

0-772315

На правах рукописи

КНЯЗЕВА ИРИНА РАФАЭЛЕВНА

**СИНТЕЗ НОВЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ
ЛИНЕЙНЫХ И ЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИФЕНОЛОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИЙ
(ТИО)ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ АЦЕТАЛЕЙ, АЛЬДЕГИДОВ И ВИНИЛ-
ФОСФОНАТОВ С РЕЗОРЦИНОМ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ**

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

КАЗАНЬ - 2008

Работа выполнена в лаборатории Элементоорганического синтеза Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Бурилов Александр Романович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Бухаров Сергей Владимирович

доктор химических наук, профессор
Коновалова Ирина Вадимовна

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный
технологический университет
растительных полимеров

Защита диссертации состоится ~~12~~ **13** ноября 2008 года в 14 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 022.005.01 при Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук по адресу: 420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

Автореферат разослан **8** октября 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



0000429039

Р.Г. Муратова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и цель исследования.

Химия каликсаренов, в частности, каликс[4]резорцинов, – одна из наиболее интенсивно развивающихся ветвей органической химии благодаря широким синтетическим возможностям на пути их модификации. Наличие молекулярной полости, размер и свойства которой зависят от природы и расположения функциональных групп, введенных в каликсареновую матрицу, определяет значительные перспективы использования функционализированных каликсаренов в качестве лигандов, рецепторных систем, эффективных экстрагентов ионов металлов и т.д.

Несомненный интерес в качестве объектов исследования в этой области вызывают фосфорсодержащие каликс[4]резорцины, что обусловлено двумя причинами: первая – наличие атома фосфора различной координации в молекуле позволяет получать разнообразные вещества с трехмерной архитектурой; вторая – фосфорорганические фрагменты каликсарена могут выступать как эффективные комплексообразующие центры в реакциях распознавания и разделения органических молекул и ионов. Основные методы синтеза фосфорсодержащих каликсаренов сводятся к О-, С-фосфорилированию готовой каликсареновой матрицы. Однако полученные соединения в большинстве случаев гидролитически неустойчивы, что накладывает ограничение на их широкое практическое применение.

Этого недостатка могут быть лишены каликсарены, содержащие на нижнем ободе молекулы устойчивые к гидролизу фосфорорганические фрагменты с Р-С-связями. Получение таких соединений открывает широкие перспективы их дальнейшей модификации по верхнему ободу молекулы, а наличие дополнительных центров координации на нижнем ободе молекулы в виде четырех фосфорорганических фрагментов, устойчивых к гидролизу, расширяет область их практического использования.

Методы синтеза каликс[4]резорцинов, имеющих на нижнем ободе молекулы четыре фосфорсодержащих фрагмента, до начала наших исследований оставались практически не изученными. Таким образом, разработка подходов к синтезу таких соединений представляется *важной и актуальной* задачей.

Цель настоящей работы – исследование реакций конденсации (тио)фосфорилированных α -, β -ацеталей, альдегидов и винилфосфонатов с резорцином и его производными, направленное на разработку методов синтеза новых линейных и макроциклических полифенолов – каликс[4]резорцинов, модифицированных фосфорорганическими группами по нижнему ободу молекулы.

Научная новизна.

Впервые проведены исследования реакций конденсации резорцина и его производных с (тио)фосфорилированными α -, β -ацетальями, альдегидами и винилфосфонатами, в результате которых получены новые фосфорсодержащие линейные и циклические полифенолы. Разработан метод синтеза новых каликс[4]резорцинов, несущих на нижнем ободе молекулы четыре фосфорсодержащих фрагмента с Р-С-связями, основанный на реакциях фосфорилированных α -ацеталей и винилфосфонатов с резорцином в кислых водно-спиртовых средах. Найдено, что полученные полные эфиры фосфоновых кислот легко гидролизуются с образованием соответствующих неполных эфиров и сохранением Р-С связи каликсрезорцина. Показано, что наиболее устойчивыми к гидролизу в ряду этих соединений являются высшие полные эфиры фосфоновых кислот, содержащие при атоме фосфора $-OC_7H_{15}$ и $-OC_{12}H_{24}$

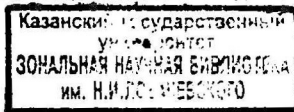
фрагменты. Впервые осуществлена модификация по реакции Манниха полученных каликс[4]резорцинов, содержащих на нижнем ободе молекулы фосфорорганические фрагменты, приводящая к новым N,N-диэтиламинометильным производным. Обнаружено, что в реакциях конденсации β -фосфонацетала с резорцином, 2-метилрезорцином в кислых водно-спиртовых средах образуются новые устойчивые к гидролизу каликс[4]резорцины, содержащие на нижнем ободе молекулы четыре дитиоксифосфорилэтильных фрагмента. Впервые в результате конденсации гидрохлорида 2,6-дигидроксипиридина с дихлорангидридом 2-этоксивинилфосфоновой кислоты и α -фосфонацеталами получен октагидроксикаликс[4]пиридин, содержащий на нижнем ободе молекулы четыре остатка фосфоновой кислоты. Обнаружено, что результатом взаимодействия резорцина, 2-метилрезорцина и пирогаллола с дихлорангидридом 2-этоксивинилфосфоновой кислоты в среде дихлорметана в присутствии трифторуксусной кислоты являются новые фосфорсодержащие бициклические соединения. Найдено, что резорцин и 2-метилрезорцин реагируют со стерически загруженными α -фосфонийацеталами с образованием новых ациклических полифенолов диарилметанового ряда. В то же время, взаимодействие α -трибутилфосфонийацетала с резорцином, 2-метилрезорцином в кислой водно-спиртовой среде приводит к образованию каликс[4]резорцинов, содержащих четыре фосфониевых фрагмента на нижнем ободе молекулы. Взаимодействием O,O-диэтил-S-(2,2-дитиоксизтил)дитиофосфата, O,O-диэтил O-(4-карбальдегидофенил)тиофосфата и O,O-диэтил O-(3-карбальдегидофенил)-тиофосфата с резорцином, 2-метилрезорцином и пирогаллолом синтезированы первые представители каликс[4]резорцинов, содержащих на нижнем ободе молекулы дитиофосфатные и тиофосфатные фрагменты.

Практическая значимость работы.

В результате проведенных исследований разработаны простые и удобные методы синтеза новых каликс[4]резорцинов, несущих четыре (тио)фосфорильные группы на нижнем ободе молекулы, базирующиеся на реакциях конденсации (тио)фосфорилированных α -, β -фосфонацеталей, альдегидов и винилфосфонатов с резорцином и его производными. Показано, что полученные каликс[4]резорцины могут найти применение в качестве экстрагентов ионов редкоземельных металлов. Разработан метод синтеза новых фосфорсодержащих бициклических соединений и ациклических полифенолов диарилметанового ряда.

Апробация работы и публикации.

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на X Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Йошкар-Ола, 2003), XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003), Международном симпозиуме "Molecular design and synthesis of supramolecular architectures" (Казань, 2004, 2006), Международной научно-технической конференции «Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений» (Самара, 2004), International Conference Dedicated to 50th Anniversary of A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds (Москва, 2004), Четвертой международной конференции молодых ученых по органической химии «Современные тенденции в органическом синтезе и проблемы химического образования» (С.-Петербург, 2005), XXX International Symposium on Macrocyclic Chemistry (Dresden, 2005), XIV Международной конференции по химии соединений фосфора (Казань, 2005), X International seminar on inclusion compounds (Казань, 2005), IX Научной школе-конференции по органической химии (Москва, 2006), XI International seminar on inclusion compounds (Kyiv, 2007), XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной



химии (Москва, 2007), 17th International conference on Phosphorus chemistry (China, 2007), XV Международной конференции по химии соединений фосфора (С.-Петербург, 2008).

По материалам диссертационной работы опубликовано 10 статей в центральных российских и зарубежных научных журналах, 17 тезисов российских и международных конференций.

Объем и структура работы.

Диссертация изложена на 156 страницах машинописного текста, включает 20 рисунков и состоит из введения, 3 глав, выводов и списка литературы, включающего в себя 99 наименований. Первая глава включает литературный обзор, в котором проведен анализ основных подходов к синтезу фосфорсодержащих макроциклических соединений. Во второй главе представлены результаты собственных исследований реакций конденсации (тио)фосфорилированных α -, β -ацеталей, альдегидов и винилфосфонатов с резорцином и его производными, а также результаты исследований некоторых химических свойств и практического применения полученных фосфорсодержащих каликс[4]резорцинов. Третья глава посвящена описанию экспериментальной части работы.

Работа выполнена в лаборатории Элементоорганического синтеза Института органической и физической химии им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук в соответствии с научным направлением Института по бюджетной теме “Молекулярный дизайн селективных циклофановых рецепторов и конструирование супрамолекулярных систем, обладающих ионофорными, каталитическими и сенсорными свойствами на основе амфифильных каликсаренов, дендримеров, полимеров, ионов металлов и ПАВ” (№ гос. регистрации 0120.0503493). Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты 02-03-33037-а, 05-03-32136-а, 08-03-00512-а), Международным бюро Федерального министерства образования и научных исследований (Германия, BMBF, RUS 02/034) и программой №7 ОХНМ РАН “Химия и физико-химия супрамолекулярных систем и атомных кластеров”.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Формирование каликсареновой матрицы основано на взаимодействии полифенолов с альдегидами и их замещенными производными. Известно, что незамещенные алифатические и ароматические альдегиды, а также алифатические альдегиды с функциональными заместителями, удаленными от реакционного центра на 4–8 атомов углерода, при конденсации с резорцином в кислой среде образуют каликс[4]резорцины. В то же время, такие структуры в реакции α -галогензамещенных алифатических альдегидов с резорцином не образуются.

До недавнего времени в литературе отсутствовали сведения о возможности получения в рамках такого подхода каликсаренов путем взаимодействия резорцина с альдегидами, имеющими функциональные заместители, удаленные от карбонильной группы на 2-3 атома углерода. В нашей исследовательской группе под руководством д.х.н., профессора Бурилова А.Р. были впервые проведены исследования реакций конденсации диметилацетата α -метиламиноацетальдегида и β -аминоальдегида с резорцином и 2-метилрезорцином и найдено, что в зависимости от экспериментальных условий и природы реагентов в изучаемых реакциях образуются новые линейные полифенолы или каликс[4]резорцины, содержащие на нижнем ободе молекулы азоторганические фрагменты.

В то же время в литературе отсутствовали данные о взаимодействии фосфорсодержащих альдегидов и их ацеталей с резорцином и его производными, которые позволили бы синтезировать каликс[4]резорцины, фосфорилированные по нижнему ободу молекулы. Поэтому перед нами стояла задача разработать методы получения каликс[4]резорцинов, содержащих фосфорорганические группы на нижнем ободе молекулы.

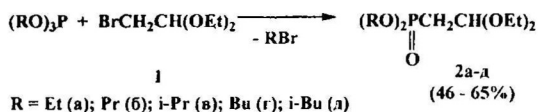
Решение поставленной задачи планировалось развивать в рамках следующих направлений:

1. Изучение реакций конденсации резорцина и его производных с α -фосфонацеталами (α -диалкилфосфонацетали, α -фосфонийацетали, α -дитиофосфатацеталь).
2. Изучение реакций конденсации резорцина и его производных с β -фосфонацеталем.
3. Изучение влияния тиофосфорильной группы ($P=S$) и ароматического спейсера альдегида на направление реакции конденсации этого соединения с резорцином и его производными.

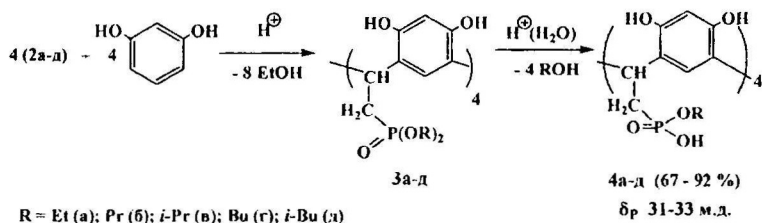
1 Взаимодействие α -фосфонацеталей и винилфосфонатов с резорцином. Изучение свойств образующихся продуктов

1.1 Реакции α -фосфорилированных ацеталей с резорцином

В качестве основного подхода к формированию каликс[4]резорциновой матрицы, содержащей на нижнем ободе четыре фосфорорганических фрагмента, нами была выбрана реакция конденсации α -фосфорилированных ацеталей с резорцином, которая к началу наших исследований не была известна. С этой целью нами был осуществлен синтез α -диалкилфосфонацеталей **2a-d**, которые легко получаются по реакции Арбузова взаимодействием триалкилфосфитов с диэтилацеталем бромкусуного альдегида



α -Фосфонацетали **2a-d** при нагревании реагируют с резорцином в кислой водно-спиртовой среде с образованием каликс[4]резорцинов, содержащих четыре фосфорилметильные группы на нижнем ободе молекулы, с высоким выходом (67 – 92 %).



Синтетический результат реакции зависит от условий эксперимента. Нагревание эквимольных количеств резорцина и ацеталей в течение 3 часов при 50–60 °С, либо длительное выдерживание реакционной смеси при комнатной температуре (7 суток) приводит к образованию в качестве основных продуктов полных эфиров фосфоновой кислоты **3a-d** (для **3a** δ_{P} 29.90 м.д.) в смеси с небольшими количествами продуктов частичного гидролиза **4a-d** (для **4a** δ_{P} 32.49 м.д.). Со временем гидролитически лабильные каликсерезорцины **3a-d** полностью превращаются в соединения **4a-d**, которые были выделены и охарактеризованы. Строение полученных продуктов доказано данными методов ЯМР ^{31}P , ^1H , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (MALDI). Состав подтвержден данными элементного анализа.

Спектры ЯМР ^1H соединений **4a-d** содержат сильно уширенные полосы сигналов соответствующих протонов. Особо следует отметить, что характер линий спектра не меняется даже при сильном разбавлении раствора. Такое поведение каликсаренов в растворах, по-видимому, обусловлено сильными межмолекулярными взаимодействиями.

Для того чтобы проверить это предположение, было проведено совместное исследование в лаборатории Высокоорганизованных сред ИОФХ им. А.Е. Арбузова под руководством к.х.н. Кудрявцевой Л.А. В результате было установлено, что величина ККМ (критическая константа мицеллообразования) для полученных соединений **4a-в** как минимум на порядок ниже, чем для некоторых известных и широко применяемых поверхностно-активных веществ. Так, значение ККМ, определенное методом диэлектрического титрования, для соединений **4a-в** составляет $2 \cdot 8 \cdot 10^{-5}$ моль/л, между тем как для ЦТАБ (цетилтриметил-аммоний бромид) – около $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Это означает, что уже при концентрации $2 \cdot 8 \cdot 10^{-5}$ моль/л в растворах соединений **4a-в** происходит мицеллообразование за счет водородного связывания с участием резорциновых гидроксильных групп и фосфонатных фрагментов каликс[4]резорцинов, т.е. соединения в растворах сильно ассоциированы. Именно присутствие этих ассоциатов при концентрациях ниже рабочих концентраций растворов при регистрации спектров ЯМР вызывает уширение полос сигналов в протонных спектрах.

Строение соединения **7** доказано данными методов ЯМР ^{31}P , ^1H , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (MALDI). Состав подтвержден данными элементного анализа.

Устойчивость каликс[4]резорцина **7** в кислой среде, а также наличие эффективных хелатирующих групп делает его перспективным экстрагентом редкоземельных металлов из кислых растворов. Действительно, исследования, проведенные в лаборатории Физико-химии супрамолекулярных систем ИОФХ им. А.Е. Арбузова под руководством д.х.н. Мустафиной А.Р., показали, что каликс[4]резорцин **7**, содержащий четыре фрагмента фосфоносовой кислоты на нижнем ободе каликсареновой матрицы, является эффективным хелатообразующим агентом при мицеллярной экстракции (экстракции в точке помутнения) лантанид-ионов (III) – La(III), Gd(III) and Yb(III) при концентрации $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Было также найдено, что зависимость степени экстракции от pH в системе Ln^{3+} -TX100–соединение **7** имеет экстремальный характер (рис.1).

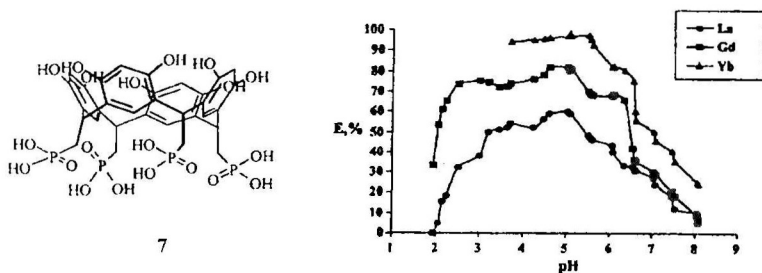
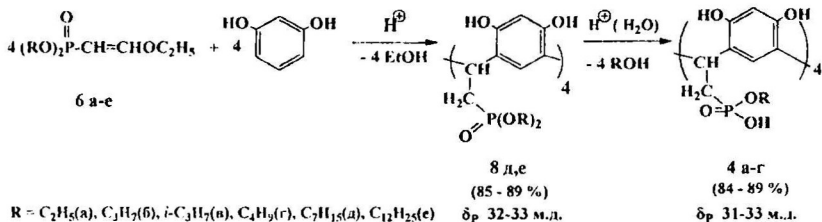


Рис.1. Зависимость степени экстракции (E, %) ионов La(III), Gd(III) и Yb(III) ($C = 1.7 \cdot 10^{-4}$ моль/л) от pH среды при использовании фосфорилированного каликс[4]резорцина **7** в качестве хелатообразующего агента ($C = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

Таким образом, максимальные значения степеней экстракции ионов лантанидов в системе Ln^{3+} -TX100–каликс[4]резорцин **7** достигаются при pH среды около 5. Максимальной селективности в изученном ряду лантанидов можно достичь при pH ~ 2; в частности, в указанных условиях ионы иттербия практически полностью связываются лигандом в нерастворимый комплекс $\text{Yb}(\text{H}_{13}\text{L})$, степень экстракции LaCl_3 составляет 18 %, в то время как степень экстракции $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ составляет 65 %.

Кроме того, было обнаружено, что экстракционная система Ln^{3+} -TX100–каликс[4]резорцин **7** является наиболее эффективной и селективной по сравнению с системами Ln^{3+} -TX100, Ln^{3+} -TX100–метилфосфоновая кислота, Ln^{3+} -TX100–сульфонатометилированный каликс[4]резорцин. В частности, эффективной экстракции ионов Ln(III) удастся достичь в слабокислых средах при pH 2–3 при концентрации каликс[4]резорцина **7** на порядок меньше, чем для сульфонатометилированного каликс[4]резорцина, и на несколько порядков меньше, чем для метилфосфоновой кислоты. При этом наблюдается предпочтительная экстракция ионов Gd^{3+} в присутствии La^{3+} и Yb^{3+} .

С целью получения разнообразных функционализированных по нижнему ободе фосфорорганическими фрагментами каликс[4]резорцинов, нами впервые были исследованы реакции винилфосфонатов **6a-e** с резорцином в кислой водно-спиртовой среде.

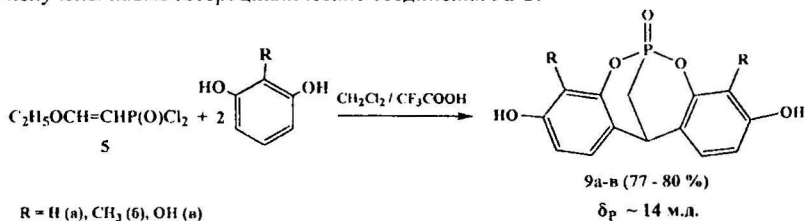


Следует отметить, что, как и в случае с α -фосфорилированными апетальями, при небольших размерах алкильного радикала в итоге образуются продукты конденсации **4а-г**, содержащие у атомов фосфора алкоксильные и гидроксильные группы. С увеличением длины алкильных радикалов в исходном винилфосфонате увеличивается и устойчивость полученных соединений к гидролизу, и в этом случае были выделены каликсарены **8д,е**, включающие в состав нижнего обода молекулы диалкоксифосфонатные фрагменты. Полученные продукты **4а-г** и **8д,е** охарактеризованы с привлечением методов ЯМР ^{31}P , ^1H , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (MALDI), а также данными элементного анализа.

В большинстве работ, посвященных синтезу каликс[4]резорцинов, представлены реакции резорцина и альдегидов в протоподонорных, полярных растворителях (чаще всего используются вода, этанол, метанол или их смеси), в качестве катализаторов используются минеральные кислоты (наиболее широко применяется соляная кислота). При этом практически не изучено влияние апротонного растворителя и органических кислот на синтетический результат этих реакций.

С целью восполнения этого пробела мы исследовали реакции конденсации резорцина и винилфосфонатов в среде апротонного растворителя – дихлорметана. В качестве кислотного катализатора вместо концентрированной соляной кислоты нами была применена сильная органическая трифторуксусная кислота.

При конденсации дихлорвинилфосфоната **5** с резорцином и его производными в среде дихлорметана в присутствии трифторуксусной кислоты нами неожиданно были получены новые гетероциклические соединения **9а-в**:



Строение и состав полученных продуктов подтверждаются данными ЯМР ^{31}P , ^1H , ^{13}C , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа, а также методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

Согласно данным РСА (рис.2), длины связей в бициклической системе кристаллов соединений **9а-в** находятся в пределах стандартных значений для данного типа связей. В кристалле соединения **9в** кроме основной молекулы присутствует молекула растворителя – воды.

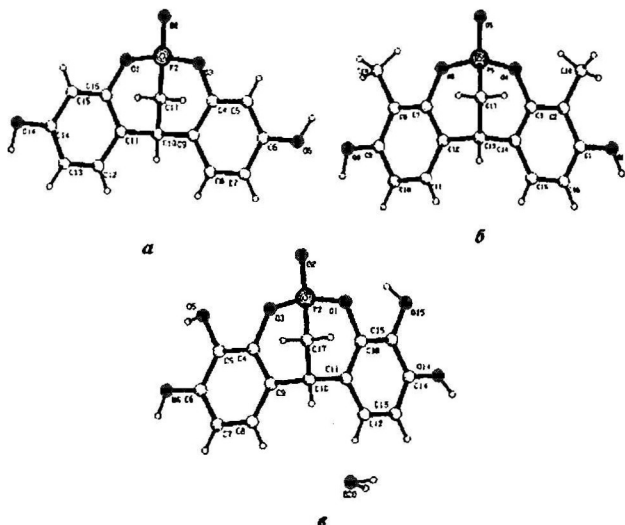


Рис.2. Структура соединений **9a** (а), **9б** (б) и **9в** (в) в кристаллах

Атом фосфора в кристаллах молекул соединений **9a-в** имеет тетраэдрическую конфигурацию. Фосфорильные группы находятся в экваториальном положении. Бicyклические соединения **9a-в** имеют конформацию *C-софа*. Бензольные фрагменты плоские, а гидроксильные группы бензольных колец образуют множественные классические межмолекулярные водородные связи O-H...O-типа с участием фосфорильной группы: в кристалле **9a** образуются зигзагообразные слои, в кристалле соединения **9б** – слоевая структура, а в кристалле соединения **9в** – сложная трехмерная сетка с участием молекул воды.

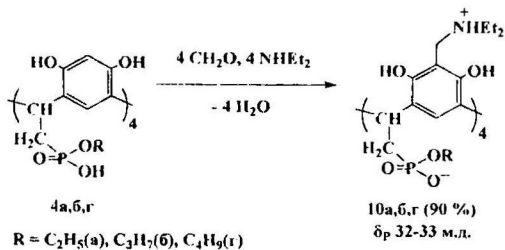
1.3 Исследование свойств каликс[4]резорцинов, содержащих на нижнем ободе молекулы фосфорорганические фрагменты

Большой интерес для создания комплексов с ионами металлов представляет синтез каликсаренов, имеющих заместители, способные к координации с ионами металлов, как на нижнем, так и на верхнем ободах молекулы. Поскольку синтезированные нами в данной работе каликс[4]резорцины имеют фосфорсодержащие функциональные группы на нижнем ободе молекулы, задача сводилась к модификации их верхнего обода. Одним из наиболее простых и удобных методов решения этой задачи является реакция Манниха, широко используемая для аминотетилирования бензола и его производных, а также каликс[4]резорцинов.

С целью дальнейшего исследования свойств и новых синтетических возможностей полученных соединений, а также для увеличения их растворимости в воде и органических растворителях, нами были изучены реакции аминотетилирования каликс[4]резорцинов **4a, б, г**.

Полученные в результате каликс[4]резорцины **10a, б, г**, действительно, растворяются не только в спиртах, как исходные каликс[4]резорцины, но также в хлорофор-

ме. Строение полученных продуктов доказано данными методов ЯМР ^{31}P , ^1H , ИК-спектроскопии. Состав подтвержден данными элементного анализа.



Все линии в протонных спектрах соединений **10а,б,г** уширены, мультиплетность отсутствует, что, вероятно, обусловлено, также как и в случае исходных фосфорилированных каликсаренов, процессами самоассоциации, протекающими в растворах полученных соединений.

В результате совместных исследований, проведенных в лаборатории Высокоорганизованных сред ИОФХ им. А.Е. Арбузова под руководством к.х.н. Курявцевой Л.А., с использованием метода светорассеяния было установлено, что аминотетраметиллированные каликс[4]резорцины **10а,б,г** в воде при низких концентрациях формируют супрамолекулярные ансамбли, вероятно бислойного типа, аналогично бислоям фосфолипидов в мембранах. Предполагаемая «слоистая» структура агрегатов, самосборка которых происходит по типу «голова-к-хвосту» за счет взаимодействия аммонийных групп одной цвиттер-ионной молекулы аминотетраметиллированного каликс[4]резорцина с фосфонат-анионами другой молекулы, приведена на рис.3.

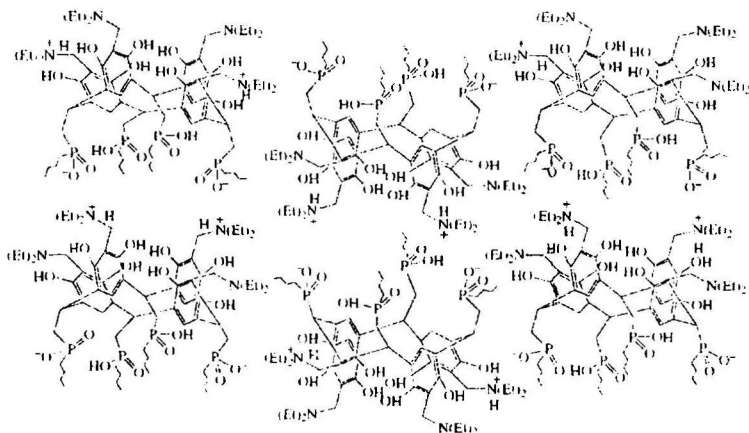


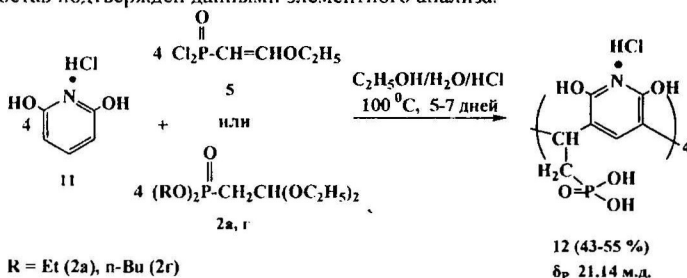
Рис.3. Схематическое изображение структуры агрегата аминотетраметиллированного каликс[4]резорцина **10г**

2 Взаимодействие α -фосфонацеталей и дихлорвинилфосфоната с гидрохлоридом 2,6-дигидроксипиридина

В развитие данного направления исследований мы попытались осуществить синтез соединений, включающих в состав каликсареновой матрицы пиридиновые фрагменты вместо бензольных. На базе циклических тетрамеров такого типа в результате их N-протонового или алкилирования появляется возможность получения заряженных структур новых типов, в том числе и водорастворимых. Введение в состав нижнего обода молекулы кислых фосфонатных или фосфинатных фрагментов может привести к соединениям, имеющим строение внутренних солей. В литературе описаны единичные примеры образования циклических тетрамеров при взаимодействии гидрохлорида 2,6-дигидроксипиридина с альдегидами в кислых средах.

Нами были осуществлены реакции конденсации гидрохлорида 2,6-дигидроксипиридина **11** с дихлорвинилфосфонатом **5**, а также с двумя представителями α -фосфонацеталей – диэтил- **2а** и дибутил-2,2-дистоксизтилфосфонатами **2г** – в условиях кислотного катализа в водно-спиртовой среде при длительном нагревании. Жесткие условия проведения реакции были применены вследствие более низкой, чем для резорцина, реакционной способности гидрохлорида 2,6-дигидроксипиридина.

Необходимо отметить, что как в случае дихлорвинилфосфоната **5**, так и в случае фосфонацеталей **2а,г** был получен один и тот же продукт – октагидроксикаликс[4]пиридин **12**, несущий на нижнем ободу молекулы четыре фрагмента фосфоновой кислоты. Структура соединения **12** была установлена с помощью ЯМР ^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC и 1D NOESY экспериментов, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI). Состав подтвержден данными элементного анализа.

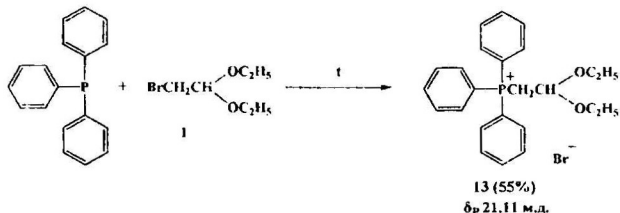


Наличие одиночных сигналов в спектрах ЯМР для всех атомов указывает на присутствие только одного изомера с симметрией C_{4v} или D_{4h} . С целью установления конфигурации соединения **12** были проведены 1D DPGSE-NOE эксперименты. Поскольку исследуемый образец имеет высокую молекулярную массу, наблюдались отрицательные ядерные эффекты Оверхаузера (ЯЭО). ЯЭО между *орто*-протоном ароматического ядра и протоном метиленовой группы (59.3 %) в три раза больше, чем аналогичное взаимодействие между протонами метиновой и метиленовой групп (17.4 %). Полученные значения свидетельствуют о том, что метиленовые протоны расположены ближе к ароматическим протонам, чем метиновые и, следовательно, метиленовые группы расположены аксиально, в *цис*-положении относительно *орто*-протонов ароматических ядер. Таким образом, соединение **12** имеет конфигурацию «конус» (C_{4v}).

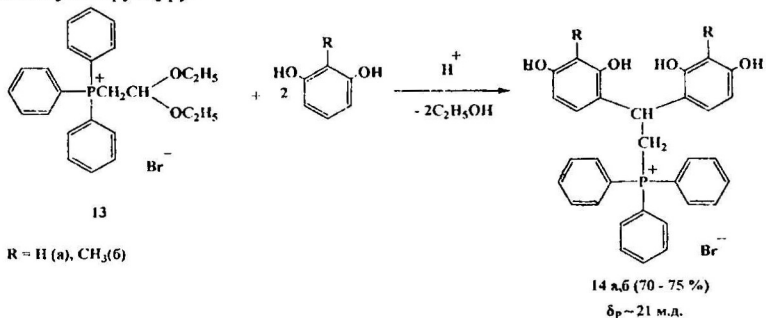
3 Взаимодействие α -фосфонийацеталей с резорцином и 2-метилрезорцином

С целью изучения влияния природы фосфорорганического фрагмента в соответствующих ацеталах на синтетический результат реакции конденсации этих соединений с резорцином и его производными, мы ввели в эти реакции α -фосфонийацетали различного строения. В литературе отсутствовали методы получения этих соединений. Поэтому первым этапом наших исследований являлась разработка методов синтеза различных α -фосфонийацеталей.

Нами разработан метод синтеза трифенилфосфониевой соли **13**, базирующийся на реакции трифенилфосфина с диэтилацеталем бромуксусного альдегида **1**.



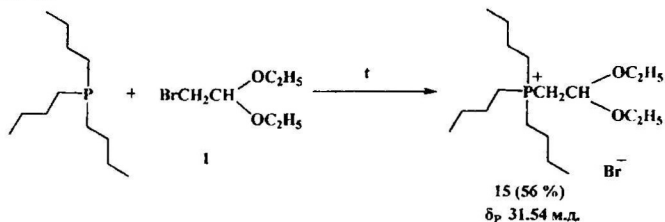
Взаимодействием соединения **13** с резорцином и 2-метилрезорцином в кислой водно-спиртовой среде нами были получены новые димерные соединения **14а,б**. Образование подобных димерных структур вместо ожидаемых каликсе[4]резорцинов, вероятно, обусловлено стерическим фактором – наличием трех фенильных колец, которые препятствуют дальнейшей конденсации полученного димерного продукта в циклическую структуру.



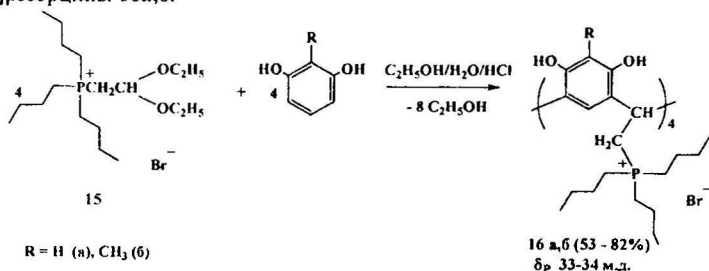
Для установления влияния условий реакции на ее синтетический результат нами была проведена также реакция конденсации 2-метилрезорцина и фосфониевой соли **13** в среде дихлорметана в присутствии трифторметансульфокислоты при соотношении исходных реагентов 2 : 1. В этом случае был также выделен продукт **14б**. Строение соединений **14а,б** доказано с привлечением методов ЯМР ^{31}P , ^1H . Состав подтвержден данными элементного анализа.

Для того чтобы подтвердить предположение о влиянии стерических факторов на протекание реакции конденсации резорцина и 2-метилрезорцина с фосфорилированными ацеталами, нами были исследованы реакции конденсации менее загруженной стерически фосфониевой соли. С этой целью взаимодействием трибутилфосфина

с диэтилацеталем бромуксусного альдегида **1** нами была синтезирована новая фосфонисвая соль **15**.

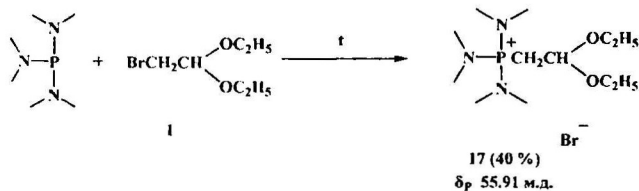


Конденсацией фосфониевой соли **15** с резорцином и 2-метилрезорцином в условиях кислотного катализа в водно-спиртовой среде нами были получены новые каликс[4]резорцины **16а,б**.



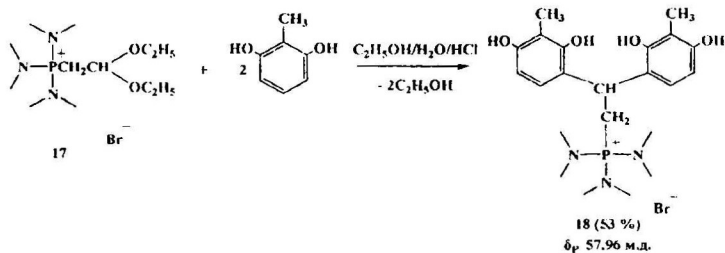
Строение и состав полученных продуктов подтверждаются данными ЯМР ³¹P, ¹H, элементного анализа. Анализ спектральных данных полученных соединений **16а,б** показал отсутствие *орто*-протонов ароматического кольца, что свидетельствует о циклическом строении продуктов.

В продолжение исследований в данном направлении нами была впервые получена фосфонисвая соль **17** по реакции гексаметиламинофосфита с диэтилацеталем бромуксусного альдегида **1**.



Строение соединения **17** доказано с помощью данных ЯМР ³¹P, ¹H-спектроскопии, состав данными элементного анализа.

Конденсацией соединения **17** и 2-метилрезорцина в водно-спиртовой смеси в присутствии концентрированной соляной кислоты нами был также получен новый димерный продукт **18**.



Строение соединения **18** доказано с привлечением методов ЯМР ^{31}P , ^1H -спектроскопии, состав подтвержден данными элементного анализа.

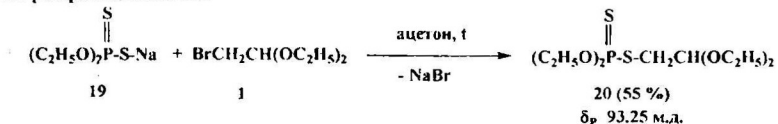
Полученные результаты свидетельствуют о том, что основными продуктами конденсации стерически загруженных ацеталей (трифенилфосфонийацеталь **13** и трис(диметиламино)фосфонийацеталь **17**) с резорцином и 2-метилрезорцином являются ациклические полифенолы диарилметанового ряда как в условиях кислой водно-спиртовой среды, так и в условиях кислотного катализа в апротонной среде (дихлорметан, трифторметансульфонокислота). В то же время, взаимодействие трибутилфосфонийацетала **15** с резорцином и 2-метилрезорцином в кислой водно-спиртовой среде привело к образованию калекс[4]резорцинов, имеющих на нижнем ободе молекулы четыре фосфониевых фрагмента.

4 Взаимодействие α -дитиофосфатацетала с резорцином и его производными

Как было представлено выше, нами разработаны методы синтеза фосфорилированных по нижнему ободе молекулы калекс[4]резорцинов **4а-г** и **8д,е**, содержащих как алкилокси-, так и гидроксигруппы при атоме фосфора (при $\text{R} = \text{C}_2 - \text{C}_{12}$). Если алкоксильный радикал при атоме фосфора имеет относительно небольшую длину, гидролитическая стабильность полученных калексрезорцинов невысока, и при их выделении и очистке происходит гидролиз одной группы.

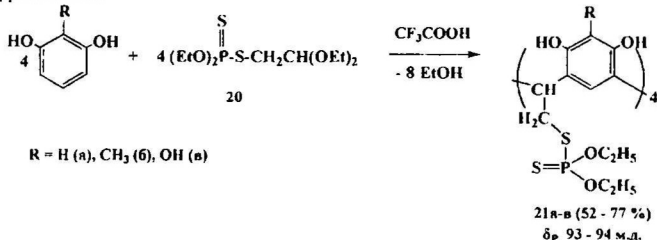
Из литературы известно, что тиофосфорильные соединения более устойчивы к гидролизу, чем их кислородные аналоги. Мы предположили, что замена атома кислорода на серу при фосфоре в фосфорилированных по нижнему ободе калекс[4]резорцинах также позволит избежать процессов гидролиза. Однако предпринятые нами попытки получить тиофосфорилированные ацетали, подобные ацеталю **2а-д**, не увенчались успехом: введение диалкилтиофосфитов в реакцию с диэтилацеталем бромацетальдегида **1**, а также попытка тионирования фосфонацетала **2а** реагентом Лоуссона привели к неразделяемой смеси продуктов.

Дальнейшее наше исследование было направлено на получение дитиофосфатацеталей. Реакцией натриевой соли диэтилдитиофосфорной кислоты **19** с диэтилацеталем бромуксусного альдегида **1** нами был синтезирован новый α -дитиофосфатацеталь **20**.



Строение α -дитиофосфатацетала **20** доказано с привлечением методов ЯМР ^{31}P , ^1H , ИК-спектроскопии, состав подтвержден данными элементного анализа.

Формирование фосфорсодержащей каликсареновой матрицы мы осуществили в одну стадию взаимодействием резорцина, 2-метилрезорцина или пирогаллола и дитиофосфатацетала **20** в среде трифторуксусной кислоты, выступающей и как катализатор и как растворитель. В результате получены первые представители каликс[4]резорцинов **21а-в**, несущие на нижнем ободе молекулы дитиофосфорилметильные фрагменты:

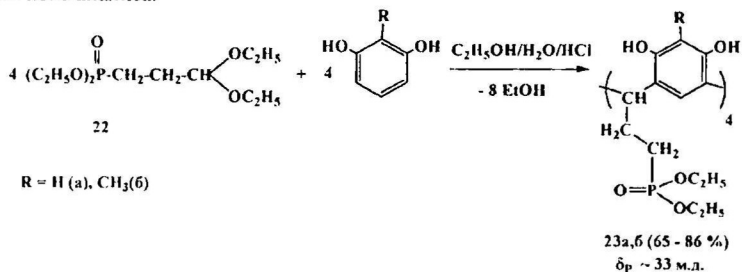


Строение полученных продуктов **21а-в** доказано данными методов ЯМР ³¹P, ¹H-спектроскопии, масс-спектрометрии (MALDI), состав подтвержден данными элементного анализа. Необходимо отметить, что каликс[4]резорцины **21а-в** гидролитически устойчивы и сохраняют в своей структуре обе эфирные группы при атоме фосфора.

5 Взаимодействие β-фосфонацетала с резорцином и 2-метилрезорцином

Мы предположили, что на направление реакции и тип образующихся продуктов в реакции конденсации фосфорилированных ацеталей с резорцином и его производными может также оказывать влияние и величина спейсера (углеводородного скелета) между фосфорорганическим фрагментом и ацетальной группой. В развитие этого подхода мы получили каликс[4]резорцины, в которых фосфорильная группа отделена от каликсаренового остова этиленовым мостиком.

Для этого было осуществлено взаимодействие β-фосфонацетала **22**, синтезированного по известной методике, с резорцином и 2-метилрезорцином в водно-спиртовой среде в присутствии концентрированной соляной кислоты. В результате были получены каликсарены **23а,б**, несущие на нижнем ободе молекулы четыре дитоксифосфорилэтильных фрагмента. Строение полученных продуктов **23а,б** доказано данными методов ЯМР ³¹P, ¹H, ИК-спектроскопии, состав подтвержден данными элементного анализа.

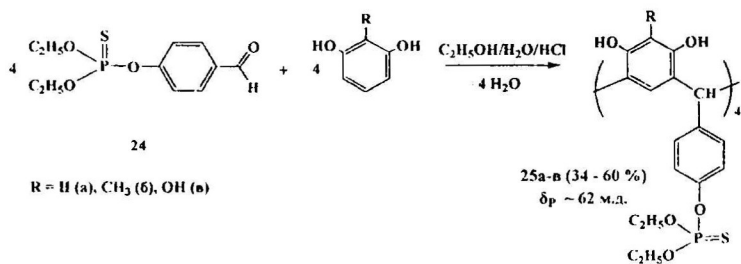


Следует отметить, что полученные соединения **23а,б** гидролитически стабильны и не изменяются на воздухе.

6 Реакции тиофосфорилированных альдегидов с резорцином и его производными

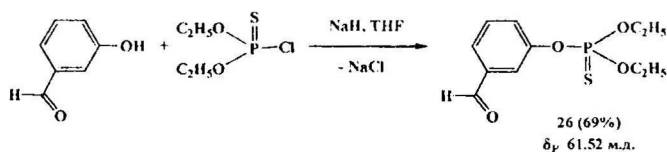
Продолжая варьировать природу фосфорсодержащих ацеталей и альдегидов в реакциях конденсации резорцина и его производных, в качестве нового объекта исследований нами был выбран альдегид **24**, в структуре которого фосфорная и альдегидная части молекулы разделены ароматическим спейсером.

Для получения новых тиофосфорилированных каликсаренов, несущих на нижнем ободе объемные фосфорсодержащие заместители, нами были осуществлены реакции конденсации *O,O*-диэтил *O*-(4-карбальдегидофенил)тиофосфата **24**, синтезированного по известной методике, с резорцином, 2-метилрезорцином и пирогаллолом в кислой водно-спиртовой среде. Строение полученных продуктов **25а-в** доказано данными методов ЯМР ^{31}P , ^1H , ^{13}C , ИК-спектроскопии, состав подтвержден данными элементного анализа.

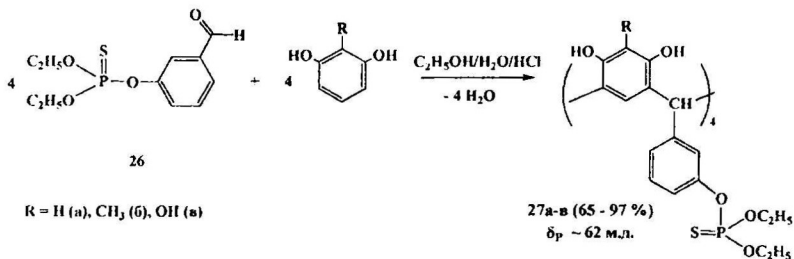


По удвоению сигналов протонов и углеродных атомов противлежащих ароматических колец резорциновых остатков в молекулах каликс[4]резорцинов **25а-в**, направленных внутрь (*in*) или наружу (*out*) по отношению к макроциклической системе, в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C нами было сделано предположение о том, что эти соединения находятся в конформации «сильно выраженная лодка».

На следующем этапе работы нами был впервые получен *O,O*-диэтил *O*-(3-карбальдегидофенил)тиофосфат **26** взаимодействием 3-гидроксибензальдегида и хлорангидрида *O,O*-диэтилтиофосфорной кислоты:



Синтезированный мета-тиофосфорилированный альдегид **26** был введен в реакции конденсации с резорцином и его производными в кислой водно-спиртовой среде, в результате которых получены новые каликс[4]резорцины **27а-в**.



Строение полученных продуктов **25а-в** доказано данными методов ЯМР ³¹P, ¹H, ¹³C, ИК-спектроскопии, состав подтвержден данными элементного анализа.

Так же, как и в случае каликс[4]резорцинов **25а-в**, в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C соединений **27а-в** наблюдается удвоение сигналов протонов или углеродных атомов противоположащих ароматических колец резорциновых остатков, направленных внутрь (*in*) или наружу (*out*). Таким образом, в данном случае мы также предполагаем, что полученные соединения находятся в конформации «сильно выраженная лодка».

* * *

Таким образом, в результате проведенных исследований реакций (тио)фосфорилированных ацеталей, альдегидов и винилфосфонатов с резорцином, его производными, гидрохлоридом 2,6-дигидроксипиридина разработаны методы синтеза новых каликс[4]резорцинов, октагидроксикаликс[4]пиридина, содержащих на нижнем ободе молекулы четыре фосфорорганических фрагмента, и ациклических фосфорсодержащих полифенолов диарилметанового ряда. Кроме того, обнаружено необычное направление реакций конденсации резорцина и его производных с дихлорвинилфосфонатом, приводящее к новым фосфорсодержащим бидциклическим соединениям.

Основные результаты и выводы

1. Впервые изучены реакции конденсации резорцина и его производных с (тио)фосфорилированными α-, β-ацетальями, альдегидами и винилфосфонатами, в результате которых получены новые фосфорсодержащие линейные и циклические полифенолы.
2. Разработан метод синтеза новых каликс[4]резорцинов, несущих на нижнем ободе молекулы четыре фосфорсодержащих фрагмента с Р-С связями, базирующийся на реакциях фосфорилированных α-ацеталей и винилфосфонатов с резорцином в кислых водно-спиртовых средах. Найдено, что полученные полные эфиры фосфоновых кислот легко гидролизуются с образованием соответствующих неполных эфиров. Показано, что устойчивость к гидролизу повышается с увеличением размера алкоксильного радикала при атоме фосфора.
3. Установлено, что фосфорилированные по нижнему ободу каликс[4]резорцины вступают в реакцию Манниха, что позволило синтезировать фосфорсодержащие каликс[4]резорцины, аминоалкилированные по верхнему ободу молекулы.

4. Обнаружено, что в реакциях конденсации β -фосфонацетата с резорцином, 2-метилрезорцином в кислых водно-спиртовых средах образуются новые устойчивые к гидролизу каликс[4]резорцины, содержащие на нижнем ободе молекулы четыре дитиофосфорилэтильных фрагмента.
5. Показано, что взаимодействие дихлорангидрида 2-этоксивинилфосфоновой кислоты или α -фосфонацетата с гидрохлоридом 2,6-дигидроксипиридина приводит к образованию нового октагидроксикаликс[4]пиридина, содержащего на нижнем ободе молекулы четыре фрагмента фосфоновой кислоты. Методом спектроскопии ЯМР ^1H установлено, что это соединение находится в конформации «конус».
6. Найдено, что результатом реакции конденсации α -фосфонийацетата, содержащих объемные заместители у атома фосфора, с резорцином, 2-метилрезорцином являются новые ациклические полифенолы диарилметанового ряда. В то же время, взаимодействие α -трибутилфосфонийацетата с резорцином, 2-метилрезорцином в кислой водно-спиртовой среде приводит к образованию каликс[4]резорцинов, содержащих четыре трибутилфосфониевых фрагмента на нижнем ободе молекулы.
7. Обнаружено новое направление реакции конденсации резорцина, 2-метилрезорцина, пирогаллола с дихлорангидридом 2-этоксивинилфосфоновой кислоты в среде апротонного растворителя (дихлорметана) в присутствии трифторуксусной кислоты, ведущее к образованию новых фосфорсодержащих бициклических соединений. Методом РСА установлено, что полученные соединения находятся в конформации «софа».
8. Разработаны методы синтеза новых каликс[4]резорцинов, содержащих на нижнем ободе молекулы четыре дитиофосфатных или тиофосфатных фрагмента, основанные на взаимодействии *O,O*-диэтил *S*-(2,2-дитиоксиэтил)дитиофосфата, *O,O*-диэтил *O*-(4-карбальдегидофенил)тиофосфата и *O,O*-диэтил *O*-(3-карбальдегидофенил)тиофосфата с резорцином, 2-метилрезорцином и пирогаллолом в кислых водно-спиртовых средах.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи:

1. Burirov, A.R. Unusual reactions of resorcin, 2-methylresorcin with phosphorus containing vinyl esters, α,β -aminoaldehydes and their acetates [Text] / A.R. Burirov, Yu.M. Volodina, A.S. Gazizov, I.R. Knyazeva, M.A. Pudovik, W.D. Habicher, I. Baier, A.I. Kononov // *Chemie Listy*. – 2004. – V.98. – P. 94.
2. Бурилов, А.Р. Новый подход к синтезу каликс[4]резорцинов с фосфонийметильными заместителями на нижнем ободе молекулы [Текст] / А.Р. Бурилов, Ю.М. Володина, И.Р. Князева, М.А. Пудовик, В.Д. Хабихер, А.И. Коновалов // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2004. – № 11. – С. 2544 – 2545.
3. Бурилов, А.Р. Конденсация резорцина с фосфорилированными ацетатами. Синтез каликс[4]резорцинаренов, несущих фосфорсодержащие алкильные фрагменты на нижнем ободе молекулы [Текст] / А.Р. Бурилов, Ю.М. Володина, Е.В. Попова, А.С. Газизов, И.Р. Князева, М.А. Пудовик, В.Д. Хабихер, А.И. Коновалов // *ЖОХ*. – 2006. – Т. 76. – Вып. 3. – С. 433 – 437.
4. Mustafina, A. Cloud point extraction of lanthanide (III) ions via use of Triton X-100 without and with watersoluble calixarenes as added chelating agents [Text] / A. Mustafina, J. Elistratova, A. Burirov, I.Knyazeva, R. Zairov, R. Aminov, S. Solovieva, A. Kononov // *Talanta*. – 2006. – V 68. – P. 638 – 668.

5. Гайнанова, Г.А. Комплексообразование и самоассоциация в системе алкилированный полиэтиленмин – каликс[4]резорцинарен – хлороформ [Текст] / Г.А.Гайнанова, Е.П.Жильцова, Л.А.Кудрявцева, С.С.Лукашенко, А.П.Тимошева, А.Р.Бурилов, И.Р.Князева, А.И.Коновалов // Журнал общей химии. – 2006. – Т. 76. – Вып. 11. – С. 1871 – 1878.
6. Гайнанова, Г.А. Фосфорилирование полиэтиленминов в хлороформе в присутствии каликс[4]резорцинаренов [Текст] / Г.А.Гайнанова, Е.П.Жильцова, Л.А.Кудрявцева, С.С.Лукашенко, И.Р.Князева, А.Р.Бурилов, В.И. Коваленко, Л.В. Аввакумова, А.И.Коновалов // Журнал общей химии. – 2007. – Т.77. – Вып.1. – С. 45 – 51.
7. Бурилов, А.Р. Новый фосфорсодержащий аналог каликс[4]резорцина на основе 2,6-дигидроксипиридина [Текст] / А.Р.Бурилов, И.Р.Князева, М.А.Пудовик, В.В.Сякаев, Ш.К.Латыпов, И.Байер, В.Д.Хабихер, А.И.Коновалов // Изв. АН Сер. Хим. – 2007. – № 2. – С. 352 – 354.
8. Паширова, Т.Н. Супрамолекулярные системы на основе полиэтиленминов и каликс[4]резорцинаренов, содержащих алкилфосфоновые фрагменты. Агрегация и каталитическая активность [Текст] / Т.Н. Паширова, С.С. Лукашенко, Э.М. Косачева, Л.З. Ризванова, Г.А. Гайнанова, И.Р. Князева, А.Р. Бурилов, Л.А. Кудрявцева, А.И. Коновалов // Изв. АН. Сер. Хим. – 2007. – № 5. – С. 924 – 231.
9. Бурилов, А.Р. Синтез каликс[4]резорцинов, содержащих фосфорильные фрагменты на нижнем ободу молекулы [Текст] / А.Р. Бурилов, И.Р. Князева, Ю.М. Садькова, М.А. Пудовик, В.Д. Хабихер, И. Байер. А.И. Коновалов // Изв. АН Сер. Хим. – 2007. – № 6. – С. 1102 – 1106.
10. Паширова, Т.Н. Агрегационные и каталитические свойства систем полимер-каликс[4]резорцинарен-вода-диметилформамид [Текст] / Т.Н. Паширова, С.С. Лукашенко, Э.М. Косачева, Э.М. Ризванова, М.В. Леонова, И.Р. Князева, А.Р. Бурилов, Л.А. Кудрявцева, А.И. Коновалов // Коллоидный журнал. – 2008. – Т. 70. – № 2. – С. 227 – 234.

Тезисы докладов:

1. Паширова, Т.Н. Агрегационное поведение и каталитическая активность резорцинаренов с алкилфосфоновыми фрагментами в водных растворах цетилметиламмоний бромиды [Текст] / Т.Н. Паширова, И.С. Ръжкина, Ю.М. Володина, И.Р. Князева, Г.А. Боос, Ю.И. Сальникова // X Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: Тез. докл. – Йошкар-Ола. – 2003. – С. 116-119.
2. Burilov, A.R. / New reactions of P, N-containing aldehydes and acetates with resorcin and its derivatives [Text] / A.R.Burilov, Yu.M.Volodina, I.R.Knyazeva, A.S.Gazizov, E.V.Popova, M.A.Pudovik, W.D.Habicher, A.I.Konovalev // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл. – Казань. – 2003. – Т. 3. – С. 43.
3. Князева, И.Р. Новые каликс[4]резорцинолы, содержащие фосфорильные группы на нижнем «ободу» молекулы [Текст] / И.Р. Князева, Е.И. Резюкова, Ю.М. Володина, А.Р. Бурилов, М.А. Пудовик, А.И. Коновалов, В.Д. Хабихер, И. Байер // Международная научно-техническая конференция «Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений»: Тез. докл. – Самара. – 2004. – С. 158.
4. Burilov, A.R. New reactions of resorcin with alcoxvinylphosphonates and aminoacetates [Text] / A.R.Burilov, A.S.Gazizov, I.R.Knyazeva, Yu.M.Volodina, M.A.Pudovik, W.D.Habicher, I.Baier, A.I.Konovalev // International Conference Dedicated to 50th Anniversary of A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences. Russia: Abstracts. – Moscow. – 2004. – P. 52.

5. Knyazeva, I.R. A new method of the synthesis of calix[4]resorcinols with phosphorus containing alkyl fragments on the lower "rim" of the molecule [Text] / I.R. Knyazeva, Yu.M. Volodina, A.R. Burilov, M.A. Pudovik, W.D. Habicher, I. Baer, A.I. Kononov // III International Symposium "Molecular design and synthesis of supramolecular architectures": Abstracts. – Kazan. – 2004. – P.105.
6. Князева, И.Р. Новые пути синтеза каликс[4]резорцинолов, содержащих фосфорильные фрагменты на нижнем ободе молекулы [Текст] / И.Р. Князева, А.Р. Бурилов, Ю.М. Садькова, М.А. Пудовик, В.Д. Хабихер, И. Байер, А.И. Коновалов // Четвертая международная конференция молодых ученых по органической химии «Современные тенденции в органическом синтезе и проблемы химического образования»: Тез. докл. – С.-Петербург. – 2005. – С. 285.
7. Burilov, A.R New approaches to the synthesis of calyx[4]resorcinols containing four phosphoryl fragments on the lower rim of the molecule [Text] / A.R Burilov, I.R. Knyazeva, Yu.M. Sadykova, M.A. Pudovik, W.D. Habicher, I. Bauer, A.I. Kononov // XIV International conference on chemistry of Phosphorus Compounds: Abstracts. – Kazan. – 2005. – P.32.
8. Mustafina, A. Cloud point extraction of lanthanide(III) ions via use of Triton X-100 without and with watersoluble calixarenes as added chelating agents [Text] / A.Mustafina, J. Elistratova, A. Burilov, I. Knyazeva, R. Zairov, R. Amirov, S. Solovieva, A. Kononov // XIV International Conference on the Chemistry of Phosphorus Compounds: Abstracts. – Kazan. – 2005. – P.41.
9. Gazizov, A.S. Synthesis of novel types of macrocyclic and linear polyphenols containing (P,N)-functional groups [Text] / A.S. Gazizov, A.R. Burilov, Yu.M. Volodina, I.R. Knyazeva, M.A. Pudovik, V.A. Burilov, W.D. Habicher, I. Bauer, A.I. Kononov // XXX International Symposium on Macrocyclic Chemistry: Abstracts. – Dresden, Germany. – 2005. – P. 86
10. Burilov, A.R. The synthesis of new calix[4]resorcinols containing four phosphoryl fragments on the lower rim of the molecule [Text] / A.R. Burilov, I.R. Knyazeva, Yu.M. Sadykova, M.A. Pudovik, W.D. Habicher, I. Bauer, A.I. Kononov // X International seminar on inclusion compounds (ISIS-10): Abstracts. – Kazan. – 2005. – P. 72.
11. Knyazeva, I.R. New phosphorus containing analog of calix[4]arenes on the basis 2,6-dihydroxypyridine [Text] / I.R. Knyazeva, A.R. Burilov, M.A. Pudovik, V.V. Syakaev, Sh.K. Latypov, W.D. Habicher, I. Bauer, A.I. Kononov // IVth International Symposium "Design and Synthesis of Supramolecular Architectures": Abstracts. – Kazan. – 2006. – P. 90.
12. Pashirova, T.N. The calix[4]resorcinarene-polymer supramolecular systems. Aggregation and catalytic activity [Text] / T.N. Pashirova, S.S. Lukashenko, L.Z. Rizvanova, E.M. Kosacheva, I.R. Knyazeva, A.R. Burilov, L.A. Kudryavtseva, A.I. Kononov // IVth International Symposium "Design and Synthesis of Supramolecular Architectures": Abstracts. – Kazan. – 2006. – P. 134.
13. Князева, И.Р. Новый фосфорсодержащий аналог каликс[4]аренов на основе 2,6-дигидроксипиридина [Текст] / И.Р. Князева, А.Р. Бурилов, М.А. Пудовик, В.В. Сякаев, Ш.К. Латыпов, В.Д. Хабихер, И. Байер, А.И. Коновалов // IX Научная школа-конференция по органической химии: Тез. докл. – Москва. – 2006. – С.188.
14. Knyazeva, I.R. Synthesis of calix[4]resorcinols, containing phosphoryl fragments on the bottom rim of the molecule [Text] / I.R. Knyazeva, A.R. Burilov, Yu.M. Sadykova, M.A. Pudovik, W.D.Habicher, I.Bauer, A.I.Kononov //Abst. XI International seminar on inclusion compounds (ISIS-11): Abstracts. – Kyiv, Ukraine. – 2007. – P.138.
15. Князева, И.Р. Синтез циклических и ациклических производных резорцина и 2,6-дигидроксипиридина [Текст] / И.Р. Князева, А.Р. Бурилов, М.А. Пудовик, В.Д. Ха-

- бихер, А.И. Коновалов // Тезисы докладов XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: В 5 т.; т.5. – 2007. – С. 192.
16. Burilov, A.R. Synthesis of calyx[4]resorcines, containing phosphoryl fragments on the bottom rim of the molecule [Text] / A.R. Burilov, I.R.Kniazeva, Yu.M.Sadykova, W.D.Habicher, I. Baier, A.I.Konovalev // 17th International conference on Phosphorus chemistry (ICPC-17). – April 15-19. – 2007. – Xiamen. – China. – Abstracts. – P. II. – P. 47.
17. Knyazeva, I.R. Reactions of phosphorylated aldehydes and acetals with resorcinol and its derivatives – the approach to the synthesis of a new phosphorous-containing linear or cyclic polyphenols [Text] / I.R. Knyazeva, A.R. Burilov, Yu.M. Sadykova, M.A. Pudovik, A.I. Konovalev // XV-th International Conference on Chemistry of Phosphorus Compounds: Abstracts. – Saint-Petersburg. – 2008. – P. 41.

Соискатель



И.Р. Князева

*Отпечатано в ООО «Печатный двор».
г. Казань, ул. Журналистов, 1/16, оф.207
Тел: 272-74-59, 541-76-41, 541-76-51.
Лицензия ПД №7-0215 от 01.11.2001 г.
Выдана Поволжским межрегиональным
территориальным управлением МПТР РФ.
Подписано в печать 30.09.2008г. Усл. п.л 1,4
Заказ № К-6571. Тираж 120 экз. Формат 60x84 1/16.
Бумага офсетная. Печать - ризография.*