

УДК 539.19:547.1'186

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ НАФТОФОСФАЦИКЛОФАНОВ НА ОСНОВЕ ДИГИДРОКСИНАФТАЛИНОВ

П.В. Слитиков

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

Проведено компьютерное моделирование синтезированных макроциклических систем типа циклофанов на основе 1,6-, 2,6- и 2,7-дигидроксинафталинов и полных амидов фосфористой кислоты с различными заместителями у атома фосфора. Расчеты равновесной геометрии молекул синтезированных "однородных" нафтофосфациклофанов были проведены полуэмпирическим методом PM3 и квантово-химическими расчетами ab initio HF(3-21G). На основе корреляции данных спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^1H и ^{31}P , а также двумерной спектроскопии ROESY и данных полуэмпирического метода PM3 определены оптимальные конфигурации синтезированных нафтофосфациклофанов. Показано, что взаимное расположение ароматических фрагментов зависит от структурных особенностей исходного нафтодиола и не зависит от заместителя у атома фосфора. Отмечено, что во всех случаях независимо от метода получения образуется только одна конфигурация макроциклической структуры, а изменение конфигурации фосфорного узла приводит к незначительному искажению общей конфигурации молекулы.

Ключевые слова: дигидроксинафталины, нафтофосфациклофаны, спектроскопия ЯМР, полуэмпирические методы расчета.

STRUCTURAL FEATURES OF NAPHTHOPHOSPHACYCLOPHANES BASED ON DIHYDROXYNAPHTHALENES

P.V. Slitikov

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

The computer simulation of the synthesized cyclophane-like macrocyclic systems based on 1,6-, 2,6-, and 2,7-dihydroxynaphthalenes and full amides of phosphorus acid with different substituents at the phosphorus atom is carried out. The equilibrium geometry of molecules of synthesized "uniform" naphthophosphacyclophanes was evaluated using the semi-empirical method PM3 and the quantum-chemical ab initio HF(3-21G) calculations. Based on correlation of the data from the ^1H and ^{31}P NMR spectroscopy (as well as the ROESY two-dimensional spectroscopy) and the calculation results of the semi-empirical method PM3, optimal configurations of the synthesized naphthophosphacyclophanes are determined. It is shown that the mutual disposition of aromatic fragments depends on structural features of the initial naphthodiol and is independent of substituents at the phosphorus atom. It is noted that in all cases regardless of the synthetic pathway, the formation of the single configuration of macrocyclic structure occurs, while a change in the phosphorus center configuration results in the insignificant distortion of a general configuration of the molecule.

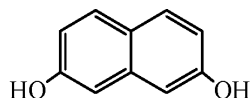
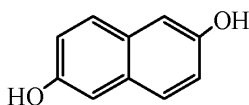
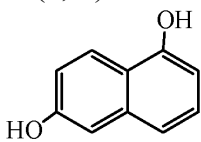
Keywords: dihydroxynaphthalenes, naphthophosphacyclophanes, nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, semi-empirical calculation methods.

Химия макроциклических систем богата и разнообразна. В последние годы активно изучаются подходы к синтезу макроциклических систем типа циклофанов и краун-эфиров, содержащих фрагменты кислот трех- и пятивалентного фосфора [1, 2]. В качестве ароматического компонента при синтезе указанных выше систем используются фенольные, нафтодиольные и антраценовые производные [3–19]. В настоящей работе объектами исследования стали нафталинофановые конструкции. В общем случае нафтофосфациклофаны представляют собой макроциклические системы, состоящие из двух нафталиновых фрагментов, связанных мостиками, в которые входят атомы фосфора. Кроме свойств циклофанов эти системы могут проявлять свойства, характерные для фосфорных соединений [20]. В рассматриваемом случае — это свойства амидоэфиров фосфористой кислоты. Для таких систем можно предположить наличие определенных структурных особенностей, связанных с конденсированными ароматическими блоками.

В качестве ароматического компонента были использованы дигидроксинафталины с различным расположением гидроксогрупп:

— 1,6-дигидроксинафталин (1), являющийся несимметричной системой и содержащий α - и β -гидроксильные группы в различных ароматических кольцах;

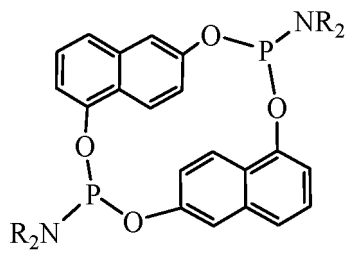
— симметричные по различным осям 2,6- и 2,7-дигидроксинафталины (2, 3).



1,6-дигидроксинафталин (1) 2,6-дигидроксинафталин (2) 2,7-дигидроксинафталин (3)

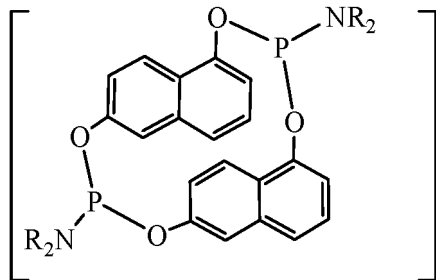
Нафтофосфациклофаны синтезировали методами молекулярной сборки или прямого синтеза, которые представляют собой доступные препаративные методы. Синтез, выделение и доказательство строения нафтофосфациклофанов были изучены достаточно подробно [10, 15, 16, 19], однако определенные аспекты пространственной организации молекул практически не затронуты.

Как было отмечено, из перечисленных нафтодиолов 1,6-дигидроксинафталин (1) является несимметричной системой и, как следствие, при получении нафтофосфациклофана на его основе может образоваться два структурных изомера: с последовательным (1,6,1,6) (4а) и попарным (1,1,6,6) (4б) соединением гидроксогрупп в кольцо (как это наблюдалось для аналогичных производных 1,7-дигидроксинафталина [9, 11]):



1,6,1,6 - изомер

4a



1,1,6,6 - изомер

4б

Согласно данным спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР), происходит образование только одного структурного изомера. Так, в спектре ЯМР ^{31}P нафтофосфациклофана 4 ($\text{NR}_2 = \text{NMe}_2$), зарегистрированного при температуре 20°C , наблюдались три сигнала в области 139...140 м.д. ($\Delta\delta \approx 0,64$ м.д.). Это, вероятно, связано с наличием конформерных переходов. При нагреве образца до температуры 95°C (1,4-диоксан) сигнал превращался в узкий синглет и незначительно смещался в слабое поле (142,5 м.д.). В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C имелся один набор сигналов, отвечающих соответствующим группам атомов. Хотелось бы отметить, что в спектре ЯМР ^1H протоны восьмых положений Н(8) и Н(8') нафталиновых ядер были неэквивалентны и их химические сдвиги различались на 0,4 м.д.

Расчеты равновесной геометрии молекулы циклоамидофосфита (4) полуэмпирическим методом РМЗ и квантово-химические расчеты *ab initio* HF(3-21G) показали, что каждый из двух возможных изомеров может образовывать по две конфигурации (рис. 1).

При попарном соединении гидроксигрупп в цикле (1,1,6,6) (4a) возможно формирование двух конфигураций: с полностью заслоненными (рис. 1, а) и со смещенными относительно друг друга (рис. 1, б) нафталиновыми кольцами. Однако в этом случае в спектре ЯМР ^{31}P наблюдались бы два сигнала, которые не зависели от температуры съемки спектра, а протоны восьмых положений нафталиновой системы были бы эквивалентны.

При последовательном соединении гидроксигрупп в кольце (1,6,1,6) (4б) также возможно образование двух конфигураций: со смещенными (рис. 1, в) и с перпендикулярно перекрещенными (рис. 1, г) нафталиновыми фрагментами. На основе спектров гомоядерной пространственной корреляции (ROESY) было показано, что наиболее вероятной является конфигурация с перпендикулярно перекрещенными нафталиновыми фрагментами (см. рис. 1, г), поскольку в спектрах имеются кросс-пики, соответствующие пространственному взаимодействию протонов положений Н(7)–Н(8') и Н(7')–Н(8). При реализации конфигурации со смещенными нафталиновыми кольцами такие пики

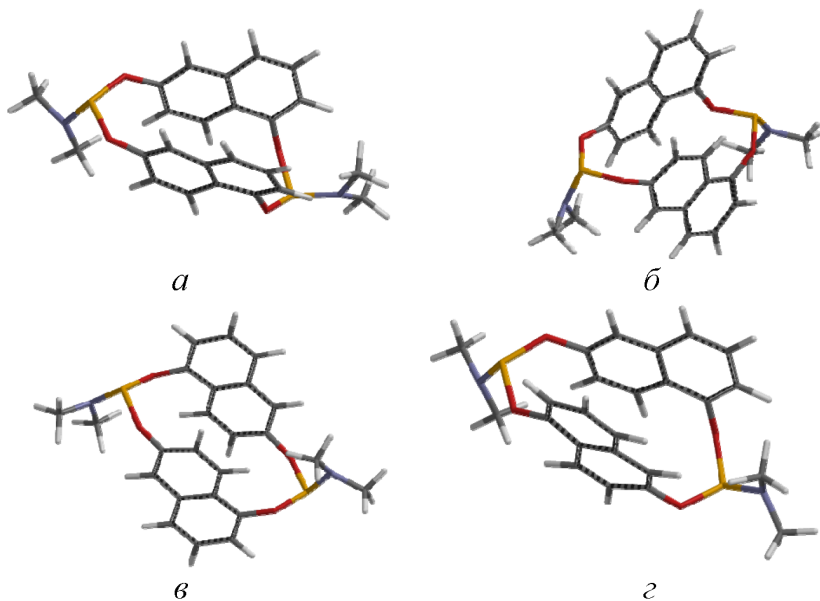


Рис. 1. Равновесные геометрии молекул цикло[бис(1,6-нафтилендиметиламинодофосфита)] (4), полученные методом РМЗ

давали бы протоны положений Н(5) и Н(8). В пользу этого предположения свидетельствует и то, что протоны восьмых положений Н(8) нафталиновой системы имеют различные химические сдвиги, так как согласно расчетам расстояние между протонами положений Н(7)–Н(8') и Н(7')–Н(8) различается на 0,05 Å.

Было показано, что расположение ароматических фрагментов относительно друг друга не зависит от заместителя у атома фосфора.

При изменении конфигурации фосфорного узла путем сульфурзации (превращение циклоамидофосфита в циклотионамидофосфат) спектр ЯМР ^1H нафтофосфациклофанов на основе 1,6-дигидроксинафталина изменяется: область ароматических протонов сужается, сигналы восьмых положений Н(8) становятся эквивалентными. Расчеты равновесной геометрии молекулы циклоамидотионфосфата (5) полуэмпирическим методом РМЗ (рис. 2) показали следующее: в отличие от производного (4а) расстояние между протонами положений Н(7)–Н(8') и Н(7')–Н(8) одинаково, что и влияет на спектр ЯМР ^1H .

В молекуле 1,6-дигидроксинафталина (1) и его производных протоны части ароматической системы, содержащей α -гидроксогруппу, образуют АВС-систему, а включающей β -гидроксогруппу — АВХ-систему. В спектре ЯМР ^1H соединения (1) имеют место один триплетный (Н_{В'}), четыре дублетных (Н_{А'}, Н_{С'}, Н_А, Н_В) и один синглетный (Н_Х) сигналы с химическими сдвигами 7,23, 6,64, 7,08, 7,25, 8,10 и 7,11 м.д., значения константы спин-спинового взаимодействия (КССВ) Н_{А'}–Н_{В'} и Н_А–Н_В составляют 6,4 и 9,1 Гц (рис. 3).

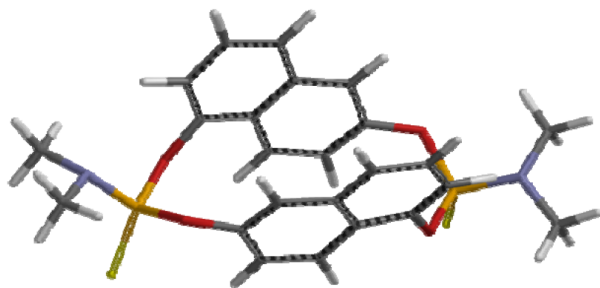


Рис. 2. Равновесная геометрия молекулы цикло[бис(1,6-нафтилендиметил-амидотионфосфата)] (5), полученная методом РМЗ

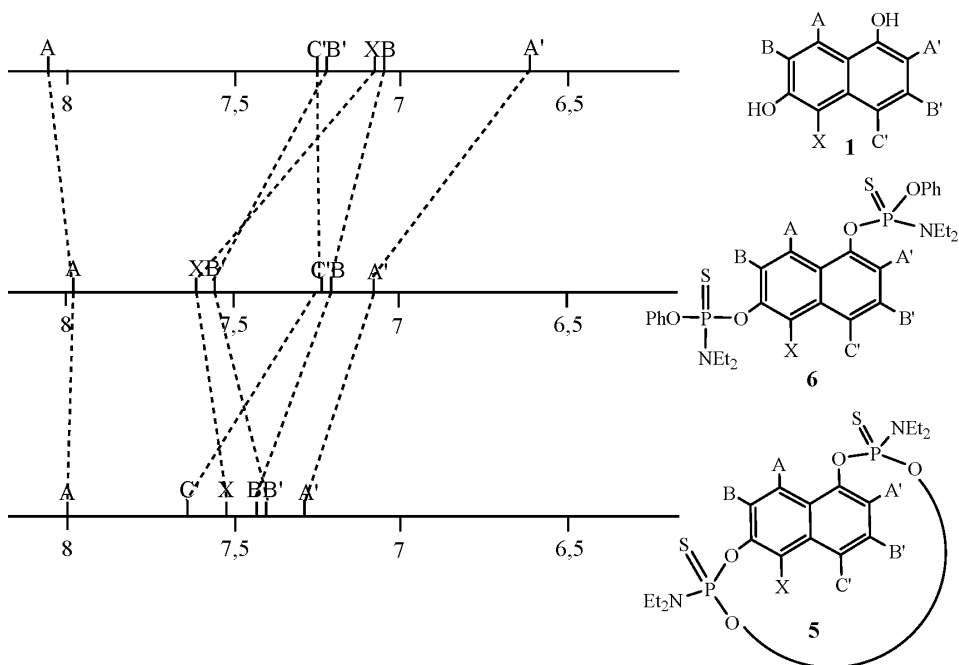
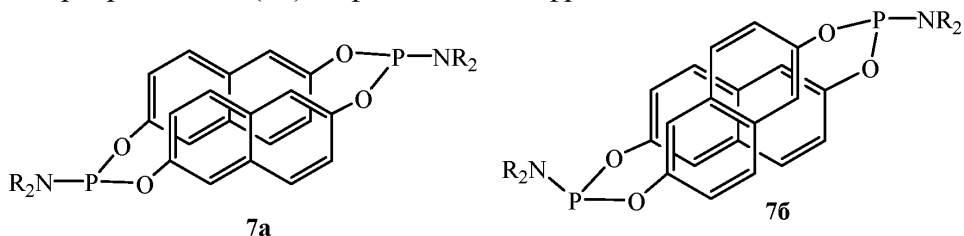


Рис. 3. Химические сдвиги (δ) ароматических спин-спиновых систем в соединениях 1, 5 и 6 (растворитель CDCl_3 , 400 МГц)

В ациклическом производном (6), синтезированном на основе 1,6-дигидрокси-нафталина (1) и тетраэтилдиамидофенилфосфита, за счет наличия электроноакцепторной амидотионфосфатной группы наблюдается закономерное смещение практически всех сигналов от протонов части ароматической системы в слабое поле. Исключение составляет сигнал протона восьмого положения H_A , смещающийся в сильное поле. Самое большое смещение наблюдается у протонов H_X и $\text{H}_{A'}$ ($\Delta\delta = 0,52$ и $0,74$ м.д.). При формировании циклической структуры (5) имеет место смещение сигналов (относительно ациклического производного (6)) в сильное поле только для протонов H_X и $\text{H}_{A'}$ вследствие большей их экранированности, что обусловлено взаимодействием

ем этих протонов с расположенным напротив вторым ароматическим кольцом. Для остальных протонов сигналы еще больше смещаются в слабые поля. Это свидетельствует о том, что ароматические кольца не заслонены и расположены перекрестно относительно друг друга (согласуется с результатами моделирования, см. рис. 2). Значение КССВ $H_{A'}-H_{B'}$ и H_A-H_B при переходе от соединения (1) к ациклическому производному (6) и далее к нафтофосфациклофану (5) практически не меняется ($\Delta J \approx 0,2$ Гц). Таким образом, с учетом данных спектроскопии ЯМР, невысоких температур плавления ($110...156^\circ\text{C}$) и анализа литературных данных по нафталинофанам [21, 22] и нафтофосфациклофанам [16] можно сделать следующий вывод: ароматические кольца расположены под углом друг к другу и заслонены лишь частично. Проведенные исследования позволили предположить, что выделенные продукты представляют собой 1,6,1,6-изомеры и имеют конфигурацию с перпендикулярно перекрещенными нафталиновыми фрагментами.

При образовании нафтофосфациклофана на основе 2,6-дигидрокси-нафталина (2) структурные изомеры невозможны, так как система симметрична. Тем не менее молекула нафтофосфациклофана (7) может существовать в виде двух конфигураций: с планарно перекрытыми (7a) и перекрестными (7б) нафталиновыми фрагментами:



В спектрах ЯМР ^{31}P для нафтофосфациклофанов (7) зарегистрировано по одному синглетному сигналу в области, характерной для моноамидодиэфиров фосфористой кислоты с ароматическими радикалами. Этот позволяет утверждать о полной эквивалентности атомов фосфора. В спектрах ЯМР ^1H наблюдается один набор сигналов для всех групп протонов. Данные спектроскопии ЯМР, довольно высокие температуры плавления ($> 200^\circ\text{C}$) и литературные данные [21, 22] свидетельствуют о том, что ароматические кольца расположены планарно и полностью заслонены. В молекуле 2,6-дигидрокси-нафталина (2) и его производных протоны ароматической части образуют АВХ-систему. В спектре ЯМР ^1H соединения (7) существуют 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., значение КССВ H_A-H_B равно 8,7 Гц (рис. 4).

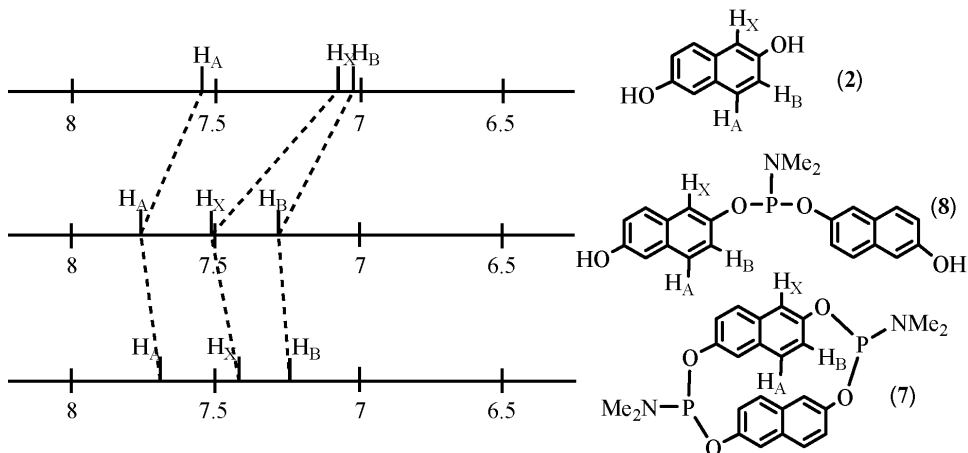


Рис. 4. Химические сдвиги (δ) ароматических АВХ-систем в соединениях 1, 6 и 5 (растворитель CDCl_3 , 400 МГц)

Как и в случае с ациклическим производным 1,6-дигидрокси-нафталина (6), за счет содержания электроноакцепторной амидофосфитной группы у производного (8) наблюдается 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). Самое большое смещение будет у протона H_X ($\Delta\delta = 0,55$ м.д.). При образовании циклической структуры (7) происходит смещение всех сигналов (относительно ациклического производного (8)) в сильное поле вследствие большей экранированности каждого нафталинового кольца, что обусловлено их полным наложением друг на друга. При этом смещение $\Delta\delta$ для всех протонов находится в пределах 0,1...0,13 м.д. Значение КССВ H_A - H_B при переходе от соединения (2) к ациклическому производному (8) и далее к нафтофосфациклофану (7) не изменяется ($\Delta J \approx 0,2$ Гц).

Квантово-химические расчеты *ab initio* HF(3-21G) показали, что для нафтофосфациклофана (7) наиболее энергетически выгодны конформеры с полностью заслоненными нафталиновыми фрагментами (7а) (рис. 5). Это согласуется с данными спектроскопии ЯМР ^1H . Установлено, что природа амидного заместителя у атома фосфора также не влияет на взаимное расположение нафталиновых колец.

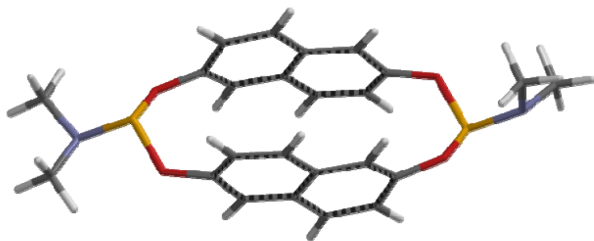


Рис. 5. Пространственное строение молекулы цикло[2,6-бис(нафтилендиметиламинофосфита)] (7), полученное по результатам компьютерного моделирования

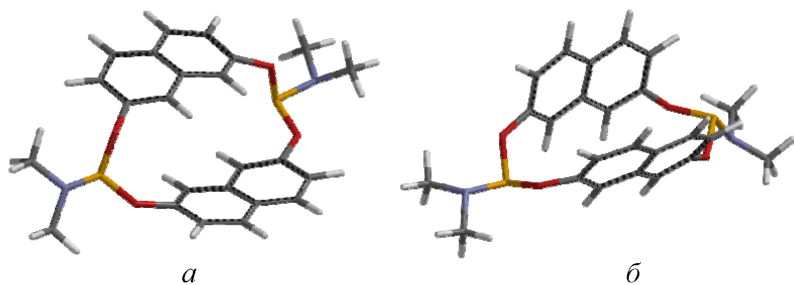


Рис. 6. Равновесные геометрии молекул цикло[бис(2,7-нафтилендиметиламинофосфита)] (9), полученные методом РМЗ

В случае макроциклов на основе симметричного 2,7-дигидрокси-нафталина (3), как и в случае с нафтодиолом (2), образование структурных изомеров невозможно. Однако возможно существование двух конфигураций: со смещенным расположением нафталиновых колец, образующих ступеньку (рис. 6, а) и с частичным перекрыванием последних (рис. 6, б).

В спектрах ЯМР ^{31}P нафтофосфациклофанов (9) имеет место синглетный сигнал в области 140...141 м.д., что подтверждает полную эквивалентность атомов фосфора.

Анализируя спектры ЯМР ^1H производных 2,7-дигидрокси-нафталина (3) можно сделать следующее заключение. Как и в случае с 2,6-дигидрокси-нафталином (2) и его производными, протоны ароматической части соединений на основе 2,7-дигидрокси-нафталина (3) и он сам образуют АВХ-систему. В спектре ЯМР ^1H последнего существуют два дублетных (H_A и H_B) и один синглетный (H_X) сигналы с химическими сдвигами 7,65, 6,92 и 6,97 м.д., значение КССВ H_A – H_B равно 8,8 Гц (рис. 7).

В ациклическом производном (10), как и в двух производных на основе 1,6- и 2,6-дигидрокси-нафталинов, наблюдается 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). Самое большое смещение также отмечается для протона H_X ($\Delta\delta = 0,54$ м.д.). В циклической структуре (9) имеет место смещение в сильное поле (относительно ациклического производного (10)) всех сигналов. При этом смещение $\Delta\delta$ для всех протонов находится в пределах 0,1...0,13 м.д.

Такое смещение сигналов и физико-химические характеристики нафтофосфациклофанов на основе 2,7-дигидрокси-нафталина свидетельствуют о том, что молекула имеет конфигурацию с частичным перекрыванием нафталиновых колец (см. рис. 6, б). Изменение конфигурации фосфорного узла, а, следовательно, и электроноакцепторности фосфорсодержащей группы, приводит к равномерному смещению

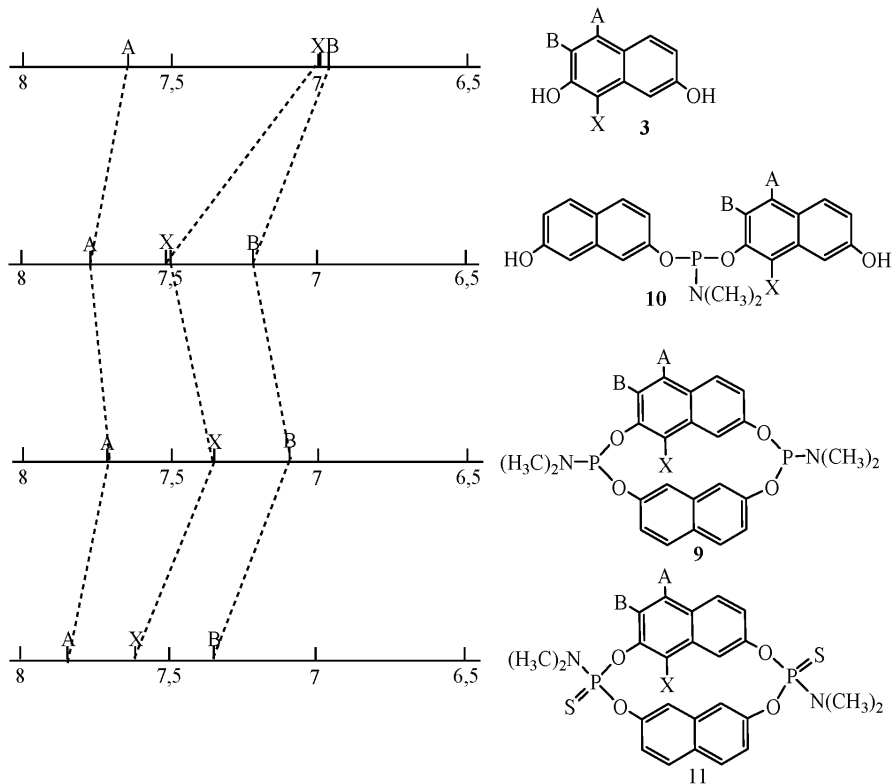


Рис. 7. Химические сдвиги (δ) ароматических АВХ-систем в соединениях 3, 9–11 (растворитель CDCl_3 , 400 МГц)

сигналов ароматической части в спектре ЯМР ^1H в слабое поле (соединение (11)), что также позволяет утверждать о преимуществах описанной выше конфигурации. Таким образом, в результате проделанной работы показано, что:

- 1) конфигурация нафтофосфациклофана зависит от природы исходного дигидроксиафталина, входящего в его состав;
- 2) независимо от метода получения во всех случаях происходит образование только одной конфигурации макроциклической структуры;
- 3) замена радикала у атома фосфора не влияет на взаимное расположение ароматических колец в нафтофосфациклофанае;
- 4) изменение конфигурации фосфорного узла приводит к незначительному искажению общей конфигурации молекулы.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Нифантьев Э.Е., Слитиков П.В., Расадкина Е.Н. Синтез ариленфосфамacroциклов с использованием производных трех- и пентавалентного фосфора // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 4. С. 362.

2. 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.
3. Гетероциклы с чередующимися остатками кислот фосфора и метафениловыми фрагментами / Э.Е. Нифантьев, Е.Н. Расадкина, И.В. Янкович и др. // ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 1. С. 36.
4. Эффект изопропильной группы в фосфорилировании фенолов амидами фосфористой кислоты / Э.Е. Нифантьев, С.В. Суворкин, Е.Н. Расадкина и др. // ЖОХ. 2002. Т. 72. Вып. 8. С. 1263.
5. Нифантьев Э.Е., Расадкина Е.Н., Евдокименкова Ю.Б. Фосфациклофаны на основе гидрохинона и 4,4'-дигидроксибифенила // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 3. С. 401.
6. Препаративный метод синтеза амидофосфитных макрогетероциклов на основе 2,2'-бис(4-гидроксифенил)пропана и родственных фенолов / Э.Е. Нифантьев, Е.Н. Расадкина, С.В. Суворкин и др. // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 8. С. 1403.
7. Расадкина Е.Н., Нифантьев Э.Е. Диоксафосфациклофаны – новый тип двухпалубных систем // ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 3. С. 510.
8. Диоксафосфациклофаны. Синтез, химические свойства / Э.Е. Нифантьев, Е.Н. Расадкина, Ю.Б. Евдокименкова и др. // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 2. С. 203.
9. Нифантьев Э.Е., Расадкина Е.Н., Евдокименкова Ю.Б. Синтез полостных систем циклофосфорилированием 1,7-дигидроксинафталина триадами фосфористой кислоты // Изв. АН. Сер. Хим. 2001. № 5. С. 883.
10. 2,6- и 1,6-дигидроксиафталины в синтезе фосфациклофанов / Е.Н. Расадкина, П.В. Слитиков, М.С. Мельник и др. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 7. С. 1170.
11. Cyclebis(1,7- naphthylenedialkylamidophosphites) / E.E. Nifantsev, E.N. Rasadkina, Yu.V. Evdokimova etc. // Heteroatom Chem. 2003. Vol. 14. No. 5. P. 404.
12. 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.
13. 1,3-Дигидроксиафталин в синтезе фосфорсодержащих макрогетероциклов / Е.Н. Расадкина, П.В. Слитиков, М.П. Печкина и др. // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 12. С. 2000.
14. Фосфомакроциклические системы на основе 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтилметана / П.В. Слитиков, Е.Н. Расадкина, Ю.А. Корунова и др. // ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып. 1. С. 104.
15. Синтез и свойства фосфомакроциклических систем на основе 2,7-дигидроксиафталина / П.В. Слитиков, Ю.Б. Евдокименкова, Е.Н. Расадкина и др. // Макрогетероциклы. 2011. Т. 4. № 4. С. 311.
16. Слитиков П.В., Расадкина Е.Н., Васянина Л.К., Нифантьев Э.Е. 2,6-дигидроксиафталин в синтезе нафтофосфациклофанов // Макрогетероциклы. 2013. Т. 6. № 2. С. 170–179.
17. Нифантьев Э.Е., Расадкина Е.Н., Петров А.В. Фосфоциклофаны на основе 2,6-дигидроксиантрацена // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 4. С. 698.
18. Расадкина Е.Н., Петров А.В., Нифантьев Э.Е. Фосфорилирование и циклофосфорилирование 1,4-диацетоксиантрацена и диантрона // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 2. С. 268.
19. Nifantsev E.E., Petrov A.V., Stash A.I., Rasadkina E.N. Anthracenediols in the synthesis of phosphacyclophanes // Phosphorus, Sulfur and Silicon. 2007. Vol. 182. No. 6. P. 1424.
20. Стюд Дж.В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия. В 2 т. Т. 1. М.: Академкнига, 2007. 480 с.
21. Blank N.E., Haenel M.W. Modelle für Eximere: Diastereomere [3.3](2,6)- und [3.3](1,5)(2,6)Naphthalinophane // Chem. Ber. 1981. Vol. 114. No. 4. S. 1520.
22. Blank N.E., Haenel M.W. Modelle für Eximere: Achirales und chirales [2.2](2,6)Naphthalinophane // Chem. Ber. 1983. Vol. 116. No. 2. S. 827.

REFERENCES

- [1] Nifant'ev E.E., Slitikov P.V., Rasadkina E.N. Synthesis of arylenephosphamacrocycles using tri- and pentavalent phosphorus compounds. *Uspekhi khimii* [Russ. Chem. Rev., 2007, 76 (4), 327–338], 2007, vol. 76, no. 4, pp. 362–374 (in Russ.). DOI: 10.1070/RC2007v076n04ABEH003667.
- [2] Knyazeva I.R., Burilov A.R., Pudovik M.A., Khabikher V.D. Phosphorus-containing macrocyclic compounds: synthesis and properties. *Uspekhi khimii* [Russ. Chem. Rev., 2013, 82 (2), 150–186], 2013, vol. 82, no. 2, pp. 150–186 (in Russ.). DOI: 10.1070/RC2013v082n02ABEH004296.
- [3] Nifant'ev E.E., Rasadkina E.N., Yankovich I.V., Vasyanina L.K., Belskiy V.K. Stash A.I. Heterocycles with alternating residues of phosphorus acids and metaphenyl fragments. *Zhurnal Obshchei Khimii* [Russ. J. Gen. Chem., 1999, 69 (1), 32–38], 1999, vol. 69, i. 1, pp. 36–42 (in Russ.).
- [4] Nifant'ev E.E., Suvorkin S.V., Rasadkina E.N., Selutina O.V., Shishin A.V. Effect of isopropyl group compounds in phosphorylation of phenols by amides of phosphorous acid. *Zhurnal Obshchei Khimii* [Russ. J. Gen. Chem., 1999, 69 (8)], 1999, vol. 69, i. 8, pp. 1263–1266 (in Russ.).
- [5] Nifant'ev E.E., Rasadkina E.N., Evdokimenkova Yu.B. Phosphacyclophanes derived from hydroquinone and 4,4'-dihydroxybiphenyl. *Zhurnal Obshchei Khimii* [Russ. J. Gen. Chem., 2001, 71 (3), 366–372], 2001, vol. 71, i. 3, pp. 401–408 (in Russ.). DOI: 10.1023/A:1012357001662.
- [6] Nifant'ev E.E., Rasadkina E.N., Suvorkini S.V., Gusev D.V. Preparative method of synthesis of phosphoramidite macroheterorings derived from 2,2'-Bis(4-hydroxyphenyl)propane and related phenols. *Zhurnal Obshchei Khimii* [Russ. J. Gen. Chem., 2001, 71 (8), 1325–1326], 2001, vol. 71, i. 8, pp. 1403–1404 (in Russ.). DOI: 10.1023/A:1013262120747.
- [7] Rasadkina E.N., Nifant'ev E.E. Dioxaphosphacyclophanes — new type of double-deck systems. *Zhurnal Obshchei Khimii* [Russ. J. Gen. Chem., 1999, 69 (3)], 1999, vol. 69, i. 3, pp. 510–511 (in Russ.).
- [8] Nifant'ev E.E., Rasadkina E.N., Evdokimenkova Yu.B., Vasyanina L.K., Belskiy V.K., Stash A.I. Dioxaphosphacyclanes. Synthesis and chemical properties. *Zhurnal Obshchei Khimii* [Russ. J. Gen. Chem., 2001, 71 (2), 179–187], 2001, vol. 71, i. 2, pp. 203–211 (in Russ.). DOI: 10.1023/A:1012378817167.
- [9] Nifant'ev E.E., Rasadkina E.N., Evdokimenkova Yu.B. Synthesis of cavity systems by cyclophosphorylation of 1,7-dihydroxynaphthalene with phosphorous triamides. *Izv. AN. Ser. Khim.* [Russ. Chem. Bull., 2001, 50 (5), 923–924], 2001, no. 5, pp. 883–884 (in Russ.). DOI: 10.1023/A:1011392017095.
- [10] Rasadkina E.N., Slitikov P.V., Mel'nik M.S., Bel'skii V.K., Stash A.I., Nifant'ev E.E. 2,6- and 1,6-dihydroxynaphthalenes in the synthesis of phosphacyclophanes. *Zhurnal Obshchei Khimii* [Russ. J. Gen. Chem., 2004, 74 (7), 1080–1086], 2004, vol. 74, i. 7, pp. 1170–1176 (in Russ.). DOI: 10.1023/B:RUGC.0000045868.37162.87.
- [11] Nifant'ev E.E., Rasadkina E.N., Evdokimova Yu.B., Stash A.I., Belskiy 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] Rasadkina E.N., Slitikov P.V., Mel'nik M.S., Nifant'ev 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.
- [13] Rasadkina E.N., Slitikov P.V., Pechkina M.P., Vasyanina L.K., Stash A.I., Nifant'ev E.E. 1,3-Dihydroxynaphthalene in the synthesis of phosphorus-containing macroheterocycles. *Zhurnal Obshchei Khimii* [Russ. J. Gen. Chem., 2005, 75 (12), 1910–1918], 2005, vol. 75, i. 12, pp. 2000–2008 (in Russ.). DOI: 10.1007/s11176-006-0013-3.

- [14] Slitikov P.V., Rasadkina E.N., Korunova Yu.A., Vasyanina L.K., Nifant'ev E.E. Phosphomacrocyclic systems based on 2,2'-dihydroxy-1,1'-dinaphtylmethane. *Zhurnal Obshchei Khimii* [Russ. J. Gen. Chem., 2010, 80 (5), 920-926], 2010, vol. 80, i. 5, pp. 750–756 (in Russ.). DOI: 10.1134/S1070363210050099.
- [15] Slitikov P.V., Evdokimenkova Yu.B., Rasadkina E.N., Vasyanina L.K., Nifant'ev E.E. Synthesis and characterization of phosphamacrocycles based on 2,7-dihydroxynaphthalene. *Macroheterocycles*, 2011, vol. 4, no. 4, pp. 311–323 (in Russ.). DOI: 10.6060/mhc2011.4.07.
- [16] Slitikov P.V., Rasadkina E.N., Vasyanina L.K., Nifant'ev 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.
- [17] Nifant'ev E.E., Rasadkina E.N., Petrov A.V. Phosphacyclophanes derived from anthracene-2,6-diol. *Zhurnal Obshchei Khimii* [Russ. J. Gen. Chem., 2005, 75 (4), 660–661], 2005, vol. 75, i. 4, pp. 698–699 (in Russ.). DOI: 10.1007/s11176-005-0292-0.
- [18] Rasadkina E.N., Petrov A.V., Nifant'ev E.E. Phosphorylation and cyclophosphorylation of 1,4-diacetoxyanthracene and dianthrone. *Zhurnal Obshchei Khimii* [Russ. J. Gen. Chem., 2007, 77 (2), 241–247], 2007, vol. 77, i. 2, pp. 268–274 (in Russ.). DOI: 10.1134/S1070363207020090.
- [19] Nifant'ev E.E., Petrov A.V., Stash A.I., Rasadkina E.N. Anthracenediols in the synthesis of phosphacyclophanes. *Phosphorus, sulfur and silicon*, 2007, vol. 182, no. 6, pp. 1413–1424. DOI: 10.1080/10426500701196481.
- [20] Slitikov P.V., Rasadkina E.N., Vasyanina L.K., Nifant'ev E.E. The cyclic bisamidophosphites based on 1,6-dihydroxynaphthalene. *Izv. AN. Ser. Khim.* [Russ. Chem. Bull., 2014, 63 (9)], 2014, no. 9, pp. 362–368 (in Russ.).
- [21] Steed W.J., Atwood J.L. *Supramolecular chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, 2000. 772 p. (Russ. ed.: Steed W.J., Atwood J.L. *Супрамолекулярная химия*]. In 2 volumes. Akademkniga Publ., 2007. 480 p.).
- [22] Blank N.E., Haenel M.W. Modelle f'urEximere: Diastereomere [3.3](2,6)- und [3.3](1,5)(2,6)naphthalinophane. *Chem. Ber.*, 1981, vol. 114, no. 4, pp. 1520–1530.

Статья поступила в редакцию 30.09.2013

Павел Владимирович Слитиков — канд. хим. наук, доцент кафедры “Химия” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 30 научных и методических работ в области химии фосфомакроциклических соединений, перегруппировки в ряду фосфорорганических систем, фосфорилирования ароматических соединений, супрамолекулярной химии. МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5.

P.V. Slitikov — Cand. Sci. (Chem.), assoc. professor of “Chemistry” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of more 30 publications and methodical works in the field of chemistry of phosphorus and macrocyclic compounds, regrouping in the series of phosphorus organic systems, phosphorylation of aromatic compounds, supramolecular chemistry.

Bauman Moscow State Technical University, Vtoraya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation.