

Synthesis and Characterization of Phosphamacrocycles on the Basis of 2,7-Dihydroxynaphthalene

Pavel V. Slitikov,^{a@} Yuliya B. Evdokimenkova,^b Elena N. Rasadkina,^c
Larisa K. Vasyanina,^c and Eduard E. Nifantiev^c

^aBauman Moscow State Technical University, 105005 Moscow, Russian Federation

^bZelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, 119991 Moscow, Russian Federation

^cMoscow Pedagogical State University, 119021 Moscow, Russian Federation

@Corresponding author E-mail: pavlasiy@mail.ru

Phosphorus containing macrocycles on the basis of 2,7-dihydroxynaphthalene and amides of phosphorous acid were synthesized. The molecular assembly technique for the preparation of "uniform" naphthaphosphacyclophanes (containing only residues of 2,7-dihydroxynaphthalene) and "nonuniform" naphthaphosphacyclophanes (containing different naphthylene residues with hydroxy groups located in different aromatic rings) is proposed. Their properties were studied and the computer MM2 optimizations of molecular geometry were carried out. A method for the preparation of phosphorus containing macrocycles with three or four regularly exchanging 2,7-dihydroxynaphthylene and phosphorous acid residues was proposed. Their oxidation and sulfur addition were also studied. Individual character and structure of all synthesized systems were proved unambiguously by TLC, ³¹P, ¹³C and ¹H NMR spectroscopy, elemental analysis and MALDI-TOF mass-spectrometry.

Keywords: 2,7-Dihydroxynaphthalene, triamidophosphites, molecular assembly, macroheterocycles, naphthaphosphacyclophanes, phosphocrown ethers.

Синтез и свойства фосфомакроциклических систем на основе 2,7-дигидроксинафталина

П. В. Слитиков,^{a@} Ю. Б. Евдокименкова,^b Е. Н. Расадкина,^c Л. К. Васянина,^c
Э. Е. Нифантьев^c

^aМосковский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, 105055 Москва, Россия

^bИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991 Москва, Россия

^cМосковский педагогический государственный университет, 119021 Москва, Россия

E-mail: pavlasiy@mail.ru

В настоящей работе изучено фосфорилирование 2,7-дигидроксинафталина полными амидами фосфористой кислоты. Рассмотрены синтезы макроциклических систем, содержащих по два, три и четыре остатка 2,7-дигидроксинафталина и остатков фосфорных кислот. Показана возможность синтеза «однородных» и «неоднородных» нафтофосфациклофанов. Исследованы некоторые структурные особенности синтезированных систем.

Ключевые слова: 2,7-Дигидроксинафталин, триамидофосфиты, молекулярная сборки, макрогетероциклы, нафтофосфациклофаны, фосфокраун-эфиры.

Введение

Одним из направлений современной элементарной органической химии является развитие дизайна и изучение областей применения макроциклических систем. Среди их большого разнообразия особая роль отводится циклофанам – мостиковым макроциклическим системам, включающим ароматические и гетероаро-

матические циклы, соединенные между собой алифатическими цепочками.^[1,2] Нафталиновые производные широко применяются в качестве ароматических блоков в циклофановых структурах.^[3-8] Кроме того, сам нафталин и его производные (особенно гидроксипроизводные) являются хорошими акцепторами малых молекул, в частности, кислорода,^[9-11] удобными объектами для изучения процессов таутомерии,^[12] хорошо участвуют

в образовании комплексов с переносом заряда.^[13-16] Введение в циклофаны гетероатомов, например, таких как фосфор, значительно расширяет круг их функционального использования. Такие макроциклические структуры могут принимать участие в регулировании динамики систем и усилении эффектов фосфорных групп, а также в самостоятельном лигандировании ионов металлов и образовании комплексов типа «гость-хозяин».

Результаты и обсуждение

В качестве объекта исследования нами был выбран доступный и удобный в работе симметричный 2,7-дигидроксиафталин (**1**), который применяется в создании искусственных рецепторов,^[17-19] используется в медицине и биохимии,^[20,21] а также в синтезе полимеров^[22] и комплексов.^[23-25] Расположение заместителей в 2,7-дигидроксиафталине делает возможным получение на его основе «двухступенчатых» фосфациклофанов, которые представляются особенно интересными соединениями в химическом отношении.

На первом этапе работы было изучено цикло-(бисфосфорилирование) 2,7-дигидроксиафталина (**1**) триамидами фосфористой кислоты с различными заместителями у атома фосфора (**2a-d**), которые вступают во взаимодействие с фенолами уже при комнатной температуре в различных органических растворителях и не требуют удаления образующихся в процессе реакции вторичных аминов.^[26] В качестве растворителей были выбраны ацетонитрил, 1,4-диоксан, бензол, диэтиловый эфир. Было показано, что наилучшим растворителем в данном случае является ацетонитрил, так как фосфорилирование протекает в нем с наибольшей скоростью, не происходит образование побочных продуктов и, кроме того, образующиеся нафтофосфациклофаны отделяются из ацетонитрильного раствора, что в значительной степени облегчает их выделение.

Для получения указанных фосфоциклических систем были применены три препаративных метода: молекулярная сборка, прямое циклофосфорилирование и дисмутация бисфосфорилированных производных 2,7-дигидроксиафталина.^[27,28]

Первой стадией метода молекулярной сборки являлся синтез бисфосфорилированных нафтодиолюв (**3a-d**).

При использовании динамических спектров ³¹P ЯМР было показано, что время бисфосфорилирования варьируется от 6 мин (для диметиламидного реагента **3a**) до 2 ч (для пиперидильного реагента **3d**). Реакцию бисфосфорилирования считали прошедшей до конца, когда в спектре ³¹P ЯМР исчезал сигнал в области 117–122 м.д., характерной для полных амидов фосфористой кислоты **2a-d**, и наблюдался только сигнал в области 127–132 м.д., характерной для диамидоэфиров фосфористой кислоты с ароматическими заместителями **3a-d**.

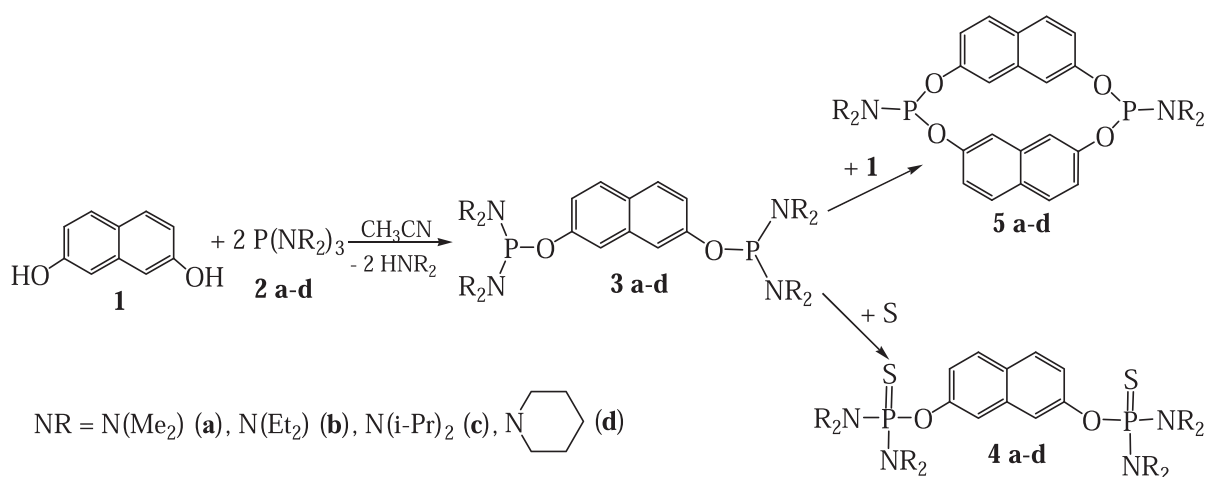
Все синтезированные бисфосфорилированные продукты **3a-d** являются неустойчивыми соединениями из-за склонности к дисмутации в растворах, поэтому для подтверждения их строения они были переведены в стабильные тионфосфаты (**4a-d**) и выделены методом колоночной хроматографии.

Бистионамидофосфаты **4a-d** представляли собой кристаллические или маслообразные вещества. В их спектрах ³¹P ЯМР наблюдались синглетные сигналы в области 68-78 м.д., характерной для арилдиамидотионфосфатов. Спектры ¹H ЯМР содержали сигналы всех групп протонов с соответствующим соотношением интегральных интенсивностей.

Строение молекулы соединения **4b** было подтверждено рентгеноструктурным анализом (Рисунок 1), который показал, что молекула представляет собой *цис*-конформер.

Заключительный этап синтеза – циклизация бисфосфорилированного соединения **3a-d** исходным нафтодиолюв **1** – приводил к образованию цикло(бисамидофосфитов) **5a-d**, которые отделялись из реакционного ацетонитрильного раствора в виде вязких маслообразных веществ. После высушивания в вакууме они представляли собой хрупкие аморфные пенки или оставались маслообразными. Чем легче по массе радикал у атома азота, тем хуже растворимость соответствующих циклофосфитов **5a-d** в ацетонитриле. Их индивидуальность и строение были доказаны методами ТСХ, спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C и ³¹P, а также элементным анализом и определением молекулярной массы методом MALDI-TOF.

Соединения **5a-d** можно отнести к метациклофанам, для которых возможно существование син- и анти-конформеров с взаимным переходом одного в другой.



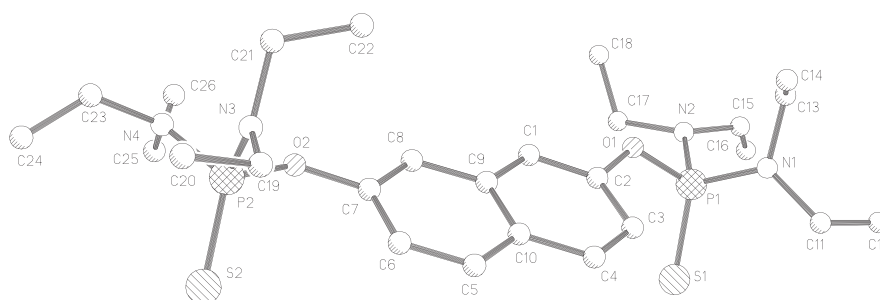


Рисунок 1. Молекулярная структура 2,7-бис(тетраэтиламидионфосфатокси)нафталина (**4b**).

Наиболее близким по структуре к синтезированным нами нафтофосфациклофанам **5a-d** 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.^[3,4] Это дает нам основание полагать, что полученные нами фосфоациклофаны **5a-d** также являются син-конформерами.

Получить соединения **5a-d** в кристаллической форме нам не удалось, что связано, согласно спектрам ¹H ЯМР, с наличием в их составе вторичных аминов, выделяющихся в процессе фосфорилирования и составляющих в среднем по данным спектров ¹H ЯМР и элементного анализа одну молекулу на 2-16 молекул циклофосфита **5a-d**. Мы полагаем, что происходит образование устойчивого аддукта, стабилизирующегося за счет неподеленной электронной пары азота и мощного ароматического блока нафталинового ядра, что не дает возможности нафтофосфациклофанам **5a-d** кристаллизоваться.

Метод прямого синтеза основан на взаимодействии эквимолекулярных количеств исходных веществ. Было показано, что процесс прямого синтеза протекает через стадию монофосфорилирования с последующей конденсацией двух монофосфитов **6a-d** в циклобисамидофосфит **5a-d**.

Дисмутация^[27,28] бисфосфорилированных производных 2,7-дигидроксиафталина **3a-d**, заключающаяся в их самопроизвольной циклизации с выделением полного амида фосфористой кислоты, также может использоваться для синтеза циклических систем. В общем виде процесс можно отразить схемой:



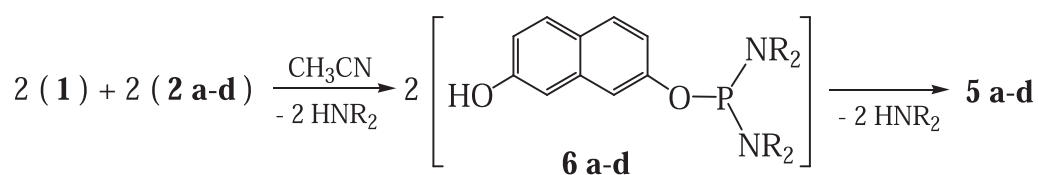
Дисмутация считается законченной, когда в спектре ³¹P ЯМР исчезает сигнал в области соответствующей диамидоэфирам фосфористой кислоты **3a-d** (127-132

м.д.) и накапливаются сигналы в области 138-141 м.д. (диэфироамиды фосфористой кислоты с ароматическими радикалами **5a-d**) и 117-122 м.д. (полные амиды фосфористой кислоты **2a-d**). Быстрее всего реакция протекает в дихлорметане, а медленнее – в 1,4-диоксане и бензоле. На скорость дисмутации оказывают влияние и заместители у атома фосфора. По скорости ухода при бисфосфорилировании заместители можно расположить в следующий ряд: метил – этил – изопропил – пиперидил. Однако при дисмутации заместители располагаются в обратном порядке.

Выход продуктов **5a-d** был выше всего в методе прямого синтеза, а ниже всего – в случае дисмутации бисамидофосфитов **3a-d**. Все физико-химические характеристики соединений, полученных по трем методам, были идентичны.

Метод молекулярной сборки позволяет получать не только «однородные» нафтофосфациклофаны, т.е. структуры, содержащие одинаковые нафтиленовые фрагменты, но и «неоднородные», содержащие два различных заместителя в бисциклической молекуле. Замена второго остатка 2,7-дигидроксиафталина **1** на другой ароматический фрагмент может привести к изменению конформации полученных циклических структур, а также к расширению их полости.

В связи с вышесказанным, мы синтезировали ряд «неоднородных» нафтофосфациклофанов на основе 2,7-дигидроксиафталина и сравнили их свойства с «однородными» структурами. В качестве второго структурного блока для синтеза «неоднородных» фосфациклофанов были выбраны: дигидроксиафталины с различным расположением гидроксигрупп, два из которых являлись несимметричными (1,7- и 1,6-дигидроксиафталины) (**7a,b**), а два симметричными по различным осям (1,5- и 2,6-дигидроксиафталины) (**7c,d**), а также 2,2-ди-*n*-оксифенилпропан (ДИАН) (**8**) и 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтилметан (**9**), представляющие собой ароматические диолы, содержащие гидроксогруппы в простран-



ственно удаленных ароматических ядрах. В качестве фосфорилирующего агента выбран гексаэтилтриамид фосфористой кислоты (ГЭТА) **2b**, который имеет оптимальное время фосфорилирования для указанных ароматических систем.

Метод синтеза включал две стадии: получение бисфосфорилированных систем типа **3** и циклофосфорилирование этими соединениями двухосновных фенолов **1**, **7a-d**, **8**, **9**. В качестве растворителя был выбран ацетонитрил, так как конечные продукты в нем практически не растворимы. Заметим, что в данном случае ключевое значение имеет время полного бисфосфорилирования ароматических диолов **1**, **7a-d**, **8**, **9**, которое было определено по данным спектров ^{31}P ЯМР реакционных смесей (Таблица 1). Необходимость учета временного режима связана со склонностью бисфосфорилированных дигидроксиафталинов **3a-d**, являющихся лабильными соединениями, легко вступать в дисмутацию с образованием однородных циклических систем, которые могут загрязнять целевые продукты. В связи с вышесказанным, из двух ароматических диолов, образующих «неоднородный» фосфациклофан, бисфосфорилированию подвергался тот, которому на данный процесс требовалось большее время.

Таблица 1. Время бисфосфорилирования (мин) ароматических диолов **1**, **7a-d**, **8**, **9** ГЭТА (**2b**) в ацетонитриле.

Диол	Время, мин
2,7-Дигидроксиафталин 1	15
1,7-Дигидроксиафталин 7a	25
1,6-Дигидроксиафталин 7b	60
1,5-Дигидроксиафталин 7c	30
2,6-Дигидроксиафталин 7d	15
2,2-Ди- <i>n</i> -оксифенилпропан 8	120
2,2'-Дигидрокси-1,1'-динафтилметан 9	—*

*2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтилметан **9** не образует бисфосфорилированных систем.^[29,30]

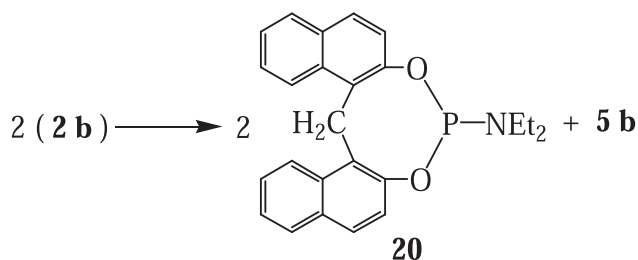
В ходе реакции бисфосфорилирования в спектрах ^{31}P ЯМР наблюдалось исчезновение сигнала ГЭТА **2b** (118.2 м.д.) и накопление сигнала диамидоэфира фосфористой кислоты **3b**, **10-13** в области 132 м.д. За время, необходимое для полного завершения первой стадии, процесс дисмутации себя не проявляет. На второй стадии циклофосфорилирование завершалось за 48 ч при комнатной температуре, при этом образующиеся в результате реакции «неоднородные» фосфациклофаны **14-19** отделялись из раствора в виде масел. После высушивания в вакууме фосфациклофаны **14-19** представляли собой либо маслообразные продукты, либо легкоплавкие порошки, хорошо растворимые в дихлорметане, бензоле, 1,4-диоксане и диэтиловом эфире. Их выходы составляли ~75%. В спектрах ^{31}P ЯМР соединений **14-19** наблюдались сигналы в области 140 м.д., что соответствует области диэфироамидов фосфористой кислоты с ароматическими заместителями.

Интересной особенностью производного **14** на основе 1,7-дигидроксиафталина является уширение всех сигналов протонов в спектрах ^1H ЯМР, чего не наблюдается

у его «однородного» аналога.^[31] Замена растворителя, изменение температуры и увеличение чувствительности спектрометра с 200 до 500 МГц не приводит к увеличению разрешения сигналов. Мы полагаем, что это связано со структурой самой молекулы, а точнее, с наличием частично заторможенных конформаций. Спектр ^{13}C ЯМР соединения **14** соответствовал указанной структуре.

Отличительной особенностью производных на основе 1,5- и 2,6-дигидроксиафталинов (**16**, **17**) является то, что в спектрах ^1H ЯМР сигналы протонов ароматической части макроциклической молекулы не меняют химических сдвигов при замене второго нафтильного фрагмента молекулы, тогда как для аналогичных соединений на основе остальных ароматических диолов такое изменение наблюдается. Это может быть связано с тем, что данные нафтильные радикалы, являющиеся симметричными, в силу своих структурных особенностей образуют макроциклы, имеющие большее число степеней свободы для конформационных переходов.

При нахождении в растворе «неоднородный» фосфациклофан **19** на основе 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтилметана **9** претерпевает симметризацию, т.е. распадается, образуя при этом «однородный» нафтофосфациклофан **5b** и 1,3,2-диоксафосфацин **20**:



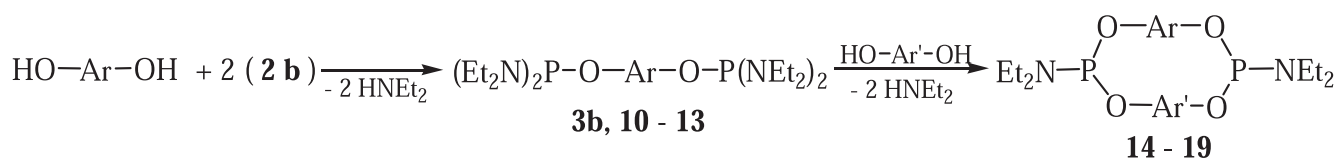
Симметризация быстрее всего протекает в дихлорметане, медленнее всего – в 1,4-диоксане. Строение и индивидуальность соединений **5b** и **20** была подтверждена физико-химическими методами (^1H , ^{31}P ЯМР и ТСХ). Характеристики полученных циклофосфитов **5b** и **20** полностью совпадали с полученными ранее.^[29,30]

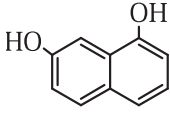
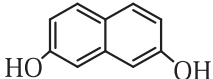
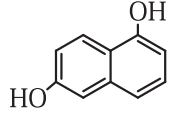
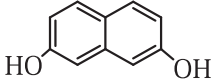
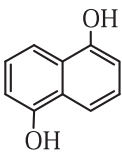
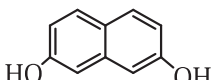
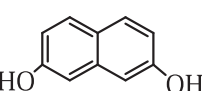
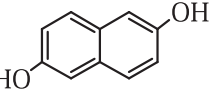
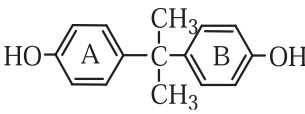
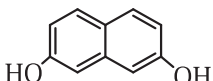
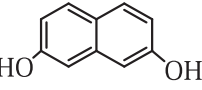
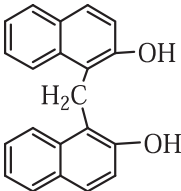
Следует отметить, что другие «неоднородные» фосфациклофаны **14-19** не подвержены такой симметризации даже при очень длительном стоянии в растворе. Тем не менее в литературе имеются сведения о симметризации «неоднородных» циклофосфитов на основе 2,2-ди-*n*-оксифенилпропана **8**.^[32]

Для дополнительной идентификации полученных конструкций **5a-d**, **14-19** были проведены их окисление и сульфуризация.

Сульфуризация проходила при комнатной температуре в дихлорметане за 1 сут. Полученные циклоамидотиофосфаты **21a-d**, **22-27** выделяли методом колоночной хроматографии. Они представляли собой маслообразные вещества или легкоплавкие порошки. В их спектрах ^{31}P ЯМР наблюдались сигналы в области 66 м.д., характерные для цикло(амидотионфосфатов). Следует отметить, что производные **21c** и **21d** подвергались при хроматографическом выделении полной деструкции.

Окисление проводили комплексом мочевины с пероксидом водорода. Реакция протекала при комнатной температуре в дихлорметане за 1 сут. Полученные



№ бисфосфорилированного продукта	№ «неоднородного» фосфациклофана	HO-Ar-OH	HO-Ar'-OH
10	14		
11	15		
12	16		
3b	17		
13	18		
3b	19		

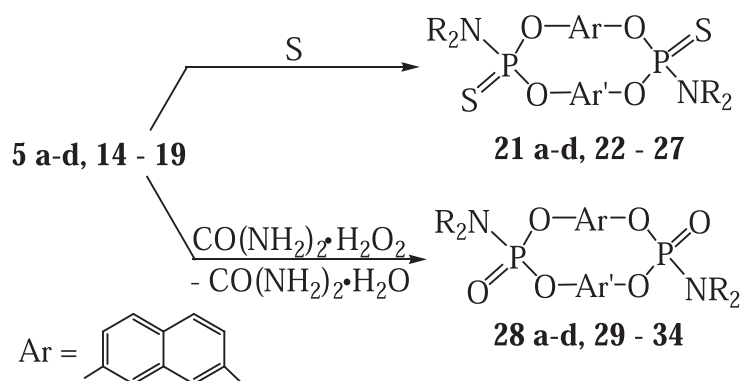
фосфаты **28a-d**, **29-34** были выделены методом переосаждения и представляли собой порошкообразные вещества. В их спектрах ^{31}P ЯМР наблюдались сигналы в области 1 м.д., характерной для моноамидофосфатов.

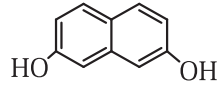
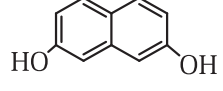
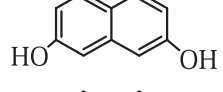

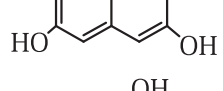
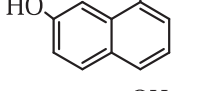
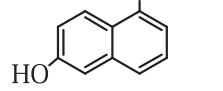
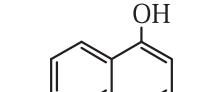
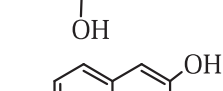
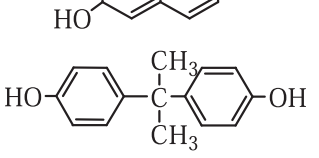
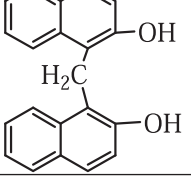
Изменение конфигурации фосфорного узла не влияет на разрешение сигналов в спектрах ^1H ЯМР для производных **22** и **29** на основе 1,7-дигидроксиафталина. Сигналы остаются уширенными при повышенной температуре и увеличении частоты регистрации спектров. Строение соответствующих амидофосфатов **22** и **29** доказано методом ^{13}C ЯМР. Также уширение сигналов протонов ароматической части наблюдается у тионфосфатов **26** и **27** на основе ДИАНа и 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтилметана соответственно, тогда как у их кислородсодержащих аналогов **33** и **34** такое уширение отсутствует. Мы полагаем, что это связано с влиянием более объемного атома серы, изменяющего конфигурацию фосфорного узла и приводящего к образованию заторможенных конформаций.

Для молекул тионфосфата **26**, как имеющего самую большую полость из всех представленных нафтофосфоциклофанов, было проведено исследование по измерению парциальных мольных объемов в

метилхлориде и диоксане. Рассчитанные значения собственных (ван-дер-ваальсовых) объемов этих молекул показали наличие внутримолекулярной полости, в которую не могут поместиться ни молекулы диэтиламина, ни молекулы растворителей, использованных в синтезе. Однако, в спектрах ^1H ЯМР, даже после глубоковакуумной осушке вещества **26**, наблюдаются сигналы диэтиламина и диоксана. По нашему мнению, это свидетельствует об образовании довольно прочных межмолекулярных нековалентных связей вне полости макроцикла.

Эксперимент показал, что синтезированные циклофосфаты **28a-d**, **29-34**, а особенно циклотионфосфаты **21a-d**, **22-27**, являются менее устойчивыми системами, чем соответствующие циклофосфиты **5a-d**, **14-19**. Мы полагаем, что это связано с факторами изменения делокализации электронной плотности фосфорного узла и геометрии циклической молекулы в целом при переходе фосфора из трехвалентного в пятивалентное состояние. Это подтвердили и компьютерные расчеты по оптимизации геометрии молекул и их стерических энергий в газовой фазе с использованием метода ММ2^[33] для циклофосфитов **5a-d**, **14-19**, циклотионфосфатов **21a-d**,



Фосфит	Тиофосфат	Фосфат	NR ₂	Ar'
5a	21a	28a	NMe ₂	
5b	21b	28b	NEt ₂	
5c	21c	28c	N(i-Pr) ₂	
5d	21d	28d		
14	22	29	NEt ₂	
15	23	30	NEt ₂	
16	24	31	NEt ₂	
17	25	32	NEt ₂	
18	26	33	NEt ₂	
19	27	34	NEt ₂	

22-27 и циклофосфатов 28a-d, 29-34. Было показано, что стерическая энергия циклофосфитов меньше энергии соответствующих тион- и оксопроизводных более чем в два раза (Таблица 2).

На втором этапе нашей работы была поставлена задача осуществить синтез родственных

макроциклических конструкций, обладающих большим объемом молекулярной полости, т.е. содержащих три или четыре остатка 2,7-дигидрокси-нафталина 1 и амидов фосфористой кислоты. При этом мы использовали наш опыт по дизайну аналогичных, но более простых макроциклов, полученных на основе резорцина и

Таблица 2. Сравнение стерических энергий (эВ) фосфитов (**5a-d**, **14-19**), тионфосфатов (**21a-d**, **22-27**) и фосфатов (**28a-d**, **29-34**).

Фосфиты		Тионфосфаты		Фосфаты		$E_2 - E_1$	$E_2 - E_3$
№	E_1	№	E_2	№	E_3		
5a	24.1	21a	50.8	28a	51.5	26.7	-0.7
5b	11.8	21b	51.3	28b	49.9	39.5	1.4
5c	35.2	21c	64.0	28c	58.6	28.8	5.4
5d	20.9	21d	67.0	28d	67.6	46.1	-0.6
14	19.2	22	59.9	29	52.8	40.7	7.1
15	18.9	23	53.5	30	52.7	34.5	0.8
16	27.5	24	56.2	31	53.8	31.8	2.4
17	24.4	25	53.4	32	51.5	33.2	1.9
18	17.0	26	51.0	33	49.8	34.0	1.2
19	15.7	27	43.1	34	44.2	27.4	-1.1

гексаалкилтриамидов фосфористой кислоты, которые можно отнести к классу фосфобензокраун-эфиров.^[34-36]

Первоначально макроциклы, содержащие по три остатка нафталиновых и фосфорных фрагмента, мы предполагали получать методом молекулярной сборки, заключающимся в последовательном связывании нафтальных и амидофосфитных фрагментов. Однако этот план оказался затруднительным, так как используемые полупродукты – линейные олигонафталиенамидофосфиты – проявляют склонность к самоциклизации, приводящей к образованию циклобисамидофосфитов **5a-d**. Поэтому мы модернизировали схему синтеза и для повышения устойчивости линейных полупродуктов ввели процедуру перевода их в тионфосфаты.

С этим дополнением мы осуществили два варианта сборки искомым систем, в молекулах которых содержатся амидофосфитные и тионамидофосфатные функции.

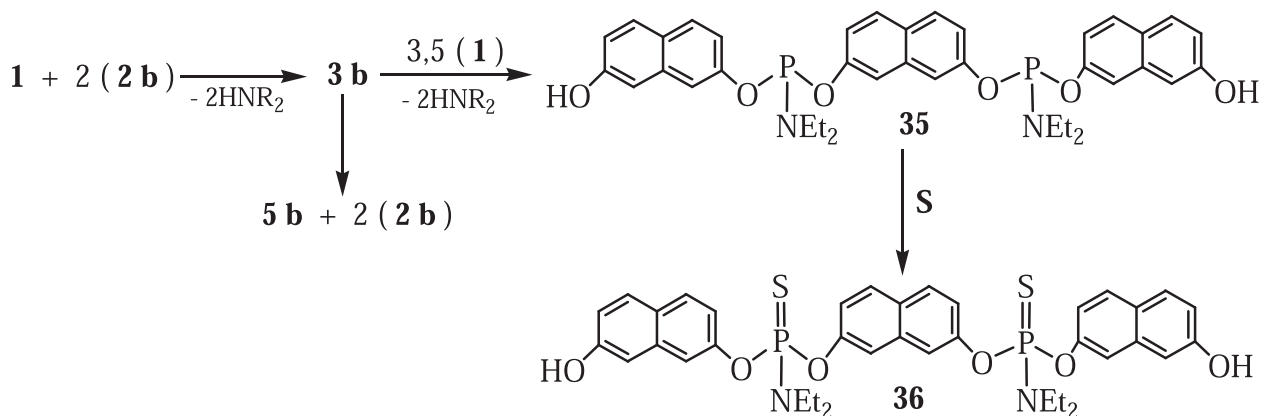
Первый вариант предполагал использование бисамидофосфита **3b**, который вводился в реакцию с 2,7-дигидроксиафталином **1**, что приводило к образованию соединения **35**, которое сразу же стабилизировалось в виде дитионфосфата **36**. Отметим, что искомый продукт **35** практически полностью образуется только при избытке диола **1**. При использовании эквимолекулярных количеств реагентов основным продуктом является бисциклоамидофосфит **5b**. Для получения линейного олигомера **35**, содержащего три ароматических центра, был использован только ГЭТА **2b**, т.к. использование других триамидов фосфористой кислоты приводило либо

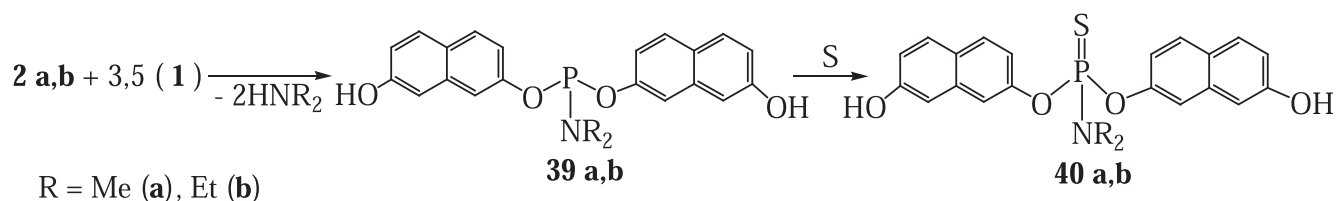
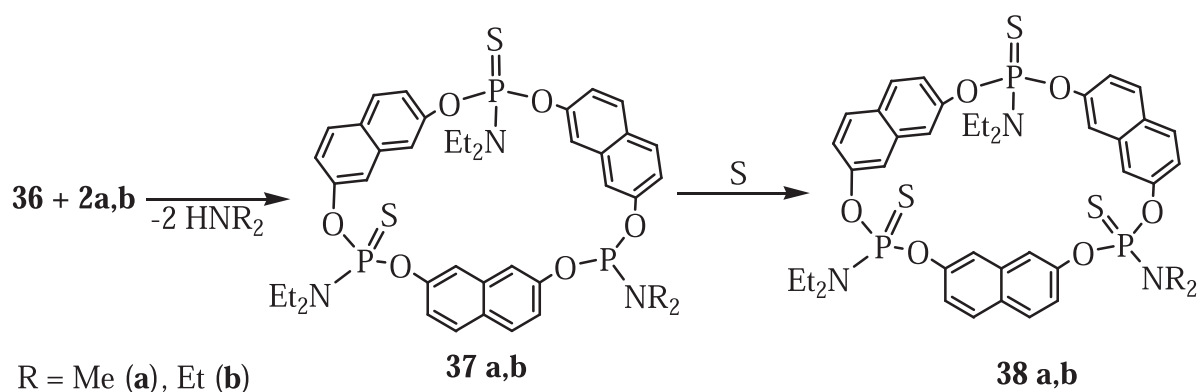
к очень быстрой дисмутации и не давало возможности препаративно перевести его в тионфосфат **36**, либо к образованию побочных продуктов фосфорилирования. В качестве растворителя был использован ацетонитрил.

Сульфуризация продукта **35** протекала в ацетонитриле за 2 сут. Дитионамидофосфат **36** был выделен методом колоночной хроматографии и представлял собой маслообразное вещество. В его спектре ³¹P ЯМР фиксировали единственный синглетный сигнал с $\delta = 67.3$ м.д., характерный для моноамидоэфиров тионфосфорной кислоты. В спектре ¹H ЯМР имели место сигналы всех групп протонов, в том числе и сигнал протонов двух гидроксильных групп с соответствующим соотношением интегральных интенсивностей.

Далее была проведена фосфоциклизация дитионамидофосфата **36** молекул гексаалкилтриамидов фосфористой кислоты **2a,b**.

Полученные соединения **37a,b** представляли собой вязкие масла. В их спектрах ³¹P ЯМР наблюдалось по два синглетных сигнала с $\delta = 139.7$ и 66.7 м.д. (**37a**) и $\delta = 140.7$ и 66.7 м.д. (**37b**) с соотношением интегральных интенсивностей 1 : 2 соответственно. Полученные продукты **37a,b** при стоянии в растворе легко подвергаются перегруппировке с образованием циклобисамидофосфатов **5a,b**, поэтому для их стабилизации была проведена сульфуризация. После выделения методом колоночной хроматографии тионфосфаты **38a,b** являются низкотемпературными порошками. В спектре ³¹P ЯМР метильного производного **38a** имеет место два синглетных сигнала





с $\delta = 68.1$ и 66.7 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 1 : 2 соответственно, а в случае этильного производного **38b** - один синглетный сигнал с $\delta = 66.7$ м.д., характерные для амидотионфосфатов. Следует отметить, что мы наблюдали интересный факт при изучении спектров ^1H ЯМР: если в системе содержатся различные алкильные заместители у атомов азота, то имеет место неэквивалентность всех групп протонов, тогда как в случае одинаковых радикалов такая неэквивалентность отсутствует.

Второй метод предполагал синтез бис(нафтиленамидов) фосфористой кислоты **39a,b** с последующей их фосфоциклизацией бисамидофосфитом **3b**.

Было показано, что использование избытка 2,7-дигидрокси-нафталина **1** при проведении данной реакции полностью исключает образование циклического продукта **5a,b**. Так как хроматографическое выделение соединений **39a,b** приводит к резкому снижению выхода, что препятствует их дальнейшему использованию, неочищенные биснафтиленамидофосфиты **39a,b** были переведены в тионфосфаты **40a,b**.

Для дальнейшей циклизации к бисфосфорилированному продукту **3b** добавляли синтезированные тионфосфаты **40a,b**.

В результате из реакционного раствора отделялись маслообразные вещества, хорошо растворимые в дихлорметане и 1,4-диоксане. В спектре ^{31}P ЯМР полученных соединений **41 a,b** наблюдались сигналы от двух типов

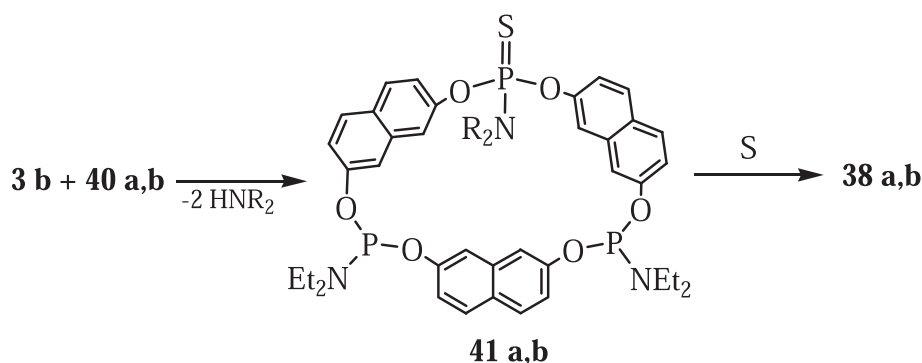
фосфорных узлов: $\delta = 68.2$ и 140.9 м.д. (**41a**) и $\delta = 66.9$ и 140.9 м.д. (**41b**) с соотношением интегральных интенсивностей 1 : 2. После сульфуризации реакционной смеси выделенные колоночной хроматографией продукты оказались полностью идентичны соединениям **38a,b**.

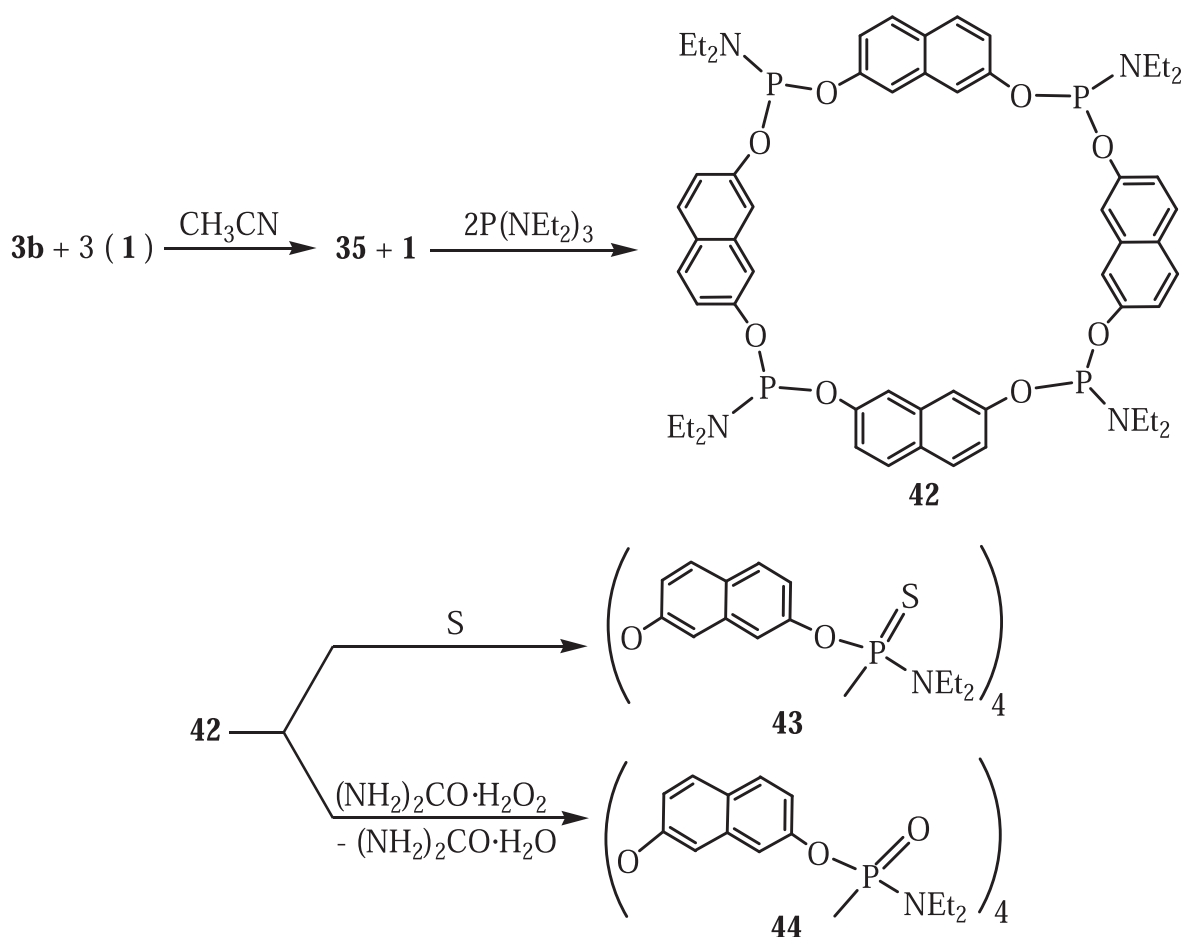
Необходимо отметить, что новые молекулярные полости **38a,b** проявляют стремление к образованию соединений включения. На это указывает тот факт, что даже после длительного высушивания образцов в вакууме (60°C , 1 Торр) в их спектрах ^1H ЯМР наблюдались сигналы соответствующих аминов, выделяющихся в процессе реакции, а также используемых растворителей, в том числе метиленхлорида.

Сравнивая макроциклы **38a,b** с аналогичными системами на основе резорцина,^[34-36] можно отметить, что 2,7-дигидрокси-нафталин в подобном синтезе ведет себя отлично от резорцина. Устойчивые трис(ариленфосфоцикланы) в этом случае можно получить только либо со смешанными фосфорными функциями, либо в ряду амидотионфосфатов.

Для синтеза макроциклов, содержащих по четыре остатка 2,7-дигидрокси-нафталина и фосфорсодержащих кислот, был использован принцип «one pot» с трехкратным избытком диола **1**: два моля участвуют в образовании соединения **35**, а оставшийся моль в последующей циклизации. Через 4 ч от начала реакции в реакционную смесь вводили два моля амида **2b** и оставляли на сутки.

Продукт циклизации **42** отделялся из раствора





в виде масла, но после очистки представлял собой хрупкую пенку. В спектре ^{31}P ЯМР полученного соединения **42** наблюдался синглетный сигнал с δ 138.7 м.д., характерный для моноамидофосфитов с арильными заместителями.

Кроме того, были осуществлены сульфуризация и окисление соединения **42**.

Сульфуризация проходила легко при комнатной температуре в бензоле в течение суток. Полученный циклоамидотионфосфат **43** выделяли методом колоночной хроматографии. Продукт представлял собой порошкообразное бесцветное вещество с температурой плавления 224–226 °С. В его спектрах ^{31}P ЯМР наблюдался сигнал с δ 67.3 м.д., характерный для моноамидотионфосфатов. Спектр ^1H ЯМР соединения **43** был аналогичен спектру соединения **42**, однако необходимо отметить, что сигнал метиленовых протонов смещался в более слабое поле, что характерно для соединений P^{V} .

Фосфат **44** был получен окислением циклофосфита **42** комплексом мочевины с пероксидом водорода в метилхлориде при комнатной температуре в течение суток и выделен методом колоночной хроматографии. Он представлял собой порошкообразное вещество с температурой плавления 218–220 °С. Спектр ^1H ЯМР был аналогичен спектру соединения **45**.

Выводы

1. Синтезирован ряд бис(диамидо)фосфитов, тионфосфатов и фосфатов 2,7-дигидрокси-нафталина.

2. Используя методы молекулярной сборки, прямого синтеза и дисмутации диамидофосфитов 2,7-дигидрокси-нафталина, синтезированы как «однородные», так и «неоднородные» макроциклические системы, содержащих два остатка фосфорных кислот и нафталина. Изучены их структурные особенности.

3. Используя метод молекулярной сборки олигосоединений на основе 2,7-дигидрокси-нафталина, содержащих амидофосфитные и тиоамидофосфатные функции, синтезирован ряд макроциклических систем, содержащих по три и четыре остатка нафталина и фосфорных кислот и способных удерживать малые молекулы.

4. Строение и индивидуальность полученных соединений были доказаны методами ТСХ, ЯМР ^{31}P , ^1H и ^{13}C , элементным анализом и определением молекулярной массы методом MALDI-TOF.

Экспериментальная часть

Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР (в CDCl_3) регистрировали на приборе «Bruker AC-200» на частоте 200 и 80 МГц соответственно, спектры ^{31}P ЯМР на приборе «Bruker WP-80SY» на частоте 32.4 МГц. В качестве стандартов для спектров ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P применяли соответственно Me_4Si (внутренний стандарт) и 85%-ную H_3PO_4 (внешний эталон). Химические сдвиги даны в м.д., КССВ – в Гц.

Масс-спектры получены на приборе Reflex III фирмы «Bruker», растворитель – CHCl_3 , матрица – 2,4,6-тригидроксиацетофенон. Все синтезы проводили с использованием безводных растворителей в атмосфере сухого азота. Адсорбционную хроматографию на колонке осуществляли

на силикагеле L 100/250 мкм, ТСХ – на пластинах Silufol в системах C_6H_6 - диоксан, 5:1 (А); гексан - диоксан, 5:1 (В); C_6H_6 - диоксан, 10:1 (С), C_6H_6 - EtOH, 3:1 (D), $CHCl_3$ - EtOH, 5:1 (E). Обнаружение веществ осуществляли парами йода и прожиганием. Полные амиды фосфористой кислоты получены по следующим методикам: гексаметилтриамид фосфористой кислоты **2a**,^[37] ГЭТА **2b** и гексаизопропилтриамид фосфористой кислоты **2c**,^[38] трипиперидид фосфористой кислоты **2d**.^[39]

2,7-Бис(тетраалкилдиамиотионфосфатокси)нафталины (4a-d). К 2,5 ммоль триамида фосфористой кислоты **2a-d** при комнатной температуре и постоянном перемешивании добавляли 0,2 г (1,25 ммоль) 2,7-дигидроксиафталина (**1**) в 5 мл ацетонитрила. Через 5 мин (**a**), 15 мин (**b**), 1 ч (**c**) или 4 ч (**d**) в реакционную смесь вводили 0,08 г (2,5 ммоль) серы и перемешивали еще 3 часа. Затем раствор фильтровали, растворитель отгоняли в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке, элюируя полученные продукты системой гексан-диоксан, 10:1. Полученные продукты сушили в вакууме 2 ч (70 °С, 1 Торр).

2,7-Бис(тетраметилдиамиотионфосфатокси)нафталин (4a). Выход 0,22 г (39%). T_m 154–155 °С. R_f 0,79 (А). 1H ЯМР δ_H м.д.: 2,78 (24H, д $^3J_{PH}=12,2$, CH_3), 7,19 (2H, д $^3J_{HH}=8,8$, $CH^{3,6}$), 7,45 (2H, с, $CH^{1,8}$), 7,77 (2H, д $^3J_{HH}=8,8$, $CH^{4,5}$). ^{31}P ЯМР (CH_2Cl_2) δ_P м.д.: 81,7. Найдено: С 46,90, Н 6,53, N 12,19, P 13,47 %. $C_{18}H_{30}N_4O_2P_2S_2$. Вычислено: С 46,93, Н 6,57, N 12,17, P 13,46 %.

2,7-Бис(тетраэтилдиамиотионфосфатокси)нафталин (4b). Выход 0,3 г (42%). T_m 104–105 °С. R_f 0,55 (В), 0,62 (С). 1H ЯМР δ_H м.д.: 1,16 (24H, т $^3J_{HH}=7,0$, CH_3), 3,24 (16H, м $^3J_{PH}=12,8$, CH_2), 7,35 (2H, д $^3J_{HH}=8,8$, $CH^{3,6}$), 7,49 (2H, с, $CH^{1,8}$), 7,74 (2H, д $^3J_{HH}=8,8$, $CH^{4,5}$). ^{31}P ЯМР (CH_2Cl_2) δ_P м.д.: 76,4. Найдено: С 54,32, Н 8,16, N 9,71, P 10,85 %. $C_{26}H_{46}N_4O_2P_2S_2$. Вычислено: С 54,52, Н 8,10, N 9,78, P 10,82 %.

2,7-Бис(тетраизопропилдиамиотионфосфатокси)нафталин (4c). Выход 0,4 г (47%). T_m 202–203 °С. R_f 0,52 (В), 0,63 (С). 1H ЯМР δ_H м.д.: 1,29 (24H, д $^3J_{HH}=6,6$, CH_3), 1,41 (24H, д $^3J_{HH}=6,6$, CH_3), 3,84 (4H, м $^3J_{PH}=13,2$, CH), 3,92 (4H, м $^3J_{PH}=13,7$, CH), 7,51 (2H, дд $^3J_{HH}=9,4$, $^4J_{HH}=2,2$, $CH^{3,6}$), 7,72 (2H, д $^3J_{HH}=9,3$, $CH^{4,5}$), 7,85 (2H, с, $CH^{1,8}$). ^{31}P ЯМР (CH_2Cl_2) δ_P м.д.: 66,5. Найдено: С 59,58, Н 9,07, N 8,16, P 9,06 %. $C_{34}H_{62}N_4O_2P_2S_2$. Вычислено: С 59,62, Н 9,12, N 8,18, P 9,04 %.

2,7-Бис(дипиперидилдиамиотионфосфатокси)нафталин (4d). Выход 0,34 г (44%). T_m 162–163 °С. R_f 0,48 (В). 1H ЯМР δ_H м.д.: 1,60 (24H, м, CH_2), 3,18 (8H, м $^3J_{PH}=7,2$, $C^{\alpha}H_2$), 3,22 (8H, м $^3J_{PH}=6,6$, $C^{\alpha}H_2$), 7,25 (2H, дд $^3J_{HH}=8,3$, $^4J_{HH}=2,2$, $CH^{3,6}$), 7,51 (2H, с, $CH^{1,8}$), 7,75 (2H, д $^3J_{HH}=8,3$, $CH^{4,5}$). ^{31}P ЯМР (CH_2Cl_2) δ_P м.д.: 75,0. Найдено: С 58,06, Н 7,49, N 9,09, P 9,94 %. $C_{30}H_{46}N_4O_2P_2S_2$. Вычислено: С 58,04, Н 7,47, N 9,03, P 9,98 %.

Цикло[бис(2,7-нафтиленалкиламидофосфиты)] (5a-d). Метод молекулярной сборки (общая методика). К 4 ммоль полного амида фосфористой кислоты **2a-d** в 4 мл ацетонитрила при комнатной температуре и постоянном перемешивании добавляли 0,32 г (2 ммоль) нафтодиола **1**, растворенного в 2 мл ацетонитрила. Через 5 мин (**a**), 15 мин (**b**), 1 ч (**c**) или 4 ч (**d**) в реакционную смесь вводили еще 0,32 г (2 ммоль) нафтодиола **1** в 5 мл ацетонитрила и перемешивали 4 ч. Через сутки раствор над образовавшимся осадком декантировали, промывали полученный продукт ацетонитрилом и сушили в вакууме 3 ч (70 °С, 1 Торр).

Метод прямого синтеза (общая методика). К 4 ммоль полного амида фосфористой кислоты **2a-d** в 4 мл ацетонитрила при комнатной температуре и постоянном перемешивании добавляли 0,64 г (4 ммоль) нафтодиола **1**, растворенного в 5 мл ацетонитрила и перемешивали еще 4 ч. Через сутки раствор над образовавшимся осадком декантировали, промывали полученный продукт ацетонитрилом и сушили в вакууме 3 ч (70 °С, 1 Торр).

Цикло[бис(2,7-нафтилендиметиламидофосфит)] (5a). Выход 0,63 г (68%). T_m 222–223 °С. R_f 0,76 (А). 1H ЯМР δ_H м.д.:

2,83 (12H, д $^3J_{PH}=9,4$, CH_3), 7,17 (4H, д $^3J_{HH}=9,0$, $CH^{3,6}$), 7,35 (4H, с, $CH^{1,8}$), 7,71 (4H, д $^3J_{HH}=9,0$, $CH^{4,5}$). ^{31}P ЯМР (CH_2Cl_2) δ_P м.д.: 139,8. Найдено: С 61,45, Н 5,31, P 12,91 %. $C_{24}H_{24}N_2O_4P_2$. m/z (MALDI) 466,21. Вычислено: С 61,79, Н 5,18, P 13,08 %. M 466,41.

Цикло[бис(2,7-нафтилендиэтиламинофосфит)] (5b). Выход 0,66 г (63%). T_m 114–115 °С. R_f 0,84 (А), 0,76 (С). 1H ЯМР δ_H м.д.: 1,07 (12H, т $^3J_{HH}=7,3$, CH_3), 3,28 (8H, м $^3J_{PH}=10,3$, CH_2), 7,17 (4H, дд $^3J_{HH}=8,5$, $^4J_{HH}=2,1$, $CH^{3,6}$), 7,34 (4H, с, $CH^{1,8}$), 7,86 (4H, д $^3J_{HH}=8,5$, $CH^{4,5}$). ^{31}P ЯМР (CH_2Cl_2) δ_P м.д.: 140,5. Найдено: P 11,51 %. $C_{28}H_{32}N_2O_4P_2$. Вычислено: P 11,86 %.

Цикло[бис(нафтилендиэтиламинофосфиты)] (16-21) (общая методика). К 4 ммоль ГЭТА **2b** при комнатной температуре и перемешивании добавляли 2 ммоль ароматического диола (**1, 7a-d, 8**) в 15 мл ацетонитрила. Через определенный промежуток времени (см. табл. 1) к реакционной смеси добавляли 2 ммоль другого ароматического диола в 10 мл ацетонитрила. Смесь перемешивали 4 ч и оставляли на 48 ч. Затем раствор над выпавшим осадком декантировали, циклофосфит промывали ацетонитрилом и сушили в вакууме 2 ч (70 °С, 1 Торр).

Цикло[(1,7-нафтилен)-(2,7-нафтилен)-бис(диэтиламинофосфит)] (14). Выход 0,74 г (71%). Маслообразное вещество. R_f 0,76 (А). 1H ЯМР δ_H м.д.: 1,02 (12H, уш.т $^3J_{HH}=5,9$, CH_3), 3,25 – 3,41 (8H, уш.м, CH_2), 7,40 – 8,10 (12H, уш.м, CH). ^{13}C ЯМР δ_C м.д.: 14,7 (4C, с, CH_3), 38,2 (4C, дд $^2J_{PC}=24,7$, CH_2), 110,3 (1C, д $^3J_{PC}=6,0$, $C^{\alpha}H$), 113,4 (1C, д $^3J_{PC}=5,8$, $C^{\beta}H$), 114,5 (2C, д $^3J_{PC}=6,1$, $C^{1,8}H$), 119,7 (2C, д, $C^{3,6}H$), 121,9 (1C, с, $C^{\alpha}H$), 122,3 (1C, с, $C^{\beta}H$), 124,1 (1C, с, $C^{\gamma}H$), 126,4 (1C, с, $C^{\delta}H$), 128,4 (1C, с, $C^{4,5}H$), 129,1 (1C, с, C^{θ}), 131,3 (1C, с, C^{10}), 135,4 (1C, с, $C^{9,10}$), 149,3 (1C, д $^2J_{PC}=11,8$, C^{10}), 151,6 (1C, д $^2J_{PC}=12,1$, C^{10}), 152,2 (2C, д $^2J_{PC}=12,0$, $C^{2,7}O$). ^{31}P ЯМР (CH_2Cl_2) δ_P м.д.: 140,8. Найдено: P 11,59 %. $C_{28}H_{32}N_2O_4P_2$. Вычислено: P 11,86 %.

Цикло[(1,6-нафтилен)-(2,7-нафтилен)-бис(диэтиламинофосфит)] (15). Выход 0,82 г (78%). T_m 111–113 °С. R_f 0,61 (А). 1H ЯМР δ_H м.д.: 1,09 (12H, т $^3J_{HH}=8,1$, CH_3), 3,32 (8H, м $^3J_{PH}=12,2$, CH_2), 7,06 (1H, д $^3J_{HH}=7,3$, CH^2), 7,17 (2H, д $^3J_{HH}=8,8$, $CH^{3,6}$), 7,23 (1H, д $^3J_{HH}=8,5$, CH^7), 7,31 (1H, т $^3J_{HH}=7,3$, CH^5), 7,36 (1H, с, CH^5), 7,41 (2H, с, $CH^{1,8}$), 7,43 (1H, д $^3J_{HH}=7,7$, CH^4), 7,70 (2H, д $^3J_{HH}=8,8$, $CH^{4,5}$), 8,15 (1H, д $^3J_{HH}=8,5$, CH^8). ^{31}P ЯМР (CH_2Cl_2) δ_P м.д.: 140,9. Найдено: С 64,13, Н 6,22, N 5,40, P 11,48 %. $C_{28}H_{32}N_2O_4P_2$. m/z (MALDI) 522,6. Вычислено: С 64,36, Н 6,18, N 5,36, P 11,86 %. M 522,2.

Цикло[(1,5-нафтилен)-(2,7-нафтилен)-бис(диэтиламинофосфит)] (16). Выход 0,76 г (73%). Маслообразное вещество. R_f 0,77 (А). 1H ЯМР δ_H м.д.: 1,10 (12H, т $^3J_{HH}=7,5$, CH_3), 3,34 (8H, м $^3J_{PH}=10,3$, CH_2), 7,15 (2H, д, $^3J_{HH}=8,8$, $CH^{3,6}$), 7,18 (2H, д, $CH^{2,6}$), 7,34 (2H, т $^3J_{HH}=8,3$, $CH^{3,7}$), 7,36 (2H, с, $CH^{1,8}$), 7,69 (2H, д $^3J_{HH}=8,8$, $CH^{4,5}$), 7,90 (2H, д $^3J_{HH}=8,3$, $CH^{4,8}$). ^{31}P ЯМР (CH_2Cl_2) δ_P м.д.: 140,9. Найдено: С 64,10, Н 6,22, N 5,48, P 11,55 %. $C_{28}H_{32}N_2O_4P_2$. Вычислено: С 64,36, Н 6,18, N 5,36, P 11,86 %.

Цикло[(2,6-нафтилен)-(2,7-нафтилен)-бис(диэтиламинофосфит)] (17). Выход 0,82 г (78%). T_m 112–114 °С. R_f 0,59 (А). 1H ЯМР δ_H м.д.: 1,08 (12H, т $^3J_{HH}=7,0$, CH_3), 3,29 (8H, м $^3J_{PH}=10,5$, CH_2), 7,16 (2H, д $^3J_{HH}=8,9$, $CH^{3,6}$), 7,25 (2H, д $^3J_{HH}=9,2$, $CH^{3,7}$), 7,36 (2H, с, $CH^{1,8}$), 7,42 (2H, с, $CH^{1,5}$), 7,65 (2H, д $^3J_{HH}=9,2$, $CH^{4,8}$), 7,70 (2H, д $^3J_{HH}=8,9$, $CH^{4,5}$). ^{31}P ЯМР (CH_2Cl_2) δ_P м.д.: 141,2. Найдено: С 64,11, Н 6,20, N 5,51, P 11,66 %. $C_{28}H_{32}N_2O_4P_2$. Вычислено: С 64,36, Н 6,18, N 5,36, P 11,86 %.

1,9-Бис(диэтиламино)-15,15-диметил-3,4,5,6,7-нафто-11,12,13,14;16,17,18,19-дibenзо-2,8,10,20-тетраокси-1,9-дифосфоциклоэтикозан (18). Выход 0,33 г (54%). T_m 98–100 °С. 1H ЯМР δ_H м.д.: 1,16 (12H, т $^3J_{HH}=7,5$, CH_3), 1,63 (6H, с, $C(CH_3)_2$), 3,33 (8H, м $^3J_{PH}=11,9$, CH_2), 6,97 (4H, д $^3J_{HH}=8,2$, $CH^{2,6}$), 7,14 (4H, д $^3J_{HH}=8,9$, $CH^{3,5}$), 7,18 (2H, с, $CH^{1,8}$), 7,27 (2H, д $^3J_{HH}=8,3$, $CH^{3,6}$), 7,87 (2H, д $^3J_{HH}=8,3$, $CH^{4,5}$). ^{31}P ЯМР (CH_2Cl_2) δ_P м.д.: 140,2.

м.д.: 1.2. Найдено: С 60.59, Н 5.80, N 5.10, Р 11.18 %. $C_{28}H_{32}N_2O_6$.
Вычислено: С 60.64, Н 5.82, N 5.05, Р 11.17 %.

Цикло[(1,5-нафтилен)-(2,7-нафтилен)-бис(диэтиламинодифосфат)] (31). Выход 0,52 г (93%). T_m 92–93 °С. R_f 0,84 (E). 1H ЯМР δ_H м.д.: 1.04 (12H, т $^3J_{HH} = 7.4$, CH_3), 3.29 (8H, м $^3J_{PH} = 9.3$, CH_2), 7.25 (2H, д, $^3J_{HH} = 8.7$, $CH^{3,6}$), 7.27 (2H, д $^3J_{HH} = 6.9$, $CH^{2,6}$), 7.39 (2H, т $^3J_{HH} = 8.8$, $CH^{3,7}$), 7.68 (2H, с, $CH^{1,8}$), 7.75 (2H, д $^3J_{HH} = 8.7$, $CH^{4,5}$), 7.87 (2H, д $^3J_{HH} = 8.8$, $CH^{4,8}$). ^{31}P ЯМР (CH_2Cl_2) δ_P м.д.: 1.3. Найдено: С 60.68, Н 5.73, N 5.15, Р 11.21 %. m/z (MALDI) 554.29. $C_{28}H_{32}N_2O_6P_2$. Вычислено: С 60.64, Н 5.82, N 5.05, Р 11.17 %. M 554.18.

Цикло[(2,6-нафтилен)-(2,7-нафтилен)-бис(диэтиламинодифосфат)] (32). Выход 0,5 г (91%). T_m 126–127 °С. R_f 0,54 (D), 0,82 (E). 1H ЯМР δ_H м.д.: 1.06 (12H, т $^3J_{HH} = 7.2$, CH_3), 3.27 (8H, м $^3J_{PH} = 8.9$, CH_2), 7.37 (2H, д $^3J_{HH} = 8.9$, $CH^{3,6}$), 7.44 (2H, д $^3J_{HH} = 8.8$, $CH^{3,7}$), 7.67 (4H, уш.с, $CH^{1,8,1,5}$), 7.74 (2H, д $^3J_{HH} = 8.8$, $CH^{4,8}$), 7.79 (2H, д $^3J_{HH} = 8.9$, $CH^{4,5}$). ^{31}P ЯМР (CH_2Cl_2) δ_P м.д.: 1.2. Найдено: Р 11.19 %. $C_{28}H_{32}N_2O_6P_2$. Вычислено: Р 11.17 %.

1,9-Бис(диэтиламино)-1,9-диоксо-15,15-диметил-3,4,5,6,7-нафто-11,12,13,14;16,17,18,19-добензо-2,8,10,20-тетраокси-1,9-дифосфоциклозайкозан (33). Выход 0,33 г (54%). Маслообразное вещество. R_f 0,66 (D). 1H ЯМР δ_H м.д.: 1.06 (12H, т $^3J_{HH} = 7.5$, CH_3), 1.57 (6H, с, $C(CH_3)_2$), 3.27 (8H, м $^3J_{PH} = 11.6$, CH_2), 7.15 (8H, уш.с $^3J_{HH} = 8.2$, $CH^{A,B}$), 7.38 (6H, д $^3J_{HH} = 8.8$, $CH^{3,6}$), 7.61 (2H, с, $CH^{1,8}$), 7.87 (2H, д $^3J_{HH} = 8.8$, $CH^{4,5}$). ^{31}P ЯМР (CH_2Cl_2) δ_P м.д.: 1.1.

1,9-Диэтиламино-1,9-диоксо-13,13-дигидро-3,4,5,6,7-нафто-11,12;14,15-ди-(1,2-нафто)-2,8,10,16-тетраокси-1,9-дифосфоциклодекагексан (34). Выход 0,59 г (85%). T_m 149–150 °С. R_f 0,56 (A). 1H ЯМР δ_H м.д.: 1.31 (12H, т $^3J_{HH} = 7.0$, CH_3), 3.33 (8H, м $^3J_{PH} = 12.8$, CH_2), 4.94 (1H, д $^2J_{HH} = 16.2$, $CH_{2(мост)}$), 5.16 (1H, д $^2J_{HH} = 16.2$, $CH_{2(мост)}$), 7.21 (2H, д $^3J_{HH} = 9.2$, $CH^{1,8}$), 7.31 (2H, д, $CH^{3,3'}$), 7.39 (2H, с, $CH^{6,6'}$), 7.44 (2H, м $^3J_{HH} = 7.9$, $^4J_{HH} = 1.2$, $CH^{3,6}$), 7.54 (2H, м $^3J_{HH} = 7.6$, $^4J_{HH} = 1.2$, $CH^{7,7'}$), 7.67 (2H, д, $CH^{4,4'}$), 7.73 (2H, д $^3J_{HH} = 8.9$, $CH^{4,5}$), 7.82 (2H, д $^3J_{HH} = 7.6$, $CH^{5,5'}$), 8.30 (2H, д $^3J_{HH} = 8.2$, $CH^{8,8'}$). ^{13}C ЯМР δ_C м.д.: 13.9 (4C, д $^3J_{PC} = 20.7$, CH_3), 23.9 (1C, с, $CH_{2(мост)}$), 39.9 (4C, д $^2J_{PC} = 24.2$, CH_2), 109.9 (2C, с, $C^{1,8H}$), 116.1 (2C, с, $C^{3,6H}$), 119.7 (2C, с, $C^{3,3'H}$), 120.0 (2C, д $^3J_{PC} = 5.2$, $C^{1,1'H}$), 123.3 (2C, с, $C^{4,4'H}$), 124.8 (2C, с, $C^{5,5'H}$), 127.0 (2C, с, $C^{7,7'H}$), 127.9 (1C, с, C^{10}), 128.7 (4C, с, $C^{6,7,6',7'H}$), 129.2 (2C, с, $C^{10,10'}$), 129.5 (2C, с, $C^{4,5H}$), 132.6 (2C, с, $C^{9,9'}$), 134.5 (1C, с, C^9), 149.1 (2C, д, $C^{2,2'O}$), 149.6 (2C, д $^3J_{PC} = 9.5$, $C^{2,7'O}$). ^{31}P ЯМР (CH_2Cl_2) δ_P м.д.: 1.1. Найдено: С 67.34, Н 5.74, N 4.05, Р 8.22 %. m/z (MALDI) 694.15. $C_{38}H_{40}N_2O_6P_2$. Вычислено: С 67.43, Н 5.80, N 4.03, Р 8.92 %. M 694.69.

2,7-Бис(7-гидроксиафтилен-2-диэтиламинодифосфатокси)нафталин (36). К 0,62 г (2,5 ммоль) ГЭТА **2b** при комнатной температуре и постоянном перемешивании добавляли 0,2 г (1,25 ммоль) 2,7-дигидроксиафталена **1** в 5 мл ацетонитрила. Через 15 мин в реакционную смесь вводили еще 1,2 г (7,5 ммоль) нафтодиола (**1**) в 7 мл ацетонитрила и перемешивали еще 3 ч. Затем добавляли 0,08 г (2,5 ммоль) серы и оставляли на сутки. После этого растворитель отгоняли в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке, элюируя полученный продукт системой бензол–диоксан, 7 : 1. Полученный продукт сушили в вакууме 2 ч (70 °С, 1 Торр). Выход 0,39 г (32%). Маслообразное вещество. R_f 0,51 (A). 1H ЯМР δ_H м.д.: 1.19 (12H, т, CH_3), 3.52 (8H, м $^3J_{PH} = 12.8$, CH_2), 6.92 (2H, уш.с, OH), 7.22, 7.34 (6H, д, CH), 7.52, 7.56 (6H, с, CH), 7.78, 7.81 (6H, м, CH). ^{31}P ЯМР (CH_3CN) δ_P м.д.: 67.3. Найдено: С 61.00, Н 5.36, N 3.72, Р 8.23 %. $C_{38}H_{40}N_2O_6P_2S_2$. Вычислено: С 61.11, Н 5.40, N 3.75, Р 8.29 %.

Цикло[трис(2,7-нафтилен)-бис(диэтиламинодифосфатокси)диалкиламидотионфосфат] (38). Метод 1. К 2 ммоль (**2a,b**) в 7 мл ацетонитрила при комнатной температуре и перемешивании добавляли 1,52 г (2 ммоль) соединения **36** и выдерживали 1 сут. Образовавшийся маслообразный

осадок промывали ацетонитрилом, растворяли в 5 мл метилхлорида и добавляли 0,064 г (2 ммоль) серы. Через 1 сут раствор фильтровали, фильтрат упаривали в вакууме, остаток хроматографировали на колонке, элюируя продукты системой бензол–диоксан, 9 : 1 и сушили в вакууме 2 ч (50 °С, 1 Торр). Метод 2. К 0,494 г (2 ммоль) ГЭТА **2b** при комнатной температуре и перемешивании добавляли 0,16 г (1 ммоль) нафтодиола **1** в 6 мл ацетонитрила. Через 15 мин в реакционную смесь вводили 1 ммоль тионфосфата **40a,b**. Реакционную смесь выдерживали 1 сут. Выпавший осадок промывали ацетонитрилом, растворяли в 5 мл метилхлорида и добавляли 0,064 г (2 ммоль) серы. Через 10 часов раствор фильтровали, упаривали в вакууме, остаток очищали как в Методе 1.

Цикло-[трис(2,7-нафтилен)-бис(диэтиламинодифосфатокси)диметиламидотионфосфат] (38a). Выход 0,53 г (50%). T_m 108–109 °С. R_f 0,42 (A). 1H ЯМР δ_H м.д.: 1.19 (12H, т, CH_3), 2.77 (6H, д $^3J_{PH} = 12.2$, $N-CH_3$), 3.17 (8H, м $^3J_{PH} = 13.8$, CH_2), 7.38 (6H, д $^3J_{HH} = 7.1$, $CH^{3,6}$), 7.63 (6H, с, $CH^{1,8}$), 7.79 (6H, д $^3J_{HH} = 7.1$, $CH^{4,5}$). ^{31}P ЯМР (CH_2Cl_2) δ_P м.д.: 66.9; 68.5. Найдено: m/z (MALDI) 852.18. $C_{36}H_{36}N_3O_6P_3S_3$. Вычислено: M 852.68.

Цикло-[трис(2,7-нафтилен)-диэтиламинодифосфат] (38b). Выход 0,69 г (78%). T_m 93–94 °С. R_f 0,79 (A). 1H ЯМР δ_H м.д.: 1.16 (18H, т $^3J_{HH} = 6.8$, CH_3), 3.49 (12H, м $^3J_{PH} = 14.1$, CH_2), 7.35 (6H, д $^3J_{HH} = 8.5$, $CH^{3,6}$), 7.63 (6H, с, $CH^{1,8}$), 7.79 (6H, д $^3J_{HH} = 8.5$, $CH^{4,5}$). ^{31}P ЯМР (CH_2Cl_2) δ_P м.д.: 67.2. Найдено: С 57.32, Н 5.49, N 4.78, Р 10.56 %. $C_{42}H_{48}N_3O_6P_3S_3$. Вычислено: С 57.34, Н 5.5, N 4.76, Р 10.52 %.

О,О-Бис(7-гидроксиафтилен-2-ол)диалкиламидотионфосфат (40a,b). К 2,5 ммоль **2a,b** при комнатной температуре и постоянном перемешивании добавляли 1,2 г (7,5 ммоль) нафтодиола (**1**) и выдерживали в течение 3 ч. Затем в реакционную смесь вводили 0,08 г (2,5 ммоль) серы и выдерживали еще 3 ч. После этого раствор фильтровали, упаривали в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке, элюируя продукт **40a** системой бензол–диоксан, 7 : 1, продукт **40b** системой бензол–диоксан, 9:1. Полученные вещества сушили в вакууме 2 ч (60 °С, 1 Торр).

О,О-Бис(7-гидроксиафтилен-2-ол)диметиламидотионфосфат (40a). Выход 0,21 г (50%). T_m 108–109 °С. R_f 0,41 (A). 1H ЯМР δ_H м.д.: 3.02 (6H, д $^3J_{PH} = 12.1$, CH_3), 6.00 (2H, уш.с, OH), 7.00 (2H, дд $^3J_{HH} = 8.8$, $^4J_{HH} = 2.2$, $CH^{3,3'}$), 7.03 (2H, с, $CH^{1,1'}$), 7.22 (2H, дд $^3J_{HH} = 8.8$, $^4J_{HH} = 1.7$, $CH^{6,6'}$), 7.48 (2H, д $^4J_{HH} = 2.2$, $CH^{8,8'}$), 7.63 (2H, д $^3J_{HH} = 8.8$, $CH^{4,4'}$), 7.70 (6H, д $^3J_{HH} = 8.8$, $CH^{5,5'}$). ^{31}P ЯМР (CH_3CN) δ_P м.д.: 68.5.

О,О-Бис(7-гидроксиафтилен-2-ил)диэтиламинодифосфат (40b). Выход 0,28 г (62%). T_m 112–113 °С. R_f 0,48 (A), 0,72 (E). 1H ЯМР δ_H м.д.: 1.19 (6H, т $^3J_{HH} = 7.0$, CH_3), 3.53 (4H, м $^3J_{PH} = 14.0$, CH_2), 7.00 (2H, дд $^3J_{HH} = 8.9$, $^4J_{HH} = 2.2$, $CH^{3,3'}$), 7.05 (2H, с, $CH^{1,1'}$), 7.24 (2H, дд $^3J_{HH} = 8.8$, $^4J_{HH} = 1.7$, $CH^{6,6'}$), 7.51 (2H, д $^4J_{HH} = 2.2$, $CH^{8,8'}$), 7.66 (2H, д $^3J_{HH} = 8.9$, $CH^{4,4'}$), 7.72 (6H, д $^3J_{HH} = 8.8$, $CH^{5,5'}$), 7.40 (2H, уш.с, OH). ^{31}P ЯМР (CH_3CN) δ_P м.д.: 66.9. Найдено: С 63.56, Н 5.33, N 3.08, Р 6.84 %. $C_{24}H_{24}N_1O_4P_1S_1$. Вычислено: С 63.58, Н 5.31, N 3.04, Р 6.85 %.

Цикло[тетра(2,7-нафтилендиэтиламинодифосфат)] (42). Смесь 3,08 г (12,5 ммоль) амида **2b** и 1 г (6,2 ммоль) нафтодиола **1** в 30 мл безводного ацетонитрила перемешивали при комнатной температуре 15 мин, после чего добавляли 2,98 г (18,6 ммоль) нафтодиола **1** в 15 мл безводного ацетонитрила и перемешивали 4 ч. Затем в реакционную смесь вводили 3,08 г (12,5 ммоль) амида **2b** и выдерживали еще 24 ч. Выпавшее масло отделяли от реакционного раствора, промывали ацетонитрилом и небольшими порциями экстрагировали соединение **42** гексаном. Гексановый раствор упаривали в вакууме, а остаток сушили 2 ч (50 °С, 1 Торр). Выход 5,55 г (85%). T_m 81–83 °С. R_f 0,71 (D). 1H ЯМР δ_H м.д.: 1.08 (24H, т $^3J_{HH} = 7.2$, CH_3), 3.29 (16H, м $^3J_{PH} = 10.5$, CH_2), 7.16 (8H, д $^3J_{HH} = 8.5$, $CH^{3,6}$), 7.35 (8H,

с, $\text{CH}^{1,8}$), 7.70 (8H, д $^3J_{\text{HH}}=8.9$, $\text{CH}^{4,5}$). ^{31}P ЯМР (CH_2Cl_2) δ_{p} , м.д.: 138.7. Найдено: С 64.40, Н 6.19, N 5.38, P 11.89 %. *m/z* (MALDI) 1044.37. $\text{C}_{56}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}_8\text{P}_4$. Вычислено: С 64.36, Н 6.17, N 5.36, P 11.86 %. *M* 1044.37.

Цикло[тетра(2,7-нафтилендиэтиламиндифосфат)] (43). К раствору 0,31 г (0,3 ммоль) фосфита **42** в 5 мл метилхлорида добавляли 0,048 г (1,5 ммоль) серы. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение суток. Раствор упаривали до минимума, а остаток хроматографировали на колонке, элюируя соединение **45** хлороформом. Остаток после упаривания растворителя обрабатывали ацетоном, фильтровали от избытка серы, упаривали и сушили в вакууме 2 ч (50°C, 1 Торр). Выход 0,26 г (75%). $T_{\text{пл}}$ 218–220 °C. R_f 0.52 (A). ^1H ЯМР δ_{H} , м.д.: 1.16 (24H, т $^3J_{\text{HH}}=6.6$, CH_3), 3.50 (16H, м $^3J_{\text{PH}}=13.6$ Гц CH_2), 7.35 (8H, д $^3J_{\text{HH}}=8.6$, $\text{CH}^{3,6}$), 7.62 (8H, с, $\text{CH}^{1,8}$), 7.77 (8H, д $^3J_{\text{HH}}=8.7$, $\text{CH}^{4,5}$). ^{31}P ЯМР (CH_2Cl_2) δ_{p} , м.д.: 67.0.

Цикло[тетра(2,7-нафтилендиэтиламиндифосфат)] (44). К раствору 0,31 г (0,3 ммоль) фосфита **42** в 7 мл метилхлорида добавляли 0,03 г (0,3 ммоль) (30% избыток) гидроперита и выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч. Раствор фильтровали, упаривали до минимума и высаждали фосфат **44** гексаном, раствор декантировали, а осадок сушили в вакууме 2 ч (50 °C, 1 Торр). Выход 0,3 г (90%). $T_{\text{пл}}$ 224–226 °C. R_f 0.81 (E). ^1H ЯМР δ_{H} , м.д.: 1.04 (24H, т, CH_3), 3.26 (16H, м $^3J_{\text{PH}}=12.0$, CH_2), 7.36 (8H, д $^3J_{\text{HH}}=8.8$, $\text{CH}^{3,6}$), 7.67 (8H, с, $\text{CH}^{1,8}$), 7.78 (8H, д $^3J_{\text{HH}}=8.7$, $\text{CH}^{4,5}$). ^{31}P ЯМР (CH_2Cl_2) δ_{p} , м.д.: 1.2. Найдено: С 60.80, Н 5.78, N 5.00, P 11.22 %. $\text{C}_{56}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{P}_4$. Вычислено: С 60.65, Н 5.82, N 5.05, P 11.17 %.

Рентгеноструктурные исследования. Данные РСА получены на автоматическом дифрактометре CAD-4 с MoK α излучателем. Структуры решены прямым методом и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении.

Кристалл соединения **4b** моноклинный ($\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2$, $M = 572.73$), размеры 0.33×0.20×0.15 мм, специальная группа P2(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 3 , $d_{\text{ввч}}$ 1.179 мг/м 3 , $\mu = 0.292$ мм $^{-1}$. $F(000) = 1232$. В расчетах участвовало 1757 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$. Окончательное значение факторов расходимости $R_1 = 0.0675$, $wR_2 = 0.1738$.

Список литературы

References

- Diederich F. *Cyclophanes*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, **1991**. 313 p.
- Steed W.J., Atwood J.L. *Supramolecular Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, **2000**. 772 p.
- Böckmann K., Vögtle F. *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1065-1073.
- Mitchel R.H., Weerawarna K., Buschnell G.W. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 907-910.
- Sato T., Matsui H., Komaki R. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1976**, 2051-2054.
- Sakurai H., Hoshi S., Kamiya A., Hosomi A., Kabuto C. *Chem. Lett.* **1986**, 1781-1783.
- Kira M., Tokura S. *Organometallics* **1997**, *16*, 1100-1102.
- Rezzonico B., Grignon-Dubois M., Laguerre M., Leger J.-M. *Organometallics* **1998**, *17*, 2656-2664.

- Croux S., Maurette M.-T., Hocquaux M., Ananides A., Braun A.M., Oliveros E. *New J. Chem.* **1990**, *14*, 161-167.
- Soltermann A.T., Luiz M., Biasutti M.A., Carrascoso M., Amat-Guerri F., Garcia N.A. *J. Photochem. Photobiol., A* **1999**, *129*, 25-32.
- Andrews D.D., Beddard G.S. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 7785-7792.
- Simpson T.J., Bandumathie Weerassoriya M.K. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **2000**, 2771-2775.
- Schwabacher A.W., Shuhong Z., William D. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6995-6996.
- Amanay Ibrahim M.A. *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.* **1999**, *44*, 1-9.
- Tamaka A., Fujiyoshi S., Motomura K., Hayashida O., Hisaeda Y., Murakami Y. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 5187-5206.
- Benson D.R., Fu J., Johnson C.K., Pauls S.W., Williamson D.R. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9935-9945.
- Hamilton A.D., Pant N., Muehldorf A. *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 533-538.
- Thisayukta J., Nakayama Y., Kawauchi S., Takezoe H., Watanabe J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7441-7448.
- Amaranatha Reddy R., Sadashiva B.K. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1936-1947.
- Eskelinen A., Molitor C., Kanerva L. *Contact Dermatitis* **1997**, *36*, 312-316.
- Bloom C.R., Heymann R., Kaarsholm N.C., Dunn M.F. *Biochemistry* **1997**, *36*, 12746-12758.
- Yan H.-Q., Chen S., Qi G.-R. *Polymer* **2003**, *44*, 7861-7867.
- Watson W.H., Nagl A., Ednok E. *Acta Cryst.* **1989**, *45*, 303-306.
- Anibarro M., Geszler K., Uson I., Sheldrick G.M., Saenger W. *Carbohydr. Res.* **2001**, *333*, 251-256.
- Rozycka-Sokolowska E., Marciniak B., Pavlycka V. *Acta Cryst.* **2005**, *61*, 114-115.
- Nifantiev E.E., Gratchev M.K., Burmistrov S.Yu. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3755-3799.
- Slitkov P.V., Nifant'ev E.E., Rasadkina E.N., Vasyanina L.K. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2005**, *180*, 513-526.
- Slitkov P.V., Rasadkina E.N., Nifant'ev E.E. *Russ. J. Gen. Chem.* **2006**, *76*, 183-197.
- Nifant'ev E.E., Rasadkina E.N., Batalova T.A. *Dokl. Akad. Nauk* **1997**, *353*, 350-353 (in Russ.).
- Danilova O.I., Arshinova R.P., Ovodova O.V., Arbutov B.A. *Zh. Obshch. Khim.* **1987**, *57*, 2679-2688 (in Russ.).
- Nifant'ev E.E., Rasadkina E.N., Evdokimova Yu.B., Stash A.I., Belsky V.K., Vasyanina L.K. *Heteroat. Chem.* **2003**, *14*, 404-412.
- Bauer I., Habicher W.D., Jones P.G., Thönnessen H., Schmutzler R. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1998**, *143*, 19-31.
- Allinger N.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8127-8134.
- Nifant'ev E.E., Rasadkina E.N., Yankovich I.V., Vasyanina L.K., Belsky V.K., Stash A.I. *Heteroat. Chem.* **1998**, *9*, 643-649.
- Nifant'ev E.E., Rasadkina E.N., Yankovich I.V., Vasyanina L.K., Belsky V.K., Stash A.I. *Russ. J. Gen. Chem.* **1999**, *69*, 32-38.
- Nifant'ev E.E., Rasadkina E.N., Maslennikova V.I. *Russ. J. Gen. Chem.* **1999**, *69*, 1736-1757.
- Noth H., Vetter H.J. *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 1981-1987.
- Stuebe C., Lankelma H.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 976-977.
- Burgada R. *Ann. Chim.* **1963**, *8*, 351-370.

Received 04.07.2011

Accepted 15.10.2011