

УДК 547.1.118:547.565(8)

П. В. Слитиков, А. А. Гуров,
Ф. З. Бадаев**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ
ТЕТРАОЛОВ**

Рассмотрен синтез фосфорсодержащих тетраолов на основе двухатомных ароматических спиртов. Изучены спектральные характеристики полученных соединений. Проведено компьютерное моделирование по оптимизации геометрии молекул в газовой фазе. Показано, что эти соединения являются конформационно лабильными системами, подверженными олигомеризации как при цикло-, так и при перфосфорилировании.

E-mail: pavlasiy@mail.ru

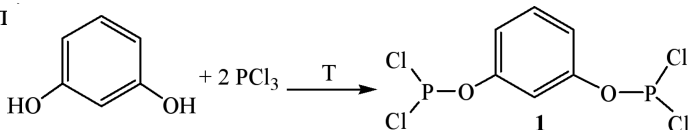
Ключевые слова: фосфорилирование, полиатомные фенолы, олигомеризация, компьютерное моделирование.

Полиатомные ароматические спирты широко применяются в тонком органическом синтезе; на их основе создаются такие макроциклические системы, как криптандалы, сферанды, каликсарены, используемые в различных отраслях науки, медицины и техники [1, 2]. Введение в указанные системы атома фосфора значительно расширяет круг их функционального использования. Интерес к такого рода соединениям обусловлен также перспективой их применения в проектах по исследованию фундаментальных вопросов устойчивости и других проявлений реакционных способностей фосфорных соединений, которые определяются взаимным расположением функций и другими специфическими структурными факторами. Следует отметить и то, что на основе фосфорсодержащих полиолов возможно создание необычных супрамолекулярных систем и проведение исследований по закономерностям молекулярного узнавания, конкурентных взаимодействий в системе одинаковых фосфорсодержащих фрагментов и т.д. [3, 4]; фосфорсодержащие полиолы также могут быть использованы в качестве основы для синтеза полимеров дендридного типа [5].

В соответствии со сказанным поставлена задача синтеза фосфорсодержащих тетраолов с различными заместителями у атома фосфора и получения на их основе бис(фосфациклофанов), соединенных ароматическим фрагментом. Можно предположить, что последние структуры могут служить полидентатными лигандами при создании комплексов с переходными металлами. С этой целью в качестве спиртовой компоненты использованы такие диолы, как 1,4-бис(гидроксиметил)бензол, являющийся жирноароматическим спиртом, так и 4,4'-дигидроксибифенил и 2,2-бис(*n*-гидроксифенил)пропан

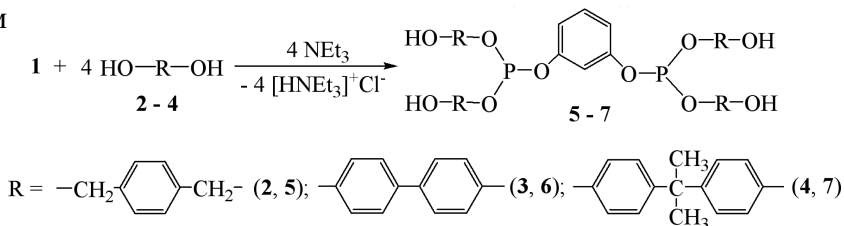
(ДИАН), являющиеся двухатомными фенолами. Указанные диолы достаточно подробно изучены в реакциях фосфорилирования как объекты для создания циклических конструкций типа циклофанов и фосфокраун-эфиров [6–9].

Для синтеза исходных тетраолов вышеуказанные ароматические диолы закрепляли на фосфорсодержащей матрице, в качестве которой был использован впервые синтезированный 1,3-бис(дихлорфосфито-кси)бензол **1**. Тетрахлорангидрид **1** получали путем кипячения резорцина в треххлористом фосфоре в течение 10 ч с последующей перегонкой продукта в вакууме (при температуре 139... 140 °С и давлении 1 мм рт. ст.)



В спектре ЯМР ^{31}P соединения **1** фиксировали синглетный сигнал с химическим сдвигом 178.6 м.д., что соответствует дихлорангидридам фосфористой кислоты с ароматическими заместителями [10].

Синтез тетраолов (**5** - **7**) проводили при комнатной температуре в присутствии триэтиламина NEt_3 в качестве акцептора выделяющегося хлороводорода при соотношении реагентов 1 : 4. Протекающую при этом



Через 2 ч от начала реакции в спектре ЯМР ^{31}P реакционной массы фиксировали синглетный сигнал с химическим сдвигом 137.4 м.д. (в случае тетраола **5**) или 127.3 м.д. (в случае тетраолов **6, 7**), характерный для триэфиров фосфористой кислоты указанного типа. Образующиеся соединения **5–7** были выделены методом переосаждения с выходами 40... 68%. При этом тетраол **5** представлял собой бесцветный гель, тетраол **6** — бесцветный порошок, а тетраол **7** — вязкое масло. Все образующиеся вещества плохо растворялись в органических растворителях.

Структура синтезированных соединений **5–7** была доказана методом спектроскопии ЯМР ^1H *). Так, в случае тетраола **7** в области сильных полей фиксировались два синглетных сигнала с химическими сдвигами 1.59 и 1.61 м.д., соответствующие неэквивалентным в

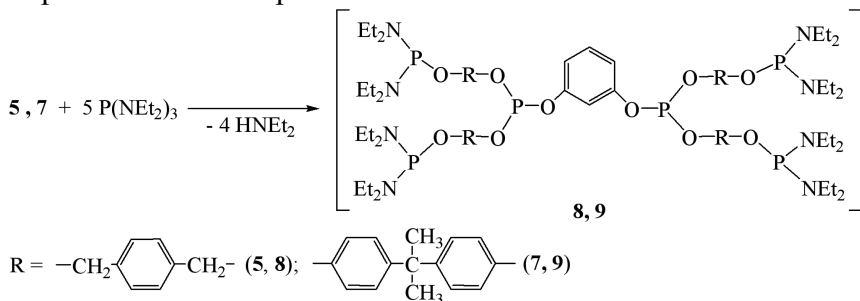
*) Внутренний стандарт ТМС, растворитель — *d*-ацетон $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

пространстве метильным группам ДИАНа; в области слабых полей наблюдались три мультиплета с δ 6,74...7,22 м.д., отвечающих протонам ароматических колец, и один уширенный сигнал с химическим сдвигом 8,15 м.д., соответствующий протонам гидроксигрупп. Интегральная кривая соответствовала теоретическому соотношению протонов в молекуле тетраола **7**.

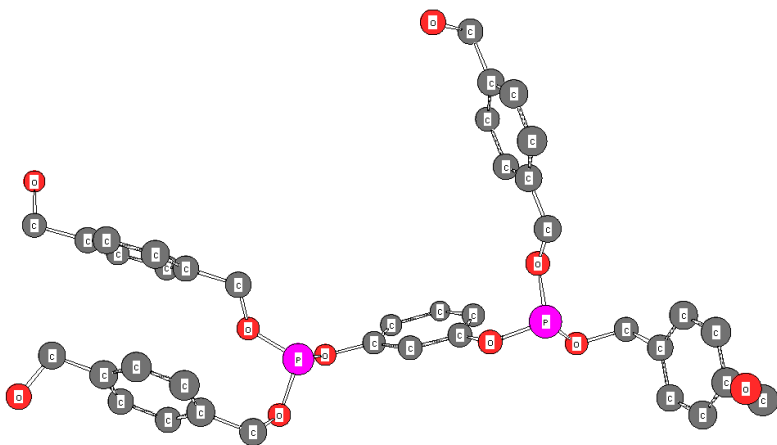
На рисунке приведены модели молекул тетраолов (**5–7**), полученные в результате компьютерного моделирования с использованием метода ММ2 [11]. На его основе можно сделать вывод, что молекулы тетраолов (**5–7**) представляют собой лабильные системы с удаленными в пространстве гидроксигруппами. Так, расстояние между группами -ОН соседних ароматических блоков, находящихся при одном атоме фосфора, для тетраолов **5–7** в среднем составляют 9,2; 7,8 и 16,1 Å соответственно.

Из рисунка и проведенных расчетов видно, что у тетраолов **5** и **7** четыре гидроксильные группы достаточно удалены в пространстве, что в большей степени будет способствовать перфосфорилированию, чем циклофосфорилированию. В тетраоле **6** в силу структурных особенностей 4,4'-дигидоксибифенила **3** наиболее вероятен процесс циклофосфорилирования по двум соседним спиртовым фрагментам.

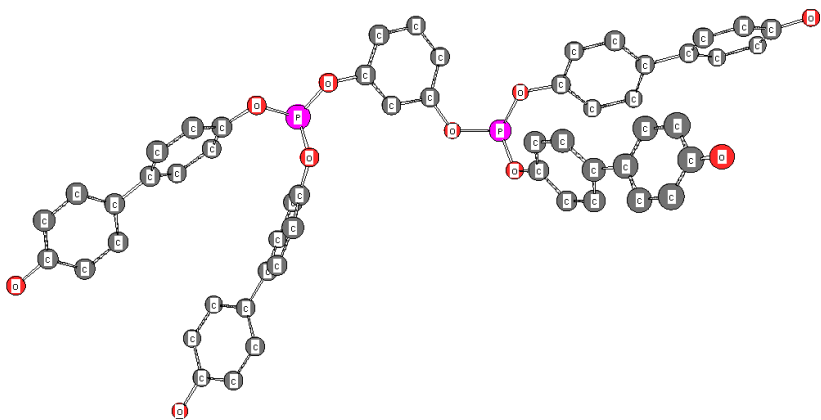
Для подтверждения высказанных предположений было проведено перфосфорилирование тетраолов **5** и **7**. Для этого к тетраолу, растворенному в ацетонитриле, добавляли гексаэтилтриамид фосфористой кислоты $P(NEt_2)_3$. Выбор полного амида обусловлен тем, что он является доступным и удобным фосфорилирующим реагентом, вступающим в реакции с фенолами достаточно быстро уже при комнатной температуре в различных органических растворителях без удаления образующегося в процессе реакции диэтиламина [12]. Реакция протекала при соотношении реагентов 1 : 5 по схеме



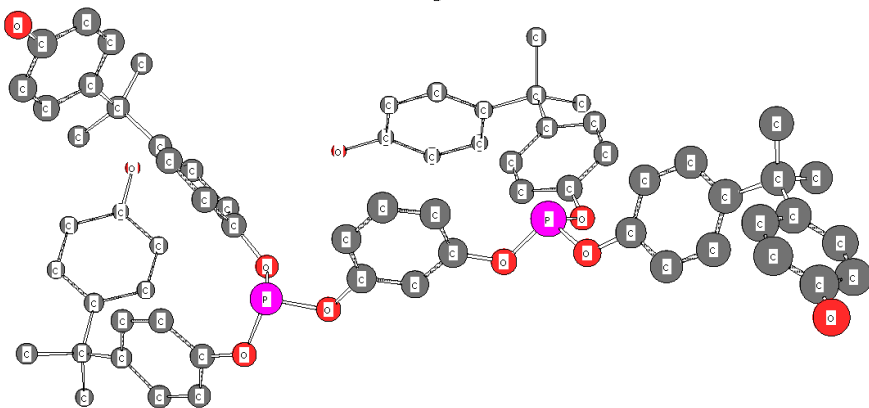
Через 2 сут от начала реакции из реакционного раствора выпадали бесцветные гелеобразные осадки, нерастворимые, но набухающие в таких органических растворителях, как ДМФА и ДМСО, и имеющие широкий интервал температур плавления. Такой характер поведения продуктов давал основание предположить, что они являются



a



б



в

Модели тетраолов 5 (*a*), 6 (*б*) и 7 (*в*) без указания атомов водорода

олигомерами. Таким образом, было показано, что тетраолы (**5**, **7**) при перфосфорилировании более склонны к олигомеризации в силу своей высокой конформационной лабильности, а не к образованию структур типа (**8**, **9**).

Аналогичная картина наблюдалась и при циклофосфорилировании тетраола **6** (соотношение тетраол- $P(NEt_2)_3$, — 1 : 2). Образующийся продукт реакции отделялся из реакционной массы в виде нерастворимого стекловидного осадка, не растворялся, но набухал в ДМФА.

Выводы: 1. Впервые на основе 1,3-бис(дихлорфосфитокси)бензола **1** синтезированы тетраолы (**5–7**) с остатками различных двухатомных спиртов.

2. Показано, что в силу большой конформационной лабильности дальнейшее фосфорилирование тетраолов (**5–7**) приводит к образованию олигомеров различного строения.

Работа выполнена на кафедре органической химии МПГУ (зав. кафедрой чл.-корр. РАН, профессор Э.Е. Нифантьев).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С т и д Д ж. В., Э т в у д Д ж. В. Супрамолекулярная химия: В 2 т. – М.: Академкнига, 2007.
2. H a r t l e y J. H., J a m e s T. D., W a r d C. J. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. – 2000. – No. 11. – P. 3155.
3. Б а у э р И., Х а б и х е р В. Д., А н т и п и н И. С., С и н я ш и н О. Г. // Изв. РАН. Сер. химическая. – 2004. – № 7. – С. 1348.
4. A l d e r R. W., E a s t S. P. // Chem. Rev. – 2000. – Vol. 96, no. 7. – P. 2097.
5. S a m i n a d e A. M., M a j o r a l J. P. // Chem. Rev. – 1999. – Vol. 99, no. 3. – P. 845.
6. B a u e r I., H a b i c h e r W. D. // Phosphorus, Sulphur, and Silicon. – 1997. – Vol. 130. – P. 89.
7. B a u e r I., H a b i c h e r W. D., J o n e s P. G., T h ö n n e s s e n H., S c h m u t z l e r R. // Phosphorus, Sulphur, and Silicon. – 1998. – Vol. 143. – P. 19.
8. Н и ф а н т ь е в Э. Е., Р а с а д к и н а Е. Н., Е в д о к и м е н к о в а Ю. Б. // ЖОХ. – 2001. – Т. 71, вып. 3. – С. 401.
9. С л и т и к о в П. В., Б о г о я в л е н с к и й В. А., Р а с а д к и н а Е. Н., Н и ф а н т ь е в Э. Е. // ЖОХ. – 2007. – Т. 77, вып. 6. – С. 938.
10. Н и ф а н т ь е в Э. Е., В а с я н и н а Л. К. // Спектроскопия ЯМР ^{31}P (методические указания). – М.: Изд-во МГПИ, 1986.
11. A l l i n g e r N. L. // J. Am. Chem. Soc. – 1977. – Vol. 99, no. 25. – P. 8127.
12. N i f a n t i e v E. E., G r a t c h e v M. K., B u r m i s t r o v S. Y u. // Chem. Rev. – 2000. – Vol. 100, no. 10. – P. 3755.

Статья поступила в редакцию 24.06.2008

Павел Владимирович Слитиков родился в 1979 г., в 2001 г. окончил МПГУ. Канд. хим. наук, доцент кафедры “Химия” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор 25 научных и методических работ в области химии фосфомакроциклических соединений, перегруппировки в ряду фосфорорганических систем, фосфорилирования ароматических соединений.

P.V. Slitikov (b. 1979) graduated from the Moscow Pedagogical State University in 2001. Ph. D. (Chem.), assoc. professor of “Chemistry” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of 25 publications in the field of chemistry of phosphorous macrocyclic compounds, regrouping in series of phosphorous organic systems, phosphorylation of aromatic compounds.

Александр Алексеевич Гуров родился в 1954 г., окончил МХТИ им. Д.И. Менделеева в 1978 г. Канд. хим. наук, доцент кафедры “Химия” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 40 научных и методических работ в области экстракционного и сорбционного разделения и очистки различных соединений, комплексных соединений редкоземельных элементов.

A.A. Gurov (b. 1954) graduated from the Moscow Chemical and Technological Institute n. a. D.I. Mendeleev in 1978. Ph. D. (Chem.), assoc. professor of “Chemistry” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of more than 40 publications in the field of extraction and sorption separation and purification of various compounds, complex compounds of rare-earth elements.

Фатих Захарович Бадаев родился в 1957 г., в 1979 г. окончил МГУ им. М.В. Ломоносова. Канд. хим. наук, доцент кафедры “Химия” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 70 научных и методических работ в области кинетики и механизмов химических реакций, нанохимии.

F.Z. Badaev (b. 1957) graduated from the Lomonosov Moscow State University in 1979. Ph. D. (Chem.), assoc. professor of “Chemistry” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of more than 70 publications in the field of kinetics and mechanisms of chemical reactions, nanochemistry.