

2,6–Дигидроксинафталин в синтезе нафтофосфацicloфанов

П. В. Слитиков,^{a@} Е. Н. Расаdкина,^b Л. К. Васянина,^b Э. Е. Нифантьев^b

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

^bМосковский педагогический государственный университет, 119021 Москва, Россия

@E-mail: pavlasiy@mail.ru

Синтезированы нафтофосфацicloфаны на основе 2,6-дигидроксинафталина и полных амидов фосфористой кислоты. Показана возможность получения фосфомакроциклических систем типа циклофанов тремя препаративными методами. Получены “однородные” и “неоднородные” нафтофосфацicloфаны, содержащие фрагменты как 2,6-дигидроксинафталина, так и других нафтодиолов. Рассмотрены конформационные особенности синтезированных систем. Изучены реакции окисления, сульфуризации и комплексообразования нафтофосфацicloфанов.

Ключевые слова: Фосфорилирование, 2,6-дигидроксинафталин, триамидофосфиты, фосфацicloфаны, молекулярная сборка, спектроскопия ЯМР.

2,6–Dihydroxynaphthalene in the Synthesis of Naphthophosphacyclophanes

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

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

^bMoscow Pedagogical State University, 119021 Moscow, Russian Federation

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

The naphthophosphacyclophanes on the basis of 2,6-dihydroxynaphthalene and amides of phosphorous acid were synthesized. The molecular assembly technique for the preparation of “uniform” naphthophosphacyclophanes (containing only residues of 2,6-dihydroxynaphthalene) and “nonuniform” naphthophosphacyclophanes (containing different naphthylene residues with hydroxy groups located in different aromatic rings) is proposed. Conformational features of the synthesized systems were considered. Their oxidation, sulfurization and complexation with Mo(CO)₆ were also studied. Individual character and structure of all synthesized systems were unambiguously proved by TLC, ³¹P, ¹³C and ¹H NMR spectroscopy, elemental analysis and MALDI-TOF mass-spectrometry.

Keywords: Phosphorylation, 2,6-dihydroxynaphthalene, triamidophosphites, phosphacyclophanes, molecular assembly, NMR spectroscopy.

Введение

Циклофаны составляют обширный класс соединений, представители которого находят применение для решения различных научных, технических, медицинских и биологических задач.^[1,2] Нафталиновые производные широко применяются как ароматические блоки в циклофановых структурах.^[3-8] В качестве такого блока нами был выбран 2,6-дигидроксинафталин (**1**), который применяется в синтезе олиго- и полимеров,^[9-11] комплексообразовании^[12-14] и различных биохимических исследованиях.^[15-17] Наличие мощной π -электронной системы делает возможным использовать 2,6-дигидроксинафталин в качестве электроно-донорной компоненты в супрамолекулярных ансамблях и синтезе антиоксидантных радикальных ловушек.^[18-23] Очевидно, что введение в циклофановые структуры атома фосфора может значительно расширить круг их функционального использования.

Результаты и обсуждение

Ранее нами были синтезированы фосфациклофаны на основе дигидроксифенолов,^[24,25] симметричных^[26-28] и несимметричных^[29-31] дигидроксинафталинов. В молекуле 2,6-дигидроксинафталина гидроксильные группы занимают максимально удаленные β -положения нафталиновой системы, что делает возможным синтезировать на его основе “двухпалубные” фосфациклофаны.

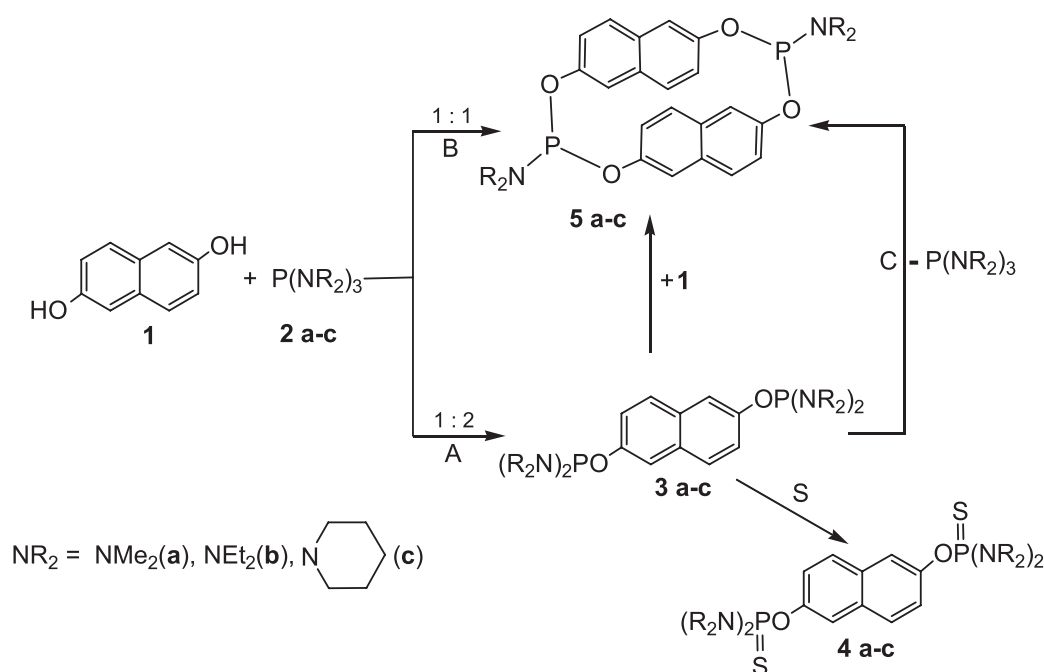
В качестве фосфорилирующих реагентов были выбраны полные амиды фосфористой кислоты с различными радикалами у атома фосфора, которые вступают в реакции с фенолами в различных растворителях, при комнатной температуре и не требуют специального удаления вторичного амина, выделяющегося в процессе реакции.^[32] Для проведения

синтезов использовали как полярные (диоксан, ацетонитрил), так и неполярные (бензол, диэтиловый эфир) растворители. Было показано, что оптимальным в нашем случае является ацетонитрил, так как фосфорилирование в данном растворителе протекает с максимальной скоростью, не фиксируется образование побочных продуктов, и образующиеся нафтоциклофаны выпадают в осадок из ацетонитрильного раствора, что значительно упрощает их выделение.

Для получения указанных циклических структур были применены три препаративных метода, хорошо зарекомендовавших себя в предыдущих исследованиях: метод молекулярной сборки (А), прямое циклофосфорилирование (В) и дисмутация бисфосфорилированных нафтодиолов (С).

Первой стадией метода молекулярной сборки (А) является синтез бисфосфорилированных нафтодиолов (**3а-с**). Реакция считается прошедшей до конца, когда в спектре ³¹P ЯМР исчезает сигнал в области 117–122 м.д., отвечающий полным амидам фосфористой кислоты, и наблюдается сигнал в области 128–132 м.д., отвечающий диамидоэфирам фосфористой кислоты с ароматическим заместителем. На основании динамических спектров ³¹P ЯМР было показано, что время бисфосфорилирования нафтодиола **1** увеличивается по мере усложнения радикала у атома фосфора: 4 мин гексаметилтриамид (ГМТА), 15 мин гексаэтилтриамид (ГЭТА) и 23 мин трипиперидилфосфит (ТПФ).

Все синтезированные бисфосфорилированные производные **3а-с** являются неустойчивыми соединениями из-за склонности к дисмутации в растворах,^[33,34] поэтому они были переведены в тионфосфаты **4а-с**, которые стабильны и могут использоваться для идентификации полученных веществ. Последние были очищены колоночной хроматографией и представляли собой кристаллические соединения. В спектрах ³¹P ЯМР



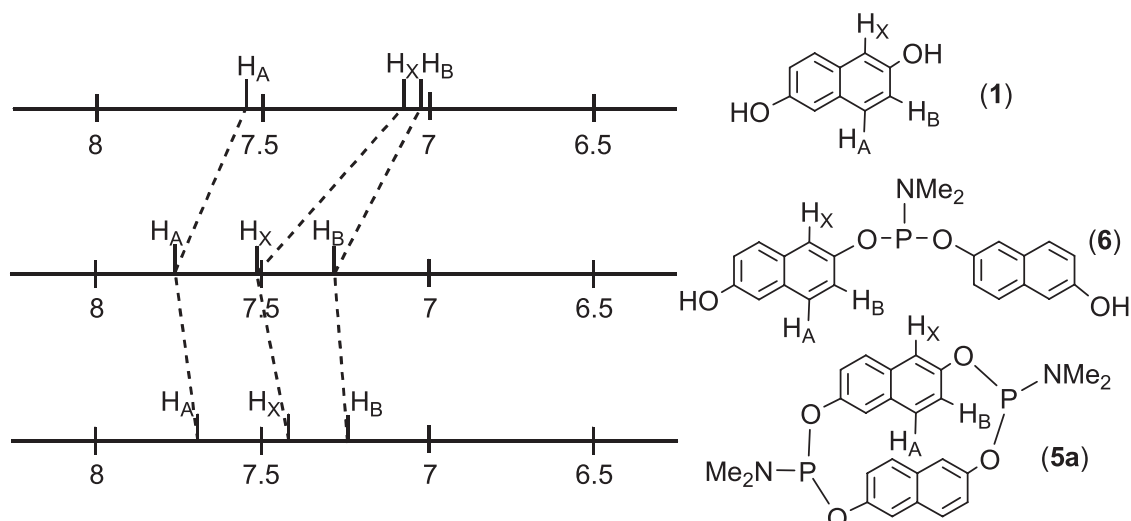


Рисунок 1. Химические сдвиги (δ) ароматических АВХ-систем в соединениях **1**, **6** и **5a** (растворитель CDCl_3 , 400 МГц).

тионпроизводных **4a-c** наблюдались только синглетные сигналы в области 68–78 м.д., характерной для арилдиамидотионфосфатов. Спектры ^1H ЯМР содержали сигналы всех групп протонов с соответствующим соотношением интегральных интенсивностей.

Второй стадией синтеза является циклизация бисфосфорилированных систем **3a-c** молекул исходного диола **1**, приводящая к образованию бисциклоамидофосфитов **5a-c**. Последние отделяются из ацетонитрильного раствора в виде маслообразных субстанций, которые после осушки в вакууме представляют собой хрупкие пенки с высокими температурами плавления. Их строение и индивидуальность были доказаны методами ^{31}P , ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопии, данными элементного анализа и определением молекулярной массы методом MALDI-TOF.

В спектрах ^{31}P ЯМР для циклобисамидофосфитов **5a-c** зарегистрировано по одному синглетному сигналу в области, характерной для моноамидодифосфитов фосфористой кислоты с ароматическими радикалами. Этот факт говорит о полной эквивалентности атомов фосфора. В спектрах ^1H ЯМР наблюдается один набор сигналов для всех групп протонов. Данные спектроскопии ЯМР, довольно высокие температуры плавления ($>200\text{ }^\circ\text{C}$) и анализ литературных данных по нафталинофосфитам^[5] говорят в пользу того, что ароматические кольца расположены планарно и полностью заслонены. В молекуле 2,6-дигидрокси-нафталина (**1**) и его производных протоны ароматической части образуют АВХ-систему. В спектре ^1H ЯМР соединения **1** имеют место два дублетных (H_A и H_B) и один синглетный (H_X) сигналы с химическими сдвигами 7.47, 6.94 и 6.96 м.д. соответственно, значение КССВ $\text{H}_\text{A}-\text{H}_\text{B}$ равняется 8.7 Гц (Рисунок 1).

В ациклическом производном **6**, синтезированном по ранее известной методике,^[28] за счет содержания электроноакцепторной амидофосфитной группы наблюдается закономерное смещение сигналов ароматической части в слабое поле (7.78, 7.22 и 7.51 м.д. для протонов H_A , H_B и H_X , соответственно). Самое большое смещение

отмечается для протона H_X ($\Delta\delta = 0.55$ м.д.). При образовании же циклической структуры **5a** имеет место смещение всех сигналов (относительно ациклического производного **6**) в сильное поле вследствие большей экранированности каждого нафталинового кольца в результате их полного наложения друг на друга. При этом $\Delta\delta$ для всех протонов находится в пределах 0.1–0.13 м.д. Значение КССВ $\text{H}_\text{A}-\text{H}_\text{B}$ при переходе от соединения **1** к ациклическому продукту **6** и далее к нафтофосфациклофану (**5a**) практически не изменяется ($\Delta J \approx 0.2$ Гц).

Квантово-химические расчеты *ab initio* HF (3-21G) показали, что для нафтофосфациклофана **5a** наиболее энергетически выгодными являются конформеры с полностью заслоненными нафталиновыми фрагментами (Рисунок 2), что согласуется с данными спектроскопии ^1H ЯМР. Отмечено, природа амидного заместителя у атома фосфора не влияет на взаимное расположение нафталиновых колец.

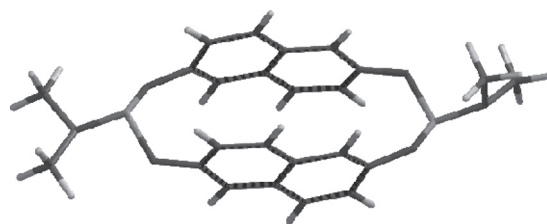


Рисунок 2. Пространственное строение молекулы цикло-[2,6-бис(нафтилендиметиламинофосфита)] (**5a**) по результатам компьютерного моделирования.

Метод прямого синтеза (В) подразумевает взаимодействие эквимолекулярных количеств исходных веществ **1** и **2a-c**. В результате были получены нафтофосфациклофаны, которые по своим физико-химическим характеристикам полностью соответствовали аналогичным продуктам, полученным по методу молекулярной сборки. Следует отметить, что метод прямого синтеза показывает наилучшие выходы продуктов реакции.

Необходимо отметить некоторые особенности прохождения дисмутации бисфосфорилированных производных 2,6-дигидроксиафталина **3a-c**. Как было показано, это зависит как от радикала у атома азота, так и от используемого растворителя. Мы считали процесс полностью законченным, когда в спектре ^{31}P ЯМР исчезал сигнал исходного бисдиамидофосфита **3a-c**, и наблюдались сигналы от выделяющихся в процессе реакции нафтофосфацicloфанов **5a-c** и триамидов фосфористой кислоты **2a-c**. Исключение составлял ацетонитрил, в котором продукты **5a-c** не растворяются, и в растворе фиксируются только сигналы от триамидофосфитов **2a-c**. В случае ацетонитрила реакция заканчивалась за 15 сут. для метильного и за 23 сут. для этильного производного. Замена ацетонитрила на бензол или метиленхлорид на скорость процесса влияние практически не оказывает, тогда как использование в качестве растворителя диэтилового эфира или диоксана приводит к резкому уменьшению её скорости (для производного **5a** 51 и 70 сут., соответственно). В гексане процесс не протекает.

Следует отметить, что растворимость циклоамидофосфитов **5a-c** зависит от заместителя у атома фосфора и уменьшается в ряду пиперидил-этил-метил. Получить соединения **5a-c** в кристаллической форме нам не удалось.

Метод молекулярной сборки позволяет синтезировать циклические структуры, содержащие различные нафтиленовые радикалы в одной молекуле. Последние были названы “неоднородные” нафтофосфацicloфаны. Замена одного из остатков 2,6-дигидроксиафталина на другой ароматический фрагмент может привести к изменению конформации цикла, а также к увеличению размера его полости.

В связи с вышесказанным, мы синтезировали ряд “неоднородных” нафтофосфацicloфанов на основе 2,6-дигидроксиафталина и сравнили их свойства с “однородными” структурами. В качестве второго структурного блока для синтеза “неоднородных” фосфацicloфанов были выбраны дигидроксиафталины с различным расположением гидроксигрупп, два из которых являлись несимметричными (1,7- и 1,6-дигидроксиафталины) (**7**, **8**), а два симметричными по различным осям (1,5- и 2,7-дигидроксиафталины) (**9**, **10**). В качестве фосфорилирующего агента был использован ГЭТА (**2b**), который имеет оптимальное время фосфорилирования для указанных ароматических систем.

Метод синтеза включал две стадии: получение бисфосфорилированных систем типа **3** и циклофосфо-

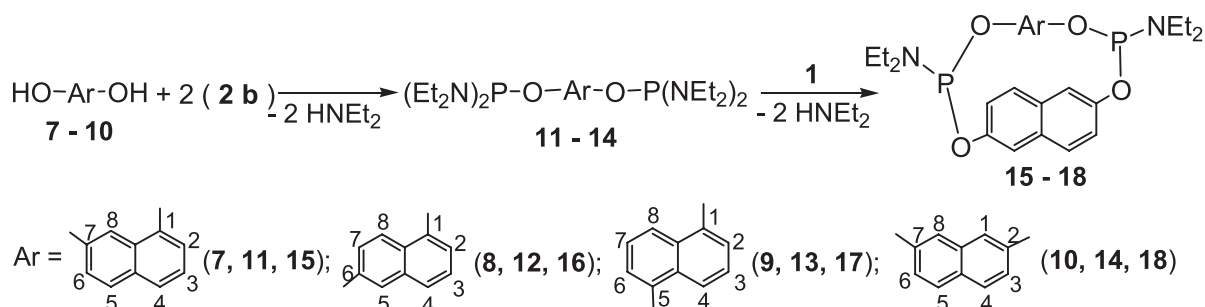
рилирование этими соединениями нафтодиолов **7-10**. В качестве растворителя также был выбран ацетонитрил, так как конечные продукты в нем практически не растворимы. Важное значение имеет время полного бисфосфорилирования ароматических диолов **1**, **7-10**, так как бисфосфорилированные дигидроксиафталины **3a-c** подвержены в растворах дисмутации с образованием однородных циклических систем.^[33,34] Время полного бисфосфорилирования было определено по данным спектров ^{31}P ЯМР реакционных смесей.^[28] Из двух нафтодиолов, образующих “неоднородный” фосфацicloфан, бисфосфорилированию (первой стадии молекулярной сборки) подвергался тот, которому на данный процесс требовалось большее время.

В ходе реакции бисфосфорилирования в спектрах ^{31}P ЯМР наблюдалось исчезновение сигнала ГЭТА (118.2 м.д.) и накопление сигнала диамидоэфира фосфористой кислоты **11-14** 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” фосфацicloфаны **15-18** отделялись из ацетонитрильного раствора в маслообразном виде.

После высушивания в вакууме фосфацicloфаны **15-18** 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 **15-18** наблюдались сигналы в области 140 м.д., что соответствует диэфирамидам фосфористой кислоты с ароматическими заместителями.

Особенность производного **15** на основе 1,7-дигидроксиафталина является уширение всех сигналов протонов в спектрах ^1H ЯМР, чего не наблюдается у его “однородного” аналога.^[29,30] Замена растворителя, изменение температуры и увеличение чувствительности спектрометра с 200 до 500 МГц не приводили 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 **15** соответствовал указанной структуре. Расчеты показали, что нафтофосфацicloфан **15** имеет более 20 близких по энергии конформеров, что, вероятно, и сказывается на разрешении сигналов в спектрах ^1H ЯМР.

В случае нафтофосфацicloфана **16** отмечено, что сигналы протонов ароматической части в спектре



^1H ЯМР не претерпевают сдвигов в сильные или слабые поля, что говорит о схожем перекрывании нафталиновых фрагментов, как это отмечается у их “однородных” аналогов (нафтофосфациклофанов на основе 2,6- и 1,6-дигидроксинафталинов). Температура плавления производного **16** практически равна температуре плавления цикло[1,6-бис(нафтилендиэтиламинофосфита)]^[31] и составляет 99-101 °С, что также может косвенно свидетельствовать о структурной “похожести” указанных производных.

Анализируя физико-химические характеристики производного **17**, следует отметить, что в спектре ^1H ЯМР у фрагмента 1,5-дигидроксиафталина наблюдается слабopольное смещение сигналов ароматической части. Максимальное смещение имеют протоны третьего положения H_B ($\Delta\delta = 0.42$ м.д.), минимальное – четвертого H_C ($\Delta\delta = 0.04$ м.д.). Сигналы протонов фрагмента 2,6-дигидроксиафталина остаются практически неизменными. Кроме этого, температура плавления нафтофосфациклофана **17** гораздо ниже, чем у его “однородных” аналогов и составляет 72-73 °С ($T_{\text{пл}}$ (**5b**) = 204-205 °С, $T_{\text{пл}}$ (цикло[1,5-бис(нафтилендиэтиламинофосфита)]) = 112-113 °С).^[27] На основании литературных данных,^[5] полученных физико-химических характеристик, а также компьютерного моделирования (Рисунок 3а), можно говорить о том, что в молекуле нафтофосфациклофана **17** ароматические фрагменты повернуты друг относительно друга и площадь их перекрывания составляет $\approx 75\%$.

В последнем структурном изомере серии, нафтофосфациклофана **18**, в спектре ^1H ЯМР имеет место сильнополюсный сдвиг ($\Delta\delta = 0,21$ м.д.) протонов H_A (H^4 и H^8) фрагмента 2,7-дигидроксиафталина по сравнению с “однородным” аналогом.^[28] Для сигналов АВХ-системы 2,6-дигидроксиафталина смещения не наблюдается. Компьютерное моделирование показало, что в нафтофосфациклофана **18** нафталиновые кольца заслонены более, нежели в “однородной” структуре на основе 2,7-дигидроксиафталина (Рисунок 3б). Следовательно, указанные выше протоны фрагмента 2,7-дигидроксиафталина имеют сильное влияние второго ароматического кольца, что приводит к их смещению в область сильных полей.

Следует отметить, что “неоднородные” структуры ни при стоянии в растворе, ни при нагревании не

претерпевают симметризации, как это было отмечено для похожих фосфоциклических систем.^[35]

Для дополнительной идентификации полученных конструкций **5a-c**, **15-18** были проведены их окисление и сульфуризация.

Сульфуризация проходила при комнатной температуре в дихлорметане за 1 сут. Полученные циклоамидотионфосфаты **19a-c**, **20-23** 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 производное **19c** подвергалось при хроматографическом выделении полной деструкции.

Окисление проводили пероксидом мочевины. Реакция протекала при комнатной температуре в дихлорметане за 1 сут. Полученные фосфаты **24a-c**, **25-28** были выделены методом переосаждения гексаном из дихлорметана и представляли собой порошкообразные вещества. В их спектрах ^{31}P ЯМР наблюдались сигналы в области 1 м.д., характерной для моноамидофосфатов.

В случае “однородных” циклотиионфосфатов **19a-c** и циклофосфатов **24a-c** в спектрах ^1H ЯМР наблюдается слабopольное смещение сигналов протонов нафталиновых радикалов по сравнению с таковыми для циклофосфитов **5a-c**, что связано с увеличением электроноакцепторности амидофосфорной группы. Для производных **19a,b** и **24a,b** отмечается резкое уменьшение температуры плавления ($\Delta T \approx 90^\circ\text{C}$) по сравнению с **5a,b**, тогда как для циклофосфата **24c** по сравнению с циклофосфитом **5c** температура плавления возрастает. Результаты компьютерного моделирования показали, что с изменением конфигурации фосфорного узла изменений во взаимном расположении нафтиленовых радикалов в молекулах нафтофосфациклофанов **19a-c** и **24a-c** не происходит.

Все “неоднородные” циклотиионфосфаты представляли собой маслообразные вещества, кроме производного **23** на основе 2,6- и 2,7-дигидроксиафталинов ($T_{\text{пл}} = 121-123$ °С), тогда как все циклофосфаты **25-28** были твердыми легкоплавкими порошками. Значения температуры плавления соответствующих циклофосфитов **15-18** и циклофосфатов **25-28** резких отличий не имели.

Переход от “неоднородного” циклофосфита **15** на основе 1,7- и 2,6-дигидроксиафталинов, к

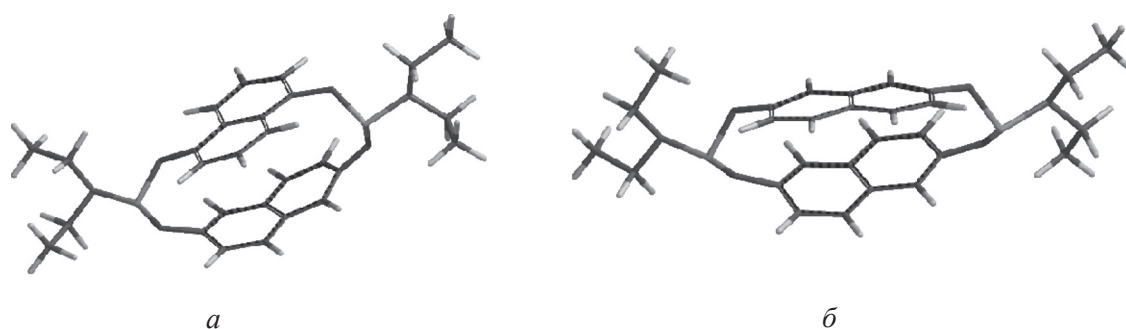
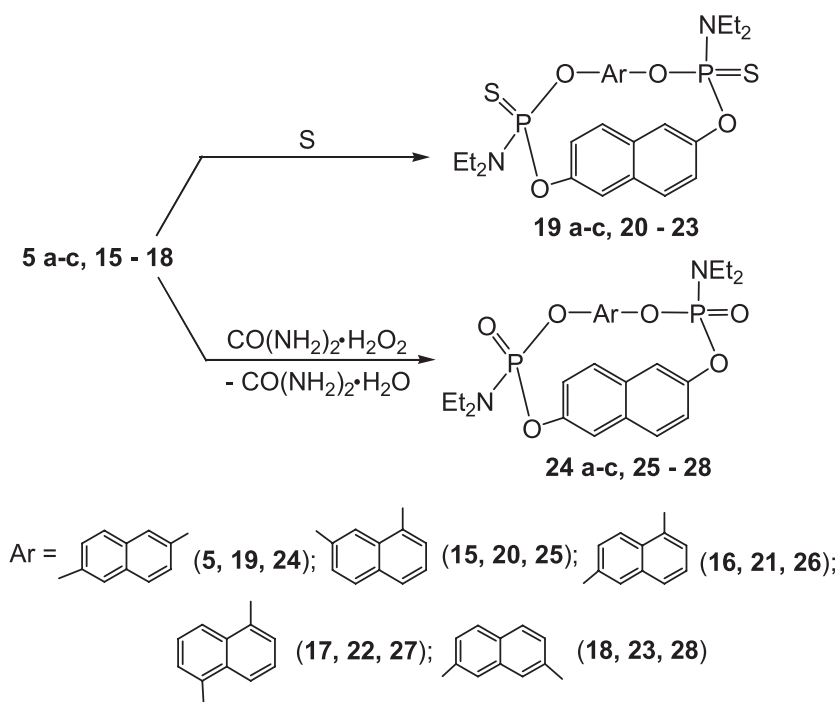


Рисунок 3. Пространственное строение молекул цикло[(1,5-нафтилен)-(2,6-нафтилен)-бис(диэтиламинофосфита) (**17**) (а) и цикло[(2,6-нафтилен)-(2,7-нафтилен)-бис(диэтиламинофосфита) (**18**) (б) по результатам компьютерного моделирования.



циклотионфосфату (**20**) или циклофосфату (**25**) не влияет на разрешение сигналов в спектрах ^1H ЯМР. Сигналы остаются уширенными при повышенной температуре и увеличении частоты регистрации спектров. Строение соответствующих амидофосфатов **20** и **25** доказано методом ^{13}C ЯМР.

У “неоднородных” циклотионфосфатов (**21**, **23**) и циклофосфатов (**26**, **28**) в спектрах ^1H ЯМР наблюдается смещение сигналов протонов ароматической части в слабое поле. Как показали расчеты, для данных нафтофосфациклофанов изменение конфигурации амидофосфорного фрагмента не приводит к изменению взаимного расположения нафталиновых колец.

В случае циклотионфосфата **22** в спектре ^1H ЯМР наблюдается сильнополюсное смещение сигналов протонов ароматической части по сравнению с циклофосфитом **17**. Мы полагаем, что это связано с увеличением экранирования нафтиленовых радикалов, так как по данным компьютерного моделирования при переходе от фосфита к тионфосфату нафтиленовые кольца в молекуле последнего заслонены уже на $\approx 90\%$ их площади (Рисунок 4).

Для структуры **24b** было проведено измерение парциальных мольных объемов ($\text{см}^3/\text{моль}$) в среде метиленхлорида и 1,4-диоксана (Таблица 1).

Рассчитанные значения собственных (Ван-дер-Ваальсовых) объемов данной молекулы показали, что она

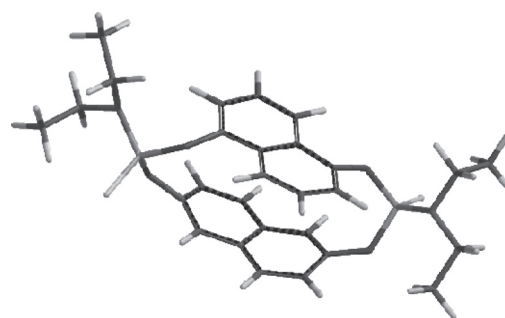


Рисунок 4. Пространственное строение молекулы цикло[(1,5-нафтилен)-(2,6-нафтилен)-бис(диэтиламидотионфосфата) (**22**).

не содержит свободной внутренней полости. Более того, плоскости нафталиновых колец заметно прижаты друг к другу с небольшой деформацией ван-дер-ваальсовых радиусов углеродных атомов в этих кольцах. Сопоставление мольных объемов молекул в метиленхлориде и 1,4-диоксане ($V_a - V_b$) дает надежную пропорциональность ($r = 0.9998$), что подтверждает малые экспериментальные ошибки (не более $\pm 0.5 \text{ см}^3/\text{моль}$) в полученных величинах парциальных мольных объемов. Из расчетов также видно, что в циклах невозможно свободное вращение ароматических колец, поэтому при синтезе возможно образование изомеров по расположению нафтилено-

Таблица 1. Результаты измерений парциальных мольных объемов цикло[бис(2,6-нафтилендиэтиламидофосфата)] (**24b**) в метиленхлориде и 1,4-диоксане.

M, г/моль	Метиленхлорид		1,4-диоксан		$V_b - V_a$	
	C_m , моль/кг	V_a	C_m , моль/кг	V_b		
24b	554,5	0,007531	431,4	0,007651	438,1	6,7

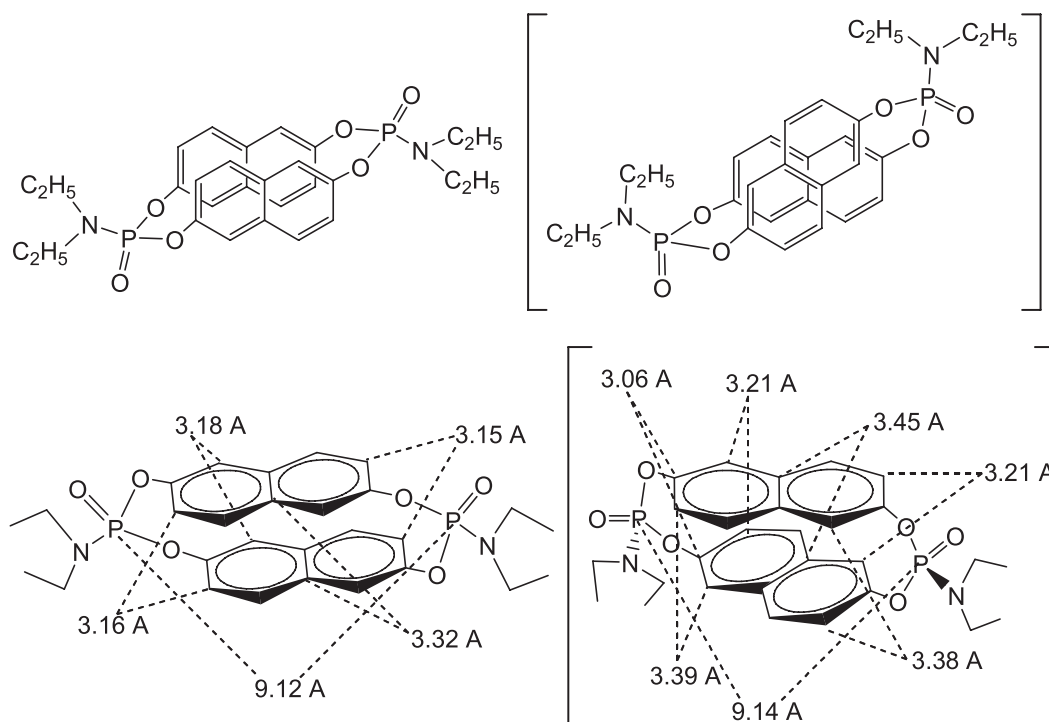


Рисунок 5. Возможное пространственное строение молекул цикло[2,6-бис(нафтилендиэтиламинофосфата) (**24b**).

вых колец друг относительно друга, что должно мешать росту монокристалла. Данные спектроскопии ^1H и ^{13}C ЯМР, а также результаты компьютерного моделирования говорят о том, что молекула **24b** существует только в виде одного изомера – с полным перекрытием нафталиновых колец (Рисунок 5).

Как известно, соединения, содержащие трёхвалентный атом фосфора, являются хорошими лигандами в реакциях комплексообразования с переходными металлами, в частности, с карбонилами последних. Такие координационные системы являются катализаторами гидрирования, гидроформилирования и многих других реакций. В связи с этим нами были проведены реакции некоторых нафтофосфациклофанов с гексакарбонилмолибдена(0).

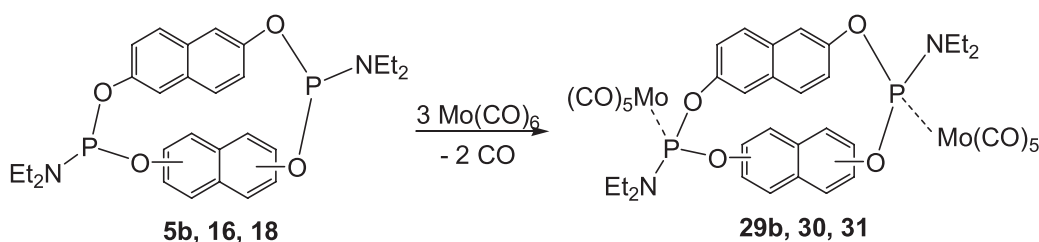
Молибденовые комплексы были получены при взаимодействии циклобисамидофосфитов (**5b**, **16**, **18**) с двумя молями $\text{Mo}(\text{CO})_6$ в диоксане при температуре 90°C в запаянной ампуле в атмосфере азота.

Если проводить реакцию при стехиометрическом соотношении реагентов, то во всех случаях происходит образование гелеобразного бесцветного продукта. После отделения геля от раствора было показано, что в растворе

содержится молибденовый комплекс. Гель после высушивания представляет собой порошкообразную субстанцию, которая нерастворима в органических растворителях. Возможно, в присутствии карбонильного комплекса молибдена происходит образование олигомерных продуктов. При таком соотношении реагентов выход комплекса не превышает 30%. При мольном соотношении циклофосфит – $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 1:3 образование геля не происходит. После исчезновения в спектре ^{31}P ЯМР сигнала исходных циклофосфитов (**5b**, **16**, **18**) в области 139-140 м.д. и накоплении сигнала в области 163 м.д., соответствующего биядерному комплексу,^[36] из реакционной массы отгоняли избыток гексакарбонила молибдена(0) и комплексы (**29b**, **30**, **31**) выделяли в чистом виде с выходом 75-85%.

При этом “однородные” системы при прочих равных условиях (температура, концентрация) подвергаются комплексообразованию значительно быстрее, чем “неоднородные”. Так, реакция для циклоамидофосфита **5b** проходит полностью за 10 ч, тогда как для циклоамидофосфита **16** – за 19 ч.

Молибденовые комплексы (**29b**, **30**, **31**) представляют собой светло-серые или светло-коричневые по-



рошкообразные вещества, неустойчивые при хранении и на свету. Причем комплексы на основе “неоднородных” систем разлагаются быстрее, чем на основе “однородных”. Все комплексы растворимы в метиленхлориде, бензоле, диоксане. Комплексы (**29b**, **30**, **31**) были охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР и элементного анализа. В спектрах ^{31}P ЯМР наблюдались синглетные сигналы в области 163 м.д., характерной для фосфокарбонильных комплексов молибдена(0) с пятью карбонильными остатками, и координационными сдвигами 23-27 м.д. В спектрах ^1H и ^{13}C ЯМР присутствовали сигналы всех соответствующих групп атомов. Сигналы ароматической части молекулы были смещены в слабое поле по сравнению с исходным лигандом.

Выводы

1. Тремя препаративными методами синтезированы нафтофосфациклофаны на основе 2,6-дигидрокси-нафталина и полных амидов фосфористой кислоты;
2. Методом молекулярной сборки получены “неоднородные” нафтофосфациклофаны, содержащие по два остатка кислот фосфора и различные ароматические блоки;
3. Рассмотрены структурные особенности синтезированных нафтофосфациклофанов; выявлена взаимосвязь структуры синтезированных циклических систем от природы исходного дигидрокси-нафталина;
4. Проведены реакции окисления, сульфуризации и комплексообразования с $\text{Mo}(\text{CO})_6$ синтезированных “однородных” и “неоднородных” нафтофосфациклофанов;
5. Строение и индивидуальность полученных соединений были доказаны методами ЯМР ^{31}P , ^1H и ^{13}C , данными элементного анализа 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 ^1H , ^{13}C и ^{31}P ЯМР применяли соответственно Me_4Si (внутренний стандарт) и 85%-ную H_3PO_4 (внешний эталон). Химические сдвиги даны в м.д., KCCB – в Гц.

Масс-спектральные исследования выполнены на приборе “UltraFlex” с времяпролетным детектором (TOF) методом матрично-активированной лазерной десорбции и ионизации (MALDI) (λ 337 нм) с использованием в качестве матрицы 2,4,6-тригидроксиацетофенона.

Все синтезы проводили с использованием безводных растворителей в атмосфере сухого азота. Адсорбционную хроматографию на колонке осуществляли на силикагеле L 100/250 мкм, TCX – на пластинах Silufol в системах гексан – диоксан, 3:1 (A); C_6H_6 – диоксан, 5:1 (B); C_6H_6 – диоксан, 10:1 (C); CHCl_3 – EtOH , 5:1 (D). Обнаружение веществ осуществляли прожиганием.

Полные амиды фосфористой кислоты получены по следующим методикам: ГМТА **2a**,^[37] ГЭТА **2b**,^[38] и ТПФ **2c**.^[39]

2,6-Бис(тетраалкилдиамидотионфосфатокси)нафталины (4a-c). К 2,5 ммоль триамида фосфористой кислоты **2a-c** при комнатной температуре и постоянном перемешивании добавляли 0,2 г (1,25 ммоль) 2,6-дигидрокси-нафталина (**1**) в 5 мл ацетонитрила. Через 4 мин (**a**), 12 мин (**b**) или 20 ч

(**c**) 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, 7:1. Полученные продукты сушили в вакууме 2 ч (70 °C, 1 Торр).

2,6-Бис(тетраметилдиамидотионфосфатокси)нафталин (4a). Выход 0,22 г (39 %). $T_{\text{пл}}$ 143-144 °C. R_f 0,52 (A). ^1H ЯМР δ_{H} м.д.: 2.77 (24H, д, $^3J_{\text{PH}}=12.4$, CH_3), 7.25 (2H, д, $^3J_{\text{HH}}=8.9$, $\text{CH}^{3,7}$), 7.48 (2H, т, $^4J_{\text{PH}}=2.1$, $\text{CH}^{1,5}$), 7.74 (2H, д, $^3J_{\text{HH}}=8.9$, $\text{CH}^{4,8}$). ^{31}P ЯМР δ_{P} м.д.: 81.6 (CH_2Cl_2). Найдено: С 46.90, Н 6.53, N 12.19, P 13.47 %. $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2$, m/z (MALDI) 460.13. Вычислено: С 46.93, Н 6.57, N 12.17, P 13.46 %. M 460.53.

2,6-Бис(тетраэтилдиамидотионфосфатокси)нафталин (4b). Выход 0,35 г (49 %). $T_{\text{пл}}$ 117-118 °C. R_f 0,61 (A). ^1H ЯМР δ_{H} м.д.: 1.17 (24H, т, $^3J_{\text{HH}}=7.0$, CH_3), 3.28 (16H, м, $^3J_{\text{PH}}=12.8$, CH_2), 7.29 (2H, д, $^3J_{\text{HH}}=8.8$, $\text{CH}^{3,7}$), 7.53 (2H, с, $\text{CH}^{1,5}$), 7.72 (2H, д, $^3J_{\text{HH}}=8.8$, $\text{CH}^{4,8}$). ^{31}P ЯМР δ_{P} м.д.: 76.5 (CH_2Cl_2). Найдено: С 54.50, Н 8.02, N 9.71, P 10.78 %. $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2$ Вычислено: С 54.52, Н 8.10, N 9.78, P 10.82 %.

Цикло[бис(2,6-нафтиленалкиламидофосфиты)] (5a-c). Метод молекулярной сборки (общая методика). К 4 ммоль полного амида фосфористой кислоты **2a-c** в 4 мл ацетонитрила при комнатной температуре и постоянном перемешивании добавляли 0,32 г (2 ммоль) нафтодиола **1**, растворенного в 2 мл ацетонитрила. Через 4 мин (**a**), 12 мин (**b**) или 20 мин (**c**) 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 °C, 1 Торр).

Метод прямого синтеза (общая методика). К 4 ммоль полного амида фосфористой кислоты **2a-c** 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 °C, 1 Торр).

Цикло[бис(2,6-нафтилендиметиламидофосфит)] (5a). Выход 0,57 г (61 %). $T_{\text{пл}}$ 224-226 °C. R_f 0,77 (B). ^1H ЯМР δ_{H} м.д.: 2.83 (12H, д, $^3J_{\text{PH}}=9.4$, CH_3), 7.24 (4H, д, $^3J_{\text{HH}}=8.5$, $\text{CH}^{3,7}$), 7.40 (4H, с, $\text{CH}^{1,5}$), 7.65 (4H, д, $^3J_{\text{HH}}=8.5$, $\text{CH}^{4,8}$). ^{31}P ЯМР δ_{P} м.д.: 140.3 (CH_2Cl_2). Найдено: С 61.52, Н 5.29, P 13.16 %. $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2$, m/z (MALDI) 466.02. Вычислено: С 61.79, Н 5.18, P 13.08 %. M 466.41.

Цикло[бис(2,6-нафтилендиэтиламидофосфит)] (5b). Выход 0,67 г (64 %). $T_{\text{пл}}$ 204-205 °C. R_f 0,80 (B). ^1H ЯМР δ_{H} м.д.: 1.10 (12H, т, $^3J_{\text{HH}}=7.2$, CH_3), 3.31 (8H, м, $^3J_{\text{PH}}=9.9$, CH_2), 7.25 (4H, д, $^3J_{\text{HH}}=8.8$, $\text{CH}^{3,7}$), 7.43 (4H, с, $\text{CH}^{1,5}$), 7.66 (4H, д, $^3J_{\text{HH}}=8.8$, $\text{CH}^{4,8}$). ^{13}C ЯМР δ_{C} м.д.: 14.7 (4C, с, CH_3), 37.9 (4C, д, $^2J_{\text{PC}}=21.4$, CH_2), 115.5 (4C, д, $^3J_{\text{PC}}=11.1$, $\text{C}^{1,5}\text{H}$), 121.8 (4C, д, $\text{C}^{3,7}\text{H}$), 128.5 (4C, с, $\text{C}^{4,8}\text{H}$), 130.7 (4C, с, $\text{C}^{9,10}$), 150.5 (4C, д, $^2J_{\text{PC}}=6.9$, $\text{C}^{2,6}\text{O}$). ^{31}P ЯМР δ_{P} м.д.: 141.7 (CH_2Cl_2). Найдено: P 11.45 %. $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2$ Вычислено: P 11.86 %.

Цикло[бис(2,6-нафтиленпиперидилфосфит)] (5c). Выход 0,70 г (67 %). $T_{\text{пл}}$ 106-108 °C. R_f 0,86 (D). ^1H ЯМР δ_{H} м.д.: 1.50 (12H, уш.т, CH_3), 3.29 (8H, уш.м, $^3J_{\text{PH}}=6.6$, CH_2N), 7.25 (4H, д, $^3J_{\text{HH}}=8.8$, $\text{CH}^{3,7}$), 7.45 (4H, с, $\text{CH}^{1,5}$), 7.66 (4H, д, $^3J_{\text{HH}}=8.8$, $\text{CH}^{4,8}$). ^{31}P ЯМР δ_{P} м.д.: 136.7 (CH_2Cl_2). Найдено: P 11.21 %. $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2$ Вычислено: P 11.33 %.

Цикло[бис(нафтилендиэтиламидофосфиты)] (15-18) (общая методика). К 4 ммоль ГЭТА **2b** при комнатной температуре и перемешивании добавляли 2 ммоль ароматического диола (**7-10**) в 15 мл ацетонитрила. Через определенный промежуток времени (см. Таблицу 1) к реакционной смеси добавляли 2 ммоль нафтодиола **1** 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)-(2,6-нафтилен)-бис(диэтиламинофосфит)] (15). Выход 0,78 г (75 %). T_m 76-78 °С. R_f 0,74 (В). 1H ЯМР δ_H м.д.: 1.04 (12H, уш.т, CH_3), 3.27 (8H, уш.м, CH_2), 7.15-7.91 (12H, уш.м, CH). ^{13}C ЯМР δ_C м.д.: 14.7 (4C, с, CH_3), 37.7 (2C, д, $^2J_{PC}=24.3$, CH_2), 38.2 (2C, д, $^2J_{PC}=24.3$, CH_2), 110.1 (1C, д, $^3J_{PH}=12.1$, C^2H), 113.4 (1C, д, C^8H), 115.5 (2C, д, $^3J_{PC}=10.3$, $C^{1,5}H$), 121.8 (3C, д, $C^{6,3,7}H$), 122.2 (1C, с, C^4H), 124.1 (1C, с, C^5H), 128.5 (3C, с, $C^{3,4,8}H$), 129.3 (1C, с, C^9), 130.6 (2C, с, $C^{9,10}$), 131.3 (1C, с, C^{10}), 149.2 (1C, д, $^2J_{PC}=11.9$, C^1O), 150.4 (2C, д, $^2J_{PC}=12.1$, $C^{2,6}O$), 151.6 (1C, д, $^2J_{PC}=12.0$, C^7O). ^{31}P ЯМР δ_P м.д.: 141.0; 141.5 (CH_2Cl_2). Найдено: С 64.12, Н 6.21, N 5.46, P 11.46 %. $C_{28}H_{32}N_2O_4P_2$. m/z (MALDI) 522.2. Вычислено: С 64.36, Н 6.18, N 5.36, P 11.86 %. M 522.6.

Цикло[(1,6-нафтилен)-(2,6-нафтилен)-бис(диэтиламинофосфит)] (16). Выход 0,80 г (77 %). T_m 99-101 °С. R_f 0,69 (В). 1H ЯМР δ_H м.д.: 1.09 (12H, т, $^3J_{HH}=7.1$, CH_3), 3.32 (8H, м, $^3J_{PH}=10.1$, CH_2), 7.08 (1H, д, $^3J_{HH}=6.7$, CH^2), 7.23 (2H, д, $^3J_{HH}=8.8$, $CH^{3,7}$), 7.30 (1H, т, $^3J_{HH}=6.7$, $^3J_{HH}=8.7$, CH^3), 7.33 (1H, д, $^3J_{HH}=8.7$, CH^7), 7.39 (1H, д, $^3J_{HH}=8.7$, CH^4), 7.41 (1H, с, CH^5), 7.43 (2H, с, $CH^{1,5}$), 7.64 (2H, д, $^3J_{HH}=8.8$, $CH^{4,8}$), 8.17 (1H, д, $^3J_{HH}=8.8$, CH^8). ^{13}C ЯМР δ_C м.д.: 14.7 (4C, с, CH_3), 37.8 (2C, д, $^2J_{PC}=24.3$, CH_2), 38.2 (2C, д, $^2J_{PC}=24.1$, CH_2), 111.7 (1C, д, $^3J_{PC}=16.0$, C^2H), 115.5 (2C, д, $^3J_{PC}=11.1$, $C^{1,5}H$), 115.5 (2C, д, $^3J_{PC}=10.3$, $C^{1,8}H$), 121.8 (3C, д, $C^{6,3,7}H$), 122.2 (1C, с, C^4H), 124.1 (1C, с, C^5H), 128.5 (3C, с, $C^{3,4,8}H$), 129.3 (1C, с, C^9), 130.6 (2C, с, $C^{9,10}$), 131.3 (1C, с, C^{10}), 149.2 (1C, д, $^2J_{PC}=11.9$, C^1O), 150.4 (2C, д, $^2J_{PC}=12.1$, $C^{2,6}O$), 152.0 (1C, д, $^2J_{PC}=12.0$, C^7O). ^{31}P ЯМР δ_P м.д.: 140.6; 141.3 (CH_2Cl_2). Найдено: P 11.58 %. $C_{28}H_{32}N_2O_4P_2$. Вычислено: P 11.86 %.

Цикло[(1,5-нафтилен)-(2,6-нафтилен)-бис(диэтиламинофосфит)] (17). Выход 0,74 г (71 %). T_m 72-73 °С. R_f 0,69 (В). 1H ЯМР δ_H м.д.: 1.15 (12H, т, $^3J_{HH}=7.2$, CH_3), 3.39 (8H, м, $^3J_{PH}=12.1$, CH_2), 7.21 (2H, д, $^3J_{HH}=9.1$, $CH^{3,7}$), 7.34 (2H, д, $CH^{2,6}$), 7.46 (2H, с, $CH^{1,5}$), 7.67 (2H, д, $^3J_{HH}=9.1$, $CH^{4,8}$), 7.71 (2H, т, $^3J_{HH}=8.3$, $CH^{3,7}$), 7.94 (2H, д, $^3J_{HH}=8.3$, $CH^{4,8}$). ^{31}P ЯМР δ_P м.д.: 141.2 (CH_2Cl_2). Найдено: P 11.62 %. $C_{28}H_{32}N_2O_4P_2$. Вычислено: P 11.86 %.

Цикло[(2,6-нафтилен)-(2,7-нафтилен)-бис(диэтиламинофосфит)] (18). 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 δ_P м.д.: 141.2 (CH_2Cl_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 %.

Сульфуризация (общая методика). К раствору 1 ммоль циклофосфита (**5a-c**, **15-18**) в 4 мл сухого метилхлорида при комнатной температуре и постоянном перемешивании добавляли 0,064 г (2 ммоль) серы. Через сутки растворитель отгоняли в вакууме, а остаток хроматографировали на колонке, элюируя продукты системой бензол-диоксан, 10:1. Полученные продукты сушили в вакууме 2 ч (70 °С, 1 Торр).

Циклобис(2,6-нафтилендиметиламинофосфат)] (19a). Выход 0,36 г (68 %). T_m 137-138 °С. R_f 0,77 (В). 1H ЯМР δ_H м.д.: 2.76 (6H, д, $^3J_{PH}=7.2$, CH_3), 3.05 (6H, д, $^3J_{PH}=11.7$, CH_3), 7.40 (4H, дд, $^3J_{HH}=8.8$, $^4J_{PH}=1.5$, $CH^{3,7}$), 7.66 (4H, с, $CH^{1,5}$), 7.79 (4H, д, $^3J_{HH}=8.8$, $CH^{4,8}$). ^{31}P ЯМР δ_P м.д.: 68.7 (CH_2Cl_2). Найдено: С 54.12, Н 4.48, N 5.29, P 11.70 %. $C_{24}H_{24}N_2O_4P_2S_2$. Вычислено: С 54.32, Н 4.45, N 5.28, P 11.67 %.

Циклобис(2,6-нафтилендиэтиламинофосфат)] (19b). Выход 0,39 г (73 %). T_m 144-146 °С. R_f 0,81 (В). 1H ЯМР δ_H м.д.: 1.17 (12H, т, $^3J_{HH}=7.2$, CH_3), 3.51 (8H, м, $^3J_{PH}=13.2$, CH_2), 7.40 (4H, д, $^3J_{HH}=8.8$, $CH^{3,7}$), 7.68 (4H, с, $CH^{1,5}$), 7.79 (4H, д, $^3J_{HH}=8.8$, $CH^{4,8}$). ^{31}P ЯМР δ_P м.д.: 66.5 (CH_2Cl_2). Найдено: С 57.25, Н 5.41, N 4.78, P 10.54 %. $C_{28}H_{32}N_2O_4P_2S_2$. Вычислено С 57.32, Н 5.50, N 4.72, P 10.56 %.

Цикло[(1,6-нафтилен)-(2,6-нафтилен)-бис(диэтиламинофосфат)] (21). Выход 0,33 г (60 %). Маслообразное

вещество. R_f 0,72 (В). 1H ЯМР δ_H м.д.: 1.18 (12H, уш.т, CH_3), 3.51 (8H, уш.м, $^3J_{PH}(6,6')=11,0$, $^3J_{PH}(1,2')=12,1$, CH_2), 7.32 (1H, д, $^3J_{HH}=6,8$, CH^2), 7.37 (2H, д, $^3J_{HH}=9,2$, $CH^{3,7}$), 7.40 (1H, т, $^3J_{HH}=6,8$, CH^3), 7.44 (1H, д, $^3J_{HH}=8,8$, CH^7), 7.49 (1H, с, CH^5), 7.61 (1H, д, CH^4), 7.66 (2H, с, $CH^{1,5}$), 7.73 (2H, д, $^3J_{HH}=9,2$, $CH^{4,8}$), 8.03 (1H, д, $^3J_{HH}=8,8$, CH^8). ^{31}P ЯМР δ_P м.д.: 67.4; 66.9 (CH_2Cl_2). Найдено: P 10.59 %. $C_{28}H_{32}N_2O_4P_2S_2$. Вычислено: P 10.56 %.

Цикло[(1,5-нафтилен)-(2,6-нафтилен)-бис(диэтиламинофосфат)] (22). Выход 0,29 г (54 %). Маслообразное вещество. R_f 0,64 (В). 1H ЯМР δ_H м.д.: 1.20 (12H, уш.т, CH_3), 3.55 (8H, уш.м, $^3J_{PH}=7.1$, CH_2), 7.37 (2H, д, $^3J_{HH}=8.8$, $CH^{3,7}$), 7.42 (2H, д, $CH^{2,6}$), 7.44 (2H, с, $CH^{1,5}$), 7.62 (2H, т, $^3J_{HH}=8.1$, $CH^{3,7}$), 7.75 (2H, д, $^3J_{HH}=8.8$, $CH^{4,8}$) 7.83 (2H, д, $^3J_{HH}=8.1$, $CH^{4,8}$). ^{31}P ЯМР δ_P м.д.: 67.1 (CH_2Cl_2). Найдено: С 57.32, Н 5.50, N 4.72, P 10.56 %. $C_{28}H_{32}N_2O_4P_2S_2$. Вычислено С 57.32, Н 5.50, N 4.72, P 10.56 %.

Цикло[(2,6-нафтилен)-(2,7-нафтилен)-бис(диэтиламинофосфат)] (23). Выход 0,29 г (52 %). T_m 121-123 °С. R_f 0,68 (А), 0,64 (D). 1H ЯМР δ_H м.д.: 1.03 (12H, т, $^3J_{HH}=6.9$, CH_3), 3.41 (8H, м, $^3J_{PH}=12.5$, CH_2), 7.28 (2H, д, $^3J_{HH}=8.8$, $CH^{3,6}$), 7.36 (2H, д, $^3J_{HH}=8.8$, $CH^{3,7}$), 7.54 (2H, с, $CH^{1,5}$), 7.66 (2H, с, $CH^{1,8}$), 7.74 (2H, д, $^3J_{HH}=8.8$, $CH^{4,8}$), 7.96 (2H, д, $^3J_{HH}=8.7$, $CH^{4,5}$). ^{31}P ЯМР δ_P м.д.: 66.5 (CH_2Cl_2). Найдено: P 10.54 %. m/z (MALDI) 586.32. $C_{28}H_{32}N_2O_4P_2$. Вычислено: P 10.56 %. M 586.12.

Окисление (общая методика). К раствору 1 ммоль циклофосфита (**5a-c**, **15-18**) в 4 мл сухого метилхлорида при комнатной температуре и постоянном перемешивании добавляли 0,2 г гидроперита. Через сутки реакционную массу фильтровали, растворитель упаривали до 1 мл и высаждали циклоаминофосфаты (**24a-c**, **25-28**) гексаном два раза. Полученные продукты сушили в вакууме 2 ч (70 °С, 1 Торр).

Циклобис(2,6-нафтилендиметиламинофосфат)] (24a). Выход 0,45 г (92 %). T_m 94-95 °С. R_f 0,85 (С). 1H ЯМР δ_H м.д.: 2.79 (12H, д, CH_3), 7.41 (4H, д, $^3J_{HH}=8.8$, $CH^{3,7}$), 7.71 (4H, с, $CH^{1,5}$), 7.86 (4H, д, $^3J_{HH}=8.8$, $CH^{4,8}$). ^{31}P ЯМР δ_P м.д.: 1.9 (CH_2Cl_2). Найдено: С 57.84, Н 4.74, N 5.67, P 12.40 %. $C_{24}H_{24}N_2O_6P_2$. Вычислено: С 57.83, Н 4.75, N 5.62, P 12.43 %.

Циклобис(2,6-нафтилендиэтиламинофосфат)] (24b). Выход 0,52 г (93 %). T_m 111-112 °С. R_f 0,90 (С). 1H ЯМР δ_H м.д.: 1.05 (12H, т, $^3J_{HH}=7.3$, CH_3), 3.27 (8H, м, $^3J_{PH}=12.2$, CH_2), 7.39 (4H, д, $^3J_{HH}=9.3$, $CH^{3,7}$), 7.71 (4H, д, $^3J_{PH}=3.9$, $CH^{1,5}$), 7.75 (4H, д, $^3J_{HH}=9.3$, $CH^{4,8}$). ^{31}P ЯМР δ_P м.д.: 1.1 (CH_2Cl_2). Найдено: С 60.71, Н 5.94, N 5.11, P 11.21 %. m/z (MALDI) 554.40. $C_{28}H_{32}N_2O_6P_2$. Вычислено: С 60.64, Н 5.82, N 5.05, P 11.17 %. M 554.18.

Циклобис(2,6-нафтиленниперидиламинофосфат)] (24c). Выход 0,52 г (90 %). T_m 155-157 °С. R_f 0,81 (D). 1H ЯМР δ_H м.д.: 1.48 (12H, м, CH_2), 3.30 (8H, м, $^3J_{PH}=7.3$, CH_2), 7.04-7.70 (12H, уш.м, CH). ^{13}C ЯМР δ_C м.д.: 23.9 (2C, с, CH_2), 25.5 (4C, с, CH_2), 45.5 (4C, д, $^2J_{PC}=30.3$, CH_2N), 116.3 (4C, д, $^3J_{PC}=4.5$, $C^{1,5}H$), 120.8 (4C, д, $^3J_{PC}=4.0$, $C^{3,7}H$), 129.2 (4C, с, $C^{4,8}H$), 131.1 (4C, с, $C^{9,10}$), 148.0 (4C, д, $^2J_{PC}=6.5$, $C^{2,6}O$). δ_P -0.2 (CH_2Cl_2).

Цикло[(1,7-нафтилен)-(2,6-нафтилен)-бис(диэтиламинофосфат)] (25). Выход 0,51 г (93%). T_m 112-114 °С. R_f 0,76 (D). 1H ЯМР δ_H м.д.: 1.02 (12H, уш.т, CH_3), 3.00-3.22 (8H, уш.м, CH_2), 7.40-8.10 (12H, уш.м, CH). ^{13}C ЯМР δ_C м.д.: 13.7 (4C, с, CH_3), 39.2 (4C, д, $^2J_{PC}=11.9$, CH_2), 110.3 (1C, д, $^3J_{PC}=5.6$, C^2H), 113.4 (1C, д, $^3J_{PC}=6.1$, C^8H), 114.5 (2C, д, $^3J_{PC}=7.0$, $C^{4,8}H$), 119.7 (2C, д, $^3J_{PC}=6.8$, $C^{3,7}H$), 121.9 (1C, с, C^6H), 122.3 (1C, с, C^4H), 124.1 (1C, с, C^5H), 126.4 (1C, с, C^3H), 128.4 (2C, с, $C^{1,5}H$), 129.1 (1C, с, C^9), 131.3 (1C, с, C^{10}), 135.4 (2C, с, $C^{9,10}$), 149.3 (1C, д, $^2J_{PC}=9.5$, C^1O), 151.2 (2C, д, $^2J_{PC}=10.0$, $C^{2,6}O$), 151.6 (1C, д, C^7O). ^{31}P ЯМР δ_P м.д.: 1.3 (CH_2Cl_2). Найдено: С 60.81, Н 5.51, N 5.10, P 11.21 %. $C_{28}H_{32}N_2O_6P_2$. Вычислено: С 60.64, Н 5.82, N 5.05, P 11.17 %.

Цикло[(1,6-нафтилен)-(2,6-нафтилен)-бис(диэтиламинофосфат)] (26). Выход 0,52 г (92 %). T_m 106-108 °С. R_f 0,84 (D). 1H ЯМР δ_H м.д.: 1.08 (12H, т, $^3J_{HH}=5.5$, CH_3), 3.31 (8H, м, $^3J_{PH}(1,2')=10.9$, $^3J_{PH}(6,6')=9.9$, CH_2), 7.32 (2H, д, $^3J_{HH}=9.0$, $CH^{3,7}$), 7.35 (1H, д, $^3J_{HH}=7.6$, CH^2), 7.39 (1H, т, $^3J_{HH}=7.6$, CH^3), 7.44 (1H,

д, $^3J_{\text{HH}}=8.9$, CH^7), 7.51 (1H, с, CH^5), 7.59 (2H, д, CH^4), 7.63 (2H, с, $\text{CH}^{1,5}$), 7.70 (2H, д, $^3J_{\text{HH}}=9.0$, $\text{CH}^{4,8}$), 8.02 (1H, д, $^3J_{\text{HH}}=8.8$, CH^8). ^{31}P ЯМР δ_{p} , м.д.: 1.1 (CH_2Cl_2). Найдено: P 11.22 %. $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено: P 11.17 %.

Цикло[(2,6-нафтилен)-(2,7-нафтилен)-бис(диэтил-амидофосфат)] (28). Выход 0,5 г (91 %). $T_{\text{пл}}$ 126-127 °C. R_f 0.54 (D), 0.82 (E). ^1H ЯМР δ_{H} , м.д.: 1.06 (12H, т, $^3J_{\text{HH}}=7.2$, CH_3), 3.27 (8H, м, $^3J_{\text{HH}}=8.9$, CH_2), 7.37 (2H, д, $^3J_{\text{HH}}=8.9$, $\text{CH}^{3,6}$), 7.44 (2H, д, $^3J_{\text{HH}}=8.8$, $\text{CH}^{3,7}$), 7.67 (4H, уш.с, $\text{CH}^{1,8,1,5}$), 7.74 (2H, д, $^3J_{\text{HH}}=8.8$, $\text{CH}^{4,8}$), 7.79 (2H, д, $^3J_{\text{HH}}=8.9$, $\text{CH}^{4,5}$). ^{31}P ЯМР δ_{p} , м.д.: 1.2 (CH_2Cl_2). Найдено: P 11.19 %. $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$. Вычислено: P 11.17 %.

μ-Цикло-[бис(нафтилендиалкиламидофосфит)]-ди(пентакарбонил молибден(0)) (29-31). К раствору 1 ммоль (**5b**, **16**, **18**) в диоксане добавляли 3 ммоль $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Реакционную смесь нагревали в запаянной ампуле при температуре 85-95 °C в течении 10 часов (для “однородных” систем) или в течении 18 ч (для “неоднородных” систем). Затем полученную массу разбавляли диоксаном, фильтровали, растворитель упаривали в вакууме, а остаток переосаждали гексаном. Полученные вещества сушили в вакууме 2 ч (1мм рт. ст., 40 °C).

μ-Цикло-[бис(2,6-нафтилендиэтиламидофосфит)]-ди(пентакарбонил молибден(0)) (29b). Выход 0,84 г (85 %). $T_{\text{разл}}$ 129-130 °C. R_f 0.79 (B). ^1H ЯМР δ_{H} , м.д.: 1.30 (12H, т, CH_3), 3.45 (8H, м, CH_2), 7.35 (2H, д, CH^3), 7.38 (2H, д, CH^3), 7.53 (2H, с, CH^1), 7.56 (2H, с, CH^1), 7.76 (2H, д, CH^4), 7.81 (2H, д, CH^4). ^{31}P ЯМР δ_{p} , м.д.: 163.5 (1,4-диоксан). Найдено: C 45.93, H 3.28, N 3.56, P 6.15 %. $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{P}_2\text{Mo}_2$. Вычислено: C 45.89, H 3.24, N 3.61, P 6.24 %.

μ-Цикло-[(1,6-нафтилен)-(2,6-нафтилен)-бис(диэтил-амидофосфит)]-ди(пентакарбонил молибден(0)) (30). Выход 0,82 (83 %). $T_{\text{разл}}$ 106-108 °C. R_f 0.89 (B). ^{31}P ЯМР δ_{p} , м.д.: 1.16 (12H, уш.т, CH_3), 3.45 (8H, м, CH_2), 7.15-8.24 (12H, уш.м, CH). ^{31}P ЯМР δ_{p} , м.д.: 164.3 (1,4-диоксан).

μ-Цикло-[(2,6-нафтилен)-(2,7-нафтилен)-бис(диэтил-амидофосфит)]-ди(пентакарбонил молибден(0)) (31). Выход 0,87 (88 %). Маслообразное вещество. R_f 0.88 (B). ^1H ЯМР δ_{H} , м.д.: 1.19 (12H, уш.т, CH_3), 3.45 (8H, м, CH_2 , $^3J_{\text{HH}}=11.3$), 7.34 (2H, д, $^3J_{\text{HH}}=7.7$, $\text{CH}^{3,6}$), 7.40 (2H, д, $^3J_{\text{HH}}=9.1$, $\text{CH}^{3,7}$), 7.59 (2H, д, $^3J_{\text{HH}}=8.1$, $\text{CH}^{4,8}$), 7.64 (2H, с, $\text{CH}^{1,8}$), 7.79 (2H, д, $^3J_{\text{HH}}=9.5$, $\text{CH}^{4,5}$), 7.81 (2H, с, $\text{CH}^{1,5}$). ^{31}P ЯМР δ_{p} , м.д.: 164.3 (1,4-диоксан). Найдено: C 45.93, H 3.28, P 6.15 %. $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{P}_2\text{Mo}_2$. Вычислено: C 45.89, H 3.24, P 6.24 %.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для господдержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК-5272.2013.3).

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.
- Haenel M.W. *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 1789-1798.
- Blank N.E., Haenel M.W. *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1531-1538.
- Blank N.E., Haenel M.W. *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1520-1530.
- Blank N.E., Haenel M.W. *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 827-832.
- Haenel M.W. *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1425-1436.

- Vögtle F., Schäfer R., Schunder L., Neumann P. *Ann. Chem.* **1970**, *734*, 102-108.
- Marin G.H., Horac V. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4267-4271.
- Suzuki M., Yatsugi Y. *Chem. Commun.* **2002**, 162-163.
- Jin X., Zhang S., Horvath J.R., Runt J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 7681-7687.
- Li S., John V.T., Irvin G.C., Rachakonda S.H., Mcpherson G.L., O'Connor C.J. *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 5965-5967.
- Kemperman G.J., Gelder de R., Dommerholt F.J., Raemakers-Franken P.C., Klunder A.J.H., Zwanenburg B. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 633-638.
- Tanski J.M., Wolczanski P.T. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 346-353.
- Bloom C.R., Heymann R., Kaarsholm N.C., Dunn M.F. *Biochem.* **1997**, *36*, 12746-12758.
- Tao Y., Bentley W.E., Wood T.K. *Biotechnol. Bioeng.* **2005**, *90*, 85-94.
- Houjou H., Motoyama T., Banno S., Yoshikawa I., Araki K. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 520-529.
- Jeon W.S., Kim E., Ko Y.H., Hwang I., Lee J.W., Kim S.-Y., Kim H.-J., Kim K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 87-91.
- Ballardini R., Balzani V., Gandolfi M.T., Gillard R.E., Stoddart J.F., Tabellini E. *Chem.-Eur. J.*, **1998**, *4*, 449-459.
- Mukhopadhyay P., Iwashita Y., Shirakawa M., Kawano S., Fujita N., Shinkai S. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 1592-1595.
- Dax C., Duffieux F., Chabot N., Coincon V., Sygusch J., Michels P.A.M., Blonski C. *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 1499-1502.
- Przybylski P., Maluszynska M., Brzezinski B. *J. Mol. Struct.* **2005**, *750*, 152-157.
- Sashidhara K.V., Rosaiah J.N. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 3285-3287.
- Nifantsev E.E., Rasadkina E.N., Yankovich I. V. *Rus. J. Gen. Chem.* **1997**, *67*, 1704-1709.
- Nifantsev E.E., Rasadkina E.N., Evdokimenkova Yu.B. *Rus. J. Gen. Chem.* **2001**, *71*, 366-372.
- Rasadkina E.N., Nifantsev E.E. *Rus. J. Gen. Chem.* **1999**, *69*, 489-490.
- Nifantsev E.E., Rasadkina E.N., Evdokimenkova Yu.B., Vasyanina L.K., Stash A.I., Belsky V.K. *Rus. J. Gen. Chem.* **2001**, *71*, 179-187.
- Slitikov P.V., Evdokimenkova Yu.B., Rasadkina E.N., Vasyanina L.K., Nifantsev E.E. *Macroheterocycles* **2011**, *4*, 311-323.
- Nifantsev E.E., Rasadkina E.N., Evdokimova Yu.B., Stash A.I., Belsky V.K., Vasyanina L.K. *Heteroatom Chem.* **2003**, *14*, 404-412.
- Nifantsev E.E., Rasadkina E.N., Evdokimenkova Yu.B. *Rus. Chem. Bull.* **2001**, *50*, 923-924.
- Rasadkina E.N., Slitikov P.V., Mel'nik M.S., Stash A.I., Belsky V.K., Nifantsev E.E. *Rus. J. Gen. Chem.* **2004**, *74*, 1080-1086.
- Nifantsev E.E., Gratchev M.K., Burmistrov S.Yu. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3755-3799.
- Slitikov P.V., Nifantsev E.E., Rasadkina E.N., Vasyanina L.K. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2005**, *180*, 513-526.
- Slitikov P.V., Rasadkina E.N., Nifantsev E.E. *Rus. J. Gen. Chem.* **2006**, *76*, 183-197.
- Bauer I., Habicher W.D., Jones P.G., Thönnessen H., Schmutzler R. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1998**, *143*, 19-31.
- Goryukhina S.E., Maslennikova V.I., Nifantsev E.E. *Rus. J. Gen. Chem.* **1999**, *69*, 1180-1181.
- Noth H., Vetter H.J. *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 1981-1987.
- Stuebe C., Lankelma H.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 976-977.
- Thorstenson T. *Acta. Chem. Scand. (A)* **1976**, *30*, 781.

Received 13.02.2013

Accepted 03.04.2013