**, **214**), оказались практически не растворимыми соединениями.

**Полученные результаты были использованы для получения металлофана на основе тионфосфата (151 а) и  $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ .** Через 15 мин от начала реакции бисфосфорилирования в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  наблюдалось два синглетных сигнала с  $\delta_{\text{P}} = 130.6$  и 67.0 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 2 : 1. После этого из реакционной смеси в вакууме удаляли растворитель и диэтиламин, а затем вводили раствор диацетонитрилдихлорплатины (II) в ацетонитриле. Через 3 ч в реакционной смеси методом спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$  фиксировали два сигнала с  $\delta_{\text{P}} = 67.0$  и 98.8 м.д., а также два сателлита. КССВ  $^1J_{\text{P-Pt}}$  составляла 3454.7 Гц, что свидетельствовало об об-

разовании *транс*-изомера. Полученный комплекс после затириания с гексаном представлял собой желтое порошкообразное вещество. Строение комплекса было полностью охарактеризовано методами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Интегрирование сигналов показало, что 16 этильных групп принадлежат четырем фосфорным центрам [235, 247].



Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что, как и в первом случае, мы имели дело с циклической мостиковой структурой. Попытки вырастить кристаллы полученного комплекса (**217**) успехом не увенчались.

#### 4.2.2.4. Комплексы по ароматической части молекулы

Общеизвестно, что циклофановые системы хорошо образуют комплексы по ароматической части как с металлами [248 – 251], так и с малыми молекулами [1, 237]. Однако практически все они получены на основе карбоциклофанов. Основываясь на литературных данных, были проведены исследования по изучению комплексообразующей способности «однородных» нафтофосфациклофанов, содержащих фосфатный линкер (**161 a**, **162 a**) во избежание побочных окислительных процессов. Реакции про-

водили с классическими в подобных процессах реагентами: гексакарбонил хрома (0) и тетрацианохинодиметаном.

Взаимодействие с  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  проводили в диоксане при температуре  $100\text{ }^\circ\text{C}$  при соотношении реагентов 1 : 2. После многочасового нагревания (40 ч) из данных ТСХ и спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$  следовало, что циклофосфаты (**161 а**, **162 а**) в реакцию не вступают. Проведение реакции при более высокой температуре (диглим при  $160\text{ }^\circ\text{C}$  или *o*-дихлорбензол при  $170\text{ }^\circ\text{C}$ ) привело уже через 5 ч к разрушению исходного нафтофосфациклофана, о чем свидетельствовало появление большого количества сигналов в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  в области 28 – -6 м.д.

Таким образом было установлено, что нафтофосфациклофаны не склонны к образованию комплексов с металлами по ароматической части молекулы. Не смотря на наличие электронодонорных заместителей в нафталиновой системе, особенности структуры нафтофосфациклофанов таковы, что их « $\pi$ -основность» снижена в силу дезактивирующей способности атома фосфора, связанного с двумя кислородными атомами.

Реакцию между циклофосфатами (**161 а**, **162 а**) и тетрацианохинодиметаном проводили в метиленхлориде при соотношении реагентов 1 : 1. Сразу после смешивания реагентов происходило изменение окраски раствора с бесцветного на изумрудно-зеленую. При концентрации раствора циклофосфата порядка 0,005 – 0,01 М из реакционной массы достаточно быстро происходило отделение маслообразных субстанций фиолетово-лилового цвета, которые были практически нерастворимы.

При уменьшении концентрации циклофосфата до  $5 \cdot 10^{-4}$  М после смешивания реагентов отделение осадков сразу не происходило. В спектрах УФ наблюдались две полосы поглощения с  $\lambda_{\text{max}} = 747$  и 845 нм. Аналогичная картина наблюдалась при образо-

вании комплексов с тетрацианохинодиметаном на полинуклеарных парациклофанах [252, 253]. Ввиду плохой растворимости и устойчивости комплексов определить физико-химические константы не представлялось возможным.

Таким образом было показано, что нафтофосфациклофаны могут образовывать комплексы с переносом заряда по ароматической части молекулы.

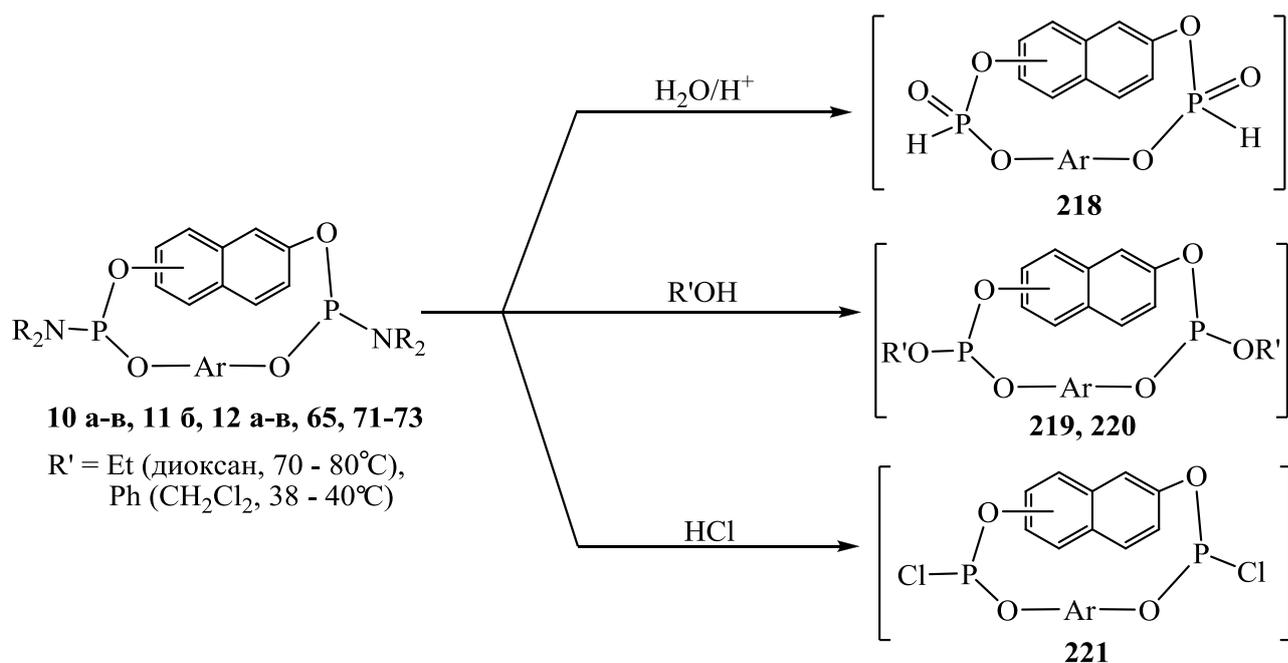
Как уже отмечалось ранее, согласно данным спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , в спектрах некоторых «однородных» и «неоднородных» нафтофосфациклофанов имела примесь вторичных аминов, выделяющихся в процессе фосфорилирования. Их количество, в зависимости от амина, составляло в среднем (по данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и элементного анализа) одну молекулу на 2 – 16 молекул циклоамидофосфита и не изменялось даже после глубоковакуумной осушки при нагревании (1 мм рт. ст., 70 °С). Вероятнее всего в данном случае происходило образование устойчивых межмолекулярных ассоциатов, стабилизирующихся за счет неподеленной электронной пары азота и  $\pi$ -акцепторного ароматического блока нафталинового ядра. Комплексы такого типа описаны в литературе и являются достаточно устойчивыми системами [254]. Вероятнее всего, наличие указанных ассоциатов не дает возможности нафтофосфациклофанам кристаллизоваться.

#### **4.2.3. Иные способы модификации нафтофосфациклофанов (реакции по P–N связи и раскрытие циклов)**

Как было показано выше (см. пункт 2.2.1.1), в зависимости от структуры исходных амидофосфитов и стабильности образующихся продуктов уход различных по активности групп достаточно равновероятен. На примере фосфокавитандов [255] было показано, что реакции гидролиза и ацидолиза амидофосфитов не селективны и могут протекать не только по P–N, но и по P–O связям.

С целью изучения свойства Р–N связи в нафтофосфациклофанах были проведены реакции гидролиза, алкоголиза, фенолиза и гидрохлорирования. В качестве объектов исследования были использованы как «однородные» (**10 – 12**), так и «неоднородные» (**65, 71 – 73**) системы.

Исследуемые нафтофосфациклофаны продемонстрировали большую устойчивость к гидролизу. Было показано, что в водно-диоксановой смеси нафтофосфациклофаны устойчивы достаточно большой промежуток времени (до 20 сут). Нагревание до 70 – 80 °С или добавление кислоты (HCl) значительно ускоряло этот процесс, что позволяло провести реакцию за 1 сут. В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  реакционных смесей имели место сигналы в области  $\approx 0$  м.д. с  $^1J_{\text{PH}} = 740 - 766$  Гц, что свидетельствовало об образовании гидрофосфорильных соединений (**218**). Попытки выделения продуктов реакции приводили к образованию большого числа веществ, являющихся ациклическими системами. Таким образом возможное образование бисгидрофосфорильных макроциклических соединений (**218**) было зафиксировано только в реакционной смеси.



Алкоголиз на примере взаимодействия нафтофосфациклофанов с этанолом проводился в 1,4-диоксане, при температуре 70 – 80 °С. Через 2 сут в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  ис-

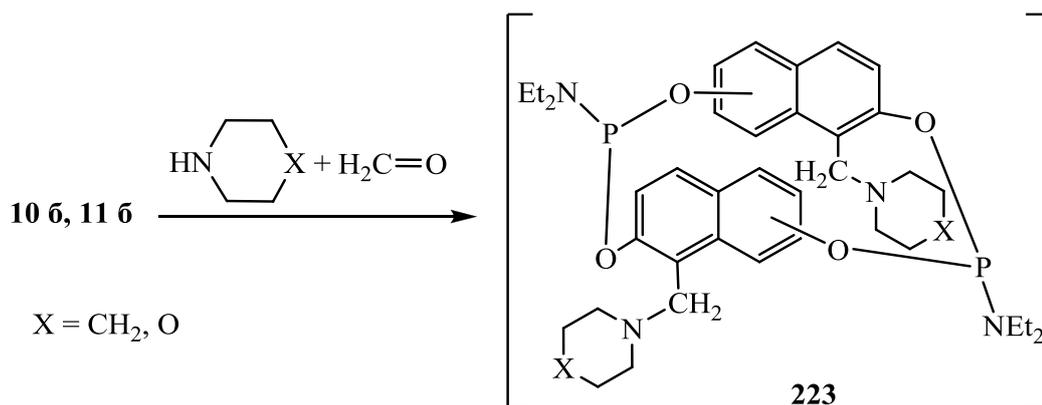
чезали сигналы от исходных амидодиефиров (**10 – 12, 65, 71 – 73**) в области 137 – 141 м.д. и появлялись сигналы в области 129 м.д., соответствующие триэфирам фосфористой кислоты, но преобладающим все-таки был набор сигналов в области 2 – 7 м.д. Наличие последних говорило о деструкции циклической структуры. В индивидуальном виде производные (**219**) выделить не удалось.

Фенолиз циклофосфитов (**10 – 12, 65, 71 – 73**) осуществлялся в кипящем метилхлориде в течение 48 ч. После исчезновения сигналов от исходных амидодиефиров в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  наблюдали сигналы в области 128 м.д., характерной для триариловых эфиров фосфористой кислоты. При этом также имелись и сигналы в области 2 – 6 м.д., но в гораздо меньшем количестве, чем при алкоголизе. Триэфир (**220**) был выделен с низким выходом (~ 7%) на основе производного (**11 б**). В его спектре ЯМР  $^1\text{H}$  отсутствовали сигналы в области слабых полей, а ароматическая часть спектра не поддавалась идентификации. Триэфиры (**220**) были неустойчивы в растворах органических растворителей и претерпевали деструкцию. Это также подтверждало выводы о неустойчивости нафтофосфациклофанов с электроноакцепторными заместителями у атома фосфора, сделанные ранее (см. пункт 1.2.4.4).

Взаимодействие нафтофосфациклофанов с хлороводородом проводили в метилхлориде, пропуская осушенный газ через раствор фосфитов (**10 – 12, 65, 71 – 73**) в течение 10 мин. В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  реакционного раствора имелись сигналы в области 154 – 156 м.д., отвечающие области хлорангидридов фосфористой кислоты. Выделить в чистом виде хлорангидриды (**222**) не удалось в связи с быстро протекающим гидролизом.

Данный этап изучения химических свойств нафтофосфациклофанов показал, что для них характерны свойства амидодиэфиров фосфористой кислоты, однако устойчивость таких циклических структур является крайне низкой.

Как уже было сказано в пункте 2.2.3.3, фосфорилирование моноаминометилированных производных дигидроксинафталинов не приводит к образованию циклической структуры в силу стерических затруднений. В связи с этим был предпринят встречный синтез – введение аминометилгильной группы в нафтофосфациклофаны. Из литературы известно, что полизамещенные нафталиновые системы хорошо образуют МОФы [256]. Таким образом, в качестве исходных веществ были выбраны «однородные» системы (**10 б**, **11 б**), имеющие по четыре потенциальных центра замещения атомов водорода.



Однако встречный синтез по аминометилированию нафтофосфациклофанов (**10 б**, **11 б**) не приводил к ожидаемому результату: аминометилирование по Манниху ни по одному из четырех возможных положений не осуществлялось ни при замене растворителя (бензол, хлороформ, 1,4-диоксан), увеличении температуры и даже при использовании большого избытка формальдегида и вторичного амина. При этом деструкция исходной макроциклической системы наблюдалась только в случае длительного нагревания [194].

Подводя итог изучению химических свойств нафтофосфациклофанов можно отметить, что, как и любые производные фосфористой кислоты, они вступают в окислительные реакции с образованием производных фосфорной и тионфосфорной кислот. Хорошо вступают в реакции комплексообразования по атому фосфора и ограниченно проявляют химическую активность при модификации и комплексообразовании по ароматической части молекулы. Помимо этого, показана большая устойчивость Р–N-связи и дестабилизация циклической структуры при ее химической модификации.

## ГЛАВА 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все синтезы проводили в безводных растворителях, в атмосфере сухого азота.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединений (10 а,д, 12 д,е, 13 д, 14 а,б, 15 а,б,д, 16 а,б,д, 17 а,б,д,е, 20'г, 24'б, 25'а,б,е, 48 д, 49 д, 63 – 74, 77, 84, 85, 88, 90, 94, 97, 98, 147 – 221) регистрировали на приборе «Bruker AC-200» на частоте 250 и 80 МГц соответственно, соединений (1 – 4, 5 г, 10 б, 11 а,б, 12 а,б, 13 а,б, 14 г, 20'г, 60 – 62, 75, 76, 78 – 83, 99 – 120, 125 – 128, 133 – 136, 139, 140, 143 – 146), а также дисмутация (57 – 59) – на приборе «JEOL ECX-400» на частоте 400 МГц и 100,5 МГц соответственно, соединений (53, 56, 72 а, 88) также на приборе «Bruker DRX-500». Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  соединений (10 а-е – 17 а-е, 24 б,г, 24'б,г, 25 а,б,е, 25'а,б,е, 26 а-з, 27 б, 28 б, 29 б, 30 а,б, 31 б, 32 а-ж, 33 а-з, 39 – 49, 53 – 56, 63 – 74, 88 – 98, 147 – 221) и динамику дисмутации (6 – 9, 26 – 33, 39 – 43, 53, 54) регистрировали на приборе «Bruker WP-80SY» на частоте 32.4 МГц, соединений (5 г, 10 б, 11 а,б, 12 а,б, 13 а,б, 14 г, 20'г, 57 – 74, 121 – 146) на приборе «JEOL ECX-400» на частоте 161,8 МГц (внешний стандарт 85%-ая  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Химические сдвиги ( $\delta$ , м.д.) приведены относительно ТМС, КССВ ( $J$ ) приведены в Гц.

Масс-спектры получены на приборе Reflex III фирмы «Bruker», растворитель –  $\text{CHCl}_3$ , матрица – 2,4,6-тригидроксиацетофенон или тригидроксиантрацен.

ИК-спектры фиксировали на ИК-Фурье спектрометре NEXUS фирмы Nicolet с использованием метода НПВО в интервале  $4000 - 550 \text{ см}^{-1}$ .

УФ-спектры были получены на спектрофотометре Helios Alpha, фирма Thermo Electron Corporation в областях  $\lambda = 250 - 550 \text{ нм}$  в хлороформе и 1,4-диоксане. Исследуемые растворы имели концентрацию  $C = 10^{-4} \text{ М}$ .

Адсорбционное хроматографирование на колонке осуществляли на силикагеле L 100/250 или Silica 60 (0.063 – 0.2 мм), ТСХ – на пластинах Silufol UV-254. Обнаружение веществ осуществляли парами йода и прожиганием.

Квантово-механические расчеты и молекулярно-механическое моделирование проводились в программе Spartan'08 (V1.2.0).

ГМТА и ГЭТА (**5 а,б**) получены по методу [257], ГПТА – по методу (**5 в**) [53], ТПФ и ТМФ (**5 д,е**) – по методу [258], арилдихлорангидриды фосфористой кислоты – по методу [259]; 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтилметан (**75**) синтезирован по методу [260]; ацетилацетонатдикарбонил родия(I) – по методу [261]; диацетонитрилодихлорид платины(II) – по методу [262].

**Гексабутилтриамид фосфористой кислоты (ГБТА) (5 г).** В двугорлую колбу, снабженную механической мешалкой с тефлоновым затвором и капельной воронкой с противодавлением, наливают 58 мл (0,344 моль) свежеперегнанного дибутиламина и 100 мл сухого бензола. При интенсивном перемешивании и охлаждении (вода + лед) в токе сухого аргона медленно прикапывают раствор 5 мл (0,057 моль) свежеперегнанного  $\text{PCl}_3$  в 20 мл сухого бензола. После добавления всего  $\text{PCl}_3$  реакционную массу перемешивают еще 2 ч и оставляют на ночь. Затем выпавший гидрохлорид дибутиламина отфильтровывают и промывают бензолом, растворитель отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме. Выход 70%.  $T_{\text{кип}}$  148 – 150 °С (1 мм рт. ст.). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.87 м (18H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.3), 1.22 м (12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.41 м (12H,  $\text{CH}_2$ ), 2.76 м (12H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  15.6). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 14.2 ( $\text{CH}_3$ ), 20.8 ( $\text{CH}_2$ ), 31.0 ( $\text{CH}_2$ ), 46.0 д ( $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  19.3). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$ : 121.2 (б/р), 119.4 ( $\text{CDCl}_3$ ).

### 5.1. Синтез бис(диамидотионфосфатокси)нафталинов

**Бис(диамидотионфосфатокси)нафталины (14 – 17). Общая методика.** К раствору<sup>4</sup> 2 ммоль триамидофосфита (**5 а-е**) в 2 мл сухого ацетонитрила при комнатной температуре и интенсивном перемешивании добавляли раствор 1 ммоль нафтодиола (**1 – 4**) в 4 мл того же растворителя. Через время, указанное в Таблице 1.2 в реакционную смесь вводили 2 ммоль серы и смесь перемешивали еще 5 ч. Затем раствор фильтровали, растворитель удаляли в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке, элюируя полученные соединения системой гексан – диоксан, 7:1 (для всех производных **а-г**), бензол – диоксан, 10:1 (для всех производных **д, е**). Выделенные продукты сушили в вакууме 2 ч (1 мм рт. ст., 70 °С).

**2,6-Бис(тетраметилдиамидотионфосфатокси)нафталин (14 а).** Выход 0.18 г (39%).  $T_{пл}$  143 – 144 °С.  $R_f$  0.52 (гексан – диоксан, 3:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  ( $CDCl_3$ ): 2.77 д (24H,  $CH_3$ ,  $^3J_{PH}$  12.4), 7.25 д (2H,  $CH^{3,7}$ ,  $^3J_{HH}$  9.0), 7.48 дд (2H,  $CH^{1,5}$ ,  $^4J_{HH}$  2.1,  $^4J_{PH}$  2.1), 7.74 д (2H,  $CH^{4,8}$ ,  $^3J_{HH}$  9.0). ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta_P$  ( $CH_3CN$ ): 81.6. Найдено, %: С 46.90; Н 6.53; N 12.19; P 13.47.  $C_{18}H_{30}N_4O_2P_2S_2$ .  $m/z$  (MALDI) 460.13. Вычислено, %: С 46.94; Н 6.57; N 12.17; P 13.45.  $M$  460.5.

**2,6-Бис(тетраэтилдиамидотионфосфатокси)нафталин (14 б).** Выход 0.28 г (49%).  $T_{пл}$  117 – 118 °С.  $R_f$  0.61 (гексан – диоксан, 3:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  ( $CDCl_3$ ): 1.17 т (24H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  7.0), 3.28 м (16H,  $CH_2$ ,  $^3J_{PH}$  12.8), 7.29 д (2H,  $CH^{3,7}$ ,  $^3J_{HH}$  8.8), 7.53 с (2H,  $CH^{1,5}$ ), 7.72 д (2H,  $CH^{4,8}$ ,  $^3J_{HH}$  8.8). ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta_P$  ( $CH_3CN$ ): 76.5. Найдено, %: С 54.50; Н 8.02; N 9.71; P 10.78.  $C_{26}H_{46}N_4O_2P_2S_2$ . Вычислено, %: С 54.52; Н 8.10; N 9.78; P 10.76.

**2,6-Бис(тетрабутилдиамидотионфосфатокси)нафталин (14 г).** Выход 30%. Маслообразное вещество.  $R_f$  0.82 (гексан – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  ( $CDCl_3$ ): 0.92 т (24H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  6.9), 1.31 м (16H,  $CH_2$ ,  $^3J_{HH}$  7.3), 1.59 м (16H,  $CH_2$ ,  $^3J_{HH}$  7.3), 3.12 м (8H,

<sup>4</sup> В случае **5 б,в,д** – к суспензии

$\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  13.8,  $^3J_{\text{PH}}$  13.3), 3.15 м (8H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  14.2,  $^3J_{\text{PH}}$  12.5), 7.23 дд (2H,  $\text{CH}^{3,7}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  9.3,  $^4J_{\text{PH}}$  1.3), 7.49 с (2H,  $\text{CH}^{1,5}$ ), 7.70 д (2H,  $\text{CH}^{4,8}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  9.3). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 14.0 с ( $\text{CH}_3$ ), 20.5 с ( $\text{CH}_2$ ), 30.8 с ( $\text{CH}_2$ ), 46.6 д ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  15.3), 117.5 с ( $\text{C}^{1,5}\text{H}$ ), 122.0 с ( $\text{C}^{3,7}\text{H}$ ), 128.8 с ( $\text{C}^{4,8}\text{H}$ ), 131.0 с ( $\text{C}^{9,10}\text{H}$ ), 148.5 д ( $\text{C}^{2,6}\text{O}$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  6.2). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 77.6.

**2,7-Бис(тетраметилдиамидотионфосфатокси)нафталин (15 а).** Выход 0,18 г (39%).  $T_{\text{пл}}$  154 – 155 °С.  $R_f$  0.79 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.78 д (24H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  12.2), 7.19 д (2H,  $\text{CH}^{3,6}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.8), 7.45 с (2H,  $\text{CH}^{1,8}$ ), 7.77 д (2H,  $\text{CH}^{4,5}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.8). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 81.7. Найдено: С 46.90, Н 6.53, N 12.19, P 13.47 %.  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2$ . Вычислено: С 46.93, Н 6.57, N 12.17, P 13.46 %.

**2,7-Бис(тетраэтилдиамидотионфосфатокси)нафталин (15 б).** Выход 0,24 г (42%).  $T_{\text{пл}}$  104 – 105 °С.  $R_f$  0.55 (гексан – диоксан, 5:1), 0.62 (бензол – диоксан, 10:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.16 т (24H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.0), 3.24 м (16H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  12.8), 7.35 д (2H,  $\text{CH}^{3,6}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.8), 7.49 с (2H,  $\text{CH}^{1,8}$ ), 7.74 д (2H,  $\text{CH}^{4,5}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.8) (рис. П.1). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 76.4. Найдено: С 54.32, Н 8.16, N 9.71, P 10.85 %.  $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2$  Вычислено: С 54.52, Н 8.10, N 9.78, P 10.82 %.

**2,7-Бис(тетраизопропилдиамидотионфосфатокси)нафталин (15 в).** Выход 0.32 г (47%).  $T_{\text{пл}}$  202 – 203 °С.  $R_f$  0.52 (гексан – диоксан, 5:1), 0.63 (бензол – диоксан, 10:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.29 д (24H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.6), 1.41 д (24H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.6), 3.84 м (4H,  $\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  13.2), 3.92 м (4H,  $\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  13.7), 7.51 дд (2H,  $\text{CH}^{3,6}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  9.4,  $^4J_{\text{HH}}$  2.2), 7.72 д (2H,  $\text{CH}^{4,5}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  9.3), 7.85 с (2H,  $\text{CH}^{1,8}$ ). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 66.5. Найдено: С 59.58, Н 9.07, N 8.16, P 9.06 %.  $\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2$  Вычислено: С 59.62, Н 9.12, N 8.18, P 9.04 %.

**2,7-Бис(дипиперидиламидотионфосфатокси)нафталин (15 д).** Выход 0,27 г (44%).  $T_{\text{пл}}$  162 – 163 °С.  $R_f$  0.48 (гексан – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.60 м

(24H, CH<sub>2</sub>), 3.18 м (8H, C<sup>ax</sup>H<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> 7.2), 3.22 м (8H, C<sup>eq</sup>H<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> 6.6), 7.25 дд (2H, CH<sup>3,6</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.3, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> 2.2), 7.51 с (2H, CH<sup>1,8</sup>), 7.75 д (2H, CH<sup>4,5</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.3). ЯМР <sup>31</sup>P, δ<sub>P</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 75.0. Найдено: С 58.06, Н 7.49, N 9.09, P 9.94 %. C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> Вычислено: С 58.04, Н 7.47, N 9.03, P 9.98 %.

**1,6-Бис(тетраметилдиамидотионфосфатокси)нафталин (16 а).** Выход 0.20 г (42%). Т<sub>пл</sub> 150 – 151 °С. R<sub>f</sub> 0.59 (гексан – диоксан, 3:1), 0.22 (гексан – диоксан, 7:1). ЯМР <sup>1</sup>H, δ<sub>H</sub> (CD<sub>3</sub>CN): 2.73 д (12H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> 11.5), 2.78 д (12H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> 12.1), 7.16 уш.д (1H, CH<sup>2</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(2),H(3)}</sub> 7.7, <sup>4</sup>J<sub>H(2),H(4)}</sub> 2.1, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> 1.7), 7.30 дм (1H, CH<sup>7</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(7),H(8)}</sub> 9.4, <sup>4</sup>J<sub>H(5),H(7)}</sub> 1.1, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> 1.2), 7.46 дд (1H, CH<sup>3</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(2),H(3)}</sub> 7.7, <sup>3</sup>J<sub>H(3),H(4)}</sub> 8.3), 7.51 уш.с (1H, CH<sup>5</sup>, <sup>4</sup>J<sub>H(5),H(7)}</sub> 1.2), 7.66 д (1H, CH<sup>4</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(3),H(4)}</sub> 8.3), 8.10 д (1H, CH<sup>8</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(7),H(8)}</sub> 9.4). ЯМР <sup>31</sup>P, δ<sub>P</sub> (CH<sub>3</sub>CN): 81.5, 80.9. Найдено, %: С 46.91; Н 6.54; N 12.18; P 13.46. C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 46.93; Н 6.57; N 12.17; P 13.46.

**1,6-Бис(тетраэтилдиамидотионфосфатокси)нафталин (16 б).** Выход 0.22 г (38%). Маслообразное вещество. R<sub>f</sub> 0.44 (гексан – диоксан, 10:1), 0.51 (гексан – диоксан, 5:1). ЯМР <sup>1</sup>H, δ<sub>H</sub> (CD<sub>3</sub>CN): 1.15 т (12H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.6), 1.16 м (12H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.2), 3.21 м (8H, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> 12.1), 3.28 м (8H, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> 14.8), 7.35 уш.д (1H, CH<sup>2</sup>), 7.38 д (1H, CH<sup>7</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(7),H(8)}</sub> 8.8), 7.43 дд (1H, CH<sup>3</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(2),H(3)}</sub> 7.7), 7.57 д (1H, CH<sup>5</sup>, <sup>4</sup>J<sub>H(5),H(7)}</sub> 2.2 Гц), 7.60 д (1H, CH<sup>4</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(3),H(4)}</sub> 8.3), 8.10 д (1H, CH<sup>8</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(7),H(8)}</sub> 8.8). ЯМР <sup>31</sup>P, δ<sub>P</sub> (CH<sub>3</sub>CN): 76.3, 75.4. Найдено, %: С 54.32; Н 8.10; N 9.71; P 10.84. C<sub>26</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 54.52; Н 8.10; N 9.78; P 10.76.

**1,6-Бис(дипиперидиламидотионфосфатокси)нафталин (16 д).** Выход 0.24 г (39%). Маслообразное вещество. R<sub>f</sub> 0.63 (гексан – диоксан, 5:1), 0.85 (гексан – диоксан, 7:1). ЯМР <sup>1</sup>H, δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 1.58 м (24H, CH<sub>2</sub>), 3.17 м (8H, C<sup>ax</sup>H<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> 7.7), 3.21 м (8H, C<sup>eq</sup>H<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> 6.6), 7.36 д (1H, CH<sup>2</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(2),H(3)}</sub> 7.7), 7.37 д (1H, CH<sup>7</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(7),H(8)}</sub> 9.0), 7.48 дд (1H,

$\text{CH}^3$ ,  $^3J_{\text{H}(3),\text{H}(4)}$  7.2), 7.53 д (1H,  $\text{CH}^4$ ,  $^3J_{\text{H}(3),\text{H}(4)}$  7.2), 7.56 д (1H,  $\text{CH}^5$ ,  $^4J_{\text{H}(5),\text{H}(7)}$  2.6), 8.07 д (1H,  $\text{CH}^8$ ,  $^3J_{\text{H}(7),\text{H}(8)}$  9.1). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): 74.9, 74.3.

**1,3-Бис(тетраметилдиамидотионфосфатокси)нафталин (17 а)** Выход 0.3 г (62%).  $T_{\text{пл}}$  131 – 132 °С  $R_f$  0.88 (гексан – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.76 д (12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  5.0), 2.82 д (12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  5.0), 7.31 с (1H,  $\text{CH}^2$ ), 7.39 с (1H,  $\text{CH}^4$ ), 7.43 дд (1H,  $\text{CH}^7$ ,  $^3J_{\text{H}(7),\text{H}(8)}$  7.7,  $^4J_{\text{H}(5),\text{H}(7)}$  1.7), 7.48 дд (1H,  $\text{CH}^6$ ,  $^3J_{\text{H}(5),\text{H}(6)}$  7.7,  $^4J_{\text{H}(6),\text{H}(8)}$  1.7), 7.76 дд (1H,  $\text{CH}^5$ ,  $^3J_{\text{H}(5),\text{H}(6)}$  7.7,  $^4J_{\text{H}(5),\text{H}(7)}$  1.7), 8.07 дд (1H,  $\text{CH}^8$ ,  $^3J_{\text{H}(7),\text{H}(8)}$  7.7,  $^4J_{\text{H}(6),\text{H}(8)}$  1.7). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): 81.5, 80.3.

**1,3-Бис(тетраэтилдиамидотионфосфатокси)нафталин (17 б).** Выход 0.48 г (70%). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.94 (бензол – диоксан, 5:1), 0.81 (гексан – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.16 т (12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.0), 1.18 т (12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.3), 3.28 м (8H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  12.7), 3.40 м (8H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  11.0), 7.37 с (1H,  $\text{CH}^2$ ), 7.40 дд (1H,  $\text{CH}^6$ ,  $^3J_{\text{H}(6),\text{H}(7)}$  8.8,  $^4J_{\text{H}(6),\text{H}(8)}$  1.5), 7.46 дд (1H,  $\text{CH}^7$ ,  $^3J_{\text{H}(6),\text{H}(7)}$  8.8,  $^4J_{\text{H}(5),\text{H}(7)}$  2.2), 7.51 с (1H,  $\text{CH}^4$ ), 7.74 дд (1H,  $\text{CH}^5$ ,  $^3J_{\text{H}(5),\text{H}(6)}$  7.1,  $^4J_{\text{H}(5),\text{H}(7)}$  2.2), 8.05 дд (1H,  $\text{CH}^8$ ,  $^3J_{\text{H}(7),\text{H}(8)}$  8.8,  $^4J_{\text{H}(6),\text{H}(8)}$  1.5). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): 76.2, 74.7.

**1,3-Бис(дипиперидилдиамидотионфосфатокси)нафталин (17 д).** Выход 0.41 г (66%). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.89 (гексан – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.57 м (12H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.1), 1.61 м (12H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.1), 3.20 м (8H,  $\text{C}^{\text{ax}}\text{H}_2$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  7.7), 3.25 м (8H,  $\text{C}^{\text{eq}}\text{H}_2$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  6.6), 7.39 м (1H,  $\text{CH}^2$ ,  $^4J_{\text{H}(2),\text{H}(4)}$  2.2,  $^4J_{\text{PH}}$  2.8), 7.45 м (2H,  $\text{CH}^{6,7}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.0,  $^4J_{\text{HH}}$  1.7), 7.52 д (1H,  $\text{CH}^4$ ,  $^4J_{\text{H}(2),\text{H}(4)}$  2.2), 7.75 дд (1H,  $\text{CH}^5$ ,  $^3J_{\text{H}(5),\text{H}(6)}$  8.0,  $^4J_{\text{H}(5),\text{H}(7)}$  1.7), 8.06 дд (1H,  $\text{CH}^8$ ,  $^3J_{\text{H}(7),\text{H}(8)}$  8.0,  $^4J_{\text{H}(6),\text{H}(8)}$  1.7). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): 74.9, 73.3. Найдено, %: С 58.07; Н 7.54; N 9.00; P 9.96.  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: С 58.04; Н 7.47; N 9.03; P 9.98.

**1,3-Бис(диморфолилдиамидотионфосфатоокси)нафталин (17 е).** Выход 0.41 г (68%). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.83 (этилацетат), 0.68 (хлороформ – этанол, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 3.17 м (16H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  4.4; 5.0,  $^3J_{\text{PH}}$  6.6), 3.67 м (16H,  $\text{O-CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  4.4; 5.0), 7.34 д (1H,  $\text{CH}^2$ ,  $^4J_{\text{H(2),H(4)}}$  2.2), 7.56 дд (1H,  $\text{CH}^6$ ,  $^3J_{\text{H(5),H(6)}}$  7.7), 7.70 дд (1H,  $\text{CH}^7$ ,  $^3J_{\text{H(6),H(7)}}$  7.7), 7.75 д (1H,  $\text{CH}^4$ ,  $^4J_{\text{H(2),H(4)}}$  2.2), 7.91 д (1H,  $\text{CH}^5$ ,  $^3J_{\text{H(5),H(6)}}$  7.7), 8.11 д (1H,  $\text{CH}^8$ ,  $^3J_{\text{H(7),H(8)}}$  8.3). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): 74.4; 73.6. Найдено:  $m/z$  (MALDI) 628.13.  $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_2$ . Вычислено:  $M$  628.7.

## 5.2. Синтез «однородных» нафтофосфациклофанов

### 5.2.1. Синтез цикло[бис(алкиламидофосфитов)] (10 а-в, 11 а-в, 12 а-в, 13 а-в).

**Метод молекулярной сборки (МС). Общая методика.** К раствору<sup>5</sup> 4 ммоль триамидофосфита (**5 а-в**) в 3 мл сухого ацетонитрила при комнатной температуре и постоянном перемешивании приливали раствор 2 ммоль нафтодиола (**1 – 4**) в 5 мл того же растворителя. Через время, указанное в Таблице 1.2 в реакционную смесь вводили еще 2 ммоль нафтодиола (**1 – 4**) в 3 мл ацетонитрила. Выпавший через сутки осадок промывали ацетонитрилом и сушили в вакууме 2.5 ч (1 мм рт. ст., 70 °С).

**Метод прямого синтеза (ПС). Общая методика.** К раствору 4 ммоль триамидофосфита (**5 а-в**) в 2 мл сухого ацетонитрила приливали раствор 4 ммоль нафтодиола (**1 – 4**) в 4 мл того же растворителя. Через сутки раствор над образовавшимся осадком сливали, осадок промывали ацетонитрилом и сушили в вакууме 2.5 ч (1 мм рт. ст., 70 °С).

**3,7-Бис(диметиламина)-1,5(2,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан (10 а).** Выход 0.57 г (61%) (метод ПС).  $T_{\text{пл}}$  224 – 226 °С.  $R_f$  0.77 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.83 д (12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  9.4), 7.24 д (4H,  $\text{CH}^{3,7}$ ), 7.40 с

<sup>5</sup> В случае **5 б** к суспензии

(4H, CH<sup>1,5</sup>), 7.65 д (4H, CH<sup>4,8</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.5). ЯМР <sup>13</sup>C, δ<sub>C</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 35.1 д (CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 18.4), 115.8 д (C<sup>1,5</sup>H, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 10.8), 122.0 д (C<sup>3,7</sup>H), 128.9 с (C<sup>4,8</sup>H), 130.6 с (C<sup>9,10</sup>), 150.8 д (C<sup>2,6</sup>O, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 7.8). ЯМР <sup>31</sup>P, δ<sub>P</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 140.3. УФ (CHCl<sub>3</sub>) λ<sub>max</sub> (lg ε), нм: 260 (1.2), 274 (1.1), 280 (0.6), 334 (0.3). ИК, ν, см<sup>-1</sup>: 3057 w, 2921 m, 2885 w, 2797 w, 1590 s, 1522 s, 1431 w, 1220 s, 1149 s, 1111 s, 1100 s, 945 s, 879 s, 797 s, 759 s (рис. П.3). Найдено, %: С 61.52; Н 5.29; Р 13.16. C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>. *m/z* (MALDI) 466.02. Вычислено, %: С 61.80; Н 5.19; Р 13.28. *M* 466.4.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1,5(2,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан (10 б).** Выход 0.67 г (64%) (метод ПС). T<sub>пл</sub> 204 – 205 °С. R<sub>f</sub> 0.80 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР <sup>1</sup>H, δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 1.12 т (12H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.2), 3.31 м (8H, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> 9.9), 7.25 д (4H, CH<sup>3,7</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.8, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> 2.2), 7.43 с (4H, CH<sup>1,5</sup>), 7.66 д (4H, CH<sup>4,8</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.8). ЯМР <sup>13</sup>C, δ<sub>C</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 14.7 с (CH<sub>3</sub>), 37.9 д (CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 21.4), 115.5 д (C<sup>1,5</sup>H, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 11.1), 121.8 д (C<sup>3,7</sup>H), 128.5 с (C<sup>4,8</sup>H), 130.7 с (C<sup>9,10</sup>), 150.5 д (C<sup>2,6</sup>O, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 6.9) (рис. П.2). ЯМР <sup>31</sup>P, δ<sub>P</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 141.7. ИК, ν, см<sup>-1</sup>: 3057 w, 2968 m, 2930 w, 2867 w, 1595 s, 1502 s, 1461 m, 1203 s, 1143 s, 1110 s, 1021 s, 938 s, 871 s, 777 s, 753 s. Найдено, %: Р 11.45. C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>. Вычислено, %: Р 11.86.

**3,7-Бис(диметиламина)-1,5(2,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан (11 а).** Выход 0,63 г (68%). T<sub>пл</sub> 222 – 223 °С. R<sub>f</sub> 0.76 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР <sup>1</sup>H, δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 2.79 д (12H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> 9.1), 7.14 д (4H, CH<sup>3,6</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.7), 7.24 с (4H, CH<sup>1,8</sup>), 7.68 д (4H, CH<sup>4,5</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.7) (рис. П.4). ЯМР <sup>13</sup>C, δ<sub>C</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 34.9 д (CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 9.6), 35.1 д (CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 9.6), 114.8 д (C<sup>1,8</sup>H, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 11.5), 119.9 д (C<sup>3,6</sup>H, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 11.6), 126.8 с (C<sup>4,5</sup>H), 129.5 с (C<sup>9</sup>), 135.4 с (C<sup>10</sup>), 152.1 д (C<sup>2,7</sup>O, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 5.7 Гц). ЯМР <sup>31</sup>P, δ<sub>P</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 139.8. УФ (CHCl<sub>3</sub>) λ<sub>max</sub> (lg ε), нм: 274 (1.0), 312 (0.4), 326 (0.4). ИК, ν, см<sup>-1</sup>: 3057 w, 2921 m, 2841 w, 2790 w, 1626 s, 1505 s, 1428 w, 1362 s, 1240 s, 1198 s, 1133 s, 972 s, 955 s, 830

s, 680 s (рис. П.5). Найдено, %: С 61.45; Н 5.31; Р 12.91.  $C_{24}H_{24}N_2O_4P_2$ .  $m/z$  (MALDI) 466.21. Вычислено, %: С 61.80; Н 5.19; Р 13.28.  $M$  466.4.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1,5(2,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан (11 б).** Выход 0,66 г (63%) (метод ПС).  $T_{пл}$  114 – 115 °С.  $R_f$  0.84 (бензол – диоксан, 5:1), 0.76 (бензол – диоксан, 10:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  ( $CDCl_3$ ): 1.07 т (12H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  7.3), 3.28 м (8H,  $CH_2$ ,  $^3J_{PH}$  10.3), 7.17 дд (4H,  $CH^{3,6}$ ,  $^3J_{HH}$  8.5,  $^4J_{HH}$  2.1), 7.34 с (4H,  $CH^{1,8}$ ), 7.86 д (4H,  $CH^{4,5}$ ,  $^3J_{HH}$  8.5). ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta_P$  ( $CH_2Cl_2$ ): 140.5. ИК,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3059 w, 2980 m, 2798 w, 1602 s, 1556 s, 1402 w, 1344 s, 1198 s, 1151 s, 979 s, 941 s, 836 s, 696 s. Найдено, %: Р 11.51.  $C_{28}H_{32}N_2O_4P_2$  Вычислено, %: Р 11.86.

**3,7-Бис(диметиламина)-1,5(1,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан (12 а).** Выход 0.65 г (70%) (метод ПС).  $T_{пл}$  229 – 230 °С.  $R_f$  0.63 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  ( $CDCl_3$ ): 2.84 д (6H,  $CH_3$ ,  $^3J_{PH}$  9.9), 2.93 д (6H,  $CH_3$ ,  $^3J_{PH}$  11.0), 7.04 д (2H,  $CH^{2,2'}$ ,  $^3J_{H(2),H(3)} = ^3J_{H(2'),H(3')}$  6.6), 7.25 д (1H,  $CH^7$ ,  $^3J_{H(7),H(8)}$  8.8), 7.28 д (1H,  $CH^{7'}$ ,  $^3J_{H(7'),H(8')}$  9.4), 7.34 дд (2H,  $CH^{3,3'}$ ,  $^3J_{H(2),H(3)} = ^3J_{H(2'),H(3')}$  6.6,  $^3J_{H(3),H(4)} = ^3J_{H(3'),H(4')}$  9.4), 7.44 д (2H,  $CH^{4,4'}$ ,  $^3J_{H(3),H(4)} = ^3J_{H(3'),H(4')}$  9.4), 7.47 с (2H,  $CH^{5,5'}$ ), 8.17 д (1H,  $CH^8$ ,  $^3J_{H(7),H(8)}$  8.8), 8.21 д (1H,  $CH^{8'}$ ,  $^3J_{H(7'),H(8')}$  9.4) (рис. П.6, а). ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta_C$  ( $CDCl_3$ ): 34.7 д ( $CH_3$ ,  $^2J_{PC}$  22.3), 112.1 д ( $C^{2,2'}H$ ,  $^3J_{PC}$  14.9), 115.2 д ( $C^{5,5'}H$ ,  $^3J_{PC}$  10.6), 120.9 д ( $C^{7,7'}H$ ), 121.9 с ( $C^{4,4'}H$ ), 124.0 с ( $C^{9,9'}$ ), 124.3 с ( $C^{8,8'}H$ ), 126.5 с ( $C^{3,3'}H$ ), 135.9 с ( $C^{10,10'}$ ), 149.8 д ( $C^{1,1'}O$ ,  $^2J_{PC}$  12.1), 152.0 д ( $C^{6,6'}O$ ,  $^2J_{PC}$  11.8) (рис. П.7). ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta_P$  ( $CH_2Cl_2$ ): 139.3. УФ ( $CHCl_3$ )  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ), нм: 254 (3.4), 286 (1.3), 292 (1.2), 328 (0.4). Найдено, %: С 61.58; Н 5.24; N 6.41; Р 13.18.  $C_{24}H_{24}N_2O_4P_2$ . Вычислено, %: С 61.80; Н 5.19; N 6.01; Р 13.28.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1,5(1,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан (12 б).** Выход 0.69 г (66%) (метод ПС).  $T_{пл}$  101 – 102 °С.  $R_f$  0.75 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  ( $CDCl_3$ ): 1.17 т (12H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  7.5), 3.41 м (8H,  $CH_2$ ,  $^3J_{PH}$

10.1, 11.3), 7.06 д (2H, CH<sup>2,2'</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(2),H(3)</sub> = <sup>3</sup>J<sub>H(2'),H(3')</sub> 8.7), 7.23 д (2H, CH<sup>7,7'</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(7),H(8)</sub> = <sup>3</sup>J<sub>H(7'),H(8')</sub> 9.2), 7.25 д (2H, CH<sup>4,4'</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(3),H(4)</sub> = <sup>3</sup>J<sub>H(3'),H(4')</sub> 9.2), 7.39 дд (2H, CH<sup>3,3'</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(2),H(3)</sub> = <sup>3</sup>J<sub>H(2'),H(3')</sub> 8.7, <sup>3</sup>J<sub>H(3),H(4)</sub> = <sup>3</sup>J<sub>H(3'),H(4')</sub> 9.2), 7.44 с (2H, CH<sup>5,5'</sup>), 8.12 д (1H, CH<sup>8</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(7),H(8)</sub> 9.2), 8.17 д (1H, CH<sup>8'</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(7'),H(8')</sub> 9.2 Гц). ЯМР <sup>13</sup>C, δ<sub>C</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 14.9 с (CH<sub>3</sub>), 38.2 д (CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 28.1), 111.9 д (C<sup>2,2'</sup>H, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 15.2), 115.2 д (C<sup>5,5'</sup>H, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 10.6), 120.9 д (C<sup>7,7'</sup>H), 121.8 с (C<sup>4,4'</sup>H), 124.0 с (C<sup>9,9'</sup>), 124.5 с (C<sup>8,8'</sup>H), 126.5 с (C<sup>3,3'</sup>H), 136.0 с (C<sup>10,10'</sup>), 150.2 д (C<sup>1,1'</sup>O, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 13.8), 152.3 д (C<sup>6,6'</sup>O, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 14.2). ЯМР <sup>31</sup>P, δ<sub>C</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 140.9. ИК, ν, см<sup>-1</sup>: 3057 w, 2970 m, 2930 w, 2877 w, 1630 s, 1608 s, 1579 w, 1510 w, 1435 s, 1366 s, 1211 s, 1149 s, 1133 s, 1090 s, 955 s, 806 s, 788 s. Найдено, %: P 11.81. *m/z* (MALDI) 522.6. C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>  
Вычислено, %: P 11.86. *M* 522.4.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1,5(1,3)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан (13 а).** Выход 0.75 г (81%) (метод ПС). T<sub>пл</sub> 97 – 99 °С. R<sub>f</sub> 0.79 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР <sup>1</sup>H, δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 2.68 д (6H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> 8.5), 2.74 д (6H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> 8.9), 6.96 с (2H, CH<sup>2,2'</sup>), 7.15 с (2H, CH<sup>4,4'</sup>), 7.26 дд (2H, CH<sup>7,7'</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(6),H(7)</sub> = <sup>3</sup>J<sub>H(6'),H(7')</sub> 7.1, <sup>3</sup>J<sub>H(7),H(8)</sub> = <sup>3</sup>J<sub>H(7'),H(8')</sub> 7.9), 7.36 дд (2H, CH<sup>6,6'</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(6),H(7)</sub> = <sup>3</sup>J<sub>H(6'),H(7')</sub> 7.1, <sup>3</sup>J<sub>H(5),H(6)</sub> = <sup>3</sup>J<sub>H(5'),H(6')</sub> 7.0), 7.60 д (2H, CH<sup>5,5'</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(5),H(6)</sub> = <sup>3</sup>J<sub>H(5'),H(6')</sub> 7.0), 8.10 д (2H, CH<sup>8,8'</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(7),H(8)</sub> = <sup>3</sup>J<sub>H(7'),H(8')</sub> 7.9) (рис. П.8). ЯМР <sup>13</sup>C, δ<sub>C</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 35.0 д (CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 21.1), 109.2 д (C<sup>2,2'</sup>H), 110.4 д (C<sup>4,4'</sup>H), 122.5 с (C<sup>8,8'</sup>H), 124.2 с (C<sup>9,9'</sup>), 124.4 с (C<sup>7,7'</sup>H), 126.9 с (C<sup>5,5'</sup>H), 127.2 с (C<sup>6,6'</sup>H), 134.9 с (C<sup>10,10'</sup>), 150.8 д (C<sup>1,1'</sup>O), 151.2 д (C<sup>3,3'</sup>O) (рис. П.9). ЯМР <sup>31</sup>P, δ<sub>P</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 139.6. ИК, ν, см<sup>-1</sup>: 3064 w, 2925 m, 2886 w, 2797 w, 1629 s, 1594 s, 1576 s, 1504 s, 1451 w, 1392 s, 1275 s, 1123 s, 1058 s, 969 s, 844 s, 745 s, 693 s (рис. П.10). УФ (CHCl<sub>3</sub>) λ<sub>max</sub> (lg ε), нм: 286 (1.2), 294 (1.1), 330 (0.4). Найдено: C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>. *m/z* (MALDI) 466.11. Вычислено: *M* 466.4.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1,5(1,3)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан (13 б).** Выход 0.76 г (73%) (метод ПС). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.81 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.04 м (12H,  $\text{CH}_3$ ), 3.18 уш. д (8H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  9.2), 7.01 с (2H,  $\text{CH}^{2,2'}$ ), 7.18 с (2H,  $\text{CH}^{4,4'}$ ), 7.27 дд (2H,  $\text{CH}^{7,7'}$ ), 7.37 дд (2H,  $\text{CH}^{6,6'}$ ), 7.61 уш. д (2H,  $\text{CH}^{5,5'}$ ), 8.10 уш. д (2H,  $\text{CH}^{8,8'}$ ). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 14.8 с ( $\text{CH}_3$ ), 38.2 д ( $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  20.1), 109.2 д ( $\text{C}^{2,2'}$ Н), 110.2 д ( $\text{C}^{4,4'}$ Н), 122.5 с ( $\text{C}^{8,8'}$ Н), 124.1 с ( $\text{C}^{7,7'}$ Н), 124.4 с ( $\text{C}^{9,9'}$ ), 126.9 с ( $\text{C}^{6,6',7,7'}$ Н), 135.0 с ( $\text{C}^{10,10'}$ ), 151.1 д ( $\text{C}^{1,1'}$ О), 151.5 д ( $\text{C}^{3,3'}$ О). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 140.9.

### 5.2.2. Синтез цикло[бис(амидофосфитов)] (10 д,е, 11 д,е, 12 д,е, 13 д,е).

**Метод молекулярной сборки (МС). Общая методика.** 4 ммоль триамидофосфита (5 д,е) растворяли в 4 мл бензола и при комнатной температуре и постоянном перемешивании приливают раствор 2 ммоль нафтодиолов (1 – 4) в 5 мл ацетонитрила. Через время, указанное в Таблице 1.2, к реакционной смеси добавляли еще 2 ммоль нафтодиолов (1 – 4) в 2 мл ацетонитрила. Через 30 мин весь растворитель полностью удаляют в вакууме, реакционную массу растворяют в 5 мл ацетонитрила и полученный раствор перемешивают еще 2 ч, а затем оставляют на ночь. После этого раствор над образовавшимся осадком сливают, осадок промывают ацетонитрилом и сушат в вакууме 2 ч (1 мм рт. ст, 70 °С).

**Метод прямого синтеза (ПС). Общая методика.** 4 ммоль триамидофосфита (5 д,е) растворяют в 3 мл бензола и при комнатной температуре и перемешивании добавляют 4 ммоль нафтодиола (1 – 4) в 4 мл ацетонитрила. Через 30 мин весь растворитель полностью удаляют в вакууме, реакционную массу растворяют в 5 мл ацетонитрила и полученный раствор перемешивают еще 2 ч, а затем оставляют на ночь. После этого

раствор над образовавшимся осадком сливают, осадок промывают ацетонитрилом и сушат в вакууме 2 ч (1 мм рт. ст, 70 °С).

**3,7-Дипиперидино-1,5(2,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан (10 д).** Выход 0.73 г (67%) (метод ПС).  $T_{пл}$  106 – 108 °С.  $R_f$  0.86 (хлороформ – этанол, 5:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м.д. ( $CDCl_3$ ): 1.50 уш. д (12H,  $CH_2$ ), 3.29 уш. м (8H,  $CH_2-N$ ,  $^3J_{PH}$  6.6), 7.25 д (4H,  $CH^{3,7}$ ,  $^3J_{HH}$  8.8), 7.45 с (4H,  $CH^{1,5}$ ), 7.66 д (4H,  $CH^{4,8}$ ,  $^3J_{HH}$  8.8). ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta_P$  ( $C_6H_6$ ): 136.6. Найдено, %: С 65.58; Н 5.84; N 5.41.  $C_{30}H_{32}N_2O_4P_2$ . Вычислено, %: С 65.93; Н 5.90; N 5.13.

**3,7-Диморфолино-1,5(2,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан (10 е).** Выход 0.67 г (61%) (метод ПС). Маслообразное вещество. ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_P$  ( $CDCl_3$ ): 3.36 уш. м (8H,  $CH_2-N$ ,  $^3J_{PH}$  5.5, 6.0), 3.65 уш. д (8H,  $CH_2-O$ ), 7.24 д (4H,  $CH^{3,7}$ ), 4.45 с (4H,  $CH^{1,5}$ ), 7.68 д (4H,  $CH^{4,8}$ ). ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta_P$  ( $CH_2Cl_2$ ): 135.2.

**3,7-Дипиперидино-1,5(2,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан (11 д).** Выход 0.73 г (67%) (метод ПС). Маслообразное вещество. ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м.д. ( $CDCl_3$ ): 1.52 уш. д (12H,  $CH_2$ ), 3.33 уш. м (8H,  $CH_2-N$ ,  $^3J_{PH}$  6.9), 7.20 д (4H,  $CH^{3,6}$ ,  $^3J_{HH}$  8.2), 7.39 с (4H,  $CH^{1,8}$ ), 7.89 д (4H,  $CH^{4,5}$ ,  $^3J_{HH}$  8.2). ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta_P$  ( $CH_2Cl_2$ ): 136.1. Найдено:  $C_{30}H_{32}N_2O_4P_2$ .  $m/z$  (MALDI)  $[M + H]^+$  446.46. Вычислено:  $M$  445.5.

**3,7-Дипиперидино-1,5(1,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан (12 д).** Выход 0.75 г (69%) (метод ПС). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.89 (хлороформ – этанол, 5:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  ( $CDCl_3$ ): 1.53 уш. д (12H,  $CH_2$ ), 3.34 уш. д (8H,  $CH_2-N$ ,  $^3J_{PH}$  8.3), 7.11 д (2H,  $CH^{2,2'}$ ,  $^3J_{H(2),H(3)}$  7.7), 7.31 д (2H,  $CH^{7,7'}$ ,  $^3J_{H(7),H(8)}$  9.9), 7.37 дд (2H,  $CH^{3,3'}$ ,  $^3J_{H(2),H(3)}$  7.7,  $^3J_{H(3),H(4)}$  8.8), 7.45 с (2H,  $CH^{5,5'}$ ), 8.17 д (2H,  $CH^{4,4'}$ ,  $^3J_{H(3),H(4)}$  8.8), 8.21 д (2H,  $CH^{8,8'}$ ,  $^3J_{H(7),H(8)}$  9.9). ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta_P$  ( $C_6H_6$ ): 135.7.

**3,7-Диморфолино-1,5(1,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан (12 е).** Выход 0.64 г (58%) (метод ПС). Маслообразное вещество. ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 3.32 уш. д (8H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 3.63 уш. д (8H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 7.06 – 8.11 уш. м (12H, CH). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 43.8 д ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  17.2), 67.8 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 115.5 ( $\text{C}^{2,2'}$ ), 116.5 ( $\text{C}^{5,5'}$ ), 121.2 ( $\text{C}^{7,7'}$ ), 122.3 ( $\text{C}^{4,4'}$ ), 124.4 ( $\text{C}^{9,9'}$ ), 126.6 ( $\text{C}^{8,8'}$ ), 136.0 ( $\text{C}^{10,10'}$ ), 149.7 д ( $\text{C}^{1,1'}$ ), 151.7 д ( $\text{C}^{6,6'}$ ). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 135.7.

**3,7-Дипиперидино-1,5(1,3)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан (13 д).** Выход 0.77 г (70%) (метод ПС).  $T_{\text{пл}}$  101 – 103 °C.  $R_f$  0.82 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.41 уш. т (12H,  $\text{CH}_2$ ), 3.19 уш. м (8H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  7.7), 7.05 с (2H,  $\text{CH}^{2,2'}$ ), 7.2 уш. м (4H,  $\text{CH}^{6,6',7,7'}$ ), 7.37 с (2H,  $\text{CH}^{4,4'}$ ), 7.62 уш. д (2H,  $\text{CH}^{5,5'}$ ), 8.10 уш. д (2H,  $\text{CH}^{8,8'}$ ). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 24.7 с ( $\text{CH}_2$ ), 26.5 с ( $\text{CH}_2$ ), 44.5 д ( $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  23.1), 108.9 м ( $\text{C}^{2,2'}$ ), 110.2 д ( $\text{C}^{4,4'}$ ), 120.2 с ( $\text{C}^{9,9'}$ ), 122.4 с ( $\text{C}^{5,5'}$ ), 124.0 с ( $\text{C}^{6,6'}$ ), 126.8 с ( $\text{C}^{8,8'}$ ), 126.9 с ( $\text{C}^{7,7'}$ ), 134.9 с ( $\text{C}^{10,10'}$ ), 150.9 д ( $\text{C}^{1,1'}$ ), 151.3 д ( $\text{C}^{3,3'}$ ),  $^2J_{\text{PC}}$  6.8). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ): 135.5. Найдено, %: C 64.97; H 6.21; N 5.76.  $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2 \cdot 0.25 \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ . Вычислено, %: C 65.93; H 5.90; N 5.13.

**3,7-Диморфолино-1,5(1,3)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан (13 е).** Выход 0.75 г (68%) (метод ПС). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.55 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{DMCO}$ ): 135.6.

### 5.3. Синтез монофосфорилированных производных дигидроксиафталинов (20'г, 24 б,г, 24'б,г, 25 а,б,е, 25' а,б,е).

**Диамидо(нафтил)тионфосфаты. Общая методика.** К 2 ммоль (5 а,б,г,е) при комнатной температуре и перемешивании приливают раствор 2 ммоль (1 – 4) в 10 мл ацетонитрила. Через 5 мин (для а), 90 мин (для б), или 30 мин (для г и е) к реакционной массе добавляют 4 ммоль серы. Через сут раствор фильтруют, растворитель отгоняют в

вакууме, а остаток хроматографируют на колонке, элюируя смесь изомеров системой гексан – диоксан, 5:1 (**а**), бензол – диоксан, 10:1 (**б**), бензол – диоксан, 15:1 (**г**) или этилацетатом (**е**). Полученную смесь сушат в вакууме 2 ч (70 °С, 1 мм рт. ст).

**2-(Тетрабутилдиамидотионфосфатокси)-6-гидроксинафталин (20' г).** Выход 22%. Маслообразное вещество.  $R_f$  0.52 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.91 т (12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.8), 1.28 м (8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.58 м (8H,  $\text{CH}_2$ ), 3.14 м (8H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  13.5), 7.05 д (1H,  $\text{CH}^7$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  9.6), 7.07 с (1H,  $\text{CH}^5$ ), 7.16 д (1H,  $\text{CH}^3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  9.3), 7.40 д (1H,  $\text{CH}^1$ ,  $^4J_{\text{PH}}$  1.9), 7.52 д (1H,  $\text{CH}^8$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  9.4), 7.57 д (1H,  $\text{CH}^4$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  9.6), 7.90 уш. с (1H, OH) (рис. П.11). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 14.0 с ( $\text{CH}_3$ ), 20.5 с ( $\text{CH}_2$ ), 30.8 с ( $\text{CH}_2$ ), 46.6 д ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  15.3), 109.5 с ( $\text{C}^5\text{H}$ ), 117.7 с ( $\text{C}^1\text{H}$ ), 118.7 с ( $\text{C}^7\text{H}$ ), 121.9 с ( $\text{C}^3\text{H}$ ), 127.5 с ( $\text{C}^8\text{H}$ ), 128.9 с ( $\text{C}^4\text{H}$ ), 131.9 с ( $\text{C}^{9,10}$ ), 148.5 д ( $\text{C}^2\text{O}$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  6.8), 153.7 с ( $\text{C}^6\text{OH}$ ). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 77.7. Найдено, %: С 65.89; Н 9.00; N 5.96; P 6.37.  $\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{O}_2\text{PS}$ . Вычислено, %: С 65.24; Н 9.05; N 5.85; P 6.47.

**1-(Тетраэтилдиамидотионфосфатокси)-6-гидроксинафталин (24 б) и 1-гидрокси-6-(тетраэтилдиамидотионфосфатокси)нафталин (24'б) (смесь изомеров).** Выход 38%. Маслообразное вещество.  $R_f$  0.33 (гексан – диоксан, 3:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): (**24 б**): 1.15 т (12H,  $\text{CH}_3$ ), 3.28 м (8H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  7.2), 7.14 д (1H,  $\text{CH}^2$ ), 7.17 дд (1H,  $\text{CH}^3$ ), 7.31 д (1H,  $\text{CH}^7$ ,  $^3J_{\text{H(7),H(8)}}$  8.8 Гц), 7.33 с (1H,  $\text{CH}^5$ ), 7.50 д (1H,  $\text{CH}^4$ ), 8.01 д (1H,  $\text{CH}^8$ ,  $^3J_{\text{H(7),H(8)}}$  8.8). (**24' б**): 1.14 т (12H,  $\text{CH}_3$ ), 3.28 м (8H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  6.6), 6.82 д (1H,  $\text{CH}^2$ ), 7.20 дд (1H,  $\text{CH}^3$ ), 7.24 д (1H,  $\text{CH}^7$ ,  $^3J_{\text{H(7),H(8)}}$  9.4), 7.30 с (1H,  $\text{CH}^5$ ), 7.50 д (1H,  $\text{CH}^4$ ), 8.13 д (1H,  $\text{CH}^8$ ,  $^3J_{\text{H(7),H(8)}}$  9.4). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (диоксан): 74.5; 76.0.

**1-(Тетраметилдиамидотионфосфатокси)-3-гидроксинафталин (25 а) и 1-гидрокси-3-(тетраметилдиамидотионфосфатокси)нафталин (25'а) (смесь изомеров).** Выход 42%. Маслообразное вещество.  $R_f$  0.36 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$

(CDCl<sub>3</sub>): **(25 a)**: 3.09 д (4H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> 2.2), 7.40 с (1H, CH<sup>2</sup>), 7.45 с (1H, CH<sup>4</sup>), 7.52 м (2H, CH<sup>6,7</sup>), 7.80 д (1H, CH<sup>5</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(5),H(6)</sub> 6.9), 8.07 д (1H, CH<sup>8</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(7),H(8)</sub> 7.3), 9.12 уш. с (1H, OH). **(25'a)**: 3.04 д (4H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> 2.2), 7.37 с (1H, CH<sup>2</sup>), 7.51 с (1H, CH<sup>4</sup>), 7.53 м (2H, CH)<sup>6,7</sup>, 7.77 д (1H, CH<sup>5</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(5),H(6)</sub> 7.0), 8.11 д (1H, CH<sup>8</sup>). 8.92 уш. с (1H, OH). ЯМР <sup>31</sup>P, δ<sub>P</sub> (диоксан): 80.3, 81.4.

**1–(Тетраэтилдиамидотионфосфатокси)-3–гидроксинафталин (25 б) и 1–гидрокси–3(тетраэтилдиамидотионфосфатокси)нафталин (25'б) (смесь изомеров).**

Выход 46%. Маслообразное вещество. R<sub>f</sub> 0.74 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР <sup>1</sup>H, δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): **(25 б)**: 1.17 т (12 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.0), 3.31 м (8H, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> 10.5), 6.81 д (1H, CH<sup>2</sup>, <sup>4</sup>J<sub>H(2),H(4)</sub> 2.1), 7.12 дд (1H, CH<sup>4</sup>, <sup>4</sup>J<sub>H(2),H(4)</sub> 2.1, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> 1.1), 7.37 дд (1H, CH<sup>6</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(5),H(6)</sub> 8.2, <sup>4</sup>J<sub>H(6),H(8)</sub> 2.4), 7.45 дд (1H, CH<sup>7</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(7),H(8)</sub> 8.2), 7.65 д (1H, CH<sup>5</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(5),H(6)</sub> 8.2), 8.03 дд (1H, CH<sup>8</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(7),H(8)</sub> 8.2, <sup>4</sup>J<sub>H(6),H(8)</sub> 2.4), 8.70 с (1H, OH). **(25'б)**: 1.13 т (12H, CH<sub>3</sub>), 3.25 м (8H, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> 12.6), 6.92 д (1H, CH<sup>2</sup>, <sup>4</sup>J<sub>H(2),H(4)</sub> 1.8), 7.31 дд (1H, CH<sup>6</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(5),H(6)</sub> 7.6, <sup>3</sup>J<sub>H(6),H(7)</sub> 6.7), 7.37 д (1H, CH<sup>4</sup>, <sup>4</sup>J<sub>H(2),H(4)</sub> 1.2), 7.41 дд (1H, CH<sup>7</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(6),H(7)</sub> 6.7, <sup>3</sup>J<sub>H(7),H(8)</sub> 8.2), 7.70 д (1H, CH<sup>5</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(5),H(6)</sub> 7.6), 8.08 д (1H, CH<sup>8</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(7),H(8)</sub> 8.2), 8.72 с (1H, OH). ЯМР <sup>31</sup>P, δ<sub>P</sub> (диоксан): 74.7, 76.2.

**1–(Диморфолилами́дотионфосфатокси)-3–гидроксинафталин (25 е) и 1–гидрокси–3(диморфолилами́дотионфосфатокси)нафталин (25'е) (смесь изомеров).**

Выход 49%. Маслообразное вещество. R<sub>f</sub> 0.78 (этилацетат), 0.66 (хлороформ – этанол, 5:1). ЯМР <sup>1</sup>H, δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): **(25 е)**: 3.26 м (16H, N–CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 5.0; 7.5, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> 6.6), 3.67 м (16H, O–CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 5.0; 7.5), 6.78 м (1H, CH<sup>2</sup>, <sup>4</sup>J<sub>H(2),H(4)</sub> 2.8, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> 1.1), 7.12 д (1H, CH<sup>4</sup>, <sup>4</sup>J<sub>H(2),H(4)</sub> 2.8), 7.41 дд (1H, CH<sup>7</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(7),H(8)</sub> 8.2), 7.48 дд (1H, CH<sup>6</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(5),H(6)</sub> 7.7), 7.73 д (1H, CH<sup>5</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(5),H(6)</sub> 7.7), 8.12 д (1H, CH<sup>8</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(7),H(8)</sub> 8.3), 8.78 с (1H, OH). **(25'е)**: 3.21 м (16H, N–CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 3.5; 5.5, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> 5.5), 3.65 м (16H, O–CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 3.5; 5.5), 6.98 д (1H, CH<sup>2</sup>, <sup>4</sup>J<sub>H(2),H(4)</sub> 2.2),

7.12 д (1H, CH<sup>4</sup>, <sup>4</sup>J<sub>H(2),H(4)</sub> 2.2), 7.33 дд (1H, CH<sup>7</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(7),H(8)</sub> 8.3, <sup>4</sup>J<sub>H(5),H(7)</sub> 1.7), 7.44 дд (1H, CH<sup>6</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(5),H(6)</sub> 8.3), 7.65 д (1H, CH<sup>5</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(5),H(6)</sub> 8.3), 7.90 д (1H, CH<sup>8</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(7),H(8)</sub> 8.3), 8.66 с (1H, OH). ЯМР <sup>31</sup>P, δ<sub>p</sub> (этилацетат): 73.6, 74.4.

#### **5.4. Дисмутация диамидоэфиров фосфористой кислоты**

##### **5.4.1. Синтез диамидоарилфосфитов (26 – 33) и их дисмутация**

**Диамидоэфиры фосфористой кислоты 26 (б–з), 27 б, 29 б, 30 б, з, 32 (б, д, е, ж), 33 (б–з). Хлорангидридный метод. Общая методика.** К 1 моль сухого амина в 50 мл безводного гексана (или бензола) при интенсивном перемешивании и охлаждении до 0 °С добавляли в токе инертного газа раствор 0.25 моль дихлорангидрида в 20 мл безводного гексана (или бензола). После добавления всего дихлорангидрида охлаждение снимали, реакционную массу перемешивали еще 3 ч и оставляли на ночь. Затем отфильтровывали солянокислую соль амина, из полученного фильтрата отгоняли в вакууме 2/3 растворителя, остаток фильтровали через слой (1,5 – 2 см) прокаленного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, после чего весь растворитель отгоняли в вакууме, а остаток сушили (60 °С, 2 мм рт. ст.).

**Диамидоэфиры фосфористой кислоты 26 – 33 (а, б). Амидный метод, общая методика.** К 0.3 моль полного амида фосфористой кислоты (**5 а,б**) добавляли 0.1 моль исходного ароматического спирта в 20 мл сухого диоксана. Смесь перемешивали 6 ч при комнатной температуре и оставляли на 36 ч. Образовавшийся диамин, растворитель и избыток исходного триамида отгоняли в вакууме, а остаток перегоняли в вакууме (1 мм рт. ст.), или пропускали через слой (1,5 – 2 см) прокаленного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, затем сушили (60 °С, 2 мм рт. ст.).

Физико-химические и спектральные характеристики диамидоэфиров фосфористой кислоты приведены в Таблице 1.4.

**Методика проведения дисмутации диамидоэфиров.** В ампулу ( $\varnothing$  5 мм) для регистрации спектров ЯМР помещали 0.2 мл диамидоэфира (**26 – 33**) и приливали 1.2 – 1.5 мл сухого растворителя. Ампулу запаивали и через определенные промежутки времени регистрировали сигналы в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$ . Реакцию считали прошедшей до конца, когда в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  полностью исчезал сигнал от исходного диамидоэфира (см. Таблицы 1.4. – 1.5.).

**Амидодиэфиры тионфосфорной кислоты (26''– 33'').** К реакционному раствору, полученному после проведения дисмутации и содержащему смесь амидодиэфира и триамида, добавляли серу, раствор нагревали при 70 °С в течение 20 ч, затем фильтровали, растворитель отгоняли в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке, элюируя продукты системой гексан – диоксан, 10:1. Физико-химические характеристики некоторых производных (**26''– 33''**) представлены в Таблице 1.6.

#### **5.4.2. Дисмутация бисфосфорилированных фенолов и нафтодиолов**

**Методика проведения дисмутации (6 – 9, 39 – 43, 53, 54, 57 – 59).** В ампулу помещали 0.4 ммоль триамидофосфита (**5 а–в, д,е**) или тетраэтилдиамидофенилфосфита (только для случая дисмутации **57 – 59**) и приливали раствор 0.2 ммоль диолов (**1 – 4, 34 – 38, 51, 52**) в 1 – 1,5 мл ацетонитрила, метиленхлорида, диоксана, бензола или эфира. В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  соединений (**6 – 9, 39 – 43, 53, 54**) наблюдали появление сигналов, характерные для диамидоэфиров фосфористой кислоты с ароматическими заместителями<sup>6</sup> (см. Таблицу 1.3). Через определенные промежутки времени регистрировали спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$ . Дисмутация считалась прошедшей до конца, когда в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  исчезает сигнал от диамидоэфира фосфористой кислоты и оставались сигналы от моноамидодиэфиров и полных амидов фосфористой кислоты.

<sup>6</sup> Кроме дисмутации производных (**57 – 59**).

После завершения дисмутации для производных (**6 – 9, 39 – 43, 53, 54**) из реакционной смеси отгоняли растворитель, смесь растворяли в 2 мл метиленхлорида, присыпали 0.5 ммоль серы и выдерживали 24 ч при комнатной температуре. После этого смесь фильтровали, растворитель отгоняли в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке, элюируя циклобис(амидотионфосфаты) (**47 – 49**) системой бензол – диоксан, 1:2<sup>7</sup>. Полученные вещества сушили в вакууме 2 ч (1 мм рт. ст, 70 °С).

**3,7-Дипиперидино-1,5(1,4)-добензола-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дитионфосфациклооктафан (48 д)**. Выход 0.03 г (30%). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.89 (хлороформ – этанол, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.57 уш. м (12H,  $\text{CH}_2$ ), 3.41 уш. м (8H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  9.2), 7.17 с (8H, CH). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 66.6.

**4,9-Дипиперидино-1,2,6,7(1,4)-тетрабензола-3,5,8,10-тетраокса-4,9-дитионфосфациклодекафан (49 д)**. Выход 0.05 г (35%).  $T_{\text{пл}}$  118 – 120 °С.  $R_f$  0.89 (хлороформ – этанол, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.64 уш. т (12H,  $\text{CH}_2$ ), 3.49 м (8H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  9.2), 7.32 д (8H, CH,  $^3J_{\text{HH}}$  7.6), 7.54 д (8H, CH,  $^3J_{\text{HH}}$  8.5). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (диоксан): 66.8. Найдено, %: С 61.89; Н 5.40; N 4.39; P 9.37.  $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: С 61.62; Н 5.48; N 4.23; P 9.35.

**Синтез бис(О-фенилдиэтиламидотионфосфатокси)нафталинов (60 – 62).**  
**Общая методика.** К 0.536 г (2 ммоль) тетраэтилдиамидофенилфосфита (**26 б**) при комнатной температуре и постоянном перемешивании добавляли 0.160 г (1 ммоль) дигидрокси-нафталина (**1 – 3**) в 5 мл ацетонитрила или 1,4-диоксана. Через 2 сут к раствору добавляли 2 ммоль серы и перемешивали 24 ч. После этого из реакционной массы отгоняли  $\frac{3}{4}$  растворителя, а остаток хроматографировали на колонке, элюируя продукты

<sup>7</sup> Способы выделения остальных циклобис(амидотионфосфатов) см. параграф 5.10.1.

системой гексан – диоксан, 7:1. Полученные вещества сушили в вакууме (1 мм рт. ст., 70 °С).

**2,6-Бис(*O*-фенилдиэтиламинотионфосфатокси)нафталин (60).** Выход 0.487 г (79%). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.54 (гексан – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.15 т (12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.4), 3.46 м (8H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 7.13–7.35 м (12H,  $\text{O-Ph}$  и  $\text{CH}^{3,6}$ ), 7.63 д (2H,  $\text{CH}^{1,8}$ ,  $^4J_{\text{HH}}$  2.7), 7.73 дд (2H,  $\text{CH}^{4,5}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.7,  $^4J_{\text{HH}}$  3.6). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 13.9 с ( $\text{CH}_3$ ), 40.7 д ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 117.7 д ( $\text{C}^{1,8}\text{H}$ ), 121.2 д ( $\text{C}^{3,6}\text{H}$ ), 121.9 д ( $\text{O-Ph}$ ), 124.9 с ( $\text{O-Ph}$ ), 129.0 с ( $\text{C}^{10}$ ), 129.5 с ( $\text{O-Ph}$ ,  $\text{C}^{4,5}\text{H}$ ), 131.3 с ( $\text{C}^9$ ), 148.5 д ( $\text{C}^{2,7}\text{O}$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  7.7), 151.2 д ( $\text{Ph-O}$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  7.6). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (1,4-диоксан): 66.4. Найдено:  $m/z$  (MALDI): 614.16.  $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2$ . Вычислено:  $M$  614.7.

**2,7-Бис(*O*-фенилдиэтиламинотионфосфатокси)нафталин (61).** Выход 0.51 г (83%). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.56 (гексан – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.16 т (12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.2), 3.47 м (8H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  14.6), 7.17–7.31 м (10H,  $\text{O-Ph}$ ), 7.33 д (2H,  $\text{CH}^{3,6}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.7), 7.58 с (2H,  $\text{CH}^{1,8}$ ), 7.77 д (2H,  $\text{CH}^{4,5}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.8) (рис. П.14). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 13.9 с ( $\text{CH}_3$ ), 40.7 д ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  15.3), 117.4 д ( $\text{C}^{1,8}\text{H}$ ), 120.7 д ( $\text{C}^{3,6}\text{H}$ ), 121.2 д ( $\text{O-Ph}$ ), 125.0 с ( $\text{O-Ph}$ ), 128.5 с ( $\text{C}^{10}$ ), 129.3 с ( $\text{C}^{4,5}\text{H}$ ), 129.5 с ( $\text{O-Ph}$ ), 134.5 с ( $\text{C}^9$ ), 149.6 д ( $\text{C}^{2,7}\text{O}$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  7.7), 151.2 д ( $\text{Ph-O}$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  7.7). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (1,4-диоксан): 67.6.

**1,6-Бис(*O*-фенилдиэтиламинотионфосфатокси)нафталин (62).** Выход 0.49 г (80%). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.54 (гексан – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.17 т (6H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.3), 1.19 т (6H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8), 3.48 м (8H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  14.2), 7.17 д (1H,  $\text{CH}^7$ ), 7.19–7.37 м (10H,  $\text{O-Ph}$ ), 7.72 т (1H,  $\text{CH}^3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.2), 7.48 д (1H,  $\text{CH}^2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.9), 7.59 д (1H,  $\text{CH}^4$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.2), 7.67 с (1H,  $\text{CH}^5$ ), 7.98 д (1H,  $\text{CH}^8$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  9.1) (рис. П.15). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 14.0 с ( $\text{CH}_3$ ), 40.7 д ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  39.0), 114.9 с ( $\text{C}^2\text{H}$ ), 117.6 с ( $\text{C}^5\text{H}$ ), 121.3 с ( $\text{Ph-O}$ ), 124.0 с ( $\text{C}^8\text{H}$ ), 124.2 с ( $\text{C}^4\text{H}$ ), 124.7 д ( $\text{C}^9$ ), 125.1 с ( $\text{C}^7\text{H}$ ), 126.4 с ( $\text{C}^3\text{H}$ ), 129.6 с

(Ph–O), 135.5 с ( $C^{10}$ ), 147.5 д ( $C^1O$ ,  $^2J_{HC}$  7.6), 149.5 д ( $C^6O$ ,  $^2J_{PC}$  7.6), 151.3 д (Ph–O,  $^2J_{PC}$  7.6) (рис. П.16). ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta_P$  (1,4-диоксан): 67.6; 66.9. Найдено, %: С, 58.53; Н, 5.86; N, 4.61; P, 10.05.  $C_{30}H_{36}N_2O_4P_2S_2$ . Вычислено, %: С, 58.62; Н, 5.90; N, 4.56; P, 10.08.

### 5.5. Синтез «неоднородных» нафтофосфациклофанов

**3,7-Бис(диэтиламина)-1,5-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафаны (63 – 74). Общая методика.** К 0.988 г (4 ммоль) ГЭТА **5 б** при комнатной температуре и интенсивном перемешивании добавляли 0.320 г (2 ммоль) дигидрокси-нафталина (**3**, **51**, **52**) в 5 мл ацетонитрила. Через определенный промежуток времени (см. Таблицу 1.2.) к реакционной смеси добавляли 0.320 г (2 ммоль) второго дигидрокси-синафталина в 5 мл ацетонитрила. Смесь перемешивали 3 ч и оставляли на ночь. Затем раствор над выпавшим осадком сливали, циклофосфит (**63 – 74**) два раза промывали ацетонитрилом и сушили в вакууме 2 ч (1 мм рт. ст., 65 °С).

**3,7-Бис(диэтиламина)-1(1,6),5(1,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан (63).** Выход 0.80 г (77%).  $T_{пл}$  81 – 83 °С.  $R_f$  0.76 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  ( $CDCl_3$ ): 1.06 уш. т (12H,  $CH_3$ ), 3.29 уш. м (8H,  $CH_2$ ,  $^3J_{PH}$  9.9), 7.10–8.13 уш. м (12H, Ar). ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta_C$  ( $CDCl_3$ ): 14.8 с ( $CH_3$ ), 38.2 д ( $CH_2$ ,  $^2J_{PC}$  24.5), 110.3 д ( $C^8H$ ,  $^3J_{PC}$  12.1), 113.1 д ( $C^2H$ ), 113.9 д ( $C^2'H$ ), 114.1 с ( $C^8'H$ ), 116.9 д ( $C^5'H$ ), 120.9 д ( $C^7'H$ ), 122.0 д ( $C^6'H$ ), 122.4 с ( $C^4'H$ ), 123.7 с ( $C^9'$ ), 123.9 с ( $C^4'H$ ), 124.5 с ( $C^5'H$ ), 126.9 с ( $C^3'H$ ), 127.1 с ( $C^3'H$ ), 128.9 с ( $C^9$ ), 135.2 с ( $C^{10}$ ), 135.4 с ( $C^{10'}$ ), 147.1 д ( $C^1'O$ ), 149.0 д ( $C^1'O$ ), 149.7 д ( $C^6'O$ ), 152.1 д ( $C^7'O$ ). ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta_P$  ( $CH_2Cl_2$ ): 140.7. Найдено, %: С 64.09; Н 6.23; N 5.42; P 11.48.  $C_{28}H_{32}N_2O_4P_2$ . Вычислено, %: С 64.36; Н 6.18; N 5.36; P 11.86.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1(1,5),5(1,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан (64).** Выход 0.75 г (72%). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.70 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  ( $CDCl_3$ ): 1.13 т (12H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  7.1), 3.39 м (8H,  $CH_2$ ,  $^3J_{PH}(1,1')$ )

11.5,  $^3J_{\text{PH}}(7,5')$  11.0), 7.07 д (1H, CH<sup>2</sup>,  $^3J_{\text{H}(2),\text{H}(3)}$  6.7), 7.18 д (1H, CH<sup>7</sup>,  $^3J_{\text{H}(7),\text{H}(8)}$  8.5), 7.31 – 7.38 уш. м (7H, CH), 7.46 с (1H, C<sup>5</sup>H), 7.93 д (2H, CH<sup>4',8'</sup>,  $^3J_{\text{H}(3'),\text{H}(4')}$  7.7), 8.16 д (1H, CH<sup>8</sup>,  $^3J_{\text{H}(7),\text{H}(8)}$  8.5). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 140.9. Найдено, %: P 11.52. C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>. Вычислено, %: P 11.86.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1(1,6),5(2,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан (65).** Выход 0.80 г (77%). T<sub>пл</sub> 99 – 101 °С. R<sub>f</sub> 0.69 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  (CDCl<sub>3</sub>): 1.13 т (12H, CH<sub>3</sub>), 3.33 м (8H, CH<sub>2</sub>,  $^3J_{\text{PH}}(1,2') = ^3J_{\text{PH}}(6,6')$  10.2), 7.08 д (1H, CH<sup>2</sup>,  $^3J_{\text{H}(2),\text{H}(3)}$  6.8), 7.22 д (2H, CH<sup>3',7'</sup>,  $^3J_{\text{H}(3'),\text{H}(4')}$  9.2), 7.30 дд (1H, CH<sup>3</sup>,  $^3J_{\text{H}(3),\text{H}(4)}$  8.7), 7.33 – 7.43 уш. м (5H, CH), 7.62 (1H, CH<sup>4'</sup>,  $^3J_{\text{H}(3'),\text{H}(4')}$  9.2), 7.64 д (1H, CH<sup>8</sup>), 8.17 д (1H, CH<sup>8</sup>,  $^3J_{\text{H}(7),\text{H}(8)}$  8.8) (рис. П.19). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$  (CDCl<sub>3</sub>): 14.7 с (CH<sub>3</sub>), 37.8 д (CH<sub>2</sub>,  $^2J_{\text{PC}}$  24.3), 38.2 д (CH<sub>2</sub>,  $^2J_{\text{PC}}$  24.1), 111.7 д (C<sup>2</sup>H,  $^3J_{\text{PC}}$  16.0), 115.2 д (C<sup>1',5'</sup>H,  $^3J_{\text{PC}}$  11.1), 115.5 д (C<sup>1',8'</sup>H,  $^3J_{\text{PC}}$  10.3), 121.8 д (C<sup>6,3',7'</sup>H), 122.2 с (C<sup>4</sup>H), 124.1 с (C<sup>5</sup>H), 128.5 с (C<sup>3,4',8'</sup>H), 129.3 с (C<sup>9</sup>), 130.6 с (C<sup>9',10'</sup>), 131.3 с (C<sup>10</sup>), 149.2 д (C<sup>1</sup>O,  $^2J_{\text{PC}}$  11.9), 150.4 д (C<sup>2',6'</sup>O,  $^2J_{\text{PC}}$  12.1), 152.0 д (C<sup>7</sup>O,  $^2J_{\text{PC}}$  12.0). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 141.1. Найдено, %: P 11.58. C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>. Вычислено, %: P 11.86.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1(1,6),5(2,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан (66).** Выход 0.81 г (78%). T<sub>пл</sub> 111 – 113 °С. R<sub>f</sub> 0.61 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  (CDCl<sub>3</sub>): 1.09 т (12H, CH<sub>3</sub>,  $^3J_{\text{HH}}$  8.1), 3.32 м (8H, CH<sub>2</sub>,  $^3J_{\text{PH}}(1,2') = ^3J_{\text{PH}}(6,7')$  10.4), 7.06 д (1H, CH<sup>2</sup>,  $^3J_{\text{H}(2),\text{H}(3)}$  7.3), 7.17 д (2H, CH<sup>3',6'</sup>,  $^3J_{\text{H}(3'),\text{H}(4')}$  8.8), 7.23 д (1H, CH<sup>7</sup>,  $^3J_{\text{H}(7),\text{H}(8)}$  8.5), 7.31 дд (1H, CH<sup>3</sup>), 7.36 с (2H, CH<sup>1',8'</sup>), 7.41 с (1H, CH<sup>5</sup>), 7.43 д (1H, CH<sup>4</sup>), 7.70 д (2H, CH<sup>4',5'</sup>,  $^3J_{\text{H}(3'),\text{H}(4')}$  8.8), 8.15 д (1H, CH<sup>8</sup>,  $^3J_{\text{H}(7),\text{H}(8)}$  8.5). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 140.9. Найдено, %: C 64.13; H 6.22; N 5.40; P 11.48. *m/z* (MALDI) 522.2. C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 64.36; H 6.18; N 5.36; P 11.86. *M* 522.6.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1(1,5),5(1,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан (67).** Выход 0.74 г (71%). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.71 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.02 уш. т (12H,  $\text{CH}_3$ ), 3.33 уш. м (8H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  11.1), 7.15 – 7.80 уш. м (12H, Ar). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 14.1 с ( $\text{CH}_3$ ), 39.4 д ( $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  25.1), 110.3 д ( $\text{C}^8\text{H}$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  12.5), 112.9 д ( $\text{C}^2\text{H}$ ), 115.5 д ( $\text{C}^{2',6'}\text{H}$ ), 121.9 д ( $\text{C}^6\text{H}$ ), 122.4 с ( $\text{C}^4\text{H}$ ), 122.9 с ( $\text{C}^{9',10'}$ ), 124.1 с ( $\text{C}^5\text{H}$ ), 125.9 с ( $\text{C}^{4',8'}\text{H}$ ), 126.9 с ( $\text{C}^3\text{H}$ ), 129.1 с ( $\text{C}^9$ ), 132.3 с ( $\text{C}^{3',7'}\text{H}$ ), 135.4 с ( $\text{C}^{10}$ ), 148.4 д ( $\text{C}^{1',5'}\text{O}$ ), 149.2 д ( $\text{C}^1\text{O}$ ), 151.8 д ( $\text{C}^7\text{O}$ ). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 140.7. Найдено, %: P 11.55.  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2$ . Вычислено, %: P 11.86.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1(1,3),5(1,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан (68).** Выход 0.77 г (74%). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.69 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.02 уш. т (12H,  $\text{CH}_3$ ), 3.23 уш. м (8H,  $\text{CH}_2$ ), 7.17 – 7.67 уш. м (10H, CH), 7.90 уш. д (1H,  $\text{C}^8\text{H}$ ), 8.09 уш. д (1H,  $\text{C}^8\text{H}$ ). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 14.6 с ( $\text{CH}_3$ ), 37.9 д ( $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  22.1), 108.7 с ( $\text{C}^2\text{H}$ ), 109.9 д ( $\text{C}^{2,4'}\text{H}$ ), 113.6 д ( $\text{C}^8\text{H}$ ), 121.6 д ( $\text{C}^6\text{H}$ ), 122.1 д ( $\text{C}^{4,5'}\text{H}$ ), 124.0 с ( $\text{C}^{5,8'}\text{H}$ ), 126.8 с ( $\text{C}^{3,7'}\text{H}$ ), 128.1 с ( $\text{C}^6\text{H}$ ), 129.2 с ( $\text{C}^9$ ), 131.2 с ( $\text{C}^9$ ), 134.8 с ( $\text{C}^{10,10'}$ ), 149.1 д ( $\text{C}^1\text{O}$ ), 151.4 д ( $\text{C}^{7,1'3'}\text{O}$ ). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 140.2.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1(1,7),5(2,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан (69).** Выход 0.78 г (75%).  $T_{\text{пл}}$  76 – 78 °C.  $R_f$  0.74 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.04 уш. т (12H,  $\text{CH}_3$ ), 3.26 уш. м (8H,  $\text{CH}_2$ ), 7.15 – 7.91 уш. м (12H, Ar) (рис. П.17). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 14.7 с ( $\text{CH}_3$ ), 38.2 д ( $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  24.3), 110.1 д ( $\text{C}^2\text{H}$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  12.1), 110.3 д ( $\text{C}^{1',5'}\text{H}$ ), 113.4 д ( $\text{C}^8\text{H}$ ), 115.5 д ( $\text{C}^{3',7'}\text{H}$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  10.3), 121.8 д ( $\text{C}^6\text{H}$ ), 122.2 с ( $\text{C}^4\text{H}$ ), 124.1 с ( $\text{C}^5\text{H}$ ), 128.5 с ( $\text{C}^{4',8'}\text{H}$ ), 129.3 с ( $\text{C}^3\text{H}$ ), 129.4 с ( $\text{C}^9$ ), 130.6 с ( $\text{C}^{9',10'}$ ), 131.3 с ( $\text{C}^{10}$ ), 149.2 д ( $\text{C}^1\text{O}$ ), 150.5 д ( $\text{C}^{2',6'}\text{O}$ ), 151.6 д ( $\text{C}^7\text{O}$ ) (рис. П.18). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 140.9. Найдено, %: C 64.12; H 6.21; N 5.46; P 11.46.  $m/z$  (MALDI) 522.2.  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2$ . Вычислено, %: C 64.36; H 6.18; N 5.36; P 11.86.  $M$  522.6.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1(1,7),5(2,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан (70).** Выход 0.74 г (71%).  $T_{\text{пл}}$  74 – 75 °С.  $R_f$  0.76 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.02 уш. т (12H,  $\text{CH}_3$ ), 3.31 уш. м (8H,  $\text{CH}_2$ ), 7.40 – 8.11 уш. м (12H, CH). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 14.7 с ( $\text{CH}_3$ ), 38.2 д ( $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  24.7), 110.3 д ( $\text{C}^2\text{H}$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  12.1), 113.4 д ( $\text{C}^8\text{H}$ ), 114.5 д ( $\text{C}^{1',8'}\text{H}$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  12.1), 119.7 д ( $\text{C}^{3',6'}\text{H}$ ), 121.9 д ( $\text{C}^6\text{H}$ ), 122.3 с ( $\text{C}^4\text{H}$ ), 124.1 с ( $\text{C}^5\text{H}$ ), 126.4 с ( $\text{C}^3\text{H}$ ), 128.4 с ( $\text{C}^{4',5'}\text{H}$ ), 129.1 с ( $\text{C}^9$ ), 131.3 с ( $\text{C}^{10}$ ), 135.4 с ( $\text{C}^{9',10}$ ), 149.3 д ( $\text{C}^1\text{O}$ ), 151.6 д ( $\text{C}^7\text{O}$ ), 152.2 д ( $\text{C}^{2',7'}\text{O}$ ). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 140.8. Найдено, %: P 11.59.  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2$ . Вычислено, %: P 11.86.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1(1,5),5(2,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан (71).** Выход 0.74 г (71%).  $T_{\text{пл}}$  72 – 73 °С.  $R_f$  0.69 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.15 т (12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.2), 3.39 м (8H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  12.1), 7.21 д (2H,  $\text{CH}^{2,6}$ ), 7.25 д (2H,  $\text{CH}^{3',7'}$ ), 7.34 дд (2H,  $\text{CH}^{3,7}$ ,  $^3J_{\text{H(3),H(4)}}$  8.3), 7.46 с (2H,  $\text{CH}^{1',5'}$ ), 7.65 д (1H,  $\text{CH}^4$ ), 7.67 д (2H,  $\text{CH}^8$ ), 7.94 д (2H,  $\text{CH}^{4,8}$ ,  $^3J_{\text{H(3),H(4)}}$  8.3). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 141.2. Найдено, %: P 11.62.  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2$ . Вычислено, %: P 11.86.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1(1,5),5(2,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан (72).** Выход 0.76 г (73%). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.77 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.10 т (12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.5), 3.34 м (8H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  10.3), 7.15 д (2H,  $\text{CH}^{3',6'}$ ,  $^3J_{\text{H(3'),H(4')}}$  8.8), 7.18 д (2H,  $\text{CH}^{2,6}$ ), 7.34 дд (2H,  $\text{CH}^{3,7}$ ,  $^3J_{\text{H(3),H(4)}}$  8.3), 7.36 с (2H,  $\text{CH}^{1',8'}$ ), 7.69 д (2H,  $\text{CH}^{4',5'}$ ,  $^3J_{\text{H(3'),H(4')}}$  8.8), 7.90 д (2H,  $\text{CH}^{4,8}$ ,  $^3J_{\text{H(3),H(4)}}$  8.3). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 140.9. Найдено, %: C 64.10; H 6.22; N 5.48; P 11.55.  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2$ . Вычислено, %: C 64.36; H 6.18; N 5.36; P 11.86.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1(2,6),5(2,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан (73).** Выход 0.81 г (78%).  $T_{\text{пл}}$  112 – 114 °С.  $R_f$  0.59 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.08 т (12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.0), 3.29 м (8H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  10.5), 7.16 д

(2H, CH<sup>3',6'</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(3'),H(4')</sub> 8.9), 7.25 д (2H, CH<sup>3,7</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(3),H(4)</sub> 9.2), 7.36 с (2H, CH<sup>1',8'</sup>), 7.42 с (2H, CH<sup>1,5</sup>), 7.65 д (2H, CH<sup>4,8</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(3),H(4)</sub> 9.2), 7.70 д (2H, CH<sup>4',5'</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(3'),H(4')</sub> 8.9). ЯМР <sup>31</sup>P, δ<sub>P</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 141.2. Найдено, %: С 64.11; Н 6.20; N 5.51; P 11.66. C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 64.36; Н 6.18; N 5.36; P 11.86.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1(1,3),5(2,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан (74).** Выход 0.71 г (68%). T<sub>пл</sub> 125 – 127 °С. R<sub>f</sub> 0.59 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР <sup>1</sup>H, δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 1.08 уш. т (12H, CH<sub>3</sub>), 3.25 уш. м (8H, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> 7.2), 7.03 с (1H, CH<sup>2</sup>), 7.15 д (2H, CH<sup>3</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(3'),H(4')</sub> 10.5), 7.35 м (4H, CH<sup>6,7,1',8'</sup>), 7.65 м (3H, CH<sup>5,4',5'</sup>), 8.11 д (1H, CH<sup>8</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(7),H(8)</sub> 8.3). ЯМР <sup>31</sup>P, δ<sub>P</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 141.0.

### 5.6. Фосфорилирование 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтилметана и «неоднородные» нафтофосфациклофаны на его основе

**2-Дибутиламино-4,5;7,8-динафто-1,3,2-диоксафосфацин (76 г).** К раствору 1.247 г (3 ммоль) ГБТА (5 г) в 5 мл диоксана при комнатной температуре и постоянном перемешивании приливали раствор 0.30 г (1 ммоль) биснафтола (75) в 1 мл 1,4-диоксана. Через 2 ч диоксан отгоняли в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке, элюируя продукт системой гексан – диоксан, 10:1. Полученное вещество сушили в вакууме 1 ч (1 мм рт. ст., 60 °С). Выход 0.41 г (89%). R<sub>f</sub> 0.69 (гексан – диоксан, 5:1). ЯМР <sup>1</sup>H, δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 0.97 т (6H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.3), 1.40 м (4H, CH<sub>2</sub>), 1.62 м (4H, CH<sub>2</sub>), 3.19 м (4H, N-CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> 11.0), 4.58 дд (1H, Ar-CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 16.0), 5.11 д (1H, Ar-CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 16.0), 7.18 д (2H, CH<sup>3</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.7), 7.38 дд (2H, CH<sup>7</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.9; 7.8), 7.49 дд (2H, CH<sup>6</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.8), 7.68 д (2H, CH<sup>4</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.8), 7.80 д (2H, CH<sup>5</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.8), 8.22 д (2H, CH<sup>8</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.7). ЯМР <sup>13</sup>C, δ<sub>C</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 14.1 (CH<sub>3</sub>), 20.2 (CH<sub>2</sub>), 25.1 (Ar-CH<sub>2</sub>), 30.9 (CH<sub>2</sub>), 43.7 д (CH<sub>2</sub>-N, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 19.1), 121.9 д (C<sup>3</sup>H, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 5.8), 122.6 д (C<sup>1</sup>, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 3.8), 123.4 (C<sup>8</sup>H), 124.1 (C<sup>7</sup>H), 126.8 (C<sup>6</sup>H),

128.4 (C<sup>5</sup>H), 128.9 (C<sup>4</sup>H), 130.9 (C<sup>9</sup>), 133.0 (C<sup>10</sup>), 151.8 (C–O). ЯМР <sup>31</sup>P, δ<sub>P</sub> (диоксан): 140.1.

**2-Морфолино-4,5;7,8-динафто-1,3,2-диоксафосфацин (76 е).** К раствору 0.868 г (3 ммоль) ГМФ **5е** в 5 мл диоксана при комнатной температуре и постоянном перемешивании приливали раствор 0.30 г (1 ммоль) биснафтола **75** в 1 мл 1,4-диоксана. Через 2 ч диоксан отгоняли в вакууме, а реакционную массу заливали 4 мл ацетонитрила и оставляли на 12 ч. Выпавшие за это время кристаллические продукты (**76 е**) промывали гексаном и ацетонитрилом, а затем сушили в вакууме 1 ч (1 мм рт. ст., 60 °С). Выход 0.37 г (90%). Т<sub>пл</sub> 189 – 190 °С. R<sub>f</sub> 0.32 (гексан – диоксан, 5:1). ЯМР <sup>1</sup>H, δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 3.33 м (4H, N–CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> 7.8, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 4.6), 3.75 дд (4H, O–CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 4.6), 4.56 дд (1H, Ar–CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 16.1), 5.09 д (1H, Ar–CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 16.1), 7.18 д (2H, CH<sup>3</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.7), 7.39 дд (2H, CH<sup>7</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.0; 7.6), 7.50 дд (2H, CH<sup>6</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.0; 8.3), 7.69 д (2H, CH<sup>4</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.7), 7.81 д (2H, CH<sup>5</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.2), 8.21 д (2H, CH<sup>8</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.7). ЯМР <sup>13</sup>C, δ<sub>C</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 25.1 (Ar–CH<sub>2</sub>), 44.2 д (CH<sub>2</sub>–N, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 17.2), 68.1 (CH<sub>2</sub>–O), 121.9 д (C<sup>3</sup>H, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 5.7), 123.4 (C<sup>8</sup>H), 124.4 (C<sup>1</sup>), 126.9 (C<sup>7</sup>H), 128.6 (C<sup>6</sup>H), 128.9 (C<sup>4,5</sup>H), 131.1 (C<sup>9</sup>), 132.9 (C<sup>10</sup>), 151.1 д (C–O). ЯМР <sup>31</sup>P, δ<sub>P</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 134.3.

**2,2`-Диацетокси–1,1`-динафтилметан (77).** К 3 г (10 ммоль) биснафтола (**75**) приливали 20 мл уксусного ангидрида и кипятили смесь в течение 2 ч. Полученный раствор оставляли медленно охлаждаться. Через 1 сут выпавшие бесцветные кристаллы диацетата (**77**) отфильтровывали, промывали разбавленной уксусной кислотой, затем ледяной водой и сушили в вакууме 1 ч (1 мм рт. ст., 80 °С). Выход 3.6 г (95%). Т<sub>пл</sub> 210 – 212 °С. R<sub>f</sub> 0.85 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР <sup>1</sup>H, δ<sub>H</sub> (*d*-ДМСО): 2.49 с (6H, CH<sub>3</sub>), 4.69 с (2H, CH<sub>2(мост)</sub>), 7.21 д (2H, CH, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.9), 7.45 – 7.50 м (4H, CH), 7.84 д (2H, CH, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.9), 7.95 дд (2H, CH, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 9.2, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> 2.4), 8.18 дд (2H, CH, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 9.2, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> 3.4).

**Фосфорилирование 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтилметана (75) диамидоэффирами фосфористой кислоты (26 б,г, 78) (общая методика).** К раствору диамидофосфита (26 б,г, 78), растворенному в 4 мл ацетонитрила или 1,4-диоксана, при комнатной температуре и постоянном перемешивании приливали раствор 0.30 г (1 ммоль) биснафтола 75, растворенного в 4 мл ацетонитрила или 1,4-диоксана соответственно. Мольные соотношения диамидофосфит (26 б,г, 78) : биснафтол 75 могут составлять 1 : 1; 1 : 2; 1 : 3. Через 2 недели в реакционную массу вводили серу, в количестве, соответствующем числу моль исходного диамидофосфита (26 б,г, 78). По истечении 2 сут растворитель отгоняли, остаток растворяли в минимальном количестве бензола и хроматографировали на колонке, элюируя продукты системой гексан – диоксан, 10:1. Полученные продукты сушили в вакууме 2 ч (1 мм рт. ст., 70 °С).

**2-Тион-2-дибутиламидо-4,5;7,8-динафто-1,3,2-диоксафосфацин (81 г).** Выход 0.087 г (20%).  $T_{пл}$  142 – 143 °С.  $R_f$  0.73 (гексан – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  ( $CDCl_3$ ): 0.98 т (3H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  7.3), 1.50 м (2H,  $CH_2$ ), 1.80 м (2H,  $CH_2$ ,  $^3J_{HH}$  6.4; 7.8), 4.36 м (2H,  $O-CH_2$ ,  $^3J_{PH}$  12.8), 4.76 д (1H,  $Ar-CH_2$ ,  $^2J_{HH}$  16.0), 5.18 д (1H,  $Ar-CH_2$ ,  $^2J_{HH}$  16.0), 7.22 д (2H,  $CH^3$ ,  $^3J_{HH}$  8.9,  $^4J_{PH}$  1.4), 7.47 дд (2H,  $CH^7$ ,  $^3J_{HH}$  7.3), 7.57 дд (2H,  $CH^6$ ,  $^3J_{HH}$  7.8), 7.77 д (2H,  $CH^4$ ,  $^3J_{HH}$  8.8), 7.86 д (2H,  $CH^5$ ,  $^3J_{HH}$  8.2), 8.28 д (2H,  $CH^8$ ,  $^3J_{HH}$  8.3) (рис. П.20). ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta_C$  ( $CDCl_3$ ): 13.8 ( $CH_3$ ), 24.4 ( $Ar-CH_2$ ), 32.2 ( $CH_2$ ), 69.5 ( $CH_2-O$ ), 120.9 ( $C^3H$ ), 123.6 ( $C^8H$ ), 124.6 д ( $C^1$ ), 125.5 ( $C^7H$ ), 127.4 ( $C^6H$ ), 129.1 ( $C^{4,5}H$ ), 132.1 ( $C^9$ ), 132.8 ( $C^{10}$ ), 148.9 д ( $C-O$ ). ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta_P$  (1,4-диоксан): 59.5.

**2-Тион-2-О-бутил-4,5;7,8-динафто-1,3,2-диоксафосфацин (82 а).** Выход 0.087 г (20%).  $T_{пл}$  142 – 143 °С.  $R_f$  0.61 (гексан – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  ( $CDCl_3$ ): 0.98 т (3H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  7.3), 1.50 м (2H,  $CH_2$ ), 1.80 м (2H,  $CH_2$ ,  $^3J_{HH}$  6.4; 7.8), 4.36 м (2H,  $O-CH_2$ ,  $^3J_{PH}$  12.8), 4.76 д (1H,  $Ar-CH_2$ ,  $^2J_{HH}$  16.0), 5.18 д (1H,  $Ar-CH_2$ ,  $^2J_{HH}$  16.0), 7.22 д (2H,  $CH^3$ ,  $^3J_{HH}$

8.9,  $^4J_{PH}$  1.4), 7.47 дд (2H, CH<sup>7</sup>,  $^3J_{HH}$  7.3), 7.57 дд (2H, CH<sup>6</sup>,  $^3J_{HH}$  7.8), 7.77 д (2H, CH<sup>4</sup>,  $^3J_{HH}$  8.8), 7.86 д (2H, CH<sup>5</sup>,  $^3J_{HH}$  8.2), 8.28 д (2H, CH<sup>8</sup>,  $^3J_{HH}$  8.3) (рис. П.21). ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta_C$  (CDCl<sub>3</sub>): 13.8 (CH<sub>3</sub>), 24.4 (Ar-CH<sub>2</sub>), 32.2 (CH<sub>2</sub>), 69.5 (CH<sub>2</sub>-O), 120.9 (C<sup>3</sup>H), 123.6 (C<sup>8</sup>H), 124.6 д (C<sup>1</sup>), 125.5 (C<sup>7</sup>H), 127.4 (C<sup>6</sup>H), 129.1 (C<sup>4,5</sup>H), 132.1 (C<sup>9</sup>), 132.8 (C<sup>10</sup>), 148.9 д (C-O). ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta_P$  (1,4-диоксан): 59.5.

**2-Тион-2-О-фенил-4,5;7,8-динафто-1,3,2-диоксафосфацин (82 б).** Выход 0.068 г (15%).  $T_{пл}$  158 – 159 °C.  $R_f$  0.51 (гексан – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  (CDCl<sub>3</sub>): 4.80 д (1H, Ar-CH<sub>2</sub>,  $^2J_{HH}$  16.0), 5.24 д (1H, Ar-CH<sub>2</sub>,  $^2J_{HH}$  16.0), 7.20 д (2H, CH<sup>3</sup>,  $^3J_{HH}$  8.8), 7.27 д (2H, Ph), 7.36 – 7.44 м (3H, Ph), 7.49 дд (2H, CH<sup>7</sup>,  $^3J_{HH}$  7.3; 7.8), 7.58 дд (2H, CH<sup>6</sup>,  $^3J_{HH}$  7.3; 7.8), 7.75 д (2H, CH<sup>4</sup>,  $^3J_{HH}$  9.0), 7.86 д (2H, CH<sup>5</sup>,  $^3J_{HH}$  8.3), 8.29 д (2H, CH<sup>8</sup>,  $^3J_{HH}$  8.7) (рис. П.22). ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta_C$  (CDCl<sub>3</sub>): 24.4 (Ar-CH<sub>2</sub>), 120.8 (C<sup>3</sup>H), 121.2 (Ph<sup>o</sup>), 123.6 (C<sup>8</sup>H), 124.5 д (C<sup>1</sup>,  $^3J_{PC}$  7.7), 125.6 (C<sup>7</sup>H), 125.9 (Ph<sup>p</sup>), 127.5 (C<sup>6</sup>H), 129.2 (C<sup>4,5</sup>H), 129.9 (Ph<sup>m</sup>), 133.2 (C<sup>9</sup>), 132.8 (C<sup>10</sup>), 150.1 д (C-O), 153.2 д (Ph-O). ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta_P$  (диоксан): 53.5. Найдено:  $m/z$  (MALDI) 455.48 [ $M + H$ ]<sup>+</sup>. C<sub>27</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>PS. Вычислено:  $M$  454.5.

**2,2'-Бис(диэтиламинофенилтионфосфатокси)-1,1'-динафтилметан (83 б).** Выход 0.06 г (8%).  $T_{пл}$  157 – 158 °C.  $R_f$  0.63 (гексан – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  (CDCl<sub>3</sub>): 1.17 т (6H, CH<sub>3</sub>,  $^3J_{HH}$  7.3), 1.32 т (6H, CH<sub>3</sub>,  $^3J_{HH}$  7.0), 3.46 м (8H, CH<sub>2</sub>,  $^3J_{PH}$  14.3), 5.00 д (1H, Ar-CH<sub>2</sub>,  $^2J_{HH}$  15.7), 5.14 д (1H, Ar-CH<sub>2</sub>,  $^2J_{HH}$  15.7), 7.19 д (4H, Ph), 7.24 д (2H, CH<sup>3</sup>), 7.32 т (4H, Ph,  $^3J_{HH}$  8.0), 7.36 м (2H, Ph), 7.49 дд (2H, CH<sup>7</sup>,  $^3J_{HH}$  8.0), 7.56 дд (2H, CH<sup>6</sup>,  $^3J_{HH}$  8.0,  $^4J_{HH}$  1.1), 7.74 д (2H, CH<sup>4</sup>,  $^3J_{HH}$  8.8), 7.86 д (2H, CH<sup>5</sup>,  $^3J_{HH}$  7.7), 8.35 д (2H, CH<sup>8</sup>,  $^3J_{HH}$  8.8). ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta_P$  (CH<sub>3</sub>CN): 66.8. Найдено, %: P 8.18. C<sub>41</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: P 8.21.

**«Неоднородные» нафтофосфациклофаны на основе 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтилметана (84 – 87) (общая методика).** К 0.494 г (2 ммоль) ГЭТА добавляли

при комнатной температуре и постоянном перемешивании 1 ммоль диола (**2**, **4**, **34**, **51**), растворенного в 4 мл ацетонитрила. Через 15 мин (в случае производного **7**), 20 мин (для производного **9**), 1.5 ч (для производного **39**) и 40 мин (для производного **54**) растворитель быстро отгоняли в вакууме и к образовавшемуся маслообразному продукту (**7**, **9**, **39**, **54**) приливали раствор 0.30 г (1 ммоль) биснафтола **75** в 5 мл диоксана. Через 2 сут растворитель отгоняли, реакционную массу разбавляли ацетонитрилом и охлаждали. Затем растворитель быстро декантировали с маслообразного осадка, который потом сушили в вакууме 2 ч (1 мм рт. ст., 70 °С).

**5,9-Бис(диэтиламина)-1,3(1,2)-динафталина-7-бензола-4,6,8,10-тетраокса-5,9-дифосфациклодекафан (84)**. Выход 0.14 г (25%). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.80 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.19 т (6H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.0), 1.25 т (6H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.0), 3.31 м (8H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  11.0), 4.55 д (1H,  $\text{Ar}-\underline{\text{CH}_2}$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  16.2), 5.26 д (1H,  $\text{Ar}-\underline{\text{CH}_2}$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  16.2), 6.38 дд (2H,  $\text{CH}_{(\text{рез})}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.9,  $^4J_{\text{HH}}$  2.3), 6.79 с (1H,  $\text{CH}_{(\text{рез})}$ ), 6.95 м (1H,  $\text{CH}_{(\text{рез})}$ ), 7.23 д (2H,  $\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.9), 7.41 м (2H,  $\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.6,  $^3J_{\text{HH}}$  7.5,  $^4J_{\text{HH}}$  1.2), 7.53 т (2H,  $\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8,  $^3J_{\text{HH}}$  7.2,  $^4J_{\text{HH}}$  1.2), 7.80 д (2H,  $\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.9), 7.88 д (2H,  $\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.6), 8.36 д (2H,  $\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.2). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (1,4-диоксан): 140.8.

**5,9-Бис(диэтиламина)-1,3(1,2),7(2,7)-тринафталина-4,6,8,10-тетраокса-5,9-дифосфациклодекафан (85)**. Выход 0.27 г (52%). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.77 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.25 т (12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.9), 3.31 м (8H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  11.0), 4.55 д (1H,  $\text{Ar}-\underline{\text{CH}_2}$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  16.1), 5.25 д (1H,  $\text{Ar}-\underline{\text{CH}_2}$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  16.1), 7.17 д (2H,  $\text{CH}$ ), 7.22 д (2H,  $\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  9.1), 7.41 м (2H,  $\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.2; 6.9), 7.45 с (2H,  $\text{CH}$ ), 7.52 м (2H,  $\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.9,  $^4J_{\text{HH}}$  1.5), 7.64 д (2H,  $\text{CH}$ ), 7.79 д (2H,  $\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.4), 7.88 д (2H,  $\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.0), 8.36 дд (2H,  $\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.4,  $^4J_{\text{HH}}$  1.5). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (1,4-диоксан): 141.3.

### 5.7. Фосфорсодержащие производные [4-(гидроксиметил)фенил]метанола

**1,4-Бис(диамидотионфосфатокси)ксилол (88 а,б,д).** К 2 ммоль триамидофосфита (**5 а,б,д**) при комнатной температуре и постоянном перемешивании приливали раствор 0.138 г (1 ммоль) [4-(гидроксиметил)фенил]метанола (**37**) в 7 мл диоксана. Через определенное время (см. Таблицу 2.1.) к раствору добавляли 0.032 г (1 ммоль) серы и выдерживали еще 4 сут. Затем раствор фильтровали, растворитель удаляли в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке, элюируя продукты системой гексан – диоксан, 10:1. Полученные вещества сушили в вакууме 1 ч (1 мм рт. ст., 70 °С).

**1,4-Бис(тетраметилдиамидотионфосфатокси)ксилол (88 а).** Выход 0.088 г (20%).  $T_{\text{пл}}$  140 – 142 °С.  $R_f$  0.49 (гексан – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.58 д (24H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  12.1), 5.00 д (4H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  8.3), 7.36 с (4H, Ar). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (диоксан): 81.7. Найдено, %: С 43.55; Н 7.40; N 12.59; P 14.28.  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2$  · Вычислено, %: С 43.82; Н 7.36; N, 12.78; P 14.13.

**1,4-Бис(тетраэтилдиамидотионфосфатокси)ксилол (88 б).** Выход 0.40 г (73%).  $T_{\text{пл}}$  132 – 133 °С.  $R_f$  0.65 (гексан – диоксан; 5:1), 0.68 (хлороформ). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.07 т (24H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.6), 3.11 м (16H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  4.7), 4.96 д (4H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  8.2), 7.34 с (4H, Ar). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (диоксан): 79.4. Найдено:  $m/z$  550.72.  $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2$  Вычислено:  $M$  550.74.

**1,4-Бис(дипиперидиламидотионфосфатокси)ксилол (88 д).** Выход 0.19 г (32%). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.60 (гексан – диоксан, 3:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.55 т (24H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.1), 3.07 м (16H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  4.7), 4.98 д (4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  9.2), 7.37 с (4H, Ar). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (1,4-диоксан): 76.8. Найдено:  $m/z$  (MALDI) 600.11  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .  $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2$ . Вычислено:  $M$  598.78.

**Бис(4-гидроксиметилбензил)диметиламидотионфосфат (90 а).** К раствору 0.247 г (1.5 ммоль) ГМТА (**5 а**) в 5 мл сухого бензола при комнатной температуре и перемешивании добавляли раствор 0.345 г (2 ммоль) диола (**37**) в 10 мл сухого ацетонитрила. Через 3 сут к полученному раствору добавляли 0.032 г (1 ммоль) серы и оставляли еще на 2 сут. Затем растворитель удаляли в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке, элюируя продукт этилацетатом. Полученное вещество сушили в вакууме 2 ч (1 мм рт. ст., 70 °С). Выход 0.072 г (20%). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.38 (бензол – диоксан, 5:1), 0.75 (этилацетат). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  (*d*-DMSO): 2.69 д (6H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  11.9), 3.34 с уш (2H, OH), 4.63 с (4H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 4.98 д (4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  9.2), 7.37 с (8H, Ar). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (диоксан): 77.4.

**Бис(4-гидроксиметилбензил)фенилтионфосфат (94).** К смеси 0.276 г (2 ммоль) диола (**37**) и 0.253 г (2.5 ммоль, 0.34 мл) триэтиламина в 15 мл сухого диоксана при температуре 5 – 7 °С и перемешивании медленно добавляли 0.195 г (1 ммоль) дихлорфенилфосфита в 10 мл 1,4-диоксана. После прибавления всего хлорангидрида охлаждение снимали и реакционную массу выдерживали 3 ч при комнатной температуре. Затем отфильтровывали гидрохлорид триэтиламина, растворитель полностью удаляли в вакууме, остаток растворяли в минимальном количестве метиленхлорида, фильтровали, разбавляли метиленхлоридом и добавляли 0.032 г (1 ммоль) серы. Реакционную массу оставляли на 3 сут при комнатной температуре. Затем растворитель упаривали, а остаток хроматографировали на колонке, элюируя продукт системой бензол – диоксан, 10:1. Полученное вещество сушили в вакууме 2 ч (70 °С, 1 мм рт. ст.). Выход 0.086 г (20%).  $T_{\text{пл}}$  121 – 123 °С.  $R_f$  0.95 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  (*d*-DMSO): 4.64 д (4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  14.0), 4.67 с (4H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 5.23 с уш (2H, OH), 7.27 – 7.42 м (13H, Ar).

ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (диоксан): 63.8. Найдено, %: С 61.31; Н 5.40; Р 7.23.  
 $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{PS}$ . Вычислено, %: С 61.39; Н 5.39; Р 7.20.

**1,3-Бис(4-гидроксиметилбензилдиэтиламидотионфосфитокси)бензол (98).** К раствору 0.494 г (2 ммоль) ГЭТА (**5 б**) в 10 мл ацетонитрила при комнатной температуре добавляли раствор 0.11 г (1 ммоль) резорцина (**34**) в 6 мл ацетонитрила и интенсивно перемешивали 1 ч. Затем в реакционную массу вводили раствор 0.345 г (2.5 ммоль) диола (**37**) в 10 мл ацетонитрила, выдерживали 5 сут при комнатной температуре и затем добавляли 0.064 г (2 ммоль) серы. Еще через 2 сут растворитель отгоняли в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке, элюируя продукт системой бензол : диоксан, 7:1. Полученное вещество сушили в вакууме 2 ч (70 °С, 1 мм рт. ст.). Выход 0.052 г (8%). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.67 (бензол – диоксан, 5:1), 0.89 (этилацетат). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  (*d*-DMSO): 1.10 т (12Н,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.9), 3.35 м (8Н,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  14.3), 4.19 с уш (2Н, ОН), 4.63 с (4Н,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 5.07 дд (4Н,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  8.8; 8.4), 7.06 д (2Н, СН,  $^3J_{\text{HH}}$  8.4), 7.32 с (1Н, СН), 7.37 т (1Н, СН,  $^3J_{\text{PH}}$  8.4), 7.39 с (8Н,  $\text{CH}_{\text{Bzl}}$ ). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): 72.5.

## **5.8. Аминометилированные гидроксинафталины и их фосфорсодержащие производные**

### **5.8.1. Синтез аминометилированных гидроксинафталинов**

**Моноаминометилирование 2,6- и 2,7-дигидроксинафталинов вторичными аминами (общая методика).** К 1 ммоль вторичного амина (дибутиламин, пиперидин, морфолин), растворенного в 2 мл метанола, добавляли рассчитанное (на 1 ммоль формальдегида) количество 32%-го формалина и перемешивали 20 мин при комнатной температуре. Затем в реакционную массу вводили 1 ммоль 2,6- (**1**) или 2,7- (**2**) дигидроксинафталина, растворенного в 3 мл метанола. Через 1 сут в случае (**99**, **102**) метанол

отгоняли в вакууме, остаток растворяли в минимальном количестве ацетона или метилхлорида, высаживали метанолом и отфильтровывали. В случае (**100**, **101**, **103**, **104**) выпавший осадок отфильтровывали и промывали метанолом. Полученные вещества сушили в вакууме (1 ч, 60 °С, 1 мм рт. ст.).

**1-Пиперидинометил-2,6-дигидроксинафталин (100)**. Выход 0.22 г (86%).  $T_{пл}$  192 – 193 °С.  $R_f$  0.42 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  ( $d$ -DMSO,  $t = 80^\circ C$ ): 1.40 д (2H,  $CH_2$ ), 1.56 м (4H,  $CH_2$ ), 2.49 т (4H,  $CH_2-N$ ), 3.86 с (2H,  $Ar-CH_2$ ), 6.69 д (1H,  $CH^3$ ,  $^3J_{HH}$  8.8), 7.08 м (2H,  $CH^{5,7}$ ), 7.46 д (1H,  $CH^4$ ,  $^3J_{HH}$  8.8), 7.88 д (1H,  $CH^8$ ,  $^3J_{HH}$  9.1), 9.18 уш. с (2H, OH). ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta_C$  ( $d$ -DMSO): 24.2 ( $CH_2$ ), 25.0 ( $CH_2$ ), 54.0 ( $CH_2-N$ ), 56.2 ( $Ar-CH_2$ ), 110.7 ( $C^6H$ ), 113.8 ( $C^1$ ), 118.5 ( $C^3H$ ), 119.5 ( $C^7H$ ), 124.3 ( $C^8H$ ), 124.5 ( $C^4H$ ), 128.5 ( $C^{10}$ ), 130.1 ( $C^9$ ), 153.2 ( $C^2O$ ), 153.5 ( $C^7O$ ).

**1-Морфолинометил-2,6-дигидроксинафталин (101)**. Выход 0.21 г (80%).  $T_{пл}$  196 – 198 °С.  $R_f$  0.36 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  ( $d$ -DMSO,  $t = 80^\circ C$ ): 2.49 т (4H,  $CH_2-N$ ,  $^3J_{HH}$  4.6), 3.56 т (4H,  $CH_2-O$ ,  $^3J_{HH}$  4.6), 3.94 с (2H,  $Ar-CH_2$ ), 6.94 д (1H,  $CH^3$ ,  $^3J_{HH}$  9.2), 7.00 м (2H,  $CH^{5,7}$ ), 7.42 д (1H,  $CH^4$ ,  $^3J_{HH}$  8.7), 7.80 д (1H,  $CH^8$ ,  $^3J_{HH}$  10.0), 9.08 уш. с (2H, OH). ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta_C$  ( $d$ -DMSO): 53.7 ( $CH_2-N$ ), 54.7 ( $Ar-CH_2$ ), 66.9 ( $CH_2-O$ ), 109.9 ( $C^6H$ ), 113.2 ( $C^1$ ), 118.7 ( $C^3H$ ), 119.7 ( $C^7H$ ), 124.3 ( $C^8H$ ), 124.5 ( $C^4H$ ), 128.3 ( $C^{10}$ ), 130.2 ( $C^9$ ), 153.0 ( $C^2O$ ), 153.2 ( $C^7O$ ). Найдено:  $m/z$  (MALDI) 260.48 [ $M + H$ ] $^+$ .  $C_{15}H_{17}NO_3$ . Вычислено:  $M$  259.33.

**1-Дибутиламинометил-2,7-дигидроксинафталин (102)**. Выход 0.21 г (70%).  $T_{пл}$  179 – 181 °С.  $R_f$  0.76 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  ( $CDCl_3$ ): 0.88 т (6H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  7.4), 1.31 м (4H,  $CH_2$ ), 1.52 м (4H,  $CH_2$ ), 2.52 м (4H,  $CH_2-N$ ), 4.00 с (2H,  $Ar-CH_2$ ), 6.83 дд (1H,  $CH^6$ ,  $^3J_{HH}$  8.7,  $^4J_{HH}$  2.3), 6.86 д (1H,  $CH^3$ ,  $^3J_{HH}$  8.8), 7.04 д (1H,  $CH^8$ ,  $^4J_{HH}$  2.3), 7.53 д (1H,  $CH^4$ ,  $^3J_{HH}$  8.7), 7.58 д (1H,  $CH^5$ ,  $^3J_{HH}$  8.8), 9.04 уш. с (2H, OH) (рис. П.23).

ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 20.6 ( $\text{CH}_2$ ), 31.8 ( $\text{CH}_2$ ), 53.7 ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 53.9 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 103.8 ( $\text{C}^8\text{H}$ ), 109.9 ( $\text{C}^1$ ), 114.5 ( $\text{C}^6\text{H}$ ), 116.4 ( $\text{C}^3\text{H}$ ), 123.3 ( $\text{C}^9$ ), 128.8 ( $\text{C}^4\text{H}$ ), 130.5 ( $\text{C}^5\text{H}$ ), 134.3 ( $\text{C}^{10}$ ), 155.6 ( $\text{C}^2\text{O}$ ), 157.4 ( $\text{C}^7\text{O}$ ). Найдено, %: С 75.78; Н 9.09; N 4.60.  $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{NO}_2$ . Вычислено, %: С 75.71; Н 9.03; N 4.65.

**1-Пиперидинометил-2,7-дигидроксинафталин (103).** Выход 0.18 г (82%).  $T_{\text{пл}}$  168 – 170 °С.  $R_f$  0.40 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $d\text{-DMSO}$ ,  $t = 80^\circ\text{C}$ ): 1.42 д (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  5.0), 1.52 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.46 т (4H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  5.0), 3.85 с (2H,  $\text{Ar-CH}_2$ ), 6.72 д (1H,  $\text{CH}^3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.8), 6.77 дд (1H,  $\text{CH}^6$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  9.0,  $^4J_{\text{HH}}$  2.3), 7.05 д (1H,  $\text{CH}^8$ ,  $^4J_{\text{HH}}$  2.3), 7.49 д (1H,  $\text{CH}^4$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.7), 7.55 д (1H,  $\text{CH}^5$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  9.0), 9.00 уш. с (2H, OH). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$  ( $d\text{-DMSO}$ ): 24.2 ( $\text{CH}_2$ ), 25.0 ( $\text{CH}_2$ ), 54.0 ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 56.2 ( $\text{Ar-CH}_2$ ), 104.4 ( $\text{C}^8\text{H}$ ), 111.6 ( $\text{C}^1$ ), 115.0 ( $\text{C}^6\text{H}$ ), 115.8 ( $\text{C}^3\text{H}$ ), 123.1 ( $\text{C}^9$ ), 128.9 ( $\text{C}^4\text{H}$ ), 130.5 ( $\text{C}^5\text{H}$ ), 135.1 ( $\text{C}^{10}$ ), 156.3 ( $\text{C}^2\text{O}$ ), 156.5 ( $\text{C}^7\text{O}$ ). ИК,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3285, 3249 (N-H), 2830, 1621, 1592, 1462, 1446, 1290, 1240, 1205, 999, 920, 871, 841, 766. Найдено:  $m/z$  (MALDI) 258.36 [ $M + \text{H}$ ] $^+$ .  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ . Вычислено:  $M$  257.32.

**1-Морфолинометил-2,7-дигидроксинафталин (104).** Выход 0.23 г (87%).  $T_{\text{пл}}$  173 – 175 °С.  $R_f$  0.36 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $d\text{-DMSO}$ ,  $t = 80^\circ\text{C}$ ): 2.51 т (4H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  4.6), 3.58 т (4H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  4.6), 3.88 с (2H,  $\text{Ar-CH}_2$ ), 6.78 д (1H,  $\text{CH}^3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.7), 6.81 дд (1H,  $\text{CH}^6$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.8,  $^4J_{\text{HH}}$  2.3), 7.17 д (1H,  $\text{CH}^8$ ,  $^4J_{\text{HH}}$  2.3), 7.50 д (1H,  $\text{CH}^4$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.7), 7.54 д (1H,  $\text{CH}^5$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  9.0), 9.08 уш. с (2H, OH). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$  ( $d\text{-DMSO}$ ): 53.5 ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 54.5 ( $\text{Ar-CH}_2$ ), 66.7 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 105.2 ( $\text{C}^8\text{H}$ ), 111.4 ( $\text{C}^1$ ), 115.2 ( $\text{C}^6\text{H}$ ), 115.4 ( $\text{C}^3\text{H}$ ), 123.3 ( $\text{C}^9$ ), 129.2 ( $\text{C}^4\text{H}$ ), 130.3 ( $\text{C}^5\text{H}$ ), 135.7 ( $\text{C}^{10}$ ), 155.6 ( $\text{C}^2\text{O}$ ), 156.2 ( $\text{C}^7\text{O}$ ). ИК,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3287, 3254 (N-H), 2824, 1620, 1536, 1469, 1446, 1297, 1229, 1216, 1107 (O-CH<sub>2</sub>), 997, 912, 858, 839, 833, 795 (рис. П.24).

**Бисаминометилирование 2,6-, 2,7- и 1,3-дигидроксинафталинов вторичными аминами (общая методика).** К 2 ммоль вторичного амина (дибутиламин, пиперидин, морфолин), растворенного в 4 мл метанола, добавляли рассчитанное (на 2 ммоль формальдегида) количество 32%-го формалина и перемешивали 20 мин при комнатной температуре. Затем в реакционную массу вводили 1 ммоль 2,6- (**1**), 2,7- (**2**) или 1,3- (**4**) дигидроксинафталина, растворенного в 3 мл метанола. Через 1 сут в случаях (**105**, **108**, **111**) растворитель упаривали, остаток растворяли в минимальном количестве метилхлорида и высаживали гексаном. Процедуру повторяли два раза. В случаях (**106**, **107**, **109**, **110**, **112**, **113**) выпавший осадок отфильтровывали и промывали метанолом. Полученные вещества сушили в вакууме (1 ч, 60 °С, 1 мм рт. ст.).

**1,5-Бис(дибутиламинометил)нафталин-2,6-диол (105).** Выход 0.37 г (83%). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  (*d*-DMSO): 0.83 т (12H, CH<sub>3</sub>,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8), 1.25 м (8H, CH<sub>2</sub>), 1.49 м (8H, CH<sub>2</sub>), 2.53 м (8H, CH<sub>2</sub>-N), 3.99 с (4H, Ar-CH<sub>2</sub>), 6.65 д (2H, CH<sup>3,7</sup>,  $^3J_{\text{HH}}$  9.2), 7.14 д (2H, CH<sup>4,8</sup>,  $^3J_{\text{HH}}$  9.2), 9.31 уш. с (2H, OH). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$  (*d*-DMSO): 14.3 (CH<sub>3</sub>), 20.5 (CH<sub>2</sub>), 28.5 (CH<sub>2</sub>), 52.2 (CH<sub>2</sub>-Ar), 53.3 (CH<sub>2</sub>-N), 113.0 (C<sup>1,5</sup>), 118.4 (C<sup>3,7</sup>H), 128.4 (C<sup>4,8</sup>H), 128.9 (C<sup>9,10</sup>), 153.6 (C-O).

**1,5-Бис(морфолинометил)нафталин-2,6-диол (107).** Выход 0.33 г (93%).  $T_{\text{разл}} > 250$  °С. ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  (*d*-DMSO): 3.39 д (8H, CH<sub>2</sub>-N,  $^3J_{\text{HH}}$  4.4), 3.99 д (8H, CH<sub>2</sub>-O,  $^3J_{\text{HH}}$  4.4), 4.56 с (4H, CH<sub>2</sub>-Ar), 6.68 д (2H, CH<sup>3,7</sup>,  $^3J_{\text{HH}}$  9.2), 7.05 д (2H, CH<sup>4,8</sup>,  $^3J_{\text{HH}}$  9.2), 9.01 уш. с (2H, OH). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$  (*d*-DMSO): 57.3 (CH<sub>2</sub>-N), 58.0 (CH<sub>2</sub>-O), 60.1 (CH<sub>2</sub>-C), 112.8 (C<sup>1,5</sup>), 119.0 (C<sup>3,7</sup>H), 128.8 (C<sup>4,8</sup>H), 130.2 (C<sup>9,10</sup>), 153.6 (C-O). Найдено, %: С 66.95; Н 7.34; N 7.80. C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 67.02; Н 7.31; N 7.82.

**1,8-Бис(пиперидинометил)нафталин-2,7-диол (109).** Выход 0.32 г (90%).  $T_{\text{разл}} > 240$  °С. ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  (*d*-DMSO): 1.61 д (4H, CH<sub>2</sub>,  $^3J_{\text{HH}}$  5.0), 1.78 м (8H, CH<sub>2</sub>), 3.29 т (8H,

$\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  5.0; 5.6), 3.32 уш. с (2H, OH), 3.87 с (4H,  $\underline{\text{CH}_2\text{-Ar}}$ ), 6.68 д (2H,  $\text{CH}^{3,6}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.7), 7.35 д (2H,  $\text{CH}^{4,5}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.7).

**1,8-Бис(морфолинометил)нафталин-2,7-диол (110).** Выход 0.34 г (94%).  $T_{\text{разл}} > 240$  °С. ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  (*d*-DMSO,  $t = 80$  °С): 3.41 д (8H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  4.2), 3.92 д (8H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  4.2), 4.81 с (4H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 6.64 д (2H,  $\text{CH}^{3,6}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  9.2), 7.28 д (2H,  $\text{CH}^{4,5}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  9.2), 9.00 уш. с (2H, OH). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$  (*d*-DMSO): 57.9 ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 58.5 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 60.7 ( $\underline{\text{CH}_2\text{-Ar}}$ ), 100.7 ( $\text{C}^{1,8}$ ), 116.6 ( $\text{C}^{3,6}\text{H}$ ), 128.8 ( $\text{C}^{4,5}\text{H}$ ), 128.9 ( $\text{C}^9$ ), 130.5 ( $\text{C}^{10}$ ), 159.8 ( $\text{C}^{2,7}\text{O}$ ). ИК,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3288 (N-H), 3250, 3055 (Ar), 2876 (Ar), 2824 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 1620 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$ ), 1592, 1470 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$ ), 1460, 1450 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$ ), 1384 (O-H), 1359, 1297, 1229, 1217 (C-O), 1196 (N-C), 1108 (C-O), 1063 (C-H), 999, 913, 839 (C-H), 759 ( $\text{CH}_2$ ), 726, 700 (C-C), 634. Найдено:  $m/z$  (MALDI) 358.50.  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено:  $M$  358.90.

**2,4-Бис(дибутиламинометилметил)нафталин-1,3-диол (111).** Выход 0.38 г (87%). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.94 т (12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.29 м (8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.69 м (8H,  $\text{CH}_2$ ), 2.64 м (8H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 4.18 с (4H,  $\text{Ar-CH}_2$ ), 7.51 дд (1H,  $\text{CH}^7$ ), 7.63 дд (1H,  $\text{CH}^6$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.6), 7.96 д (1H,  $\text{CH}^5$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.7), 8.02 д (1H,  $\text{CH}^8$ ), 9.11 уш. с (2H, OH).

**2,4-Бис(пиперидинометил)нафталин-1,3-диол (112).** Выход 0.33 г (92%).  $T_{\text{пл}} > 240$  °С. ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  (*d*-DMSO): 1.46 д (4H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  5.1), 1.56 м (8H,  $\text{CH}_2$ ), 2.52 т (8H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  5.1; 5.5), 3.80 с (2H,  $\underline{\text{CH}_2\text{-C}^2}$ ), 3.96 с (2H,  $\underline{\text{CH}_2\text{-C}^4}$ ), 4.06 уш. с (2H, OH), 7.13 дд (1H,  $\text{CH}^7$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.4; 7.8), 7.31 дд (1H,  $\text{CH}^6$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.4; 8.6), 7.69 д (1H,  $\text{CH}^5$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.7), 7.99 д (1H,  $\text{CH}^8$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8) (рис. П.25). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$  (*d*-DMSO): 24.2 ( $\text{CH}_2$ ), 25.0 ( $\text{CH}_2$ ), 54.0 ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 55.4 ( $\underline{\text{CH}_2\text{-C}^2}$ ), 56.5 ( $\underline{\text{CH}_2\text{-C}^4}$ ), 102.1 ( $\text{C}^2$ ), 106.1 ( $\text{C}^4$ ), 120.2 ( $\text{C}^5\text{H}$ ), 121.3 ( $\text{C}^8\text{H}$ ), 121.9 ( $\text{C}^9$ ), 122.7 ( $\text{C}^7\text{H}$ ), 126.6 ( $\text{C}^6\text{H}$ ), 132.7 ( $\text{C}^{10}$ ), 154.4 ( $\text{C}^2\text{O}$ ), 155.9 ( $\text{C}^4\text{O}$ ). Найдено:  $m/z$  (MALDI) 355.49 [ $M + \text{H}$ ] $^+$ .  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$  Вычислено:  $M$  355.12.

**2,4-Бис(морфолинометил)нафталин-1,3-диол (113).** Выход 0.34 г (95%).  $T_{пл} > 240$  °С. ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  (*d*-DMSO): 2.51 дд (8H,  $\underline{CH_2-N}$ ,  $^3J_{HH}$  4.6), 3.61 дд (8H,  $\underline{CH_2-O}$ ,  $^3J_{HH}$  4.6), 3.88 с (2H,  $\underline{CH_2-C^2}$ ), 3.97 с (2H,  $\underline{CH_2-C^4}$ ), 4.28 уш. с (2H, OH), 7.16 дд (1H,  $CH^7$ ,  $^3J_{HH}$  7.4; 7.9), 7.34 дд (1H,  $CH^6$ ,  $^3J_{HH}$  7.4; 8.7), 7.77 д (1H,  $CH^5$ ,  $^3J_{HH}$  8.7), 8.00 д (1H,  $CH^8$ ,  $^3J_{HH}$  8.0). ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta_C$  (*d*-DMSO): 52.9, 53.1 ( $\underline{CH_2-N}$ ), 54.8, 55.5 ( $\underline{CH_2-O}$ ), 66.6 ( $\underline{CH_2-C^{2,4}}$ ), 102.6 ( $C^2$ ), 105.7 ( $C^4$ ), 120.1 ( $C^5H$ ), 121.6 ( $C^9$ ), 122.0 ( $C^8H$ ), 122.7 ( $C^7H$ ), 126.9 ( $C^6H$ ), 132.9 ( $C^{10}$ ), 153.8 ( $C^2O$ ), 155.3 ( $C^4O$ ). ИК,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3740, 3730, 2981 (Ar), 2965 (Ar), 2829 ( $\underline{CH_2-Ar}$ ), 2555, 1629 ( $C_{Ar-C_{Ar}}$ ), 1581, 1515, 1454 ( $C_{Ar-C_{Ar}}$ ), 1431, 1386 (OH), 1341, 1328, 1302, 1269, 1240, 1207 (C-N), 1120 (C-N), 1105 (C-O), 992 (O-H), 862 ( $C_{Ar-H}$ ), 801, 762 ( $C_{Ar-H}$ ), 652. Найдено: С 66.55, Н 7.49, N 7.78%.  $C_{20}H_{26}N_2O_4$ . Вычислено: С 67.02, Н 7.31, N 7.82%

**Аминометилирование  $\beta$ -нафтола и 2,7-дигидроксинафталина диаминами (общая методика).** К 1 ммоль диамина, растворенного в 2 мл метанола, добавляли рассчитанное (на 2 ммоль формальдегида) количество 32%-го формалина и перемешивали 20 мин при комнатной температуре. Затем в реакционную массу вводили 2 ммоль  $\beta$ -нафтола (**114**) или 2,7-дигидроксинафталина (**2**), растворенного в 3 мл метанола. Через 3 ч выпавший осадок отфильтровывали, промывали метанолом и сушили в вакууме (1 ч, 60 °С, 1 мм рт. ст.).

**N,N'-диметил-N,N'-бис(1-метилден-2-гидроксиафтил)этилендиамин (115).** Выход 0.37 г (92%).  $T_{пл}$  134 – 136 °С.  $R_f$  0.30 (гексан – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  (*d*-DMSO): 2.15 с (6H,  $\underline{CH_3-N}$ ), 2.68 с (4H,  $\underline{CH_2-N}$ ), 3.99 с (4H,  $\underline{CH_2-Ar}$ ), 7.02 д (2H,  $CH^3$ ,  $^3J_{HH}$  8.7), 7.19 дд (2H,  $CH^7$ ,  $^3J_{HH}$  6.8; 7.8), 7.32 дд (2H,  $CH^6$ ,  $^3J_{HH}$  6.8; 8.6), 7.65 д (2H,  $CH^4$ ,  $^3J_{HH}$  8.7), 7.71 д (2H,  $CH^8$ ,  $^3J_{HH}$  7.8), 7.89 д (2H,  $CH^5$ ,  $^3J_{HH}$  8.7), 9.11 уш. с (2H, OH). ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta_C$  (*d*-DMSO): 41.7 ( $\underline{CH_3-N}$ ), 54.2 ( $\underline{CH_2-N}$ ), 54.5 ( $\underline{CH_2-Ar}$ ), 113.7 ( $C^1$ ), 118.9 ( $C^3H$ ),

122.8 (C<sup>7</sup>H), 123.0 (C<sup>5</sup>H), 126.6 (C<sup>9</sup>), 128.5 (C<sup>6</sup>H), 128.8 (C<sup>8</sup>H), 129.3 (C<sup>4</sup>H), 133.6 (C<sup>10</sup>), 155.8 (C<sup>2</sup>O). Найдено:  $m/z$  (MALDI) 401.6 [ $M + H$ ]<sup>+</sup>. C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено:  $M$  400.5.

**N,N'-дибензил-N,N'-бис(1-метилен-2-гидроксиафтил)этилендиамин (116).**

Выход 0.51 г (93%).  $T_{пл}$  157 – 158 °С. ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta_H$  ( $d$ -DMSO): 2.65 с (4H, CH<sub>2</sub>-N), 3.44 с (4H, CH<sub>2</sub>-Ph), 3.91 с (4H, CH<sub>2</sub>-Ar), 7.01 д (2H, CH<sup>3</sup>, <sup>3</sup> $J_{HH}$  8.7), 7.02 – 7.05 и 7.13 – 7.18 м (10H, Ph), 7.70 дд (2H, CH<sup>7</sup>, <sup>3</sup> $J_{HH}$  6.9; 7.8), 7.31 дд (2H, CH<sup>6</sup>, <sup>3</sup> $J_{HH}$  6.9; 8.2), 7.64 д (2H, CH<sup>4</sup>, <sup>3</sup> $J_{HH}$  8.7), 7.70 д (2H, CH<sup>8</sup>, <sup>3</sup> $J_{HH}$  7.8), 7.75 д (2H, CH<sup>5</sup>, <sup>3</sup> $J_{HH}$  8.3), 10.84 уш. с (2H, OH) (рис. П.26). ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta_C$  ( $d$ -DMSO): 50.0 (CH<sub>2</sub>-N), 50.5 (CH<sub>2</sub>-Ar), 58.0 (CH<sub>2</sub>-Ph), 114.0 (C<sup>1</sup>), 118.7 (C<sup>3</sup>H), 122.9 (C<sup>7</sup>H), 123.0 (C<sup>5</sup>H), 126.5 (C<sup>9</sup>), 127.6 (C<sup>6</sup>H), 128.6 (C<sup>Ph</sup>H), 128.8 (C<sup>8</sup>H), 129.3 (C<sup>4</sup>H), 129.7 (C<sup>Ph</sup>H), 133.7 (C<sup>10</sup>), 138.6 (C<sup>Ph</sup>), 155.3 (C<sup>2</sup>O). ИК,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3083, 3058, 2833, 1622, 1598, 1466, 1452, 1415, 1369, 1329, 1269, 1235, 858, 810, 740, 698.

**N,N'-диэтил-N,N'-бис(1-метилен-2-гидроксиафтил)пропилендиамин-1,3**

**(117).** Выход 0.39 г (88%).  $T_{пл}$  85 – 87 °С.  $R_f$  0.45 (гексан – диоксан, 5:1). ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta_H$  ( $d$ -DMSO,  $T = 80$  °С): 0.95 т (6H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup> $J_{HH}$  7.1), 1.51 м (2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup> $J_{HH}$  5.5), 2.31 к (4H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup> $J_{HH}$  7.1), 2.40 т (4H, CH<sub>2</sub>-N, <sup>3</sup> $J_{HH}$  5.5), 4.66 с (4H, CH<sub>2</sub>-Ar), 7.07 м (2H, CH<sup>7</sup>, <sup>3</sup> $J_{HH}$  7.6; 8.7, <sup>4</sup> $J_{HH}$  1.3), 7.14 м (2H, CH<sup>6</sup>, <sup>3</sup> $J_{HH}$  7.6; 8.7, <sup>4</sup> $J_{HH}$  1.4), 7.21 д (2H, CH<sup>3</sup>, <sup>3</sup> $J_{HH}$  9.0), 7.55 д (2H, CH<sup>4</sup>, <sup>3</sup> $J_{HH}$  8.9), 7.60 д (2H, CH<sup>5</sup>, <sup>3</sup> $J_{HH}$  8.7), 8.15 д (2H, CH<sup>8</sup>, <sup>3</sup> $J_{HH}$  8.8), 9.19 уш. с (2H, OH). ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta_C$  ( $d$ -DMSO): 12.9 (CH<sub>3</sub>), 21.0 (CH<sub>2</sub>-Ar), 23.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 48.8 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 54.2 (CH<sub>2</sub>-N), 118.7 (C<sup>3</sup>H), 119.9 (C<sup>1</sup>), 122.5 (C<sup>7</sup>H), 124.3 (C<sup>8</sup>H), 125.9 (C<sup>6</sup>H), 127.9 (C<sup>4</sup>H), 128.6 (C<sup>5</sup>H), 128.9 (C<sup>9</sup>), 134.3 (C<sup>10</sup>), 152.7 (C<sup>2</sup>O).

**N,N'-бис(1-метилен-2-гидроксиафтил)пиперазин (118).** Выход 0.38 г (95%).

$T_{пл}$  220 – 222 °С.  $R_f$  0.35 (гексан – диоксан, 5:1). ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta_H$  ( $d$ -DMSO,  $T = 80$  °С): 2.60 с (8H, CH<sub>2</sub>-N), 4.05 с (4H, CH<sub>2</sub>-Ar), 7.03 д (2H, CH<sup>3</sup>, <sup>3</sup> $J_{HH}$  9.0), 7.23 дд (2H, CH<sup>6</sup>, <sup>3</sup> $J_{HH}$  6.8; 7.8), 7.37 дд (2H, CH<sup>7</sup>, <sup>3</sup> $J_{HH}$  6.8; 8.7), 7.65 д (2H, CH<sup>4</sup>, <sup>3</sup> $J_{HH}$  8.8), 7.72 д (2H, CH<sup>5</sup>, <sup>3</sup> $J_{HH}$  8.0),

7.93 д (2H, CH<sup>8</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.7), 9.21 уш. с (2H, OH). ЯМР <sup>13</sup>C, δ<sub>C</sub> (*d*-DMSO): 52.7 (CH<sub>2</sub>-N), 56.2 (CH<sub>2</sub>-Ar), 110.6 (C<sup>3</sup>H), 119.1 (C<sup>1</sup>), 121.1 (C<sup>7</sup>H), 122.7 (C<sup>5</sup>H), 126.6 (C<sup>9</sup>), 128.7 (C<sup>6</sup>H), 128.9 (C<sup>8</sup>H), 129.5 (C<sup>4</sup>H), 132.7 (C<sup>10</sup>), 156.2 (C<sup>2</sup>O). ИК, ν, см<sup>-1</sup>: 3356, 2826, 1620, 1470, 1315, 1233, 1221, 1195, 1131, 1009, 998, 821, 810, 617. Найдено: *m/z* (MALDI) 399.71 [*M* + H]<sup>+</sup>. C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено: *M* 398.53.

**N,N'-диметил-N,N'-бис(1-метилен-2,7-дигидроксиафтил)этилендиамин**

**(119).** Выход 0.39 г (92%). Т<sub>пл</sub> 148 – 150 °С. ЯМР <sup>1</sup>H, δ<sub>H</sub> (*d*-DMSO): 2.19 с (6H, CH<sub>3</sub>-N), 2.69 с (4H, CH<sub>2</sub>-N), 3.89 с (4H, CH<sub>2</sub>(мост)), 6.75 д (2H, CH<sup>3</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.9), 6.78 дд (2H, CH<sup>6</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.7, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> 2.3), 7.11 д (2H, CH<sup>8</sup>, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> 2.3), 7.50 д (2H, CH<sup>4</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 9.0), 7.55 д (2H, CH<sup>5</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.7), 9.49 уш. с (4H, OH). ЯМР <sup>13</sup>C, δ<sub>C</sub> (*d*-DMSO): 41.8 (CH<sub>3</sub>), 54.4 (CH<sub>2</sub>), 54.9 (CH<sub>2</sub>(мост)), 104.7 (C<sup>8</sup>H), 111.5 (C<sup>1</sup>), 115.1 (C<sup>6</sup>H), 115.7 (C<sup>3</sup>H), 123.1 (C<sup>9</sup>), 129.1 (C<sup>4</sup>H), 130.4 (C<sup>5</sup>H), 135.2 (C<sup>10</sup>), 156.3 (C<sup>2,7</sup>O). Найдено: *m/z* (MALDI) 433.7 [*M* + H]<sup>+</sup>. C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено: *M* 432.51.

**N,N'-бис(1-метилен-2,7-дигидроксиафтил)пиперазин (120).** Выход 0.41 г (96%). Т<sub>разл</sub> > 222 °С. ЯМР <sup>1</sup>H, δ<sub>H</sub> (*d*-DMSO, *T* = 80 °С): 2.72 с (8H, CH<sub>2</sub>-N), 3.87 с (4H, CH<sub>2</sub>(мост)), 6.78 д (2H, CH<sup>3</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.9), 6.79 дд (2H, CH<sup>6</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.7, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> 2.3), 7.12 д (2H, CH<sup>8</sup>, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> 2.2), 7.50 д (2H, CH<sup>4</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 9.0), 7.55 д (2H, CH<sup>5</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.7), 9.58 уш. с (4H, OH) (рис. П.28). ЯМР <sup>13</sup>C, δ<sub>C</sub> (*d*-DMSO): 52.9 (CH<sub>2</sub>-N), 54.4 (CH<sub>2</sub>(мост)), 105.0 (C<sup>8</sup>H), 111.2 (C<sup>1</sup>), 115.2 (C<sup>6</sup>H), 115.6 (C<sup>3</sup>H), 123.2 (C<sup>9</sup>), 129.1 (C<sup>4</sup>H), 130.4 (C<sup>5</sup>H), 135.5 (C<sup>10</sup>), 155.8 (C<sup>2</sup>O), 156.2 (C<sup>7</sup>O). ИК, ν, см<sup>-1</sup>: 3369 br, 3184 br, 3050 w (O-H), 2825 (CH<sub>2</sub>), 1622, 1473, 1309, 1238, 1226 s, 1202 s (C-O), 1136 s (N-C), 1013, 999, 843 s, 812 s (C-C), 632, 611 (рис. П.29). Найдено: *m/z* (MALDI) 431.6 [*M* + H]<sup>+</sup>. C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено: *M* 430.51.

### 5.8.2. Фосфорилирование аминометилированных дигидроксинафталинов

**1-Аминометил-2-гидрокси-6(7)-тетраэтилдиамидотионфосфатоксинафталин (125 – 128).** К раствору 0.1 ммоль ГЭТА в 1 мл диоксана при комнатной температуре и постоянном перемешивании приливали раствор 0.1 ммоль моноаминометилированных производных (**100, 101, 103, 104**) в 3 мл ацетонитрила и перемешивали 2 ч. Затем в реакционную массу вводили 1 ммоль сухой серы и оставляли на 1 сут. После этого растворитель упаривали, а остаток хроматографировали на колонке, элюируя продукты системой гексан – диоксан, 3:1. Полученные вещества сушили в вакууме 1 ч (60 °С, 2 мм рт. ст.).

**1-Морфолинометил-2-гидрокси-6-тетраэтилдиамидотионфосфатоксинафталин (126).** Выход 54%. Маслообразное вещество.  $R_f$  0.36 (гексан – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.10 т (12H,  $\text{CH}_3$ ), 2.55 уш. д (4H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 3.33 м (8H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  11.2), 3.70 уш. д (4H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 3.95 с (2H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 5.22 уш. с (1H, OH), 7.06 д (1H,  $\text{CH}^3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.9), 7.11 д. д (1H,  $\text{CH}^6$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.8,  $^4J_{\text{PH}}$  2.1), 7.69 м (2H,  $\text{CH}^{5,8}$ ), 7.67 д (1H,  $\text{CH}^4$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.9). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (1,4-диоксан): 76.9.

**1-Пиперидинометил-2-гидрокси-7-тетраэтилдиамидотионфосфатоксинафталин (127).** Выход 52%. Маслообразное вещество.  $R_f$  0.41 (гексан – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.09 т (12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.0), 1.45 уш. д (6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.66 уш. д (4H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  5.1), 3.20 м (8H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  12.9), 4.10 с (2H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 5.55 уш. с (1H, OH), 6.97 д (1H,  $\text{CH}^3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.8), 7.07 д. д (1H,  $\text{CH}^6$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.7), 7.68 м (2H,  $\text{CH}^{5,8}$ ), 7.77 д (1H,  $\text{CH}^4$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.8). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (1,4-диоксан): 76.7. Найдено:  $m/z$  (MALDI) 464.8.  $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{O}_2\text{PS}$ . Вычислено:  $M$  463.6.

**1-Морфолинометил-2-гидрокси-7-тетраэтилдиамидотионфосфатоксинафталин (128).** Выход 60%. Маслообразное вещество.  $R_f$  0.34 (гексан – диоксан, 5:1).

ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.16 т (12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.4), 2.64 уш. д (4H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 3.25 м (8H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  14.2), 3.78 уш. д (4H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 4.06 с (2H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.81 уш. с (1H, OH), 6.99 д (1H,  $\text{CH}^3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  9.1), 7.06 д. д (1H,  $\text{CH}^6$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.7,  $^4J_{\text{PH}}$  2.3), 7.62 м (2H,  $\text{CH}^{5,8}$ ), 7.67 д (1H,  $\text{CH}^4$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  9.1) (рис. П.30, а). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 40.4 д ( $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{PH}}$  14.8), 53.2 ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 56.9 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 67.0 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 110.1 ( $\text{C}^1$ ), 111.8 ( $\text{C}^3\text{H}$ ), 118.3 ( $\text{C}^8\text{H}$ ), 118.5 ( $\text{C}^6\text{H}$ ), 125.8 ( $\text{C}^9$ ), 129.3 ( $\text{C}^5\text{H}$ ), 130.1 ( $\text{C}^4\text{H}$ ), 133.5 ( $\text{C}^{10}$ ), 149.8 д ( $\text{C}^7\text{O}$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  5.8), 156.7 ( $\text{C}^2\text{O}$ ) (рис. П.30, б). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (1,4-диоксан): 77.3.

**1-Аминометил-2,7-бис(тетраэтилдиамидотионфосфатокси)нафталин (133 – 136).** К раствору 0.2 ммоль ГЭТА в 1 мл диоксана при комнатной температуре и постоянном перемешивании приливали раствор 0.1 ммоль моноаминометилованных производных (**100, 101, 103, 104**) в 3 мл ацетонитрила и перемешивали 2 ч при температуре 46 – 48 °С. Затем в реакционную массу вводили 1 ммоль сухой серы и оставляли на 1 сут. После этого растворитель упаривали, а остаток хроматографировали на колонке, элюируя продукты системой гексан – диоксан, 3:1. Полученные вещества сушили в вакууме 1 ч (60 °С, 2 мм рт. ст.).

**1-Пиперидинометил-2,6-бис(тетраэтилдиамидотионфосфатокси)нафталин (133).** Выход 58%.  $T_{\text{пл}}$  144 – 146 °С.  $R_f$  0.51 (гексан – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.13 т (12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.17 т (12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.47 уш. д (6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.70 уш. д (4H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  5.0), 3.22 м (16H,  $\text{CH}_2\text{-N-P}$ ), 4.02 с (2H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 7.26 д (1H,  $\text{CH}^3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.9), 7.51 д (1H,  $\text{CH}^6$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.7), 7.69 д (1H,  $\text{CH}^5$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  9.0), 7.77 д (1H,  $\text{CH}^4$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.7), 8.19 с (1H,  $\text{C}^8\text{H}$ ). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (1,4-диоксан): 75.0, 76.1.

**1-Морфолинометил-2,7-бис(тетраэтилдиамидотионфосфатокси)нафталин (136).** Выход 66%.  $T_{\text{пл}}$  150 – 152 °С.  $R_f$  0.45 (гексан – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.16 т (12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  4.6), 1.18 т (12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  4.2), 2.51 уш. д (4H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 3.18–3.36

м (16H, CH<sub>2</sub>), 3.64 уш. д (4H, CH<sub>2</sub>-O), 3.92 с (2H, CH<sub>2</sub>-Ar), 7.19 д. д (1H, CH<sup>3</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 9.1, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> 1.8), 7.47 д (1H, CH<sup>6</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.7), 7.65 д (1H, CH<sup>5</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 9.1), 7.70 д (1H, CH<sup>4</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.7), 8.11 с (1H, CH<sup>8</sup>) (рис. П.31). ЯМР <sup>13</sup>C, δ<sub>C</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 13.8 (CH<sub>3</sub>), 14.3 (CH<sub>3</sub>), 40.2 д (CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> 13.8), 40.4 д (CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> 17.4), 53.2 (CH<sub>2</sub>-N), 53.5 (CH<sub>2</sub>-Ar), 67.2 (CH<sub>2</sub>-O), 115.8 (C<sup>1</sup>), 119.2 (C<sup>3</sup>H), 120.6 (C<sup>8</sup>H), 121.8 (C<sup>6</sup>H), 127.9 (C<sup>9</sup>), 128.4 (C<sup>5</sup>H), 129.3 (C<sup>4</sup>H), 134.9 (C<sup>10</sup>), 148.9 д (C<sup>2</sup>O, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 6.8), 149.5 (C<sup>7</sup>O). ЯМР <sup>31</sup>P, δ<sub>P</sub> (1,4-диоксан): 75.4, 76.7. Найдено, %: С 55.22; Н 8.30; N 10.49. С<sub>31</sub>H<sub>55</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 55.42; Н 8.25; N 10.42.

**Бисфосфорилирование аминотетраэтильного 2,7-дигидрокси-1,4-диоксана (общая методика).** К 1 ммоль (0.247 г) ГЭТА в 1 мл диоксана при сильном перемешивании приливали суспензию 0,5 ммоль производных (**119**, **120**) в 5 мл ацетонитрила. После полной гомогенизации реакционной массы при комнатной температуре (~ 2 ч) к раствору прибавляли 1 ммоль (0.032 г) серы и выдерживали в течение 1 сут. После этого растворитель удаляли в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке, элюируя продукты системой гексан – этилацетат, 1:1. Полученные производные (**139**, **140**) сушили в вакууме 1 ч (60 °С, 1 мм рт. ст.).

**N,N'-диметил-N,N'-бис[1-метил-2-гидрокси-7-(тетраэтилдиамидотионфосфатокси)нафтилиден]этилендиамин (139).** Выход 16%. Маслообразное вещество. R<sub>f</sub> 0.75 (гексан – диоксан, 5:1). ЯМР <sup>1</sup>H, δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 1.11 т (24H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.4), 2.13 с (6H, CH<sub>3</sub>-N), 2.65 с (4H, CH<sub>2</sub>-N), 3.31 м (16H, CH<sub>2</sub>-P, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> 11.3), 4.05 с (4H, CH<sub>2</sub>-Ar), 7.09 д (2H, CH<sup>3</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.9), 7.25 д. д (2H, CH<sup>7</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.5), 7.39 д. д (2H, CH<sup>6</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.5, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.6), 7.70 д (2H, CH<sup>4</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.9), 7.77 д (2H, CH<sup>8</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.8), 7.92 д (2H, CH<sup>5</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.9). ЯМР <sup>31</sup>P, δ<sub>P</sub> (диоксан): 77.7.

**N,N'-Бис[(1-метил-2-гидрокси-7-(тетраэтилдиамидотионфосфатокси)нафтилиден]пиперазин (140).** Выход 12%. Маслообразное вещество. R<sub>f</sub> 0.77 (бензол – ди-

оксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.16 т ( $24\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.3), 2.53 уш. с ( $8\text{H}$ ,  $\underline{\text{CH}_2\text{-N}}$ ), 3.29 м ( $16\text{H}$ ,  $\underline{\text{CH}_2\text{-P}}$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  14.7), 3.80 уш ( $2\text{H}$ ,  $\text{OH}$ ), 4.10 с ( $4\text{H}$ ,  $\underline{\text{CH}_2\text{-Ar}}$ ), 6.99 д ( $2\text{H}$ ,  $\text{CH}^3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  9.2), 7.08 д. д ( $2\text{H}$ ,  $\text{CH}^6$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.7,  $^4J_{\text{PH}}$  1.2), 7.35 с ( $2\text{H}$ ,  $\text{CH}^8$ ), 7.62 д ( $2\text{H}$ ,  $\text{CH}^5$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.7), 7.67 д ( $2\text{H}$ ,  $\text{CH}^4$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  9.2). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 29.8 ( $\underline{\text{CH}_2\text{-N}}$ ), 40.4 д ( $\underline{\text{CH}_2\text{-N}}$ ,  $^2J_{\text{PH}}$  5.7), 56.4 ( $\underline{\text{CH}_2\text{-Ar}}$ ), 110.1 ( $\text{C}^1$ ), 111.7 ( $\text{C}^8\text{H}$ ), 118.2 ( $\text{C}^{3,6}\text{H}$ ), 125.8 ( $\text{C}^9$ ), 129.3 ( $\text{C}^5\text{H}$ ), 130.1 ( $\text{C}^4\text{H}$ ), 133.4 ( $\text{C}^{10}$ ), 149.9 д ( $\text{C}^7\text{O}$ ,  $^2J_{\text{PH}}$  5.7), 156.7 ( $\text{C}^2\text{O}$ ). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (диоксан): 77.2.

**Дитионфосфациклофаны на основе аминометилированных производных 2,7-дигидроксинафталина (143, 144). Общая методика 1.** К 0.247 г (1 ммоль) ГЭТА (**5 б**) в 1 мл диоксана при комнатной температуре и быстром перемешивании приливали суспензию 0.5 ммоль производных (**119, 120**) в 5 мл ацетонитрила. Через 2 ч к раствору прибавляли 0.08 г (0.5 ммоль) 2,7-дигидроксинафталина (**2**) в 1 мл ацетонитрила и выдерживали при перемешивании в течение 1 сут. После этого в реакционную массу вводили 0.032 г (1 ммоль) серы. Через сутки раствор фильтровали, растворитель удаляли в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке, элюируя продукты системой гексан – этилацетат, 1:1. Полученные производные (**143, 144**) сушили в вакууме 1 ч (60 °С, 1 мм рт. ст.).

**Общая методика 2.** К 0.247 г (1 ммоль) ГЭТА в 1 мл ацетонитриле при перемешивании приливали раствор 0.08 г (0.5 ммоль) 2,7-дигидроксинафталина в 2 мл ацетонитрила. Через 15 мин в реакционную массу вводили суспензию 0.5 ммоль производных (**119, 120**) в 5 мл ацетонитрила и выдерживали при перемешивании в течение 1 сут. После этого в раствор присыпали 0.032 г (1 ммоль) серы. Через сутки раствор фильтровали, растворитель удаляли в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке, элюируя продукты системой гексан – этилацетат, 1:1. Полученные производные (**143, 144**) сушили в вакууме 1 ч (60 °С, 1 мм рт. ст.).

**1<sup>2</sup>,9<sup>2</sup>-Дигидроксо-1,9(1,7),5(2,7)-тринафталина-2,4,6,8-тетраокса-11,14-диметил-11,14-диаза-3,7-ди(диэтиламинат)-3,7-дитионфосфациклопентадекафан (143).**

Выход 15%. Маслообразное вещество.  $R_f$  0.88 (этилацетат). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.14 т (12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8), 2.20 с (6H,  $\text{CH}_3\text{-N}$ ), 2.91 с (4H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 3.31 м (8H,  $\text{CH}_2\text{-P}$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  10.5), 4.20 с (4H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 6.55 уш. (2H, OH), 7.22–8.05 уш. м (16H, CH). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (этилацетат): 66.7.

**1-Пиперазина-3<sup>2</sup>,11<sup>2</sup>-дигидроксо-3,11(1,7),7(2,7)-тринафталина-4,6,8,10-тетраокса-5,9-ди(диэтиламинат)-5,9-дитионфосфациклододекафан (144).** Выход 12%.

Маслообразное вещество.  $R_f$  0.82 (этилацетат). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.18 т (12H,  $\text{CH}_3$ ), 2.66 уш. с (8H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 3.33 м (8H,  $\text{CH}_2\text{-P}$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  9.3), 4.11 с (4H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 7.10 – 8.02 уш. м (16H, CH). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (этилацетат): 66.8. Найдено:  $m/z$  (MALDI) 857.97 [ $M + \text{H}$ ]<sup>+</sup>.  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено:  $M$  857.13.

**2-Гидрокси-1-(тетраэтилдиамидофосфанато)метилнафталин (146).** К 1 ммоль ГЭТА (5 б), растворенного в 2 мл диоксана при перемешивании приливали раствор 2 ммоль аминометилированного производного (115 – 118) в 4 мл диоксана. Реакционную массу при перемешивании нагревали 3 ч до 65 – 70 °С. После этого растворитель удаляли в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке, элюируя полученное соединение 1,4-диоксаном. Выход 69%.  $T_{\text{пл}}$  151 – 152 °С.  $R_f$  0.88 (1,4-диоксан). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.92 т (12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  6.0), 2.96 м (4H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  7.3), 3.06 м (4H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^2J_{\text{PH}}$  7.1), 3.65 д (2H,  $\text{CH}_2\text{-P}$ ,  $^2J_{\text{PH}}$  16.5), 7.24 д (1H,  $\text{CH}^3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.7), 7.29 дд (1H,  $\text{CH}^6$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.3), 7.44 дд (1H,  $\text{CH}^7$ ), 7.67 д (1H,  $\text{CH}^4$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.7), 7.76 д (1H,  $\text{CH}^5$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.2), 7.77 д (1H,  $\text{CH}^8$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8), 11.2 с (1H, OH) (рис. П.32, а). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 25.1 д ( $\text{CH}_2\text{-P}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  111.2), 38.9 д ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 112.1 д ( $\text{C}^1$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  7.7), 121.4 ( $\text{C}^3\text{H}$ ), 121.9 ( $\text{C}^5\text{H}$ ), 122.6 ( $\text{C}^6\text{H}$ ), 126.1 ( $\text{C}^7\text{H}$ ), 128.9 ( $\text{C}^4\text{H}$ ), 129.1 ( $\text{C}^8\text{H}$ ), 129.5 ( $\text{C}^{10}$ ), 131.1 д ( $\text{C}^9$ ), 155.3 д ( $\text{C}^2\text{O}$ ) (рис. П.33).

ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (диоксан): 40.1 (рис. П.32, б). ИК,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3039, 2969, 2868, 2837, 2633, 1627, 1516, 1438, 1358, 1324, 1282, 1255, 1241, 1206, 1186, 1167, 1141, 1125, 1061, 1017, 961, 942, 937, 818, 789, 747, 730, 715, 670.

### 5.9. Синтез трис- и тетрафтофосфациклофанов

#### 2,7-[бис(2-гидроксинафтил-7-диэтиламидотионфосфатокси)]нафталин (148).

К 0.8 г (3.24 ммоль) ГЭТА (5 б) при комнатной температуре и постоянном перемешивании добавляли 0.26 г (1.62 ммоль) 2,7-дигидроксинафталина (2) в 5 мл сухого ацетонитрила. Через 15 мин в реакционную смесь вводили еще 1.3 г (8.1 ммоль) 2,7-дигидроксинафталина (2) в 7 мл сухого ацетонитрила и перемешивали 4 ч. Затем к полученной смеси добавляли 0.1 г (3.24 ммоль) серы. Через 1 сут раствор фильтровали, растворитель упаривали в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке, элюируя продукты системой бензол – диоксан, 7:1. Полученное вещество сушили в вакууме 2 ч (1 мм рт. ст., 60 °С). Выход 0.39 г (32%). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.63 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.19 т (12H,  $\text{CH}_3$ ), 3.52 м (8H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  10.5), 6.92 уш (2H, OH), 7.22 д, 7.34 д, 7.52 с, 7.56 с, 7.78 д, 7.81 д (18H, CH). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): 67.4. Найдено, %: С 60.62; Н 5.36; N 3.72; P 8.23.  $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: С 61.11; Н 5.40; N 3.75; P 8.29.

**3,7,11-Трис(диалкиламина)-1,5,9(2,7)-тринафталина-2,4,6,8,10,12-гексаокса-3,7,11-тритионфосфациклододекафан (150 а,б). Общая методика 1.** К 2 ммоль триамидофосфита (5 а,б) в 7 мл сухого ацетонитрила при комнатной температуре и постоянном перемешивании добавляли 2 ммоль бис(тионамидофосфата) 148 и выдерживали 1 сут. Затем образовавшийся маслообразный осадок промывали ацетонитрилом, растворяли в 5 мл сухого метиленхлорида и вводили в реакционную систему 2 ммоль серы. Через 1 сут раствор фильтровали, растворитель удаляли в вакууме, остаток хрома-

тографировали на колонке, элюируя продукты системой бензол – диоксан, 5:1 и сушили в вакууме 2 ч (1 мм рт. ст., 50 °С).

**Общая методика 2.** К 2 ммоль триамидофосфита (**5 а,б**) при комнатной температуре и постоянном перемешивании добавляли 1 ммоль нафтодиола (**2**) в 6 мл сухого ацетонитрила. Через 10 мин от начала реакции в реакционную смесь вводили 1 ммоль моноамидотионфосфата (**151 а,б**). Реакционную смесь выдерживали 24 ч. Затем выпавший осадок промывали ацетонитрилом, растворяли в 5 мл сухого метиленхлорида и добавляли 2 ммоль серы. Через 10 ч раствор фильтровали, растворитель удаляли в вакууме, остаток хроматографировали на колонке, элюируя продукты системой бензол – диоксан, 5:1 и сушили в вакууме 2 ч (1 мм рт. ст., 50 °С).

**Общая методика 3.** К 1 ммоль ГЭТА (**5 б**) при комнатной температуре и постоянном перемешивании добавляли 3 ммоль нафтодиола (**2**) в 7 мл сухого ацетонитрила. Через 1 сут к реакционной массе присыпали 1 ммоль серы и оставляли еще на 1 сут. Затем раствор фильтровали и приливали 2 ммоль (**5 б**). По истечении 24 ч раствор еще раз фильтровали и оставляли на холоду (3 – 5 °С). Через 48 ч выпавший осадок промывали ацетонитрилом, растворяли в 5 мл сухого метиленхлорида и присыпали 2 ммоль серы. Через 24 ч раствор фильтровали, упаривали в вакууме, остаток промывали ацетонитрилом и сушили 2 ч (1 мм рт. ст., 50 °С).

**3-Диметиламина-7,11-бис(диэтиламина)-1,5,9(2,7)-тринафталина-2,4,6,8,10,12-гексаокса-3,7,11-тритионфосфациклододекафан (150 а).** Выход 0.38 г (45%).  $T_{пл}$  104 – 105 °С.  $R_f$  0.71 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  ( $CDCl_3$ ): 1.26 т (12H,  $CH_3$ ), 3.01 д (6H,  $CH_3$ ), 3.52 м (8H,  $CH_2$ ,  $^3J_{PH}$  10.4), 7.27 д (6H,  $C^{3,6}H$ ,  $^3J_{H(3),H(4)}$  7.0), 7.63 с (6H,  $C^{1,8}H$ ), 7.82 д (6H,  $C^{4,5}H$ ,  $^3J_{H(3),H(4)}$  7.0) (рис. П.35). ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta_P$  ( $CH_2Cl_2$ ): 68.3, 67.4.

**3,7,11-Трис(диэтиламина)-1,5,9(2,7)-тринафталина-2,4,6,8,10,12-гексаокса-3,7,11-трифосфациклододекафан (150 б).** Выход 0.42 г (48%).  $T_{\text{пл}}$  93 – 94 °С.  $R_f$  0.79 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.17 т (18H,  $\text{CH}_3$ ), 3.51 м (12H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  13.8), 7.39 д (6H,  $\text{C}^{3,6}\text{H}$ ,  $^3J_{\text{H(3),H(4)}}$  8.3), 7.63 с (6H,  $\text{C}^{1,8}\text{H}$ ), 7.79 д (6H,  $\text{C}^{4,5}\text{H}$ ,  $^3J_{\text{H(3),H(4)}}$  8.3). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 67.2. Найдено:  $m/z$  (MALDI)  $[M + \text{H}]^+$  880.70.  $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{O}_6\text{P}_3\text{S}_3$ . Вычислено:  $M$  879.92.

**Ди(2-гидрокси-7-нафтил)–(диэтиламино)фосфит (25 б).** К 0.31 г (1.25 ммоль) ГЭТА (5 б) при комнатной температуре и постоянном перемешивании добавляли 0.5 г (3.1 ммоль) нафтодиола (2). Через 12 ч растворитель упаривали в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке, элюируя продукт системой бензол : диоксан, 7:1. Полученное вещество сушили в вакууме 2 ч (1 мм рт. ст., 50 °С). Выход 0.06 г (12%). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.62 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.19 т (6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.51 м (4H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  14.3), 4.80 уш (2H, OH), 7.02 д, 7.07 с, 7.69 д (6H, CH), 7.22 д, 7.51 с, 7.78 д (6H, CH). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 140.8.

**Ди(2-гидрокси-7-нафтил)–(диалкиламида)тионфосфат (151 а,б).** К 2.5 ммоль триамидофосфита (5 а,б) при комнатной температуре и постоянном перемешивании добавляли 7.5 ммоль нафтодиола (2) и перемешивали 3 ч. Затем в реакционную смесь вводили 2.5 ммоль серы и выдерживали еще 3 ч. После этого раствор фильтровали, растворитель упаривали в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке, элюируя продукт (104 а) системой бензол – диоксан, 7:1 и продукт (104 б) системой бензол : диоксан, 9:1. Полученные вещества сушили в вакууме в течение 2 ч (1 мм рт. ст., 60° С).

**Ди(2-гидрокси-7-нафтил)–(диметиламида)тионфосфат (151 а).** Выход 0.53 г (50%).  $T_{\text{пл}}$  108 – 109 °С.  $R_f$  0.52 (бензол – диоксан, 5:1), 0.41 (гексан – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 3.02 д (6H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  12.1), 6.00 уш (2H, OH), 7.00 дд (2H,  $\text{CH}^6$ ,

$^3J_{\text{H}(5),\text{H}(6)}$  8.8,  $^4J_{\text{H}(6),\text{H}(8)}$  2.2), 7.03 д (2H, CH<sup>8</sup>,  $^4J_{\text{H}(6),\text{H}(8)}$  2.2), 7.22 дд (2H, CH<sup>3</sup>,  $^3J_{\text{H}(3),\text{H}(4)}$  8.8,  $^4J_{\text{H}(1),\text{H}(3)}$  2.2), 7.48 дд (2H, CH<sup>1</sup>,  $^4J_{\text{H}(1),\text{H}(3)}$  2.2,  $^4J_{\text{PH}}$  2.1), 7.63 д (2H, CH<sup>5</sup>,  $^3J_{\text{H}(5),\text{H}(6)}$  8.8), 7.70 д (2H, CH<sup>4</sup>,  $^3J_{\text{H}(3),\text{H}(4)}$  8.8). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 67.8.

**Ди(2-гидрокси-7-нафтил)–(диэтиламино)тионфосфат (151 б).** Выход 0.70 г (62%).  $T_{\text{пл}}$  112 – 113 °С.  $R_f$  0.48 (гексан – диоксан, 5:1), 0.81 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$ : 1.19 т (6H, CH<sub>3</sub>,  $^3J_{\text{HH}}$  7.0), 3.53 м (4H, CH<sub>2</sub>,  $^3J_{\text{PH}}$  14.0), 7.00 дд (2H, CH<sup>3,3'</sup>,  $^3J_{\text{HH}}$  8.9,  $^4J_{\text{HH}}$  2.2), 7.05 с (2H, CH<sup>1,1'</sup>), 7.24 д (2H, CH<sup>6,6'</sup>,  $^3J_{\text{HH}}$  8.8,  $^4J_{\text{HH}}$  1.7), 7.51 д (2H, CH<sup>8,8'</sup>,  $^4J_{\text{HH}}$  2.2), 7.66 д (2H, CH<sup>4,4'</sup>,  $^3J_{\text{HH}}$  8.9), 7.72 д (2H, CH<sup>5,5'</sup>,  $^3J_{\text{HH}}$  8.8), 7.40 уш (2H, OH) (рис. П.34). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 66.5. Найдено, %: С 63.50; Н 5.28; N 3.03; P 6.88. C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>4</sub>PS . Вычислено, %: С 63.56; Н 5.33; N 3.09; P 6.83.

**3,7,11,15-Тетраakis(диэтиламина)-1,5,9,13(2,7)-тетранафталина-2,4,6,8,10,12, 14,16-октаокса-3,7,11,15-трифосфациклогексадекафан (154).** Смесь 0.31 г (1.25 ммоль) ГЭТА (**5 б**) и 0.1 г (0.625 ммоль) нафтодиола (**2**) в 7 мл ацетонитрила перемешивали при комнатной температуре 15 мин, после чего добавляли 0.30 г (1.88 ммоль) нафтодиола (**2**) в 15 мл ацетонитрила и перемешивали 4 ч. Затем в реакционную смесь вводили 3.08 г (1.25 ммоль) ГЭТА и выдерживали еще 24 ч. Выпавшее масло отделяли от реакционного раствора, промывали ацетонитрилом и небольшими порциями экстрагировали соединение **154** гексаном. Гексановый раствор упаривали в вакууме, а остаток сушили 2 ч (1 мм рт. ст., 50 °С). Выход 0.56 г (85%).  $T_{\text{пл}}$  81 – 83 °С.  $R_f$  0.71 (бензол – этанол, 3:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  (CDCl<sub>3</sub>): 1.08 т (24H, CH<sub>3</sub>,  $^3J_{\text{HH}}$  7.2), 3.29 м (16H, CH<sub>2</sub>,  $^3J_{\text{PH}}$  10.5), 7.16 д (8H, CH<sup>3,6</sup>,  $^3J_{\text{HH}}$  8.5), 7.35 с (8H, CH<sup>1,8</sup>), 7.70 д (8H, CH<sup>4,5</sup>,  $^3J_{\text{HH}}$  8.9). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$  (CDCl<sub>3</sub>): 14.9 (CH<sub>3</sub>), 37.7 д (CH<sub>3</sub>,  $^2J_{\text{PC}}$  8.2), 114.1 д (C<sup>1,8</sup>H,  $^3J_{\text{PC}}$  10.4), 120.4 д (C<sup>3,6</sup>H,  $^3J_{\text{PC}}$  10.6), 125.1 с (C<sup>4,5</sup>H), 130.0 с (C<sup>9</sup>), 135.2 с (C<sup>10</sup>), 152.8 д (C<sup>2,7</sup>O). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

138.7. Найдено, %: С 64.40; Н 6.19; N 5.38; P 11.89.  $m/z$  (MALDI) 1044.37.  $C_{56}H_{64}N_4O_8P_4$ .  
Вычислено, %: С 64.36; Н 6.17; N 5.36; P 11.86.  $M$  1045.02.

**3,7,11,15-Тетеракис(диэтиламина)-1,5,9,13(2,7)-тетранафталина-2,4,6,8,10,12, 14,16-октаокса-3,7,11,15-триционфосфациклогексадекафан (155).** К раствору 0.31 г (0.3 ммоль) циклофосфита (**107**) в 5 мл метиленхлорида добавляли 0.048 г (1.5 ммоль) серы. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 1 сут. Затем растворитель упаривали до минимума, а остаток хроматографировали на колонке, элюируя соединение (**108**) хлороформом. Остаток после упаривания растворителя обрабатывали ацетоном, фильтровали от избытка серы, упаривали и сушили в вакууме 2 ч (1 мм рт. ст., 50 °С). Выход 0.26 г (75%).  $T_{пл}$  218 – 220 °С.  $R_f$  0.52 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  ( $CDCl_3$ ): 1.16 т (24H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  6.6), 3.50 м (16H,  $CH_2$ ,  $^3J_{PH}$  13.6), 7.35 д (8H,  $CH^{3,6}$ ,  $^3J_{HH}$  8.6), 7.62 с (8H,  $CH^{1,8}$ ), 7.77 д (8H,  $CH^{4,5}$ ,  $^3J_{HH}$  8.7). ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta_P$  ( $CH_2Cl_2$ ): 67.0.

**3,7,11,15-Тетеракис(диэтиламина)-1,5,9,13(2,7)-тетранафталина-2,4,6,8,10,12, 14,16-октаокса-3,7,11,15-триоксофосфациклогексадекафан (156).** К раствору 0.31 г (0.3 ммоль) циклофосфита (**107**) в 7 мл метиленхлорида добавляли 0.16 г (1.7 ммоль) (30% избыток) пероксида мочевины и выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч. Раствор фильтровали, упаривали до минимума и высаждали фосфат (**109**) гексаном. Раствор декантировали, а осадок сушили в вакууме 2 ч (1 мм рт. ст., 50 °С). Выход 0.3 г (90%).  $T_{пл}$  224 – 226 °С.  $R_f$  0.81 (хлороформ – этанол, 5:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  ( $CDCl_3$ ): 1.04 т (24H,  $CH_3$ ), 3.26 м (16H,  $CH_2$ ,  $^3J_{PH}$  12.0), 7.36 д (8H,  $CH^{3,6}$ ,  $^3J_{HH}$  8.8), 7.67 с (8H,  $CH^{1,8}$ ), 7.78 д (8H,  $CH^{4,5}$ ,  $^3J_{HH}$  8.7). ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta_P$  ( $CH_2Cl_2$ ): 1.2. Найдено, %: С 60.80, Н 5.78, N 5.00, P 11.22.  $C_{56}H_{64}N_4O_{12}P_4$ . Вычислено, %: С 60.65, Н 5.82, N 5.05, P 11.17.

### 5.10. Синтез цикло(бисамидотионфосфатов)

**3,7-Бис(диамина)-1,5-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дитионфосфациклооктафаны (157 а-в,д – 160 а-в,д, 165 – 180). Общая методика.** К 0.2 ммоль (10 а-в,д – 13 а-в,д 63 – 74, 84 – 87) в 8 мл метиленхлорида присыпали 0.4 ммоль сухой серы. Смесь перемешивали при комнатной температуре 2 ч и оставляли на 36 ч. Затем раствор фильтровали, растворитель упаривали в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке, элюируя полученные продукты системой бензол – диоксан, 7:1 (для метильных (а), пиперидильных (д) производных и тионфосфатов 177 – 180), бензол – диоксан, 10:1 (для этильных (б) и изопропильных (в) производных). Выделенные циклотионфосфаты сушили в вакууме 2 ч (1 мм рт. ст., 70 °С).

#### 5.10.1. «Однородные» цикло(бисамидотионфосфаты)

**3,7-Бис(диметиламина)-1,5(2,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дитионфосфациклооктафан (157 а).** Выход 0.072 г (68%).  $T_{пл}$  137 – 138 °С.  $R_f$  0.77 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  (CDCl<sub>3</sub>): 2.78 д (6H, CH<sub>3</sub>,  $^3J_{PH}$  7.2), 3.05 д (6H, CH<sub>3</sub>,  $^3J_{PH}$  11.7), 7.40 дд (2H, C<sup>3,6</sup>H,  $^3J_{HH}$  8.8,  $^4J_{PH}$  1.5), 7.66 с (2H, C<sup>1,5</sup>H), 7.79 д (2H, C<sup>4,8</sup>H,  $^3J_{HH}$  8.8). ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta_P$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 68.7. Найдено, %: С 54.12; Н 4.49; N 5.29; P 11.72. C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 54.33; Н 4.56; N 5.28; P 11.68.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1,5(2,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дитионфосфациклооктафан (157 б).** Выход 0.086 г (73%).  $T_{пл}$  144 – 146 °С.  $R_f$  0.81 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  (CDCl<sub>3</sub>): 1.17 т (12H, CH<sub>3</sub>,  $^3J_{HH}$  7.2), 3.51 м (8H, CH<sub>2</sub>,  $^3J_{PH}$  13.2), 7.40 д (4H, C<sup>3,6</sup>H,  $^3J_{HH}$  8.8), 7.68 с (4H, C<sup>1,5</sup>H), 7.79 д (4H, C<sup>4,8</sup>H,  $^3J_{HH}$  8.8). ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta_P$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 66.5. ИК,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3051 w, 2962 m, 2931 m, 2860 w, 1599 s, 1506 s, 1461 w, 1372 s, 1340 s, 1200 s, 1178 s, 1149 s, 1111 s, 1020 s, 945 s, 879 s, 778 s, 758 s, 741 s, 636 s.

Найдено, %: С 57.25; Н 5.41; N 4.78; P 10.54.  $C_{28}H_{32}N_2O_4P_2S_2$ . Вычислено, %: С 57.33; Н 5.50; N 4.78; P 10.56.

**3,7-Бис(диизопропиламина)-1,5(2,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дитионфосфациклооктафан (157 в).** Выход 0.051 г (38%). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.72 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  ( $CDCl_3$ ): 1.32 д (12H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  6.1), 1.39 д (12H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  7.2), 4.65 – 4.87 м (4H,  $CH_2-N$ ,  $^3J_{PH}$  9.9,  $^3J_{HH}$  3.9,  $^3J_{HH}$  3.3), 7.12 д (4H,  $C^{3,7}H$ ), 7.29 с (4H,  $C^{1,5}H$ ), 7.58 д (4H,  $C^{4,8}H$ ). ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta_P$  ( $C_6H_6$ ): 67.2.

**3,7-Бис(диметиламина)-1,5(2,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дитионфосфациклооктафан (158 а).** Выход 0.050 г (47%).  $T_{пл}$  208 – 210 °С.  $R_f$  0.82 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  ( $CDCl_3$ ): 3.02 д (12H,  $CH_3$ ,  $^3J_{PH}$  11.9), 7.34 д (4H,  $CH^{3,6}$ ,  $^3J_{HH}$  9.3), 7.62 с (4H,  $CH^{1,8}$ ), 7.80 д (4H,  $CH^{4,5}$ ,  $^3J_{HH}$  9.3). ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta_P$  ( $CH_2Cl_2$ ): 68.3. ИК,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3057 w, 2919 m, 2881 w, 2799 w, 1630 s, 1500 s, 1450 s, 1431 w, 1359 s, 1237 s, 1199 s, 1188 s, 1136 s, 970 s, 950 s, 833 s, 740 s, 683 s. Найдено, %: P 11.58.  $C_{24}H_{24}N_2O_4P_2S_2$ . Вычислено, %: P 11.68.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1,5(2,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дитионфосфациклооктафан (158 б).** Выход 0.052 г (49%).  $T_{пл}$  158 – 159 °С.  $R_f$  0.79 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  ( $CDCl_3$ ): 1.18 т (12H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  6.8), 3.50 м (8H,  $CH_2$ ,  $^3J_{PH}$  13.9), 7.35 д (4H,  $CH^{3,6}$ ,  $^3J_{HH}$  8.8), 7.63 с (4H,  $CH^{1,8}$ ), 7.79 д (4H,  $CH^{4,5}$ ,  $^3J_{HH}$  8.8) (рис. П.36). ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta_P$  ( $CH_2Cl_2$ ): 67.3. Найдено, %: С 57.29, Н 5.48, N 4.75, P 10.57.  $m/z$  (MALDI) 587.42 [ $M + H$ ] $^+$ .  $C_{28}H_{32}N_2O_4P_2S_2$ . Вычислено, %: С 57.32, Н 5.50, N 4.77, P 10.56.  $M$  586.64.

**3,7-Бис(диизопропиламина)-1,5(2,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дитионфосфациклооктафан (158 в).** Выход 0.046 г (36%).  $T_{пл}$  53 – 55 °С.  $R_f$  0.71 (бензол – диоксан, 10:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  ( $CDCl_3$ ): 1.42 д (24H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  6.6), 4.05 м (4H,  $CH$ ,  $^3J_{PH}$

10.9), 7.48 д (4Н,  $\text{CH}^{3,6}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.8), 7.63 с (4Н,  $\text{CH}^{1,8}$ ), 7.76 д (4Н,  $\text{CH}^{4,5}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.8). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 61.7. Найдено, %: С 59.89, Н 6.31, N 4.41, P 9.57.  $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: С 59.80, Н 6.27, N 4.36, P 9.64.

**3,7-Бис(диметиламина)-1,5(1,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дитионфосфациклооктафан (159 а).** Выход 0.084 г (79%).  $T_{\text{пл}}$  110 – 111 °С.  $R_f$  0.91 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 3.08 д (12Н,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  11.8), 7.38 д (2Н,  $\text{CH}^2$ ,  $^3J_{\text{H(2),H(3)}}$  7.7), 7.41 д (2Н,  $\text{CH}^7$ ,  $^3J_{\text{H(7),H(8)}}$  8.3), 7.51 дд (2Н,  $\text{CH}^3$ ,  $^3J_{\text{H(2),H(3)}}$  7.7), 7.54 с (2Н,  $\text{CH}^5$ ), 7.65 д (2Н,  $\text{CH}^4$ ), 8.01 д (2Н,  $\text{CH}^8$ ,  $^3J_{\text{H(7),H(8)}}$  8.2). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 66.8. Найдено, %: P 11.58.  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: P 11.68.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1,5(1,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дитионфосфациклооктафан (159 б).** Выход 0.092 г (79%).  $T_{\text{пл}}$  138 – 139 °С.  $R_f$  0.82 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.17 т (12Н,  $\text{CH}_3$ ), 3.54 м (8Н,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  11.0), 7.39 д (2Н,  $\text{CH}^2$ ), 7.43 д (2Н,  $\text{CH}^7$ ,  $^3J_{\text{H(7),H(8)}}$  8.3), 7.49 дд (2Н,  $\text{CH}^3$ ), 7.57 с (2Н,  $\text{CH}^5$ ), 7.70 д (2Н,  $\text{CH}^4$ ), 8.03 д (2Н,  $\text{CH}^8$ ,  $^3J_{\text{H(7),H(8)}}$  8.3) (рис. П.37). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 66.8. ИК,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3055 w, 2973 m, 2931 w, 2873 w, 1631 s, 1599 s, 1576 w, 1507 w, 1428 s, 1362 s, 1207 s, 1151 s, 1135 s, 1080 s, 1026 s, 958 s, 889 s, 870 s, 801 s, 783 s, 739 s (рис. П.38). Найдено, %: С 57.29; Н 5.48; N 4.70; P 10.62.  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: С 57.33; Н 5.50; N 4.78; P 10.56.

**3,7-Бис(диизопропиламина)-1,5(1,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дитионфосфациклооктафан (159 в).** Выход 0.044 г (35%). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.70 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.31 д (12Н,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  5.9), 1.39 д (12Н,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.6), 4.91 м (4Н,  $\text{CH-N}$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  5.9), 6.77 д (1Н,  $\text{C}^2\text{H}$ ,  $^3J_{\text{H(2),H(3)}}$  6.2), 7.12 д (1Н,  $\text{CH}^2$ ,  $^4J_{\text{PH}}$  2.6), 7.14 дд (1Н,  $\text{CH}^7$ ,  $^3J_{\text{H(7),H(8)}}$  10.2,  $^4J_{\text{PH}}$  1.8), 7.30 д (1Н,  $\text{CH}^7$ ,  $^3J_{\text{H(7'),H(8')}}$  9.1,  $^4J_{\text{H(5'),H(7')}}$  2.2), 7.30 м (2Н,  $\text{CH}^{3,3'}$ ), 7.35 с (1Н,  $\text{CH}^5$ ), 7.37 д (1Н,  $\text{CH}^4$ ), 7.49 д (1Н,

$\text{CH}^{4'}$ ), 7.60 д (1H,  $\text{CH}^{5'}$ ,  $^4J_{\text{H}(5'),\text{H}(7')}$  2.2), 8.08 д (1H,  $\text{CH}^8$ ,  $^3J_{\text{H}(7),\text{H}(8)}$  10.2), 8.17 д (1H,  $\text{CH}^{8'}$ ,  $^3J_{\text{H}(7'),\text{H}(8')}$  9.1). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ): 67.8.

**3,7-Дипиперидино-1,5(1,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дитионфосфациклооктафан (159 д).** Выход 0.048 г (28%). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.51 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.58 уш. м (12H,  $\text{CH}_2$ ), 3.05 уш. м (8H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  6.4), 7.08 д (2H,  $\text{C}^2\text{H}$ ), 7.41 уш. м (4H,  $\text{C}^{5,7}\text{H}$ ), 7.59 уш. м (2H,  $\text{C}^3\text{H}$ ), 7.73 д (2H,  $\text{C}^4\text{H}$ ), 8.06 д (2H,  $\text{C}^8\text{H}$ ). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 64.1.

**3,7-Бис(диметиламина)-1,5(1,3)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дитионфосфациклооктафан (160 а).** Выход 0.064 г (60%). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.57 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.76 д (6H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  12.1), 2.80 д (6H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  12.3), 6.73 м (1H,  $\text{CH}^2$ ,  $^4J_{\text{HH}}$  2.1; 1.1), 6.95 д (1H,  $\text{CH}^{2'}$ ,  $^4J_{\text{HH}}$  2.1), 7.07 д (2H,  $\text{CH}^{4,4'}$ ,  $^4J_{\text{HH}}$  2.1; 1.1), 7.32 дд (2H,  $\text{CH}^{7,7'}$ ), 7.42 дд (2H,  $\text{CH}^{6,6'}$ ), 7.74 д (2H,  $\text{CH}^{5,5'}$ ), 8.04 д (2H,  $\text{CH}^{8,8'}$ ). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 66.3. Найдено, %: С 54.44; Н 4.59; Р 11.95.  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: С 54.33; Н 4.56; Р 11.68.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1,5(1,3)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дитионфосфациклооктафан (160 б).** Выход 0.074 г (63%). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.65 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.03 т (12H,  $\text{CH}_3$ ), 3.25 м (8H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  9.1), 7.04 с (2H,  $\text{CH}^{2,2'}$ ), 7.20 с (2H,  $\text{CH}^{4,4'}$ ), 7.39 м (4H,  $\text{CH}^{6,6',7,7'}$ ), 7.62 д (2H,  $\text{CH}^{5,5'}$ ), 8.12 д (2H,  $\text{CH}^{8,8'}$ ). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 67.1.

**3,7-Дипиперидино-1,5(1,3)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дитионфосфациклооктафан (160 д).** Выход 0.054 г (44%). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.68 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.60 уш. т (12H,  $\text{CH}_2$ ), 3.22 уш. м (8H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 7.35 с (2H,  $\text{CH}^{2,2'}$ ), 7.41 – 7.60 уш. м (8H,  $\text{CH}^{4,4',5,5',6,6',7,7'}$ ), 8.05 уш. д (2H,  $\text{CH}^{8,8'}$ ). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 73.6.

**3,7-Бис(дибутиламина)-1,5-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дитионфосфациклооктафаны (157 г – 159 г).** К 0.166 г (0.4 ммоль) ГБТА (5 г) при комнатной температуре и постоянном перемешивании приливали раствор 0.064 г (0.4 ммоль) дигидрокси-нафталинов (1 – 3) в 4 мл сухого ацетонитрила и нагревали 3 ч при температуре 60 °С. Затем реакционную смесь охлаждали, раствор над выпавшим осадком сливали, осадок промывали ацетонитрилом, растворяли в 3 мл метиленхлорида и добавляли 0.016 г (0.5 ммоль) сухой серы. Через 1 сут растворитель упаривали, а остаток хроматографировали на колонке, элюируя продукты системой бензол – диоксан, 15 : 1. Полученные амидотионфосфаты сушили в вакууме (1 мм рт. ст., 70 °С).

**3,7-Бис(дибутиламина)-1,5(2,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дитионфосфациклооктафан (157 г).** Выход 0.052 г (38%). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.72 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.84 т (12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.3), 1.26 м (8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.53 м (8H,  $\text{CH}_2$ ), 3.36 м (8H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  9.5), 7.40 д (4H,  $\text{CH}^{3,7}$ ), 7.67 с (4H,  $\text{CH}^{1,5}$ ), 7.90 д (4H,  $\text{CH}^{4,8}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.8). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 68.4. Найдено, %: P 8.79.  $m/z$  (MALDI): 698.25.  $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: P 8.86.  $M$  698.85.

**3,7-Бис(дибутиламина)-1,5(2,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дитионфосфациклооктафан (158 г).** Выход 0.026 г (20%). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.83 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.83 т (12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.3), 1.26 м (8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.46 м (8H,  $\text{CH}_2$ ), 3.19 м (8H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  10.8), 7.12 д (4H,  $\text{CH}^{3,6}$ ), 7.31 с (4H,  $\text{CH}^{1,8}$ ), 7.62 д (4H,  $\text{CH}^{4,5}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.7). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 69.1.

**3,7-Бис(дибутиламина)-1,5(1,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дитионфосфациклооктафан (159 г).** Выход 0.034 г (25%). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.81 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.89 т (12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.9), 1.29 м (8H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.9), 1.58 уш. м (8H,  $\text{CH}_2$ ), 3.41 м (8H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  11.2), 7.25 уш. д (2H,  $\text{CH}^2$ ), 7.32

д (2H, CH<sup>7</sup>), 7.39 с (2H, CH<sup>5</sup>), 7.56 м (2H, CH<sup>3</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.9), 7.68 д (2H, CH<sup>4</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.9), 8.15 д (1H, CH<sup>8</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.9), 8.17 д (1H, CH<sup>8'</sup>). ЯМР <sup>13</sup>C, δ<sub>C</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 13.9 с (CH<sub>3</sub>), 20.2 с (CH<sub>2</sub>), 30.7 с (CH<sub>2</sub>), 46.7 д (CH<sub>2</sub>-N, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 10.7), 115.1 с (C<sup>2</sup>H), 117.6 д (C<sup>5</sup>H, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 9.5), 121.4 д (C<sup>7</sup>H), 124.0 с (C<sup>4</sup>H), 126.5 с (C<sup>9</sup>), 128.9 с (C<sup>8</sup>H), 130.9 с (C<sup>3</sup>H), 135.5 с (C<sup>10</sup>), 149.8 д (C<sup>1</sup>O), 152.0 д (C<sup>6</sup>O). ЯМР <sup>31</sup>P, δ<sub>P</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 67.7.

### 5.10.2. «Неоднородные» цикло(бисамидотионфосфаты)

**3,7-Бис(диэтиламина)-1(1,6),5(1,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-ди-тионфосфациклооктафан (165).** Выход 0.064 г (55%). T<sub>пл</sub> 120 – 122 °С. R<sub>f</sub> 0.79 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР <sup>1</sup>H, δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 1.16 уш. т (12H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 5.5), 3.15 – 3.31 уш. м (8H, CH<sub>2</sub>-N), 7.10 – 7.77 уш. м (12H, Ar). ЯМР <sup>31</sup>P, δ<sub>P</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 66.7. Найдено, %: С 57.59; Н 5.60; N 4.78; P 10.53. C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 57.33; Н 5.50; N 4.78; P 10.56.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1(1,5),5(1,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-ди-тионфосфациклооктафан (166).** Выход 0.062 г (53%). T<sub>пл</sub> 126 – 128 °С. R<sub>f</sub> 0.69 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР <sup>1</sup>H, δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 1.18 д (12H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.1), 3.54 м (8H, CH<sub>2</sub>-N, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub>(1,1') 9.9, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub>(6,5') 12.9), 7.32 д (1H, CH<sup>2</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(2),H(3)}</sub> 6.7), 7.37 д (2H, CH<sup>2',6'</sup>), 7.39 д (1H, CH<sup>7</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(7),H(8)}</sub> 8.9), 7.42 д (1H, CH<sup>4</sup>), 7.52 дд (1H, CH<sup>3</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(2),H(3)}</sub> 6.7), 7.56 с (1H, CH<sup>5</sup>), 7.74 дд (2H, CH<sup>3',7'</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(3'),H(4')}</sub> 9.1), 7.84 д (2H, CH<sup>4',8'</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(3'),H(4')}</sub> 9.1), 8.03 д (1H, CH<sup>8</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(7),H(8)}</sub> 8.9). ЯМР <sup>31</sup>P, δ<sub>P</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 66.7. Найдено, %: С 57.44; Н 5.59; N 4.81; P 10.56. *m/z* (MALDI): 586.18. C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 57.33; Н 5.50; N 4.78; P 10.56. *M* 586.64.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1(1,6),5(2,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-ди-тионфосфациклооктафан (167).** Выход 0.070 г (60%). Маслообразное вещество. R<sub>f</sub> 0.72 (бензол – диоксан, 5:1), 0.60 (бензол – этанол, 3:1). ЯМР <sup>1</sup>H, δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 1.18 д (1H,

CH<sub>3</sub>,  $^3J_{\text{NH}}$  6.7), 3.51 м (8H, CH<sub>2</sub>-N,  $^3J_{\text{PH}}(1,2')$  12.1,  $^3J_{\text{PH}}(6,6')$  11.0), 7.32 д (1H, CH<sup>2</sup>,  $^3J_{\text{H}(2),\text{H}(3)}$  6.8), 7.37 д (2H, CH<sup>3',7'</sup>,  $^3J_{\text{H}(3'),\text{H}(4')}$  9.2), 7.40 дд (1H, CH<sup>3</sup>,  $^3J_{\text{H}(2),\text{H}(3)}$  6.8), 7.44 д (1H, CH<sup>7</sup>,  $^3J_{\text{H}(7),\text{H}(8)}$  8.8), 7.49 с (1H, CH<sup>5</sup>), 7.61 д (1H, CH<sup>4</sup>), 7.66 с (2H, CH<sup>1',5'</sup>), 7.73 д (2H, CH<sup>4',8'</sup>,  $^3J_{\text{H}(3'),\text{H}(4')}$  9.2), 8.03 д (1H, CH<sup>8</sup>,  $^3J_{\text{H}(7),\text{H}(8)}$  8.8). ЯМР <sup>31</sup>P, δ<sub>H</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 67.4, 66.9. Найдено, %: P 10.55. C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: P 10.56.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1(1,6),5(2,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-ди-тионфосфациклооктафан (168).** Выход 0.060 г (51%). T<sub>пл</sub> 106 – 108 °С. R<sub>f</sub> 0.81 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР <sup>1</sup>H, δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 1.16 т (12H, CH<sub>3</sub>,  $^3J_{\text{NH}}$  7.2), 3.49 м (8H, CH<sub>2</sub>-N,  $^3J_{\text{PH}}(1,2')$  13.8,  $^3J_{\text{PH}}(6,7')$  13.2), 7.36 д (1H, CH<sup>2</sup>,  $^3J_{\text{H}(2),\text{H}(3)}$  7.7), 7.41 д (1H, CH<sup>7</sup>,  $^3J_{\text{H}(7),\text{H}(8)}$  9.4), 7.53 д (2H, CH<sup>3',6'</sup>,  $^3J_{\text{H}(3'),\text{H}(4')}$  8.8), 7.55 дд (1H, CH<sup>3</sup>,  $^3J_{\text{H}(2),\text{H}(3)}$  7.7), 7.60 д (1H, CH<sup>4</sup>), 7.62 с (1H, CH<sup>5</sup>), 7.67 с (2H, CH<sup>1',8'</sup>), 7.77 д (2H, CH<sup>4',5'</sup>,  $^3J_{\text{H}(3'),\text{H}(4')}$  8.8), 8.04 д (1H, CH<sup>8</sup>,  $^3J_{\text{H}(7),\text{H}(8)}$  9.4). ЯМР <sup>31</sup>P, δ<sub>P</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 67.1, 66.6. Найдено, %: P 10.59. C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: P 10.56.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1(1,3),5(1,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-ди-тионфосфациклооктафан (170).** Выход 0.048 г (49%). Маслообразное вещество. R<sub>f</sub> 0.71 (бензол – диоксан, 5:1), 0.63 (бензол – этанол, 3:1). ЯМР <sup>1</sup>H, δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 0.98 уш. т (12H, CH<sub>3</sub>,  $^3J_{\text{NH}}$  5.9), 3.11 – 3.24 уш. м (8H, CH<sub>2</sub>-N), 6.90 – 8.00 уш. м (12H, Ar). ЯМР <sup>31</sup>P, δ<sub>P</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 66.6. Найдено, %: P 10.50. C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: P 10.56.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1(1,7),5(2,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-ди-тионфосфациклооктафан (171).** Выход 0.058 г (50%). T<sub>пл</sub> 118 – 120 °С. R<sub>f</sub> 0.81 (бензол – диоксан, 5:1), 0.63 (бензол – этанол, 3:1). ЯМР <sup>1</sup>H, δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 1.10 уш. т (12H, CH<sub>3</sub>,  $^3J_{\text{NH}}$  5.3), 3.45 – 3.61 уш. м (8H, CH<sub>2</sub>-N), 7.27 – 8.07 уш. м (12H, CH). ЯМР <sup>31</sup>P, δ<sub>P</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 67.0. Найдено, %: C 57.29; H 5.48; N 4.71; P 10.59. C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 57.33; H 5.50; N 4.78; P 10.56.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1(1,7),5(2,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-ди-  
тионфосфациклооктафан (172).** Выход 0.070 г (52%). Маслообразное вещество.  $R_f$   
0.87 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.10 уш. т (12H,  $\text{CH}_3$ ), 3.39 – 3.52 уш.  
м (8H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 7.37 – 8.06 уш. м (12H, Ar). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 14.9 ( $\text{CH}_3$ ), 39.1 дд  
( $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  27.2), 110.9 д ( $\text{C}^2\text{H}$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  4.9), 113.2 д ( $\text{C}^8\text{H}$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  5.5), 115.1 д ( $\text{C}^{1',8'}\text{H}$ ,  $^2J_{\text{PC}}$   
11.0), 120.4 д ( $\text{C}^{3',6'}\text{H}$ ), 121.0 с ( $\text{C}^4\text{H}$ ), 122.6 с ( $\text{C}^6\text{H}$ ), 125.2 с ( $\text{C}^5\text{H}$ ), 127.0 с ( $\text{C}^3\text{H}$ ), 129.2 с  
( $\text{C}^9$ ), 129.4 с ( $\text{C}^{4',5'}\text{H}$ ), 131.9 с ( $\text{C}^{10'}$ ), 134.9 с ( $\text{C}^9$ ), 136.9 с ( $\text{C}^{10}$ ), 150.1 д ( $\text{C}^1\text{O}$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  11.2),  
151.7 д ( $\text{C}^7\text{O}$ ), 151.8 д ( $\text{C}^{2',7'}\text{O}$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  10.9). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 66.9. Найдено, %: P  
10.59.  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: P 10.56.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1(1,5),5(2,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-ди-  
тионфосфациклооктафан (173).** Выход 0.064 г (54%). Маслообразное вещество.  $R_f$   
0.64 (бензол – диоксан, 5:1), 0.64 (бензол – этанол, 3:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.20 т  
(12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.1), 3.55 м (8H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  7.1), 7.37 д (2H,  $\text{CH}^{3',7'}$ ,  $^3J_{\text{H}(3'),\text{H}(4')}$  8.8), 7.42  
д (2H,  $\text{CH}^{2,6}$ ), 7.44 с (2H,  $\text{CH}^{1',5'}$ ), 7.62 дд (2H,  $\text{CH}^{3,7}$ ,  $^3J_{\text{H}(3),\text{H}(4)}$  8.1), 7.75 д (2H,  $\text{CH}^{4',8'}$ ,  
 $^3J_{\text{H}(3'),\text{H}(4')}$  8.8), 7.83 д (2H,  $\text{CH}^{4,8}$ ,  $^3J_{\text{H}(3),\text{H}(4)}$  8.1). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 67.1. Найдено, %: C  
57.40; H 5.42; N 4.71; P 10.60.  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: C 57.33; H 5.50; N 4.78; P  
10.56.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1(1,5),5(2,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-ди-  
тионфосфациклооктафан (174).** Выход 0.060 г (51%). Маслообразное вещество.  $R_f$   
0.77 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.19 т (12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.8), 3.71 м (8H,  
 $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  13.4), 7.32 с (2H,  $\text{CH}^{1',8'}$ ), 7.38 д (2H,  $\text{CH}^{3',6'}$ ,  $^3J_{\text{H}(3'),\text{H}(4')}$  8.7), 7.58 д (2H,  
 $\text{CH}^{2,6}$ ), 7.64 дд (2H,  $\text{CH}^{3,7}$ ,  $^3J_{\text{H}(3),\text{H}(4)}$  8.3), 7.70 д (2H,  $\text{CH}^{4',5'}$ ,  $^3J_{\text{H}(3'),\text{H}(4')}$  8.6), 7.83 д (2H,  
 $\text{CH}^{4,8}$ ,  $^3J_{\text{H}(3),\text{H}(4)}$  8.3). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 66.8. Найдено, %: P 10.51.  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2$ .  
Вычислено, %: P 10.56.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1(2,6),5(2,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дитионфосфациклооктафан (175).** Выход 0.070 г (52%).  $T_{пл}$  121 – 123 °С.  $R_f$  0.68 (бензол – диоксан, 5:1), 0.64 (бензол – этанол, 3:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  ( $CDCl_3$ ): 1.03 т (12H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  6.9), 3.41 м (8H,  $CH_2-N$ ,  $^3J_{PH}$  14.3), 7.28 д (2H,  $CH^{3,6}$ ,  $^3J_{H(3'),H(4')}$  8.8), 7.36 д (2H,  $CH^{3,7}$ ,  $^3J_{H(3),H(4)}$  8.8), 7.54 с (2H,  $CH^{1,5}$ ), 7.66 с (2H,  $CH^{1',8'}$ ), 7.74 д (2H,  $CH^{4,8}$ ,  $^3J_{H(3),H(4)}$  8.8), 7.96 д (2H,  $CH^{4',5'}$ ,  $^3J_{H(3'),H(4')}$  8.7). ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta_P$  ( $CH_2Cl_2$ ): 66.5. Найдено, %: P 10.61.  $m/z$  (MALDI): 586.11.  $C_{28}H_{32}N_2O_4P_2S_2$ . Вычислено, %: P 10.56.  $M$  586.64.

**5,9-Бис(диэтиламина)-1,3(1,2)-динафталина-7-бензола-4,6,8,10-тетраокса-5,9-дитионфосфациклодекафан (177).** Выход 0.040 г (30%). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.61 (гексан – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  ( $CDCl_3$ ): 1.09 уш. т (9H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  7.2), 3.40 м (8H,  $CH_2$ ,  $^3J_{PH}$  14.2), 4.49 д (1H,  $CH_{2(мост)}$ ,  $^2J_{HH}$  16.2), 4.95 д (1H,  $CH_{2(мост)}$ ,  $^2J_{HH}$  16.2), 6.66 д (2H,  $CH_{(рез)}$ ), 6.76 с (1H,  $CH_{(рез)}$ ), 7.05 д (2H, CH), 7.14 – 7.86 м (8H, CH), 8.29 д (2H, CH,  $^3J_{HH}$  7.7). ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta_P$  ( $CH_2Cl_2$ ): 66.8. Найдено, %: C 62.14; H 5.64; N 4.11; P 9.18.  $C_{35}H_{38}N_2O_4P_2S_2$ . Вычислено, %: C 62.12; H 5.66; N 4.14; P 9.15.

**5,9-Бис(диэтиламина)-1,3(1,2),7(2,7)-тринафталина-4,6,8,10-тетраокса-5,9-дитионфосфациклодекафан (178).** Выход 0.050 г (34%). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.75 (бензол – диоксан, 5:1), 0.65 (бензол – диоксан, 10:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  ( $CDCl_3$ ): 1.30 т (12H,  $CH_3$ ), 3.38 м (8H,  $CH_2$ ,  $^3J_{PH}$  12.8), 4.45 д (1H,  $CH_{2(мост)}$ ,  $^2J_{HH}$  16.1), 5.32 д (1H,  $CH_{2(мост)}$ ,  $^2J_{HH}$  16.1), 7.17 д (2H, CH), 7.22 д (2H, CH,  $^3J_{HH}$  9.1), 7.40 – 7.68 м (10H, CH), 7.82 д (2H, CH,  $^3J_{HH}$  8.2), 8.38 дд (2H, CH,  $^3J_{HH}$  8.4). ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta_P$  (1,4-диоксан): 66.6.

**5,9-Бис(диэтиламина)-1,3(1,2),7(1,3)-тринафталина-4,6,8,10-тетраокса-5,9-дитионфосфациклодекафан (179).** Выход 0.036 г (25%). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.70 (бензол – диоксан, 10:1), 0.58 (хлороформ). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  ( $CDCl_3$ ): 1.17 т (12H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  6.9), 3.26 м (8H,  $CH_2$ ,  $^3J_{PH}$  12.4), 4.81 д (1H,  $CH_{2(мост)}$ ,  $^2J_{HH}$  16.1), 5.26 д (1H,  $CH_{2(мост)}$ ,

$^2J_{\text{HH}}$  15.4), 7.04 д (1H, CH,  $^3J_{\text{HH}}$  8.7), 7.13 дд (1H, CH,  $^3J_{\text{HH}}$  8.8,  $^4J_{\text{HH}}$  1.1), 7.22 д (2H, CH), 7.35 м (1H, CH), 7.43 м (1H, CH,  $^4J_{\text{HH}}$  3.3), 7.48 м (2H, CH), 7.59 м (2H, CH), 7.67 дд (1H, CH,  $^3J_{\text{HH}}$  8.8,  $^4J_{\text{HH}}$  3.3), 7.74 д (2H, CH,  $^3J_{\text{HH}}$  8.8), 7.83 д (2H, CH,  $^3J_{\text{HH}}$  8.4), 8.12 д (1H, CH,  $^3J_{\text{HH}}$  8.0), 8.20 д (2H, CH,  $^3J_{\text{HH}}$  8.4). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (1,4-диоксан): 66.4; 67.0. Найдено, %: С 64.34; Н 5.74; N 3.89; P 8.48.  $\text{C}_{39}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: С 64.45; Н 5.55; N 3.85; P 8.52.

**5,9-Бис(диэтиламина)-1,3(1,2),7(1,7)-тринафталина-4,6,8,10-тетраокса-5,9-ди-тионфосфацклодекафан (180).** Выход 0.022 г (15%). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.75 (бензол – диоксан, 10:1). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (1,4-диоксан): 66.2; 67.1.

### 5.11. Синтез цикло(бисамидофосфатов)

**3,7-Бис(диамина)-1,5-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-диоксофосфа-циклооктафаны (161 а-в – 164 а-в, 181 – 195). Общая методика.** К 0.2 ммоль циклофосфита (10 а-в – 13 а-в 63 – 73, 84, 85) в 8 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  добавляли 0.44 ммоль пероксида мочевины. Смесь перемешивали при комнатной температуре 4 ч и оставляли на 36 ч. Затем раствор охлаждали до  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ , фильтровали, растворитель упаривали до минимального количества и высаживали гексаном циклофосфат (два раза). Полученные вещества сушили в вакууме 2 ч (1 мм рт. ст.,  $70\text{ }^\circ\text{C}$ ).

#### 5.11.1. «Однородные» цикло(бисамидофосфаты)

**3,7-Бис(диметиламина)-1,5(2,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-диоксофосфацклооктафан (161 а).** Выход 0.092 г (92%).  $T_{\text{пл}}$  94 – 95  $^\circ\text{C}$ .  $R_f$  0.85 (бензол – диоксан, 10:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.79 д (12H,  $\text{CH}_3$ ), 7.41 д (4H,  $\text{CH}^{3,7}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.7), 7.71 с (4H,  $\text{CH}^{1,5}$ ), 7.86 д (2H,  $\text{CH}^{4,8}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.8). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1.9. УФ ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ), нм: 262 (1.0), 272 (1.0), 284 (0.7), 316 (0.2), 326 (0.3). Найдено, %: С 57.88; Н 4.79; N 5.67; P 12.40.  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$ . Вычислено, %: С 57.84; Н 4.85; N 5.62; P 12.43.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1,5(2,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-диоксофосфациклооктафан (161 б).** Выход 0.104 г (94%).  $T_{пл}$  111 – 112 °С.  $R_f$  0.90 (бензол – диоксан, 10:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  ( $CDCl_3$ ): 1.05 т (12H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  7.3 Гц), 3.27 м (8H,  $CH_2$ ,  $^3J_{PH}$  12.2), 7.39 д (4H,  $CH^{3,7}$ ,  $^3J_{HH}$  9.3), 7.71 д (4H,  $CH^{1,5}$ ,  $^4J_{HH}$  3.9), 7.75 д (4H,  $CH^{4,8}$ ,  $^3J_{HH}$  9.1). ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta_P$  ( $CH_2Cl_2$ ): 1.1. Найдено, %: С 60.71; Н 5.94; N 5.11; P 11.21.  $m/z$  (MALDI): 554.32.  $C_{28}H_{32}N_2O_6P_2$ . Вычислено, %: С 60.65; Н 5.82; N 5.05; P 11.17.  $M$  554.51.

**3,7-Дипиперидил-1,5(2,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-диоксофосфациклооктафан (161 д).** Выход 0.104 г (90%).  $T_{пл}$  155 – 157 °С.  $R_f$  0.81 (хлороформ – этанол, 5:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  ( $CDCl_3$ ): 1.48 т (12H,  $CH_2$ ), 3.30 м (8H,  $CH_2-N$ ,  $^3J_{PH}$  7.3), 7.40 д (4H, CH), 7.7 уш. м (8H, CH) (рис. П.39). ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta_P$  ( $CH_2Cl_2$ ): -0.2.

**3,7-Бис(диметиламина)-1,5(2,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-диоксофосфациклооктафан (162 а).** Выход 0.096 г (96%).  $T_{пл}$  192 – 193 °С.  $R_f$  0.72 (хлороформ – этанол, 5:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  ( $CDCl_3$ ): 2.97 д (12H,  $CH_3$ ,  $^3J_{PH}$  9.9), 7.49 д (4H,  $CH^{3,6}$ ,  $^3J_{HH}$  8.4), 7.80 с (4H,  $CH^{1,8}$ ), 7.92 д (4H,  $CH^{4,5}$ ,  $^3J_{HH}$  8.4). ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta_P$  ( $CH_2Cl_2$ ): 1.6. УФ ( $CHCl_3$ )  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ), нм: 272 (0.9), 280 (0.9), 320 (0.2). Найдено, %: P 12.46.  $C_{24}H_{24}N_2O_6P_2$ . Вычислено, %: P 12.43.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1,5(2,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-диоксофосфациклооктафан (162 б).** Выход 0.104 г (93%).  $T_{пл}$  131 – 132 °С.  $R_f$  0.65 (хлороформ – этанол, 5:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  ( $CDCl_3$ ): 1.17 т (12H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  6.6), 3.39 м (8H,  $CH_2$ ,  $^3J_{PH}$  11.8), 7.49 д (4H,  $CH^{3,6}$ ,  $^3J_{HH}$  8.0), 7.80 с (4H,  $CH^{1,8}$ ), 7.92 д (4H,  $CH^{4,5}$ ,  $^3J_{HH}$  8.1). ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta_P$  ( $CH_2Cl_2$ ): 1.2. Найдено, %: P 11.20.  $C_{28}H_{32}N_2O_6P_2$ . Вычислено, %: P 11.17.

**3,7-Дипиперидило-1,5(2,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-диоксофосфациклооктафан (162 д).** Выход 0.102 г (88%). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.61 (хлоро-

форм – этанол, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.48 м (12H,  $\text{CH}_2$ ), 3.30 м (8H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  7.3), 7.04 – 7.70 уш. м (12H, CH). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 0.8.

**3,7-Бис(диметиламина)-1,5(1,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-диоксофосфациклооктафан (163 а).** Выход 0.099 г (94%).  $T_{\text{пл}}$  155 – 156 °С.  $R_f$  0.37 (бензол – диоксан, 10:1), 0.69 (хлороформ – этанол, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.85 д (12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  17.6), 7.42 д (2H,  $\text{CH}^{2,2'}$ ,  $^3J_{\text{H}(2),\text{H}(3)}$  7.7), 7.49 д (2H,  $\text{CH}^{7,7'}$ ,  $^3J_{\text{H}(7),\text{H}(8)}$  10.3), 7.53 дд (2H,  $\text{CH}^{3,3'}$ ,  $^3J_{\text{H}(2),\text{H}(3)}$  7.7,  $^3J_{\text{H}(3),\text{H}(4)}$  8.3), 7.57 д (2H,  $\text{CH}^{4,4'}$ ,  $^3J_{\text{H}(3),\text{H}(4)}$  8.3), 7.72 с (2H,  $\text{CH}^{5,5'}$ ), 8.06 д (1H,  $\text{CH}^8$ ,  $^3J_{\text{H}(7),\text{H}(8)}$  10.1), 8.12 д (1H,  $\text{CH}^{8'}$ ,  $^3J_{\text{H}(7'),\text{H}(8')}$  10.7). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1.8. УФ ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ), нм: 282 (2.1), 322 (0.5). Найдено, %: С 57.86; Н 4.83; N 5.59; P 12.46.  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$ . Вычислено, %: С 57.84; Н 4.85; N 5.62; P 12.43.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1,5(1,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-диоксофосфациклооктафан (163 б).** Выход 0.101 г (93%).  $T_{\text{пл}}$  131 – 122 °С.  $R_f$  0.73 (бензол – диоксан, 10:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.03 т (12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.5), 3.28 м (8H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  11.3), 7.37 м (4H,  $\text{CH}^{2,2',7,7'}$ ), 7.53 м (4H,  $\text{CH}^{3,3',4,4'}$ ), 7.72 с (2H,  $\text{CH}^{5,5'}$ ), 8.02 д (1H,  $\text{CH}^8$ ,  $^3J_{\text{H}(7),\text{H}(8)}$  10.9), 8.05 д (1H,  $\text{CH}^{8'}$ ,  $^3J_{\text{H}(7'),\text{H}(8')}$  10.5) (рис. П.40). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 13.9 с ( $\text{CH}_3$ ), 40.1 д ( $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  32.4), 114.4 д ( $\text{C}^{2,2'}$  H), 116.6 д ( $\text{C}^{5,5'}$  H,  $^3J_{\text{PC}}$  10.1), 120.7 д ( $\text{C}^{7,7'}$  H), 121.8 с ( $\text{C}^{4,4'}$  H), 124.1 с ( $\text{C}^{9,9'}$ ), 124.3 с ( $\text{C}^{8,8'}$  H), 126.5 с ( $\text{C}^{3,3'}$  H), 135.6 с ( $\text{C}^{10,10'}$ ), 147.0 д ( $\text{C}^{1,1'}$  O,  $^2J_{\text{PC}}$  10.2), 149.3 д ( $\text{C}^{6,6'}$  O) (рис. П.41). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1.5. ИК,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3067 w, 2974 m, 2931 w, 1632 s, 1600 s, 1577 w, 1509 w, 1431 s, 1382 w, 1363 s, 1272 s, 1249 s, 1207 s, 1136 s, 1081 s, 1033 s, 959 s, 874 s, 809 s, 784 s (рис. П.42). Найдено, %: P 11.15.  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$ . Вычислено, %: P 11.17.

**3,7-Дипиперидило-1,5(1,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-диоксофосфациклооктафан (164 д).** Выход 0.104 г (90%).  $T_{\text{пл}}$  132 – 134 °С.  $R_f$  0.88 (хлороформ – этанол, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.45 т (12H,  $\text{CH}_2$ ), 3.29 м (8H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  9.9), 7.43 д

(2H, CH<sup>2</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(2),H(3)</sub> 14.3), 7.58 д (4H, CH<sup>3,7</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(3),H(4)</sub> 9.9, <sup>3</sup>J<sub>H(7),H(8)</sub> 10.3), 7.75 с (2H, CH<sup>5</sup>), 8.07 д (2H, CH<sup>4</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(3),H(4)</sub> 9.9), 8.13 д (2H, CH<sup>8</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(7),H(8)</sub> 10.3) (рис. П.43). ЯМР <sup>31</sup>P, δ<sub>P</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): -0.3. Найдено: *m/z* (MALDI): 579.02. C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>. Вычислено: *M* 578.51.

**3,7-Бис(диметиламина)-1,5(1,3)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-диоксофосфациклооктафан (165 а).** Выход 0.091 г (91%). Т<sub>пл</sub> 111 – 113 °С. R<sub>f</sub> 0.79 (хлороформ – этанол, 5:1). ЯМР <sup>1</sup>H, δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 2.81 д (6H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> 6.9), 7.28 – 7.43 уш. м (4H, CH<sup>2,2',4,4'</sup>), 7.52 – 7.73 уш. м (6H, CH<sup>5,5',6,6',7,7'</sup>), 7.88 – 8.33 уш. м (2H, CH<sup>8,8'</sup>). ЯМР <sup>13</sup>C, δ<sub>C</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 36.9 д (CH<sub>3</sub>), 109.6 д (C<sup>2,2'</sup>H), 113.6 д (C<sup>4,4'</sup>H), 121.6 (C<sup>8,8'</sup>H), 124.1 (C<sup>9,9'</sup>), 125.9 (C<sup>7,7'</sup>H), 127.2 (C<sup>5,5',6,6'</sup>H), 134.6 (C<sup>10,10'</sup>), 147.6 д (C<sup>1,1',3,3'</sup>O, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 6.7). ЯМР <sup>31</sup>P, δ<sub>P</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1.5. УФ (CHCl<sub>3</sub>) λ<sub>max</sub> (lg ε), нм: 282 (1.1), 292 (1.0), 324 (0.4).

**3,7-Бис(диэтиламина)-1,5(1,3)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-диоксофосфациклооктафан (165 б).** Выход 0.10 г (91%). Т<sub>пл</sub> 112 – 113 °С. R<sub>f</sub> 0.85 (хлороформ – этанол, 5:1). ЯМР <sup>1</sup>H, δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 1.01 уш. т (12H, CH<sub>3</sub>), 3.25 уш. м (8H, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> 10.5), 7.41 с (2H, CH<sup>2,2'</sup>), 7.52 с (2H, CH<sup>4,4'</sup>), 7.69 уш. м (4H, CH<sup>6,6',7,7'</sup>), 8.00 уш. м (4H, CH<sup>5,5',8,8'</sup>). ЯМР <sup>31</sup>P, δ<sub>P</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 0.9. ИК, ν, см<sup>-1</sup>: 3065 w, 2926 m, 2888 w, 2799 w, 1631 s, 1589 s, 1570 s, 1500 s, 1455 w, 1395 s, 1273 s, 1120 s, 1052 s, 959 s, 840 s, 746 s, 695 s. Найдено, %: C 58.64; H 6.29; P 11.16. C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub> · 0.4 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>N. Вычислено, %: C 60.65; H 5.82; P 11.17.

**3,7-Дипиперидино-1,5(1,3)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-диоксофосфациклооктафан (165 д).** Выход 0.104 г (90%). Т<sub>пл</sub> 151 – 153 °С. R<sub>f</sub> 0.92 (хлороформ – этанол, 5:1). ЯМР <sup>1</sup>H, δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 1.37 уш. м (12H, CH<sub>3</sub>), 3.24 уш. м (8H, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> 9.8), 7.41 уш. с (2H, CH<sup>2,2'</sup>), 7.58 с (2H, CH<sup>4,4'</sup>), 7.72 уш. м (4H, CH<sup>6,6',7,7'</sup>), 8.01 уш. м (4H, CH<sup>5,5',8,8'</sup>). ЯМР <sup>13</sup>C, δ<sub>C</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 23.9 с (CH<sub>2</sub>), 25.6 с (CH<sub>2</sub>), 45.7 д (CH<sub>2</sub>), 109.8 д (C<sup>2,2'</sup>H),

113.4 д ( $C^{4,4'}H$ ), 121.5 с ( $C^{5,5'}H$ ), 122.2 с ( $C^{9,9'}$ ), 123.8 с ( $C^{6,6'}H$ ), 125.7 с ( $C^{8,8'}H$ ), 127.5 с ( $C^{7,7'}H$ ), 134.4 с ( $C^{10,10'}$ ), 147.6 д ( $C^{1,1',3,3'}O$ ). ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta_P$  ( $CH_2Cl_2$ ): -0.9.

### 5.11.2. «Неоднородные» цикло(бисамидофосфаты)

**3,7-Бис(диэтиламина)-1(1,6),5(1,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-диоксофосфациклооктафан (181).** Выход 0.098 г (90%).  $T_{пл}$  122 – 124 °С.  $R_f$  0.61 (бензол – этанол, 3:1), 0.89 (хлороформ – этанол, 5:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  ( $CDCl_3$ ): 1.08 уш. д (12H,  $CH_3$ ), 3.39 – 3.48 уш. м (8H,  $CH_2-N$ ), 7.35 – 8.01 уш. м (12H, Ar). ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta_C$  ( $CDCl_3$ ): 13.8 с ( $CH_3$ ), 39.9 д ( $CH_2-N$ ,  $^2J_{PC}$  11.6), 110.7 д ( $C^8H$ ,  $^3J_{PC}$  6.3), 113.9 д ( $C^{2'}H$ ,  $^3J_{PC}$  7.0), 114.1 с ( $C^{8'}H$ ), 115.2 д ( $C^{2'}H$ ,  $^3J_{PC}$  6.6), 116.9 д ( $C^{5'}H$ ,  $^3J_{PC}$  6.1), 120.5 с ( $C^6H$ ), 120.9 с ( $C^{7'}H$ ), 122.6 с ( $C^9$ ), 123.7 с ( $C^4H$ ), 123.9 с ( $C^{4'}H$ ), 124.1 с ( $C^5H$ ), 125.1 с ( $C^3H$ ), 126.9 с ( $C^{3'}H$ ), 129.8 с ( $C^9$ ), 132.0 с ( $C^{10}$ ), 135.4 с ( $C^{10'}$ ), 147.1 д ( $C^{1'}O$ ,  $^3J_{PC}$  6.3), 149.1 д ( $C^{1'}O$ ,  $^2J_{PC}$  12.3), 149.7 д ( $C^6'O$ ,  $^3J_{PC}$  6.8), 149.9 д ( $C^7'O$ ,  $^2J_{PC}$  10.2). ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta_P$  ( $CH_2Cl_2$ ): 1.3. Найдено, %: P 11.20.  $m/z$  (MALDI): 554.19.  $C_{28}H_{32}N_2O_6P_2$ . Вычислено, %: P 11.17.  $M$  554.51.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1(1,6),5(1,5)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-диоксофосфациклооктафан (182).** Выход 0.102 г (94%).  $T_{пл}$  115 – 117 °С.  $R_f$  0.61 (бензол – этанол, 3:1), 0.70 (хлороформ – этанол, 5:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  ( $CDCl_3$ ): 1.03 д (12H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  5.6), 3.29 м (8H,  $CH_2-N$ ,  $^3J_{PH}(1,1')$  11.0,  $^3J_{PH}(6,5')$  11.7), 7.40 д (1H,  $CH^2$ ), 7.51 д (2H,  $CH^{2,6'}$ ,  $^3J_{H(2'),H(3')}$  8.0), 7.60 д (1H,  $CH^7$ ,  $^3J_{H(7),H(8)}$  7.7), 7.68 дд (1H,  $CH^3$ ,  $^3J_{H(3),H(4)}$  7.3), 7.70 д (1H,  $CH^4$ ,  $^3J_{H(3),H(4)}$  7.3), 7.75 м (2H,  $CH^{3',7'}$ ,  $^3J_{H(2'),H(3')}$  8.0,  $^3J_{H(3'),H(4')}$  9.5), 7.76 с (1H,  $CH^5$ ), 7.87 д (2H,  $CH^{4',8'}$ ,  $^3J_{H(3'),H(4')}$  9.5), 8.06 д (1H,  $CH^8$ ,  $^3J_{H(7),H(8)}$  9.9). ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta_P$  ( $CH_2Cl_2$ ): 1.3. Найдено, %: P 11.22.  $C_{28}H_{32}N_2O_6P_2$ . Вычислено, %: P 11.17.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1(1,6),5(2,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-диоксофосфациклооктафан (183).** Выход 0.102 г (92%).  $T_{пл}$  106 – 108 °С.  $R_f$  0.84 (хлороформ – этанол, 5:1). ЯМР  $^1H$ ,  $\delta_H$  ( $CDCl_3$ ): 1.08 д (12H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  5.5), 3.31 м (8H,  $CH_2-N$ ,

$^3J_{\text{PH}}(1,2')$  10.9,  $^3J_{\text{PH}}(6,6')$  9.9), 7.32 д (2H,  $\text{CH}^{3',7'}$ ),  $^3J_{\text{H}(3'),\text{H}(4')}$  8.9), 7.35 д (1H,  $\text{CH}^2$ ,  $^3J_{\text{H}(2),\text{H}(3)}$  7.6), 7.39 дд (1H,  $\text{CH}^3$ ,  $^3J_{\text{H}(2),\text{H}(3)}$  7.6), 7.44 д (1H,  $\text{CH}^7$ ,  $^3J_{\text{H}(7),\text{H}(8)}$  8.9), 7.51 с (1H,  $\text{CH}^5$ ), 7.59 д (1H,  $\text{CH}^4$ ), 7.63 с (2H,  $\text{CH}^{1',5'}$ ), 7.70 д (2H,  $\text{CH}^{4',8'}$ ,  $^3J_{\text{H}(3'),\text{H}(4')}$  9.0), 8.02 д (1H,  $\text{CH}^8$ ,  $^3J_{\text{H}(7),\text{H}(8)}$  8.8). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1.1. Найдено, %: С 60.59; Н 5.80; N 5.10; P 11.18.  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$ . Вычислено, %: С 60.65; Н 5.82; N 5.05; P 11.17.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1(1,6),5(2,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-диоксофосфациклооктафан (184).** Выход 0.103 г (93%).  $T_{\text{пл}}$  123 – 125 °С.  $R_f$  0.81 (хлороформ – этанол, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.03 т (12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  5.4), 3.27 м (8H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^3J_{\text{PH}}(1,2')$  12.7,  $^3J_{\text{PH}}(6,7')$  11.6), 7.38 д (1H,  $\text{CH}^7$ ,  $^3J_{\text{H}(7),\text{H}(8)}$  9.9), 7.41 д (1H,  $\text{CH}^2$ ,  $^3J_{\text{H}(2),\text{H}(3)}$  8.1), 7.49 дд (1H,  $\text{CH}^3$ ,  $^3J_{\text{H}(2),\text{H}(3)}$  8.1), 7.57 м (3H,  $\text{CH}^{5,1',8'}$ ), 7.71 д (1H,  $\text{CH}^4$ ), 7.73 д (2H,  $\text{CH}^{3',6'}$ ,  $^3J_{\text{H}(3'),\text{H}(4')}$  8.5), 7.76 д (2H,  $\text{CH}^{4',5'}$ ,  $^3J_{\text{H}(3'),\text{H}(4')}$  8.5), 8.09 д (1H,  $\text{CH}^8$ ,  $^3J_{\text{H}(7),\text{H}(8)}$  9.9). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1.2.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1(1,7),5(1,5)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-диоксофосфациклооктафан (185).** Выход 0.104 г (94%).  $T_{\text{пл}}$  118 – 120 °С.  $R_f$  0.88 (хлороформ – этанол, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.99 уш. д (12H,  $\text{CH}_3$ ), 3.19 – 3.26 уш. м (8H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 7.35 – 8.12 уш. м (12H, CH) (рис. П.44). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1.2. Найдено, %: С 60.78; Н 5.65; N 4.97; P 11.26.  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$ . Вычислено, %: С 60.65; Н 5.82; N 5.05; P 11.17.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1(1,7),5(2,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-диоксофосфациклооктафан (187).** Выход 0.103 г (93%).  $T_{\text{пл}}$  112 – 114 °С.  $R_f$  0.56 (бензол – этанол, 3:1), 0.76 (хлороформ – этанол, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.02 уш. т (12H,  $\text{CH}_3$ ), 3.00 – 3.22 уш. м (8H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 7.40 – 8.11 уш. м (12H, CH). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 13.7 с ( $\text{CH}_3$ ), 39.2 д ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  11.9), 110.3 д ( $\text{C}^2\text{H}$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  5.6), 113.4 д ( $\text{C}^8\text{H}$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  6.1), 114.5 д ( $\text{C}^{4',8'}\text{H}$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  7.0), 119.7 д ( $\text{C}^{3',7'}\text{H}$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  6.8), 121.9 с ( $\text{C}^6\text{H}$ ), 122.3 с ( $\text{C}^4\text{H}$ ), 124.1 с

(C<sup>5</sup>H), 126.4 с (C<sup>3</sup>H), 128.4 с (C<sup>1',5'</sup>H), 129.1 с (C<sup>9</sup>), 131.3 с (C<sup>10'</sup>), 135.4 с (C<sup>10,9'</sup>), 149.3 д (C<sup>1</sup>O, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 9.5), 151.2 д (C<sup>2',6'</sup>O, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 10.0), 151.6 д (C<sup>7</sup>O). ЯМР <sup>31</sup>P, δ<sub>P</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1.3. Найдено, %: С 60.81; Н 5.51; N 5.10; P 11.21. C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 60.65; Н 5.82; N 5.05; P 11.17.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1(1,7),5(2,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-диоксофосфациклооктафан (188).** Выход 0.102 г (92%). Маслообразное вещество. R<sub>f</sub> 0.79 (хлороформ – этанол, 5:1). ЯМР <sup>1</sup>H, δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 1.04 уш. д (12H, CH<sub>3</sub>), 3.29 – 3.38 уш. м (8H, CH<sub>2</sub>–N), 7.33 – 8.09 уш. м (12H, Ar). ЯМР <sup>13</sup>C, δ<sub>C</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 13.7 с (CH<sub>3</sub>), 39.7 д (CH<sub>2</sub>–N, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 9.8), 110.7 д (C<sup>2</sup>H, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 6.6), 115.4 д (C<sup>8</sup>H, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 5.9), 116.1 д (C<sup>1',8'</sup>H, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 6.0), 119.8 д (C<sup>3',6'</sup>H, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 6.5), 121.1 с (C<sup>6</sup>H), 124.1 с (C<sup>4</sup>H), 125.0 с (C<sup>5</sup>H), 126.8 с (C<sup>3</sup>H), 129.5 с (C<sup>4',5'</sup>H), 129.8 с (C<sup>9</sup>), 131.9 с (C<sup>10'</sup>), 134.6 с (C<sup>10,9'</sup>), 146.6 д (C<sup>1</sup>O, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 11.0), 149.1 д (C<sup>7</sup>O), 149.2 д (C<sup>2',7'</sup>O, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 10.2). ЯМР <sup>31</sup>P, δ<sub>P</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1.0. Найдено, %: P 11.29. C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>. Вычислено, %: P 11.17.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1(1,5),5(2,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-диоксофосфациклооктафан (189).** Выход 0.10 г (90%). T<sub>пл</sub> 114 – 116 °С. R<sub>f</sub> 0.58 (бензол – этанол, 3:1), 0.72 (хлороформ – этанол, 5:1). ЯМР <sup>1</sup>H, δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 1.04 т (12H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.8), 3.29 м (8H, CH<sub>2</sub>–N, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> 7.1), 7.40 с (2H, CH<sup>1',5'</sup>), 7.42 д (2H, CH<sup>2,6</sup>), 7.59 д (2H, CH<sup>3',7'</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(3'),H(4')}</sub> 8.9), 7.65 дд (2H, CH<sup>3,7</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(3),H(4)}</sub> 8.2), 7.73 д (2H, CH<sup>4',8'</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(3'),H(4')}</sub> 8.9), 7.86 д (2H, CH<sup>4,8</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H(3),H(4)}</sub> 8.2). ЯМР <sup>31</sup>P, δ<sub>P</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1.2. Найдено, %: С 60.68; Н 5.73; N 5.15; P 11.21. m/z (MALDI): 554.18. C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 60.65; Н 5.82; N 5.05; P 11.17. M 554.51.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1(1,5),5(2,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-диоксофосфациклооктафан (190).** Выход 0.103 г (93%). T<sub>пл</sub> 92 – 93 °С. R<sub>f</sub> 0.74 (хлороформ – этанол, 5:1). ЯМР <sup>1</sup>H, δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 1.04 т (12H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.4), 3.29 м (8H, CH<sub>2</sub>–N,

$^3J_{\text{PH}}$  12.0), 7.25 д (2H,  $\text{CH}^{3',6'}$ ,  $^3J_{\text{H}(3'),\text{H}(4')}$  8.7), 7.27 д (2H,  $\text{CH}^{2,6}$ ), 7.39 дд (2H,  $\text{CH}^{3,7}$ ,  $^3J_{\text{H}(3),\text{H}(4)}$  8.8), 7.68 с (2H,  $\text{CH}^{1',8'}$ ), 7.75 д (2H,  $\text{CH}^{4',5'}$ ,  $^3J_{\text{H}(3'),\text{H}(4')}$  8.7), 7.87 д (2H,  $\text{CH}^{4,8}$ ,  $^3J_{\text{H}(3),\text{H}(4)}$  8.8) (рис. П.45). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1.3. Найдено, %: С 60.60; Н 5.84; N 5.09; P 11.21.  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$ . Вычислено, %: С 60.65; Н 5.82; N 5.05; P 11.17.

**3,7-Бис(диэтиламина)-1(2,6),5(2,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-диоксофосфациклооктафан (191).** Выход 0.101 г (91%).  $T_{\text{пл}}$  126 – 127 °С.  $R_f$  0.54 (бензол – этанол, 3:1), 0.82 (хлороформ – этанол, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.06 т (12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.2), 3.27 м (8H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  12.1), 7.37 д (2H,  $\text{CH}^{3',6'}$ ,  $^3J_{\text{H}(3'),\text{H}(4')}$  8.9), 7.44 д (2H,  $\text{CH}^{3,7}$ ,  $^3J_{\text{H}(3),\text{H}(4)}$  8.8), 7.67 с (4H,  $\text{CH}^{1,5,1',8'}$ ), 7.74 д (2H,  $\text{CH}^{4,8}$ ,  $^3J_{\text{H}(3),\text{H}(4)}$  8.8), 7.79 д (2H,  $\text{CH}^{4',5'}$ ,  $^3J_{\text{H}(3'),\text{H}(4')}$  8.9). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1.2. Найдено, %: P 11.19.  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$ . Вычислено, %: P 11.17.

**5,9-Бис(диэтиламина)-1,3(1,2)-динафталина-7-бензола-4,6,8,10-тетраокса-5,9-диоксофосфациклодекафан (193).** Выход 0.102 г (79%).  $T_{\text{пл}}$  89 – 91 °С.  $R_f$  0.63 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.03 уш. т (9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.30 т (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.3), 3.18 уш. м (6H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  12.4), 3.33 м (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  12.8), 4.93 д (1H,  $\text{CH}_{2(\text{мост})}$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  16.2), 5.16 д (1H,  $\text{CH}_{2(\text{мост})}$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  16.2), 6.58 д (2H,  $\text{CH}_{\text{рез}}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.7), 6.90 с (1H,  $\text{CH}_{\text{рез}}$ ), 7.05 уш. т (1H,  $\text{CH}_{\text{рез}}$ ), 7.21 д (2H,  $\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.5), 7.43 т (2H,  $\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.8,  $^3J_{\text{HH}}$  8.1), 7.54 т (2H,  $\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.7,  $^3J_{\text{HH}}$  7.7), 7.73 д (2H,  $\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.9), 7.82 д (2H,  $\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  9.1), 8.28 д (2H,  $\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.5). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 0.9. Найдено:  $m/z$  (MALDI): 645.82 [ $M + H$ ] $^+$ .  $\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$ . Вычислено:  $M$  644.63.

**5,9-Бис(диэтиламина)-1,3(1,2),7(2,7)-тринафталина-4,6,8,10-тетраокса-5,9-диоксофосфациклодекафан (194).** Выход 0.118 г (85%).  $T_{\text{пл}}$  149 – 150 °С.  $R_f$  0.56 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.31 т (12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.0), 3.33 м (8H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  12.8), 4.94 д (1H,  $\text{CH}_{2(\text{мост})}$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  16.2), 5.16 д (1H,  $\text{CH}_{2(\text{мост})}$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  16.2), 7.21 д (2H,  $\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$

9.2), 7.31 д (2H, CH), 7.39 с (2H, CH), 7.44 м (2H, CH,  $^3J_{\text{HH}}$  7.9,  $^4J_{\text{HH}}$  1.2), 7.54 м (2H, CH,  $^3J_{\text{HH}}$  7.6,  $^4J_{\text{HH}}$  1.2), 7.67 д (2H, CH), 7.73 д (2H, CH,  $^3J_{\text{HH}}$  8.9), 7.82 д (2H, CH,  $^3J_{\text{HH}}$  7.6), 8.30 д (2H, CH,  $^3J_{\text{HH}}$  8.2). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 13.9 д ( $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  20.7), 23.9 ( $\text{CH}_2(\text{мост})$ ), 39.9 д ( $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  24.2), 109.9 с (CH), 116.1 с (CH), 119.7 с (CH), 120.0 д (CH,  $^3J_{\text{PC}}$  5.2), 123.3 с (CH), 124.8 с (CH), 127.0 с (CH), 127.9 с (C), 128.7 с (CH), 129.2 с (C), 129.5 с (CH), 132.6 с (C), 134.5 с (C), 149.1 д (CO), 149.6 д (CO,  $^3J_{\text{PC}}$  9.5) (рис. П.46). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1.1. Найдено, %: C 67.34; H 5.74; N 4.05; P 8.22.  $\text{C}_{39}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$ . Вычислено, %: C 67.43; H 5.80; N 4.03; P 8.92.

## 5.12. Комплексообразование

### 5.12.1. Комплексы с $\text{Mo}(\text{CO})_6$

**$\mu$ -(3,7-Бис(диалкиламина)-1,5-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан)-бис(пентакарбонил молибден (0)) (196 – 203).** К 0.5 ммоль  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  приливали раствор 0.2 ммоль циклобисамидофосфита (**10 а,б**, **11 б**, **12 а,б**, **13 б**, **63**, **65**, **70**, **73**) в сухом 1,4-диоксане. Реакционную смесь нагревали в запаянной ампуле при температуре 85 – 95 °С в течение 10 ч (для «однородных» нафтофосфациклофанов) или в течение 18 ч (для «неоднородных» нафтофосфациклофанов). Затем полученную массу разбавляли диоксаном, фильтровали, растворитель упаривали в вакууме, а остаток пересаждали гексаном (два раза). Полученные вещества сушили в вакууме 2 ч (1 мм рт. ст., 40 °С).

**$\mu$ -(3,7-Бис(диметиламина)-1,5(2,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан)-бис(пентакарбонил молибден (0)) (196 а).** Выход 0.152 г (81%).  $T_{\text{разл}}$  112 – 113 °С.  $R_f$  0.76 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.92 д (12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  10.5), 7.40 д (4H,  $\text{CH}^{3,7}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.2), 7.53 с (4H,  $\text{CH}^{1,5}$ ), 7.68 д (4H,  $\text{CH}^{4,8}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.2). ЯМР

$^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (1,4-диоксан): 164.3. Найдено, %: С 43.71; Н 2.18; Р 6.55.  $m/z$  (MALDI): 939.61 [ $M + H$ ] $^+$   $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{P}_2\text{Mo}_2$ . Вычислено, %: С 43.52; Н 2.58; Р 6.60.  $M$  938.39.

**$\mu$ -(3,7-Бис(диэтиламина)-1,5(2,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан)-бис(пентакарбонил молибден (0)) (196 б).** Выход 0.169 г (85%).  
 $T_{\text{разл}}$  129 – 130 °С.  $R_f$  0.79 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.10 т (12Н,  $\text{CH}_3$ ), 3.45 м (8Н,  $\text{CH}_2$ ), 7.38 д (4Н,  $\text{CH}^{3,7}$ ), 7.53 с (4Н,  $\text{CH}^{1,5}$ ), 7.76 д (4Н,  $\text{CH}^{4,8}$ ). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (1,4-диоксан): 163.5. Найдено, %: С 45.93; Н 3.28; N 2.76; Р 6.16.  $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{P}_2\text{Mo}_2$ . Вычислено, %: С 45.89; Н 3.24; N 2.82; Р 6.23.

**$\mu$ -(3,7-Бис(диэтиламина)-1,5(2,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан)-бис(пентакарбонил молибден (0)) (197 б).** Выход 0.181 г (91%).  
 $T_{\text{разл}}$  110 – 112 °С.  $R_f$  0.82 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.02 т (12Н,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  5.9), 3.35 м (8Н,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  12.3), 7.37 д (4Н,  $\text{CH}^{3,6}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  9.4), 7.58 д (4Н,  $\text{CH}^{4,5}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  9.4), 7.86 с (2Н,  $\text{CH}^{1,8}$ ), 7.88 с (2Н,  $\text{CH}^{1',8'}$ ). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (1,4-диоксан): 163.9. Найдено, %: Р 6.18.  $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{P}_2\text{Mo}_2$ . Вычислено, %: Р 6.23.

**$\mu$ -(3,7-Бис(диметиламина)-1,5(1,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан)-бис(пентакарбонил молибден (0)) (198 а).** Выход 0.15 г (80%).  
 $T_{\text{разл}}$  145 – 146 °С.  $R_f$  0.73 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.80 д (6Н,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  9.9), 2.88 д (6Н,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  9.4), 6.99 д (2Н,  $\text{CH}^2$ ), 7.38 уш. м (4Н,  $\text{CH}^{3,5}$ ), 7.71 уш. м (6Н,  $\text{CH}^{4,7,8}$ ). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (1,4-диоксан): 163.1.

**$\mu$ -(3,7-Бис(диэтиламина)-1,5(1,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан)-бис(пентакарбонил молибден (0)) (198 б).** Выход 0.57 г (79%).  
 $T_{\text{разл}}$  119 – 120 °С.  $R_f$  0.78 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.19 т (12Н,  $\text{CH}_3$ ), 3.48 уш. м (8Н,  $\text{CH}_2$ ), 7.44 – 7.71 уш. м (8Н,  $\text{CH}$ ), 8.28 д (1Н,  $\text{CH}^8$ ), 8.35 д (1Н,  $\text{CH}^{8'}$ )

(рис. П.47). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (1,4-диоксан): 164.4. Найдено, %: P 6.19.  $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{P}_2\text{Mo}_2$ .  
Вычислено, %: P 6.23.

**$\mu$ -(3,7-Бис(диэтиламина)-1,5(1,3)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан)-бис(пентакарбонил молибден (0)) (199 б).** Выход 0.143 г (72%).  
 $T_{\text{разл}}$  124 – 126 °C. ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.11 уш. т (12H,  $\text{CH}_3$ ), 3.41 м (8H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  9.1), 7.16 с (2H,  $\text{CH}^2$ ), 7.49 – 7.61 уш. м (4H,  $\text{CH}^{6,7}$ ), 7.70 с (2H,  $\text{CH}^4$ ), 8.20 д (2H,  $\text{CH}^8$ ), 8.29 д (2H,  $\text{CH}^5$ ). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (1,4-диоксан): 163.4.

**$\mu$ -(3,7-Бис(диэтиламина)-1(1,6),5(1,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан)-бис(пентакарбонил молибден (0)) (200).** Выход 0.139 г (70%).  $T_{\text{разл}}$  124 – 126 °C. ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 39.3 д ( $\text{CH}_2$ ), 122.0 д ( $\text{C}^6\text{H}$ ), 122.4 ( $\text{C}^4\text{H}$ ), 124.5 ( $\text{C}^5\text{H}$ ), 127.1 ( $\text{C}^3\text{H}$ ), 128.9 ( $\text{C}^9$ ), 135.2 ( $\text{C}^{10}$ ), 149.0 д ( $\text{C}^1\text{O}$ ), 152.1 д ( $\text{C}^7\text{O}$ ), 113.9 д ( $\text{C}^2\text{H}$ ), 114.1 ( $\text{C}^8\text{H}$ ), 116.9 д ( $\text{C}^5\text{H}$ ), 120.9 д ( $\text{C}^7\text{H}$ ), 123.7 ( $\text{C}^9$ ), 123.9 ( $\text{C}^4\text{H}$ ), 126.9 ( $\text{C}^3\text{H}$ ), 135.4 ( $\text{C}^{10}$ ), 147.1 д ( $\text{C}^1\text{O}$ ), 149.7 д ( $\text{C}^6\text{O}$ ), 204.0 д ( $\text{CO}$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  10.6 Гц). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (1,4-диоксан): 164.0.

**$\mu$ -(3,7-Бис(диэтиламина)-1(1,7),5(2,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан)-бис(пентакарбонил молибден (0)) (201).** Выход 0.153 г (77%).  $T_{\text{разл}}$  111 – 113 °C.  $R_f$  0.71 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.14 т (12H,  $\text{CH}_3$ ), 3.44 уш. м (8H,  $\text{CH}_2$ ), 7.35 – 8.06 уш. м (12H, CH). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (1,4-диоксан): 163.9. Найдено:  $m/z$  (MALDI): 995.58 [ $M + H$ ] $^+$   $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{P}_2\text{Mo}_2$ . Вычислено:  $M$  994.49.

**$\mu$ -(3,7-Бис(диэтиламина)-1(1,6),5(2,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан)-бис(пентакарбонил молибден (0)) (202).** Выход 0.165 г (83%).  $T_{\text{разл}}$  106 – 108 °C.  $R_f$  0.89 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.16 уш. т (12H,  $\text{CH}_3$ ), 3.45 уш. м (8H,  $\text{CH}_2$ ), 7.15 – 8.24 уш. м (12H, CH). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (1,4-диоксан): 164.3.

**$\mu$ -(3,7-Бис(диэтиламина)-1(2,6),5(2,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан)-бис(пентакарбонил молибден (0)) (203).** Выход 0.175 г (88%). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.88 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.19 т (12H,  $\text{CH}_3$ ), 3.45 м (8H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  11.3), 7.34 д (2H,  $\text{CH}^{3',6'}$ ,  $^3J_{\text{H}(3'),\text{H}(4')}$  7.7), 7.40 д (2H,  $\text{CH}^{3,7}$ ,  $^3J_{\text{H}(3),\text{H}(4)}$  9.1), 7.59 д (2H,  $\text{CH}^{4,8}$ ,  $^3J_{\text{H}(3),\text{H}(4)}$  8.1), 7.64 с (2H,  $\text{CH}^{1,8}$ ), 7.79 д (2H,  $\text{CH}^{4',5'}$ ,  $^3J_{\text{H}(3'),\text{H}(4')}$  9.5), 7.81 с (2H,  $\text{CH}^{1',5'}$ ). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  (1,4-диоксан): 164.3. Найдено, %: С 45.93; Н 3.28; Р 6.15.  $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{P}_2\text{Mo}_2$ . Вычислено, %: С 45.89; Н 3.24; Р 6.23.

### 5.12.2. Комплексы с $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ .

**$\mu$ -(3,7-Бис(диэтиламина)-1,5-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан)-бис(ацетилацетонаткарбонил родий (I)) (204 – 208) Общая методика.** К раствору 0.1 г (0.2 ммоль) циклоамидофосфитов (10 б, 11 б, 12 б, 65, 73) в 8 мл сухого метиленхлорида при комнатной температуре и постоянном перемешивании присыпали 0.1 г (0.42 ммоль)  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ . Через 4 ч раствор фильтровали, растворитель удаляли в вакууме, а остаток пересаждали из гексана. Полученные комплексы сушили в вакууме 2 ч (50 °С, 1 мм рт. ст.).

**$\mu$ -(3,7-Бис(диэтиламина)-1,5(2,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан)-бис[(ацетилацетонаткарбонил родий(I)] (204).** Выход 0.137 г (70%).  $T_{\text{разл}}$  219 – 221 °С. ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.15 т (12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.44 с (6H,  $\text{CH}_3$ -acac), 1.99 с (6H,  $\text{CH}_3$ -acac), 3.65 м (8H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  11.6), 5.34 с (2H,  $\text{CH}$ -acac), 7.47 уш. д (4H,  $\text{CH}^{3,7}$ ), 7.71 уш. м (6H,  $\text{CH}^{1,4,5,8}$ ). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 134.1 д ( $^1J_{\text{PRh}}$  259.6). ИК,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1988 (Rh–CO), 1508, 1566 (CO–acac)<sup>8</sup>.

**$\mu$ -(3,7-Бис(диэтиламина)-1,5(2,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан)-бис(ацетилацетонаткарбонил родий(I)) (205).** Выход 0.167 г

<sup>8</sup> В данном случае приведены только характеристические полосы поглощения, связанные с заместителями у атома родия (I). Полосы поглощения бисфосфитного лиганда см. в соответствующих методиках.

(85%).  $T_{\text{разл}}$  219 – 221 °С. ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 0.97 т (12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.4), 1.46 с (6H,  $\text{CH}_3$ -асас), 1.78 с (6H,  $\text{CH}_3$ -асас), 3.54 м (8H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{RH}}$  12.0), 5.18 с (2H,  $\text{CH}$ -асас), 7.47 д (4H,  $\text{CH}^{3,6}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  9.4), 7.60 д (4H,  $\text{CH}^{4,5}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  9.4), 7.92 с (4H,  $\text{CH}^{1,8}$ ). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 134.7 д ( $^1J_{\text{PRh}}$  260.9). Найдено, %: P 6.25.  $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Rh}_2$ . Вычислено, %: P 6.30.

**$\mu$ -(3,7-Бис(диэтиламина)-1,5(1,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан)-бис(ацетилацетонаткарбонил родий(I)) (206).** Выход 0.129 г (66%).  $T_{\text{разл}}$  175 – 177 °С. ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 134.5 д ( $^1J_{\text{PRh}}$  261.2). ИК,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1998 (Rh–CO), 1502, 1569 (CO–асас).

**$\mu$ -(3,7-Бис(диэтиламина)-1(1,6),5(2,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан)-бис(ацетилацетонаткарбонил родий(I)) (207).** Выход 0.129 г (66%). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.60 (бензол : диоксан, 5:1). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 133.2 д ( $^1J_{\text{PRh}}$  259.6), 134.1 д ( $^1J_{\text{PRh}}$  263.4 Гц). Найдено:  $m/z$  (MALDI): 983.85 [ $M + H$ ] $^+$   $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Rh}_2$ . Вычислено:  $M$  982.56.

**$\mu$ -(3,7-Бис(диэтиламина)-1(2,6),5(2,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафан)-бис(ацетилацетонаткарбонил родий(I)) (208).** Выход 0.123 г (63%).  $T_{\text{разл}}$  168 – 170 °С.  $R_f$  0.55 (бензол – диоксан, 5:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.10 т (12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.42 с (6H,  $\text{CH}_3$ -асас), 1.96 с (6H,  $\text{CH}_3$ -асас), 3.62 м (8H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{RH}}$  11.6 Гц), 5.28 с (2H,  $\text{CH}$ -асас), 7.41 уш. м (4H,  $\text{CH}$ ), 7.69 уш. м (8H,  $\text{CH}$ ). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 134.1 д ( $^1J_{\text{PRh}}$  259.6). ИК,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1995 (Rh–CO), 1518, 1577 (CO–асас).

**$\mu$ -(3-Бис(диметиламина)-7,11-бис(диэтиламина)-1,5,9(2,7)-тринафталина-2,4,6,8,10,12-гексаокса-3-тионфосфа-7,11-дифосфациклододекафан)-бис(ацетилацетонаткарбонил родий(I)) (212).** К 0.05 г (0.2 ммоль) ГЭТА (5 б) при комнатной температуре и постоянном перемешивании добавляли 0.016 г (0.1 ммоль) нафтодиола (2) в 2 мл сухого ацетонитрила. Через 15 мин от начала реакции в реакционную смесь

вводили 0.043 г (0.1 ммоль) амидодиэфира (**151 а**) в 3 мл ацетонитрила. Реакционную смесь выдерживали 24 ч. Затем выпавший осадок промывали ацетонитрилом, растворяли в 5 мл сухого метиленхлорида и добавляли 0.052 г (0.2 ммоль) ацетилацетоната дикарбонила родия(I) в 3 мл сухого метиленхлорида. Реакционную смесь выдерживали 24 ч, после чего растворитель упаривали, а остаток переосаждали гексаном и сушили в вакууме 2 ч (1 мм рт. ст., 50 °С). Выход 0.063 г (49%).  $T_{\text{пл}}$  51 – 52 °С. ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.13 т (12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.45 с (6H,  $\text{CH}_3\text{-acac}$ ), 1.96 с (6H,  $\text{CH}_3\text{-acac}$ ), 3.00 д (6H,  $\text{CH}_3\text{-N}$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  11.6), 3.63 м (8H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  12.1), 5.31 с (2H,  $\text{CH-acac}$ ), 7.35 д, 7.44 с, 7.74 д (6H,  $\text{CH}$ ), 7.31 д, 7.57 с, 7.70 д (12H,  $\text{CH}$ ). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 134.1 д ( $^3J_{\text{PRh}}$  261.1), 68.6 с. ИК,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1990 ( $\text{Rh-CO}$ ), 1510, 1570 ( $\text{CO-acac}$ ).

### 5.12.3. Комплексы с $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ и $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$

**Ди- $\mu$ -[бис(тетраэтилдиамидофосфитокси)нафталин]-бис[дихлорплатина(II)] (213 – 216)**. К 0.098 г (0.4 ммоль) ГЭТА (**5 б**) при комнатной температуре и интенсивном перемешивании приливали раствор 0.032 г (0.2 ммоль) нафтодиола (**1, 2**) в 7 мл ацетонитрила. Через 15 мин растворитель быстро отгоняли, а полученный бисамидофосфит (**6 б, 7 б**) сушили 30 мин (50 °С, 10 мм рт. ст.). После этого последний растворяли в 7 мл сухого метиленхлорида и при перемешивании засыпали 0.2 ммоль  $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$  или  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ . Реакционную смесь выдерживали 24 ч, после чего раствор фильтровали, растворитель упаривали, а полученный продукт переосаждают гексаном. Через 1 сут раствор над образовавшимся осадком декантировали, а полученный комплекс сушили в вакууме (2 ч, 1 мм рт. ст., 60 °С).

**Транс-изомер (213)**. Выход 0.136 г (88%).  $T_{\text{пл}}$  149 – 151 °С.  $R_f$  0.64 (бензол – диоксан, 5:1), 0.91 (хлороформ – этанол, 2:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.03 т (48H,  $\text{CH}_3$ ), 3.22 м (16H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  10.5), 3.35 м (16H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  12.9), 7.40 уш. д (4H,  $\text{CH}^{2,7}$ ), 7.66 уш. м

(8H, CH<sup>1,4,5,8</sup>). ЯМР <sup>31</sup>P, δ<sub>P</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 100.9 (<sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> 3444.9). Найдено: *m/z* 1572.6 [*M* + Na]<sup>+</sup> (MALDI). C<sub>52</sub>H<sub>92</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>P<sub>4</sub>Pt<sub>2</sub> Вычислено: *M* 1549.20. **Цис–изомер (214)**. Выход 0.092 г (60%). Маслообразное вещество. ЯМР <sup>31</sup>P, δ<sub>P</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 67.1 (<sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> 5750.1).

**Транс–изомер (215)**. Выход 0.124 г (80%). T<sub>пл</sub> 134 – 136 °С. ЯМР <sup>1</sup>H, δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 0.93 т (48H, CH<sub>3</sub>), 3.12 м (16H, CH<sub>2</sub>–N), 7.34 д (4H, CH<sup>3,6</sup>), 7.58 д (4H, CH<sup>4,5</sup>), 7.86 с (4H, CH<sup>1,8</sup>). ЯМР <sup>31</sup>P, δ<sub>P</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 99.8 (<sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> 3347.8). Найдено, %: P 7.90. C<sub>52</sub>H<sub>92</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub>. Вычислено, %: P 8.00. **Цис–изомер (216)**. Выход 0.084 г (54%). Маслообразное вещество. ЯМР <sup>31</sup>P, δ<sub>P</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 68.2 (<sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> 5766.5).

**Ди-μ-{бис[(2,2’–динафтилен)-диметиламидотионфосфато]–бис(7,7’-тетра-этилдиамидофосфит)–бис(дихлорплатина(II))} (217)**. К раствору 0.1 г (0.4 ммоль) ГЭТА (**5 б**) при комнатной температуре и постоянном перемешивании приливали раствор 0.085 г (0.2 ммоль) тионамидофосфата (**151 а**) в 8 мл сухого ацетонитрила. Через 15 мин растворитель быстро отгоняли, образующееся вещество сушили 20 мин (50 °С, 10 мм рт. ст.), затем растворяли в 7 мл сухого метиленхлорида и приливали раствор 0.07 г (0.2 ммоль) диацетонитрилодихлорида платины(II) в 3 мл сухого метиленхлорида. Смесь выдерживали в течение 1 сут, после чего растворитель упаривали, полученное вещество затирали с гексаном, осадок фильтровали и сушили в вакууме 2 ч (1 мм рт. ст., 50 °С). Выход 0.096 г (46%). T<sub>разл</sub> 129 – 136 °С, R<sub>f</sub> 0.91(хлороформ – этанол, 1:1). ЯМР <sup>1</sup>H, δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 1.05 т (48H, CH<sub>3</sub>), 3.00 дд (12H, CH<sub>3</sub>), 3.21 м (12H, CH<sub>2</sub>–N), 3.30 м (12H, CH<sub>2</sub>–N), 7.40 д (4H, CH<sup>6</sup>), 7.48 д (4H, CH<sup>3</sup>), 7.55 с (4H, CH<sup>8</sup>), 7.63 с (4H, CH<sup>1</sup>), 7.70 д (4H, CH<sup>5</sup>), 7.78 д (4H, CH<sup>4</sup>) (рис. П.48). ЯМР <sup>31</sup>P, δ<sub>P</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 66.3 с, 98.3 (<sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> 3455.2).

### 5.13. Реакции по Р–N-связи. Реакции замещения.

**Фенолиз.** К раствору 1 ммоль циклофосфита (**10 а-в, 11 б, 12 а,б, 65, 71–73**) в 10 мл метиленхлорида при постоянном перемешивании добавляли 0.235 г (2.5 ммоль) свежеперегнанного фенола и нагревали при температуре 40 °С в течение 48 ч. После этого образовавшийся триэфир (**220**) выделяли методом колоночной хроматографии, элюируя продукт системой бензол – диоксан, 10:1. Полученные вещества сушили в вакууме (1 ч, 60 °С, 1 мм рт. ст.). Выход 0.04 г (7%). Маслообразное вещество.  $R_f$  0.91(бензол – диоксан, 7:1). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.40 – 7.90 м (22H, Ar). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 128.7.

### 5.14. Рентгеноструктурные исследования

Рентгеноструктурные исследования проводились в НИФХИ им. Л. Я. Карпова.

Данные РСА соединений (**15 б, 16 а, 17 а, 82 а, 88 б, 146 б**) получены на автоматическом дифрактометре «Enraf-Nonius CAD-4» (вета-фильтр,  $\lambda(\text{Mo-K}\alpha)$   $\theta/2\theta$  - сканирование,  $\theta_{\text{макс}} = 24.88^\circ$ ). Структуры решены прямым методом и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по  $F^2$  в анизотропном приближении. Значения некоторых валентных углов и длин связей приведены в табл. П.1 – П.6. Полные таблицы длин связей, валентных углов, координат атомов и температурные факторы депонированы в Кембриджском банке структурных данных.

Кристалл соединения (**15 б**) моноклинный бесцветный ( $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2$ ,  $M = 572.73$ ), размеры  $0.33 \times 0.20 \times 0.15$  мм, специальная группа  $\text{P}2(1)/c$ ,  $a = 14.177(3)$  Å,  $b = 18.133(4)$  Å,  $c = 13.414(3)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 110.63(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 3227.2(12)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{выч}} = 1.179$  мг/см<sup>3</sup>, метод сканирования  $\theta/2\theta$ ,  $\theta_{\text{макс}} = 24.94^\circ$ .  $F(000) = 865$ . Число отражений: 1889 с  $I > 2\sigma(I)$ , независимых отражений: 1757 [ $R(\text{int}) = 0.0162$ ]. Число парамет-

ров:  $374\text{GoF} = 0.995$ . Окончательное значение факторов расходимости:  $R_1(F) = 0.0675$ ,  $wR_2(F^2) = 0.1738$ .

Кристалл соединения (**16 а**) моноклинный бесцветный ( $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2$ ,  $M = 460.52$ ), размеры  $0.55 \times 0.30 \times 0.12$  мм, специальная группа  $P2(1)/n$ ,  $a = 16.973(3)$  Å,  $b = 7.777(2)$  Å,  $c = 19.154(4)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 108.03(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 2404.2(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{выч}} = 1.272$  мг/см<sup>3</sup>, метод сканирования  $\theta/2\theta$ ,  $\theta_{\text{макс}} = 24.96^\circ$ .  $F(000) = 1203$ . Число отражений: 2317 с  $I > 2\sigma(I)$ , независимых отражений: 2230 [ $R(\text{int}) = 0.0162$ ]. Число независимых отражений с  $F > 2\sigma(F)$ : 2230. Число параметров:  $374\text{GoF} = 0.968$ . Окончательное значение факторов расходимости:  $R_1(F) = 0.0276$ ,  $wR_2(F^2) = 0.0747$ .

Кристалл соединения (**17 а**) ромбический, бесцветная призма ( $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2$ ,  $M = 460.52$ ), размеры  $0.34 \times 0.22 \times 0.13$  мм, пространственная группа  $Pbca$ ;  $a = 10.495(2)$  Å,  $b = 20.780(4)$  Å,  $c = 21.845(4)$  Å;  $V = 4764.1(16)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $d_{\text{выч}} = 1.284$  мг/см<sup>3</sup>, метод сканирования  $\theta/2\theta$ ,  $\theta_{\text{макс}} 24.95^\circ$ .  $F(000) = 595$ . Число отражений: 1610 с  $I > 2\sigma(I)$ , независимых отражений: 1610 [ $R(\text{int}) 0.0000$ ]. Число параметров:  $374\text{GoF} = 0.978$ . Окончательные значения факторов расходимости:  $R_1(F) = 0.0260$ ,  $wR_2(F^2) = 0.0670$ .

Кристаллы соединения (**82 а**) триклинный бесцветный ( $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{PS}$ ,  $M = 434.46$ ), размеры  $0.56 \times 0.40 \times 0.15$  мм,  $a = 9.881(2)$  Å,  $b = 10.846(2)$  Å,  $c = 11.482(2)$  Å,  $\alpha = 87.10(3)^\circ$ ,  $\beta = 74.82(3)^\circ$ ,  $\gamma = 71.12(3)^\circ$ ,  $V = 1122.9(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $d_{\text{выч}} = 1.258$  мг/м<sup>3</sup>.  $F(000) = 456$ . Число отражений: 4433 с  $I > 2\sigma(I)$ , независимых отражений: 4172 ( $R(\text{int}) = 0.0200$ ). Окончательное значение факторов расходимости:  $R_1(F) = 0.0431$ ,  $wR_2(F^2) = 0.1307$ .

Кристалл соединения (**88 б**) моноклинный бесцветный ( $\text{C}_{24}\text{P}_{48}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2$ ,  $M = 550.72$ ), размеры  $0.38 \times 0.32 \times 0.12$  мм, специальная группа  $P2(1)/c$ ,  $a = 13.168(3)$  Å,  $b = 9.411(2)$  Å,  $c = 14.107(3)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 114.98(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 1584.7(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $d_{\text{выч}} = 1.154$  мг/см<sup>3</sup>, метод сканирования  $\theta/2\theta$ ,  $\theta_{\text{макс}} = 24.88^\circ$ .  $F(000) = 1028$ . Число отражений:

1358 с  $I > 2\sigma(I)$ , независимых отражений: 1290 [ $R(\text{int}) = 0.0130$ ]. Число параметров: 374 GoF = 1.024. Окончательное значение факторов расходимости:  $R_1(F) = 0.0447$ ,  $wR_2(F^2) = 0.1216$ .

Кристалл соединения (**146**) триклинный бесцветный ( $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$ ,  $M = 348.41$ ), размеры 0.70 x 0.15 x 0.08 мм,  $a = 7.817(2)$  Å,  $b = 10.333(2)$  Å,  $c = 12.708(3)$  Å,  $\alpha = 84.14(3)^\circ$ ,  $\beta = 81.50(3)^\circ$ ,  $\gamma = 68.97(3)^\circ$ ,  $V = 946.2(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $d_{\text{выч}} = 1.223$  мг/м<sup>3</sup>.  $F(000) = 376$ . Число отражений: 3601 с  $I > 2\sigma(I)$ , независимых отражений: 3333 [ $R(\text{int}) = 0.0410$ ]. Окончательное значение факторов расходимости:  $R_1(F) = 0.0478$ ,  $wR_2(F^2) = 0.2619$ .

**Список сокращений и аббревиатур, используемых в тексте диссертации**

Биснафтол – 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтилметан

ГБТА – гексан-бутилтриамид фосфористой кислоты (гексан-бутилтриамидофосфит)

$P(NBu_2)_3$ ;

ГМТА – гексаметилтриамид фосфористой кислоты (гексаметилтриамидофосфит)

$P(NMe_2)_3$ ;

ГПТА – гексаизопропилтриамид фосфористой кислоты (гексаизопропилтриамидофос-

фит)  $P(NiPr_2)_3$ ;

ГЭТА – гексаэтилтриамид фосфористой кислоты (гексаэтилтриамидофосфит)  $P(NEt_2)_3$ ;

ДМСО – диметилсульфоксид;

ДМФА – диметилформаид;

КССВ – константа спин-спинового взаимодействия ( $J$ );

РСА – рентгеноструктурный анализ;

ТМФ – триморфолид фосфористой кислоты (триморфолинофосфит)

ТПФ – трипиперидид фосфористой кислоты (трипиперидинофосфит)

ТСХ – тонкослойная хроматография;

ЯМР – ядерный магнитный резонанс;

NOESY – Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy (спектроскопия ядерного эффекта

Оверхаузера).

## ВЫВОДЫ

1. Разработано новое направление в синтезе фосфомакроциклов; реализованы подходы к синтезу нафтофосфациклофанов – нового класса полостных систем, содержащего в своем составе амидофосфитные, -фосфатные и -тионфосфатные фрагменты. Применяя три принципиальных подхода (молекулярная сборка, прямой синтез и дисмутации бисамидофосфитов) синтезированы представители семейств «однородных» и «неоднородных» нафтофосфациклофанов. Используя современные физико-химические методы (ЯМР, ИК, УФ, MALDI-TOF и др.), а также методы компьютерного моделирования, установлены особенности их строения.
2. Показано, что в процессе фосфоциклизации несимметричных 1,6- и 1,3-дигидроксинафталинов не зависимо от метода синтеза образуется только один структурный изомер – с последовательным соединением гидроксогрупп в цикле.
3. Впервые подробно рассмотрена дисмутация диамидоэфиров фосфористой кислоты; выявлены общие закономерности процесса: зависимость от структурных и электронных параметров заместителей у атома фосфора, полярности и поляризующей способности растворителей, а также концентрации. Предложена схема механизма процесса.
4. Впервые в качестве структурного блока для синтеза макрогетероциклов использован 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтилметан; выявлена нестабильность синтезированных систем в растворах органических растворителей, в отличие от большой устойчивости 1,3,2-диоксафосфацинов на его основе. Образование последних также протекает при использовании фосфорилирующих реагентов различной природы.
5. Впервые получены ациклические фосфорсодержащие производные жирноароматического диола – [4-(гидроксиметил)фенил]метанола. Показано, что попытка созда-

ния «однородной» или «неоднородной» циклической конструкции приводит к образованию веществ олигомерной природы.

6. Впервые осуществлено моноаминометилирование по Манниху гидроксинафталиновых систем; выявлены основные закономерности свойств аминометилированных производных в зависимости от природы аминного заместителя и положения гидроксильных групп в исходной молекуле.
7. Впервые осуществлено фосфорилирование аминометилированных производных дигидроксинафталинов полными амидами фосфористой кислоты; наличие внутримолекулярных водородных связей в молекулах позволяет осуществить селективное фосфорилирование и регулировать данный процесс температурным фактором реакции.
8. Осуществлен первый синтез нафтофосфокраунофанов, содержащих в качестве структурного элемента аминотильные линкеры, нафталиновые фрагменты и остатки амидов фосфорсодержащих кислот; показана их высокая конформационная лабильность.
9. Впервые фосфорилированием аминометилированных гидроксинафталинов триамидофосфитом получена система, имеющая в своей структуре Р–С-связь и свободную ОН-группу; показана возможность формирования меж- и внутримолекулярных водородных связей в кристалле и растворе соответственно.
10. Предложены три новые стратегии синтеза нафтофосфакраунофанов, содержащих в молекуле по три и четыре остатка 2,7-дигидроксинафталина и фосфорсодержащих кислот, изучены физико-химические свойства полученных нафтофосфакраунофанов.

11. При окислении «однородных» и «неоднородных» нафтофосфациклофанов происходит сохранение циклической структуры с образованием оксо- и тионпроизводных; выявлены основные закономерности строения, влияющие на физико-химические характеристики синтезированных производных амидофосфорных кислот.
12. Исследована комплексообразующая способность нафтофосфациклофанов, содержащих Р(III), с карбонильными комплексами переходных металлов  $Rh(acac)(CO)_2$  и  $Mo(CO)_6$ ; установлено, что координация происходит с образованием биядерных комплексов.
13. Впервые синтезированы металлофаны на основе бисфосфорилированных производных дигидроксиафталинов и комплексов  $Pt(CH_3CN)_2Cl_2$  и  $Pt(cod)Cl_2$ .
14. Рассмотрены возможные реакции по Р–N-связи для «однородных» и «неоднородных» систем, а также реакции по ароматическому фрагменту макроциклов; показана высокая устойчивость нафтофосфациклофанов в рассмотренных процессах.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Сид Дж.В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия. В 2-х т. М.: Академкнига, 2007. 895 с.
2. Bartoli S., Roelens S. Binding of acetylcholine and tetramethylammonium to a cyclophane receptor: anion's contribution to the cation- $\pi$  interaction // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124. N 28. P. 8307–8315.
3. ExBox: A Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Scavenger / J.C. Barnes [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135. N 1. P. 183–192.
4. ExCage / E.J. Dale [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136. N 30. P. 10669–10682.
5. Hartley J.H., James T.D., Wart C.J. Synthetic receptors // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2000. N 19. P. 3155–3184.
6. Ex<sup>2</sup>Box: Interdependent Modes of Binding in a Two-Nanometer-Long Synthetic Receptor / M. Juríček [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135. N 34. P. 12736–12746.
7. Synthesis and X-ray structure of a new sterically hindered cyclophane containing chiral spirobiindanol phosphonates and phosphate units / G.A. Consiglio [et al.] // *Mend. Commun.* 2000. Vol. 10 N 6. P. 214–215.
8. Enantiomerically pure phenanthroline or bipyridine containing macrocycles: a new class of ligands for asymmetric catalysis / A. Puglisi [et al.] // *Tetrahedron. Lett.* 2002. Vol. 44. N 14. P. 2947–2951.
9. Remarkable cumulative stereoselectivity in cyclopropanation with supramolecular Cu(I) catalytic complexes / T. Portada [et al.] // *Chem. Commun.* 2000. N 20. P. 1993–1994.
10. Braddock D.C., MacGilp I.D., Perry B.G. Planar Chiral PHANOLs as Organocatalysts for the Diels-Alder Reaction via Double Hydrogen-Bonding to a Carbonyl Group // *Synlett.* 2003. N 8. P. 1121–1124.

11. Novel chiral tridentate Schiff base ligands of the [2.2]paracyclophane series: synthesis and application / T.I. Danilova [et al.] // *Tetrahedron Assim.* 2003. Vol. 14. N. 14. P. 2013–2019.
12. Highly Stereoselective Synthesis of Novel Multistereogenic Bis-Bifunctional Ligands Based on [2.2]Paracyclophane- 4,7-quinone, their Structure Elucidation and Application in Asymmetric Catalysis / N.V. Vorontsova [et al.] // *Advanced Synth. and Cat.* 2005. Vol. 347. N 1. P. 129–135.
13. Resolution approaches to enantiomers of 4-formyl[2.2]paracyclophane / E.V. Sergeeva [et al.] // *Tetrahedron Assim.* 2010. Vol. 21. N. 8. P. 1004–1010.
14. Butterfly-mesogens: para-cyclophanebased macrocyclic metallomesogens forming smectic and columnar liquid crystallinephases / T. Hegmann [et al.] // *J. Mater. Chem.* 2000. N 10. P. 2244–2248.
15. Marrocchi A., Tomasi I., Vaccaro L. Organic Small Molecules for Photonics and Electronics from the [2.2]Paracyclophane Scaffold // *Izr. J. Chem.* 2012. Vol. 52. N 1–2. P. 41–52.
16. Li C. Pillararene-based supramolecular polymers: from molecular recognition to polymeric aggregates // *Chem. Commun.* 2014. Vol. 50. N. 83. P. 12420–12433.
17. Kotha S., Shimbhate M.E., Waghule G.T. Selected synthetic strategies to cyclophanes // *Beilstein J. Org. Chem.* 2015. Vol. 11. N 6. P. 1274–1331.
18. Cloninger M.J., Whitlock H.W. A Synthetic Receptor Which Uses Multiple Edge–Face Interactions To Bind Aromatic Guests // *J. Org. Chem.* 1998. Vol. 63. N 18. P. 6153–6159.

19. 8,14,30,36-Tetramethoxy[2.0.2.0](1,6)naphthalenophane-1,19-diyne: A Double-Helically Twisted Cyclophane by Diastereoselective Dimerization / T. Kawase [et al.] // *Chem – Asian J.* 2008. Vol. 3. N 3. P. 573–577.
20. Novel sulfur-containing amidecrownophanes: synthesis via tandem Claisen rearrangement and an unpredicted mercuration / J. Seo [et al.] // *Tetrahedron. Lett.* 2008. Vol. 49. N 23. P. 3770–3774.
21. Simpson T.J., Bandumathie Weerasooriya M. K. NMR studies of tautomerism in the fungal metanin biosynthesis intermediate 1,3,8-trihydroxynaphthalene // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* 2000. N 16. P. 2771–2775.
22. Tao Y., Bentley W.E., Wood T.K. Regiospecific Oxidation of Naphthalene and Fluorene by Toluene Monooxygenases and Engineered Toluene 4-Monooxygenases of *Pseudomonas mendocina* KR1 // *Biotechnol. Bioeng.* 2005. Vol. 90. N 1. P. 85–94.
23. Molecular Loop Lock: A Redox-Driven Molecular Machine Based on a Host-Stabilized Charge-Transfer Complex / W.S. Jeon [et al.] // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 2005. Vol. 44. N 1. P. 87–91.
24. European Commission, Scientific Committee on Consumer Products // Opinion to be cited as: Opinion of the SCCP on 2,7-naphthalenediol. 2007. SCCP/1061/06. 25 p.
25. Distinct Formation of a Chiral Smectic Phase in Achiral Banana-Shaped Molecules with a Central Core Based on a 2,7-Dihydroxynaphthalene Unit / J. Thisayukta [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. Vol. 122. N 31. P. 7441–7448.
26. Handique J.G., Baruah J.B. The oligomer of 1,6-naphthalenediol as a support in oxidative reactions of cis-bisglycinato copper(II) and hydrogenperoxide // *J. Molecular Catal. A.* 2001. Vol. 172. N. 1–2. P. 19–23.

27. Suzuki M., Yatsugi Y. Novel solid-state polycondensation I. Oxidative-coupling polymerization of 2,6-Dihydroxynaphthalene // Chem. Commun. 2002. N 2. P. 162–163.
28. Yan H.-q., Chen S., Qi G.-r. Synthesis, cure kinetics and thermal properties of the 2,7-dihydroxynaphthalene dicyanate // Polymer. 2003. Vol. 44. N 26. P. 7861–7867.
29. Broadband Dielectric Investigation on 2,6-Dihydroxynaphthalene/Poly(vinyl ethyl ether) Mixtures / X. Jin [et al.] // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108. N 23. 7681–7687.
30. Spontaneous Colorimetric Sensing of the Positional Isomers of Dihydroxynaphthalene in a 1D Organogel Matrix / P. Mukhopadhyay [et al.] // Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 2006. Vol. 45. N 10. P. 1592–1595.
31. Hilderbrand S.A., Weissleder R. One-pot synthesis of new symmetric and asymmetric xanthene dyes // Tetrahedron. Lett. 2007. Vol. 48. N 25. P. 4383–4385.
32. Exhaustive Syntheses of Naphthofluoresceins and Their Functions / E. Azuma [et al.] // J. Org. Chem. Soc. 2012. Vol. 77. N 7. P. 3492–3500.
33. Efficiency of cephalosporin complexation with aromatic compounds / G.J. Kemperman [et al.] // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 2001. N 4. P. 633–638.
34. Синтез адамантильных производных 1,6- и 1,7-дигидроксинафталинов / И.В. Петерсон [и др.] // J. Siberian Fed. University. Chem. 4. 2010. № 3. С. 362–368.
35. Unusual Formation of a Stable 2D Copper Porphyrin Network / A.A. Sinelshchikova [et al.] // Inorg. Chem. 2013. Vol. 52. N 2. P. 999–1008.
36. Electrochemical and Spectroelectrochemical Studies of Diphosphorylated Metalloporphyrins. Generation of a Phlorin Anion Product / Yuanyuan Fang [et al.] // Inorg. Chem. 2015. Vol. 54. N 7. P. 3501–3512.

37. Фосфорилирование полиэтилениминов в хлороформе в присутствии каталекс[4]резорцинаренов / Г.А. Гайнанова [и др.] // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 1. С. 45–51.
38. (a) Consiglio G.A., Failla S., Finocchiaro P. New Cleft-like Molecules and Macrocycles from Phosphonate Substituted Spirobisindanol // *Molecules*. 2003. Vol. 13. N 3. P. 678–700. (б) Финоккьяро П., Файлла С., Консиглио Г. Макроциклы, содержащие фосфорные фрагменты: структура, комплексообразующие свойства и молекулярное распознавание // *Изв. АН. Сер. хим.* 2005. № 6. С. 1313–1330.
39. Косыхова Л., Палайма А., Стумбрявичюте З. Синтез и противоопухолевая активность несимметричных триамидов фосфорной кислоты // *Хим.-фарм. ж.* 2000. Т. 34. №10. С. 12–14.
40. Polyamidophosphite Complexes of Metals as Catalysts / V.Yu. Mishina [et al.] // *Phosphorus, Sulfur, Silicon and Rel. Elem.* 2002. Vol. 177. N 10. P. 2425–2434.
41. Jerphagnon T., Renaud J.-L., Bruneau C. Chiral monodentate phosphorus ligands for rhodium-catalyzed asymmetric hydrogenation // *Tetrahedron Assim.* 2004. Vol. 15. N 14. P. 2101–2111.
42. Стереонаправленный синтез и структура новых перфосфорилированных резорцинаренов / В.И. Масленникова [и др.] // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 3. С. 408–416.
43. Синтез, антибактериальные и противогрибковые свойства некоторых фосфорсодержащих 1,2-дигидроксинафталинов / Н.Р. Хасиятуллина [и др.] // *Хим.-фарм. журнал.* 2009. Т. 43. № 11. С. 20–23.
44. Caminade A.-M., Majoral J.-P. Synthesis phosphorus containing macrocycles and cryptands // *Chem. Rev.* 1993. Vol. 93. N 5 P. 1183–1213.

45. Caminade A.-M., Majoral J.-P. Dendrimers containing heteroatom (Si, P, B, Ge, Bi) // Chem. Rev. 1999. Vol. 99. N 3. P. 845–880.
46. Марковский Л.Н., Кальченко В.И. Фосфорсодержащие макроциклические соединения // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1985. Т. 30. № 5. С. 528–535.
47. Нифантьев Э. Е., Расадкина Е. Н., Евдокименкова Ю. Б. Фосфациклофаны на основе гидрохинона и 4,4'-дигидроксибифенила // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 3. С. 401–408.
48. Евдокименкова Ю. Б. Фосфаареноциклофаны. Синтез, структура, химические свойства // Дисс... канд. хим. наук. М., 2001. 168 с.
49. Нифантьев Э. Е., Расадкина Е. Н., Янкович И. В. Фосфорилирование резорцина и 2,2-ди-п-оксифенилпропана гексаэтилтриамидом фосфористой кислоты // ЖОХ. 1997. Т. 67. Вып. 11. С. 1812–1817.
50. Гетероциклы с чередующимися остатками кислот фосфора и мета-фениловыми фрагментами / Э.Е. Нифантьев [и др.] // ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 1. С. 36–42.
51. Нифантьев Э.Е., Слитиков П.В., Расадкина Е.Н. Синтез ариленфосфамacroциклов с использованием соединений трех- и пентавалентного фосфора // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 4. С. 362–374.
52. Фосфорсодержащие макроциклические соединения: синтез и свойства / И.Р. Князева [и др.] // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 2. С. 150–186.
53. Эффект изопропильной группы в фосфорилировании фенолов амидами фосфористой кислоты / Э.Е. Нифантьев [и др.] // ЖОХ. 2002. Т. 72. Вып. 8. С. 1263–1266.
54. Dimukhametov M.N., Mironov V.F., Musin R.Z. Formation of 2,7-dioxo-5,10-diaza-3,8-diphospha-1,6(1,4)-dibenzenacyclodecaphane derivatives in the reactions of para-(N-benzylidene)aminophenol with monochlorophosphites // Mend. Commun. 2006. Vol. 16. N 1. P. 48–50.

55. Синтез и превращение бисциклоамидофосфитов / С.А. Терентьева [и др.] // ЖОХ. 2000. Т. 70. Вып. 4. С. 556–558.
56. Блохин Ю.И., Корнилов К.Н. Синтез нового несимметричного фосфор(III)аренового макроцикла на основе пирокатехина и резорцина // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 9. С. 65–67.
57. Блохин Ю.И., Корнилов К.Н., Волченкова Ю.В. Синтез первого несимметричного макрогетероцикла с эндоциклическими атомами фосфора на основе пирокатехина и гидрохинона // ЖОХ. 2009. Т. 79. № 2. С. 212–226.
58. Макроциклизация бисфосфорилированного гидрохинона пирокатехином: Тез. доклада / Ю.И. Блохин [и др.] // 18-ая Росс. молодежной конф. «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург, 2008. С. 285–286.
59. Нифантьев Э. Е., Кухарева Т. С., Солдатова А. И. К вопросу о синтезе и строении пирокатехинфосфита // ЖОХ. 1989. Т. 59. Вып. 11. С. 2504–2507.
60. Droc A.C., Meetsma R.M., Kellogg R.M. Synthesis, complexation and a case of self-recognition of chiralphosphite ligands // Tetrahedron. 1999. V.55. N 10. P. 3071–3090.
61. Препаративный метод синтеза амидофосфитных макрогетероциклов на основе 2,2-бис(4-гидрокси-фенил)пропана и родственных фенолов / Э.Е. Нифантьев [и др.] // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 8. С. 1403–1404.
62. Гусев Д.В. Синтез и свойства циклоолигоариленилфосфонитов // Дисс. ... канд. хим. наук. М., 2001. 91 с.
63. Bauer I. and Habicher W. D. Phosphite macrocycles of varying size // Tetrahedron. Lett. 2002. Vol. 43. P. 5245–5248.

64. Synthesis and Isolation of Homeomorphous Isomers of P-Containing Cryptands / I. Bauer [et al.] // Chem. Eur. J. 2000. Vol. 6. N 16. P. 3043–3051.
65. Synthesis and Structural Peculiarities of Homeomorphic Phosphorus Bridgehead Macrobicyclic Compounds and Novel Dioxaphospha[3.1.1.]p,m,p-cyclophanes / I. Bauer [et al.] // Chem. Eur. J. 2002. Vol. 8. N 24. P. 5622–5629.
66. Фосфорные макроциклы и криптанды / И. Бауэр [и др.] // Известия АН. Сер. хим. 2004. № 7. С. 1348–1361.
67. Хиральные фосфорсодержащие молекулярные полости на основе 1,4;3,6-диангидро-D-маннита / М.К. Грачев [и др.] // Докл. АН. 2000. Т. 371. № 2. С. 189–192.
68. Chiral Molecular Cavities on the Basis of Bis-Tetradiamidophosphite of 1,4;3,6-Dianhydro-D-Mannitol / G.I. Kurochkina [et al.] // Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem. 2002. Vol. 177. N 8–9. P. 2059.
69. Хиральные молекулярные полости на основе бис(тетраэтилдиамидофосфита) 1,4;3,6-диангидро-D-маннита / М.К. Грачев [и др.] // ЖОХ. 2002. Т. 72. Вып. 11. С. 1918–1924.
70. Расадкина Е.Н., Нифантьев Э.Е. Диоксафосфациклофаны – новый тип двухпалубных систем // ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 3. С. 510–511.
71. Нифантьев Э.Е., Расадкина Е.Н., Евдокименкова Ю.Б. Синтез полостных систем циклофосфорилированием 1,7-дигидроксиафталина триадами фосфористой кислоты // Изв. РАН. Сер. хим. 2001. № 5. С. 883–884.
72. Cyclo[bis(1,7-naphthylenedialkylamidophosphites)] / E.E. Nifantsev [et al.] // Heteroatom Chem. 2003. Vol. 14. N. 5. P. 404–412.

73. Циклобисфосфорилирование 1,7-дигидроксинафталина триадами фосфористой кислоты / Е.Н. Расакина [и др.] // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 1. С. 55–64.
74. Нифантьев Э.Е., Расакина Е.Н., Петров А.В. Фосфоциклофаны на основе 2,6-дигидроксиантрацена // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 4. С. 698–699.
75. Расакина Е.Н., Петров А.В., Нифантьев Э.Е. Фосфорилирование и циклофосфорилирование 1,4-диацетоксиантрацена и диантрона // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 2. С. 268–274;
76. Петров А.В. Циклоантрацеленамидофосфиты. Синтез, строение, химические свойства // Дисс. ... канд. хим. наук. М., 2007. 99 с.
77. Anthracenediols in the synthesis of phosphacyclophanes / E.E. Nifantsev [et al.] // Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem. 2007. Vol. 182. N 6. P. 1413–1424.
78. Современный этап развития химии фосфорсодержащих производных антрацена / П.В. Слитиков [и др.] // ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып. 1. С. 73–104.
79. Первый представитель 26-членных P,N-содержащих циклофанов / Ю.А. Железна [и др.] // Вестник Казан. Тех. Универ. 2011. № 19. С. 285–286.
80. Синтез новых парациклофанов с линейными P,N-содержащими спейсерами / С.Н. Игнатьева [и др.] // Изв. АН. Сер. хим. 2007. № 9. С. 1765–1774.
81. 42- and 46-Membered Phosphorus-Based Macrocycles / V. Chandrasekhar [et al.] // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 2007. Vol. 37. N 9. P. 725–728.
82. Синтез новых макроциклических аминотилфосфинов на основе 4,4'-диаминодифенилметана и его производных / Р.М. Кузнецов [и др.] // Изв. АН. Сер. хим. 2002. № 1. С. 142–147.
83. Karasik A.A., Balueva A.S., Sinyashin O.G. An effective strategy of P,N-containing macrocycle design // C. R. Chem. 2010. Vol. 13. N 5. P. 1151–1167.

84. Nifant'ev E.E., Grachev M.K., Burmistrov S.Yu. Amides of trivalent phosphorus acids as phosphorylating reagents for proton-donating nucleophiles // Chem. Rev. 2000. Vol. 100. N 10. P. 3755–3799.
85. 2,6- и 1,6-дигидроксинафталины в синтезе фосфациклофанов / Е.Н. Расакина [и др.] // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 7. С. 1170–1176.
86. 1,3-Дигидроксинафталин в синтезе фосфорсодержащих макрогетероциклов / Е.Н. Расакина [и др.] // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 12. С. 2000–2008.
87. Синтез и свойства фосфомакроциклических систем на основе 2,7-дигидроксинафталина / П.В. Слитиков [и др.] // Макрогетероциклы. 2011. Т. 4. № 4. С. 311–323.
88. 2,6-Дигидроксинафталин в синтезе нафтофосфациклофанов / П.В. Слитиков [и др.] // Макрогетероциклы. 2013. Т. 6. № 2. С. 170–179.
89. Циклические бисамидофосфиты на основе 1,6-дигидроксинафталина / П.В. Слитиков [и др.] // Известия АН. Сер. хим. 2013. № 9. С. 2023–2031.
90. Изучение фосфорилирования ароматических диолов полными амидами фосфористой кислоты со стерически нагруженными заместителями / П.В. Слитиков [и др.] // ЖОХ. 2014. Т. 84. Вып. 3. С. 447–452.
91. Общие закономерности структур бисдиаминафтилентионфосфатов: Тезисы доклада / Е.Н. Расакина [и др.] // III национальная кристаллохимическая конференция. Черноголовка. 2003. С. 203.
92. Chang G., Guida W.C., Still W.C. An internal coordinate Monte-Carlo method for searching conformation space // J. Am. Chem. Soc. 1989. Vol. 111. N 12. P. 4379–4386.
93. Молекулярное моделирование: теория и практика / Х.-Д. Хельтье [и др.]. М.: БИНОМ, 2013. 319 с.

94. RM1: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br and I / G.B. Rocha [et al.] // *J. Comp. Chem.* 2006. Vol. 27. N 10. P. 1101–1111.
95. Peterson K.A., Dunning J.T.H. Accurate correlation consistent basis sets for molecular core–valence correlation effects: The second row atoms Al–Ar, and the first row atoms B–Ne revisited // *J. Chem. Phys.* 2002. Vol. 117. N 11. P. 10548–10560.
96. Hill J.G., Mazunder S., Peterson K.A. Correlation consistent basis sets for molecular core–valence effects with explicitly correlated wave functions: The atoms B–Ne and Al–Ar // *J. Chem. Phys.* 2010. Vol. 132. 054108 (dx.doi.org/10.1063/1.3308483).
97. Хельвинкель Д. Систематическая номенклатура органических соединений. М.: БИНОМ, 2014. 232 с.
98. Макроциклические системы на основе кислот фосфора и 2,7-дигидроксинафталина / Е.Н. Расадкина [и др.] // *ЖОХ.* 2003. Т. 73. Вып. 8. С. 1279–1283.
99. Blank N. E., Haenel M.W. Modelle für Eximere: Diastereomere [3.3](2,6)- und [3.3](1,5)(2,6)Naphthalinophane // *Chem. Ber.* 1981. Bd. 114. N 4. S. 1520–1530.
100. Blank N. E., Haenel M.W. Modelle für Eximere: Achirales und chirales [2.2](2,6)Naphthalinophane // *Chem. Ber.* 1983. Bd. 116. N 2. S. 827–832.
101. Слитиков П.В. Структурные особенности нафтофосфациклофанов на основе дигидроксинафталинов // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки.* 2014. № 1. С. 94–105.
102. Böckmann K., Vögtle F. syn/anti-Konformere und –Umlagerungen intra- und extraanular substituierter Dithia[3.3]metacyclophane // *Chem. Ber.* 1981. Bd. 114. N 3. S. 1065–1073.

103. Sato T., Matsui H., Komaki R. Part XIX. Bridged Naphthalenes: Structural Aspects, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance, and Benzoperylene Formation // *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*. 1976. N 19. P. 2051–2054.
104. Andrews D.D., Beddard G.S., Whitaker B.J. Charge-Transfer Formation and Geometry of the Naphthalene–Trimethylamine van der Waals Complex // *J. Phys. Chem. A*. 2000. Vol. 104. N 33. P. 7785–7792.
105. Haenel M.W. Modelle für Eximere: Chirales und achirales [2.2](1,5)Naphthalinophan // *Chem. Ber.* 1978. Vol. 111. N 5. P. 1789–1797.
106. Electronic transitions of di-hydroxynaphthalene molecules / R.K. Gard [et al.] // *Spectros. Lett.* 2001. Vol. 34. N 6. P. 685–700.
107. Parks J.R., van Waser J. R. Structure and proportion of the condensed phosphates. XII. Reorganization theory and some application // *J. Am. Chem. Soc.* 1957. Vol. 79. N 18. P. 4890–4897.
108. Fluck E., van Waser J.R., Groenweghe L.C.D. Principles of phosphorus chemistry. VIII. Reorganization of triply connected monophosphorus compounds // *J. Am. Chem. Soc.* 1959. Vol. 81. N 24. P. 6363–6366.
109. Lengant O., Bruner J.-M., Buono G. Totally regio- and stereoselective P–O-to-P–C rearrangement in the synthesis of chiral P-(o-hydroxyaryl)diazaphospholidine P-oxides // *Eur. J. Org. Chem.* 1999. Vol. 1999. N 5. P. 1099–1105.
110. Scherer O.J., Klusmann P. 1,3-Di(tert-butyl)-2,4-dichlorodiazadiphosphetidine // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1969. Vol. 8. N 10. P. 752–753.
111. Fluck E., van Waser J.R. Ligandenaustauschreaktionen bei Phosphorverbindungen der Koordinationszahl 3. Die Systeme  $\text{PCl}_3\text{-P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  und  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{-P}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$  // *Z. anorg. allg. Chem.* 1961. Bd. 307. N 3–4. S. 113–119.

112. Fluck E., van Waser J.R., Groenweghe L.C.D. Principles of Phosphorus Chemistry. VIII. Reorganization of Triply Connected Monophosphorus Compounds // J. Am. Chem. Soc. 1959. Vol. 81. N 24. P. 6363–6366.
113. van Waser J.R., Maier L. Exchange of Parts between Molecules at Equilibrium. III. Non-random Redistribution of Dialkylamino Groups and halogens on Triply Connected Phosphorus // J. Am. Chem. Soc. 1964. Vol. 86. N 5. P. 811–814.
114. Иванов Б.Е., Желтухин В.Ф. Реакционная способность производных трехвалентного фосфора // Успехи химии. 1970. Т. 39. Вып. 5. С. 773–802.
115. Dismutation of diamidoarylphosphites / E.E. Nifantsev [et al.] // Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem. 2003. V. 178. № 11. P. 2465–2477.
116. Расакина Е.Н., Слитиков П.В., Нифантьев Э.Е. Дисмутации диамидоариленфосфитов. Особенности и аспекты препаративного использования // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 2. С. 196–210.
117. Любименко В.А. Молекулярное моделирование и квантово-химические расчеты в изучении процессов нефтепереработки и нефтехимии // Дисс. ... докт. хим. наук. М., 2015. 324 с.
118. Квантово-химическое исследование комплексообразования малеинимида с молекулами бензола и воды / В.Н. Борщ [и др.] // Химическая физика. 2011. Т. 30. № 8. С. 11–21.
119. Dismutation of bisphosphorylated aromatic diols / E.E. Nifantsev [et al.] // Phosphorus, Sulfur, and Silicon. 2005. V. 180. N 2. P. 513–526.
120. Янкович И.В. Циклоолиго-м-фениленамидофосфиты – новый класс фосфорсодержащих краун-эфиров. Синтез, структура и химические свойства // Дисс. ... канд. хим. наук. Москва. 1999. 111 с.

121. Бурмистров С.Ю. Кислотный катализ в реакциях амидов кислот трехвалентного фосфора со спиртами и аминами // Дисс. ... канд. хим. наук. М., 1991. 175 с.
122. Диоксафосфациклофаны. Синтез, химические свойства / Э.Е. Нифантьев [et al.] // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 2. С. 203 – 211.
123. Синтез и изучение «неоднородных» нафтиленфосфациклофанов / Е.Н. Расакина [и др.] // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 2. С. 362–368.
124. Слитиков П.В. Получение и свойства «неоднородных» нафтофосфациклофанов на основе 1,6-дигидроксинафталина // Инженерный журнал: наука и инновации. 2012. № 11. С. 14–22.
125. Слитиков П.В. Структурные и конформационные особенности «неоднородных» нафтофосфациклофанов на основе 1,6-дигидроксинафталина // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2016. № 3. С. 102–109.
126. Bauer I., Habicher W.D. Syntheses of new organic phosphates containing sterically hindered piperidine groups // Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem. 1997. Vol. 128. P. 79–103.
127. Arshinova R.P. Phosphorus compounds with eight-membered heterocyclic systems: synthesis and three-dimensional structure // Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem. 1992. Vol. 68. N 1–4. P. 155–191.
128. Пространственная структура фосфорсодержащих гетероциклов. ЛШ. Синтез, спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и конформации 2-оксо-2-бис( $\beta$ -хлорэтил)-амино-4,5;7,8-дibenзо- и динафто-1,3,2-диоксафосфацинов / Н.В. Тимошева [и др.] // ЖОХ. 1997. Т. 67. Вып. 8. С. 1294–1300.
129. Баталова Т.А. Синтез и исследование химических свойств олигоядерных арилендифосфитов // Дисс. ... канд. хим. наук. М., 1997. 150 с.

130. Бисциклофосфиты гомо- $\beta,\beta'$ -динафтола. Синтез, структура, химические особенности / Т.А. Баталова [и др.] // ЖОХ. 1997. Т. 67. Вып. 9. С. 1497–1504.
131. Punji B., Mague J.T., Balakrishna M.S. Synthesis of Neutral ( $\text{Pd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pt}^{\text{II}}$ ), Cationic ( $\text{Pd}^{\text{II}}$ ), and Water-Induced Anionic ( $\text{Pd}^{\text{II}}$ ) Complexes Containing New Mesocyclic Thioether–Aminophosphonite Ligands and Their Application in the Suzuki Cross-Coupling Reaction // *Inorg. Chem.* 2006. Vol. 45. N 23. P. 9454–9464.
132. Punji B., Mague J.T., Balakrishna M.S. Highly Air-Stable Anionic Mononuclear and Neutral Binuclear Palladium (II) Complexes for C–C and C–N Bond–Forming Reactions // *Inorg. Chem.* 2007. Vol. 46. N 26. P. 11316–11327.
133. Селезнева Н. М. Исследование в области 1,3,2-диазафосфоканов // Дисс. ... канд. хим. наук. М., 2000. 160 с.
134. Циклические Р(III)-фосфорилированные производные памоевой кислоты. Реакция 4,4'-метилден-бис{2-этоксинафто[2,3-d]-1,3,2-диоксафосфорин-4-она} с гексафторацетоном / Л.М. Бурнаева [и др.] // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 8. С. 1394–1395.
135. Balakrishna M.S., Panda R. Syntheses and Characterization of Ten-Membered Cyclic and Large Bite Acyclic Bis(phosphines) // *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* 2003. Vol. 178. N 6. P. 1391–1396.
136. Phosphorous Esters of 2,13-dihydroxy-7a, 14c-dihydronaphtho[1'.2':4,5]furo [3,2-d]furan / N. Kizilcan [et al.] // *Heterocycl. Commun.* 1999. Vol. 5. N 1. P. 27–30.
137. Synthesis of phosphocyclic 2,2',7,7'-tetrahydroxydinaphthylmethane derivatives / V.I. Maslennikova [et al.] // *Tetrahedron Lett.* 2005. Vol. 46. N 29. P. 4891–4893.
138. Новое семейство макрофосфациклических соединений / Э.Е. Нифантьев [и др.] // ДАН. 2007. Т. 414. № 3. С. 343–345.

139. Regiodirected phosphorylation of 2,2',7,7'-tetrahydroxydinaphthylmethane / V.I. Maslennikova [et al.] // *Tetrahedron*. 2007. Vol. 63. N 19. P. 4162–4171.
140. Synthesis and phosphorylation of 2,2',7,7'-tetra(phenylamino)-1,1'-binaphthalene / E.E. Nifant'ev [et al.] // *Mend. Commun.* 2009. Vol. 19. N 2. P. 101–102.
141. Макрогетероциклические соединения на основе 2,2',7,7'-тетрагидроксидинафтилметана: Тезисы доклада / Т.Ю. Сотова [и др.] // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. М., 2007. С. 440.
142. Шеленкова Л.В. Аминолиз 2,2',7,7'-тетрагидроксидинафтилметана и исследование свойств полученных соединений // Дисс. ... канд. хим. наук. М., 2011. 119 с.
143. Mannich C., Krosche W. Ueber ein Kondensationsprodukt aus Formaldehyd, Ammoniak und Antipyrin // *Arch. Pharm.* 1912. Bd. 250. N 1. S. 647–667.
144. Sharghi H., Khalifeh R., Salimi Beni A.R. Synthesis of new lariat ethers containing polycyclic phenols and heterocyclic aromatic compound on graphite surface via Mannich reaction // *J. Iran. Chem. Soc.* 2010. Vol. 7. N 1. P. 275–288.
145. Artemisinin derivatives bearing Mannich base group: synthesis and antimalarial activity / Y. Li [et al.] // *Bioorganic and Med. Chem.* 2003. Vol. 11. P. 4363–4368.
146. Влияние комплекса включения аминометилированного производного дигидрокверцетина в циклодекстрин на окисление фибриногена озоном / В.С. Роговский [и др.] // *Хим.-фарм. журнал*. 2013. Т. 47. № 6. С. 10–13.
147. Synthesis of dioxazaborocines from N,N'-alkylbridged-bis(bis(2-hydroxybenzyl)aminomethyl)amines / P.D. Woodgate [et al.] // *J. Organomet. Chem.* 2000. Vol. 595. N 2. P. 215–223.
148. Woodgate P.D., Horner G.M., Maynard N.P. A Novel Method for Functionalising Resorcinarenes // *Tetrahedron Lett.* 1999. Vol. 40. N 35. P. 6507–6510.

149. Synthesis of dioxazaborocines from N-substituted-bis(2-hydroxyaryl)aminomethylamines / P.D. Woodgate [et al.] // *J. Organomet. Chem.* 1999. Vol. 592. N 1. P. 180–193.
150. A new general route to novel azomethine ylides for cycloaddition reactions / F.-X. Lery [et al.] // *Heterocycles*. 2002. Vol. 57. N 9. P. 1599–1614.
151. Choi S., Park J. Naphthoxazine benzoxazine-based monomer, polymer thereof, electrode for fuel cell including the polymer, electrolyte membrane for fuel cell including the polymer, and fuel cell using the electrode // Patent Samsung Electronics Co., Ltd. EP 2055706 A1. 2009.
152. Choi S., Park J. Naphthoxazine benzoxazine-based monomer, polymer thereof, electrode for fuel cell including the polymer, electrolyte membrane for fuel cell including the polymer, and fuel cell using the electrode // Patent Samsung Electronics Co., Ltd. US 8188210 B2. 2012.
153. Sharma S., Nath M. Synthesis of meso-substituted dihydro-1,3-oxazinoporphyrins // *Beilstein J. Org. Chem.* 2013. Vol. 9. N 3. P. 496–502.
154. Gawdzik B., Wakdemar I. Synthesis, structure, and stereochemistry of the bora derivatives of 1-[(2-hydroxy-1-naphthyl)methyl]proline // *Tetrahedron Asym.* 2005. Vol. 16. N 11. P. 2019–2023.
155. Synthesis of phenols and naphthol with *n*-morpholinomethyl pendants and their dimethylgallium complexes: crystal structure of dimethylgallium-[4-nitro-2-(*n*-morpholinomethyl)-1-phenoxy] / J.-Z. Tian [et al.] // *J. Organomet. Chem.* 1999. Vol. 584. N 2. P. 240–245.

156. Phosphine free diamino-diol based palladium catalysts and their application in Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions / S. Mohanty [et al.] // *J. Organomet. Chem.* 2009. Vol. 694. N 13. P. 2114–2121.
157. Rivera A., Rios-Motta J., Navarro M.A. 7-(Imidazolidin-1-ylmethyl)quinolin-8-ol: an unexpected product from a mannich-type reaction in basic medium // *Heterocycles.* 2006. Vol. 68. N 3. P. 531–537.
158. Moehrie H., Tot E., Ruediger S. 1,2,3,4-Tetrahydrochinoline als Substrate für Mannich-Verbindungen // *Zeitschrift für Naturforschung B: Chem. Sci.* 1998. Vol. 53. N 7. P. 742–752.
159. Experimental and Theoretical Studies on Constitutional Isomers of 2,6-Dihydroxynaphthalene Carbaldehydes. Effects of Resonance-Assisted Hydrogen Bonding on the Electronic Absorption Spectra / H. Houjou [et al.] // *J. Org. Chem.* 2009. Vol. 74. N 2. P. 520–529.
160. Generation of quinone methide from aminomethyl(hydroxy)arenes precursors in aqueous solution / J. Matsumoto [et al.] // *Tetrahedron.* 2005. Vol. 61. N 24. P. 5735–5740.
161. Mojtahedi M.M., Microwave-Assisted Aminomethylation of Electron-Rich Compounds Under Solvent-Free Condition // *Synth. Commun.* 2000. Vol. 30. N 1. P. 69–72.
162. Huang P.-J. J., Cameron T S., Jha A. Novel synthesis of 2,2-dialkyl-3-dialkylamino-2,3-dihydro-1H-naphtho[2,1-b]pyrans // *Tetrahedron Lett.* 2009. Vol. 50. N 1. P. 51–54.
163. A short synthesis of chiral macrocyclic dioxopolyamines derived from L-proline / M. Fang [et al.] // *Synth. Comm.* 2002. Vol. 32. N 23. P. 3629–3635.
164. Design and synthesis of intramolecular hydrogen bonding systems. Their application in metal cation sensing based on excited-state proton transfer reaction / K.-C. Wu [et al.] // *Tetrahedron.* 2004. Vol. 60. N 51. P. 11861–11868.

165. Hon Y.-S., Chou Yu-Yu, Wu I-C. Dibromomethane as One-Carbon Source in Organic Synthesis: The Mannich Base Formation from the Reaction of Phenolic Compounds with a Preheated Mixture of Dibromomethane and Diethylamine // *Synth. Comm.* 2004. Vol. 34. N 12. P. 2253–2267.
166. Novel synthesis of 2-naphthol Mannich bases and their NMR behaviour / A. Jha [et al.] // *Can. J. Chem.* 2006. Vol. 84. N 5. P. 843–853.
167. Hwang D.-R., Uang B.-J. A modified Mannich-type reaction catalyzed by VO(acac)<sub>2</sub> // *Org. Lett.* 2002. Vol. 4. N 3. P. 463–466.
168. Anwar H.F., Skattebl L., Hansen T.V. Synthesis of substituted salicylamines and dihydro-2H-1,3-benzoxazines // *Tetrahedron.* 2007. Vol. 63. N 40. P. 9997–10002.
169. Locher C. Convenient preparation of some N-substituted 1,2,3,4-tetrahydroisoquinolines lacking electron-donating substituents // *Synth. Comm.* 2001. Vol. 31. N 19. P. 2895–2911.
170. X-ray and hydrogen-bonding properties of 1-((1H-benzotriazol-1-yl)methyl)naphthalene-2-ol / A. Rivera [et al.] // *Molecules.* 2009. Vol. 14. N 3. P. 1234–1244.
171. Rivera A., Maldonado M. Unexpected behavior of 6H,13H-5:12,7:14-dimethanedibenzo[d,i][1,3,6,8]tetraazecine (DMDBTA) toward phenols // *Tetrahedron Lett.* 2006. Vol. 47. N 42. P. 7467–7471.
172. Sijbesma R.P., Wijmenga Sybren S., Nolte R.J.M. A molecular clip that binds aromatic guests by an induced-fit mechanism // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. Vol. 114. N 25. P. 9807–9813.

173. Reek J.N.H., Elemans J.A.A.W., Nolte R.J.M. Synthesis, Conformational Analysis, and Binding Properties of Molecular Clips with Two Different Side Walls // *J. Org. Chem.* 1997. Vol. 62. N 7. P. 2234–2243.
174. Slitikov P.V., Rasadkina E.N. Phosphorilation of the 2,2'-Dihydroxy-1,1'-dinaphthylmethane and Synthesis of Phosphamacrocycles on its Basis // *Макрогетероциклы*. 2015. Т. 8. № 3. С. 303–309.
175. Фосфомакроциклические системы на основе 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтилметана / П.В. Слитиков [и др.] // *ЖОХ*. 2010. Т. 80. Вып. 5. С. 750–756.
176. Фосфорилирование тригидроксибензолов производными трехвалентного фосфора / Е.Н. Расадкина [и др.] // *ЖОХ*. 2011. Т. 81. Вып. 6. С. 887–897.
177. Nifantiev E.E., Rasadkina E.N., Slitikov P.V. Phosphorylation of Acylated Trihydroxybenzene Derivatives by Phosphorous Triamides // *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* 2011. Vol. 186. N 9. P. 1981–1987.
178. Пространственная структура фосфорсодержащих гетероциклов. XLIII. Синтез, спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и конформации 4,5,7,8-динафто-1,3,2-диоксафосфоцинов / О.И. Данилова [и др.] // *ЖОХ*. 1987. Т. 57. Вып. 12. С. 2679–2685.
179. Пространственная структура фосфорсодержащих гетероциклов. Сообщение 41. молекулярная структура 2-диэтиламино-4,5,7,8-динафто-[1,2;1',2']-6H-1,3,2-диоксафосфоцина / И.А. Литвинов [и др.] // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1987. № 9. С. 1985–1988.
180. Nifantiev E.E., Maslennikova V.I., Merkulov R.V. Design and Study of Phosphocavities – A New Family of Cavity Systems // *Acc. Chem. Res.* 2005. Vol. 38. N 2. P. 108–116.

181. Нифантьев Э. Е., Расадкина Е. Н., Баталова Т. А. К вопросу о фенолизе амидов трехвалентного фосфора // Докл. РАН. Сер. хим. 1997. Т. 353. Вып. 3. С. 350–353.
182. Предводителей Д.А., Маленковская М.А., Нифантьев Э.Е. Новые фосфорсодержащие макрогетероциклические полостные системы // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 8. С. 1254–1259.
183. Нифантьев Э.Е., Предводителей Д.А., Шин В.А. Новый подход в синтезе гликофосфалипидов // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1978. Т. 23. № 4. С. 220–221.
184. Особенности фосфорилирования [4-(гидроксиметил)фенил]метанола / Е.Н. Расадкина [и др.] // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 2. С. 440–442.
185. Изучение фосфорилирования 1,4-бис(гидроксиметил)бензола производными трехвалентного фосфора / П.В. Слитиков [и др.] // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 6. С. 938–944.
186. Нифантьев Э.Е., Слитиков П.В., Расадкина Е.Н. Аминометилированные производные 2,7-дигидроксиафталина // Доклады АН. 2014. Т. 457. № 2. С. 182–184.
187. Нифантьев Э.Е., Слитиков П.В., Расадкина Е.Н. Бисаминометилированные дигидроксиафталины // Доклады АН. 2015. Т. 463. № 2. С. 172–174.
188. Слитиков П.В., Шумская Ю.А., Расадкина Е.Н. Синтез аминометилированных производных 2,7-дигидроксиафталина: Тезисы доклада // III Всеросс. конф. «Успехи синтеза и комплексообразования», ч. 1. М., 2014. С. 284.
189. Иванов Б.Е., Агеева А.Б., Шагидуллин Р.Р. О взаимодействии эфираамидов кислот трехвалентного фосфора с фенольными основаниями Манниха // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. № 9. С. 1994–1997.
190. О взаимодействии гексаэтилтриамидофосфита с 2-диэтиламинометил-6-метилфенолом / Б.Е. Иванов [и др.] // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. № 8. С. 1757–1761.

191. Иванов Б.Е., Самурина С.В. Взаимодействие 2-диэтиламинометил-5-метил-, 2-диэтиламинометил-4-метил и 2-метоксиметил-6-метилфенолов с эфирами и амидами фосфористой кислоты // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 9. С. 2079–2083.
192. Взаимодействие амидофосфитов с фенольными основаниями Манниха / Б.Е. Иванов [и др.] // ЖОХ. 1979. Т. 49. Вып. 9. С. 1973–1978.
193. Слитиков П.В., Расакина Е.Н. Фосфорилирование аминотетраметиллированных производных 2,7-дигидроксиафталина // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 3. С. 401–407.
194. Слитиков П.В., Расакина Е.Н. Нафтофосфациклофаны на основе аминотетраметиллированного 2,7-дигидроксиафталина: Тезисы доклада // IV Междунар. конф. «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела». Туапсе. 2015. С. 68.
195. Слитиков П.В., Расакина Е.Н. Особенности фосфорилирования аминотетраметиллированных производных 2,7-дигидроксиафталина // IV Всероссийская конференция по органической химии, 2015. Москва. С. 242.
196. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: БИНОМ. 2012. 557 с.
197. A novel crownphane trapping CO<sub>2</sub> as carbonic acid at room temperature / K. Hiratani [et al.] // Chem. Commun. 2004. N 13. P. 1474–1475.
198. Inokuma S., Ito M., Nishimura J. Syntheses and properties of crownphanes // Top Heterocyclic Chem. Heterocyclic Supramolecules I. 2008. Vol. 17. P. 43–71.
199. Нифантьев Э.Е., Масленникова В.И., Расакина Е.Н. Новые фосфорсодержащие полостные системы // ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 11. С. 1813–1834.
200. New Types of Phosphorus – Containing Crown Ethers / E.E. Nifantsev [et al.] // Heteroatom Chem. 1998. Vol. 9. N 7. P. 643–649.

201. Alajarin M., Lopez-Leonardo C., Berna J. Modulating the propeller-like shape of a tripodal  $C(CH_2PPh_2)_3$  fragment by the size of the substituent at the pivotal carbon atom in macrobicyclic tri- $\lambda^5$ -phosphazenes // *Tetrahedron*. 2007. Vol. 63. N 21. P. 4450–4458.
202. Alajarin M., Lopez-Leonardo C., Berna J. Helical chirality transmission through a p-phenylene fragment in a hexa- $\lambda^5$ -phosphazene // *Org. Lett.* 2007. Vol. 9. N 22. P. 4631–4634.
203. The formation of dimeric phosph(III)azane macrocycles  $[P(\mu-N^tBu)_2 \cdot LL]_2$  [LL = organic spacer] / F. García [et al.] // *Dalton Trans.* 2004. N 18. P. 2904–2909.
204. Self-assembly of novel macrocyclic aminomethylphosphines with hydrophobic intramolecular cavities / A.S. Balueva [et al.] // *Dalton Trans.* 2004. N 3. P. 442–447.
205. The first representative of novel 36-membered P,N,O-containing cyclophane / D.V. Kulikov [et al.] // *Mend. Commun.* 2007. Vol. 17. N 4. P. 195–196.
206. P,N-Containing cyclophanes with large helical hydrophobic cavities: prospective precursors for the design of a molecular reactor / A.A. Karasik [et al.] // *Dalton Trans.* 2009. N 3. P. 490–494.
207. Novel 36- and 38-Membered P,N-Containing Cyclophanes with Large Hydrophobic Cavities / D.V. Kulikov [et al.] // *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* 2008. Vol. 183. N 2–3. P. 667–668.
208. New P,N-containing cyclophane with exocyclic pyridyl-containing substituents on phosphorus atom / Yu.A. Nikolaeva [et al.] // *Макрогетероциклы*. 2016. Т. 8. № 4. С. 402–408.
209. Sinyashin O.G., Karasik A.A., Hey-Hawkins E. New Synthetic Approaches to Chiral Cyclic and Macrocyclic Phosphine Ligands // *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* 2008. Vol. 183. N 2–3. P. 445–448.

210. Novel P,N-Containing Cyclophanes with Chiral Hydrophobic Cavities / A.A. Karasik [et al.] // *Macroheterocycles*. 2011. T. № 4. C. 324–330.
211. Penta- and Hexa-m-Phenylcyclophosphites and Their Derivatives / E.E. Nifant'ev [et al.] // *Heteroatom Chem.* 2000. Vol. 11. N 2. P. 129–137.
212. Synthesis of penta- and hexa-m-phenylenecyclophosphites and thiophosphates / E.E. Nifant'ev [et al.] // *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* 2000. Vol. 165. N 1. P. 213–220.
213. Synthesis and structure of the calixarene-like phosph(III)azanemacrocycle  $[\{P(\mu\text{-N}^t\text{Bu})\}_2\{1,5\text{-(NH)}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\}]_3$  / F. Dodds [et al.] // *Chem. Commun.* 2005. N 29. P. 3733–3735.
214. Zhang X.M., Wang D.Q., Chen W.Y. Synthesis of phosphorus-containing polyoxamacrocycles with one to two reactive thiophosphoryl chloride groups // *Chin. Chem. Lett.* 2008. Vol. 19. N 5. P. 553–555.
215. 1,8-Bis[(dimethoxy)phosphino]naphthalene: A New Bis-phosphonite Ligand with a Rigid C<sub>3</sub>-Backbone and Unexpected Reaction Chemistry / A. Karaçar [et al.] // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2001. Vol. 627. N 7. P. 1571–1581.
216. Synthesis of in,out-isomeric phosphite and phosphate cryptands / I. Bauer [et al.] // *ARKIVOC*. 2004. Part xii. P. 38–46.
217. Chandrasekaran P., Mague J.T., Balakrishna M.S. One-dimensional silver(I) coordination polymers containing cyclodiphosphazane,  $\text{cis-}\{(\text{o-MeOC}_6\text{H}_4\text{O})\text{P}(\mu\text{-N}^t\text{Bu})\}_2$  // *Dalton Trans.* 2007. N 27. P. 2957–2962.
218. Chandrasekaran P., Mague J.T., Balakrishna M.S. Copper(I) Coordination Polymers  $[\{Cu(\mu\text{-X})\}_2\{RP(\mu\text{-N}^t\text{Bu})\}_2]_n$  (R = MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O-o; X = Cl, Br and I) and Their Reversible

- Conversion into Mononuclear Complexes [CuX{(RP( $\mu$ -N<sup>t</sup>Bu))<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]: Synthesis and Structural Characterization // *Inorg. Chem.* 2006. Vol. 45. N 17. P. 6678–6683.
219. Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub> Clusters Supported by P<sup>^</sup>N-type Ligands: New Structures with Tunable Emission Colors / Z. Liu [et al.] // *Inorg. Chem.* 2012. Vol. 51. N 1. P. 230–236.
220. Горюхина С. Е., Масленникова В. И., Нифантьев Э. Е. Синтез биядерных молибденовых комплексов амидофосфитокавитандов // *ЖОХ.* 1999. Т. 69. Вып. 7. С. 1225–1226.
221. Влияние метильных групп в орто-положениях бензольных колец макроциклического остова на химию фосфокавитандов / В.И. Масленникова [и др.] // *ЖОХ.* 2008. Т. 78. Вып. 2. С. 192–201.
222. Kollar L., Keglevich G. P-Heterocycles as ligands in homogeneous catalytic reaction // *Chem. Rev.* 2010. Vol. 110. N 7. P. 4257–4302.
223. Blaser H.U., Schmidt E. *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale: Challenges, Approaches and Solutions.* Weinheim, Germany. Wiley–VCH, 2004.
224. Cyclic phosphino amino pyridines – novel instruments for construction of catalysts and luminescent materials / A.A. Karasik [et al.] // *Phosphorus, Sulfur, Silicon and Rel. Elem.* 2015. Vol. 190. N 5–6. P. 729–732.
225. A luminescent linear trinuclear magnesium complex assembled from a phosphorus-based tris-hydrazone ligand / V. Chandrasekhar [et al.] // *Chem. Commun.* 2005. N 4. P. 459–461.
226. Crystallography and luminescence of divalent osmium complexes green osmium emitters and possible evidence for d-orbital backbonding / B. Carlson [et al.] // *Inorg. Chem. Acta.* 2004. Vol. 357. N 13. P. 3967–3974.

227. Control of aminophosphine chelate ring-opening in Pt(II) and Pd(II) complexes: potential dual-mode anticancer agents / A. Habtemariam [et al.] // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001. N 8. P. 1306–1318.
228. Synthesis, structures and in vitro cytotoxicity of some platinum(II) complexes containing thiocarbamate esters / D. Dolfen [et al.] // *J. Inorg. Biochem.* 2008. Vol. 102. N 12. P. 2067–2071.
229. Montchamp J.-L. *Phosphorus Chemistry I: Asymmetric synthesis and bioactive compounds (topic in current chemistry)*. Switzerland, Springer. 2015.
230. Punji B., Mague J.T., Balakrishna M.S. Thioether-Functionalized Ferrocenyl-bis(phosphonite),  $\text{Fe}\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{P}(-\text{OC}_{10}\text{H}_6(\mu\text{-S})\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}-)\}_2$ : Synthesis, Coordination Behavior, and Application in Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions // *Inorg. Chem.* 2007. Vol. 46. N 24. P. 10268–10275.
231. Daniele S., Hitchcock P.B., Lappert M.F. Meta- and parabis[zirconyl(IV)amino] cyclophanes; 1,3- or 1,4- $\text{C}_6\text{H}_4[\text{N}(\text{SiMe}_3)]_2$  as bridging ligands // *Chem. Commun.* 1999. N 18. P. 1909–1910.
232. Kotha S., Shirbhate M.E., Waghule G.T. Selected synthetic strategies to cyclophanes // *Beilstein J. Org. Chem.* 2015. Vol. 11. N 6. P. 1274–1331.
233. Chandrasekaran P., Mague J.T., Balakrishna M.S. Tetranuclear Rhodium(I) Macrocyclic Containing Cyclodiphosphazane  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{CO})_2\{(\text{tBuNP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OMe-o}))_2\text{-kP}\}_2]$  and Its Reversible Conversion into  $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}\{(\text{tBuNP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OMe-o}))_2\text{-kP}\}_2]$  // *Organometal.* 2005. Vol. 24. N 15. P. 3780–3783.
234. Функционализованные производные 2,2',7,7'-тетрагидроксидинафтилметана: Тезисы доклада / Л.В. Шеленкова [и др.] // XVIII-го Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М., 2007. С. 512.

235. Фосфорилированные дигидроксинафталины и –антрацены в синтезе платиносо-  
держащих металлофанов / П.В. Слитиков [и др.] // Координационная химия. 2007.  
Т. 37. №4. С. 296–299.
236. Bi-, Tetra-, and Hexanuclear Au<sup>I</sup> and Binuclear Ag<sup>I</sup> Complexes and Ag<sup>I</sup> Coordination  
Polymers Containing Phenylaminobis(phosphite), Ph{P(OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-o)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>, and Pyridyl  
Ligands / C. Ganesamoorthy [et al.] // Inorg. Chem. 2008. Vol. 47. N 7. P. 2764–2776.
237. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия: концепции и перспективы. Новосибирск:  
Наука, 1998. 334 с.
238. Masci B., Pasquale S., Thuéry P. Supramolecular Control of a Fast and Reversible  
Diels–Alder Reaction // Org. Lett. 2008. Vol. 10. N 21. P. 4835–4838.
239. Wand P., Schneider H.-J. Reinvestigation of Supramolecular Complexes with Cyclopha-  
nes of the Stetter and Koga Type: Agreement and Disagreement with Solid-State Struc-  
tures // Eur. J. Org. Chem. 2009. Vol. 2009. N 20. P. 3450–3453.
240. Hu P., Yanga S., Feng G. Discrimination of adenine nucleotides and pyrophosphate in  
water by a zinc complex of an anthracene-based cyclophane // Org. Biomol. Chem. 2014.  
Vol. 12. N 22. P. 3701–3706.
241. Host-Guest Complexes of P,N-Containing Cyclophanes with Heteroaromatic Ammoni-  
um Salts in Solution / Yu.A. Zhelezina [et al.] // Phosphorus, Sulfur, Silicon and Rel.  
Elem. 2013. Vol. 188. N 1. P. 19–20.
242. Слитиков П.В., Расадкина Е.Н., Нифантьев Э.Е. Карбонильные металлокомплексы  
на основе «неоднородных» нафтофосфациклофанов: Тезисы доклада // XVIII-го  
Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М., 2007. С. 1039.
243. Нифантьев Э.Е., Васянина Л.К. Спектроскопия ЯМР <sup>31</sup>P (методические указания).  
М.: МГПИ. 1986. 150 с.

244. Гидрирование  $\text{CO}_2$  в муравьиную кислоту в присутствии родийолигофосфонитных каталитических систем / Н.В. Колесниченко [и др.] // Нефтехимия. 2006. Т. 46. N 1. С. 25–27.
245. Химическая сборка цепочечных молекулярных конструкций на основе родий(II)тетраацетата: Тезисы доклада / Ю.С. Варшавский [и др.] // XXIII-ей Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Одесса. 2007. С. 331–332.
246. Resorcinol bis(cyclophosphites) / E.E. Nifantsev [et al.] // J. Organomet. Chem. 1997. Vol. 529. N 1. P. 171–176.
247. Бисфосфорилированные дигидроксиантрацины и антрацены в синтезе платиносо-держащих металлофанов: Тезисы докладов / П.В. Слитиков [и др.] // Международная конференция по органической химии «Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности». СПб., 2006. С. 543.
248. Comparison of the Reactivity of [2.2]Paracyclophane and p-Xylene / P.J. Dyson [et al.] // J. Chem. Soc., Dalton. Trans. 1995. N 24. P. 4039–4043.
249. Моно- и биядерные хромтрикарбонильные комплексы арилтризамещенных [2.2]парациклофанов / Е.В. Сергеева [и др.] // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 1. С. 142–150.
250. Synthesis and Characterisation of  $[\text{Ru}_6(\text{CO})_{14}]$  Cluster Complexes of Some [2.2]- and [2.2.2]-Cyclophane Ligands / P. Schooler [et al.] // J. Chem. Soc., Dalton. Trans. 1999. N 16. P. 2743–2749.
251. Synthesis and Properties of Ruthenium  $[\text{2}_2]$ paracyclophane Complexes with Methacrylic Acid and Methacrylate Ester Substituents / B. Gollas [et al.] // J. Organomet. Chem. 2000. Vol. 602. N 1-2. P. 75–90.

252. Mourad A.-F.E., Akkermann-Kubillus A., Hunker J. Change-transfer Complexes of Polynuclear[2.2]paracyclophanes with  $\pi$ -Acceptors // *J. Pract. Chem.* 1988. Vol. 330. N 1. P. 15–21.
253. Mourad A.-F.E., Hassan A., Dannheim J. Molecular Complexes of Cyclophanes. Part XV: Change-transfer Complexes of Sterically Hindered[2.2]metapara- and [2.2]paracyclophanes with  $\pi$ -Acceptors // *Bull. Soc. Chem. Jpn.* 1989. Vol. 62. N 4. P. 1379–1381.
254. Darreh D. Andrews, Godfrey S. Beddard // *J. Phys. Chem. A.* 2000. Vol. 104. N 33. P. 7785–7792.
255. Шкарина Е.В. Фосфорсодержащие кавитанды: синтез, структура, свойства // Дисс. ... канд. хим. наук. М., 1997. 113 с.
256. A Straight Forward Route for the Development of Metal–Organic Frameworks Functionalized with Aromatic –OH Groups: Synthesis, Characterization, and Gas ( $N_2$ , Ar,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$ ) Sorption Properties / I. Spanopoulos [et al.] // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52. N 2. P. 855–862.
257. Нифантьев Э.Е., Завалишина А.И. Химия элементарорганических соединений (специально-практикум). М.: МГПИ. 1980. С. 52–53.
258. Thorstenson T., Songstad J. Alkylation Reaction of Tris(dialkylamino)phosphines. A Kinetic Study // *Acta. Chem. Scand. Ser. A.* 1976. Vol. 30A. P. 781–786.
259. Tolkmith H. Aromatic phosphorodichloridites and phosphorodichloridothioates. I. Aryl phosphorodichloridites // *J. Org. Chem.* 1958. Vol. 23. P. 1682–1684.
260. Abel J. Ueber Condensation zwischen Formaldehyd und Naphtolen // *Chem. Ber.* 1892. Vol. 25. N 2. P. 3477–3484.

261. Bonati F., Wilkinson G. Dicarbonil- $\beta$ -diketonato- and related complexes of rhodium(I) // J. Chem. Soc. 1964. P. 3156–3160.
262. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Справочник. / Под ред. Черняева И.И. М.: Наука, 1964. С. 61.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица П.1.

Некоторые длины связей ( $d$ , Å) и валентные углы ( $\omega$ , град) для  
2,7-бис(тетраэтилдиамидотионфосфатокси)нафталина (15 б)

Связь	$d$ , Å	Связь	$d$ , Å
S(1)-P(1)	1.920(4)	O(2)-C(7)	1.378(10)
S(2)-P(2)	1.925(4)	N(1)-C(13)	1.473(12)
P(1)-O(1)	1.611(6)	N(1)-C(11)	1.476(13)
P(1)-N(1)	1.631(7)	N(2)-C(15)	1.457(15)
P(1)-N(2)	1.652(7)	N(2)-C(17)	1.466(12)
P(2)-O(2)	1.603(6)	N(3)-C(21)	1.482(12)
P(2)-N(3)	1.618(8)	N(3)-C(19)	1.487(12)
P(2)-N(4)	1.638(8)	N(4)-C(23)	1.460(13)
O(1)-C(2)	1.390(10)	N(4)-C(25)	1.74(3)
Угол	$\omega$ , град	Угол	$\omega$ , град
O(1)-P(1)-N(1)	105.8(4)	O(2)-P(2)-S(2)	113.4(3)
O(1)-P(1)-N(2)	96.5(4)	N(3)-P(2)-S(2)	113.2(3)
N(1)-P(1)-N(2)	106.8(4)	N(4)-P(2)-S(2)	118.9(3)
O(1)-P(1)-S(1)	113.6(3)	C(2)-O(1)-P(1)	125.9(6)
N(1)-P(1)-S(1)	114.2(3)	C(7)-O(2)-P(2)	128.8(5)
N(2)-P(1)-S(1)	118.1(3)	C(13)-N(1)-C(11)	116.7(8)
O(2)-P(2)-N(3)	107.3(4)	C(13)-N(1)-P(1)	120.0(6)
O(2)-P(2)-N(4)	96.5(4)	C(11)-N(1)-P(1)	123.2(7)
N(3)-P(2)-N(4)	105.8(4)	C(15)-N(2)-P(1)	117.7(7)
P(2)-N(4)-C(25)	112.5(8)	C(17)-N(2)-P(1)	119.2(6)
C(26)-C(25)-N(4)	89(2)	C(21)-N(3)-P(2)	120.6(6)
C(1)-C(2)-O(1)	116.1(7)	C(19)-N(3)-P(2)	123.7(7)
O(1)-C(2)-C(3)	121.8(8)	C(23)-N(4)-P(2)	120.9(7)
C(18)-C(17)-N(2)	115.8(11)		

Некоторые длины связей ( $d$ , Å) и валентные углы ( $\omega$ , град) для  
1,6-бис(тетраметилдиамидотионфосфатокси)нафталина (**16 а**)

Связь	$d$ , Å	Связь	$d$ , Å
P(1)-O(1)	1.601(2)	P(1)-O(1)	1.601(2)
P(1)-N(2)	1.617(3)	N(1)-C(11)	1.457(5)
P(1)-N(1)	1.651(3)	N(1)-C(12)	1.470(5)
P(1)-S(1)	1.9273(1)	N(2)-C(14)	1.442(6)
P(2)-O(2)	1.604(2)	N(2)-C(13)	1.474(6)
P(2)-N(3)	1.626(3)	N(3)-C(15)	1.463(5)
P(2)-N(4)	1.641(3)	N(3)-C(16)	1.443(5)
P(2)-S(2)	1.9211(1)	N(4)-C(17)	1.462(5)
O(1)-C(1)	1.388(3)	N(4)-C(18)	1.464(5)
O(2)-C(6)	1.392(3)		
Угол	$\omega$ , град	Угол	$\omega$ , град
O(1)-P(1)-N(2)	105.90(1)	C(14)-N(2)-P(1)	124.7(4)
O(1)-P(1)-N(2)	96.48(12)	C(13)-N(2)-P(1)	119.4(3)
O(1)-P(1)-S(1)	115.11(9)	C(16)-N(3)-C(15)	114.9(4)
O(2)-P(2)-N(4)	96.06(12)	C(16)-N(3)-P(2)	124.9(3)
O(2)-P(2)-N(3)	107.03(1)	C(15)-N(3)-P(2)	120.1(3)
O(2)-P(2)-S(2)	113.70(9)	C(17)-N(4)-C(18)	113.6(4)
N(2)-P(1)-N(1)	106.16(1)	C(17)-N(4)-P(2)	116.9(3)
N(1)-P(1)-S(1)	117.99(11)	C(18)-N(4)-P(2)	118.9(3)
N(2)-P(1)-S(1)	113.33(11)	C(1)-O(1)-P(1)	128.49(1)
N(3)-P(2)-N(4)	105.10(14)	C(2)-C(1)-O(1)	124.1(3)
N(3)-P(2)-S(2)	113.91(11)	C(5)-C(6)-O(2)	118.0(3)
N(4)-P(2)-S(2)	119.07(11)	C(6)-O(2)-P(2)	125.33(1)
O(1)-C(1)-C(9)	113.9(2)	C(11)-N(1)-C(12)	112.6(4)
O(2)-C(6)-C(7)	120.7(3)	C(11)-N(1)-P(1)	119.7(3)
C(14)-N(2)-C(13)	114.3(4)	C(12)-N(1)-P(1)	114.0(3)

Некоторые длины связей ( $d$ , Å) и валентные углы ( $\omega$ , град) для  
1,3-бис(тетраметилдиамидотионфосфатокси)нафталина (**17 а**)

Связь	$d$ , Å	Связь	$d$ , Å
S(1)-P(1)	1.9265(15)	N(3)-C(16)	1.471(6)
S(2)-P(2)	1.9227(15)	N(4)-C(18)	1.442(7)
P(1)-O(1)	1.608(3)	N(4)-C(17)	1.466(7)
P(1)-N(2)	1.615(3)	N(1)-C(12)	1.459(7)
P(1)-N(1)	1.645(3)	N(1)-C(11)	1.460(7)
P(2)-O(2)	1.604(3)	N(2)-C(13)	1.446(6)
P(2)-N(4)	1.634(3)	N(2)-C(14)	1.470(7)
P(2)-N(3)	1.645(3)	N(3)-C(15)	1.452(6)
O(1)-C(1)	1.390(4)	O(2)-C(3)	1.390(4)
Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
O(1)-P(1)-N(2)	105.68(16)	C(16)-N(3)-P(2)	115.6(4)
O(1)-P(1)-N(1)	95.74(15)	C(18)-N(4)-C(17)	115.1(5)
N(2)-P(1)-N(1)	106.93(18)	C(18)-N(4)-P(2)	125.1(4)
O(1)-P(1)-S(1)	106.93(18)	C(17)-N(4)-P(2)	119.5(4)
N(2)-P(1)-S(1)	113.59(14)	C(2)-C(1)-O(1)	123.5(3)
N(1)-P(1)-S(1)	117.77(14)	C(2)-C(1)-C(10)	121.9(3)
O(2)-P(2)-N(4)	107.32(17)	O(1)-C(1)-C(10)	114.6(3)
O(2)-P(2)-N(3)	97.10(15)	C(4)-C(3)-O(2)	119.8(3)
N(4)-P(2)-N(3)	104.65(19)	O(2)-C(3)-C(2)	118.4(3)
O(2)-P(2)-S(2)	113.92(11)	C(12)-N(1)-P(1)	115.3(4)
N(4)-P(2)-S(2)	113.23(14)	C(11)-N(1)-P(1)	117.5(4)
N(3)-P(2)-S(2)	118.89(13)	C(13)-N(2)-C(14)	113.4(5)
C(1)-O(1)-P(1)	127.5(2)	C(13)-N(2)-P(1)	125.7(4)
C(3)-O(2)-P(2)	122.9(2)	C(14)-N(2)-P(1)	119.8(4)
C(12)-N(1)-C(11)	111.8(6)	C(15)-N(3)-C(16)	111.9(4)
		C(15)-N(3)-P(2)	119.2(3)

Некоторые длины связей ( $d$ , Å) и валентные углы ( $\omega$ , град) для  
2-тион-2-*O*-бутил-4,5;7,8-динафто-1,3,2-диоксафосфацина (**81 а**)

Связь	$d$ , Å	Связь	$d$ , Å
P(1)-O(1)	1.5824(18)	C(1)-C(2)	1.365(3)
P(1)-O(2)	1.5845(18)	C(1)-C(11)	1.517(3)
P(1)-O(3)	1.5491(19)	C(2)-C(3)	1.393(3)
P(1)-S(1)	1.8993(11)	C(11)-C(12)	1.521(3)
O(1)-C(2)	1.414(3)	C(12)-C(13)	1.370(3)
O(2)-C(13)	1.403(3)	C(13)-C(14)	1.400(3)
O(3)-C(22)	1.422(4)	C(22)-C(23)	1.509(4)
		C(23)-C(24)	1.466(5)
Угол	$\omega$ , град	Угол	$\omega$ , град
O(3)-P(1)-O(1)	99.95(10)	C(1)-C(2)-O(1)	118.3(2)
O(3)-P(1)-O(2)	101.68(10)	C(3)-C(2)-O(1)	117.6(2)
O(1)-P(1)-O(2)	105.19(9)	C(1)-C(11)-C(12)	114.39(17)
O(3)-P(1)-S(1)	118.82(9)	C(13)-C(12)-C(21)	117.02(18)
O(1)-P(1)-S(1)	112.23(8)	C(13)-C(12)-C(11)	121.49(18)
O(2)-P(1)-S(1)	116.79(7)	C(12)-C(13)-C(14)	123.7(2)
C(13)-O(2)-P(1)	128.02(14)	C(12)-C(13)-O(2)	122.08(18)
C(22)-O(3)-P(1)	124.12(18)	C(14)-C(13)-O(2)	114.10(19)
C(2)-C(1)-C(10)	117.8(2)	O(3)-C(22)-C(23)	108.3(2)
C(2)-C(1)-C(11)	119.5(2)	C(24)-C(23)-C(22)	114.3(3)
C(10)-C(1)-C(11)	122.7(2)		

Некоторые длины связей ( $d$ , Å) и валентные углы ( $\omega$ , град) для  
1,4-бис(тетраэтилдиамидотионфосфатокси)ксилола (**88 б**)

Связь	$d$ , Å	Связь	$d$ , Å
P(1)-O(1)	1.593(3)	N(1)-C(5)	1.470(6)
P(1)-N(2)	1.633(4)	N(1)-C(7)	1.480(7)
P(1)-N(1)	1.640(4)	N(2)-C(11)	1.466(6)
P(1)-S(1)	1.9354(18)	N(2)-C(9)	1.476(7)
O(1)-C(1)	1.442(5)	C(1)-C(2)	1.495(6)
Угол	$\omega$ , град	Угол	$\omega$ , град
O(1)-P(1)-N(2)	106.9(2)	C(11)-N(2)-P(1)	123.9(4)
O(1)-P(1)-N(1)	97.35(18)	C(9)-N(2)-P(1)	119.6(3)
O(1)-P(1)-S(1)	106.3(2)	C(4)#1-C(2)-C(1)	120.4(4)
O(1)-C(1)-C(2)	108.7(3)	C(3)-C(2)-C(1)	120.9(4)
N(2)-P(1)-N(1)	113.06(14)	C(2)#1-C(4)-C(3)	121.3(4)
N(2)-P(1)-S(1)	113.14(16)	C(6)-C(5)-N(1)	113.6(5)
N(1)-P(1)-S(1)	118.55(17)	C(8)-C(7)-N(1)	116.5(6)
C(1)-O(1)-P(1)	119.6(3)	C(10)-C(9)-N(2)	115.1(6)
C(5)-N(1)-C(7)	115.1(4)	C(12)-C(11)-N(2)	113.8(6)
C(5)-N(1)-P(1)	119.7(3)	C(11)-N(2)-C(9)	116.4(4)
C(7)-N(1)-P(1)	121.2(3)		

Некоторые длины связей ( $d$ , Å) и валентные углы ( $\omega$ , град) для  
2-гидрокси-1-(тетраэтилдиамидофосфанато)метилнафталина (**146**)

<b>СВЯЗЬ</b>	$d$ , Å	<b>СВЯЗЬ</b>	$d$ , Å
P(1)-O(1)	1.486(2)	N(1)-C(12)	1.471(4)
P(1)-N(2)	1.636(3)	N(2)-C(18)	1.459(4)
P(1)-N(1)	1.638(3)	N(2)-C(16)	1.477(4)
P(1)-C(11)	1.816(3)	C(1)-C(2)	1.378(4)
O(2)-C(2)	1.365(4)	C(1)-C(10)	1.437(4)
O(2)-H(2)	0.79(4)	C(3)-H(3A)	0.9300
N(1)-C(14)	1.471(4)	C(11)-H(11A)	0.9700
<b>Угол</b>	$\omega$ , град	<b>Угол</b>	$\omega$ , град
O(1)-P(1)-N(2)	108.70(14)	C(2)-C(3)-H(3A)	119.6
O(1)-P(1)-N(1)	116.27(14)	C(9)-C(4)-H(4A)	119.5
N(2)-P(1)-N(1)	105.86(14)	C(8)-C(10)-C(1)	122.0(3)
O(1)-P(1)-C(11)	109.27(14)	C(9)-C(10)-C(1)	120.1(3)
N(2)-P(1)-C(11)	110.59(15)	C(1)-C(11)-P(1)	116.8(2)
N(1)-P(1)-C(11)	106.06(14)	C(1)-C(11)-H(11A)	108.1
C(2)-O(2)-H(2)	108(3)	P(1)-C(11)-H(11A)	108.1
C(14)-N(1)-C(12)	114.4(2)	N(1)-C(12)-C(13)	112.5(3)
C(14)-N(1)-P(1)	118.2(2)	N(1)-C(12)-H(12A)	109.1
C(12)-N(1)-P(1)	126.2(2)	N(1)-C(12)-H(12B)	109.1
C(18)-N(2)-C(16)	115.7(3)	N(1)-C(14)-C(15)	114.5(3)
C(18)-N(2)-P(1)	122.2(2)	N(1)-C(14)-H(14A)	108.6
C(16)-N(2)-P(1)	121.9(2)	N(1)-C(14)-H(14B)	108.6
C(2)-C(1)-C(10)	118.0(3)	N(2)-C(16)-C(17)	113.2(3)
C(2)-C(1)-C(11)	119.7(3)	N(2)-C(16)-H(16A)	108.9
C(10)-C(1)-C(11)	122.2(3)	N(2)-C(16)-H(16B)	108.9
O(2)-C(2)-C(1)	117.5(3)	N(2)-C(18)-C(19)	116.1(3)
O(2)-C(2)-C(3)	121.1(3)	N(2)-C(18)-H(18A)	108.3

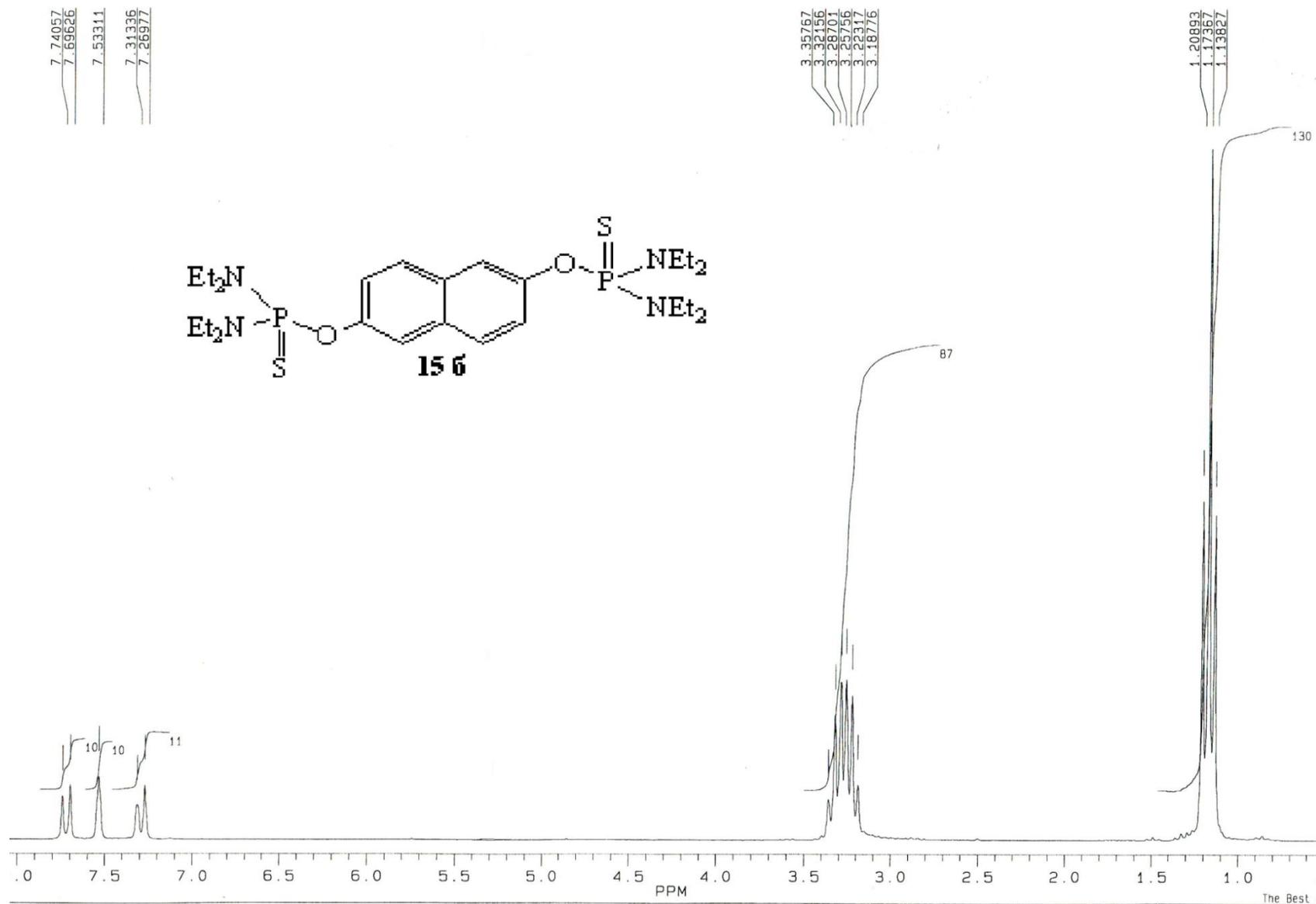


Рис. П.1. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>) 2,7-бис(тетраэтилдиамидотионфосфатокси)нафталина (**15b**)

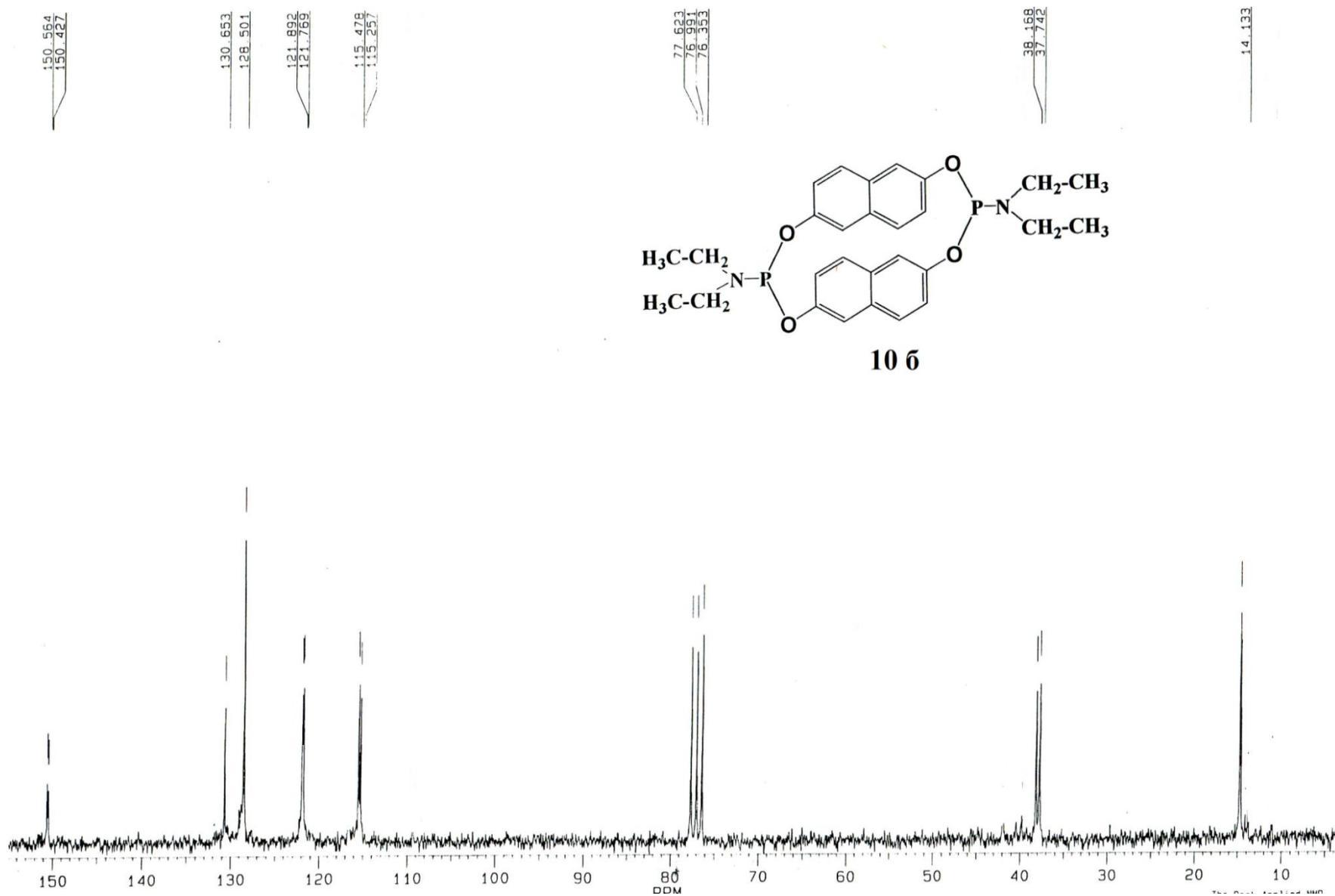


Рис. П.2. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 3,7-бис(диэтиламина)-1,5(2,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафана (**10 б**)

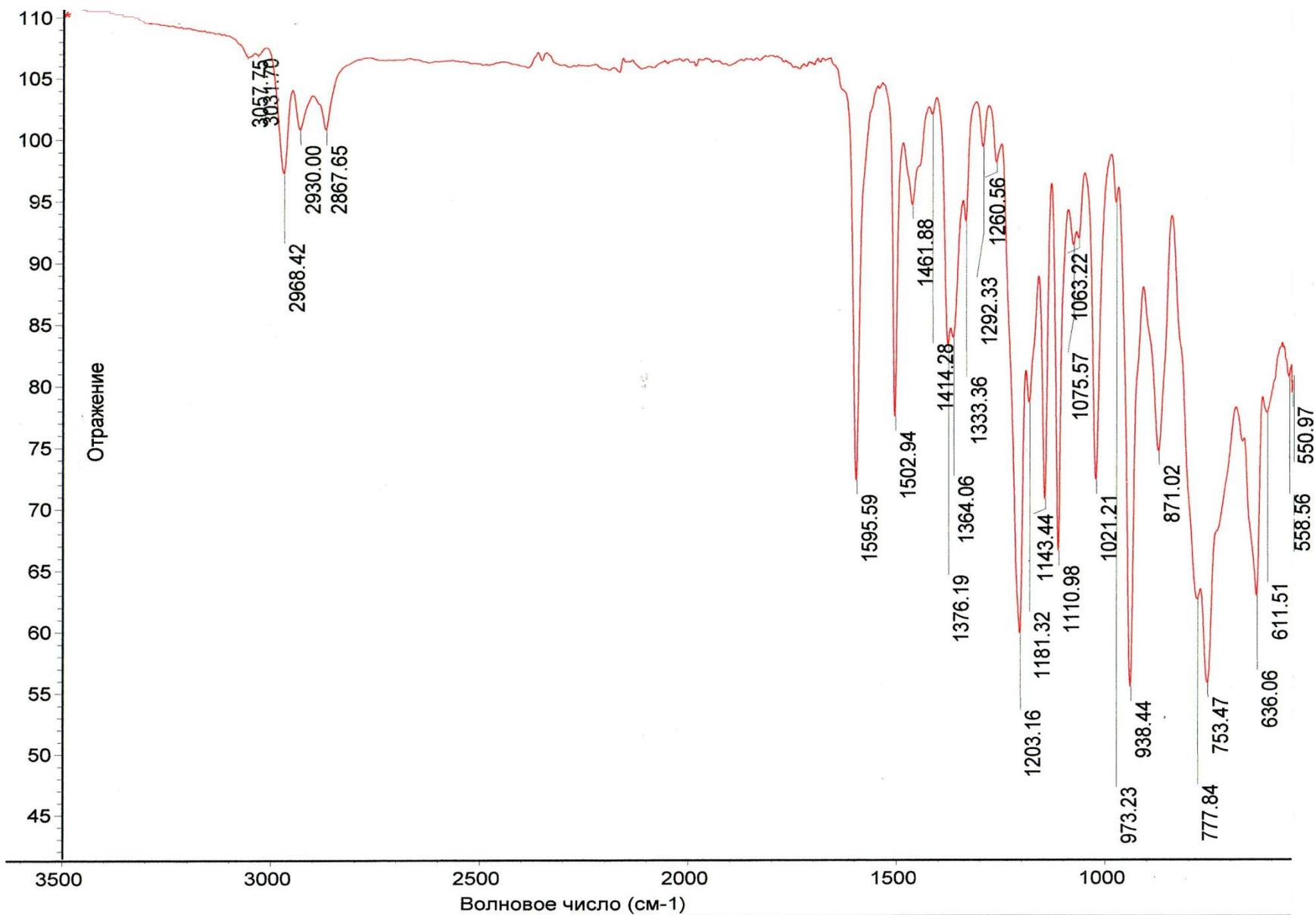


Рис. П.3. ИК-спектр 3,7-бис(диметиламина)-1,5(2,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафана (**10 а**)

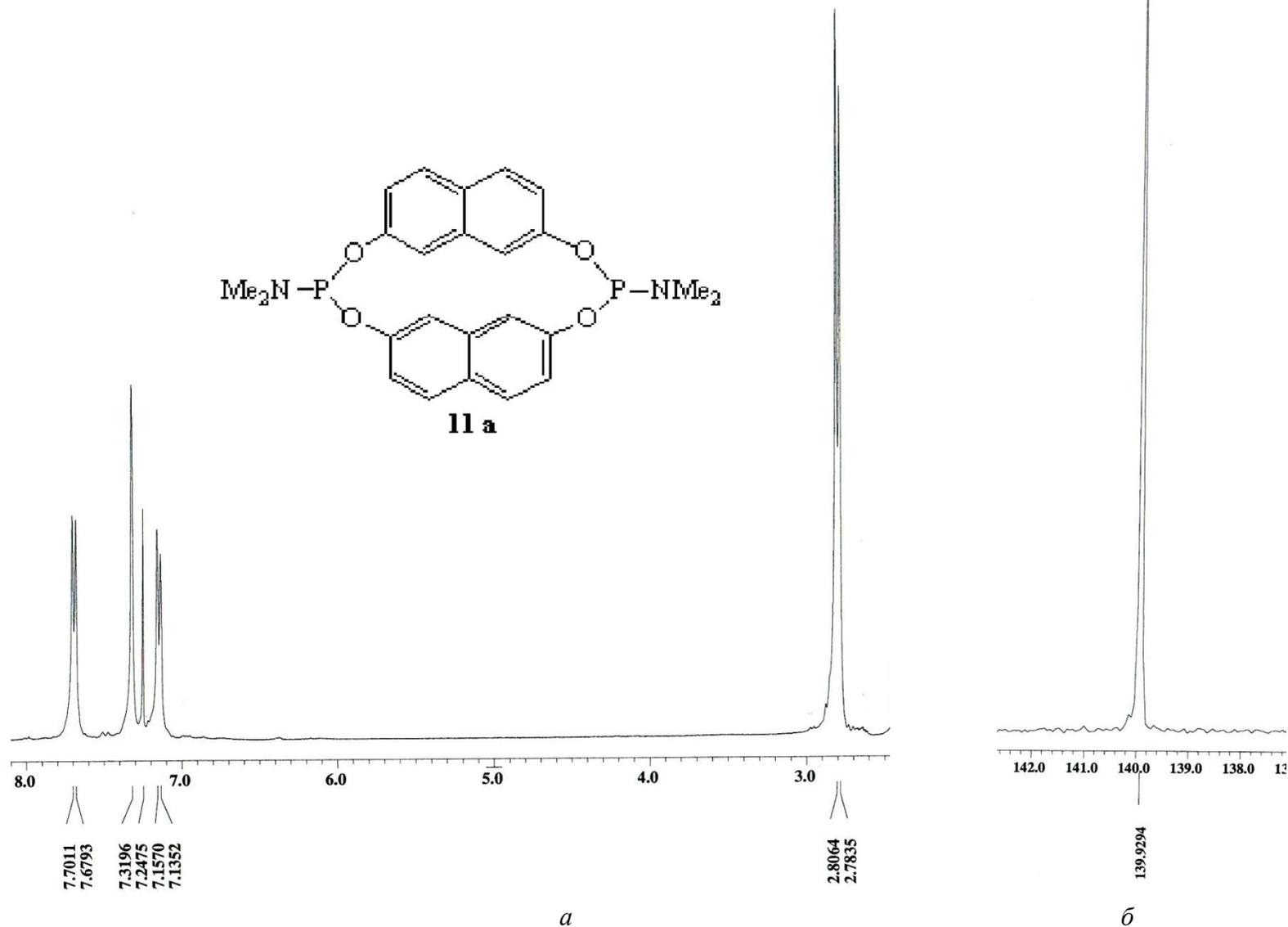


Рис. П.4. Спектра ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) (а) и ЯМР <sup>31</sup>P (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (б) 3,7-Бис(диметиламина)-1,5(2,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафана (**11 а**)

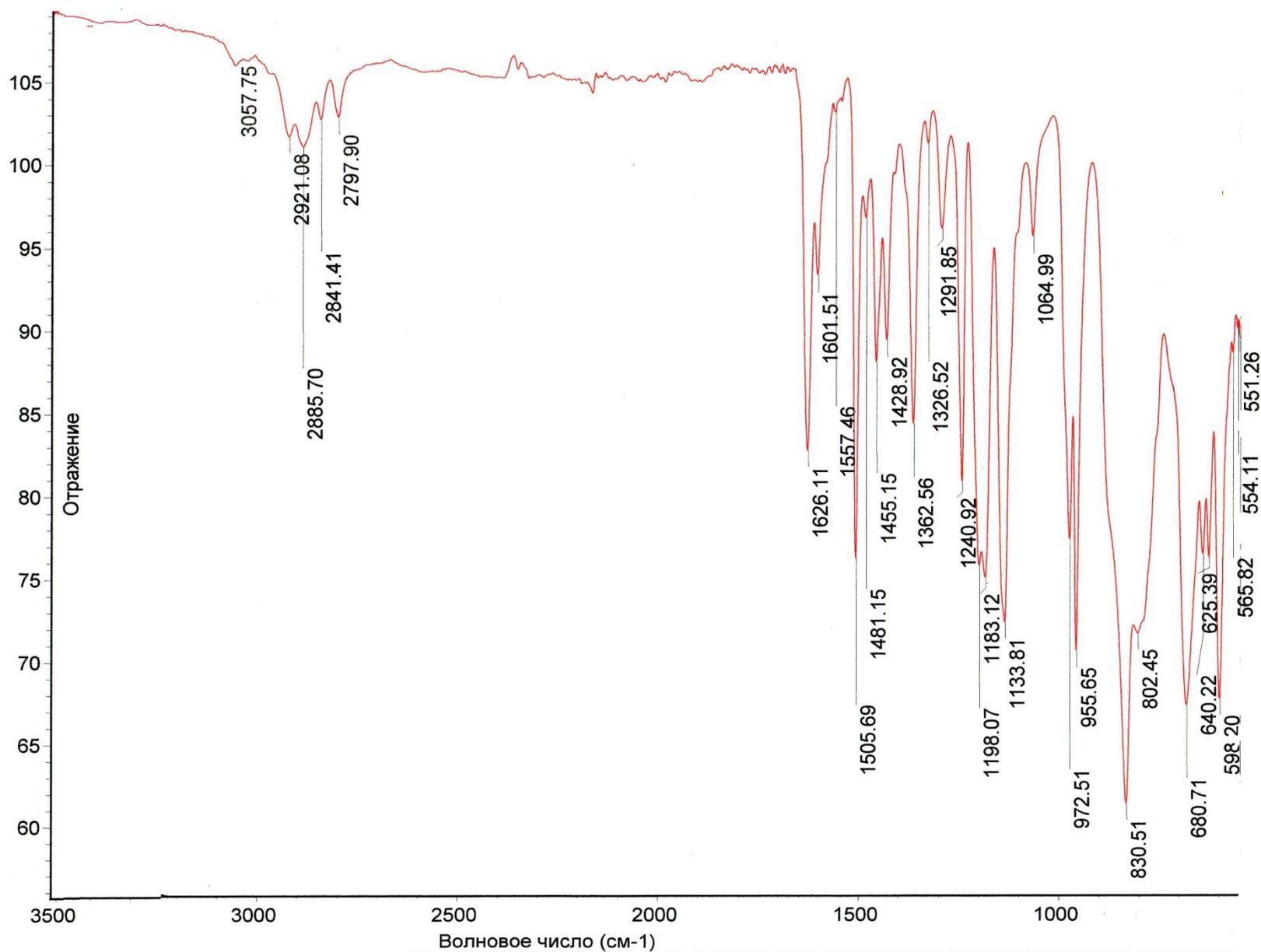


Рис. П.5. ИК-спектр 3,7-бис(диметиламина)-1,5(2,7)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафана (**11 а**)

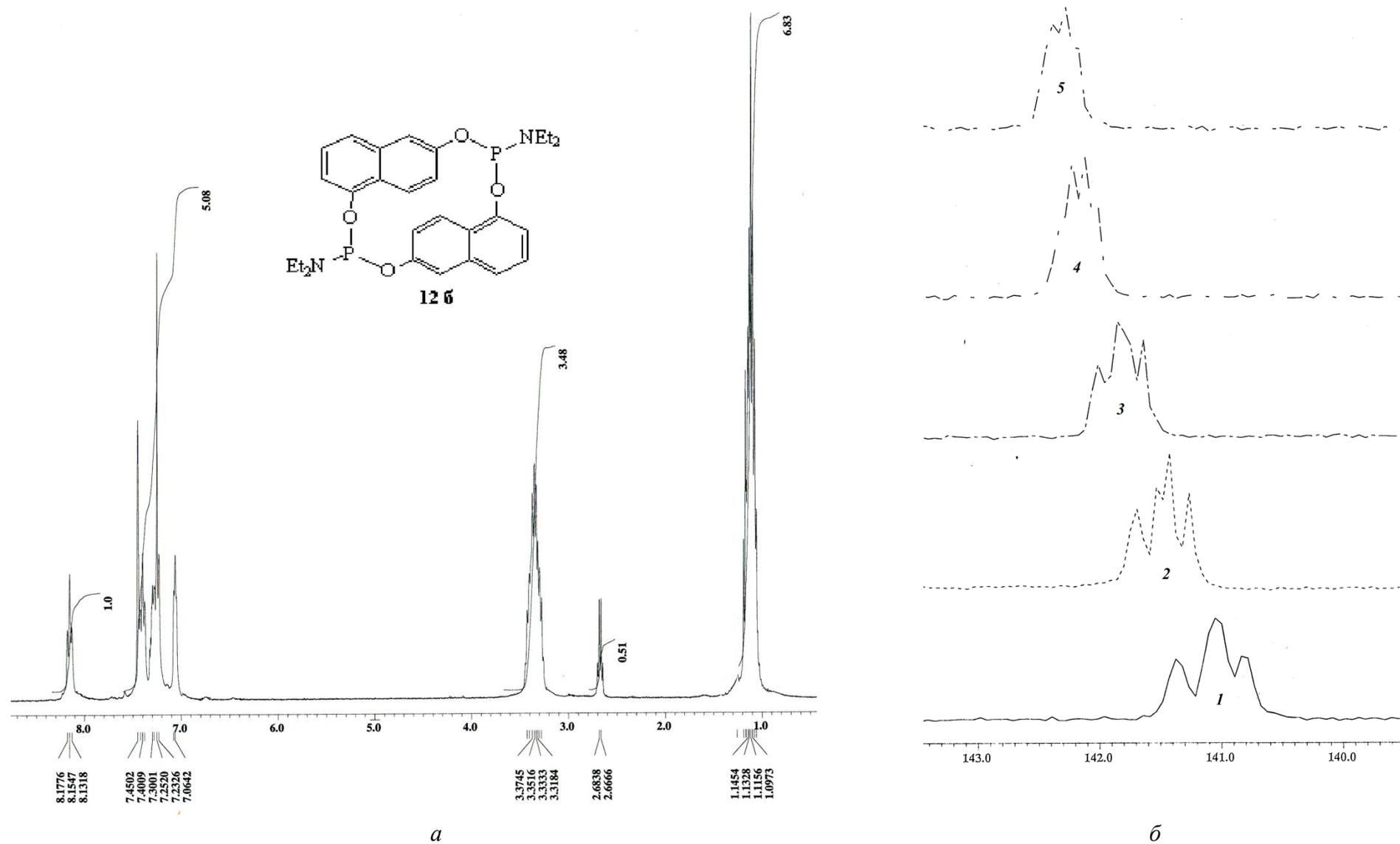


Рис. П.6. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (а) и ЯМР  $^{31}\text{P}$  (1,4-диоксан) в зависимости от температуры,  $t$  °C: 1 – 24; 2 – 50; 3 – 70; 4 – 85; 5 – 98 (б) 3,7-бис(диэтиламина)-1,5(1,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафана (**12 а**)

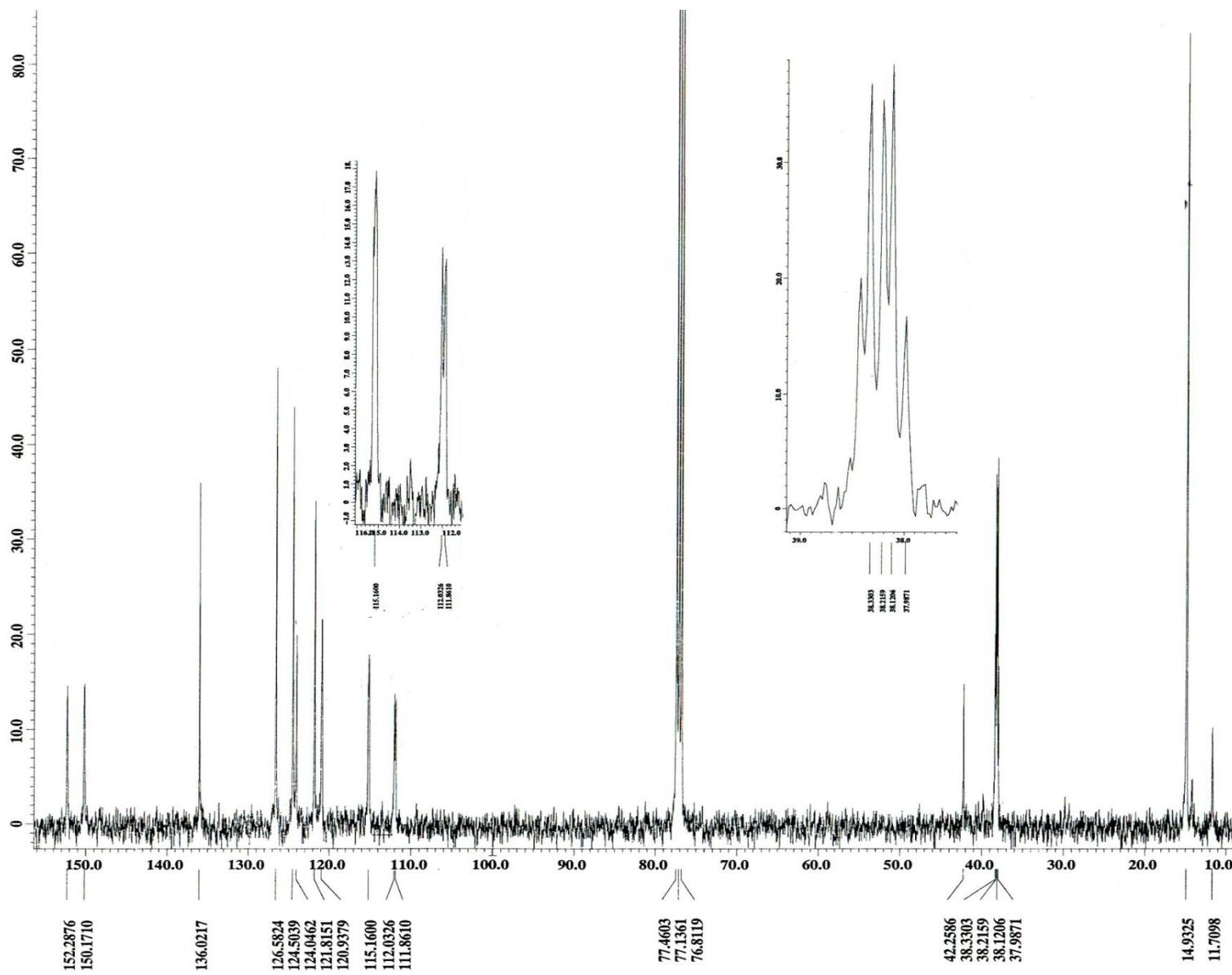


Рис. П.7. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 3,7-бис(диэтиламина)-1,5(1,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафана (**12 а**)

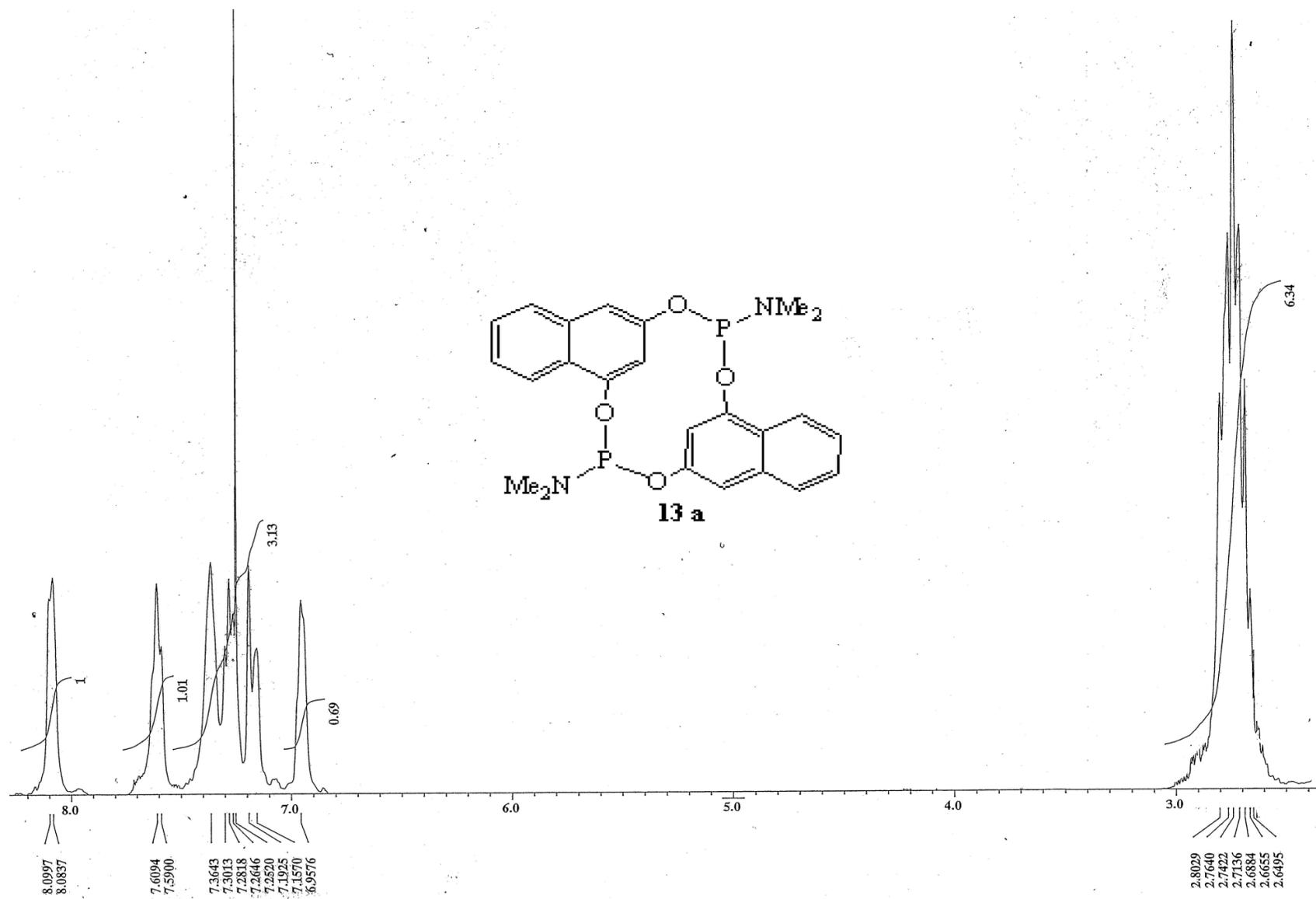


Рис. П.8. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 3,7-бис(диметиламина)-1,5(1,3)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафана (**13 a**)

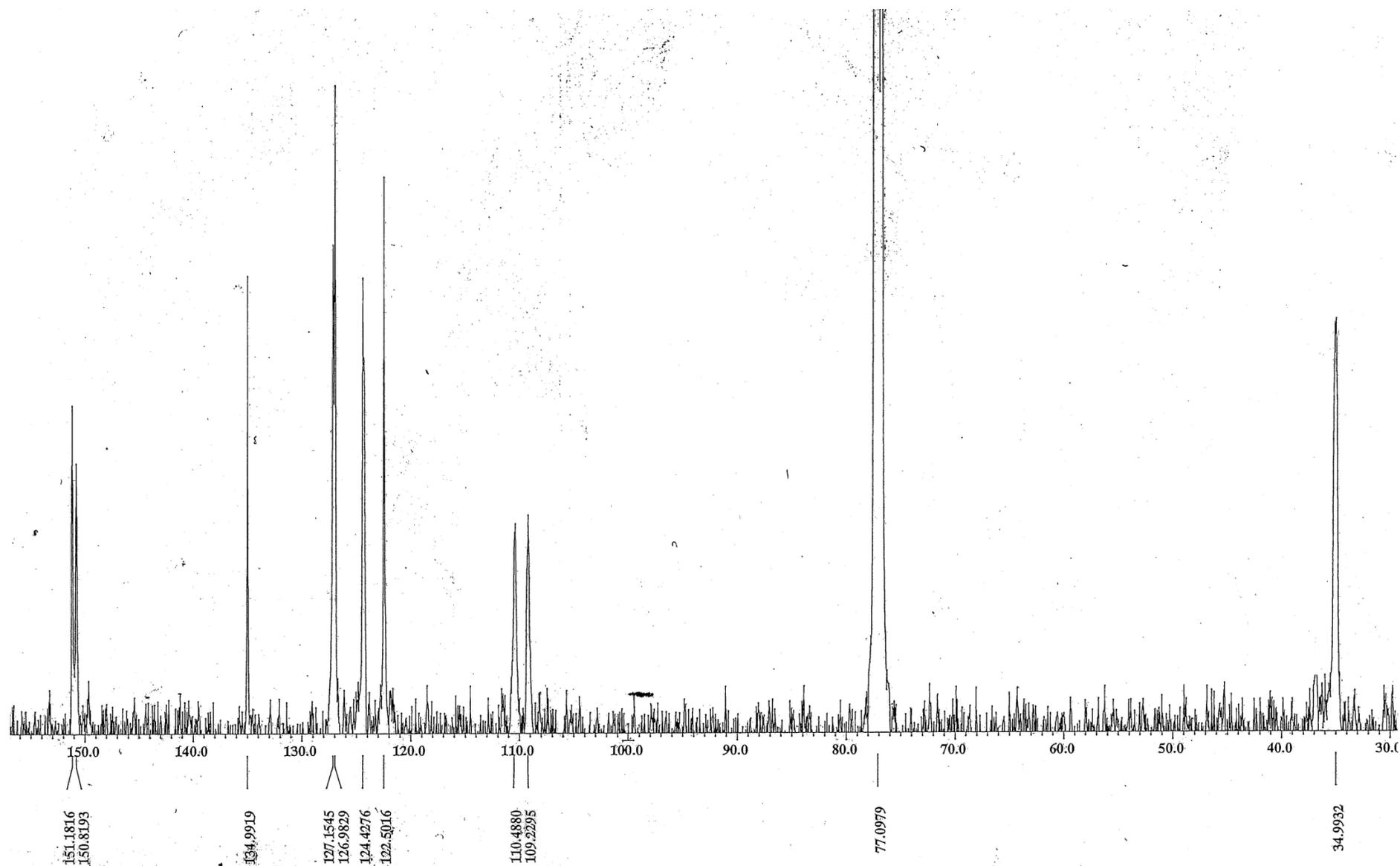


Рис. П.9. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 3,7-бис(диметиламина)-1,5(1,3)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафана (**13 а**)

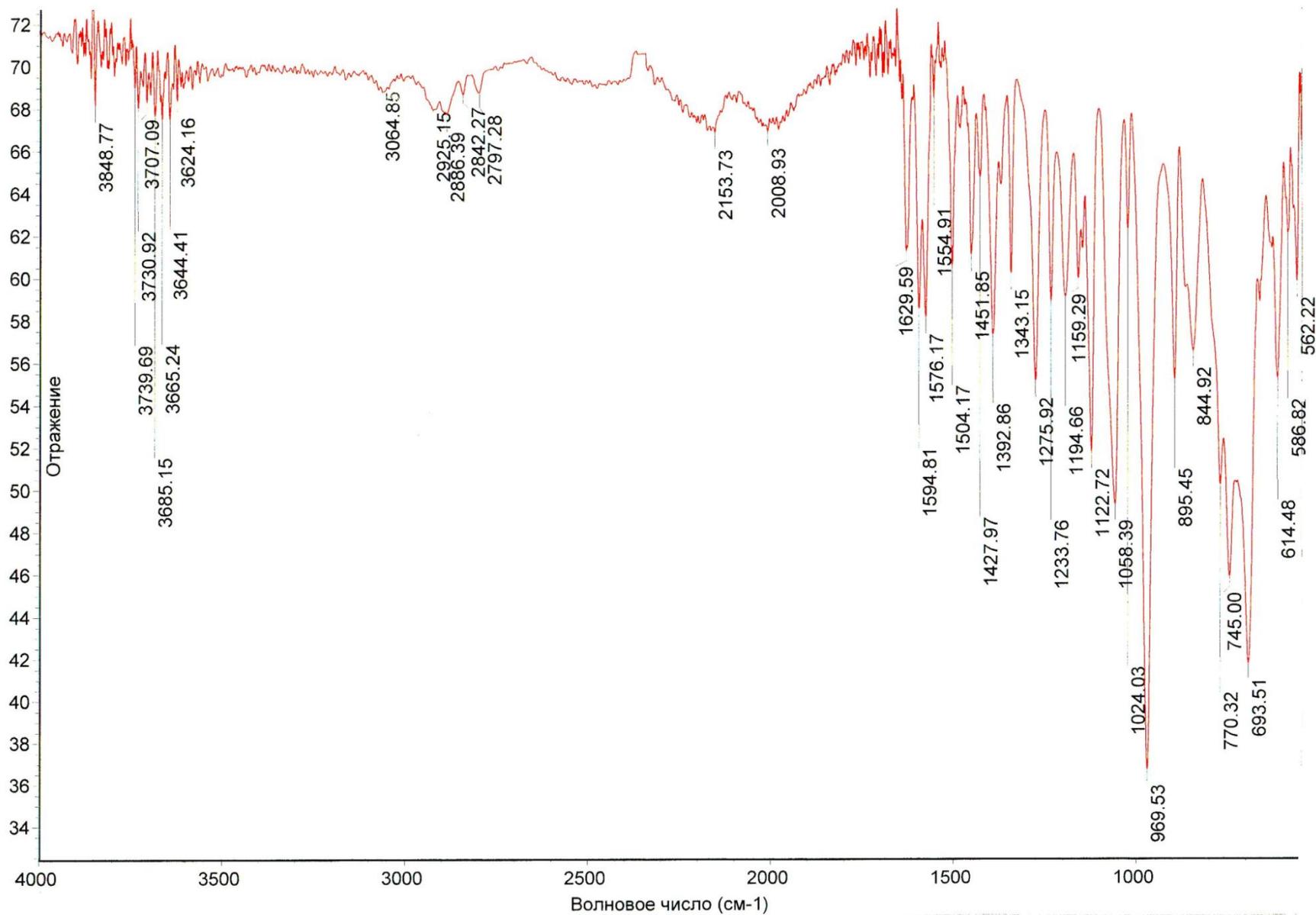


Рис. П.10. ИК-спектр 3,7-бис(диметиламина)-1,5(1,3)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафана (**13 а**)

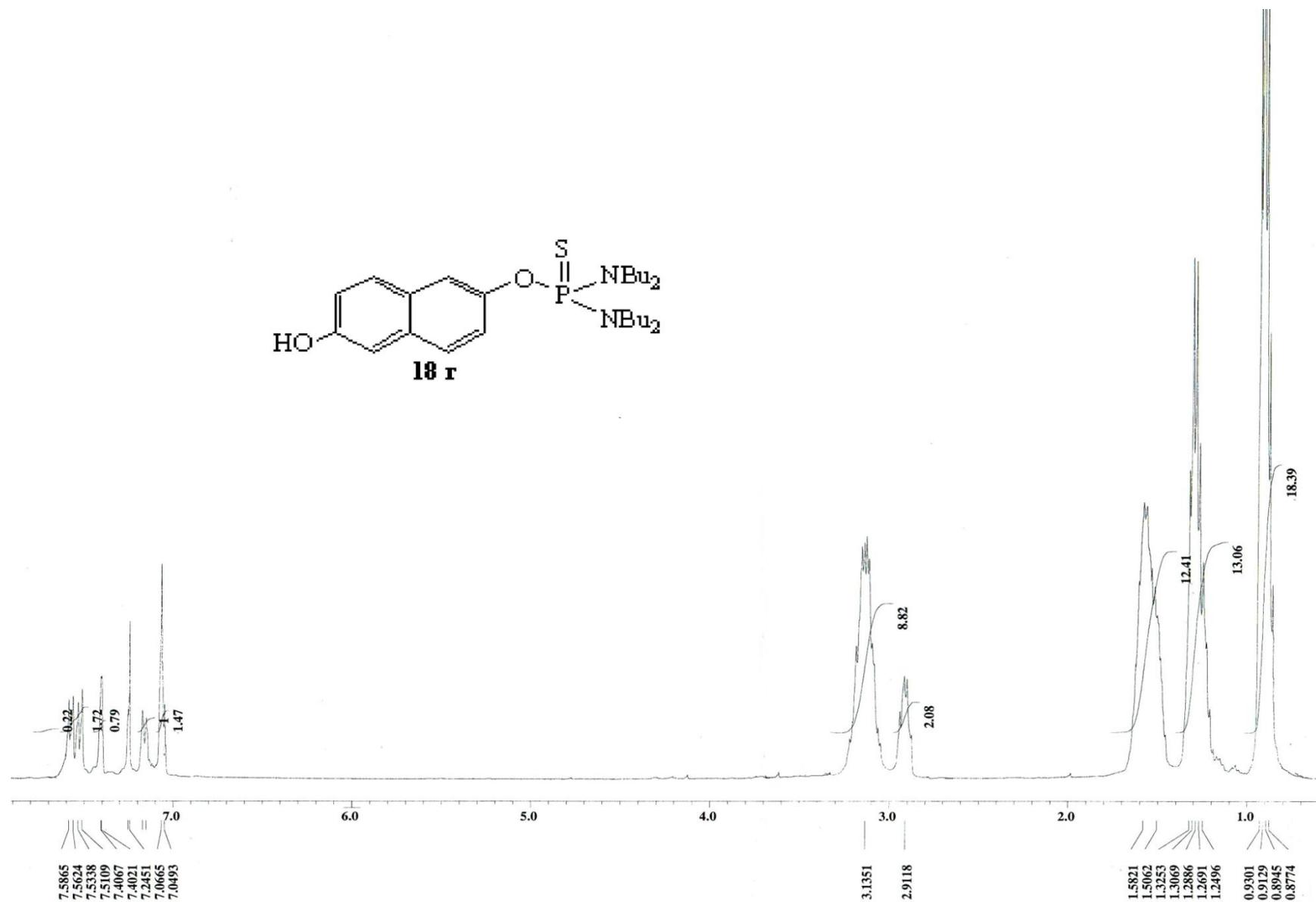


Рис. П.11. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 2-(тетрабутилдиамидотионфосфатокси)-6-гидросинафталин (**20' г**)

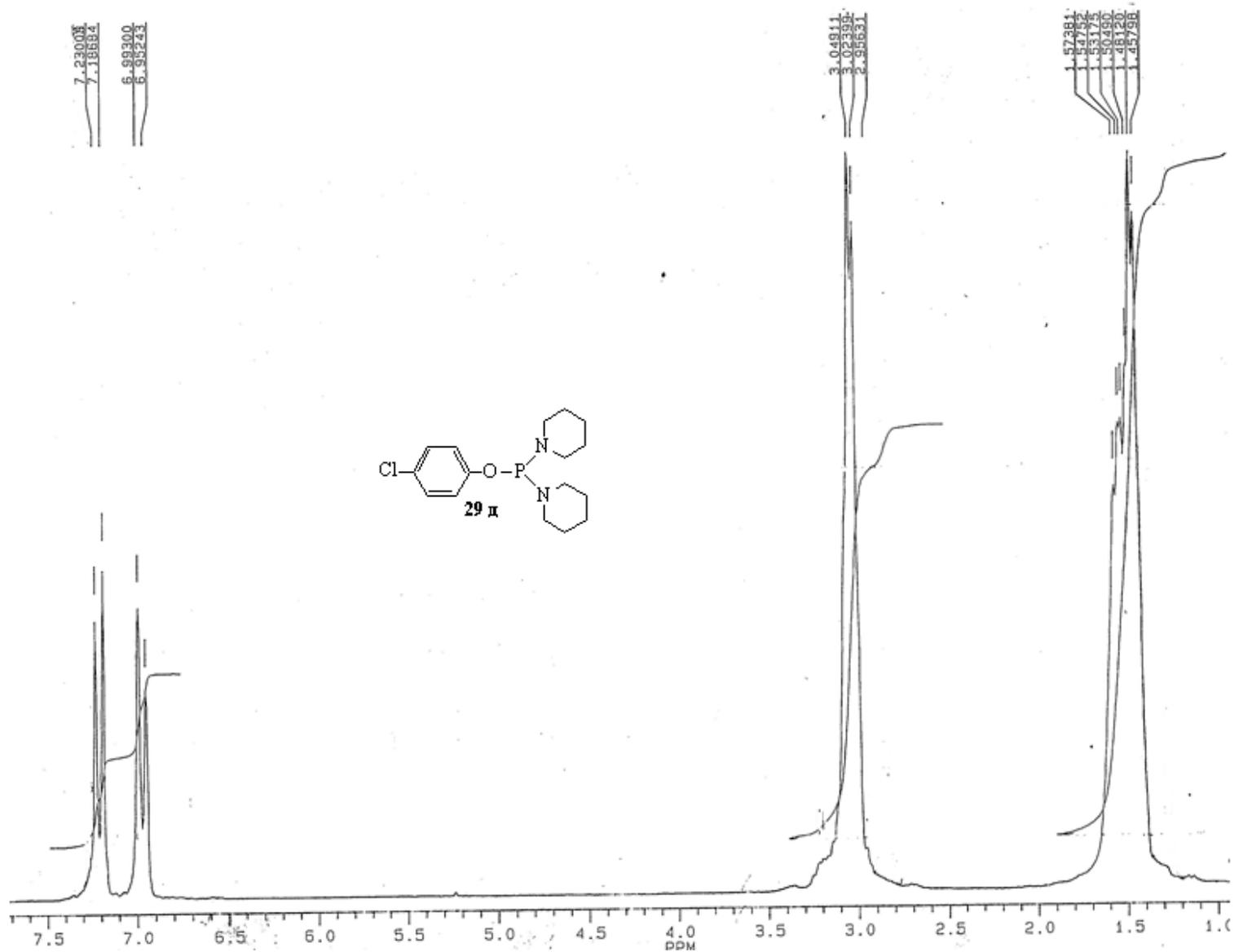


Рис. П.12. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>) дипиперидино-*p*-хлорфенилфосфита (**29 д**)

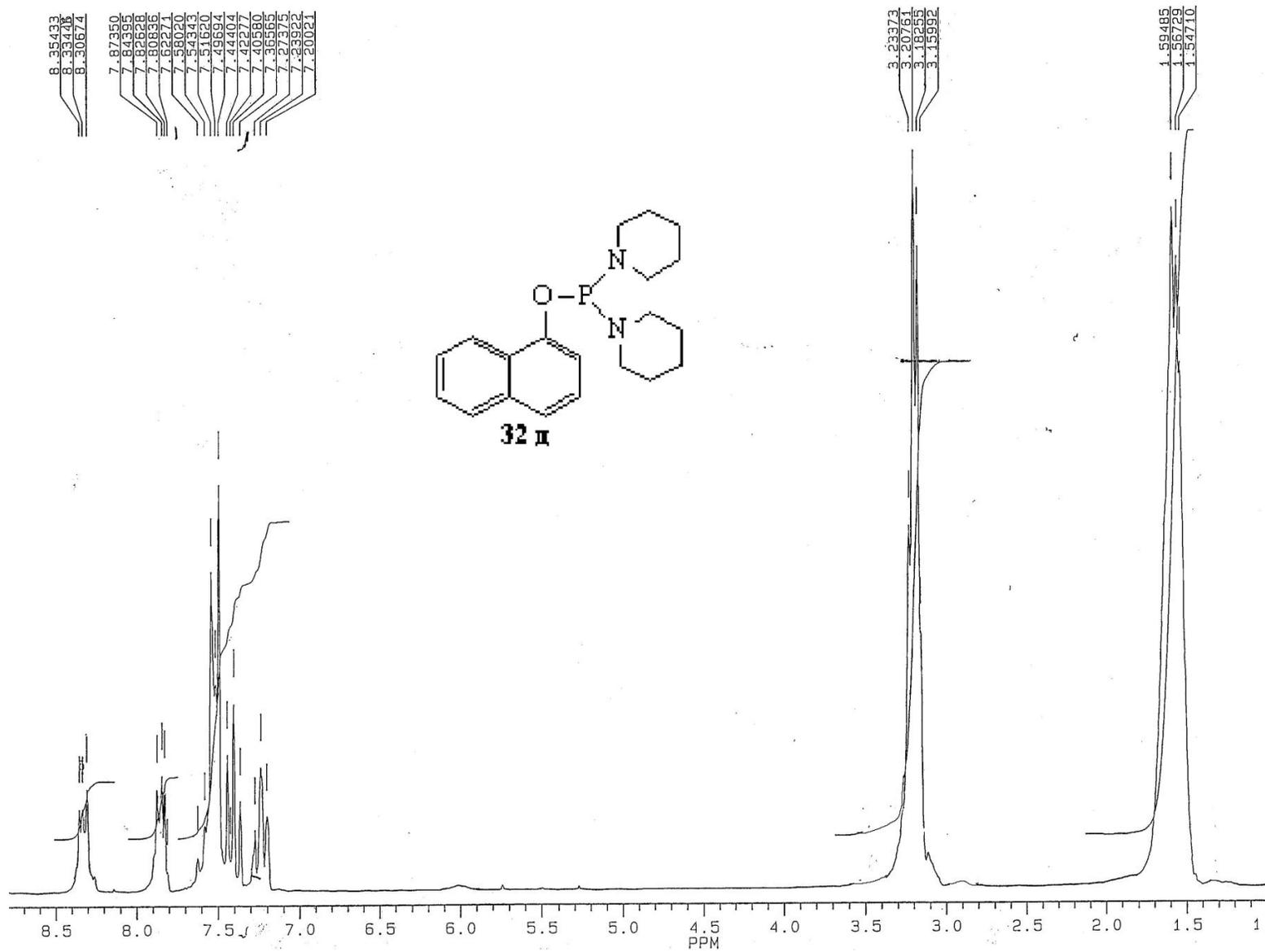


Рис. П.13. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) дипиперидино- $\alpha$ -нафтилфосфита (32 д)

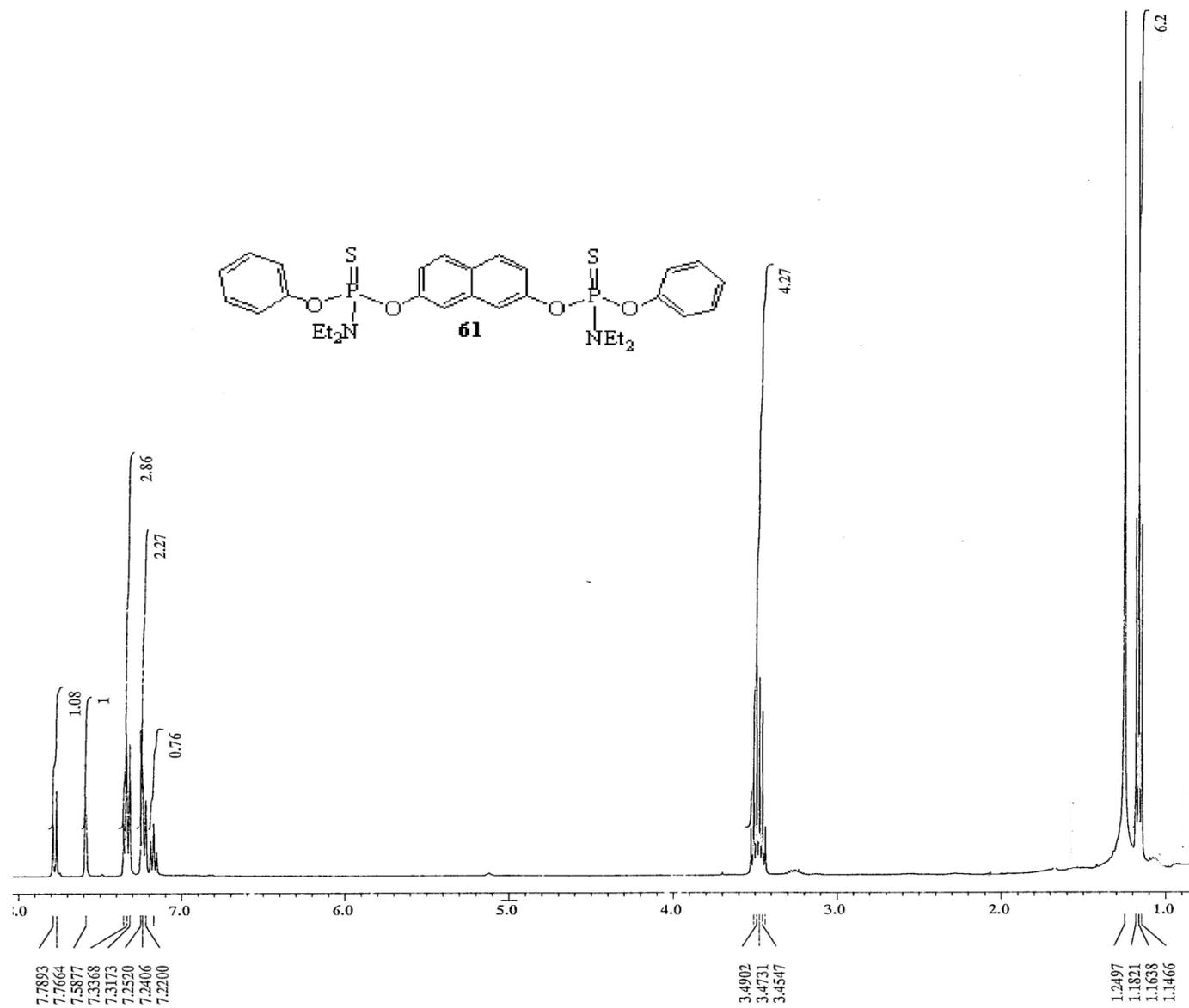


Рис. П.14. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 2,7-бис(*O*-фенилдиэтиламинотионфосфатокси)нафталин (**61**)

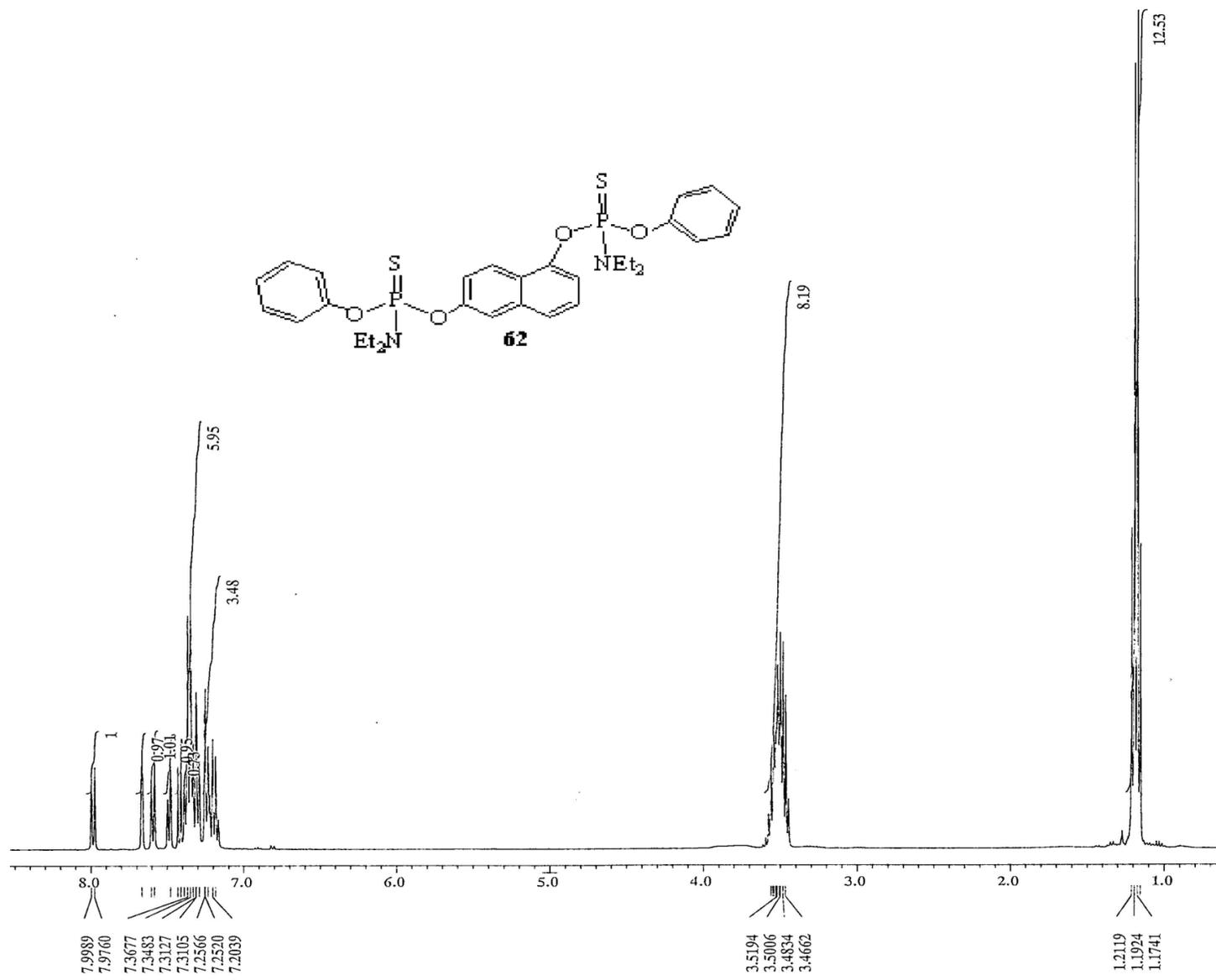


Рис. П.15. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>) 1,6-бис(*O*-фенилдиэтиламинотионфосфатокси)нафталин (**62**)

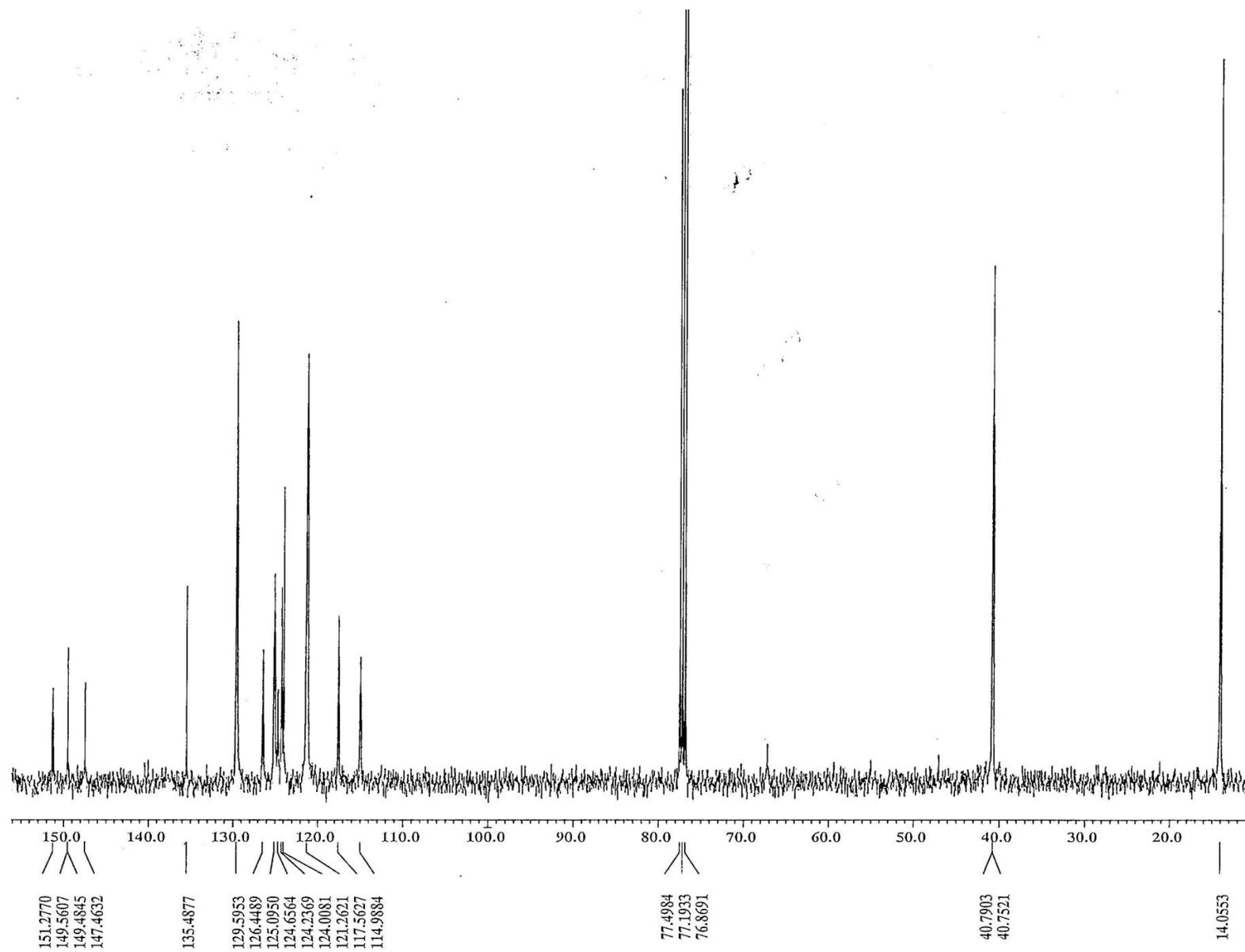


Рис. П.16. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 1,6-бис(*O*-фенилдиэтиламино)тионфосфатокси)нафталин (**62**)

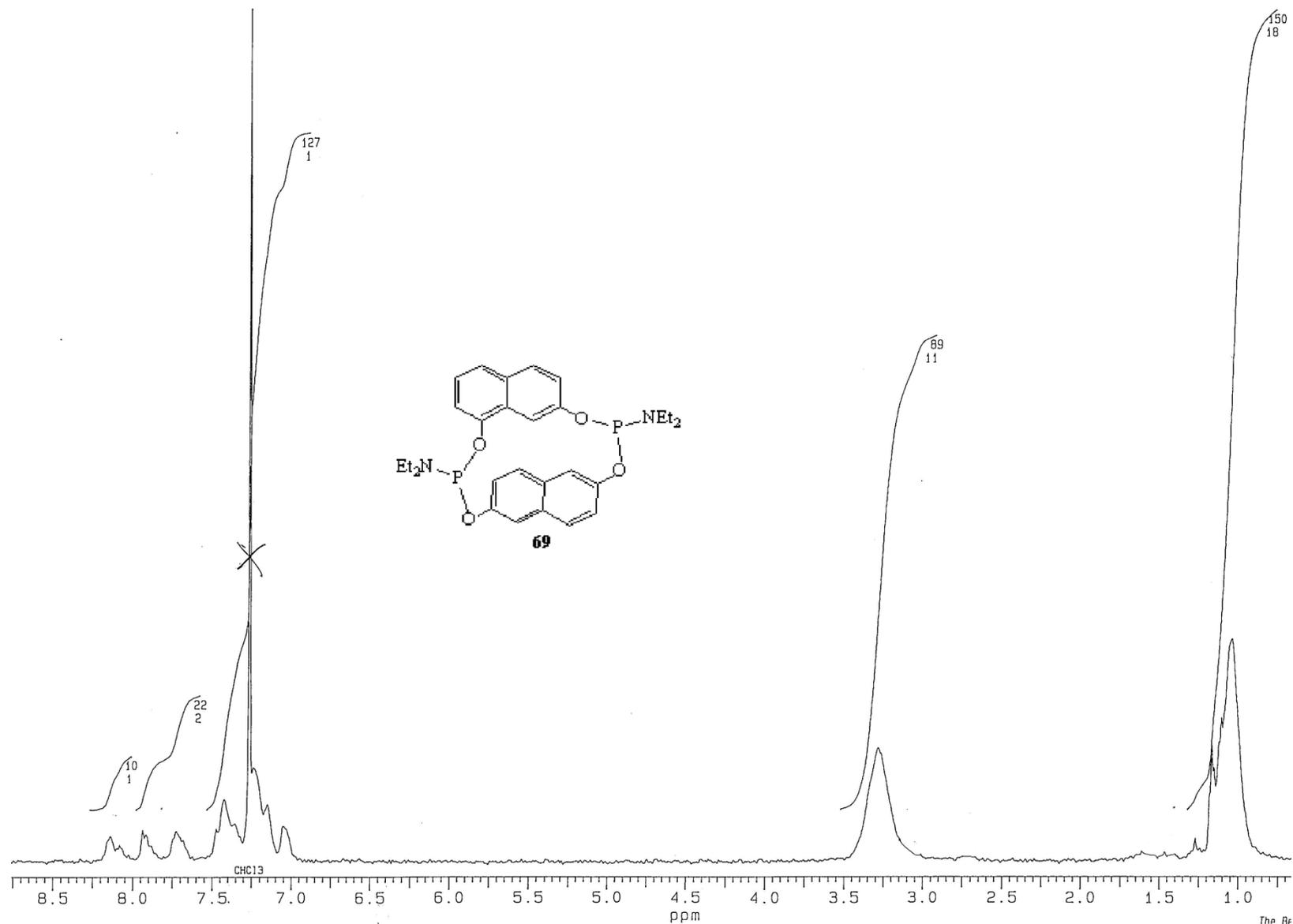


Рис. П.17. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 3,7-бис(диэтиламина)-1(1,7),5(2,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафана (**69**)

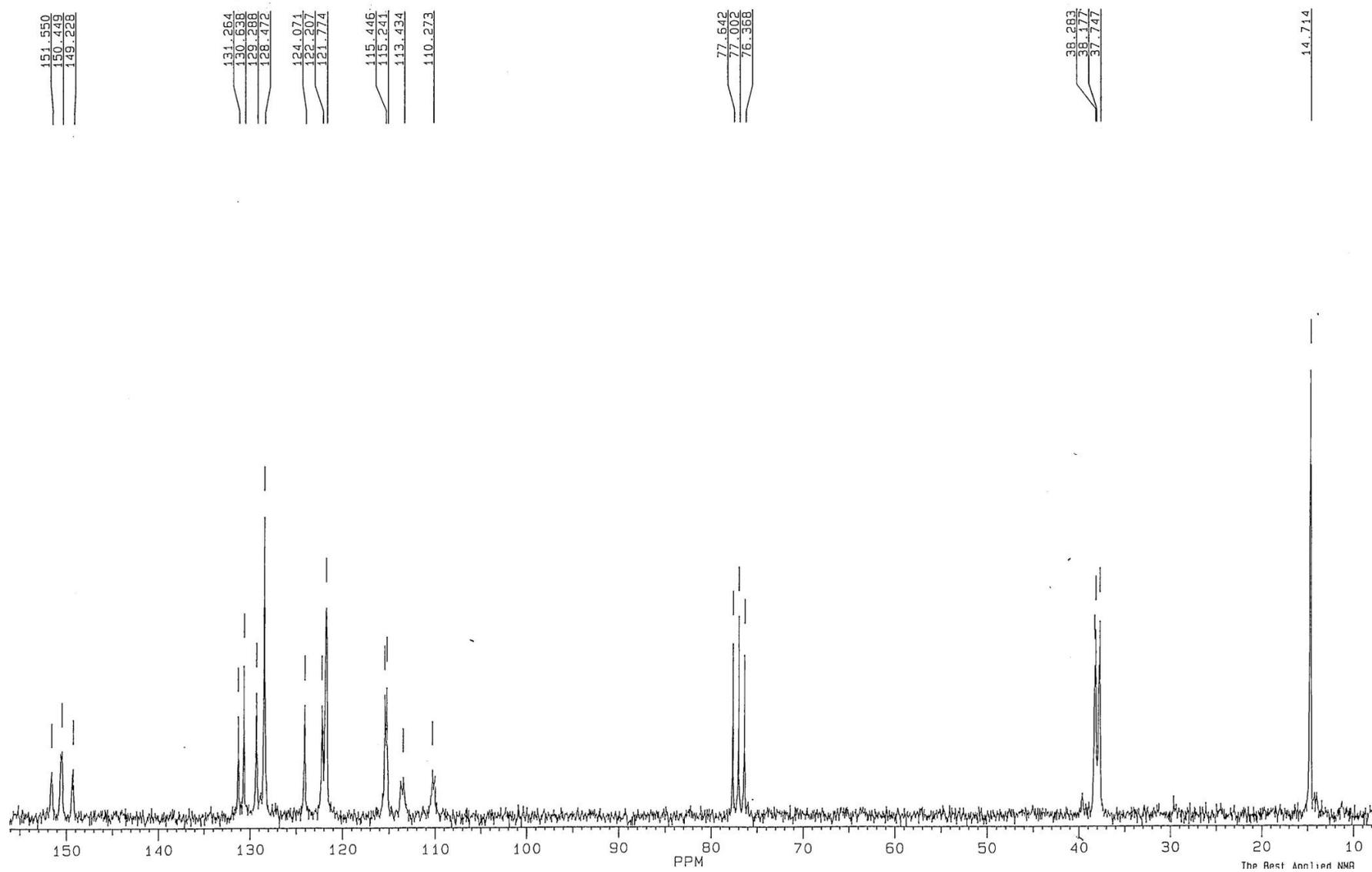


Рис. П.18. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 3,7-бис(диэтиламина)-1(1,7),5(2,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафана (**69**)

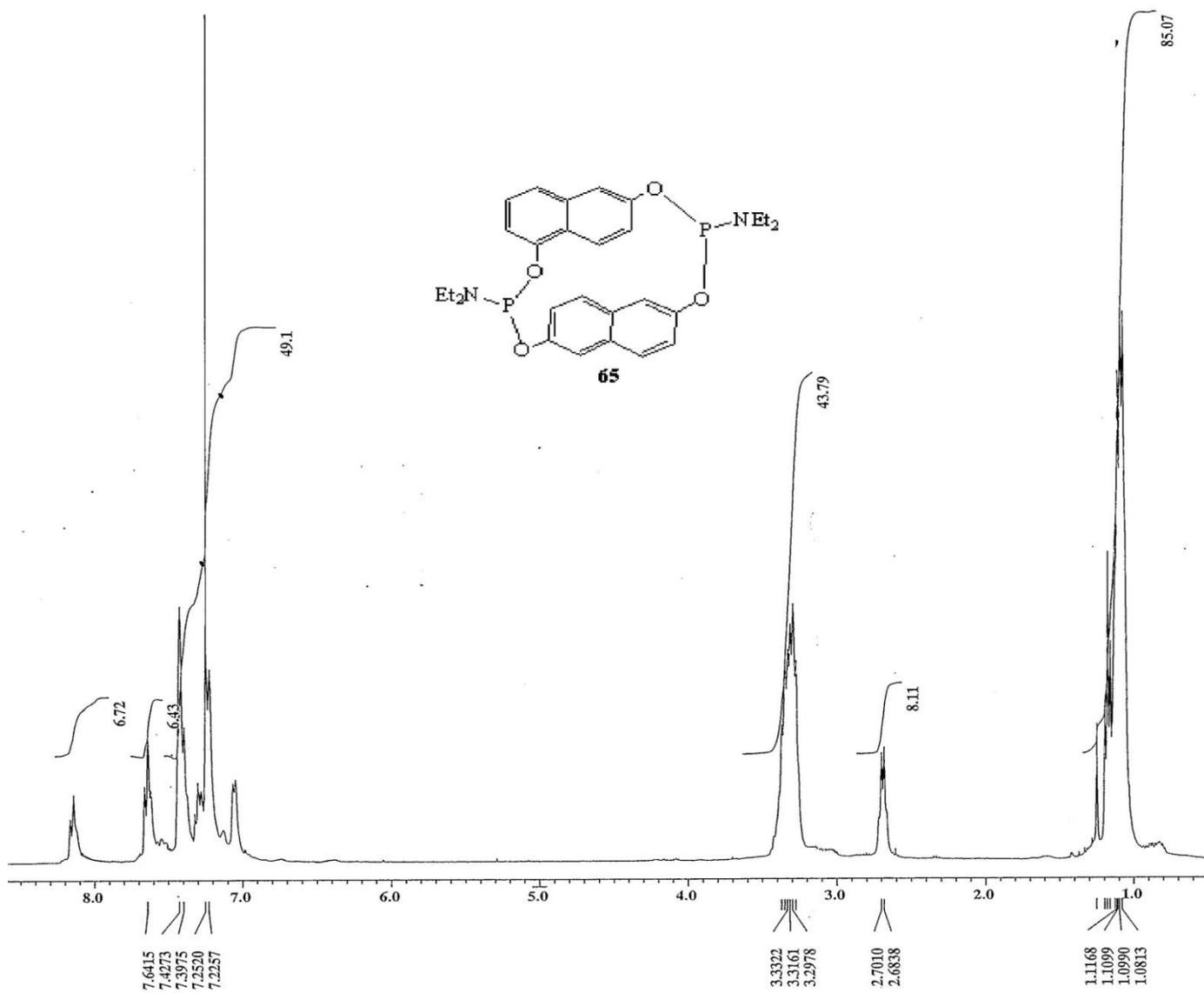


Рис. П.19. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 3,7-бис(диэтиламина)-1(1,6),5(2,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфациклооктафана (**65**)

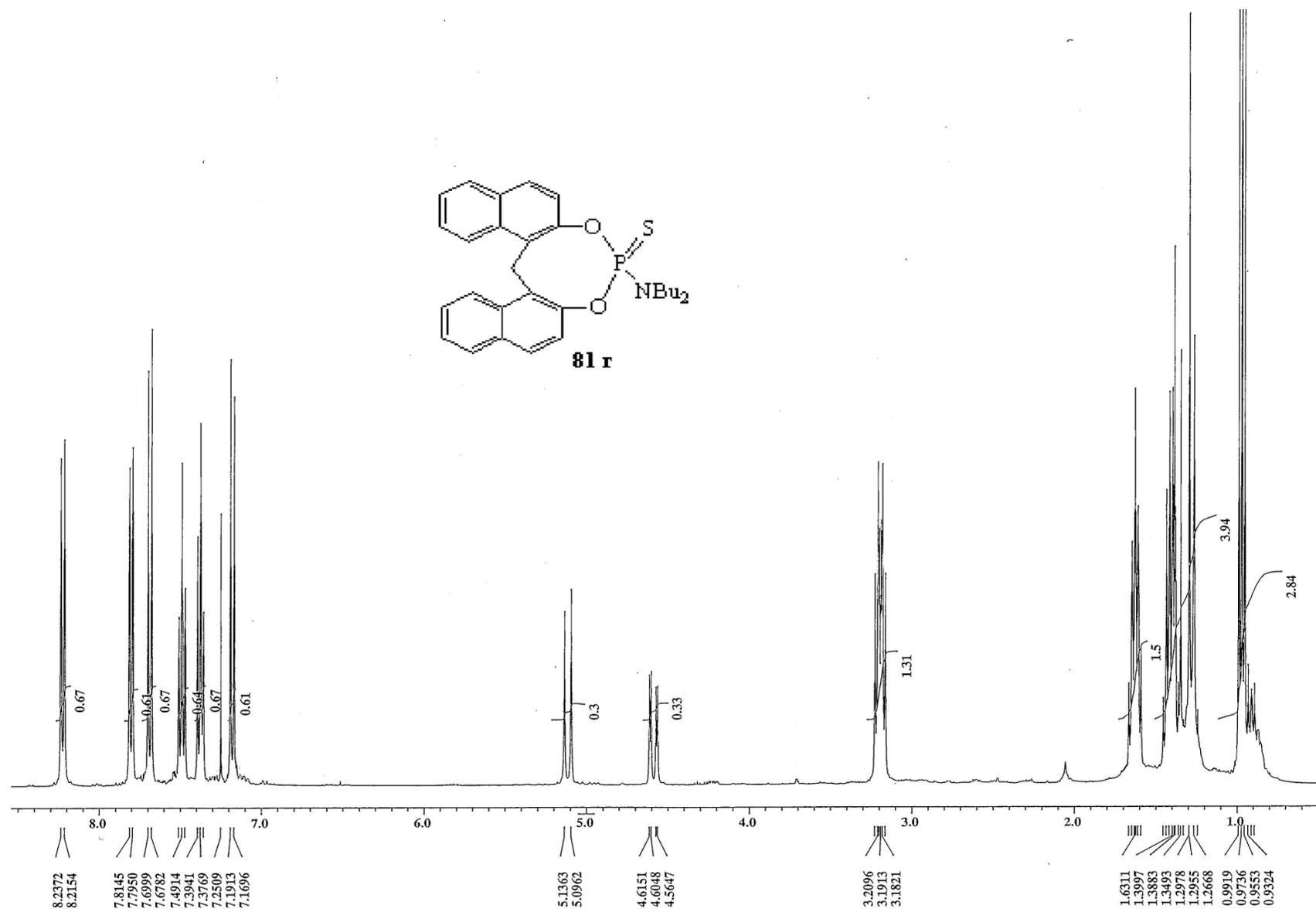


Рис. П.20. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>) 2-тион-2-дибутиламидо-4,5;7,8-динафто-1,3,2-диоксафосфацина (**81 r**)

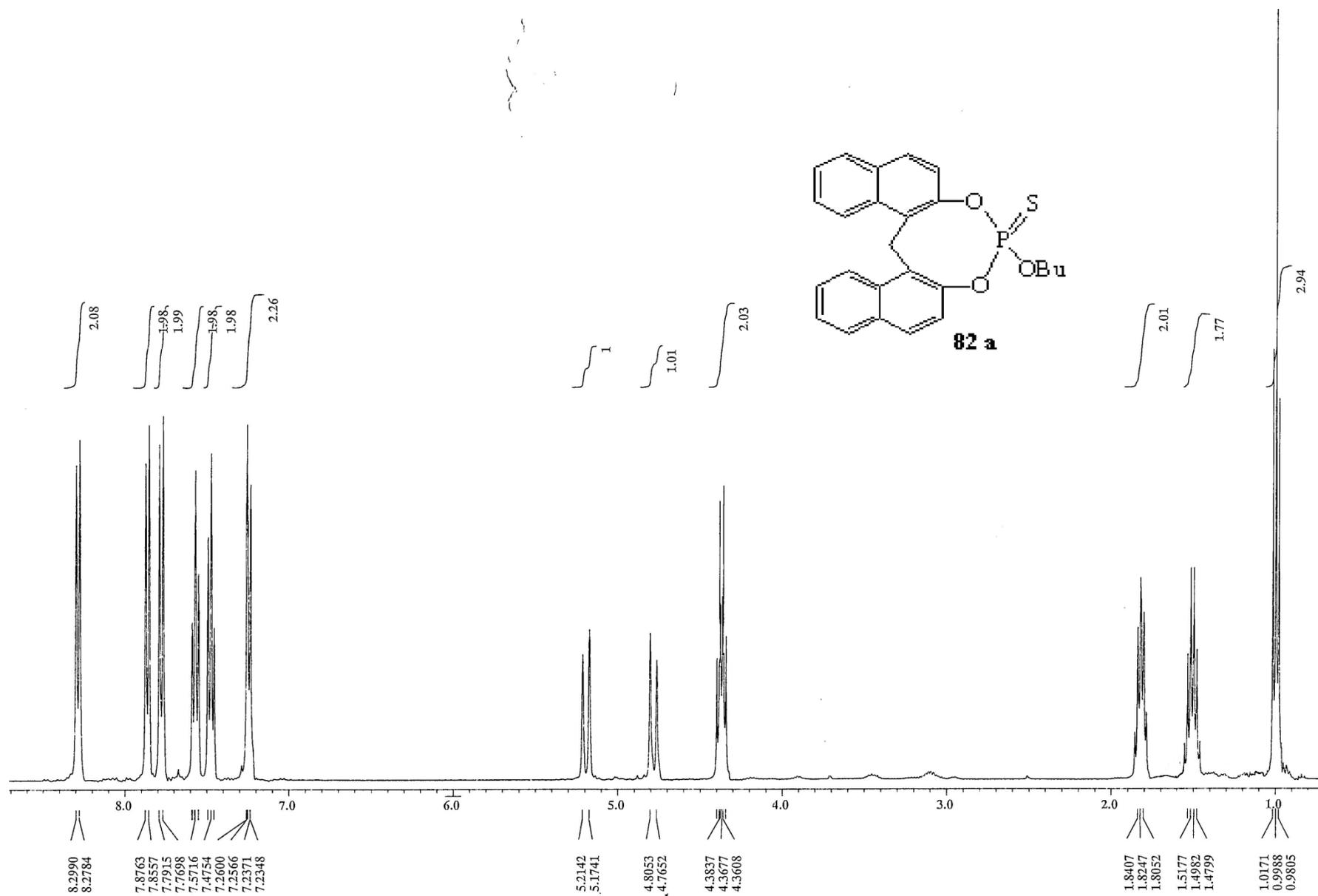


Рис. П.21. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) 2-тион-*O*-бутил-4,5;7,8-динафто-1,3,2-диоксафосфацина (**82 a**)

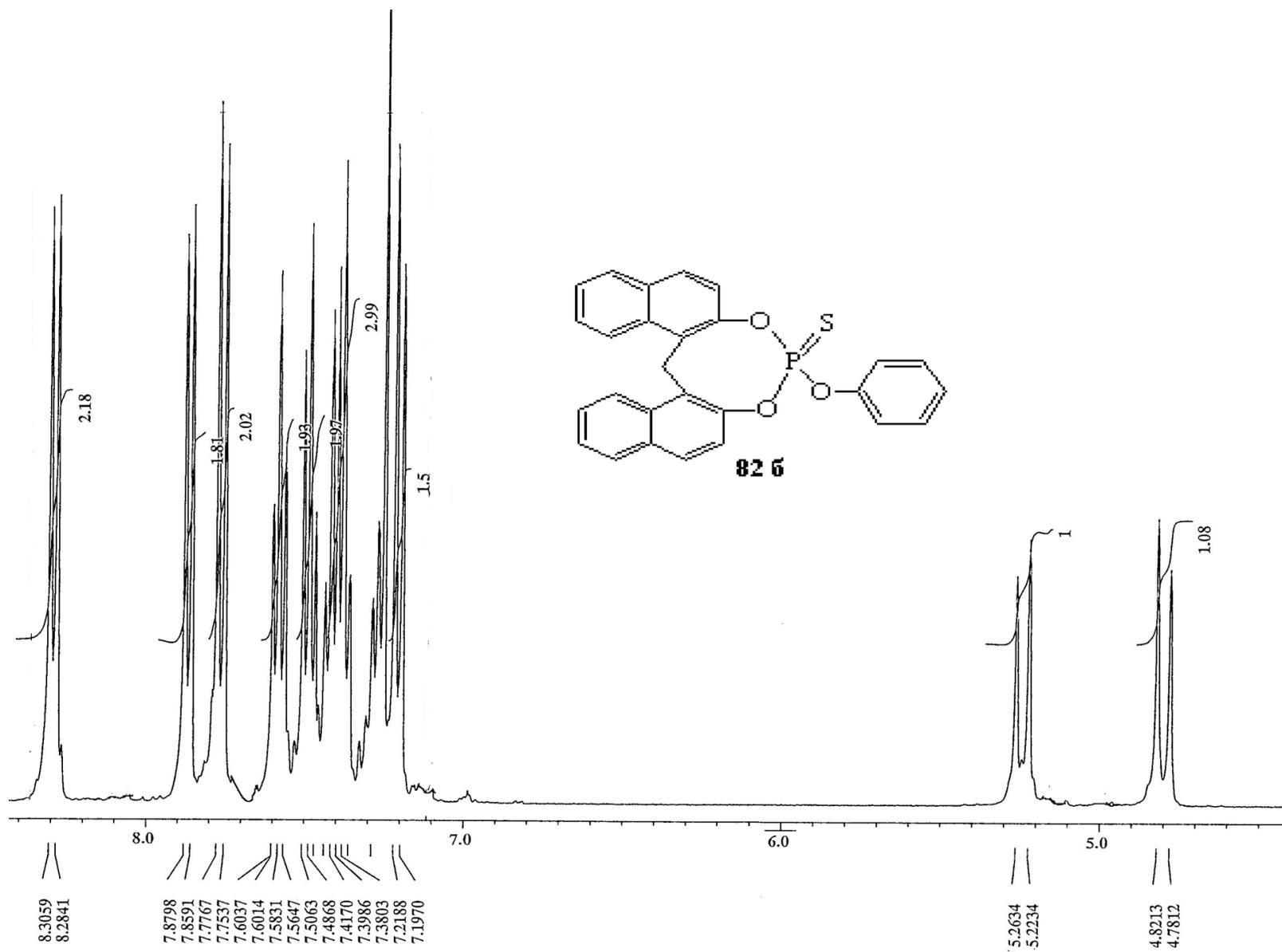


Рис. П.22. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 2-тион-*O*-фенил-4,5;7,8-динафто-1,3,2-диоксафосфацина (**82 б**)

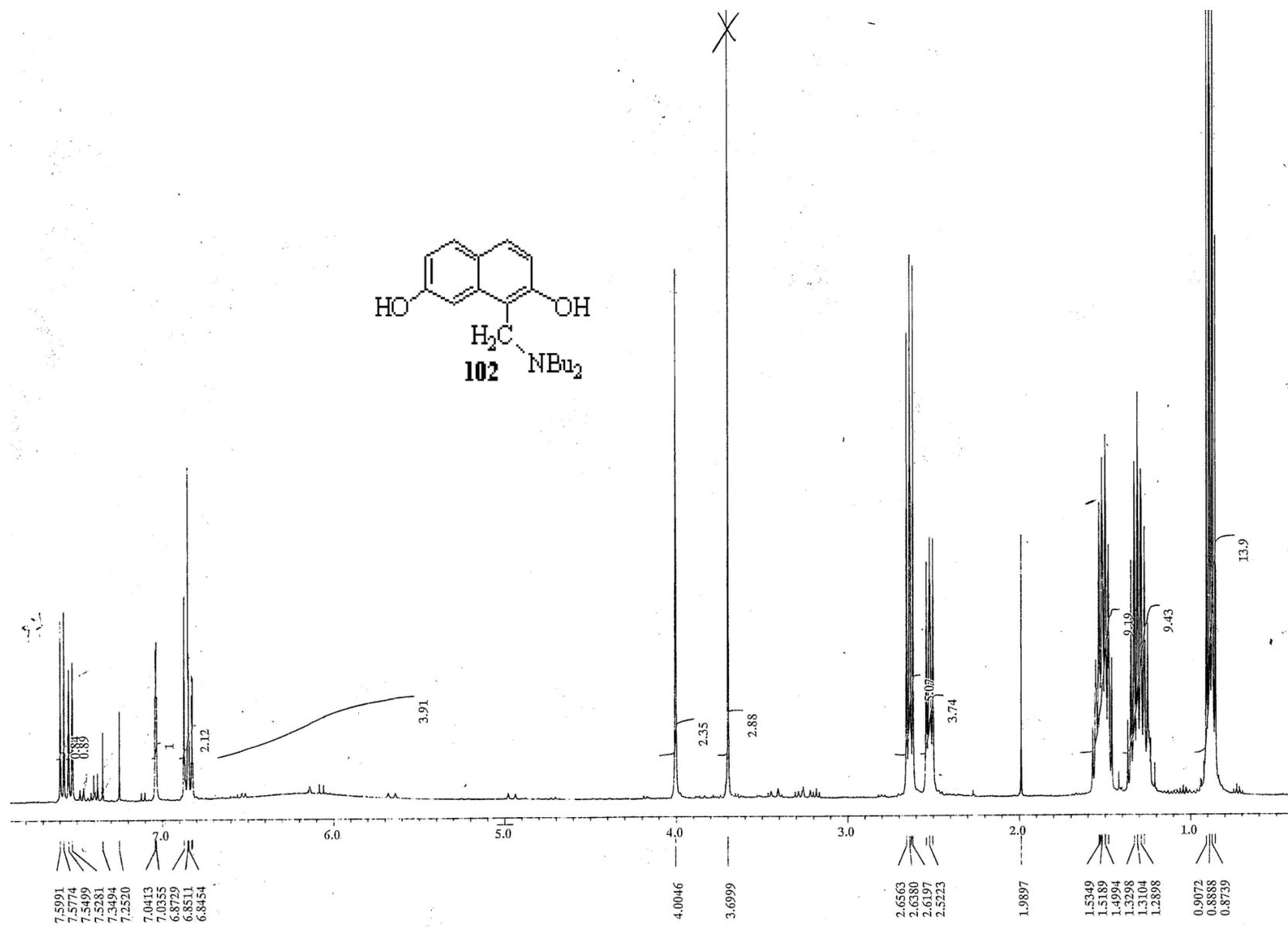


Рис. П.23. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 1-дibuтиламинометил-2,7-дигидроксиафталина (**102**)

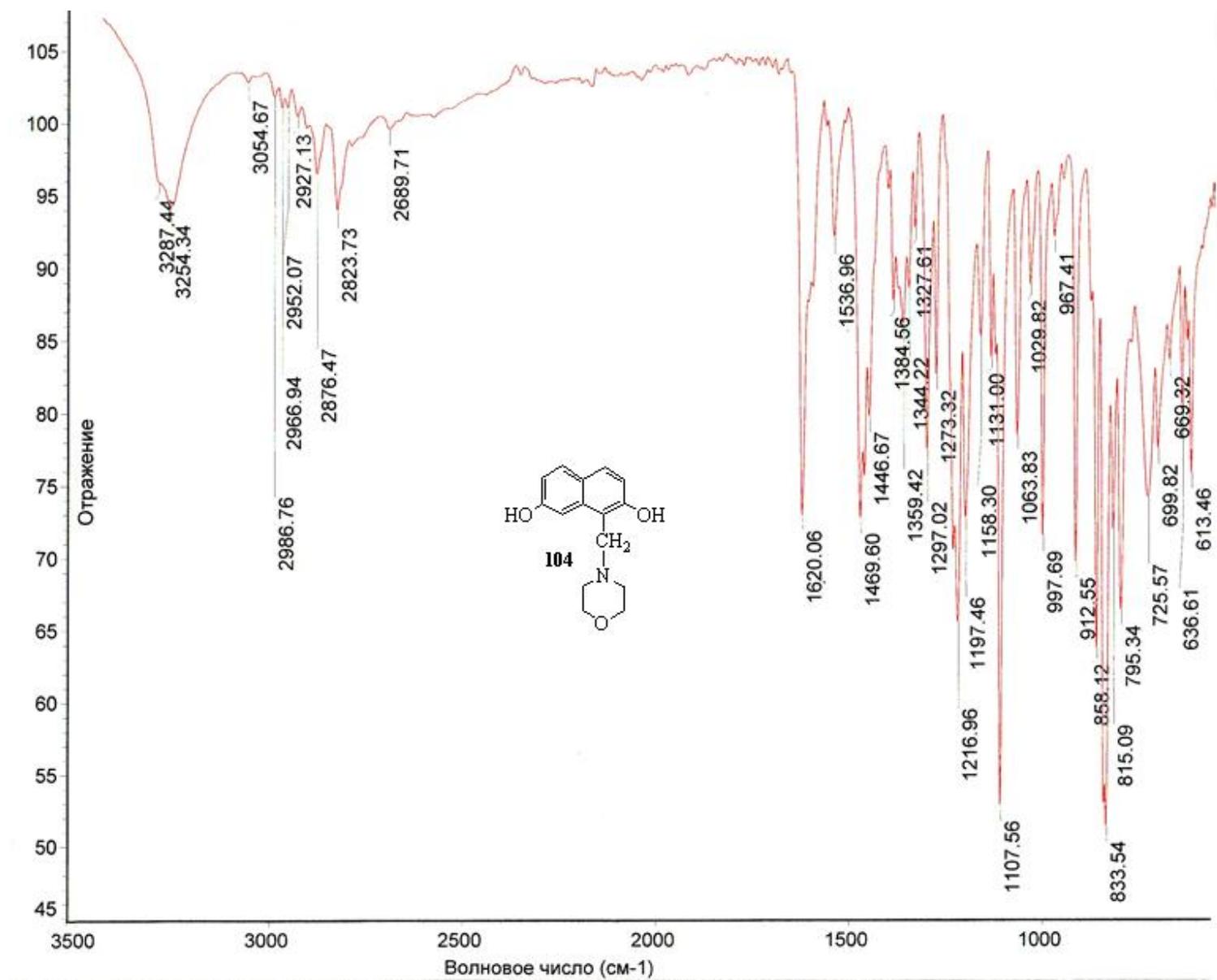


Рис. П.24. ИК-спектр 1-морфолинометил-2,7-дигидроксиафталина (**104**)

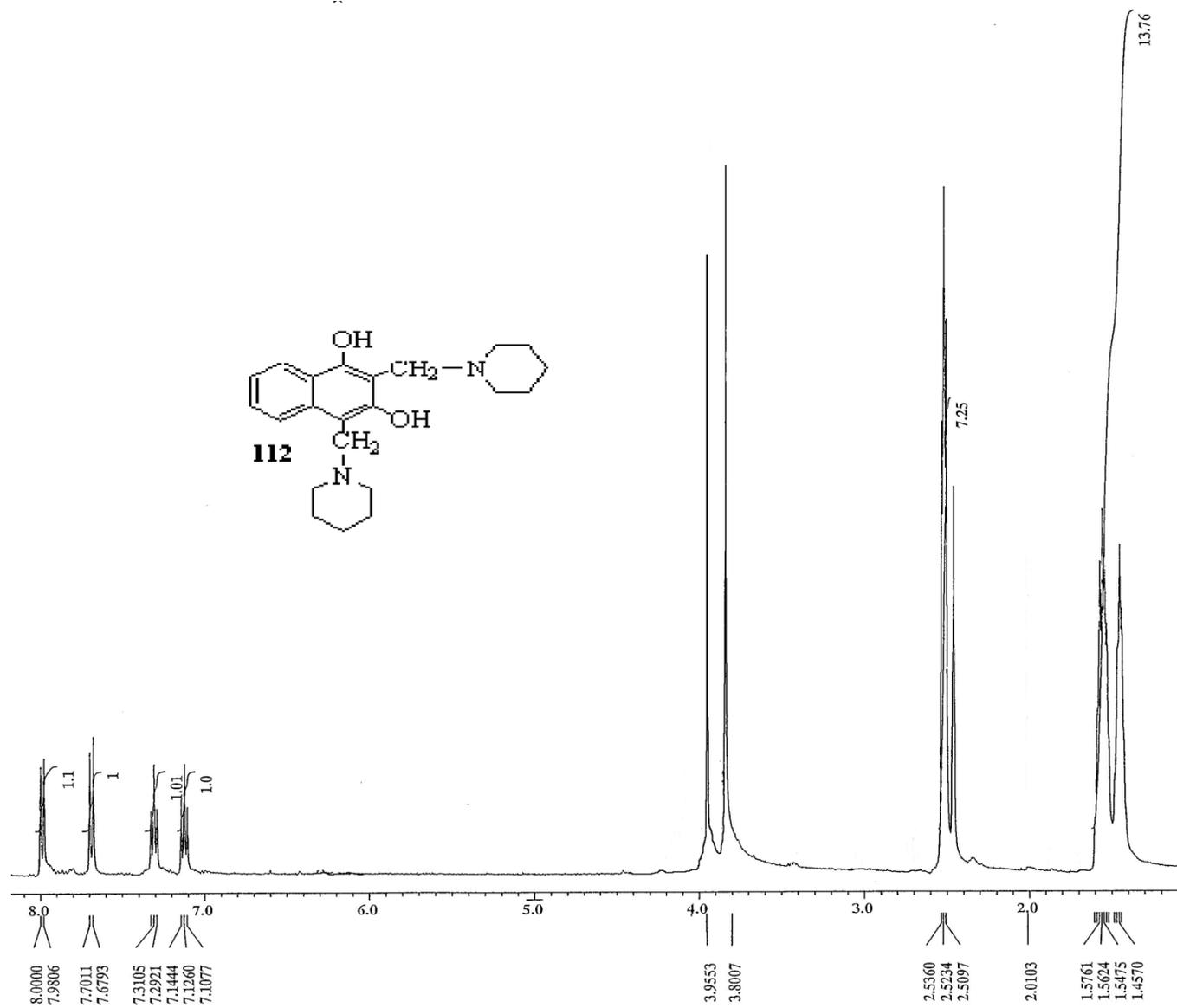


Рис. П.25. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (*d*-DMSO) 2,4-Бис(пиперидинометил)нафталин-1,3-диола (**112**)

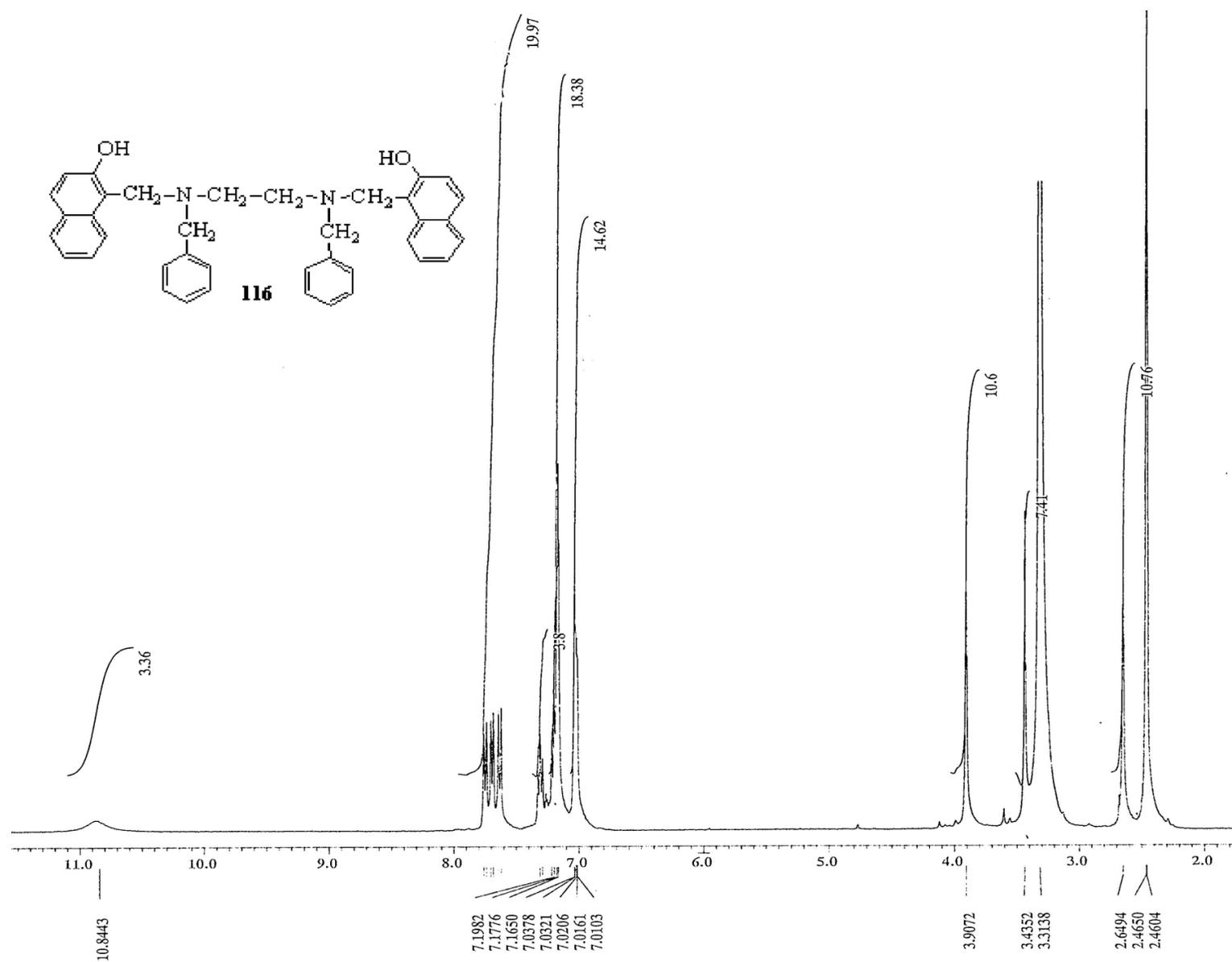


Рис. П.26. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (*d*-DMSO) N,N'-добензил-N,N'-бис(1-метилен-2-гидроксиафтил)этилендиамина (**116**)



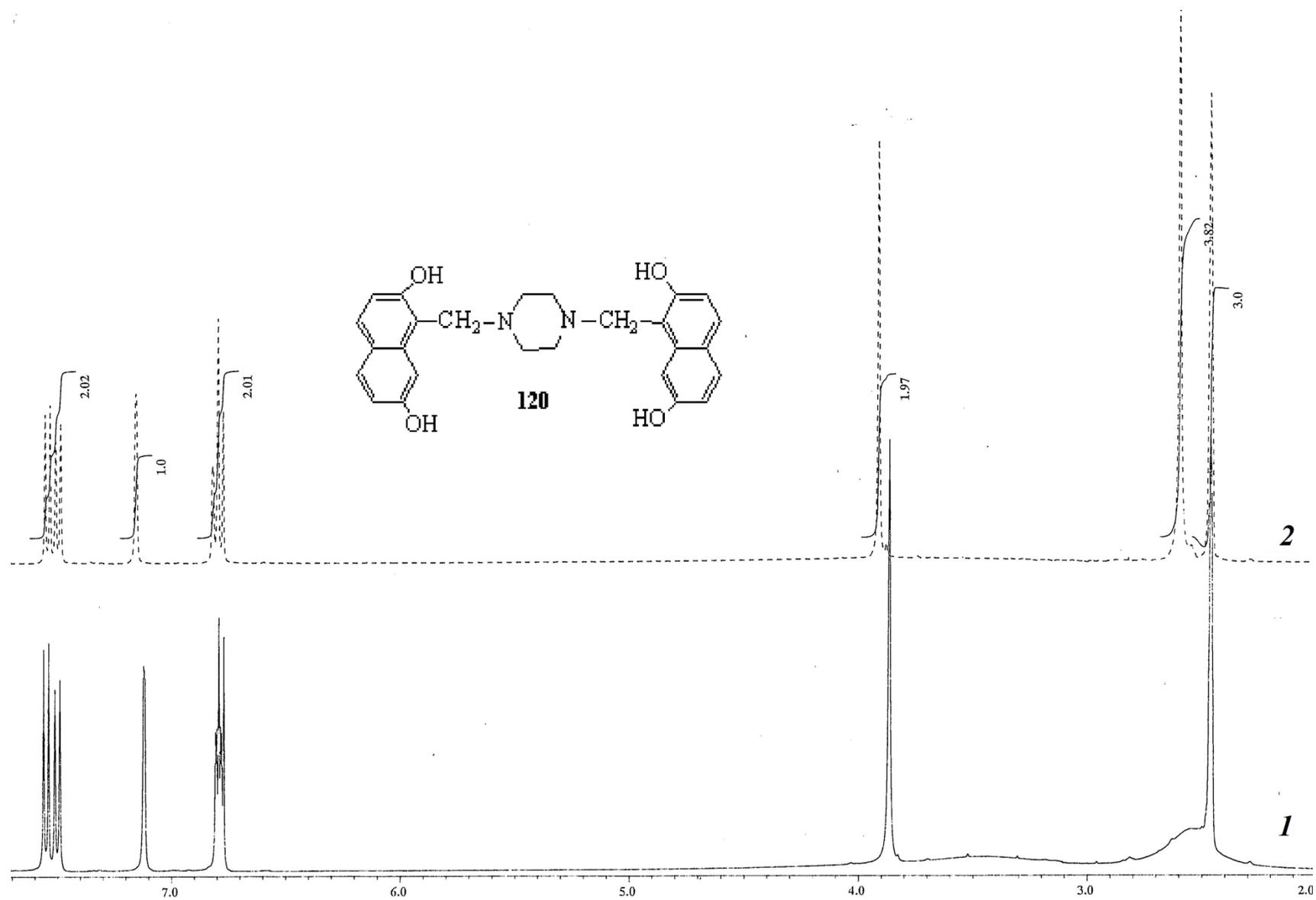


Рис. П.28. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H (*d*-DMSO) N,N'-бис(1-метилден-2,7-дигидроксиафтил)пиперазина (**120**) при: **1** – 24 °C; **2** – 80 °C



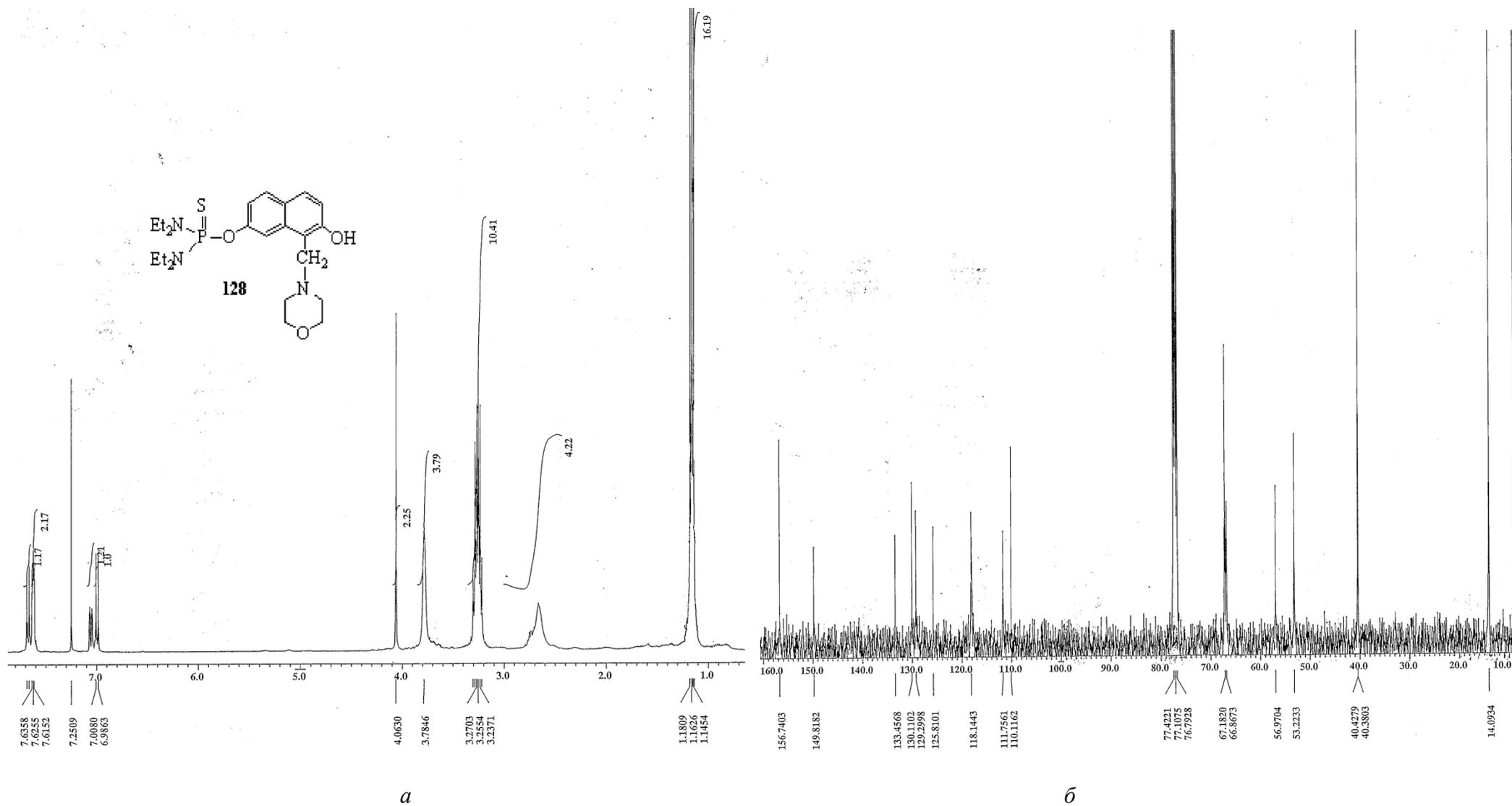


Рис. П.30. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (а) и ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (б) 1-морфолинометил-2-гидрокси-7-тетраэтилдиамидотионфосфатоксинафталина (128)

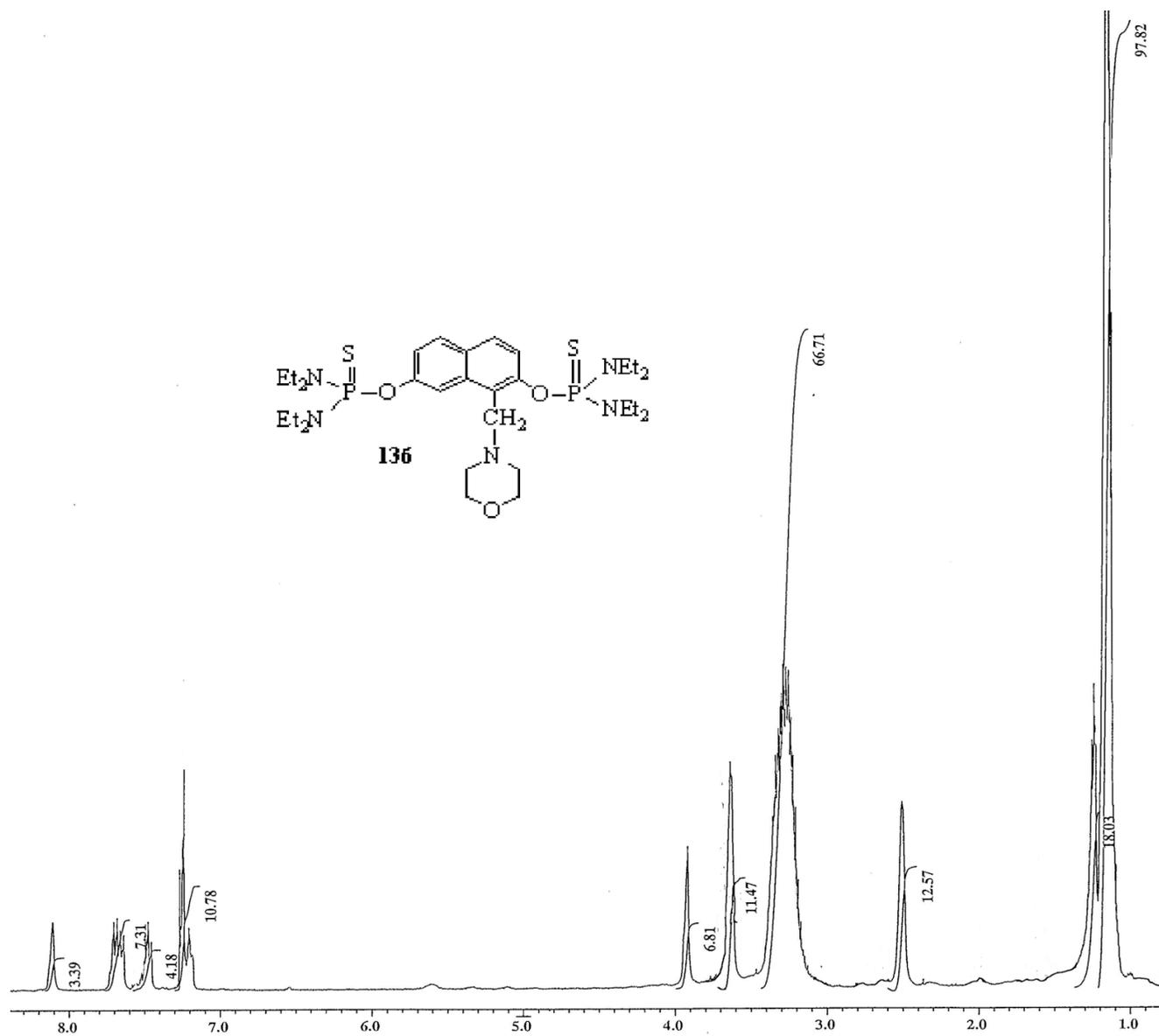


Рис. П.31. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 1-морфолинометил-2,7-бис(тетраэтилдиамидотионфосфатокси)нафталина (**136**)

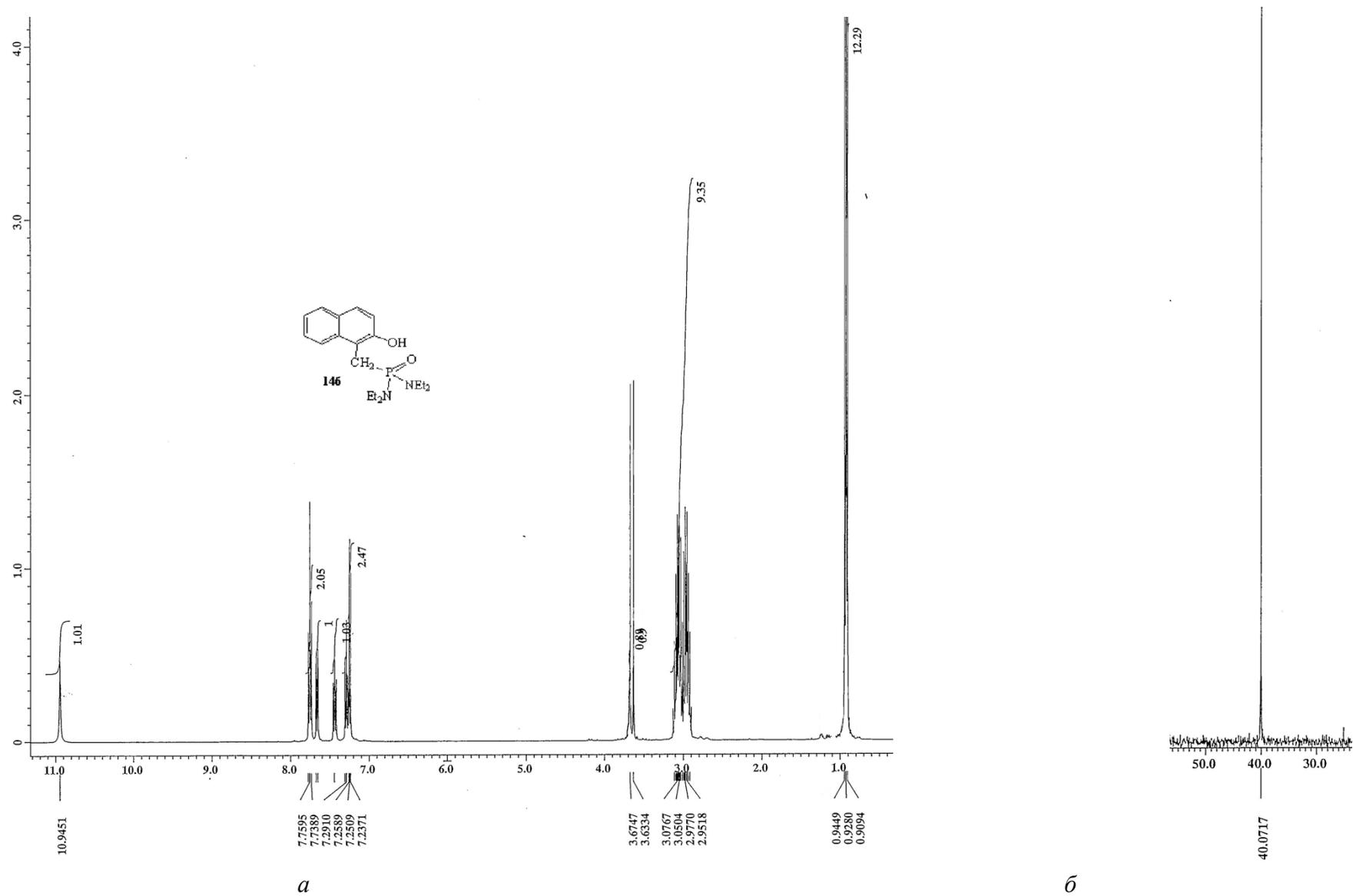


Рис. П.32. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>) (а) и ЯМР  $^{31}\text{P}$  (1,4-диоксан) (б) 2-гидрокси-1-(тетраэтилдиамидофосфанато)метилнафталина (**146**)

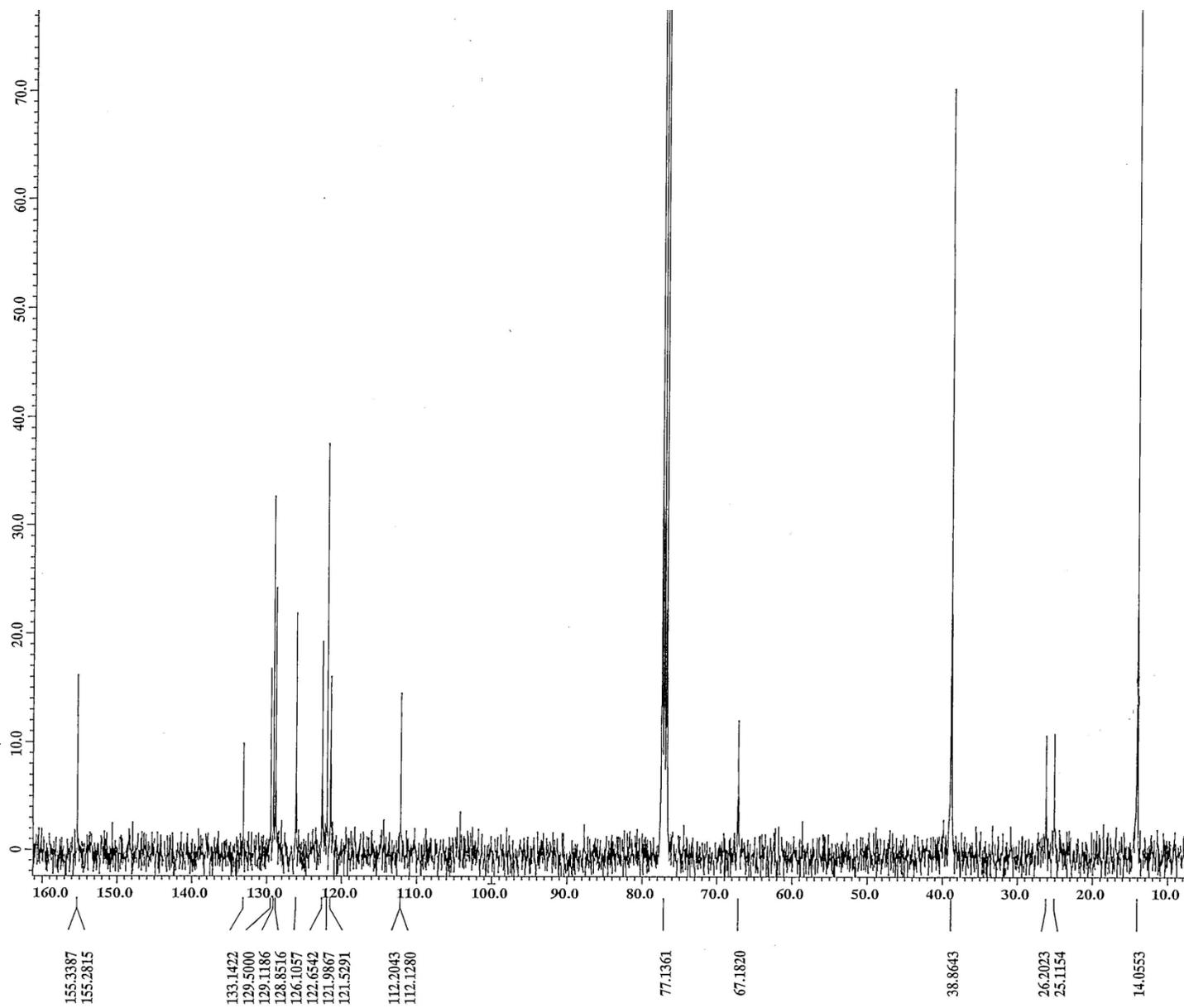


Рис. П.33. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 2-гидрокси-1-(тетраэтилдамидофосфанато)метилнафталина (**146**)

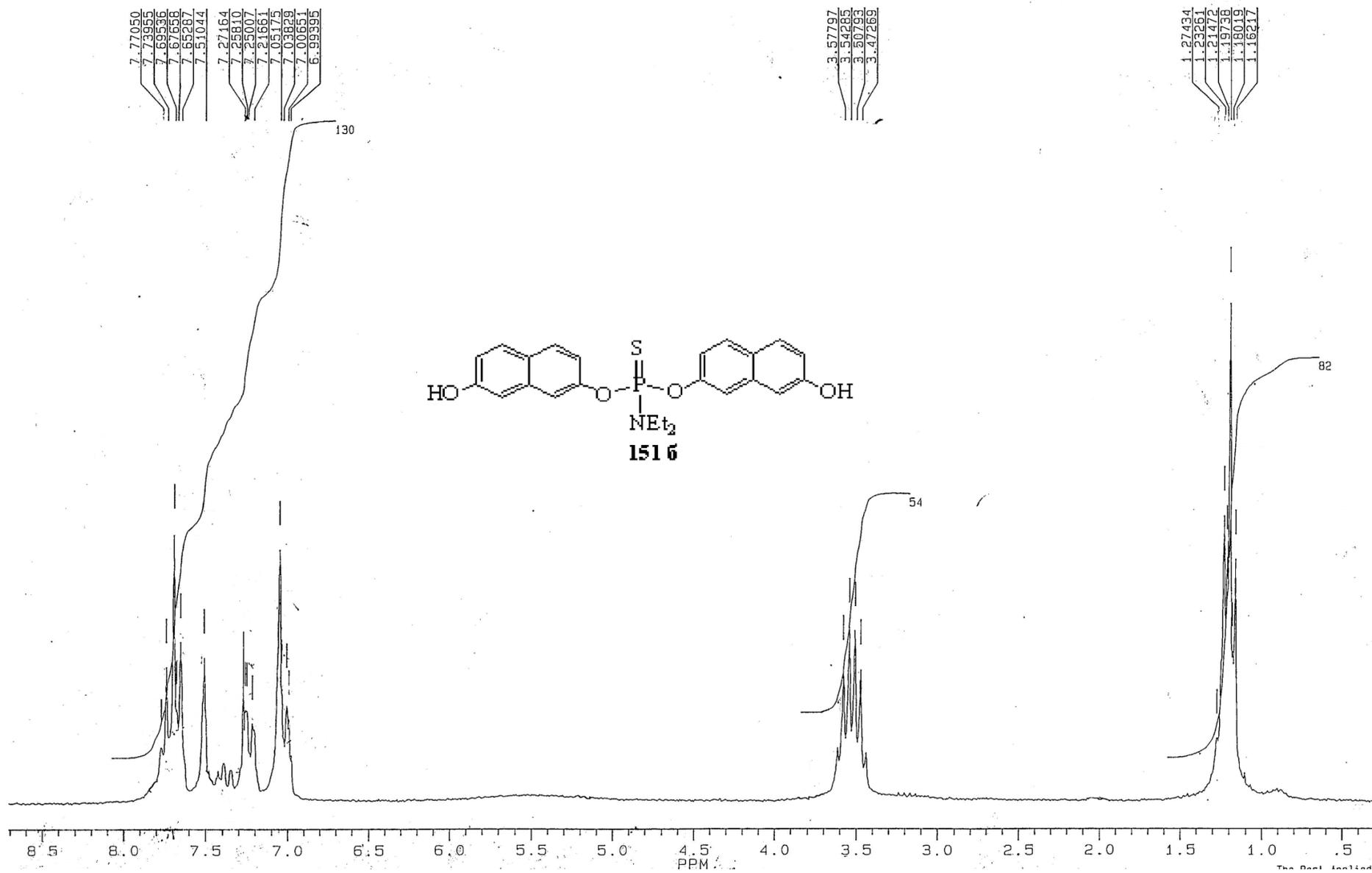


Рис. П.34. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) ди(2-гидрокси-7-нафтил)-(диалкиламидо)тионфосфата (**151 б**)

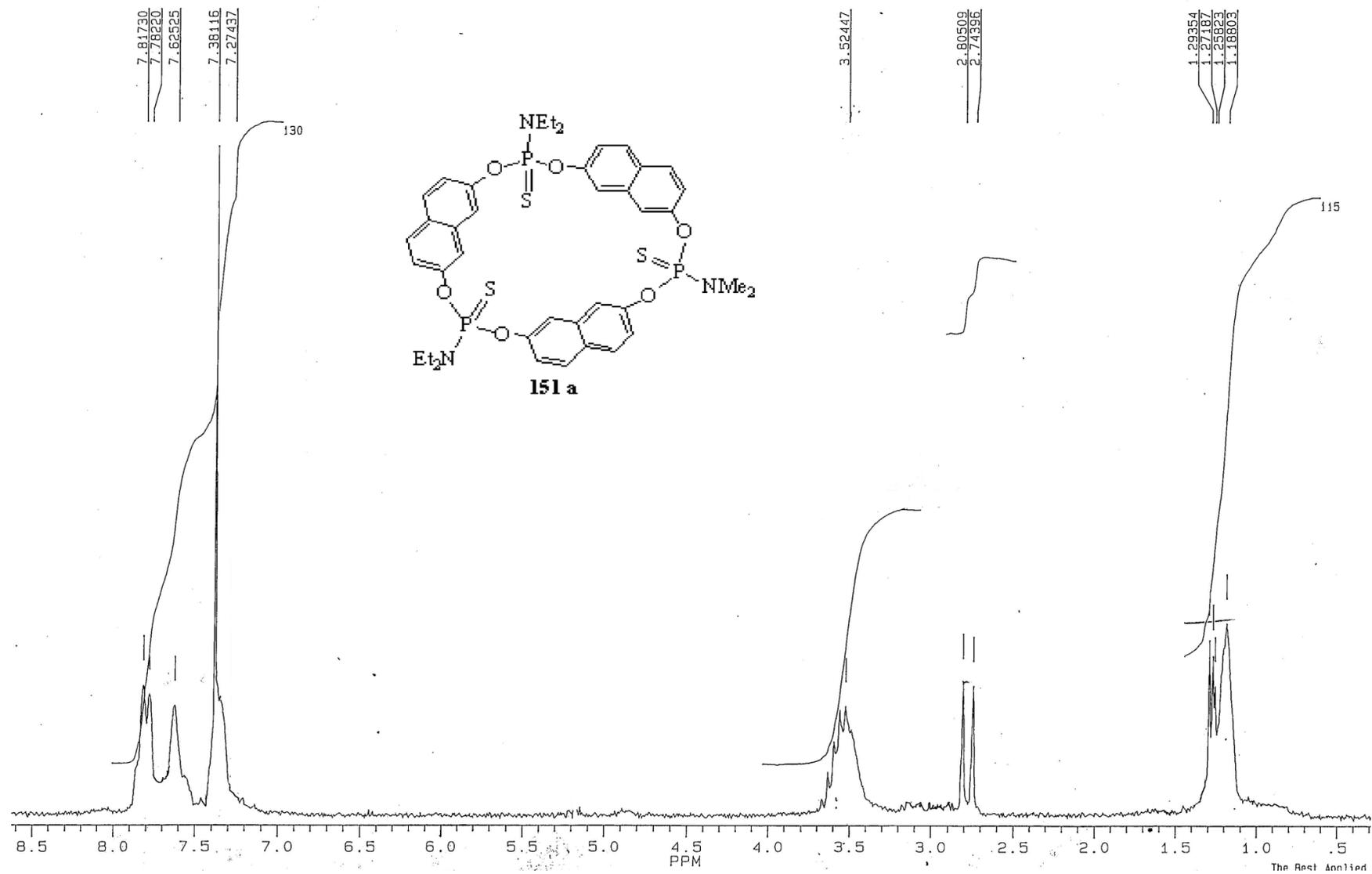


Рис. П.35. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>) 3-диметиламина-7,11-бис(диэтиламина)-1,5,9(2,7)-тринафталина-2,4,6,8,10,12-гексаокса-3,7,11-трифосфациклододекафана (**150 a**)



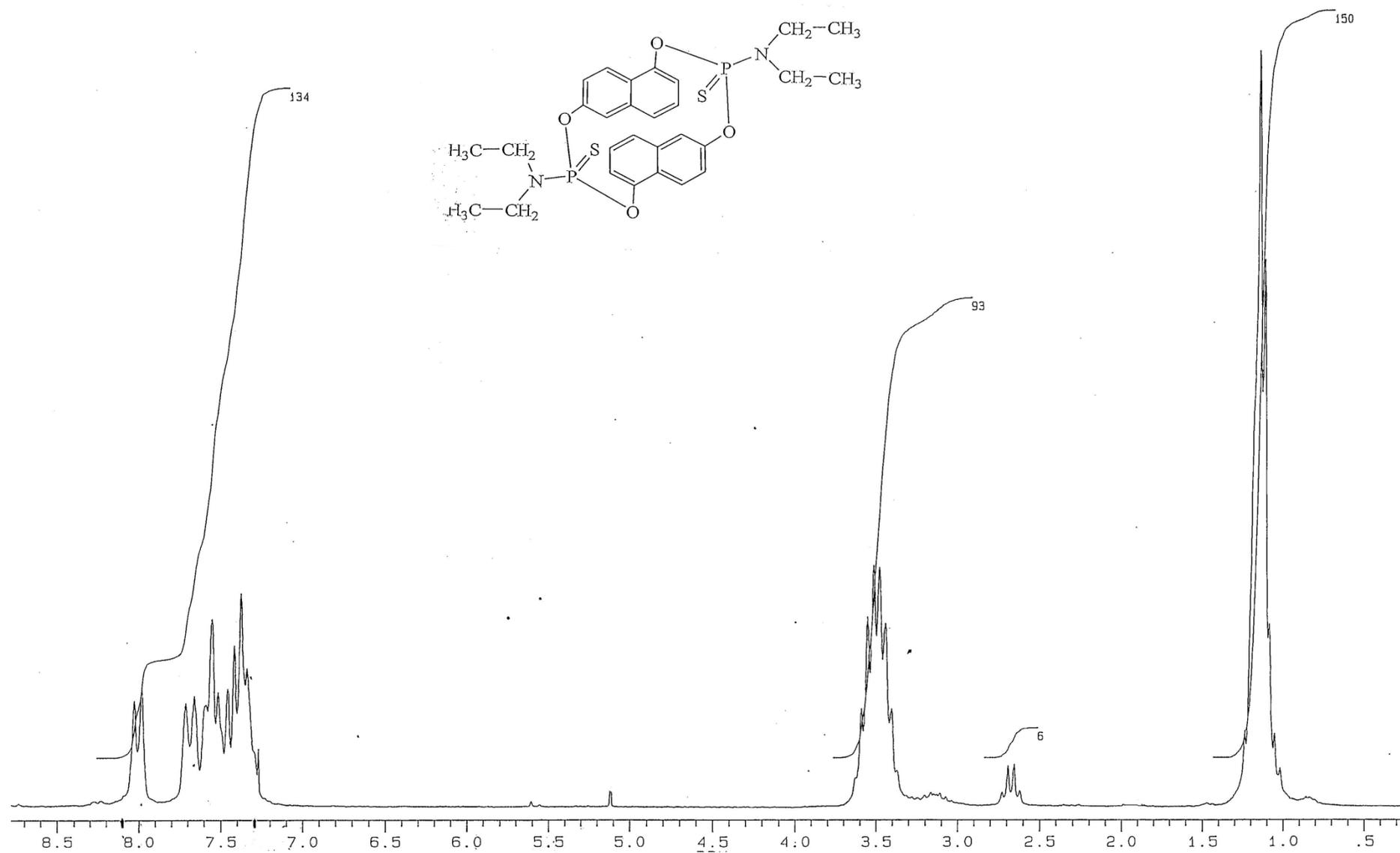


Рис. П.37. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 3,7-бис(диэтиламина)-1,5(1,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дитионфосфациклооктафана (**159 б**)

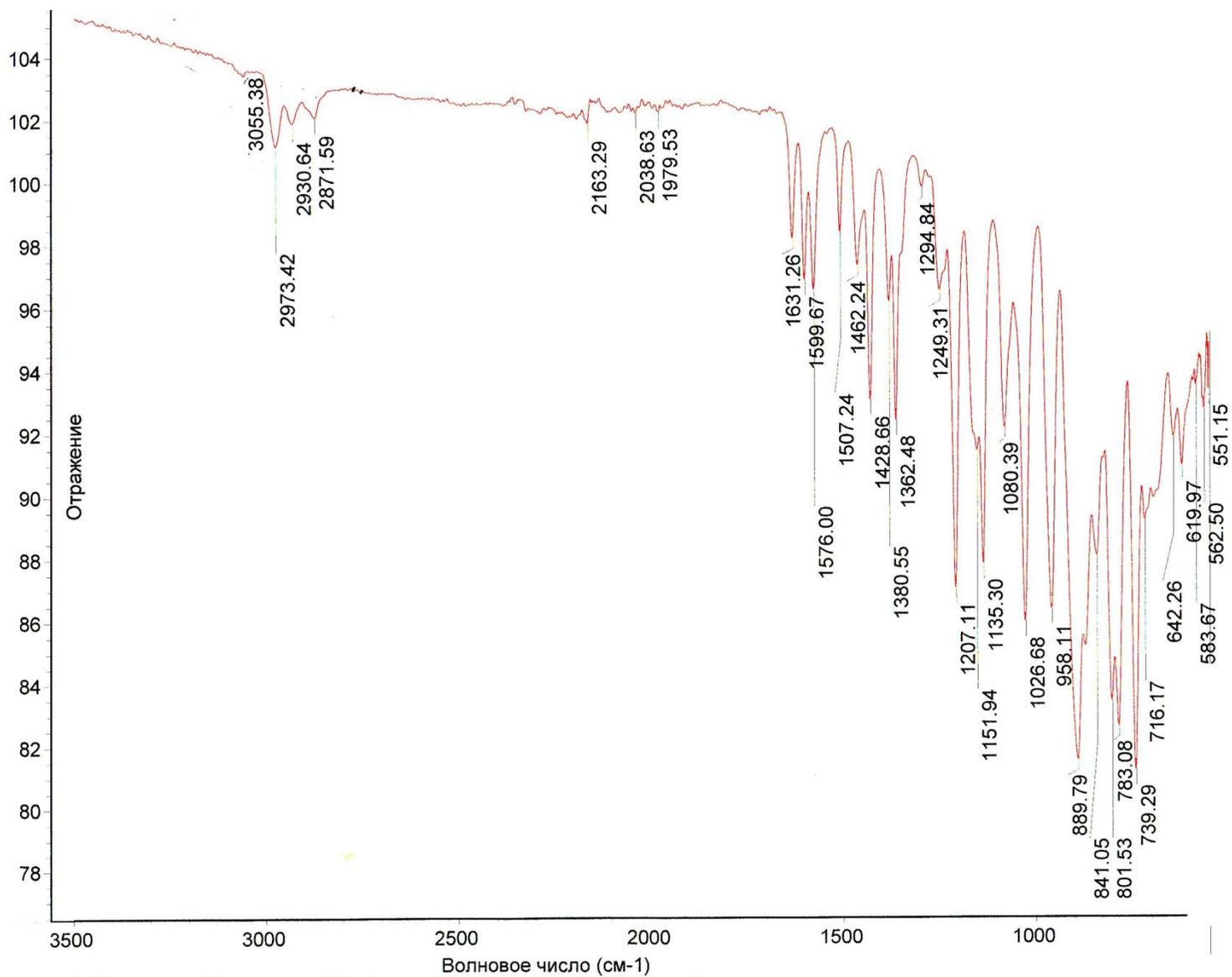


Рис. П.38. Спектр ИК 3,7-бис(диэтиламина)-1,5(1,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дитионфосфациклооктафана (**159 б**)

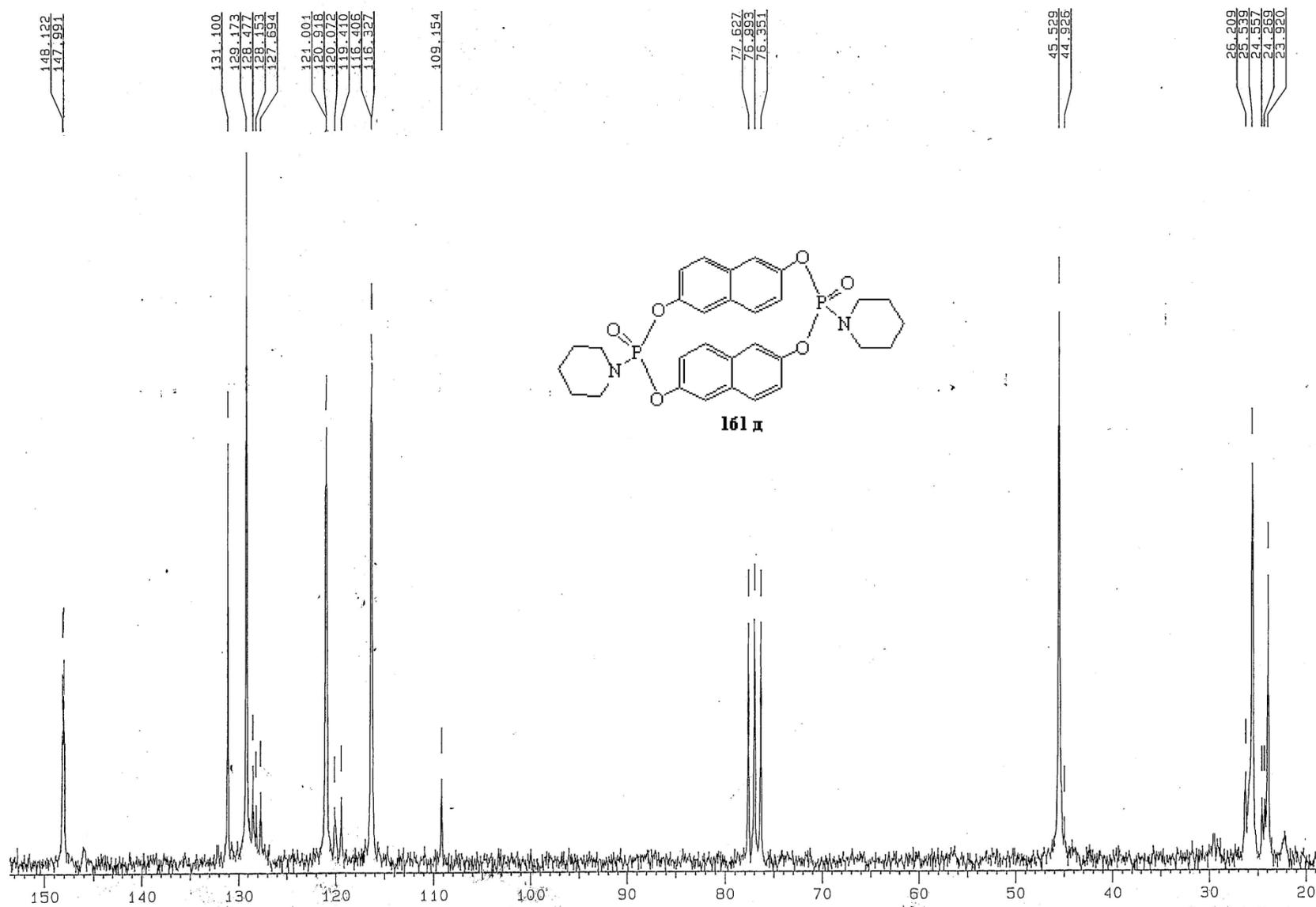


Рис. П.39. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 3,7-диперидил-1,5(2,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-диоксофосфациклооктафана (**161 д**)

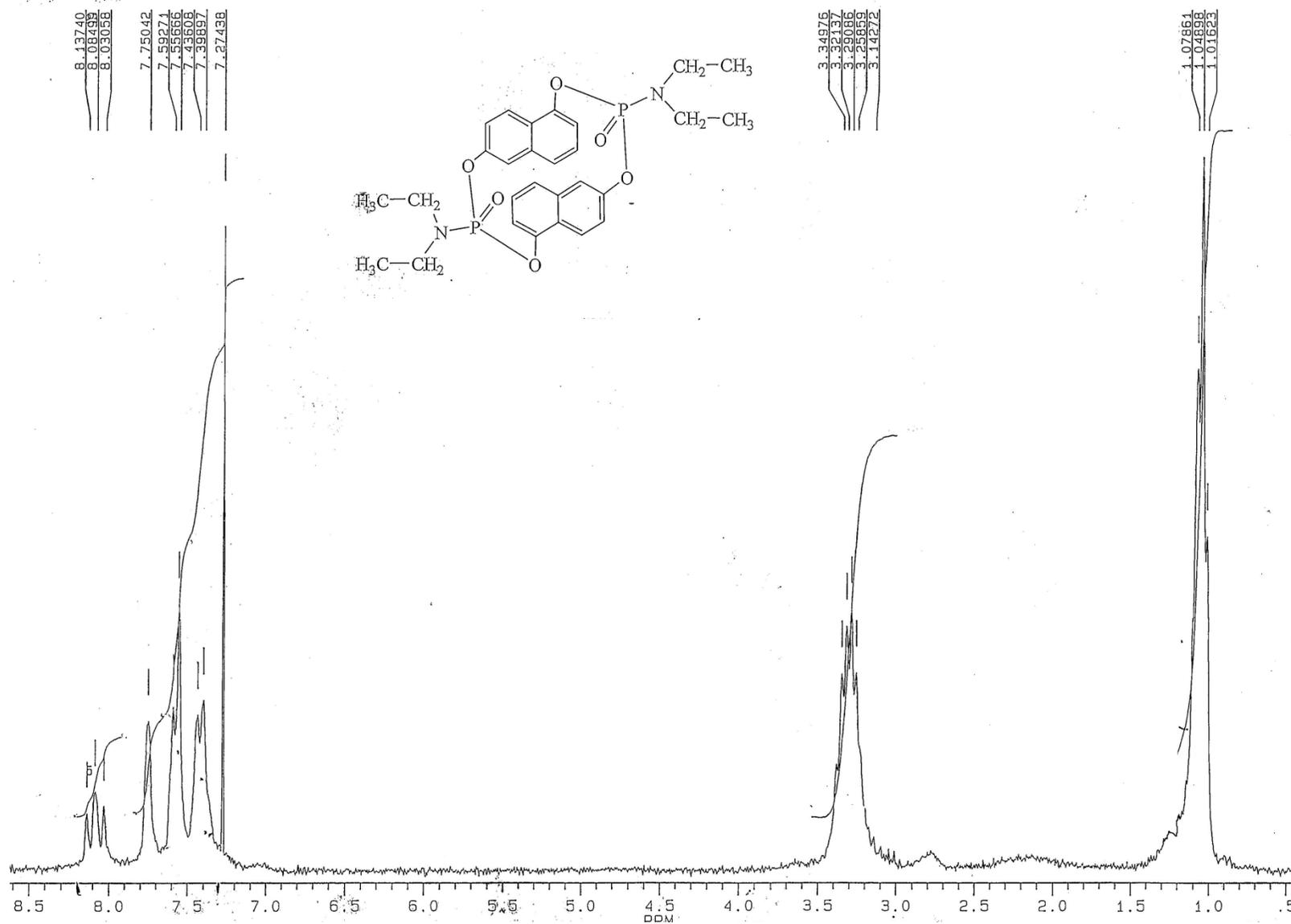


Рис. П.40. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 3,7-бис(диэтиламина)-1,5(1,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-диоксофосфациклооктафана (**163 б**)

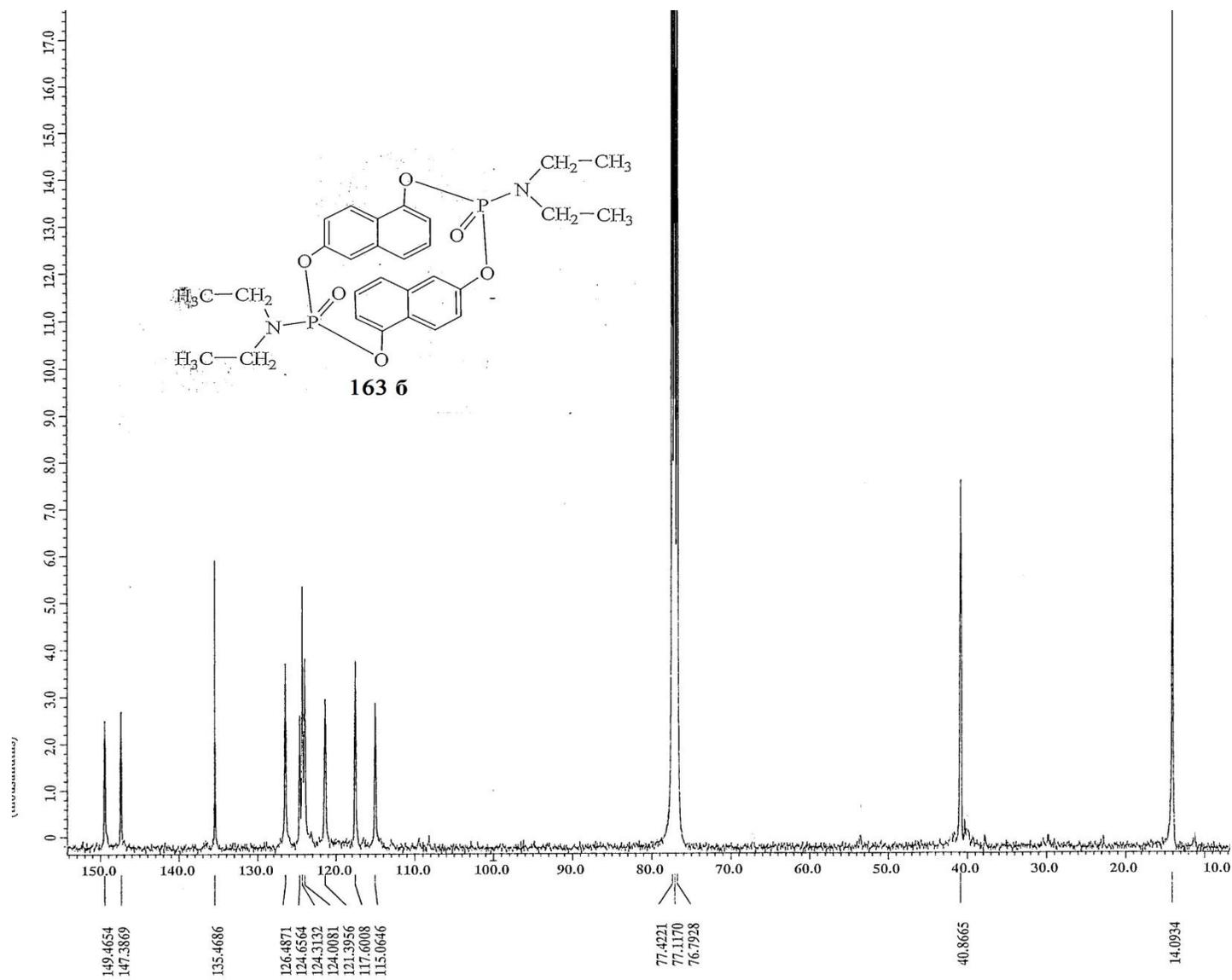


Рис. П.41. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>) 3,7-бис(диэтиламина)-1,5(1,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-диоксофосфациклооктафана (**163 б**)

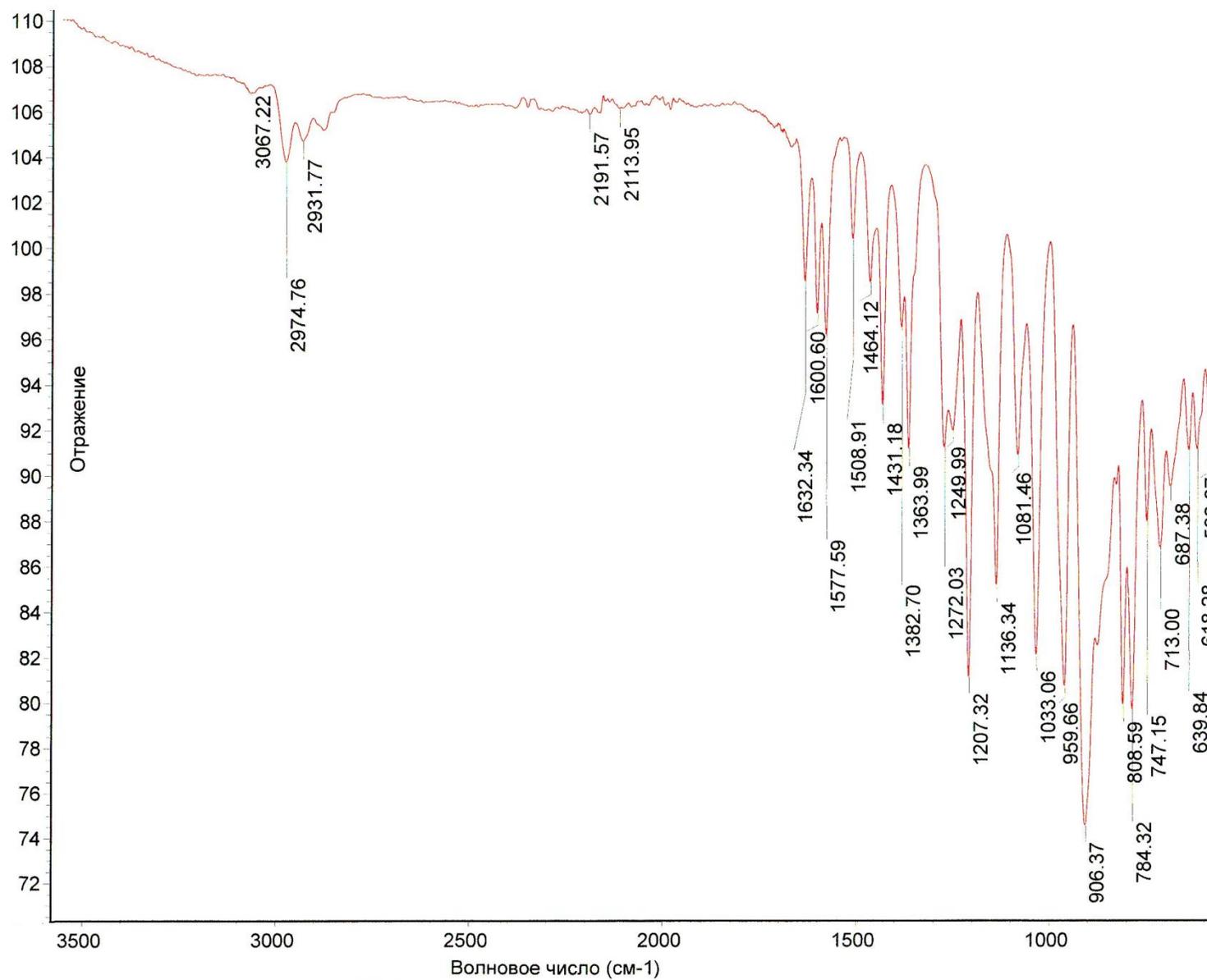


Рис. П.42. Спектр ИК 3,7-бис(диэтиламина)-1,5(1,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-диоксофосфациклооктафана (**163 б**)

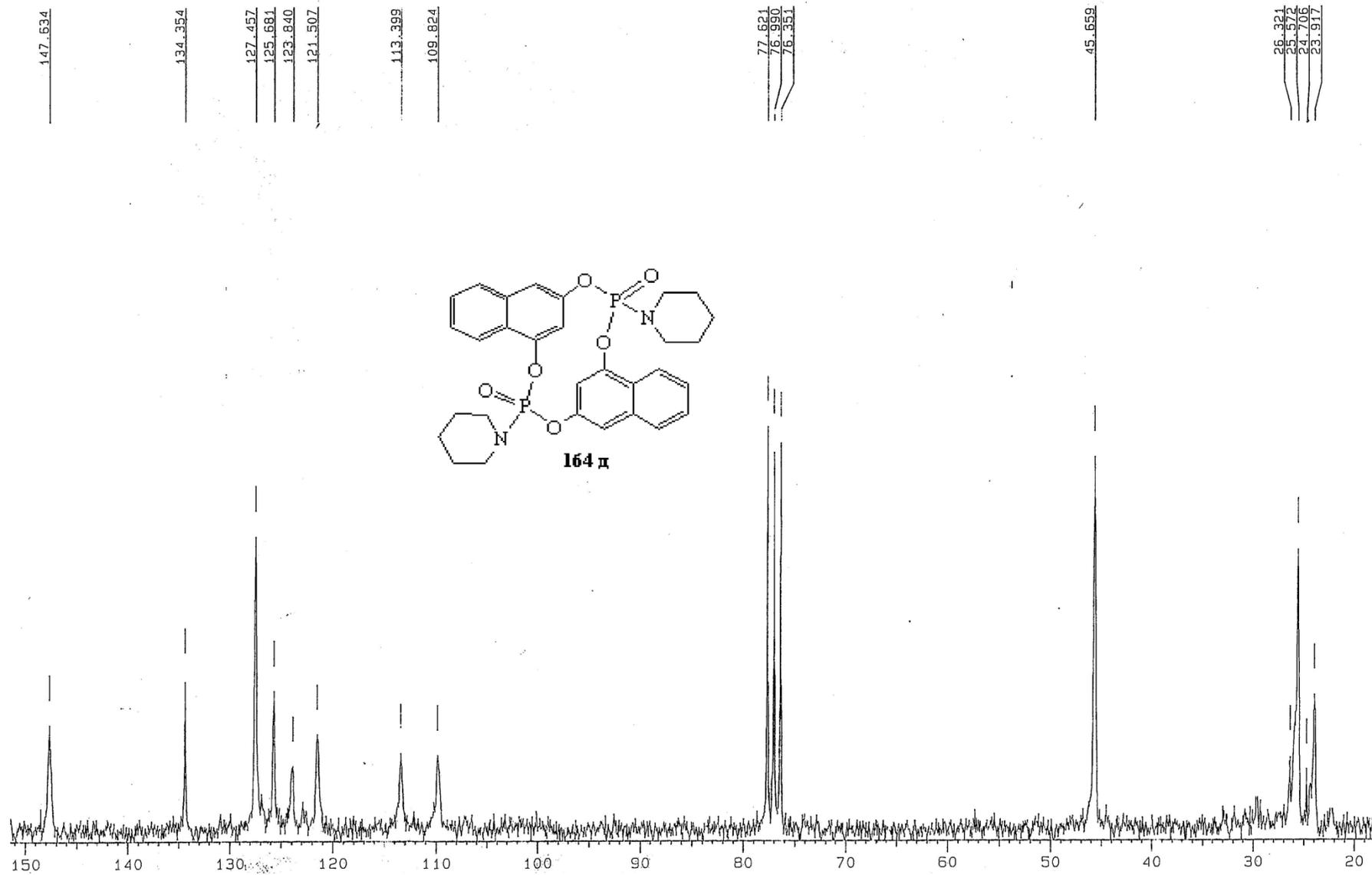


Рис. П.43. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 3,7-дипиперидил-1,5(1,3)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-диоксофосфациклооктафана (**164 д**)

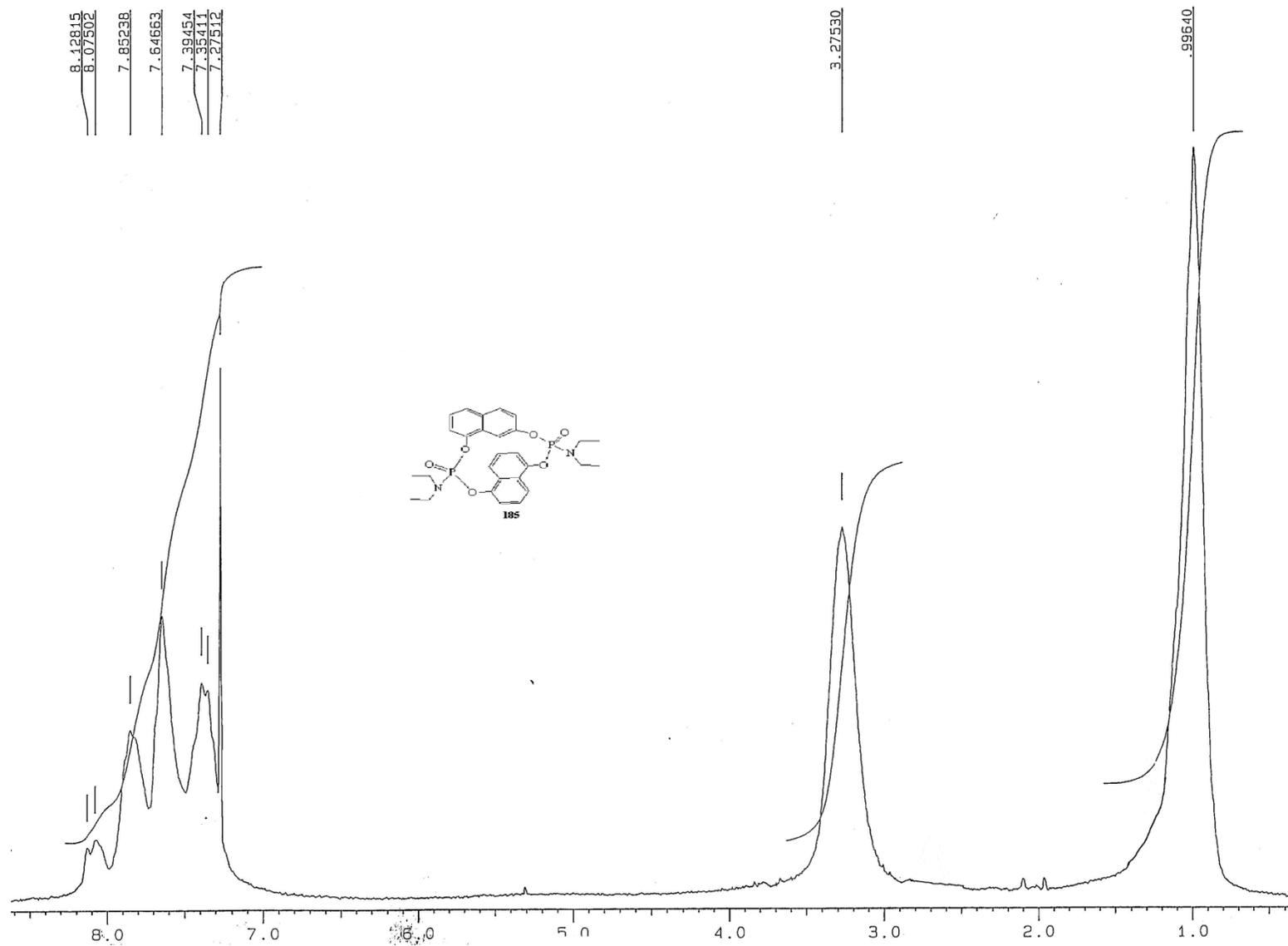


Рис. П.44. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 3,7-бис(диэтиламина)-1(1,7),5(1,5)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-диоксофосфациклооктафана (**185**)

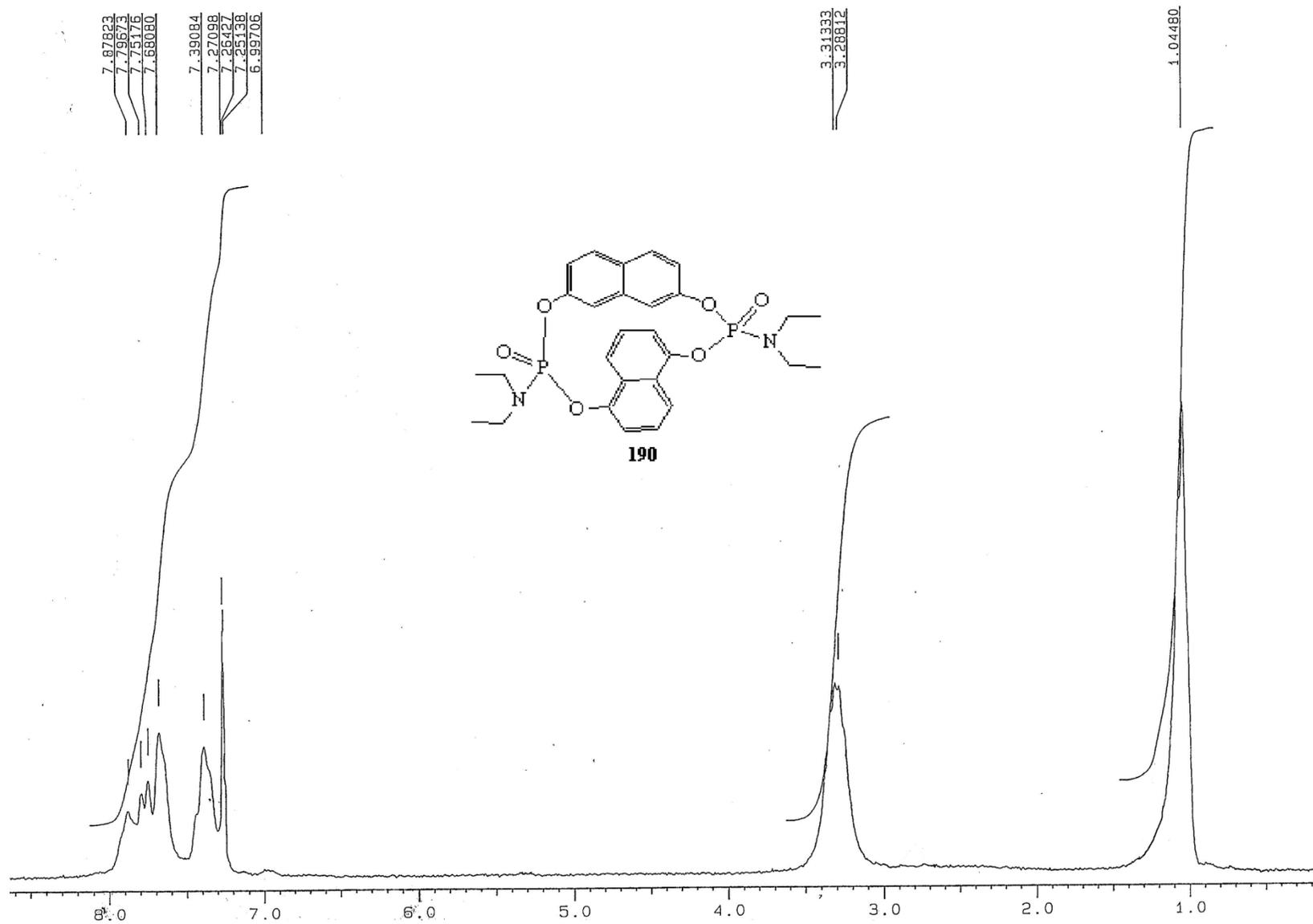


Рис. П.45. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 3,7-бис(диэтиламина)-1(1,7),5(1,5)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-диоксофосфациклооктафана (**190**)

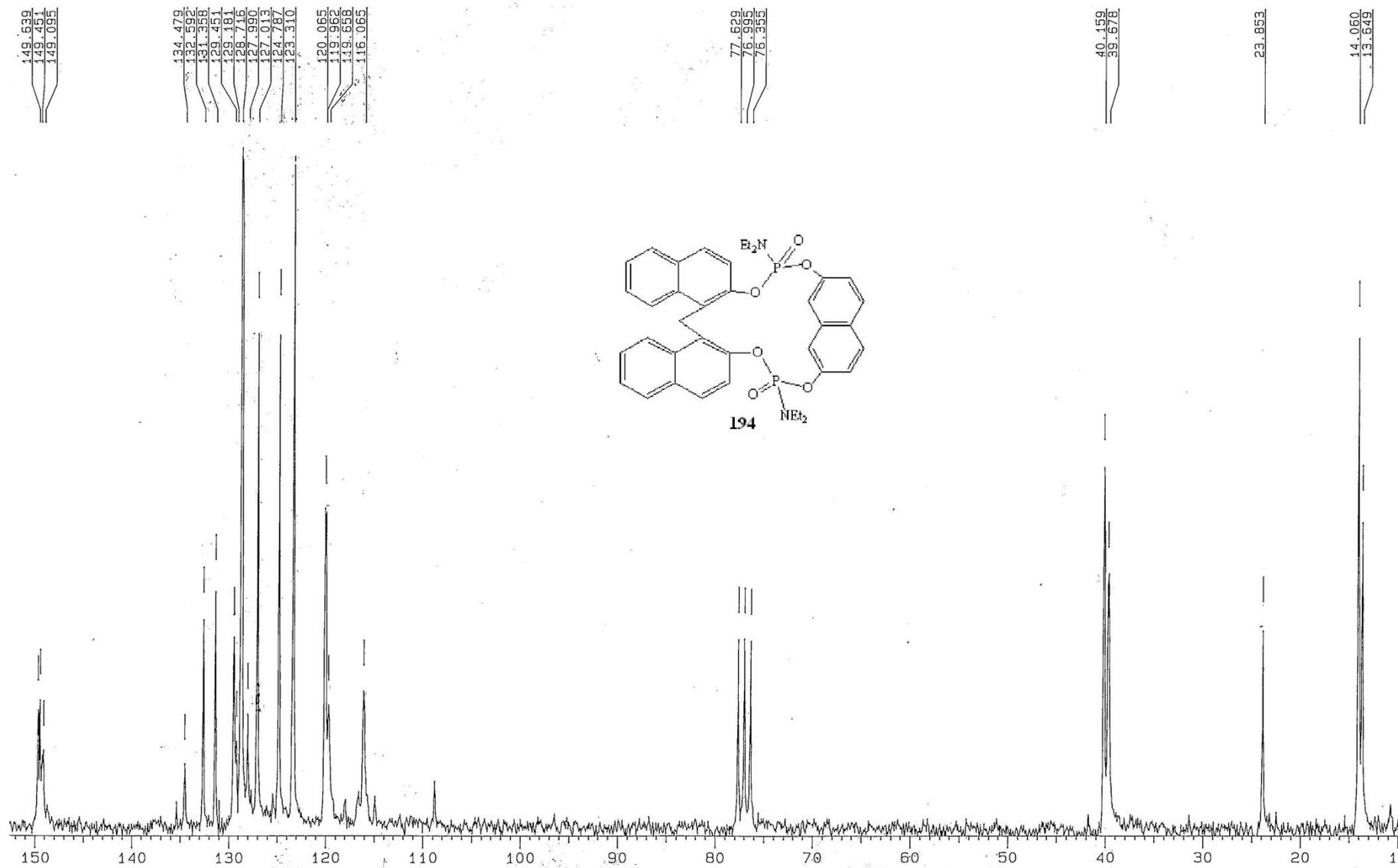


Рис. П.46. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 5,9-бис(диэтиламина)-1,3(1,2),7(2,7)-тринафталина-4,6,8,10-тетраокса-5,9-диоксофосфациклодекафана

(194)

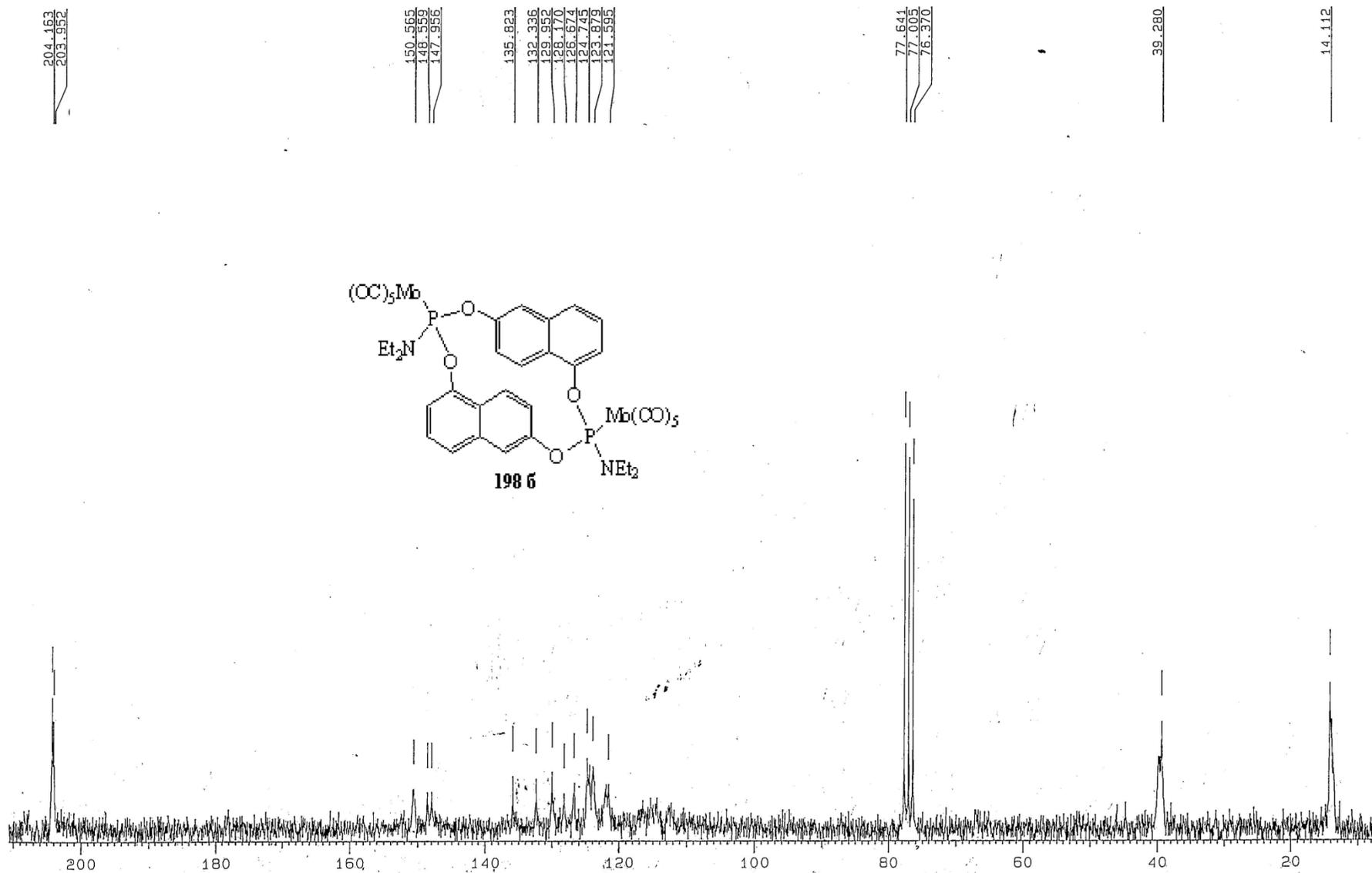


Рис. П.47. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\mu$ -(3,7-бис(диэтиламина)-1,5(1,6)-динафталина-2,4,6,8-тетраокса-3,7-дифосфацклооктафан)-бис(пентакарбонил молибдена (0)) (**198 б**)

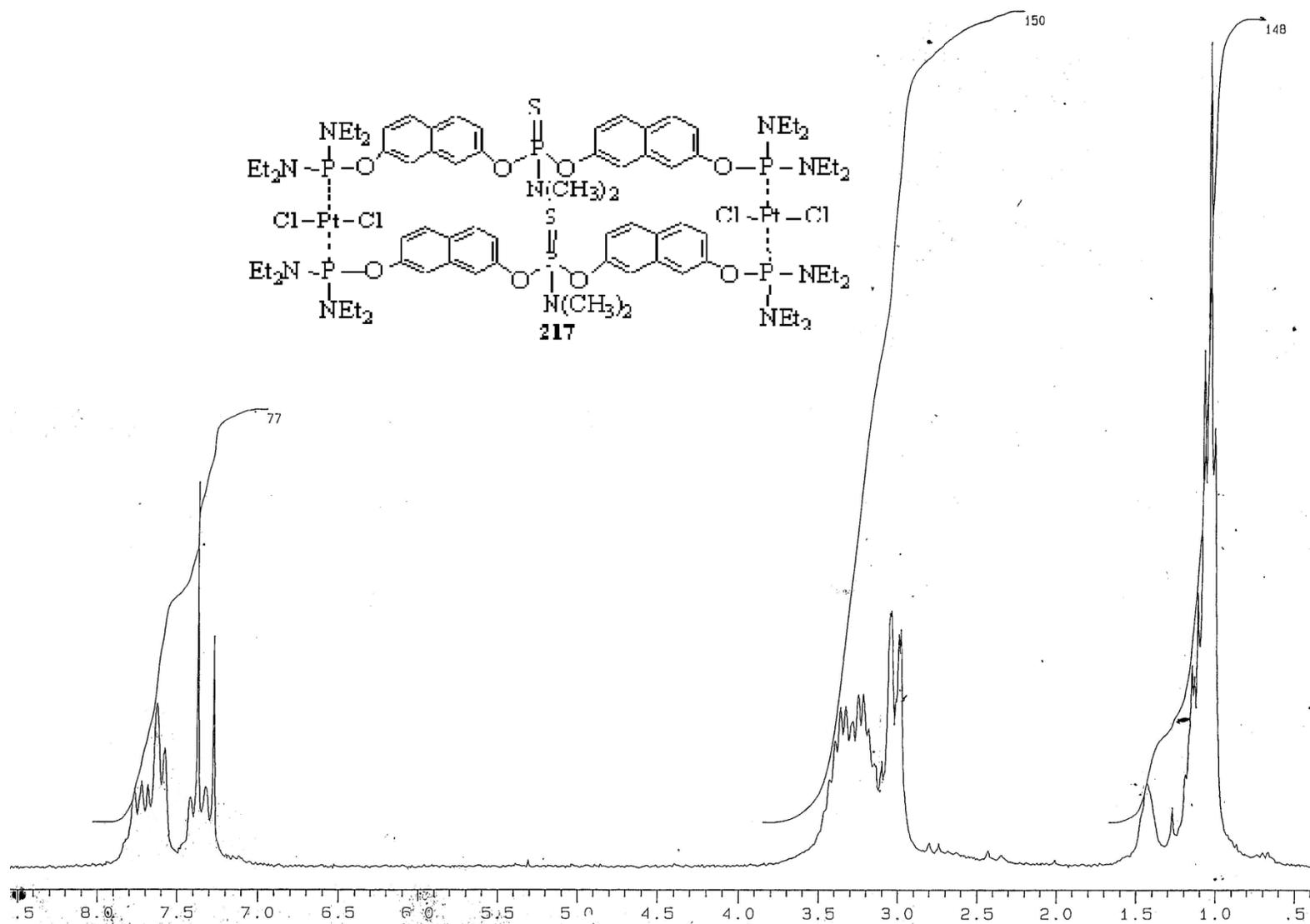


Рис. П.48. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ди- $\mu$ -{бис[(2,2'-динафтилен)-диметиламидотионфосфато]-бис(7,7'-тетраэтилдиамидофосфит)-бис(дихлорплатины (II))} (217)