

НАПРАВЛЕННАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЭКЗОЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ФОСФАЦИКЛОФАНОВЫХ СИСТЕМАХ

П.В. Слитиков

pavlasiy@mail.ru; pvs@bmstu.ru

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

Аннотация

Рассмотрены процессы направленной модификации этиламидных экзозаместителей в «однородном» и «неоднородных» нафтофосфацicloфанах на основе 2,6-дигидроксинафталина, являющихся по природе фосфорного центра моноамидофосфитами, на примере реакций гидролиза, гидрохлорирования, алкоголиза и фенолиза. Показана высокая устойчивость исследуемых макрогетероциклов — нафтофосфацicloфанов — в перечисленных процессах и низкая устойчивость продуктов замещения амидогрупп

Ключевые слова

Нафтофосфацicloфаны, амидофосфиты, гидролиз, фенолиз, реакции замещения

Поступила в редакцию 26.06.2018

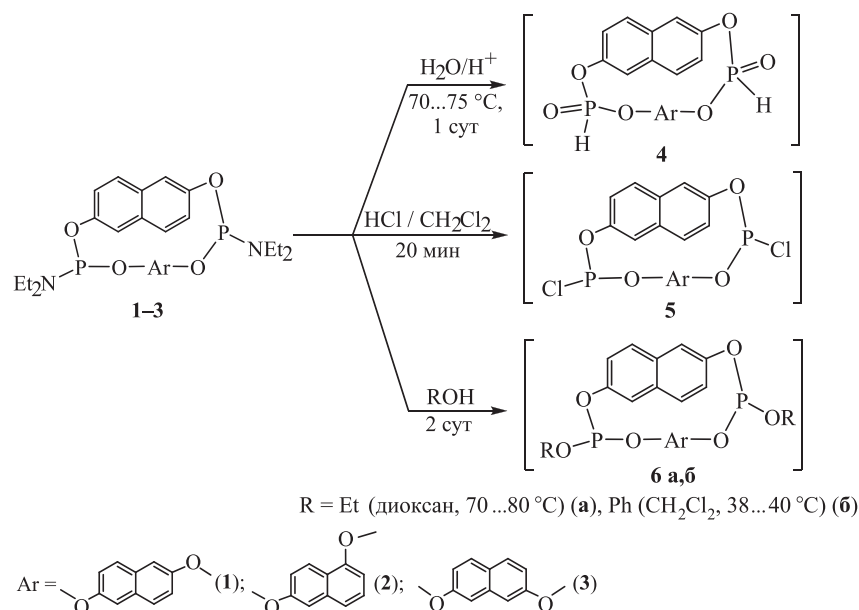
© МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2018

Расширение круга функционального использования макрогетероциклических систем определяется не в последнюю очередь наличием в их молекулах химически активных экзозаместителей, способных легко вступать в реакции замещения. Благодаря им возможно создание как многофункциональных полимерных систем, так и сложных, в том числе металлокомплексных, супрамолекулярных архитектур.

В случае фосфорсодержащих макрогетероциклов такими активными заместителями могут быть гидрофосфорильные производные, которые широко используются как в синтезе металлокомплексов [1, 2], так и в тонком органическом синтезе [3]. Кроме гидрофосфорильных производных, большое значение также имеют монохлорангидриды фосфористой кислоты, обладающие наибольшей реакционной способностью среди фосфорорганических производных и являющиеся в большинстве случаев исходными соединениями в реакциях замещения [4], а также триэфиры фосфористой кислоты. Последние широко применяются при стабилизации фторсодержащих полимеров и пластиков, создании фосфоруглеродных связей [5–8].

В качестве объектов исследования были выбраны «однородный» и «неоднородные» нафтофосфацicloфаны на основе 2,6-дигидроксинафталина [9, 10]. По природе фосфорного центра все они являются макроциклическими бис(амидофосфитами) и, как было показано в работах [11, 12], процессы гидролиза и ацидолиза подобных систем не всегда селективны и могут протекать как по P–N, так и по P–O-связям. Тем не менее варьируя параметры проведения процесса можно повысить регеонаправленность замещения.

Исследуемые нафтофосфацicloфаны **1–3** продемонстрировали большую устойчивость к гидролизу. Было показано, что в водно-диоксановой смеси нафтофосфацicloфаны устойчивы достаточно большой промежуток времени (до 20 сут).



Нагрев до температуры 70...80 °С или добавление кислоты (HCl) значительно ускоряло этот процесс, что позволяло провести реакцию за 1 сут. В спектрах ЯМР ³¹P реакционных смесей имели место сигналы с δ_P ≈ 0...1 м.д., с ¹J_{PH} = 740...766 Гц (таблица), что свидетельствовало об образовании гидрофосфорильных соединений **4**. Попытки выделения продуктов реакции приводили к большому числу веществ ациклической и олигомерной природы. Таким образом, возможное образование бис(гидрофосфорильных) макроциклических соединений **4** было зафиксировано только в реакционной смеси.

Значения химических сдвигов δ_P (м.д.) производных 1-6

Исходные вещества			Продукты реакции			
1	2	3	4*	5**	6а*	6б**
141,7	140,6; 141,3	141,2	1 (¹ J _{PH} = 740...766 Гц)	155	129	128
* — растворитель 1,4-диоксан.						
** — растворитель CH ₂ Cl ₂						

Взаимодействие нафтофосфациклофанов **1-3** с хлороводородом проводилось в метиленхлориде: осушенный газ (HCl) пропусклся через раствор в течение 10 мин. В спектре ЯМР ³¹P реакционного раствора были зафиксированы сигналы в диапазоне значений δ_P 154...156 м.д., отвечающим монохлорангидридам фосфористой кислоты. Выделить в чистом виде хлорангидриды **5** не удалось в связи с быстро протекающими их гидролизом и олигомеризацией.

Алкоголиз на примере взаимодействия нафтофосфациклофанов **1-3** с этанолом проводился в 1,4-диоксане при температуре 70...80 °С. Через 2 сут в спектре ЯМР ³¹P исчезали сигналы от исходных бис(амидофосфитов) в диапазоне значений

δ_r 140...141 м.д. и появлялись сигналы в области $\delta_r \approx 129$ м.д. (см. таблицу), соответствующие триэфирам фосфористой кислоты **ба**, но преобладающим являлся набор сигналов в диапазоне δ_r 2...7 м.д. Наличие последних говорило о деструкции циклической структуры.

Фенолиз осуществлялся в кипящем метиленхлориде в течение 48 ч. После исчезновения сигналов от исходных бис(амидофосфитов) в спектре ЯМР ^{31}P фиксировали сигналы в области $\delta_r \approx 128$ м.д., характерной для триариловых эфиров фосфористой кислоты. При этом также имелись и сигналы в диапазоне δ_r 2...6 м.д., но их было гораздо меньше, чем при алкоголизе. Триэфиры **бб** выделены методом колоночной хроматографии с низким выходом (~ 7 %) и представляли собой маслообразные вещества. В их спектрах ЯМР ^1H отсутствовали сигналы в области сильных полей, а ароматическая часть спектра ($\delta_{\text{H}} = 7,2...8,3$ м.д.) не поддавалась идентификации. Триэфиры **бб** были неустойчивы в растворах органических растворителей (метиленхлорид, диоксан, ацетон) и претерпевали деструкцию с распадом макроциклической системы.

Заключение. Данный этап исследования химических свойств нафтофосфациклофанов показал, что для них характерны свойства амидодиэфиров фосфористой кислоты, однако устойчивость модифицированных циклических систем является крайне низкой. Установлено, что принципиального различия реакционной способности «однородного» и «неоднородных» нафтофосфациклофанов в исследованных реакциях не наблюдается.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Новые аспекты химии гидрофосфорильных соединений и их комплексов с переходными металлами* / Ю.В. Бабин, Ю.А. Устынюк, В.Г. Савченко и др. // Вестник ДГТУ. 2010. № 1. С. 68–83. URL: <https://www.dvfu.ru/upload/medialibrary/547/2010-1-7.pdf>
2. *Устынюк Ю.А., Бабин Ю.В.* Таутомерия гидрофосфорильных соединений и их особенности как лигандов в металлокомплексном катализе. Квантово-химическое моделирование методом функционала плотности // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2007. Т. LI. № 5. С. 130–138.
3. *Дмитриев М.Э., Юркова Л.Л., Лермонтов С.А., Рагулин В.В.* Образование фосфор-углеродных связей при амидоалкилировании гидрофосфорильных соединений // Журнал общей химии. 2015. Т. 85. № 2. С. 327–329.
4. *Nifantiev E.E., Grachev M.K., Burmistrov S.Yu.* Amides of trivalent phosphorus acids as phosphorylating reagents for proton-donating nucleophiles // Chem. Rev. 2000. Vol. 100. No. 10. P. 3755–3799. DOI: 10.1021/cr9601371
5. *Гуревич П.А., Харрасова Ф.М., Багаува Л.Р., Багаутдинова Д.Б.* Синтез арилацилатов на базе ариловых эфиров фосфористой, фосфонистых кислот и хлорангидридов алкил- и арилкарбоновых кислот // Вестник технол. ун-та. 2015. Т. 18. № 8. С. 51–54.
6. *Хабидуллина Г.А.* Переработка, свойства и применение вторичных продуктов производства 2,6-дипрет.бутил-4-метилфенола. Дис. ... канд. техн. наук. Уфа, 2017. 155 с.
7. *Ebnesajjad S., Khaladkar P.R.* Fluoropolymer applications in the chemical processing industries: the definitive user's guide and handbook. William Andrew, 2017. 425 p.

8. Hudson H.R., Powroznik L. Some new observations on an old reaction: disproportionation and the formation of P–O–P intermediates in the Michaelis — Arbuzov reaction of triaryl phosphites with alkyl halides // ARKIVOC. 2004. Vol. 2004. Iss. 9. P. 19–33.

DOI: 10.3998/ark.5550190.0005.905

9. Слитиков П.В., Расадикина Е.Н., Васянина Л.К., Нифантьев Э.Е. 2,6-дигидроксинафталин в синтезе нафтофосфациклофанов // Макрогетероциклы. 2013. Т. 6. № 2. С. 170–179.

DOI: 10.6060/mhc130117s

10. Слитиков П.В. Структурные и конформационные особенности «неоднородных» нафтофосфациклофанов на основе 1,6-дигидроксинафталина // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2016. № 3. С. 110–117. DOI: 10.18698/1812-3368-2016-3-110-117

11. Бисциклофосфиты гомо- β , β' -динафтола. Синтез, структура, химические особенности / Т.А. Баталова, Е.Н. Расадикина, Л.К. Васянина и др. // Журнал общей химии. 1997. Т. 67. № 9. С. 1497–1504.

12. Нифантьев Э.Е., Масленникова В.И., Расадикина Е.Н. Новые фосфорсодержащие полостные системы // Журнал общей химии. 1999. Т. 69. № 11. С. 1813–1834.

Слитиков Павел Владимирович — д-р хим. наук, профессор кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Слитиков П.В. Направленная модификация экзозаместителей в фосфациклофанных системах // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2018. № 6. С. 142–146. DOI: 10.18698/1812-3368-2018-6-142-146

**DIRECTIONAL MODIFICATION OF EXO-SUBSTITUENTS
IN PHOSPHACYCLOPHANE SYSTEMS**

P.V. Slitikov

pavlasiy@mail.ru; pvs@bmstu.ru

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

Abstract

The paper focuses on the processes of directional modification of ethyl-amide exo-substituents in "uniform" and "nonuniform" naphthophosphacyclophanes based on 2,6-dihydroxynaphthalene, which are monoamidophosphites by the nature of the phosphorus center. The processes are considered on the examples of hydrolysis, hydrochlorination, alcoholysis and phenolysis reactions. Findings of the research show high stability of the studied macroheterocycles — naphthophosphacyclophanes — in the above processes and low stability of the amido substitution products

Keywords

Naphthophosphacyclophanes, amido-phosphites, hydrolysis, phenolysis, substitution reactions

Received 26.06.2018

© BMSTU, 2018

REFERENCES

[1] Babin Yu.V., Ustynyuk Yu.A., Savchenko V.G., Myshakin E.M., Gavrikov A.V. New aspects of chemistry of hydrophosphoryl compounds and their complexes with transition metals. *Vestnik DGTU*, 2010, no. 1, pp. 68–83 (in Russ.).

Available at: <https://www.dvfu.ru/upload/medialibrary/547/2010-1-7.pdf>

- [2] Ustynyuk Yu.A., Babin Yu.V. Tautomerism of hydrophosphorylic compounds and their features as ligands in metal complex catalysis. Quantum-chemical modeling by the DFT. *Ros. Khim. Zhurn. (Zhurn. Ros. Khim. Ob-va im. D.I. Mendeleeva)*, 2007, vol. LI, no. 5, pp. 130–138 (in Russ.).
- [3] Dmitriev M.E., Yurkova L.L., Lermontov S.A., Ragulin V.V. Formation of phosphorus-carbon bond in the course of amidoalkylation of hydrophosphorylic compounds. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2015, vol. 85, iss. 2, pp. 497–499. DOI: 10.1134/S1070363215020231
- [4] Nifantiev E.E., Grachev M.K., Burmistrov S.Yu. Amides of trivalent phosphorus acids as phosphorylating reagents for proton-donating nucleophiles. *Chem. Rev.*, 2000, vol. 100, no. 10, pp. 3755–3799. DOI: 10.1021/cr9601371
- [5] Gurevich P.A., Kharrasova F.M., Bagauva L.R., Bagautdinova D.B. Synthesis of arylacilates on the basis of aryl ethers of phosphorous, phosphonous acids and chloranhydrides of alkyl- and arylcarboneic acids. *Vestnik Tekhnol. Univ.* [Herald of Kazan Technological University], 2015, vol. 18, no. 8, pp. 51–54 (in Russ.).
- [6] Khabibullina G.A. Pererabotka, svoystva i primeneniye vtorichnykh produktov proizvodstva 2,6-ditert.butyl-4-metilfenola. Dis. kand. tekh. nauk [Processing, properties and application of secondary products of 2,6-ditert.butyl-4-methylphenol production. Cand. Sc. (Eng.). Dis.]. Ufa, 2017. 155 p. (in Russ.).
- [7] Ebnesajjad S., Khaladkar P.R. Fluoropolymer applications in the chemical processing industries: the definitive user's guide and handbook. William Andrew, 2017. 425 p.
- [8] Hudson H.R., Powroznyk L. Some new observations on an old reaction: disproportionation and the formation of P–O–P intermediates in the Michaelis — Arbuzov reaction of triaryl phosphites with alkyl halides. *ARKIVOC*, 2004, vol. 2004, iss. 9, pp. 19–33. DOI: 10.3998/ark.5550190.0005.905
- [9] Slitikov P.V., Rasadkina E.N., Vasyanina L.K., Nifant'yev E.E. 2,6-dihydroxynaphthalene in the synthesis of naphthophosphacyclophanes. *Makroheterotsikly* [Macroheterocycles], 2013, vol. 6, no. 2, pp. 170–179 (in Russ.). DOI: 10.6060/mhc130117s
- [10] Slitikov P.V. Structural and conformational features of "heterogeneous" naphthophosphacyclophanes on the basis of 1,6-dihydroxynaphthalene. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Bauman, Estestv. Nauki* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.], 2016, no. 3, pp. 110–117 (in Russ.). DOI: 10.18698/1812-3368-2016-3-110-117
- [11] Batalova T.A., Rasadkina E.N., Vasyanina L.K., Bel'skii V.K., Nifant'yev E.E. Cyclic diphosphites derived from 1,1'-methylenediphenol synthesis, structure, and features of chemical behavior. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1997, vol. 67, iss. 9, pp. 1406–1413.
- [12] Nifant'yev E.E., Maslennikova V.I., Rasadkina E.N. New phosphorus-containing cavity systems. *Zhurnal obshchey khimii*, 1999, vol. 69, no. 11, pp. 1813–1834 (in Russ.).

Slitikov P.V. — Dr. Sc. (Chem.), Professor, Department of Chemistry, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Slitikov P.V. Directional Modification of Exo-Substituents in Phosphacyclophane Systems. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Bauman, Estestv. Nauki* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.], 2018, no. 6, pp. 142–146 (in Russ.). DOI: 10.18698/1812-3368-2018-6-142-146