

*На правах рукописи*

**СЛИТИКОВ Павел Владимирович**

**НАФТОФОСФАЦИКЛОФАНЫ.  
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА**

**Специальность 02.00.08 – химия элементоорганических соединений**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
**диссертации на соискание ученой степени**  
**доктора химических наук**

**Москва - 2017**

Работа выполнена на кафедре химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана»

**Официальные оппоненты:** **Миронов Владимир Федорович**  
Член-корр. РАН, доктор химический наук,  
заведующий лабораторией ФГБУН «Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН»

**Горбунова Юлия Германовна**  
Член-корр. РАН, доктор химических наук,  
главный научный сотрудник ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН»

**Вацадзе Сергей Зурабович**  
доктор химических наук, профессор  
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

**Ведущая организация:** ФГБУН «Институт физиологически активных веществ РАН»

Защита состоится 21 марта 2017 г в \_\_\_ ч \_\_\_ мин на заседании диссертационного совета Д 002.250.01 по химическим наукам при ФГБУН «Институт элементарноорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН» по адресу: 119991, В-334, Москва, ул. Вавилова, д. 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН по адресу: 119991, Москва, В-334, ул. Вавилова, д. 28 и на сайте: [www.ineos.ac.ru](http://www.ineos.ac.ru)

Автореферат разослан «.....» января 2017 г.

Ученый секретарь  
диссертационного Совета Д 002.250.01  
к.х.н., с.н.с.

Ольшевская В.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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). Их свойства обусловлены главным образом напряженностью молекул и сильным взаимодействием входящих в структуру циклофана  $\pi$ -электронных систем. Применение циклофанов на сегодняшний день весьма разнообразно: ловушки как ионов, так и малых молекул и создание систем для их разделения, молекулярные рецепторы и ферменты, лиганды для металлокомплексных катализаторов, объекты стереоселективного и хирального синтеза, основа для материалов с уникальными свойствами.

**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 принимать 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 изучение свойств новых классов макроциклических соединений, содержащих в своем составе разнообразные гетероатомные фрагменты, является актуальным и представляет интерес не только для органической химии. Разработка методов синтеза 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, обладающих свойствами наноконтейнеров, проявляющих физиологическую активность.

**Цель работы.** Синтез «однородных» и «неоднородных» нафтофосфациклофанов на основе различных дигидрокси нафталинов (симметричных и несимметричных) и полных амидов фосфористой кислоты с различными заместителями у атома фосфора. Выявление структурных особенностей синтезированных систем в зависимости от природы исходного дигидрокси нафталина и строения фосфорного центра. Изучение необычного метода получения нафтофосфациклофанов – дис-

мутации диамидофосфитов, с применением модельных объектов и расчетных методов. Рассмотрение аминометилирования гидроксинафталиновых систем и возможности использования последних в синтезе нафтофосфациклофанов. Разработка основных подходов к синтезу краунофанов на основе дигидроксинафталинов и полных амидов фосфористой кислоты, а также изучение химических свойств синтезированных макрофосфоциклических систем (окисление, комплексообразование, замещение).

**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. Выявлены основные закономерности фосфорилирования 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтилметана и рассмотрена возможность создания макрофосфациклов на его основе. Синтезированы неизвестные ранее моно- и бисаминометилированные производные дигидроксинафталинов и получены их первые фосфорсодержащие представители. Впервые предложено несколько синтетических подходов к созданию трис- и тетранафтокраунофанов на основе 2,7-дигидроксинафталина и полных амидов фосфористой кислоты. Изучены реакции окисления и замещения по фосфорному центру синтезированных макрофосфоциклических производных и определены основные физико-химические закономерности, имеющие место при изменении конфигурации атомов фосфора. Синтезированы неизвестные ранее металлокомплексы, в том числе и металлофановые системы, на основе полученных нафтофосфациклофанов и родственных им фосфорсодержащих систем.

**Практическая значимость.** Изучение нафтофосфациклофановых 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, а также представлять интерес для проведения каталитических и биохимических исследований. Показано, что использование амидного метода синтеза фосфациклофановых систем является наиболее удобным и результативным по сравнению с другими методами. Исследованная 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, потенциально обладающих биологической активностью, но и выявить ряд важнейших закономерностей протекания процессов замещения. Разработанные методики синтеза

краунофанов, содержащих остатки 2,7-дигидроксиафталина 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 нафтофосфацicloфанов 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 нафтофосфацicloфанов 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.** Результаты работы были представлены и обсуждались на 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, 2006); XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Одесса, 2007); VIII Всероссийской 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).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 45 научных трудов, из них 2 обзора и 24 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК РФ, 19 тезисов докладов, общим объемом 23,5 п.л.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 394 страницах машинописного текста, содержит 20 таблиц и 48 рисунков. Список цитируемой литературы включает 262 источника. Работа состоит из введения, четырех глав обсуждения результатов, каждая из которых предваряется литературным обзором по рассматриваемой части обсуждения, экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложений.

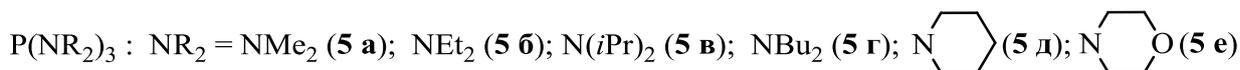
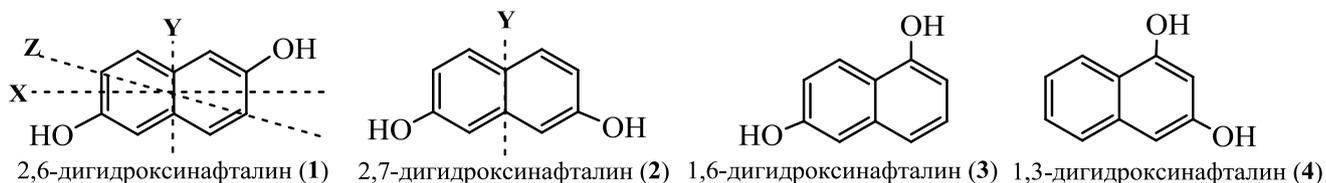
Работа выполнена при финансовой поддержке грантов «Университеты России» (№ 990986, УР 05.01.017, УР 05.01.026), РФФИ (№ 00-03-32578), грантов Президента РФ по господдержке ведущих научных школ (НШ-560.2003.3, НШ-5515.2006.3, НШ-582.2008.3) и молодых ученых – кандидатов наук (МК-5272.2013.3), а также в рамках государственного задания Минобрнауки РФ.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Синтез нафтофосфациклофановых систем

#### 1.1. Синтез «однородных» нафтофосфациклофанов

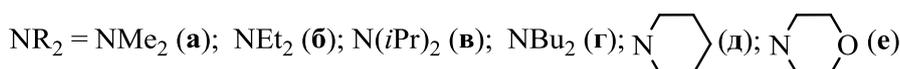
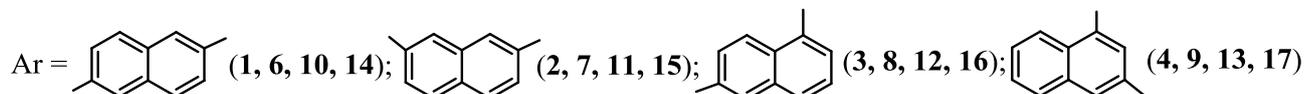
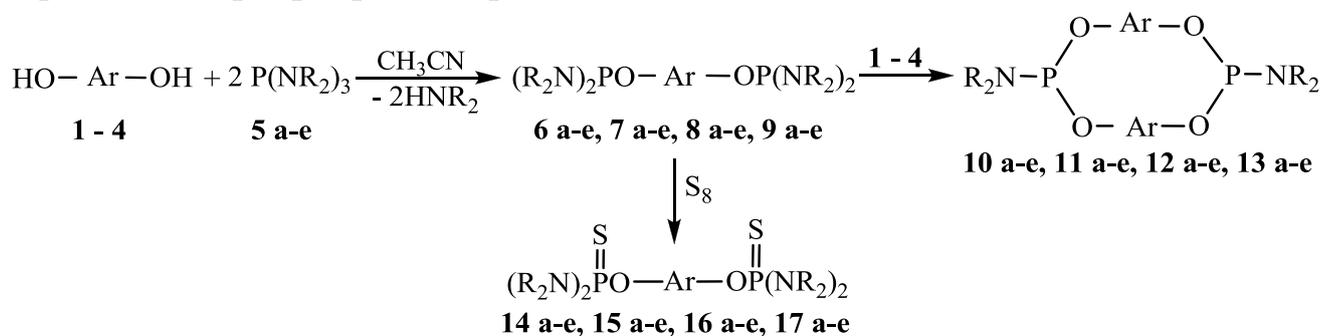
В качестве ароматической компоненты для синтеза нафтофосфациклофанов были использованы дигидроксиафталины (ДГН) (**1–4**) с различным расположением гидроксогрупп, а в качестве фосфорилирующих реагентов – триамиды фосфористой кислоты (**5 а-е**). Выбор последних был обусловлен их высокой фосфорилирующей способностью:



Для синтеза циклических систем, содержащих фрагменты одинаковых ДГН и названных «однородными», использовали три метода: метод молекулярной сборки, прямой синтез и дисмутацию бисдиамидофосфитов, которая была изучена более подробно с применением модельных систем.

#### 1.1.1. Метод молекулярной сборки

Метод молекулярной сборки являлся двухстадийным: синтез бисфосфорилированных производных (**6–9**) (стадия А) и их последующая циклизация эквимолекулярным количеством исходного ДГН (**1–4**) (стадия Б) с образованием «однородных» нафтофосфациклофанов (**10–13**):



Бисфосфорилирование нафтодиолов (**1** – **4**) (стадия А) проводили в ацетонитриле при молекулярном соотношении реагентов 1:2 при комнатной температуре без удаления образующегося в процессе реакции вторичного амина. Как показали данные спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$ , продолжительность процесса зависела как от триамидофосфита (**5 а–е**), так и от исходного ДГН (Таблица 1).

Таблица 1.

Продолжительность бисфосфорилирования ДГН (**1** – **4**) триамидофосфитами (**5 а–е**) в ацетонитриле (мин) и данные ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\delta_{\text{P}}$ , м.д.) бисамидофосфитов (**6** – **9**)

ДГН	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
$\text{NR}_2$	Время, мин				$\delta_{\text{P}}$ , м.д.			
$\text{NMe}_2$	4	5	7	5	135.6	135.1	134.5; 135.0	133.9; 134.4
$\text{NEt}_2$	15	15	80	17	132.7	132.2	130.4; 132.1	129.9; 132.2
$\text{NiPr}_2$	120	120	150	170	130.3	130.8	128.5; 131.0	–
$\text{NBu}_2^*$	52	52	64	–	133.1	132.0	130.3; 131.8	–
	200	200	240	180	127.6	127.3	125.6; 126.8	125.0; 127.3
	280	260	320	200	128.1	126.8	125.9; 127.4	125.3; 128.0

\* - время фосфорилирования гексабутилтриамидофосфитом указано в часах.

Как видно из Таблицы 1, спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  бисдиамидофосфитов (**6**, **7**) содержали только по одному синглетному сигналу, что свидетельствовало об эквивалентности атомов фосфора в их молекулах. Для производных же несимметричных 1,6- и 1,3-ДГН (**8**, **9**) в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  наблюдалось по два синглетных сигнала ( $\Delta\delta_{\text{P}} \approx 1$  м.д.) с одинаковой интегральной интенсивностью. Соединения (**6** – **9**) являлись очень реакционноспособными, поэтому для их дополнительной идентификации была проведена сульфуризация. Все бисдиамидотионфосфаты (**14** – **17**) были выделены в индивидуальном виде методом колоночной хроматографии с выходами 40–60%. Их строение доказано методами спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$ , данными элементного анализа и РСА (рис. 1).

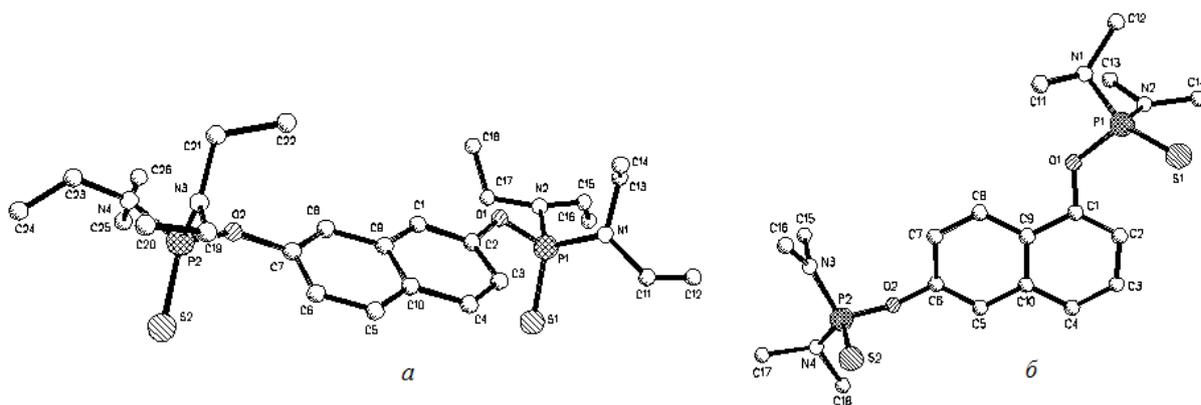
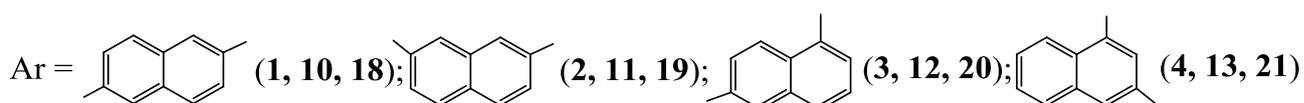
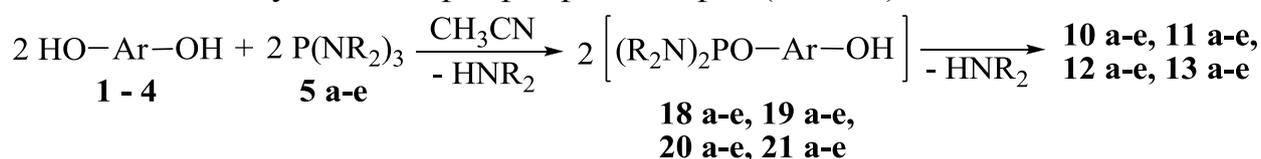


Рис. 1. Молекулярные структуры бис(тионфосфатокси)нафталинов **15 б** (а) и **16 а** (б)

Синтез нафтоциклофановой системы методом молекулярной сборки завершился циклизацией бисдиамидофосфита (**6 – 9**) эквивалентным количеством ДГН (стадия Б) и продолжался от 4 ч для метильных производных (**а**) до 2 сут для изопропильных (**в**) и морфолильных (**е**) производных независимо от нафтиленового радикала. При переходе к ГБТА (**5 г**) скорость фосфорилирования в ацетонитриле резко снижалась: процесс протекал более 6 сут. Образующиеся нафтофосфациклофаны (**10 – 13**) отделялись из реакционного раствора в виде маслообразных фаз (кроме производных **г**), которые после высушивания представляли собой хрупкие аморфные пенки; их выходы составляли 65–85%. Растворимость производных (**10 – 13**) уменьшалась в зависимости от заместителя у атома фосфора в ряду: бутил – изопропил – этил – пиперидил – метил – морфолил; температура плавления – в ряду радикалов: метил – этил – пиперидил – морфолил – изопропил  $\approx$  бутил (маслообразные вещества). Состав и строение синтезированных «однородных» нафтофосфациклофанов были доказаны с помощью элементного анализа, спектроскопии ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  и определения молекулярной массы (MALDI-TOF).

### 1.1.2. Метод прямого синтеза

При прямом методе синтеза использовались эквимольные соотношения реагентов (**1 – 4**) и (**5 а-е**). Показано, что в большинстве случаев метод включает первичное монофосфорилирование, продукты которого (**18 – 21**) далее конденсируются в соответствующий нафтофосфациклофан (**10 – 13**).



В процессе реакции наряду с основным монофосфитом (**18 – 21**) образовывалось и некоторое количество бисфосфорилированного производного (**6 – 9**), а также оставался непрореагировавший ДГН (**1 – 4**). Однако это не мешало прохождению дальнейшей циклизации, потому что два последних продукта взаимодействуют между собой, образуя циклический продукт. Физико-химические характеристики нафтофосфациклофанов, полученных по двум методам, полностью совпадали.

### 1.1.3. Структурные особенности «однородных» нафтофосфациклофанов

Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  циклоамидофосфитов (**10, 11**) представляли собой синглетные сигналы в области 135 – 141 м.д. в зависимости от радикала у атома фосфора. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  содержали один набор сигналов для ароматических протонов и один набор сигналов для протонов алкильных групп с соответствующими соотношениями интегральных интенсивностей. Протоны ароматических фраг-

ментов в нафтофосфациклофанах (**10**, **11**) были смещены в слабое поле относительно исходных ДГН (**1**, **2**) и в сильное поле относительно фосфорилированных ациклических производных, что говорило о влиянии ароматических фрагментов друг на друга.

Применение полуэмпирическим методом RM1 показало, что молекулы производных (**10**) способны существовать только в виде одной стабильной конфигурации – с полным заслонением ароматических фрагментов (рис. 2, *a*), тогда как у производных (**11**) наиболее стабильной является конфигурация типа «ракушка» (рис. 2, *б*).

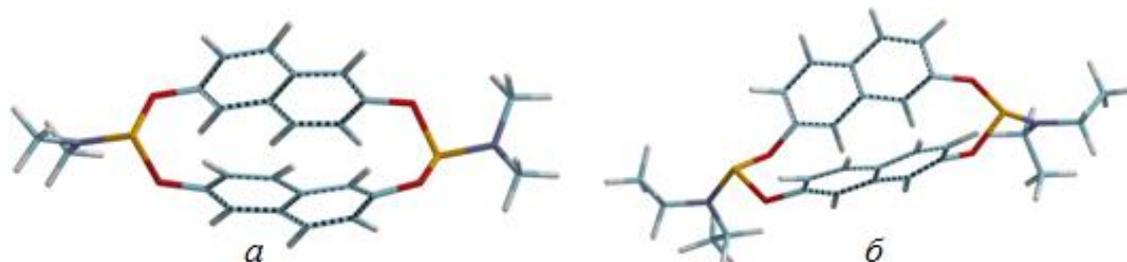


Рис 2. Формы наиболее стабильных конфигураций нафтофосфациклофанов: **10 a** (*a*); **11 б** (*б*)

В спектрах поглощения производных (**10 a**, **11a**) в области 250 – 300 нм имели место полосы, характерные для конденсированных ароматических систем. При переходе от исходных 2,6- и 2,7-ДГН (**1**, **2**) к нафтофосфациклофанам (**10 a**, **11 a**) 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 исходными ДГН (**1**, **2**), 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. 3).

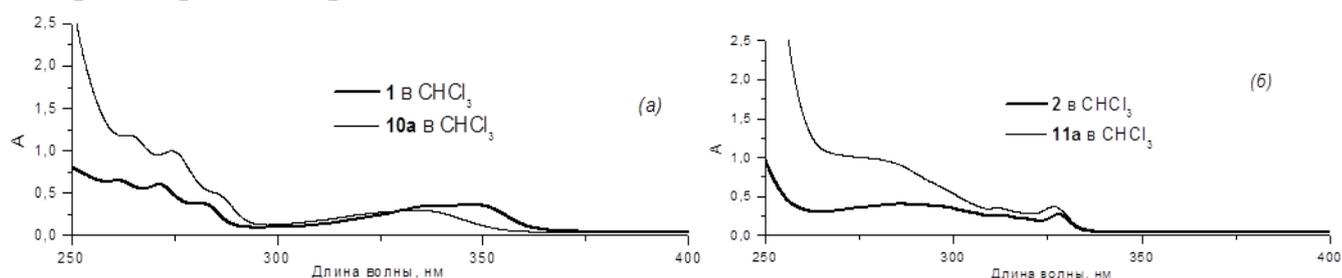
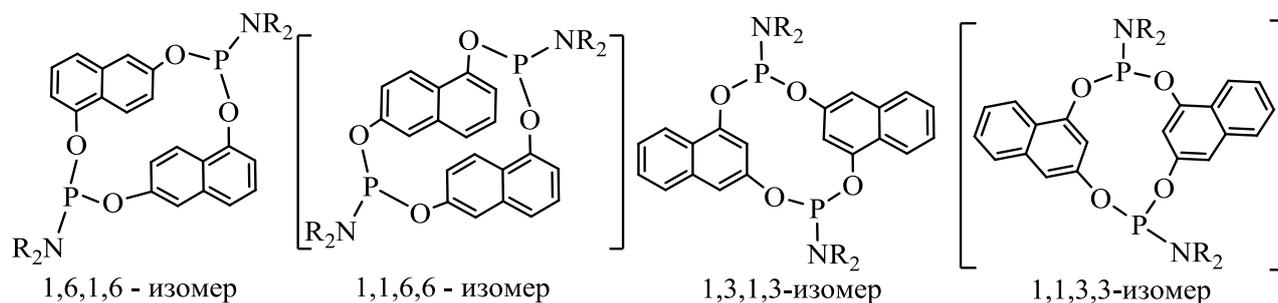


Рис. 3. Спектры поглощения 2,6-ДГН и нафтофосфациклофана **10 a** (*a*) и 2,7-ДГН и нафтофосфациклофана **11 a** (*б*) в  $\text{CHCl}_3$

Основываясь на анализе физико-химических и спектральных данных, производные (**10**) можно отнести к *пара*циклофанам, а производные (**11**) – *мета*циклофанам.

При циклофосфорилировании ДГН (**3**, **4**) можно ожидать образование двух структурных изомеров: с попарным ( $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ ) и последовательным ( $\alpha,\beta,\alpha,\beta$ ) соединением гидроксигрупп в цикле:



Экспериментально установлено, что при любом методе синтеза происходило образование нафтофосфациклофанов с последовательным ( $\alpha,\beta,\alpha,\beta$ ) соединением гидроксигрупп в цикле. В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  нафтофосфациклофанов (**12**, **13**), записанных при  $t = 24\text{ }^\circ\text{C}$ , наблюдались несколько сигналов в области 135 – 141 м.д. ( $\Delta\delta \approx 0.6$  м.д.), что, очевидно, было связано с наличием конформерных переходов. При нагревании образцов до  $95\text{ }^\circ\text{C}$  (1,4-диоксан) сигналы превращались в синглет и незначительно смещались в слабое поле. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  имелся один набор сигналов для соответствующих групп атомов. При анализе растворов методом ТСХ с применением различных элюентов имелось только одно пятно, что может свидетельствовать об образовании одного продукта. Кроме этого, конформационный поиск и расчеты с применением полуэмпирического метода RM1 показали, что образование молекулы с последовательным соединением гидроксигрупп энергетически более выгодно, чем с попарным соединением. На рис. 4 представлены наиболее низкоэнергетические конфигурации молекул нафтофосфациклофанов (**12 а**, **13 а**).

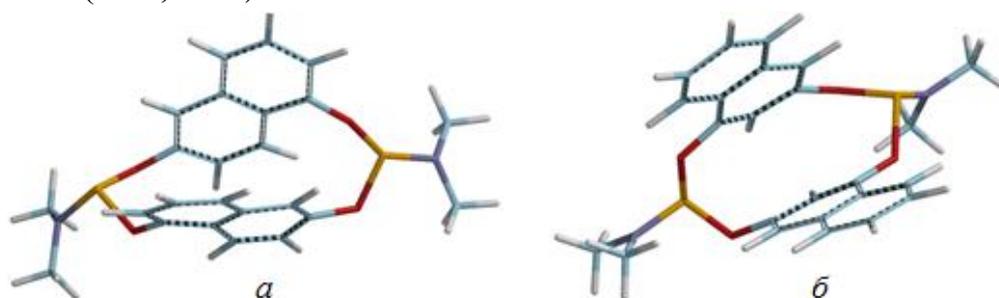


Рис. 4. Формы наиболее стабильных конфигураций нафтофосфациклофанов: **12 а** (а); **13 а** (б)

Во всех случаях (**10** – **13**) моделирование показало, что расположение нафтиленовых радикалов друг относительно друга не зависело от заместителя у атома фосфора.

Данные УФ-спектроскопии нафтофосфациклофанов (**12 а**, **13 а**) показали схожую с предыдущими изомерами (**10**, **11**) картину. Помимо гипсохромного

сдвига ( $\Delta\lambda \approx 20$  нм), в указанных случаях хорошо просматривалось влияние сольватохромизма на гиперхромный эффект (рис. 5).

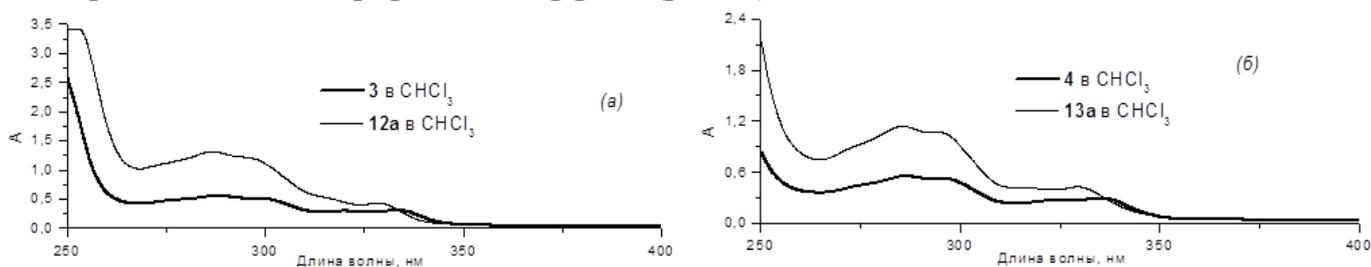


Рис. 5. Спектры поглощения 1,6-ДГН и нафтофосфациклофана **12 а** (а) и 1,3-ДГН и нафтофосфациклофана **13 а** (б) в  $\text{CHCl}_3$

Получить соединения (**10 – 13**) 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 нафтофосфациклофана (**10 – 13**) и не изменялось даже после глубоковакуумной осушки при нагревании ( $1 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст.,  $70^\circ\text{C}$ ).

#### 1.1.4. Дисмутация бисдиамидофосфитов как метод получения фосфациклофанов

При стоянии в растворах, с течением времени, бисдиамидофосфиты (**6 – 9**) самопроизвольно претерпевали изменения. Так, в спектрах ЯМР $^{31}\text{P}$  наряду с сигналом диамидофосфита (**6 – 9**) (область  $\sim 133$  м.д.) появлялись сигналы в области, характерной для моноамидофосфитов ( $\sim 140$  м.д.), которые постоянно увеличивались. Последующее выделение и изучение полученных соединений показало, что они представляли собой нафтофосфациклофаны (**10 – 13**). В связи с обнаруженным явлением было проведено исследование некоторых причин и закономерностей дисмутации простейших диамидоарилфосфитов, как модельных систем бисфосфорилированных нафтодиолюв. Было рассмотрено влияние на ход процесса таких факторов, как растворитель, концентрация исходных соединений, температура и наличие гидрохлорида амина, как известного катализатора фосфорилирования, а также строения ароматического заместителя и характера амидной функции исходных диамидофосфитов.

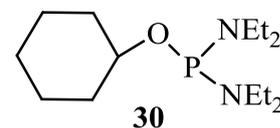
##### 1.1.4.1. Изучение дисмутациидиамидоэфиров фосфористой кислоты

Для изучения модельных систем нами были выбраны следующие диамидофосфиты (**22–29**):



расчет также согласуется с результатами эксперимента – производные с изопропильными (в) и бутильными (г) радикалами у атома азота не дисмутируют (за редким исключением: (22 в) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  за 160 сут, что можно объяснить эффектом влияния растворителя). Производные (22 ж) подвергались дисмутации по другому механизму и для них рассчитанный путь является термодинамически не выгодным.

При замене в исходном диамидофосфите (22 – 29) ароматического фрагмента на циклогексил (например, диамидоэфир 30), дисмутация не наблюдалась ни в блоке, ни в растворе, ни при нагревании.



На основании анализа экспериментальных данных, можно заключить, что для фенильных производных (22) наибольшая скорость дисмутации наблюдается в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{Et}_2\text{O}$ , а наименьшая – в 1,4-диоксане. Для параарилзамещенных харилфосфитов (23 – 26) дисмутация наблюдается только в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и 1,4-диоксане. В общем случае производные  $\alpha$ -нафтола (28) дисмутируют медленнее, чем производные  $\beta$ -нафтола (29). Диамидофосфиты с алифатическими заместителями у атома азота (метил, этил) дисмутируют быстрее, чем их гетероциклические аналоги.

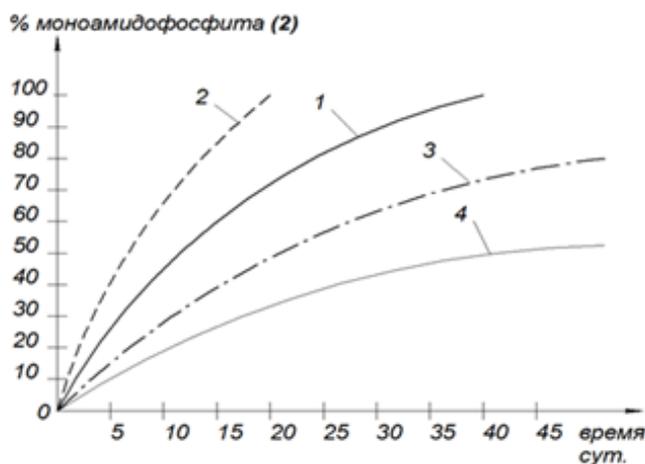


Рис. 6. Зависимость содержания диэфирамида в реакционной смеси от времени (растворитель  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1 –  $\text{PhOP}(\text{NMe}_2)_2$  (22 а); 2 –  $\text{PhOP}(\text{NEt}_2)_2$  (22 б); 3 –  $\alpha$ -NafOP( $\text{NEt}_2$ )<sub>2</sub> (28 б); 4 –  $\text{PhOP}(\text{Mf})_2$  (22 е).

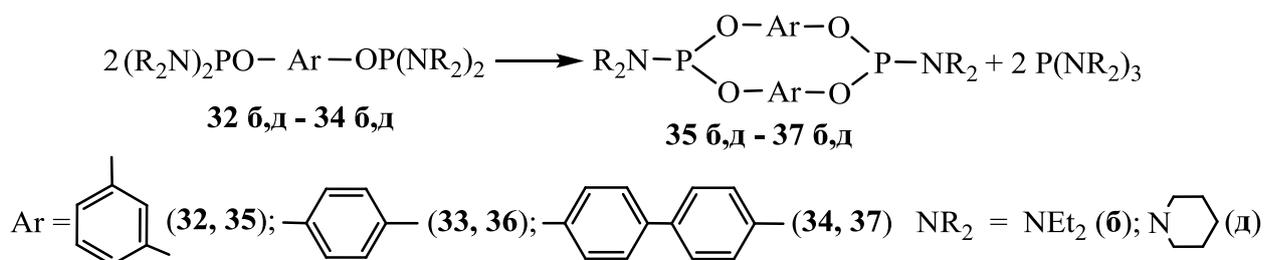
2,2-ди(*n*-гидроксифенил)пропан (ДИАН).

Растворитель, как и в случае простейших диамидоэфиров фосфористой кислоты, оказывает приоритетное влияние на время дисмутации. Наименьшее время перехода бисамидофосфита (32– 34) в циклоамидофосфит (35– 37) наблюдалось в метиленхлориде, а наибольшее – в 1,4-диоксане.

На рис. 6 приведено содержание нескольких образующихся моноамидоэфиров фосфористой кислоты в растворе метиленхлорида в зависимости от времени.

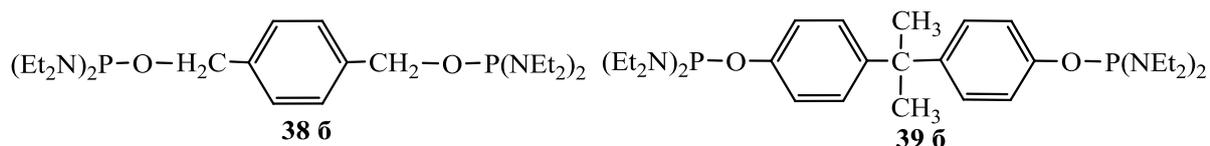
#### 1.1.4.2. Дисмутация фосфорилированных бисфенолов

После изучения простейших диамидофосфитов, исследование было продолжено на системах, где в качестве ароматической компоненты выступали резорцин (31), гидрохинон, 4,4'-дигидроксибифенил, [4-(гидроксиметил)фенил]метанол и



Наименьшее время перехода бисамидофосфитов (**32 – 34**) в циклофосфиты (**35 – 37**) наблюдалось в метиленхлориде, а наибольшее – в 1,4-диоксане. Не зависимо от заместителя у атома фосфора ароматические радикалы по уменьшению времени, затраченного на дисмутации их бисфосфорилированных производных, можно расположить в ряд: бифенил > резорцин > гидрохинон.

На дисмутацию диамидоарилфосфитов значительное влияние оказывает эффект *p*- $\pi$ -сопряжения, приводящий к образованию единой сопряженной системы и играющий важную роль в стэкинг-взаимодействии, которое приводит к первичному сближению молекул в растворе. Так, бисфосфорилированные [4-(гидроксиметил)фенил]метанол (**38 б**) и 2,2-ди(*n*-гидроксифенил)пропан (**39 б**), имеющие разрыв сопряжения, дисмутации не подвергались.



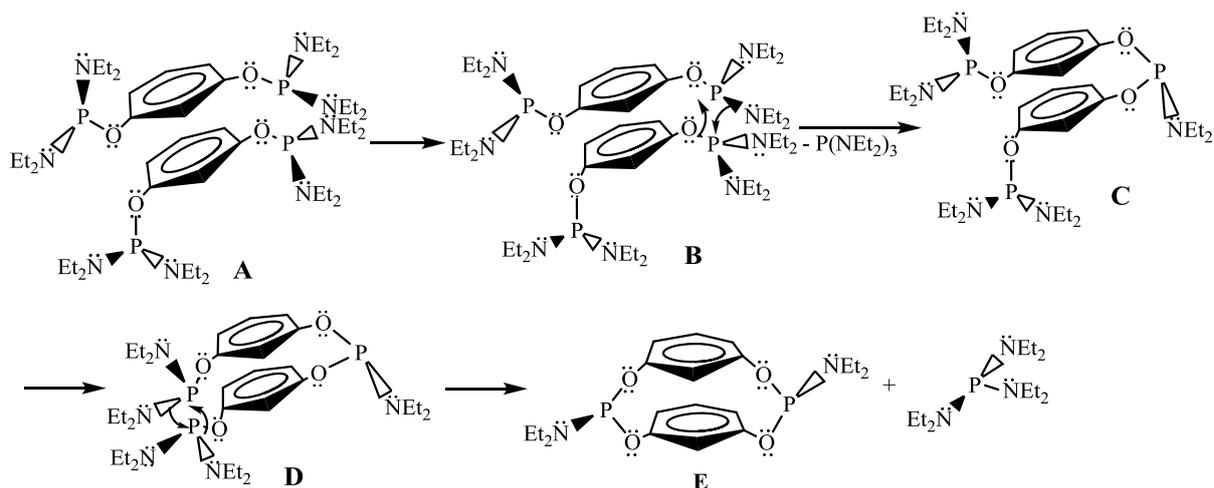
### 1.1.4.3. Дисмутация бисфосфорилированных дигидроксиафталинов

Рассмотрев процесс дисмутации для простейших диаминомоноэфиров и бисфосфорилированных двухатомных фенолов, была изучена дисмутацию бисфосфорилированных ДГН, протекавшая по описанной выше схеме.

Все физико-химические характеристики циклобисамидофосфитов (**10 – 13**) полностью совпадали с таковыми для образцов, полученных по методам молекулярной сборки и прямого синтеза.

Наименьшее время дисмутации отмечено для производных 2,7-ДГН, а наибольшее – 1,5-ДГН не зависимо от строения фосфорного узла. Основываясь на экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что производные нафталинов, содержащих  $\beta$ -гидроксогруппы вступают в реакции фосфорилирования и дисмутации намного легче, чем производные нафталинов с  $\alpha$ -гидроксогруппами. С наибольшей скоростью дисмутация осуществляется в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub>CN, с наименьшей – в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и Et<sub>2</sub>O.

Исходя из полученных результатов, можно предположить многоступенчатость описанного процесса, т.е. последовательную перегруппировку двух фосфорных центров.

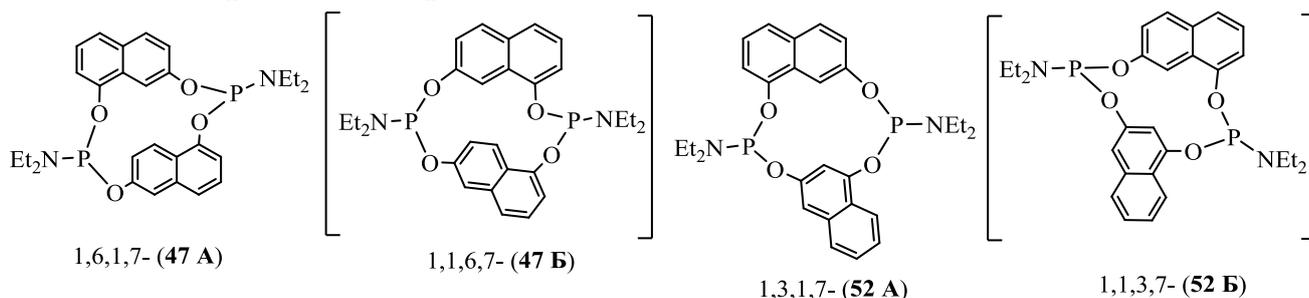


Находясь в растворе, две молекулы бисфосфорилированного фенола или нафтола под действием сил притяжения, сближались ароматическими фрагментами, и некоторое время удерживались за счет стэкинг-взаимодействия, образуя молекулярный ассоциат (**A**). Влияние согласованной ориентации, наличие единой сопряженной системы и сольватирующее влияние растворителя также должно было оказывать влияние на сближение взаимодействующих молекул. Далее протекала дисмутация одного из фосфорных фрагментов (**B**). При этом в раствор переходила первая молекула триамидофосфита **5**. В образующемся диариамидофосфите (**C**), из-за образования новых связей и изменения валентных углов, стэкинг-взаимодействие ослабевает. Затем в растворе происходит сближение оставшихся фосфоамидных функций (**D**) и процесс завершался образованием циклической системы (**E**) и второй молекулы триамидофосфита **5**. Как видно из схемы, в определенный момент времени возможно существование системы с одним моноамидным и двумя диамидными фосфорными узлами (**C**). 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 обнаружено не было. Методом ЯМР  $^1\text{H}$  четко доказано строение сульфуризованных начальных (**A**) и конечных (**E**) соединений, выделенных из реакционной массы. Из этого можно сделать вывод, что скорость дисмутации такого ациклического продукта (**C**) намного превышает скорость дисмутации самой бисфосфорилированной системы (**A**). Таким образом, лимитирующей стадией процесса является дисмутация исходного бисамидофосфита. Между тем, исходя из полученных экспериментальных данных, можно предположить и синхронный механизм циклизации двух молекул бисамидофосфита (**A**). При таком подходе становится понятным отсутствие в реакционной среде промежуточного ациклического продукта (**C**).



В качестве растворителя был выбран ацетонитрил, так как конечные продукты в нем не растворимы. Для синтеза рассматриваемых систем использовали метод молекулярной сборки. В рассматриваемом случае ключевое значение имеет время полного бисфосфорилирования нафтодиолов (**1 – 4, 43, 44**). Необходимость учета временного режима связана с участием бисфосфорилированных ДГН в дисмутации с образованием «однородных» циклических систем, которые могут загрязнять целевые продукты. В связи с вышесказанным, из двух ДГН, образующих «неоднородную» структуру, бисфосфорилированию подвергался тот, которому на данный процесс требовалось большее время, т.е. 1,6- (**3**), 1,7- (**43**) или 1,5- (**44**) ДГН со временем бисфосфорилирования ГЭТА в ацетонитриле 80, 30 и 30 мин соответственно. За указанное время дисмутации бисамидофосфитов (**8 б, 45 б, 46 б**) себя не проявляла.

При циклофосфорилировании с участием 1,7- и 1,6-ДГН, а также 1,7- и 1,3-ДГН (**47, 52**) возможно образование двух структурных изомеров – с последовательным (1,6,1,7- или 1,3,1,7-изомер) и попарным (1,1,6,7- или 1,1,3,7-изомер) соединением нафтиленовых радикалов:



Как и в случае с «однородными» нафтофосфациклофанами на основе 1,6- и 1,3-ДГН, были выделены только структурные изомеры с последовательным соединением гидроксигрупп в кольце (**47 A, 52 A**). Эти выводы были сделаны на основе данных ТСХ, ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . При получении ранее «однородного» фосфоциклофана на основе 1,7-ДГН по той же методике, наблюдалось образование двух структурных изомеров (1,7,1,7- и 1,1,7,7-изомеры) с различными спектральными и физико-химическими параметрами.

Особенностью групп соединений на основе 1,7- и 1,3-ДГН (**47, 51 – 54, 58**) являлось уширение сигналов всех групп протонов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ , что затрудняло подробный анализ последних. Замена растворителя, изменение температуры регистрации спектра и увеличение рабочей чистоты спектрометра до 600 МГц не приводило к разрешению сигналов. Это было связано со структурой самих молекул, а точнее, с наличием частично заторможенных конформаций. Так, например, компьютерное моделирование показало, что нафтофосфациклофан (**53**) 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 (**47, 51 – 54, 58**) соответствовал указанным структурам.

В случае нафтофосфациклофанов (**48**, **49**) 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.

Для нафтофосфациклофана (**50**) в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  наблюдалось смещение сигналов от всех протонов фрагмента 1,6-ДГН в область сильных полей ( $\Delta\delta_{\text{H}} \approx 0.1$  м.д.), тогда как сигналы протонов от фрагмента 2,7-ДГН смещений не претерпевали. В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  (при  $t = 22$  °С) производного (**50**) наблюдался уширенный синглетный сигнал с  $\delta_{\text{P}} = 140.9$  м.д., который при нагревании (90 °С, 1,4-диоксан) превращался в узкий синглет.

Для производного (**55**) в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  у фрагмента 1,5-ДГН наблюдалось слабopольное смещение сигналов ароматической части. Максимальное смещение имели протоны третьего положения  $\text{H}_{\text{B}}$  ( $\Delta\delta = 0.42$  м.д.), минимальное – четвертого  $\text{H}_{\text{C}}$  ( $\Delta\delta = 0.04$  м.д.). Сигналы протонов фрагмента 2,6-ДГН оставались практически неизменными. Кроме этого, температура плавления нафтофосфациклофана (**55**) была гораздо ниже, чем у его «однородных» аналогов и составляла 72–73 °С.

Для производного (**56**) 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 (рис. 7, *a*). Тем не менее, данное производное являлось маслообразным продуктом, тогда как  $T_{\text{пл}}$  его «однородных» изомеров была практически равна и составляла порядка 114 °С.

В нафтофосфациклофане (**57**), в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  имел место сильнополюсный сдвиг ( $\Delta\delta = 0.21$  м.д.) протонов  $\text{H}_{\text{A}}$  ( $\text{H}^4$  и  $\text{H}^8$ ) фрагмента 2,7-ДГН по сравнению с «однородным» аналогом (**11**). Для сигналов АВХ-системы 2,6-ДГН смещения не наблюдалось. Компьютерное моделирование показало, что в нафтофосфациклофане (**57**) нафталиновые кольца заслонены более, нежели в «однородной» структуре на основе 2,7-ДГН (рис. 2, *б* и 7, *б* соответственно). Следовательно, указанные выше протоны фрагмента 2,7-ДГН имели сильное влияние второго ароматического кольца, что приводило к их смещению сигналов в область сильных полей.



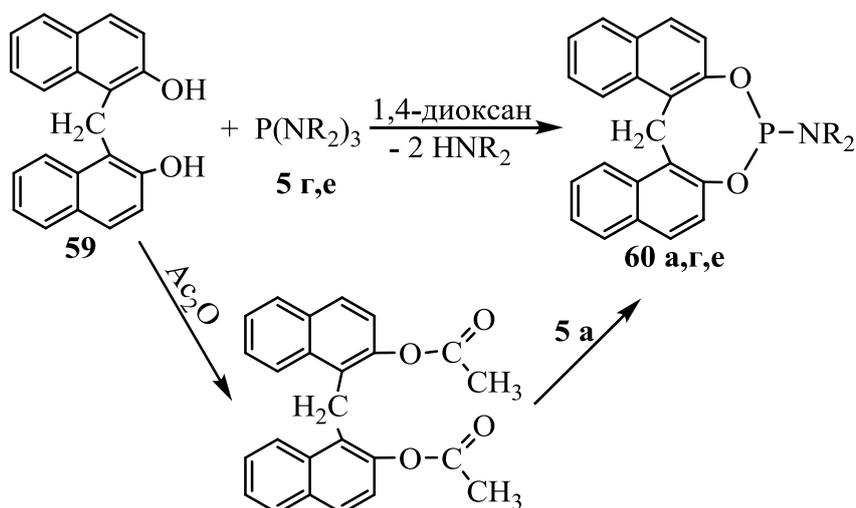
Рис. 7. Пространственное строение молекул нафтофосфациклофанов (**56**) (*a*) и (**57**) (*б*) по результатам компьютерного моделирования

«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.

## 2. Нафтофосфациклофаны на основе замещенных гидроксинафталинов и родственных им систем

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

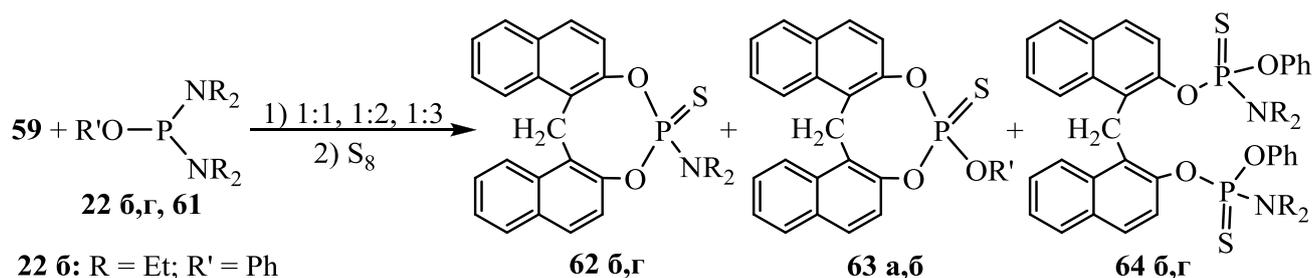
Перед непосредственным использованием 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтилметана (биснафтола) (**59**) в качестве строительного блока для синтеза «неоднородных» нафтофосфациклофанов и анализа литературных данных, было изучено его фосфорилирование производными трехвалентного фосфора. С целью получения бисфосфорилированной реакционноспособной системы были применены три стратегии фосфорилирования: 1) с использованием триамидофосфитов (**5 г,е**), имеющих низкую скорость фосфорилирования;



2) применение диацилированных производных биснафтола (**59**); 3) использование диамидофосфитов с последующей перэтерификацией продуктов.

Первые две стратегии однозначно приводили к производным (**60**) не зависимо от условий реакции.

Для осуществления третьей стратегии, на первом этапе были использованы бутиловый и фениловый эфиры тетраэтилдиамида фосфористой кислоты (**26 б, 61**), а также фениловый эфир тетрабутилдиамида фосфористой кислоты (**26 г**). Согласно результатам по самопроизвольной циклизации (**40–42**), образующиеся в результате реакции диэфироамиды на основе биснафтола (**59**) могут в дальнейшем вступать в перэтерификацию с образованием циклической структуры.



**22 б:** R = Et; R' = Ph  
**22 г:** R = n-Bu; R' = Ph  
**61:** R = Et; R' = n-Bu

R = Et (**62 б, 64 б**); Bu (**62 г, 64 г**); R' = Bu (**63 а**); Ph (**63 б**)

Фосфорилирование проводили в ацетонитриле и 1,4-диоксане при соотношении биснафтол (**59**) : диамидоэфир (**26 б,г, 61**) 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3. В случае использования тетраэтилдиамидобутилфосфита (**61**) независимо от соотношения реагентов в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  через сутки фиксировали синглетный сигнал с  $\delta_{\text{р}} = 147.6$  м.д., отвечающий 1,3,2-диоксафосфацину с эфирным заместителем у атома фосфора. Отмечено, что фосфацинов типа (**60**), а также бисфосфорилированных систем типа (**64**) 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.

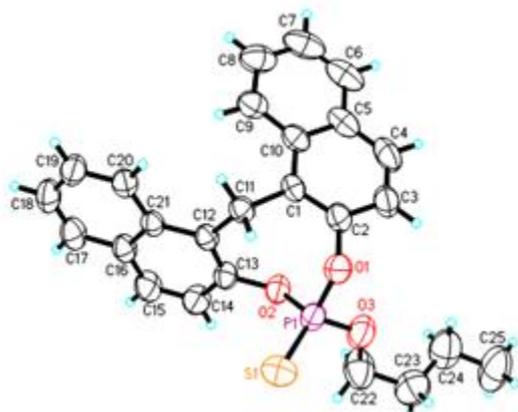


Рис. 8. Молекулярная структура (**63 а**)

фосфитом (**25 б**) и последующей сульфуризации были выделены 1,3,2-диоксафосфоцины как типа (**62**), так и (**63**), а также бисфосфорилированные производные (**64**). Медленнее всего фосфорилирование протекало в случае производного (**61**), при этом превалирующим являлся бисфосфорилированный продукт (**64 г**).

Установив, что при использовании тетраэтилдиамидофенилфосфита (**22 б**) в ацетонитриле через 2 ч существует только необходимый для дальнейшей реакции бисфосфорилированный продукт, была предпринята попытка взаимодействия последнего с 2,7-ДГН (**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.

Наиболее удачным оказался путь получения макроциклических систем методом молекулярной сборки при обратном порядке проведения конденсации: первичном фосфорилировании ароматических диолов с последующей их циклизацией молекул биснафтола (**59**). В качестве второго структурного блока были выбраны резорцин (**65**), а также 2,7- (**2**); 1,3- (**4**) и 1,7- (**43**) ДГН. В качестве фосфорилирующего реагента был выбран ГЭТА; первый этап синтеза проводили в ацетонитриле, так как реакция бисфосфорилирования в нем протекает достаточно быстро,

Скорость реакции увеличивалась при переходе от диоксана к ацетонитрилу, что являлось закономерным для такого рода процессов. Структура образующегося продукта была доказана на уровне тионфосфата (**63 а**) методом РСА (рис. 8).

Также независимо от соотношения реагентов при фосфорилировании биснафтола (**59**) тетраэтилдиамидофенил-



В качестве аминной компоненты были использованы вторичные моно- и диаминны алифатического (дибутиламин,  $N,N'$ -диметил- и  $N,N'$ -дибензилэтилендиамин,  $N,N'$ -диэтил-1,3-пропилендиамин) и гетероциклического (пиперидин, морфолин, пиперазин) рядов. В дальнейшем полученные производные применили в синтезе фосфорсодержащих макроциклических структур типа нафтофосфациклофанов, содержащих несколько функционализированных центров.

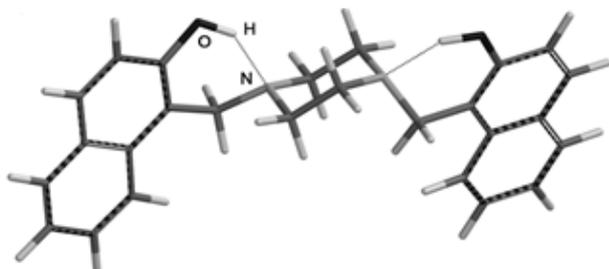
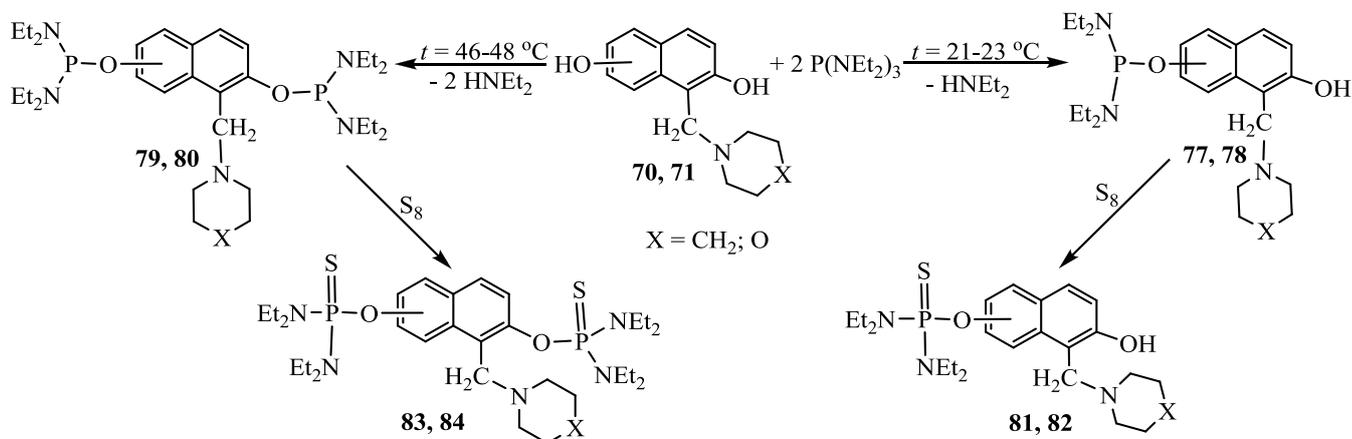


Рис. 9. Строение молекулы  $N,N'$ -бис(1-метилден-2-гидроксиафтил)-пиперазина по данным компьютерного моделирования

По данным спектроскопии ИК и ЯМР  $^1\text{H}$ , а также исходя из данных компьютерного моделирования (рис. 9), практически во всех моноаминометилированных системах (**70**, **71**, **75**, **76**) имелись сильные внутримолекулярные водородные связи  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ . Так, при регистрации спектров ЯМР  $^1\text{H}$  моноаминометилированных производных (**70**, **71**), содержащих в своем составе остатки гетероциклических аминов, имело место влияние данной водородной связи: при  $t = 22\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдалось уширение сигналов протонов пиперидинового, морфолинового или пиперазинового циклов соответственно, однако при нагревании образца до  $t = 80\text{ }^\circ\text{C}$  ( $d\text{-DMSO}$ ), в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  появлялся узкий сигнал от указанных протонов, т.к. при данной температуре водородная связь разрывалась. Наличие таких особенностей было использовано для селективного фосфорилирования полученных систем: в зависимости от температурного режима возможно получение из аминометилированных производных (**70**, **71**) как монофосфорилированных (**77**, **78**) ( $t = 21\text{--}23\text{ }^\circ\text{C}$ ), так и бисфосфорилированных систем (**79**, **80**) ( $t = 46\text{--}48\text{ }^\circ\text{C}$ ):

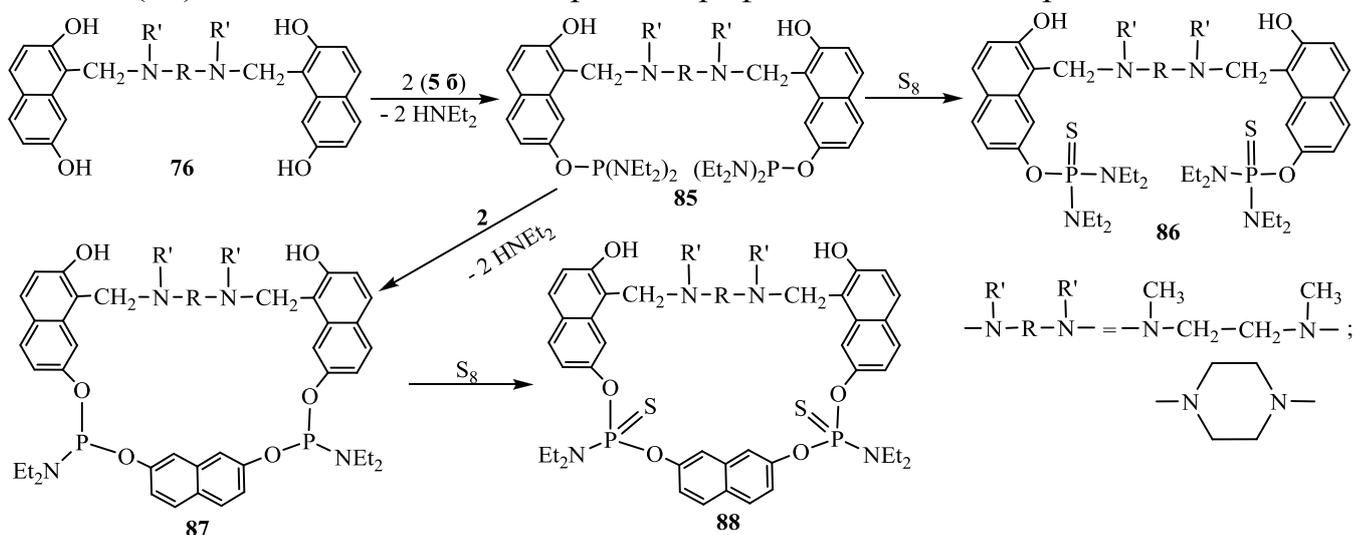


Синтезы проводили в ацетонитриле и 1,4-диокане. Строение синтезированных фосфорсодержащих производных было доказано на уровне тионфосфатов (**81** – **84**) методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ , MALDI-TOF и данными элементного анализа.

Однако синтезировать нафтофосфациклофаны на основе моноаминометилованных ДГН (**77**, **78**) не удалось. Вероятнее всего в данном случае превалирующим фактором являлся стерический, что не давало возможности молекулам образовать макроциклическую структуру. Также не удалось осуществить и фосфорилирование бисаминометилованных систем (**72** – **74**) ввиду их крайне низкой растворимости.

Селективное фосфорилирование аминометилованных производных 2,7-ДГН (**76**), где в качестве аминной компоненты выступали вторичные диаминны, протекало за счет наличие в исходной молекуле четырех ОН-групп, попарно различающихся активностью.

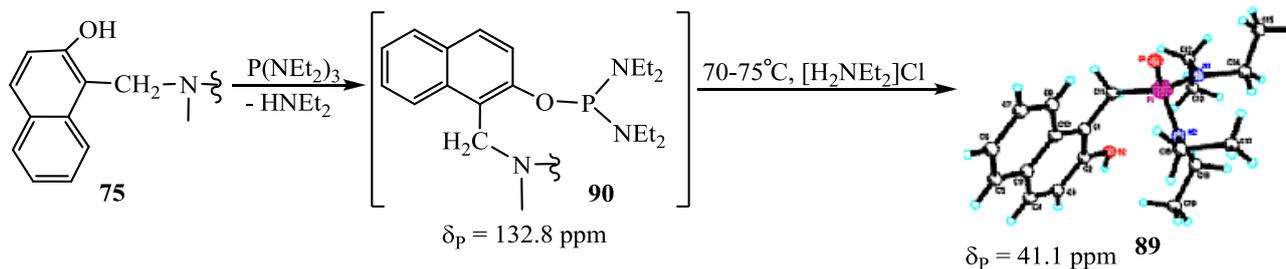
Получив данные об особенностях фосфорилирования моноаминометилованных производных 2,6- и 2,7-ДГН (**70**, **71**), аналогичную реакцию для производных (**76**) проводили при комнатной температуре, т.к. в этом случае не происходило разрыва водородных связей О–Н–N и фосфорилирование протекало только по ОН-группам седьмых положений нафталиновых фрагментов. Строение промежуточных продуктов (**85**) было доказано на уровне тионфосфатов (**86**). Добавление к бисфосфорилированным производным (**85**) 2,7-ДГН (**2**) приводило к образованию нафтокраунофанов (**87**), которые выделялись на уровне тионпроизводных (**88**) методом колоночной хроматографии с выходами порядка 15%.



Как было сказано выше, нагревание разрушало водородные связи у моноаминометилованных производных, что позволяло проводить фосфорилирование даже связанных ОН-групп, однако увеличение температуры до 70 °С приводило к неожиданным результатам: продуктом реакции, не зависимо от строения исходных аминометилованных производных (**75**), являлся диаминофосфонат (**89**).

Основываясь на данных спектроскопии ЯМР <sup>31</sup>P был сделан вывод, что первичное фосфорилирование осуществляется все-таки по ОН-группе, так как в реакционной смеси вначале имеет место сигнал с δ<sub>p</sub> = 132.8 м.д., соответствующий

промежуточному диамидофосфиту (**90**). Через 2 ч от начала фосфорилирования в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  фиксировали только синглетный сигнал с  $\delta_{\text{P}} = 41.1$  м.д., соответствующий фосфонату (**89**).



Последний был выделен методом колоночной хроматографии с выходами 69 – 75% (в зависимости от исходного соединения **75**). В его 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 усилением водородной связи при влиянии сольватационного эффекта растворителя. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  производного (**89**) в области слабых полей наблюдали синглетный сигнал с  $\delta_{\text{H}} = 11$  м.д., соответствующий ОН-группе, связанной внутримолекулярной водородной связью.

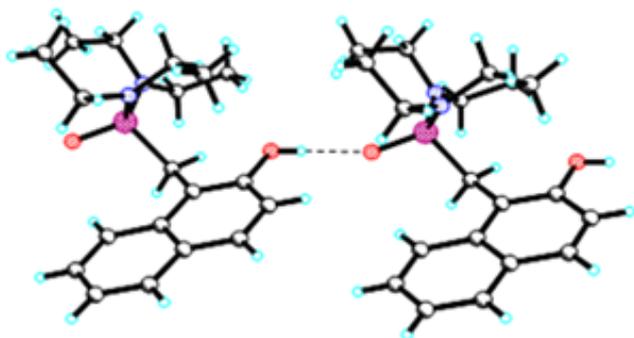


Рис. 10. Образование межмолекулярных водородных связей в молекуле диамидофосфоната (**89**) (данные РСА)

Однако при регистрации ИК спектров кристаллов диамидофосфоната (**89**) имелись широкие полосы средней интенсивности в области  $3400\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$ , что говорило уже о наличии межмолекулярных водородных связей. Выводы, полученные из ИК-спектров, были подтверждены данными РСА, согласно которым молекулы в кристалле были попарно соединены водородной связью  $=\text{O}\text{--}\text{H}\text{--}\text{O}$  (рис. 10).

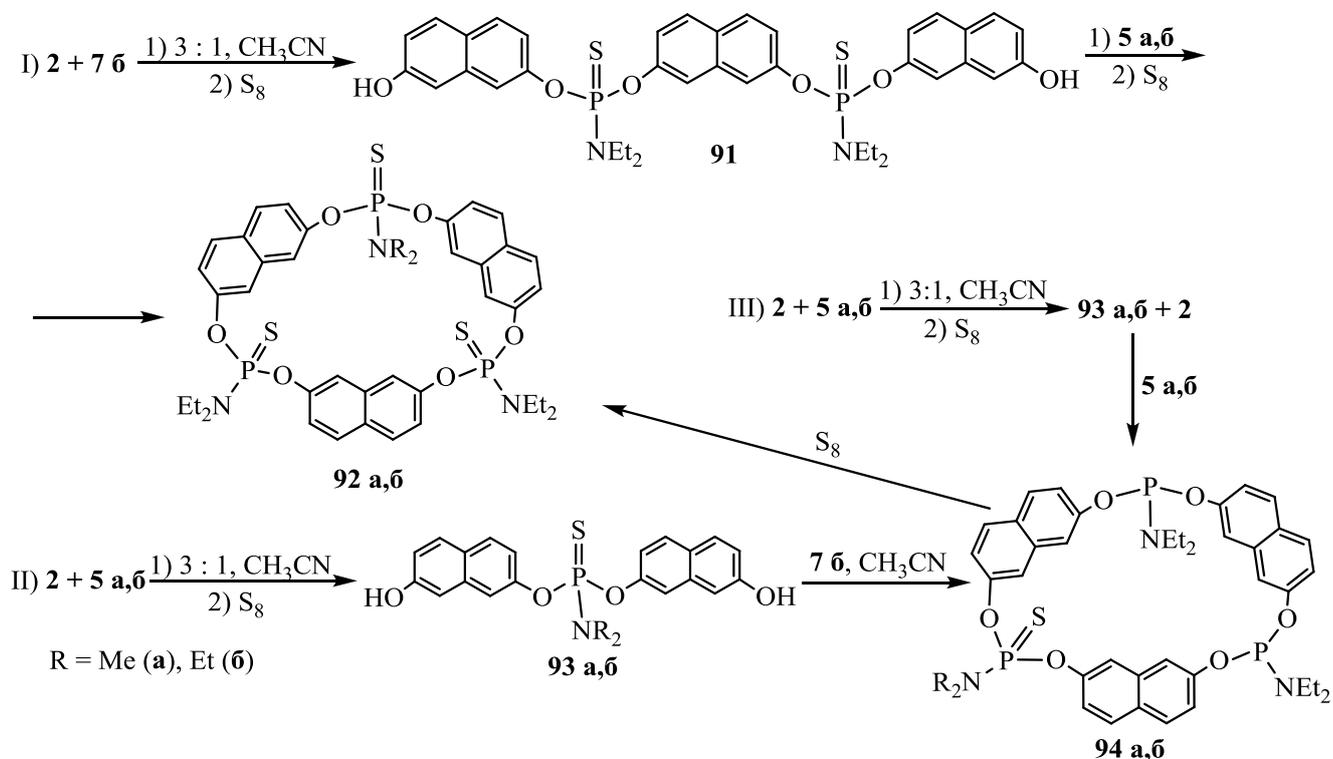
### 3. Синтез трис- и тетраядерных нафтофосфакраунофанов

#### 3.1. Молекулярная сборка триснафтофосфакраунофанов

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

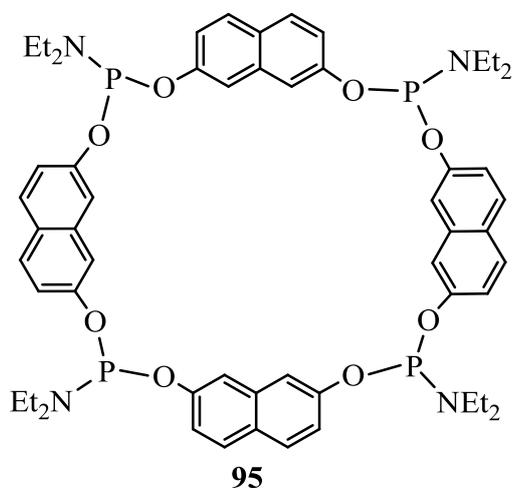
Для синтеза рассматриваемых систем было использовано три стратегии молекулярной сборки: I) синтез линейного олигомера (**91**), содержащего два фос-

форных центра и три фрагмента 2,7-ДГН, с последующей его циклизацией до краунофанов (**92a,b**) триамидофосфитом (**5 a,b**); II) синтез диамидонафтилтионфосфата (**93a,b**) с дальнейшей циклизацией бисфосфорилированным 2,7-ДГН до краунофанов (**94a,b**); III) синтез «one port».



Полученные макроциклы (**92a,b**) были выделены методом колоночной хроматографии с выходами 42 – 50 % (в зависимости от стратегии синтеза) и после высушивания представляли собой порошкообразные соединения. Все физико-химические характеристики краунофанов (**92a,b**), полученных по трем методам, полностью совпадали.

### 3.2. Молекулярная сборка тетранафтофосфакраунофанов



Для синтеза нафтокраунофанов, содержащих по четыре остатка 2,7-дигидрокси-нафталина (**2**) и фосфорсодержащих кислот, был использован принцип «one port» с трехкратным избытком нафтодиола (**2**), который фосфорилировался бисфосфорилированным производным (**7 б**). При таком подходе 2 моль нафтодиола участвовали в образовании линейного олигомера, а оставшийся 1 моль – в последующей циклизации. Макроцикл (**95**) был выделен с выходом 85% и охарактеризован физико-химическими методами. Были рассмотрены его окислительные реакции и комплексообразование с  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ .



Также проведены компьютерные расчеты по оптимизации геометрии молекул, проведен сравнительный анализ «однородных» и «неоднородных» фосфитов, тионфосфатов и фосфатов. Было показано, что изменение конфигурации фосфорного центра, а также природа амидного заместителя у атома фосфора, не оказывает существенного влияния на общую конформацию молекулы нафтофосфациклофана (рис. 11).

УФ-спектры нафтофосфациклофанов (**116 а** – **119 а**), зарегистрированные в хлороформенных растворах с  $C = 10^{-4}$  М, показали наличие гипсохромного сдвига полосы, по сравнению с соответствующими циклоамидофосфитами (**10 а** – **13 а**), в области 320 – 340 нм ( $\Delta\lambda = 6 - 8$  нм) (рис. 12).

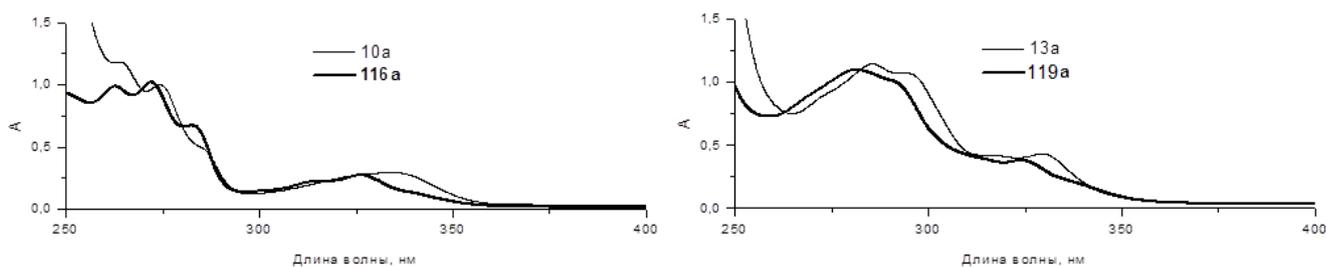


Рис. 12. Спектры поглощения нафтофосфациклофанов **10 а** и **116 а** (а); нафтофосфациклофанов **13 а** и **119 а** (б) в  $\text{CHCl}_3$

## 4.2. Комплексообразование

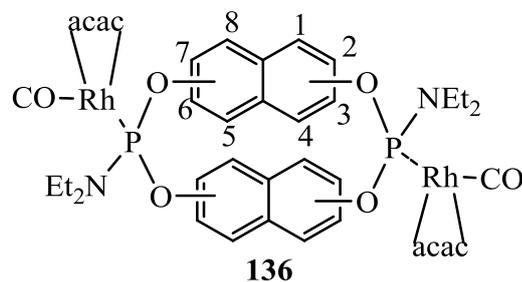
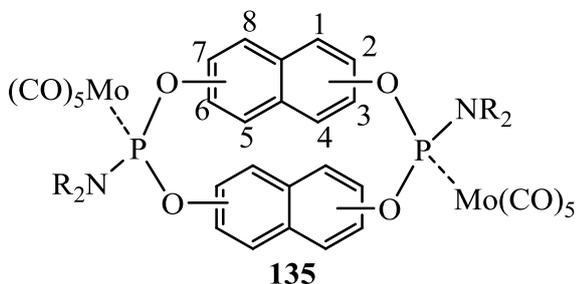
Соединения, содержащие трехвалентный атом фосфора, являются хорошими лигандами в реакциях комплексообразования с переходными металлами. Такие системы являются катализаторами гидрирования, гидроформилирования и многих других реакций. В связи с вышесказанным были проведены реакции с производными таких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

Молибденовые комплексы были получены при взаимодействии «однородных» и «неоднородных» нафтофосфациклофанов (**10 а,б**, **11 б**, **12 а,б**, **13 б**, **47**, **49**,

**54**, **57**) с избытком  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  в 1,4-диоксане при температуре 90 °С в запаянной ампуле в атмосфере азота в течение 10–18 ч. Выделенные с выходами ~70 – 80%, биядерные комплексы (**135**) представляли собой светло-серые или светло-коричневые порошкообразные вещества, неустойчивые при хранении и на свету.

В их спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  имел место уширенный синглетный сигнал с  $\delta_{\text{P}} \approx 163$  м.д., характерный для комплексов  $\text{Mo}(0)$ .

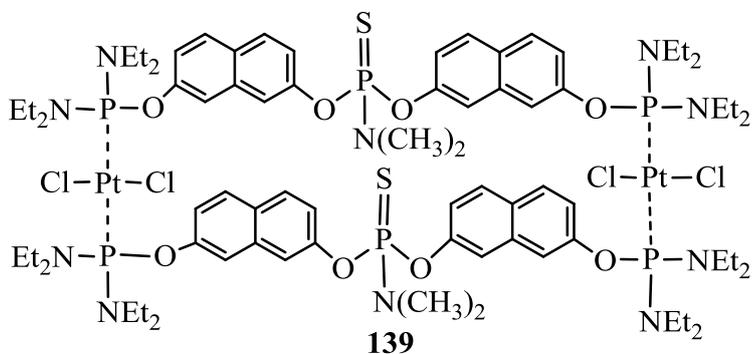
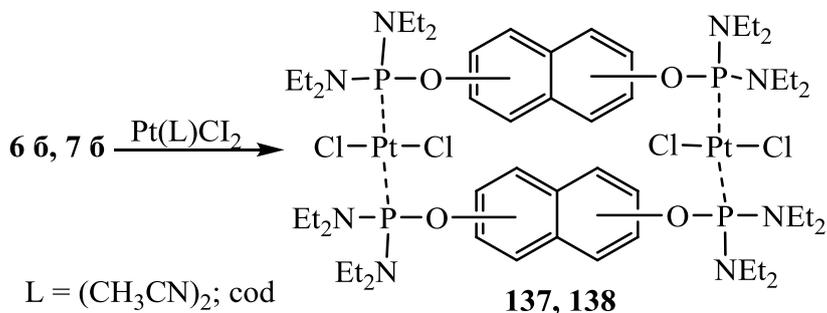
Реакции нафтофосфациклофанов (**10 б**, **11 б**, **12 б**, **49**, **57**) с  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  протекали при комнатной температуре в растворе метиленхлорида



за 1–6 ч. Комплексы (**136**), выделенные с выходами ~60–70%, представляли собой желтые или светло-коричневые порошкообразные вещества с температурами разложения в интервалах 175 – 220 °С, не устойчивые в растворах. В их спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  имели место дублетные сигналы с  $\delta_{\text{P}} \approx 134$  м.д. и КССВ P–Rh 260 Гц, характерные для плоскоквадратных комплексов Rh(I).

Также на основе бисамидофосфитов (**6 б**, **7 б**) были синтезированы металлофановые системы (**137**, **138**) с атомами платины(II) в мостиках. В качестве исходных соединений были использованы  $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ .

Реакции проходили в метиленхлориде при комнатной температуре за 4 ч. Продуктами реакции с  $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$  являлись *транс*-комплексы (**137**), тогда как в случае  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$  происходило образование *цис*-изомеров (**138**), о чем свидетельствовали значения КССВ P–Pt в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$ : 3440 и 5750 Гц соответственно. В пользу образования металлофановой структуры говорит тот факт, что бисфосфорилированные ДГН являются жесткими системами, как показал РСА, и не могут образовывать комплексы хелатного типа.



Полученные результаты были использованы для получения металлофана (**139**) на основе тионфосфата (**93 а**) и  $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ .

Строение и индивидуальность всех комплексных соединений (**143 – 147**) были подтверждены физико-химическими методами:

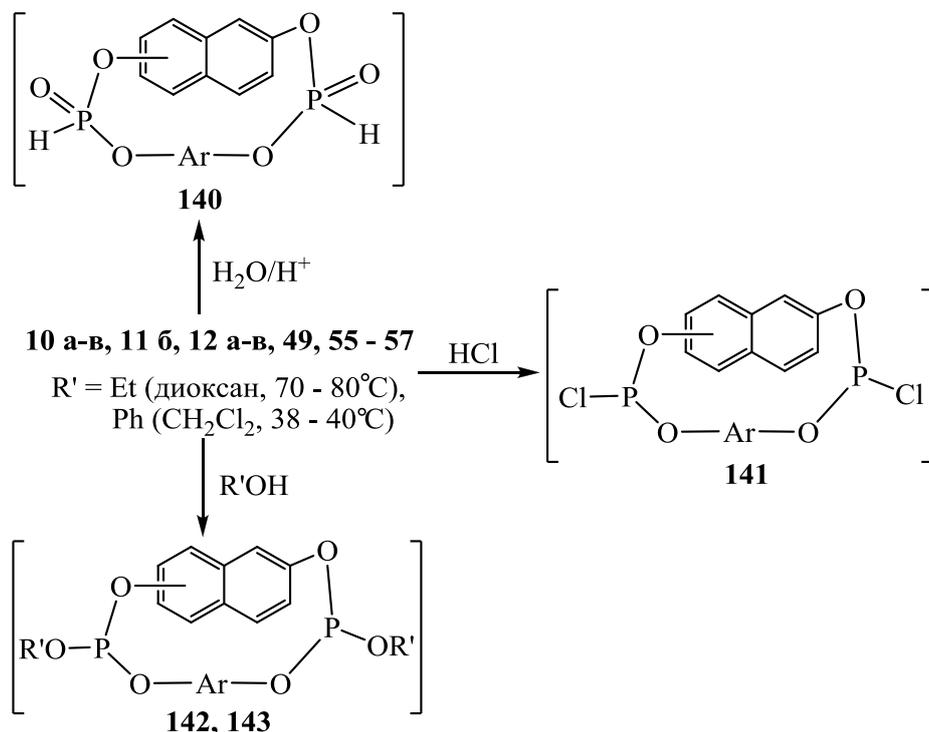
данными спектроскопии ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ , элементного анализа и определением молекулярной массы.

### 4.3. Другие реакции

С целью изучения свойства P–N связи в нафтофосфацicloфанах были проведены реакции гидролиза, алкоголиза, фенолиза и гидрохлорирования. В качестве объектов исследования были использованы как «однородные» (**10 – 12**), так и «неоднородные» (**49, 55 – 57**) системы.

Исследуемые нафтофосфацicloфаны продемонстрировали большую устойчивость к гидролизу. Последний протекал в достаточно жестких условиях (кислотная среда, 70 – 80 °С, 1 сут). Полученные гидрофосфорильные соединения (**140**) так и не были выделены в индивидуальном виде, однако фиксировались в реакционных смесях ( $\delta_{\text{P}} \approx 1 – 3$  м.д. и КССВ P–H 580 – 610 Гц).

К аналогичным результатам приводило и гидрохлорирование: хлорангидриды (**141**) являлись не устойчивыми системами и гидролизовались при попытках выделения, однако фиксировались в реакционной смеси ( $\delta_p \approx 160$  м.д.)



Алкололиз и фенолиз приводили к образованию малоустойчивых триэфиров (**142**, **143**), распадающихся уже на стадии образования. Таким образом была экспериментально показана большая устойчивость P-N-связи в нафтофосфациклофанах и дестабилизация циклической структуры при ее химической модификации.

## ВЫВОДЫ

1. Разработано новое направление в синтезе фосфомакроциклов; реализованы подходы к синтезу нафтофосфациклофанов – нового класса полостных систем, содержащего в своем составе амидофосфитные, -фосфатные и -тиофосфатные фрагменты. Применяя три принципиальных подхода (молекулярная сборка, прямой синтез и дисмутации бисамидофосфитов) синтезированы представители семейств «однородных» и «неоднородных» нафтофосфациклофанов. Используя различные 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-дигидрокси-нафталинов методами молекулярной сборки и прямого 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 син-

тезированных 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 создания «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 аминометильные линкеры, нафталиновые фрагменты и остатки амидов фосфорсодержащих кислот; показана их высокая конформационная лабильность.
9. Впервые фосфорилированием аминометилированных гидроксинафталинов триамидофосфитом синтезирована система, имеющая в своей структуре P–C-связь и свободную OH-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 P(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 дигидроксинафталинов и комплексов  $Pt(CH_3CN)_2Cl_2$  и  $Pt(cod)Cl_2$ .
14. Рассмотрены возможные реакции по P–N-связи для «однородных» и «неоднородных» систем, а также реакции по ароматическому фрагменту макроциклов; показана высокая устойчивость нафтофосфациклофанов в рассмотренных процессах.

**Результаты работы изложены в следующих публикациях:**

***Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК РФ:***

***Обзорные статьи:***

1. Современный этап развития химии фосфорсодержащих производных антрацена / П.В. Слитиков [и др.] // Журнал общей химии. 2010. Т. 80, Вып. 1. С. 73 – 104 (2,61 п.л. / 0,78 п.л.).
2. Нифантьев Э.Е, Слитиков П.В., Расадкина Е.Н. Синтез ариленфосфамacroциклов с использованием соединений трех- и пятивалентного фосфора // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 4. С. 362 – 374 (1,50 п.л. / 0,65 п.л.).

***Исследовательские статьи:***

3. 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 (0,48 п.л.).
4. Слитиков П.В., Расадкина Е.Н. Фосфорилирование аминометилированных производных 2,7-дигидроксинафталина // Журнал общей химии. 2016. Т. 86, Вып. 3. С. 401–407 (0,67 п.л. / 0,47 п.л.).
5. 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 (0,92 п.л. / 0,64 п.л.).
6. Нифантьев Э.Е, Слитиков П.В., Расадкина Е.Н. Бисаминометилированные дигидроксинафталины // Доклады АН. 2015. Т. 463, № 2. С. 172 – 174 (0,27 п.л. / 0,14 п.л.).
7. Нифантьев Э.Е, Слитиков П.В., Расадкина Е.Н. Аминометилированные производные 2,7-дигидроксинафталина // Доклады АН. 2014. Т. 457, № 2. С. 182 – 184 (0,27 п.л. / 0,14 п.л.).
8. Изучение фосфорилирования ароматических диолов полными амидами фосфористой кислоты со стерически нагруженными заместителями / П.В. Слитиков [и др.] // Журнал общей химии. 2014. Т. 84. Вып. 3. С. 447 – 452 (0,68 п.л. / 0,2 п.л.).
9. Слитиков П.В. Структурные особенности нафтофосфациклофанов на основе дигидроксинафталинов // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2014. № 1 (52). С. 94 – 105 (0,65 п.л.).

10. Циклические бисамидофосфиты на основе 1,6-дигидроксинафталина / П.В. Слитиков [и др.] // Известия АН. Сер. хим. 2013. № 9. С. 2023 – 2031 (0,92 п.л. / 0,32 п.л.).
11. 2,6-Дигидроксинафталин в синтезе нафтофосфацicloфанов / П.В. Слитиков [и др.] // Макрогетероциклы. 2013. Т. 6, № 2. С. 170 – 179 (1,23 п.л. / 0,43 п.л.).
12. Nifantsev E.E., Rasadkina E.N., Slitikov P.V. Phosphorylation of Acylated Trihydroxybenzene Derivatives by Phosphorous Triamides // Phosphorus, Sulfur, and Silicon. 2011. V. 186, № 9. P. 1981 – 1987 (0,42 п.л. / 0,17 п.л.).
13. Синтез и свойства фосфомакроциклических систем на основе 2,7-дигидроксинафталина / П.В. Слитиков [и др.] // Макрогетероциклы. 2011. Т. 4, № 4. С. 311 – 323 (1,82 п.л. / 0,55 п.л.).
14. Фосфорилирование тригидроксибензолов производными трехвалентного фосфора / П.В. Слитиков [и др.] // Журнал общей химии. 2011. Т. 81, Вып. 6. С. 887 – 897 (0,98 п.л. / 0,25 п.л.).
15. Фосфомакроциклические системы на основе 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтилметана / П.В. Слитиков [и др.] // Журнал общей химии. 2010. Т. 80, Вып. 5. С. 750 – 756 (0,73 п.л. / 0,20 п.л.).
16. Слитиков П.В., Гуров А.А., Бадаев Ф.З. Синтез и свойства фосфорсодержащих тетраолов // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2009. № 4. С. 119 – 124 (0,27 п.л. / 0,16 п.л.).
17. Изучение фосфорилирования 1,4-бис(гидроксиметил)бензола производными трехвалентного фосфора / П.В. Слитиков [и др.] // Журнал общей химии. 2007. Т. 77, Вып. 6. С. 938 – 944 (0,60 п.л. / 0,18 п.л.).
18. Фосфорилированные дигидроксинафталины и –антрацены в синтезе платиносодержащих металлофанов / П.В. Слитиков [и др.] // Координационная химия. 2007. Т. 37, №4. С. 296 – 299 (0,40 п.л. / 0,12 п.л.).
19. Расадкина Е.Н., Слитиков П.В., Нифантьев Э.Е. Дисмутация диамидоариленфосфитов. Особенности и аспекты препаративного использования // Журнал общей химии. 2006. Т. 76, Вып. 2. С. 196 – 210 (1,41 п.л. / 0,71 п.л.).
20. 1,3-Дигидроксинафталин в синтезе фосфорсодержащих макрогетероциклов / П.В. Слитиков [и др.] // Журнал общей химии. 2005. Т. 75, Вып. 12. С. 2000 – 2008 (0,90 п.л. / 0,22 п.л.).
21. Dismutation of bisphosphorylated aromatic diols / P.V. Slitikov [et al.] // Phosphorus, Sulfur, and Silicon. 2005. V. 180, N 2. P. 513 – 526 (0,87 п.л. / 0,29 п.л.).
22. Особенности фосфорилирования [4-(гидроксиметил)фенил]метанола / П.В. Слитиков [и др.] // Известия АН. Сер. хим. 2005. №2. С. 440 – 442 (0,37 п.л. / 0,11 п.л.).
23. 2,6- и 1,6-Дигидроксинафталины в синтезе фосфацicloфанов / П.В. Слитиков [и др.] // Журнал общей химии. 2004. Т. 74, Вып. 7. С. 1170 – 1176 (0,51 п.л. / 0,18 п.л.).

24. Синтез и изучение «неоднородных» нафтиленфосфацicloфанов / П.В. Слитиков [и др.] // Известия АН. Сер. хим. 2004. № 2. С. 362 – 368 (0,72 п.л. / 0,29 п.л.).
25. Dismutation of diamidoarylphosphites / P.V. Slitikov [et al.] // Phosphorus, Sulfur and Silicon. 2003. V. 178, № 11. P. 2465 – 2477 (0,77 п.л. / 0,35 п.л.).
26. Макроциклические системы на основе кислот фосфора и 2,7-дигидроксинафталина / П.В. Слитиков [и др.] // Журнал общей химии. 2003. Т. 73, Вып. 8. С. 1279 – 1283 (0,43 п.л. / 0,24 п.л.).

***Прочие публикации (статьи, тезисы конференций):***

27. Слитиков П.В., Расаdкина Е.Н. Особенности фосфорилирования аминотетилированных производных 2,7-дигидроксинафталина: Тезисы доклада // IV Всерос. конф. по органической химии. М., 2015. С. 242 (0,06 п.л. / 0,04 п.л.).
28. Слитиков П.В., Гуров А.А., Расаdкина Е.Н. Фосфорсодержащие макрогетероциклы на основе аминотетилированных производных 2,7-дигидроксинафталина: Тезисы доклада // Международный конгресс по химии гетероциклических соединений «КОСТ-2015». М., 2015. С. 505 (0,06 п.л. / 0,03 п.л.).
29. Слитиков П.В., Расаdкина Е.Н. Нафтофосфацicloфаны на основе аминотетилированного 2,7-дигидроксинафталина: Тезисы доклада // IV Международная конф. «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела». Туапсе, 2015. С. 68 (0,06 п.л. / 0,04 п.л.).
30. Слитиков П.В., Расаdкина Е.Н. Фосфорилирование аминотетилированных производных 2,7-дигидроксинафталина: Тезисы доклада // Конф. «Достижения и проблемы современной химии». СПб., 2014. С. 71 (0,06 п.л. / 0,03 п.л.).
31. Слитиков П.В., Шумская Ю.А., Расаdкина Е.Н. Синтез аминотетилированных производных 2,7-дигидроксинафталина: Тезисы доклада // III Всерос. конф. с международным участием «Успехи синтеза и комплексообразования». М., 2014. Ч. 1. С. 284 (0,06 п.л. / 0,02 п.л.).
32. Слитиков П.В., Герасимов Р.Ю. Дисмутация бис(амидофосфитов) на основе дигидроксинафталинов: Тезисы доклада // VIII Всерос. конф. с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев 2014». СПб., 2014. С. 324 – 325 (0,06 п.л. / 0,04 п.л.).
33. Слитиков П.В., Герасимов Р.Ю., Кондракова Е.А. Структурные и кинетические аспекты дисмутации диамидоарилфосфитов: Тезисы доклада // VIII Всерос. конф. с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев 2014». СПб., 2014. С. 251 (0,06 п.л. / 0,02 п.л.).
34. Слитиков П.В., Расаdкина Е.Н., Нифантьев Э.Е. Особенности фосфорилирования дигидроксинафталинов триамидофосфитами со стерически нагруженными заместителями: Тезисы доклада // III Всерос. конф. по органической химии. СПб., 2013. С. 264 (0,06 п.л. / 0,02 п.л.).

35. Слитиков П.В. Получение и свойства «неоднородных» нафтофосфациклофанов на основе 1,6-дигидроксинафталина // Инженерный журнал: наука и инновации. 2012. № 11. С. 14 – 22 (0,43 п.л.).
36. Слитиков П.В., Расадкина Е.Н., Нифантьев Э.Е. Карбонильные металлокомплексы на основе «неоднородных» нафтофосфациклофанов: Тезисы доклада // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. М., 2007. Т. 2. С. 1039 (0,06 п.л. / 0,02 п.л.).
37. Химическая сборка цепочечных молекулярных конструкций на основе дироидий(II)тетраацетата: Тезисы доклада / Ю.С. Варшавский [и др.] // XXIII Международная Чугаевская конф. по координационной химии. Одесса, 2007. С. 331 – 332 (0,06 п.л. / 0,01 п.л.).
38. Фосфорсодержащие макроциклы на основе ароматических диолов: Тезисы доклада / П.В. Слитиков [и др.] // International Symposium on Advanced Science in Organic Chemistry. Судак. 2006. С. 154 (0,06 п.л. / 0,02 п.л.).
39. Фосфорилированные дигидроксинафталины и антрацены в синтезе платиносодержащих металлофанов: Тезисы доклада / П.В. Слитиков [и др.] // Международная конф. по органической химии «Органическая химия от Бутлерова и Бельштейна до современности». СПб., 2006. С. 543 (0,06 п.л. / 0,02 п.л.).
40. Олигоариленамидофосфиты – новый класс гетероциклических систем: Тезисы доклада / Э.Е. Нифантьев [и др.] // Международная конф. по химии гетероциклических соединений памяти академика А.Н. Коста. М., 2005. С. 68 (0,06 п.л. / 0,01 п.л.).
41. Nifantsev E.E., Rasadkina E.N., Slitikov P.V. Phospha-crown ethers from 2,7-dihydroxynaphthalene and phosphorus acid amides: Тезисы доклада // Molecular design and synthesis of supramolecular architectures. Kazan. 2004. P. 82 (0,06 п.л. / 0,02 п.л.).
42. Диоксинафталины в синтезе неоднородных фосфациклофанов: Тезисы доклада / П.В. Слитиков [и др.] // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Казань. 2003. Т. 2. С. 262. (0,06 п.л. / 0,02 п.л.).
43. Общие закономерности структур бисдиамидонафтилентионфосфатов: Тезисы доклада / П.В. Слитиков [и др.] // III Нац. кристаллохимическая конференция. Черноголовка. 2003. С. 203. (0,06 п.л. / 0,15 п.л.).
44. Диспропорционирование арилбисдиалкиламидофосфитов как метод синтеза циклобисариламидофосфитов: Тезисы доклада / П.В. Слитиков [и др.] // Международная конф. по химии соединений фосфора «Петербургские встречи–IV». СПб., 2002. С. 262. (0,06 п.л. / 0,02 п.л.).
45. Несимметричные дигидроксинафталины в синтезе фосфациклофанов: Тезисы доклада / П.В. Слитиков [и др.] // III Молодежная школа – конф. по органическому синтезу «Органический синтез в новом столетии». СПб., 2002. С. 56 – 57. (0,12 п.л. / 0,05 п.л.).