

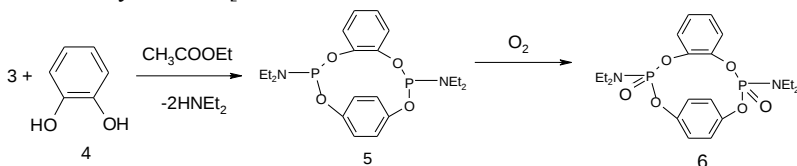
Эти результаты, по-видимому, свидетельствуют о том, что при увеличении количества метильных групп в фенильном фрагменте значительную роль начинает играть энтропийный фактор, который будет сказываться на скорости протекания стадии роста и обрыва цепи. □

Московский государственный университет технологий и управления

$$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} + 2\text{P}(\text{NEt}_2)_3 \xrightarrow[\text{-2HNEt}_2]{\text{CH}_3\text{COOEt}} (\text{Et}_2\text{N})_2\text{PO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OP}(\text{NEt}_2)_2$$

1 2 3

Нами показано, что бисфосфорилированный гидрохинон **3** вступает в макроциклизацию с резорцином [4]. Однако до настоящего времени еще не был синтезирован ареновый макроцикл с эндоциклическими атомами фосфора, содержащий одновременно гидрохиноновый и пирокатехиновый фрагменты. С этой целью нами проведено взаимодействие бисфосфорилированного гидрохинона **3** с пирокатехином **4** в найденных условиях [3-5]:



285

макроцикла **5** в виде двух геометрических изомеров, подобно симметричному макроциклу с гидрохиноном [2]. Третий слабый, уширенный сигнал (146.32 м.д.) соответствует, вероятно, линейному продукту, образующемуся при взаимодействии **3** с двумя молекулами пирокатехина, что подтверждается методом масс-спектрометрии в виде пиков очень слабой интенсивности.

Далее реакционная смесь без выделения продуктов была окислена кислородом воздуха. В спектре ЯМР³¹P этой смеси имеется один сигнал δ_r 2.50 м.д. (ушир.), соответствующий циклическому фосфату **6**. Образование **6** подтверждено так же анализом смеси методом масс-спектрометрии (MALDI): $[M+H]^+ = 455.4$, $[M+K]^+ = 493.60$. Следовательно, в соответствии с полученными данными, при взаимодействии бисфосфорилированного гидрохинона **3** с пирокатехином **4** в среде этилацетата образуется макроцикл **5**, который при окислении кислородом воздуха превращается в соответствующий макроциклический фосфат **6**, являющийся более стабильным соединением, который может быть очищен методом колоночной хроматографии.

Таким образом, в найденных условиях нами впервые получен несимметричный ареновый макрогетероцикл **5** с эндоциклическими атомами фосфора, содержащий одновременно разные по строению ареновые фрагменты: гидрохиноновый и пирокатехиновый. Этот фосфор(III)ареновый макроцикл в дальнейшем может быть использован в качестве лиганда при комплексообразовании с различными металлами и для построения перспективных супрамолекулярных систем.

1. Блохин Ю.И. и др., Журн. общей химии, 1995, №2, с.209-213.
2. Нифантьев Э.Е., Расакина Е.Н., Евдокименкова Ю.Б. Журн. общей химии, 2001, №3, с.401-408.
3. Корнилов К.Н., Блохин Ю.И. Васянина Л.К., 18 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов, М., 2007, Т.5, с.90.
4. Корнилов К.Н., Блохин Ю.И., Известия вузов. Химия и хим. технология, 2007, Вып. 11, с. 23-24.
5. Корнилов К.Н., Блохин Ю.И., Известия вузов. Химия и хим. технология, 2008, Т.51, В печати.