

DOI: 10.18698/1812-3368-2016-3-110-117

УДК 539.19:547.1'186

Структурные и конформационные особенности «неоднородных» нафтофосфациклофанов на основе 1,6-дигидроксинафталина

П.В. Слитиков

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация
e-mail: pavlasiy@mail.ru; pvs@bmstu.ru

Проведено компьютерное моделирование синтезированных методом молекулярной сборки «неоднородных» нафтофосфациклофанов, где один из структурных блоков представлен несимметричным 1,6-дигидроксинафталином, а другой — дигидрокси-нафталином с максимально удаленными в пространстве гидроксогруппами (1,7-, 2,6- и 2,7-дигидроксинафталины). В качестве алифатического линкера в макроциклических системах выступали амидофосфитные фрагменты с различными заместителями у атома фосфора. Расчеты равновесной геометрии молекул синтезированных «неоднородных» нафтофосфациклофанов были проведены полуэмпирическим методом RMI и квантово-химическими расчетами ab initio HF (3-21G). На основании корреляции данных спектроскопии ЯМР ^1H и ^{31}P , а также данных полуэмпирического метода RMI определены оптимальные конфигурации синтезированных нафтофосфациклофанов. Показано, что взаимное расположение ароматических фрагментов зависит от структурных особенностей исходных нафтодиолов.

Ключевые слова: дигидроксинафталины, нафтофосфациклофаны, спектроскопия ЯМР, полуэмпирические методы, квантово-химические методы.

Structural and conformational Features of "Heterogeneous" Naphthophosphacyclophanes on the Basis of 1,6-Dihydroxynaphthalene

P.V. Slitikov

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation
e-mail: pavlasiy@mail.ru; pvs@bmstu.ru

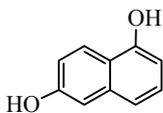
The aim of this research was to carry out computer modeling of "heterogeneous" naphthophosphacyclophanes synthesized by molecular integration. One of the structural units is represented by asymmetric 1,6-dihydroxynaphthalene, and the other one is based on dihydroxynaphthalene with the most remoted in space hydroxogroups (1,7-, 2,6- and 2,7-dihydroxynaphthalenes). Amides of phosphite with different substituents at the phosphorus atom perform as an aliphatic linker in macrocyclic systems. Moreover, we calculated the equilibrium geometry of the molecules of synthesized "heterogeneous" naphthophosphacyclophanes and we applied RMI semiempirical method and quantum-chemical calculations ab initio HF (3-21G). Based on comparative analysis of ^1H and ^{31}P NMR spectroscopy data as well as semi-empirical method RMI

data, we determined the optimal configuration of the synthesized naphthocyclophanes. The findings of the research show that the mutual arrangement of aromatic fragments depends on structural features of initial dihydroxynaphthalenes.

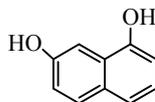
Keywords: dihydroxynaphthalenes, naphthophosphacyclophanes, NMR spectroscopy, semiempirical methods, quantum-chemical methods.

В последние десятилетия химия макроциклических систем превратилась в огромное направление современной синтетической химии. Среди большого количества классов макроциклических соединений особое место занимают циклофаны — макроциклические системы, состоящие (в большинстве случаев) из двух ароматических фрагментов, соединенных алифатическими линкерами [1]. Синтезировано довольно большое количество этих соединений [2, 3], в связи с чем можно выделить такой подкласс, как нафтоциклофаны — двухпалубные системы, в которых ароматическими блоками являются нафталиновые кольца. Введение в линкеры гетероатомов, например фосфора, увеличивает их практическую привлекательность. В настоящее время синтезированы как «однородные» (состоящие из одинаково замещенных нафталиновых фрагментов) [4–6], так и «неоднородные» системы (нафталиновые фрагменты имеют различное расположение заместителей) [7, 8]. Хотя состав и строение указанных систем установлены, вопрос о конформационной лабильности и пространственной организации подробно рассмотрен только для «однородных» нафтофосфациклофанов [9], тогда как для «неоднородных» систем до сих пор этот аспект оставался не исследованным. Знание последнего, безусловно, важно при использовании таких систем в синтезе металлокомплексов и комплексов с переносом заряда, а также в качестве физиологически активных веществ и в создании супрамолекулярных ансамблей.

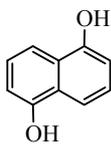
Настоящее исследование посвящено изучению структурных и конформационных особенностей синтезированных ранее «неоднородных» нафтофосфациклофанов на основе 1,6-дигидроксиафталина (1). В качестве второго структурного блока были использованы несимметричный 1,7-дигидроксиафталин (2) и три симметричных — 1,5- (3), 2,6- (4) и 2,7- (5) дигидроксиафталины. Для создания фосфорсодержащего линкера применяли гексаэтилтриамидофосфит [4–7].



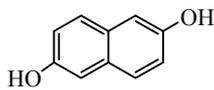
1,6-дигидроксиафталин (1)



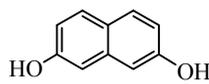
1,7-дигидроксиафталин (2)



1,5-дигидроксиафталин (3)



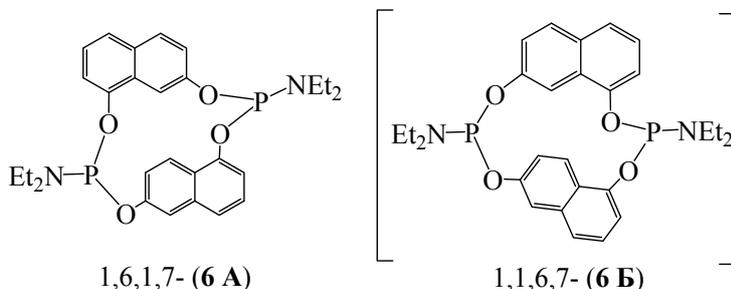
2,6-дигидроксиафталин (4)



2,7-дигидроксиафталин (5)

Синтез осуществлялся методом молекулярной сборки, строение соединений было доказано методами ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P , данными элементного анализа и определением молекулярной массы методом MALDI-TOF [4, 5, 7].

При циклофосфорилировании с участием 1,7- и 1,6-дигидрокси-нафталинов (**6**) можно было ожидать образования двух структурных изомеров: с последовательным (1,6,1,7-изомер) и попарным (1,1,6,7-изомер) соединениями нафтиленовых радикалов.



В результате молекулярной сборки, как и в случае с «однородными» системами на основе 1,6-дигидрокси-нафталина [6], были выделены только структурные изомеры с последовательным соединением гидроксигрупп в цикле (**6 A**). Об этом свидетельствуют следующие факты. В спектре ЯМР ^{31}P соединения (**6**) наблюдался только один уширенный синглетный сигнал ($\delta_{\text{p}} = 141,6$ м.д.), так как в молекулах этого вида структурного изомера оба атома фосфора эквивалентны. Кроме того, в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C имелся один набор сигналов, а на хроматограммах — только одно пятно, что исключало наличие смеси изомеров. Известно, что ранее при получении «однородного» нафтофосфациклофана на основе 1,7-дигидрокси-нафталина тем же методом [10, 11], наблюдалось образование двух структурных изомеров (1,7,1,7- и 1,1,7,7-изомеры) с различными спектральными и физико-химическими характеристиками.

Результаты расчетов равновесной геометрии молекулы циклоамидофосфита (**6 A**) методом RM1¹ [12] показали, что она чрезвычайно лабильна и может существовать в виде 19 конфигураций, четыре из которых являются наиболее устойчивыми и попарно сходными по энергетическим характеристикам (рис. 1). По результатам квантово-химических расчетов *ab initio* HF (3-21G) [13] формы, приведенные на рис. 1, *в* и *г*, имеют меньшую энергию образования, чем формы, представленные на рис. 1, *а* и *б* ($\Delta E \approx 30$ кДж).

Особенность «неоднородного» нафтофосфациклофана (**6**) — уширение сигналов всех групп протонов в спектрах ЯМР ^1H , что затрудняет подробный анализ последних. Замена растворителя, изменение тем-

¹ Расчеты проводились в программе Gabedit 2.4.8.

пературы регистрации спектра и повторение эксперимента на спектрометре с рабочей частотой 600 МГц не приводило к разрешению сигналов. Вероятнее всего это было связано со структурой самих молекул, а точнее, с наличием частично заторможенных конформаций. Тем не менее спектр ЯМР ^{13}C полностью соответствовал указанной структуре.

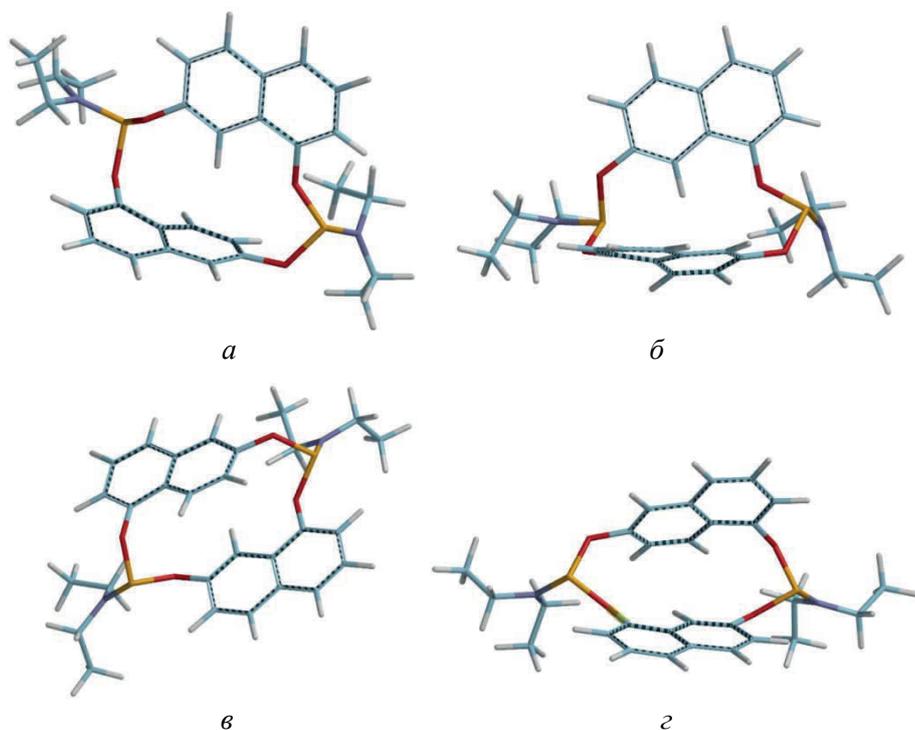


Рис. 1. Формы конфигураций молекулы (**6 А**), полученные по результатам расчетов равновесной геометрии методом RM1

Низкая температура плавления ($81\dots 83\text{ }^\circ\text{C}$) в совокупности с данными спектроскопии ЯМР ^1H и теоретическими расчетами свидетельствовали о том, что «неоднородный» нафтофосфациклофан (**6**) на основе 1,6- и 1,7-дигидроксинафталинов является лабильной системой, тем не менее образующей две достаточно устойчивые конфигурации формы «ракушка» [4].

В случаях, когда в молекулах «неоднородных» нафтофосфациклофанов (**7**, **8**) с 1,6-дигидроксинафталином сочетается 1,5- или 2,6-дигидроксинафталин было отмечено, что сигналы протонов ароматической части в спектрах ЯМР ^1H не претерпевали сдвигов в сильные или слабые поля. Это указывало на схожее расположение нафталиновых фрагментов относительно друг друга, как это было установлено у их «однородных» аналогов [5, 14]. В спектрах ЯМР ^{31}P производных (**7**, **8**) имеют место два синглетных сигнала с $\delta_{\text{P}} = 140,9$ (**7**) и $141,1$ (**8**) м.д. с $\Delta\delta \approx 0,4$ м.д., что свидетельствует о магнитной неэквивалентности атомов фосфора в макроциклической структуре.

«Неоднородный» нафтофосфациклофан (7) представляет собой маслообразную субстанцию, т. е. имеет место значительно понижение температуры плавления относительно его «однородных» изомеров ($T_{пл} = 112...113$ °С для цикло[1,5-бис(нафтилендиэтиламинофосфита)] [14], $T_{пл} = 99...101$ °С для цикло[1,6-бис(нафтилендиэтиламинофосфита)] [6]). Указанные физико-химические характеристики свидетельствуют о меньшем проценте заслонения ароматических фрагментов друг другом в «неоднородной» системе по сравнению с «однородными» изомерами.

Температура плавления производного (8), содержащего остаток 2,6-дигидроксинафталина (4), приблизительно равна температуре плавления цикло[1,6-бис(нафтилендиэтиламинофосфита)] [6] и составляла 99...101 °С, что могло косвенно указывать на структурную схожесть этих производных.

Компьютерное моделирование показало, что молекулы «неоднородных» нафтофосфациклофанов (7, 8) содержат всего один устойчивый конформер с частичным перекрытием нафталиновых колец. В случае производного (7) имеет место наложение нафталиновых фрагментов только на примерно 50 % их площади (рис. 2, а), что сказывается на сравнительных физико-химических характеристиках. В случае производного (8) имеет место схожесть устойчивой конфигурации с ее однородными аналогами [5, 6]. Среднее расстояние между ароматическими фрагментами в макроциклах (7, 8) составляет около 3,41...3,53 Å.

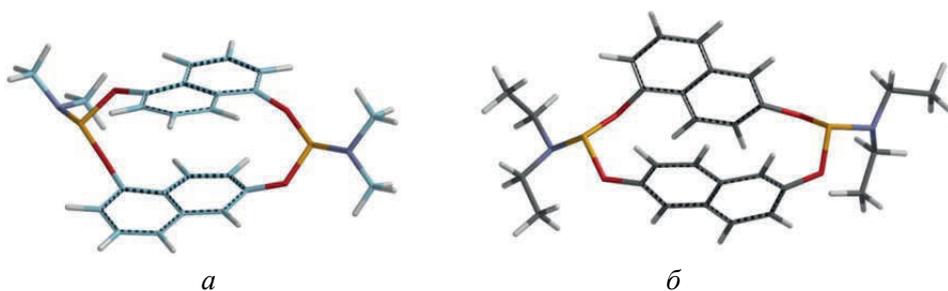


Рис. 2. Формы конфигураций молекул (7) (а) и (8) (б), полученные по результатам расчетов равновесной геометрии методом RM1

Немного другая картина наблюдается и для нафтофосфациклофана (9), содержащего остатки 1,6- и 2,7-дигидроксинафталинов. В спектре ЯМР ^1H наблюдается смещение сигналов от всех протонов остатка 1,6-дигидроксинафталина в область сильных полей ($\Delta\delta_{\text{H}} \approx 0,1$ м.д.), тогда как сигналы протонов от остатка 2,7-дигидроксинафталина смещений не претерпевают. В спектре ЯМР ^{31}P производного (9) имеет место уширенный синглетный сигнал с $\delta_{\text{P}} = 140,9$ м.д. Согласно результатам компьютерного моделирования, для молекулы (9) возможно существование двух устойчивых низкоэнергетических конфигураций: с частичным перекрытием нафталиновых фрагментов (аналогичных фрагментам «однородных» изомеров) и без перекрытия ароматических колец (рис. 3).

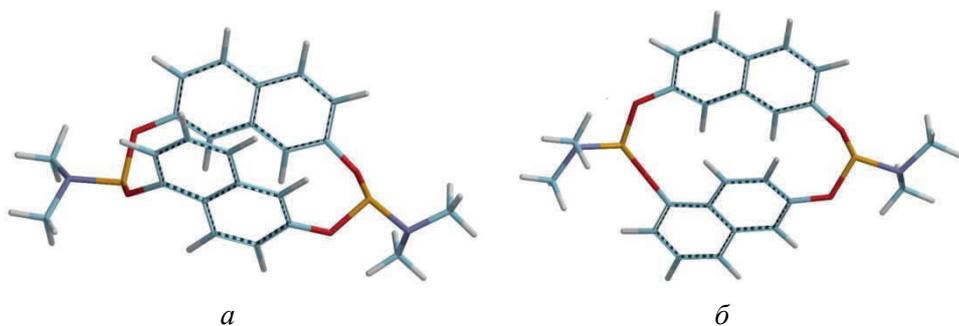


Рис. 3. Формы конфигураций молекулы (9), полученные по результатам расчетов равновесной геометрии методом RM1

Отсутствие существенной разности значений температуры плавления $T_{пл}$ производного (9) и его «однородных» изомеров нет ($\Delta T \approx 10^\circ \text{C}$) [4, 6], а также наличие смещения сигналов в спектрах ЯМР ^1H у фрагментов нафталиновой системы свидетельствуют в пользу конфигурации с частичным перекрытием ароматических фрагментов (рис. 3, а). По данным моделирования расстояние между нафталиновыми фрагментами составляет около 3,39...3,41 Å.

Во всех рассмотренных случаях атомы азота в амидофосфитных фрагментах находятся в тригональном состоянии, а общая конфигурация молекулы не зависит от природы амидного заместителя у атома фосфора.

В результате проделанной работы показано, что:

1) конфигурация молекулы «неоднородного» нафтофосфациклофана зависит от расположения заместителей в исходном дигидрокси-нафталине;

2) конфигурация, полученная путем моделирования структуры методом RM1, коррелируется с физико-химическими и спектральными характеристиками синтезированных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Стид Дж.В., Этвуд Дж.Л.* Супрамолекулярная химия. В 2 т. Т. 1. М.: Академкнига, 2007. 480 с.
2. *Нифантьев Э.Е., Слитиков П.В., Расадкина Е.Н.* Синтез ариленфосфамacroциклов с использованием производных трех- и пятивалентного фосфора // *Успехи химии*. 2007. Т. 76. № 4. С. 362–374.
3. *Князева И.Р., Бурилов А.Р., Пудовик М.А., Хабихер В.Д.* Фосфорсодержащие макроциклические соединения: синтез и свойства // *Успехи химии*. 2013. Т. 82. № 2. С. 150–186.
4. *Синтез и свойства фосфамacroциклических систем на основе 2,7-дигидрокси-нафталина* / П.В. Слитиков, Ю.Б. Евдокименкова, Е.Н. Расадкина, Л.К. Васянина, Э.Е. Нифантьев // *Макрогетероциклы*. 2011. Т. 4. № 4. С. 311–323.
5. *Слитиков П.В., Расадкина Е.Н., Васянина Л.К., Нифантьев Э.Е.* 2,6-Дигидрокси-нафталин в синтезе нафтофосфациклофанов // *Макрогетероциклы*. 2013. Т. 6. № 2. С. 170–179.

6. Слитиков П.В., Расадкина Е.Н., Васянина Л.К., Нифантьев Э.Е. Циклические бисамидофосфиты на основе 1,6-дигидрокси-нафталина // Известия АН. Сер. хим. 2014. № 9. С. 2023–2031.
7. Расадкина Е.Н., Слитиков П.В., Мельник М.С., Нифантьев Э.Е. Синтез и изучение «неоднородных» нафтиленфосфациклофанов // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 2. С. 362–368.
8. Слитиков П.В. Получение и свойства «неоднородных» нафтофосфациклофанов на основе 1,6-дигидрокси-нафталина // Инженерный журнал: наука и инновации. 2012. № 11. С. 44. URL: <http://engjournal.ru/catalog/fundamentals/chem/434.html>
9. Слитиков П.В. Структурные особенности нафтофосфациклофанов на основе дигидрокси-нафталинов // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2014. № 1. С. 94–105.
10. Нифантьев Э.Е., Расадкина Е.Н., Евдокименкова Ю.Б. Синтез полостных систем циклофосфорилированием 1,7-дигидрокси-нафталина триадами фосфористой кислоты // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 5. С. 883–884.
11. Cyclebis(1,7-naphthylenedialkylamidophosphites) / E.E. Nifantiev, E.N. Rasadkina, Yu.B. Evdokimova, A.I. Stash, V.K. Belsky, L.K. Vasyanina // Heteroatom Chem. 2003. Vol. 14. No. 5. P. 404–412.
12. Rocha G.B., Freire R.O., Simas A.M., Stewart J.J.P. RMI: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br and I // J. Comp. Chem. 2006. Vol. 27. No. 10. P. 1101–1111.
13. Хэльтье Х.-Д., Зипль В., Рольян Д., Фолькерс Г. Молекулярное моделирование. Теория и практика. М.: БИНОМ, 2013. 319 с.
14. Расадкина Е.Н., Нифантьев Э.Е. Диоксафосфациклофаны — новый тип двухпалубных систем // ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 3. С. 510–511.

REFERENCES

- [1] Steed W.J., Atwood J.L. Supramolecular chemistry. John Wiley & Sons, Ltd, 2000. 772 p.
- [2] Nifantiev E.E., Slitikov P.V., Rasadkina E.N. Synthesis of arylenephosphamacrocycles using tri- and pentavalent phosphorus compounds. *Russ. Chem. Rev.*, 2007, 76 (4), pp. 327–338. DOI: 10.1070/RC2007v076n04ABEH003667
- [3] Knyazeva I.R., Burilov A.R., Pudovik M.A., Khabikher V.D. Phosphorus-containing macrocyclic compounds: synthesis and properties. *Russ. Chem. Rev.*, 2013, 82 (2), pp. 150–186. DOI: 10.1070/RC2013v082n02ABEH004296
- [4] Slitikov P.V., Evdokimenkova Yu.B., Rasadkina E.N., Vasyanina L.K., Nifantiev E.E. Synthesis and Characterization of Phosphamacrocycles on the Basis of 2,7-Dihydroxynaphthalene. *Macroheterocycles*, 2011, vol. 4, no. 4, pp. 311–323 (in Russ.). DOI: 10.6060/mhc2011.4.07
- [5] Slitikov P.V., Rasadkina E.N., Vasyanina L.K., Nifantiev E.E. 2,6-Dihydroxynaphthalene in the Synthesis of Naphthophosphacyclophanes. *Macroheterocycles*, 2013, vol. 6, no. 2, pp. 170–179 (in Russ.). DOI: 10.6060/mhc130117s
- [6] Slitikov P.V., Rasadkina E.N., Vasyanina L.K., Nifantiev E.E. The Cyclic Bisamidophosphites on the Basis of 1,6-dihydroxynaphthalene. *Izv. AN. Ser. Khim.* [Russ. Chem. Bull., 2014, 63 (9), 2023–2031], 2014, no. 9, pp. 2023–2031 (in Russ.). DOI: 10.1007/s11172-013-0293-9
- [7] Rasadkina E.N., Slitikov P.V., Mel'nik M.S., Nifantiev E.E. Synthesis and study of “nonuniform” naphthylenephosphacyclophanes. *Izv. AN. Ser. Khim.* [Russ. Chem. Bull., 2004, 53 (2), 372–382], 2004, no. 2, pp. 362–368 (in Russ.). DOI: 10.1023/B:RUCB.0000030814.65039.1a
- [8] Slitikov P.V. Preparation and properties of inhomogeneous naphthophosphacyclophanes on the 1,6-dihydroxynaphthalene-base. *Selekt. nauchno-tekh. izd.*

- «*Inzhenernyy zhurnal: nauka i innovacii*» [El. Sci.-Tech. Publ. "Eng. J.: Science and Innovation"], 2012, iss. 11. DOI: 10.18698/2308-6033-2012-11-434
Available at: <http://engjournal.ru/eng/catalog/fundamentals/chem/434.html>
- [9] Slitikov P.V. Structural features of naphthaphosphacyclophanes based on dihydroxynaphthalenes. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Baumana, Estestv. Nauki* [Herald of the Bauman Moscow Tech. Univ., Nat. Sci.], 2014, no. 1, pp. 94–105 (in Russ.).
- [10] Nifantiev E.E., Rasadkina E.N., Evdokimenkova Yu.B. Synthesis of cavity systems by cyclophosphorylation of 1,7-dihydroxynaphthalene with phosphorous triamides. *Russ. Chem. Bull.*, 2001, 50 (5), pp. 923–924.
DOI: 10.1023/A:1011392017095.
- [11] Nifantiev E.E., Rasadkina E.N., Evdokimova Yu.B., Stash A.I., Belsky V.K., Vasyanina L.K. Cyclo[bis(1,7-naphthylenedialkylamidophosphites)]. *Heteroatom Chem.*, 2003, vol. 14, no. 5, pp. 404–412. DOI: 10.1002/hc.10143
- [12] Rocha G.B., Freire R.O., Simas A.M., Stewart J.J.P. RM1: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br and I. *J. Comp. Chem.*, 2006, vol. 27, no. 10, pp. 1101–1111. DOI: 10.1002/jcc.20425
- [13] Holtje H.-D., Sippl W., Rognan D., Folkers G. Molecular Modeling. Basic principles and application. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. 315 p.
- [14] Rasadkina E.N., Nifantiev E.E. Dioxaphosphacyclophanes — new type of double-deck systems. *Zhurnal Obshchey Khimii* [Russ. J. Gen. Chem.], 1999, vol. 69, iss. 3, pp. 510–511 (in Russ.).

Статья поступила в редакцию 20.11.2015

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

Slitikov P.V. — Cand. Sci. (Chem.), Assoc. Professor of Chemistry Department, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation).

Пробьба ссылаться на эту статью следующим образом:

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

Please cite this article in English as:

Slitikov P.V. Structural and conformational features of "heterogeneous" naphthophosphacyclophanes on the basis 1,6-dihydroxynaphthalene. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Baumana, Estestv. Nauki* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.], 2016, no. 3, pp. 110–117.
DOI: 10.18698/1812-3368-2016-3-110-117