

ISSN 0044 – 460X

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

Журнал ОБЩЕЙ ХИМИИ

том 83 (145)

выпуск 12

2013



Санкт-Петербург
«НАУКА»

КОНТРОЛЬНЫЙ ЭКЗЕМПЛЯР

ПЕРВЫЙ ПРИМЕР ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ МАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО АЗОМЕТИНА ВТОРИЧНЫМИ ФОСФИНОКСИДАМИ

© Ю. Г. Тришин,* А. И. Кудрявцева, М. В. Шафеева, Е. А. Авдеева, Е. А. Карпова

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров
Россия, 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4; e-mail: trish@YT4470.spb.edu

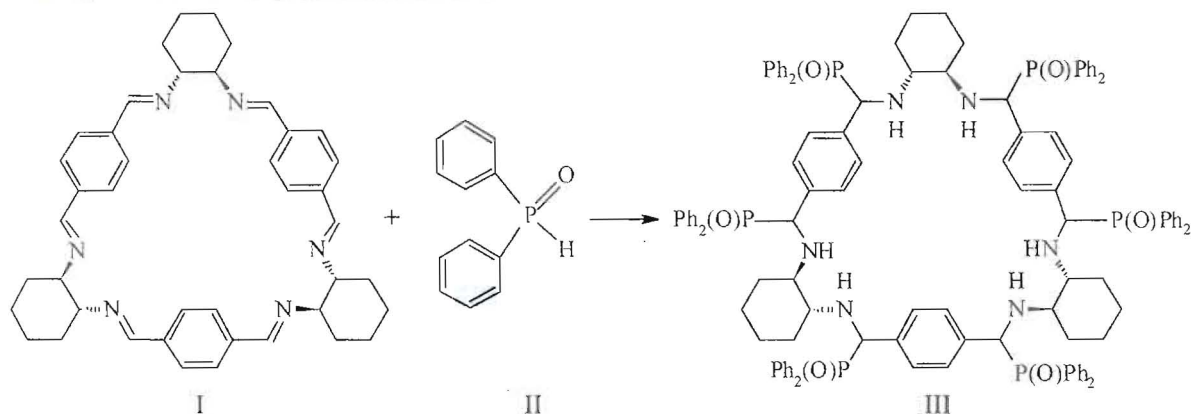
Макроциклические азометины являются классическими молекулами-хозяевами супрамолекулярных систем [1]. Особенно широкие перспективы их использования в данном качестве возникли в результате разработки бестемплатных методов синтеза таких веществ [2]. В последнее десятилетие получены соединения с различными размерами цикла, количеством связей C=N, строением углеводородного фрагмента (алифатическим, ароматическим или циклоалифатическим) в кольце.

К числу важнейших превращений в фосфорорганической химии относится реакция Пудовика, представляющая собой присоединение гидрофосфорильных соединений к кратным связям. Присоединение к связи C=N азометинов приводит к образованию α -аминофосфорильных соединений, обладающих уникальными биологически активными свойствами и комплексообразующей способностью [3].

В связи с этим представлялось целесообразным осуществить фосфорилирование макроциклических азометинов и таким образом получить новые соединения, в которых атом азота входит в состав гетероцикла, а фосфорильная группа, связанная с соседним атомом углерода, находится вне цикла. Такие соединения до настоящего времени практически не были синтезированы и не использовались в качестве

хозяев для создания супрамолекулярных систем. В то же время известно, что аминофосфорильные соединения, содержащие всего лишь одну группу P(O)-C-NH, проявляют высокую эффективность и селективность в процессах жидкостной экстракции ионов металлов и минеральных кислот, а также в мембранном транспорте органических и минеральных кислых субстратов [3]. Эти свойства в значительной мере обуславливаются способностью аминофосфорильной группы образовывать пятичленную хелатную структуру. В макроциклических аминофосфорильных соединениях эти свойства могут быть значительно расширены и усилены за счет сочетания хелатного и макроциклического эффектов, которые, как известно, существенно повышают термодинамическую устойчивость комплекса *хозяин-гость*.

В данной работе впервые осуществлено фосфорилирование макроциклического азометина вторичными фосфиноксидами на примере гексамина (I), полученного в результате [3+3]-циклизации терефталевого альдегида и 1,2-диаминоциклогексана. В качестве вторичного фосфиноксида использовали дифенилфосфиноксид (II). Реакцию проводили при длительном кипячении реакционной смеси в дихлорметане при соотношении азометин:дифенилфосфиноксид = 1:6.



Контроль за ходом реакции осуществляли методом ЯМР ^{31}P по уменьшению интенсивности сигнала дифенилфосфиноксида ($\delta_{\text{P}} 21.3$ м. д., $^1J_{\text{PH}} 482$ Гц). Следует отметить, что присоединение дифенилфосфиноксида по всем связям $\text{C}=\text{N}$ требует продолжительного нагревания; 95%-ная конверсия исходного фосфорорганического соединения достигается за 30 ч.

Строение полученного макроциклического α -аминофосфорильного продукта (III), содержащего шесть группировок $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ по ободу макроцикла, подтверждено с помощью ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P спектроскопии и масс-спектрометрии. Так, в ИК спектре присутствуют интенсивные полосы поглощения групп NH (3428 см^{-1}) и $\text{P}=\text{O}$ (1190 см^{-1}). Спектр ЯМР ^{31}P содержит два близко расположенных сигнала одинаковой интенсивности при 31.1 и 31.6 м. д., характерных для третичных фосфиноксидов с двумя фенильными группами при атоме фосфора и указывающих на некоторое различие пространственного расположения этих групп относительно фрагментов кольца. В спектре ЯМР ^1H , который ввиду значительной молекулярной массы соединения (III) представлен уширенными сигналами, наиболее важным является присутствие характерного сигнала метиновых протонов групп $\text{P}(\text{O})\text{CH}$ при 4.6 м. д. Метиновые протоны циклогексановых колец представлены сигналами в области 2.1–2.4 м. д., что отличается от их положения в спектре исходного гексамина (δ 3.4 м. д.). Протоны метиленовых групп проявляются уширенными мультиплетами в области 1.2–1.6 м. д. В спектре ЯМР ^{13}C отсутствует сигнал углерода группы $\text{C}=\text{N}$ исходного гексамина (I) ($\delta_{\text{C}} 160.4$ м. д.) и имеются сигналы углеродных атомов групп $\text{P}(\text{O})\text{CH}$ ($\delta_{\text{C}} 58.7, 61.0$ м. д.), находящихся в макроцикле, групп CH_2 ($\delta_{\text{C}} 24.4, 29.6, 33.1$ м. д.) и NCHN ($\delta_{\text{C}} 54.1, 56.9$ м. д.) циклогексановых колец, а также бензольных колец в области 128.3–132.6 м. д.

В масс-спектре соединения (III) присутствует пик с m/z 1872.7638, относящийся к иону $[\text{M} - \text{Na}]^+$ и подтверждающий молекулярную массу азотсодержащего макроцикла с шестью дифенилфосфиноксидными группами. Имеются также пики с m/z 1670.6935, 1467.6256, 1265.5615, 1061.6718, 849.5355 и 637.4048, соответствующие фрагментам с отщепленными одной, двумя, тремя, четырьмя, пятью и шестью дифенилфосфиноксидными группами соответственно.

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P (CDCl_3) сняты на приборе Bruker Avance-400 на частотах 400.13, 100.61 и 161.98 МГц соответственно. Химические

сдвиги ^{31}P измерены относительно 85%-ной H_3PO_4 . ИК спектр снят на приборе Shimadzu FTIR-8400S в таблетке с KBr. Масс-спектр получен на приборе Bruker Customer Microtof 10223 с ионизацией электрораспылением при использовании в качестве растворителя метилового спирта. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе Vario Microcube Elementar; содержание фосфора определяли спектрофотометрически.

Гексаимин (I) получен взаимодействием терефталевого альдегида (Acros Organics, 98%) с 1,2-диаминоциклогексаном (Acros Organics, 98%, смесь *цис*- и *транс*-изомеров) согласно методике [4] с увеличением времени проведения реакции. Дифенилфосфиноксид (II) получен путем гидролиза дифенилхлорфосфина (Acros Organics, 98%) 1 н. раствором соляной кислоты в атмосфере аргона [5]. Хлористый метилен – коммерческий продукт (ХЧ, ТУ 2631-019-44493179-98, ЗАО «Вектон»).

Соединение (III). Смесь 2.02 г (10 ммоль) дифенилфосфиноксида (II) в 5 мл безводного хлористого метилена и 1.05 г (1.66 ммоль) гексамина (I) в 17 мл того же растворителя кипятили в течение 35 ч в атмосфере сухого аргона. Затем растворитель удалили при помощи роторного испарителя. Получили 3.03 г (98.6%) соединения (III) в виде твердого вещества желтовато-кремового цвета. т. пл. $> 230^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3428 (NH), 1190 ($\text{P}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.2–1.6 м (12H , CH_2), 2.1–2.4 м (6H , $\text{NCH}_{\text{циклогексил}}$), 4.6 м (6H , PCH), 6.8–8.0 м (72H , Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 24.4, 29.6, 33.1 (12CH_2); 54.1, 56.9 ($6\text{NCH}_{\text{циклогексил}}$); 58.7, 61.0 (6PCH), 128.3–132.6 (Ar). Спектр ЯМР ^{31}P , δ_{P} , м. д.: 31.1, 31.6. Найдено, %: C 73.87; H 6.42; N 4.51; P 9.78. $\text{C}_{114}\text{H}_{114}\text{N}_6\text{O}_6\text{P}_6$. Вычислено, %: C 74.01; H 6.21; N 4.54; P 10.05.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-03-00648).

Список литературы

- [1] Стид Дж.В., Этвуд Дж.А. Супрамолекулярная химия. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. Т. 1–2.
- [2] Борисова Н.Е., Решетова М.Д., Устынок Ю.А. // Усп. хим. 2007. Т. 76. № 9. С. 843.
- [3] Черкасов Р.А., Галкин В.И. // Усп. хим. 1998. Т. 67. № 10. С. 940.
- [4] Gawronski J., Kolbon H., Kwit M., Katruisiak A. // J. Org. Chem. 2000. Vol. 65. P. 5768.
- [5] Kabat M.M., Garofalo L.M., Danieviski A.R., Huchings S.D. // J. Org. Chem. 2001. Vol. 66. P. 6141.