

На правах рукописи

Татаринов Дмитрий Анатольевич

**СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА
δ-ГИДРОКСИАЛКЕНИЛФОСФИНОКСИДОВ**

02.00.03 – Органическая химия

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

Казань-2008

Работа выполнена на кафедре органической химии Химического института им. А.М.Бутлерова государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина» и в лаборатории фосфорсодержащих аналогов природных соединений Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук.

Научный руководитель: член-корреспондент РАН, профессор
Миронов Владимир Федорович

Официальные оппоненты:
доктор химических наук
Будникова Юлия Германовна
кандидат химических наук
Штырлин Юрий Григорьевич

Ведущая организация Казанский государственный технологический
университет им. С.М.Кирова

Защита состоится 15 января 2009 г. в 14.30 на заседании Диссертационного совета Д 212.081.03 по химическим наукам при Казанском государственном университете им. В.И. Ульянова-Ленина по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, Химический институт им. А.М.Бутлерова, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского государственного университета. С авторефератом можно ознакомиться на сайтах КГУ (www.ksu.ru) и ИОФХ КазНЦ РАН (www.iorc.knc.ru).

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18 Казанский государственный университет, Научная часть, или по электронной почте mironov@iorc.knc.ru.

Автореферат разослан 15 декабря 2008 г.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета
кандидат химических наук, доцент

Казымова М.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Синтез лигандов для гомогенного и гетерогенного катализа органических реакций – одна из современных проблем химии. Многочисленные химические реакции – гидрирование, гидроформилирование, гидросилилирование, изомеризация, гидроцианирование, алкилирование, реакции сочетания с образованием связи C–C, окисление и др. оказалось эффективным осуществлять при гомогенном катализе комплексами переходных металлов с фосфорорганическими лигандами. Это связано как с удобством их использования – хорошей растворимостью в большинстве органических растворителей, так и с возможностью направленного создания структур с разной электронной и стерической ситуацией на атоме фосфора и, следовательно, с целенаправленным конструированием катализаторов для тех или иных процессов.

Особое внимание в последнее время уделяется такому классу фосфорорганических лигандов, как фосфиноксиды, которые являются прекурсорами фосфинов и имеют самостоятельное значение. Эти соединения сочетают высокую стабильность с уникальными комплексообразующими свойствами. Известно, что с позиций теории Льюиса фосфорильная группа фосфиноксидов является основанием, сила которого зависит от электронной ситуации на атоме фосфора, т.е. от природы его заместителей. Меняя природу заместителей, можно тем самым изменять основность фосфиноксидов. Подобные свойства обуславливают широкий спектр их применения в различных областях химической науки, например, в органокатализе, как лигандов в металлокомплексном катализе и как прекурсоров для получения фосфинов. Сами фосфиноксиды используются как каталитические добавки при катализе и самими комплексами фосфинов, повышая выход продуктов реакций, и селективность. Во многих случаях катализ без добавки фосфиноксидов не осуществляется.

Наиболее перспективны гетерополидентантные фосфиноксиды, в частности фосфиноксиды хелатного типа, эффективность которых значительно выше таковой обычных монодентантных лигандов. В последние годы подобные лиганды с успехом используются в одной из наиболее востребованных и актуальных областей органической химии – асимметрическом синтезе. Велико значение комплексов гетерополидентантных фосфиноксидов с алюминием и металлами группы лантана для бурно развивающегося в последние годы направления – бифункционального катализа. Не менее важна роль фосфиноксидов, как эффективных лигандов для комплексообразования со щелочноземельными, цветными и редкоземельными металлами, что позволяет получать комплексы с уникальными свойствами, а также проводить высокоэффективную экстракцию различных металлов, в том числе и радиоактивных, и селективное разделение смесей металлов. Флуоресцентные комплексы фосфиноксидов с металлами группы лантана имеют огромное значение для развития современной техники, выступая светоизлучающими компонентами в составе органических светоизлучающих диодов (OLED) и устройств на их основе.

Несмотря на огромное значение фосфиноксидов в современной химии и промышленности, отсутствует какая-либо единая стратегия синтеза несимметричных гетерополидентантных фосфиноксидов, содержащих функциональные заместители.

Целью работы является: 1) разработка новой стратегии синтеза алкенилфосфиноксидов, содержащих гидроксигруппу в δ -положении к атому фосфора, на основе реакции P-гетероциклов – производных бензо[e]-1,2-оксафосфорининов, имеющих одну связь P–C, с реагентами Гриньяра; 2) разработка нового подхода к синтезу γ -оксоалкилфосфиноксидов на основе реакции производных 1,2-оксафосфоленов с реа-

гентами Гриньяра; 3) исследование некоторых химических свойств полученных δ -гидроксиалкенилдиалкил(арил)фосфиноксидов (реакции алкилирования, восстановления, бромирования и комплексообразования).

Научная новизна работы. В работе впервые разработана новая стратегия синтеза разнообразных производных фосфиноксидов, содержащих в δ -положении к атому фосфора гидроксильную группу или в γ -положении к атому фосфора карбонильный заместитель, основанная на использовании в реакции с магнийорганическими соединениями шести- и пятичленных P-гетероциклов – 4-арил-2,6-дихлорбензо[e]-1,2-оксафосфоринин-2-оксидов и 2-хлор-1,2-оксафосфол-4-ен-2-оксидов, содержащих одну связь P–C, позволяющая также получать соединения с хиральным атомом фосфора. Продемонстрирован высокий синтетический потенциал разработанной стратегии, позволяющей широко варьировать природу заместителей в бензо-фрагменте исходного гетероцикла, природу заместителей в 4 положении 2-хлорбензо[e]-1,2-оксафосфоринин-2-оксида и природу заместителей в реагенте Гриньяра. По разработанной идеологии синтезировано более 25 новых фосфиноксидов. В качестве исходных соединений впервые были получены изомерные 4-арил-2,6-дихлорбензо[e]-1,2-оксафосфоринин-2-оксиды, диастереомерия которых обусловлена хиральным атомом фосфора и заторможенным вращением (атропоизомерией) относительно связи C⁴–замещенный арил.

Выявлены особенности реакции производных 4-арил-2,6-дихлорбензо[e]-1,2-оксафосфоринин-2-оксидов с магнийорганическими реагентами, синтетический результат которой определяется природой заместителя в реагенте Гриньяра (первичный, вторичный или третичный алкил), что позволяет получать открытоцепные фосфиноксиды или циклические 2-алкил-4-арил-6-хлорбензо[e]-1,2-оксафосфоринин-2-оксиды. Впервые показано, что взаимодействие 2-алкил-4-арил-6-хлорбензо[e]-1,2-оксафосфоринин-2-оксидов с магнийорганическими реагентами, полученными на основе первичных алкил- и арилмагнийгалогенидов, приводит к раскрытию фосфорининового цикла и образованию фосфиноксидов, имеющих три различных заместителя при атоме фосфора. Обнаружен необычный процесс разрыва связи фосфор–углерод под действием реагента Гриньяра, приводящий к образованию производного с пентакоординированным атомом фосфора.

Впервые изучена региохимия бромирования δ -гидроксиалкенилфосфиноксидов молекулярным бромом и выявлены условия избирательного бромирования гидроксифенильного заместителя и двойной связи алкенильного фрагмента. Обнаружен также необычный процесс циклизации бромированных фосфиноксидов в циклические квазифосфониевые соли под действием бромоводорода. Осуществлены реакции алкилирования по δ -гидроксильной группе фосфиноксида и восстановления последнего до фосфина.

Практическая значимость работы. Предложен и реализован новый оригинальный подход к синтезу δ -гидроксиалкенилдиалкил(арил)фосфиноксидов, основанный на использовании реакций циклических производных фосфора со связью P–C с магнийорганическими соединениями, который защищен патентом РФ. Выявлены особенности и ограничения данного подхода, которые позволили использовать его в синтезе фосфиноксидов с хиральным атомом фосфора. Продемонстрировано, что полученные фосфиноксиды могут быть восстановлены в фосфины хелатного типа, содержащие в δ -положении к фосфору метоксильный заместитель, перспективные в качестве лигандов для металлокомплексного катализа. Разработан метод получения новых циклических квазифосфониевых солей с атомом брома в α -положении к фосфору, кото-

рые могут быть использованы в синтезе новых типов органических производных фосфора. Определены синтетические границы хлорирования 4-арил-2-гидрокси-6-хлорбензо[е]-1,2-оксафосфоринин-2-оксидов в 4-арил-2,6-дихлорбензо[е]-1,2-оксафосфоринин-2-оксиды под действием пентахлорида фосфора; найдены условия образования циклических дихлорквазифосфониевых солей.

Получены предварительные результаты по эффективной экстракции гадолиния (III) δ -гидроксиалкенилдиалкил(арил)фосфиноксидами из кислых сред.

Апробация работы и публикации. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на VI, VII и VIII Научных конференциях молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра КГУ «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2006-2008), IX и X научной школах-конференциях по органической химии (Москва, 2006; Уфа, 2007), 17 Международной конференции по химии фосфора (Китай, Сямынь, 2007), II Всероссийской конференции «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» (Москва, 2007), II Российско-Индийском симпозиуме по органической химии в рамках XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (Москва, 2007), а также итоговых научных конференциях ИОФХ им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра РАН (2006, 2007). По материалам диссертации опубликовано в печати 4 статьи в рецензируемых научных журналах и получен патент РФ.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (07-03-00180а). Работа входит в г/б темы «Разработка новых регио- и стереоселективных методов фосфорилирования синтетических и природных соединений с целью получения фосфорэлементосодержащих кольчатых и каркасных структур» (№ гос. регистр. 0120.0503490, 2006-2007 г.), «Научные основы и технологические аспекты получения новых практически важных фосфорорганических соединений и материалов на их основе» (2008 г, № гос. регистр. 0120.0803971) Института органической и физической химии КазНЦ РАН им. А.Е. Арбузова.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 212 стр. и состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы и приложения, в котором приведено 8 таблиц, 33 из 46 рисунков. Первая глава включает литературный обзор на тему «Современное состояние химии фосфиноксидов: синтез, реакционная способность и практическое применение», в которой обобщены и проанализированы последние данные по химии фосфиноксидов (охвачены работы в основном за 2000-2008 г.). Особое внимание уделено использованию фосфиноксидов в катализе, в синтезе фосфинов, в качестве экстрагентов для редких и цветных металлов. Вторая и третья главы посвящены обсуждению полученных данных, четвертая глава содержит описание экспериментов и спектральные характеристики синтезированных веществ.

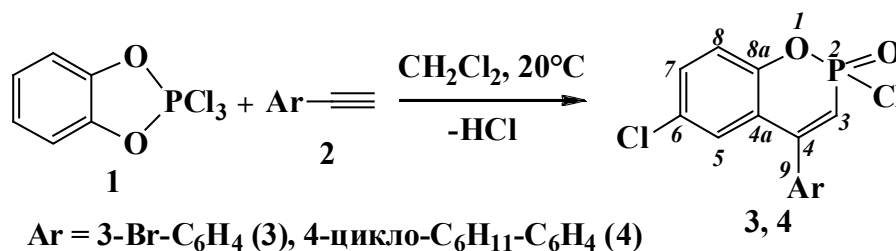
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Синтез лигандов для гомогенного и гетерогенного катализа, а также соединений для органокатализа – одна из современных проблем химии. Производные фосфора – фосфины и фосфиноксиды обладают в этом плане богатейшим потенциалом. Основная проблема, сдерживающая их широкое применение – отсутствие достаточно простых подходов к синтезу, позволяющих получать разнообразные соединения, в том числе с функциональными заместителями. В данной работе предпринята попытка разработки простой стратегии синтеза фосфиноксидов, содержащих гидрокси- или оксо-

группу в δ - или γ -положении, основанная на вовлечении в реакцию с магниорганическими соединениями шести- и пятичленных гетероциклов – производных бензо[*e*]-1,2-оксафосфорининов и 2-хлор-1,2-оксафосфол-4-ен-2-оксидов, содержащих одну связь фосфор–углерод.

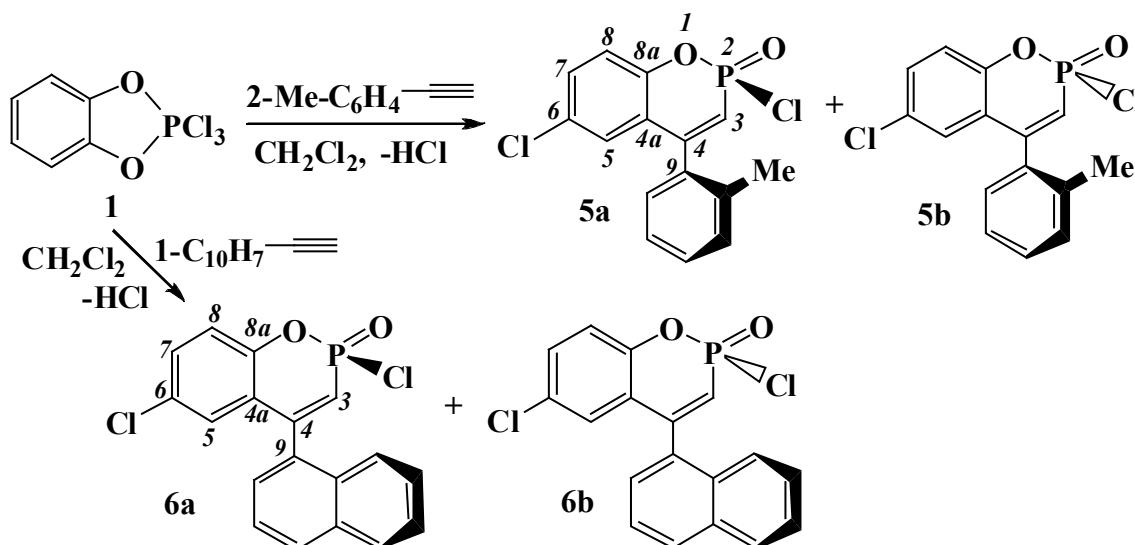
1. Синтез бензо[*e*]-1,2-оксафосфорининов в реакциях 2,2,2-трихлорбензо-1,3,2-диоксафосфолов с арилацетиленами

Нами впервые установлено, что введение донорных *para*-циклогексильного или *meta*-бром-заместителей в арилацетилен не препятствует реакции с диоксафосфолом **1**. Взаимодействие протекает в мягких условиях и приводит к образованию 2-хлор-бензофосфорининов **3** (δ_{P} 16.5 м.д., $^2J_{\text{PC}} 23.1$ Гц), **4** (δ_{P} 18.9 м.д., $^2J_{\text{PC}} 23.6$ Гц) с выходом более 90 %.



В масс-спектрах этих соединений присутствуют пики молекулярных ионов с m/z 390 [C₁₄H₈BrCl₂O₂P]⁺ (**3**) и 392 [C₂₀H₁₉Cl₂O₂P]⁺ (**4**), подтверждающие введение атома хлора в фениленовый фрагмент. Циклическая структура подтверждается данными ЯМР ¹³C-¹H} по наличию характерных дублетов атомов C^{4a}, C⁸, C^{8a}. Региохимия хлорирования легко устанавливается на основании мультиплетности сигналов ядер углерода C^{4a}, C⁵, C⁶, C⁸ в спектре ЯМР ¹³C, аналогичной с таковой продуктов реакции 2,2,2-трихлорбензо-1,3,2-диоксафосфолола с фенилацетиленом. Следует отметить, что наличие заместителя в *meta*- или *para*-положении арильного заместителя соединений **3**, **4** не приводит к возникновению явления диастереомерии и в спектрах ЯМР нет удвоения сигналов.

Иная картина наблюдается в реакции фосфолола **1** с *ortho*-метилфенил- и нафт-1-илацетиленами, протекающей также достаточно легко в растворе метиленхлорида.



При этом получают диастереомерные смеси фосфорининов **5**, **6** в соотношении 45 : 55. В спектрах ЯМР ^{31}P им соответствуют по два дублета с δ_{P} 16.9 ($^2J_{\text{PCH}}$ 24.1) и 16.6 ($^2J_{\text{PCH}}$ 24.1) (**5**), 16.8 м.д. ($^2J_{\text{PCH}}$ 23.6 Гц) и δ_{P} 16.6 ($^2J_{\text{PCH}}$ 23.6) (**6**). В спектрах ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C , $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ изомеры соединений **5** и **6** проявляются в виде двойного набора однотипных сигналов. Дублеты углеродов $\text{C}^{8\text{a}}$ и C^8 в спектре ЯМР $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ подтверждают циклическую природу соединений (рис. 1, 2). Выделение хлороводорода в ходе реакции и присутствие в масс-спектрах соединений **5** и **6** пиков молекулярных ионов с m/z 324 [$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}$] $^{+\bullet}$ и 360 [$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}$] $^{+\bullet}$ указывает на хлорирование одного из ароматических колец. Мультиплетность сигналов ядер углерода C^8 и $\text{C}^{4\text{a}}$ в спектре ЯМР ^{13}C согласуется с хлорированием фениленового кольца в шестое положение.

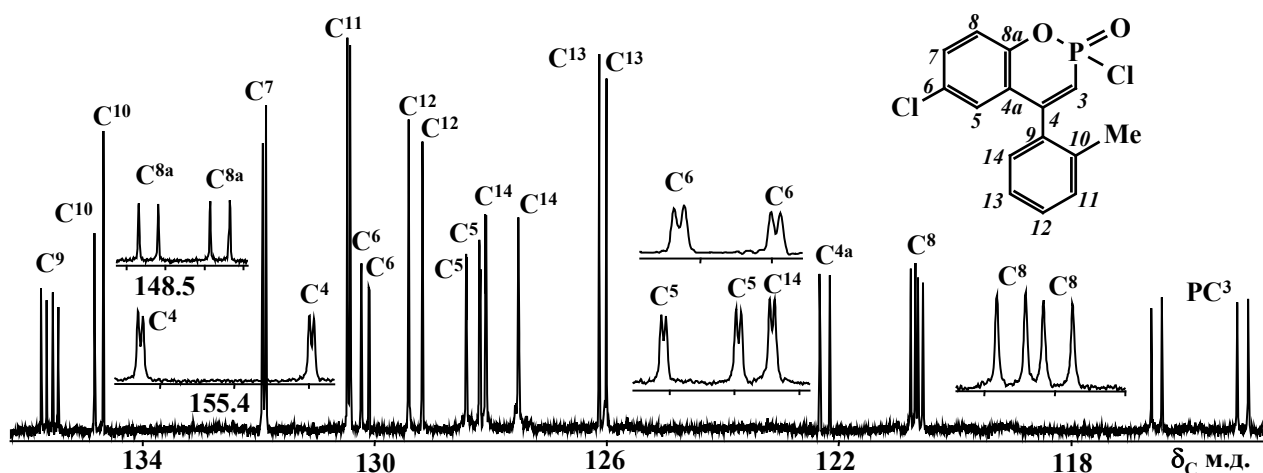


Рис. 1. Фрагмент спектра ЯМР $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ (100.6 МГц, CDCl_3) соединения **5**.

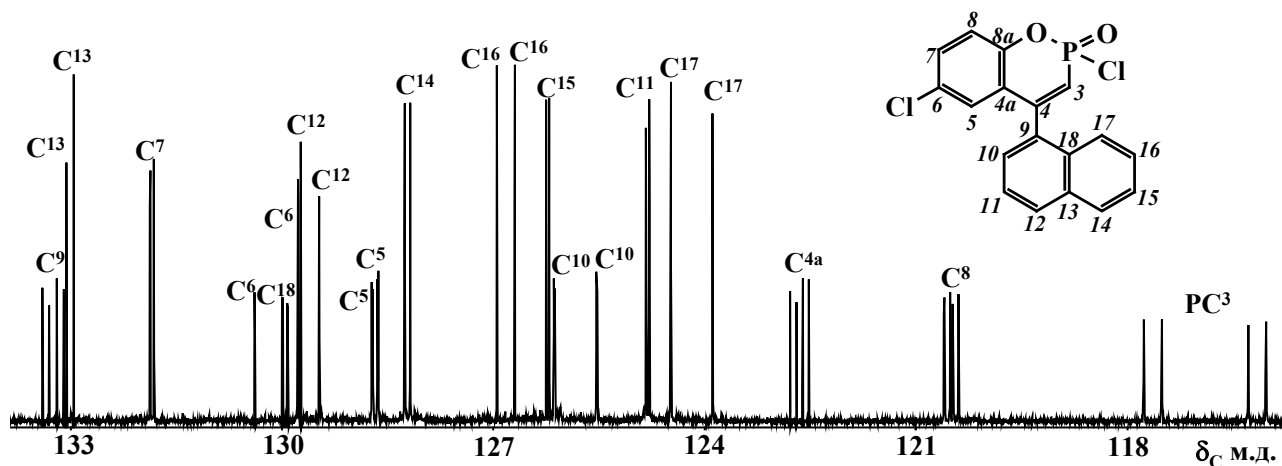
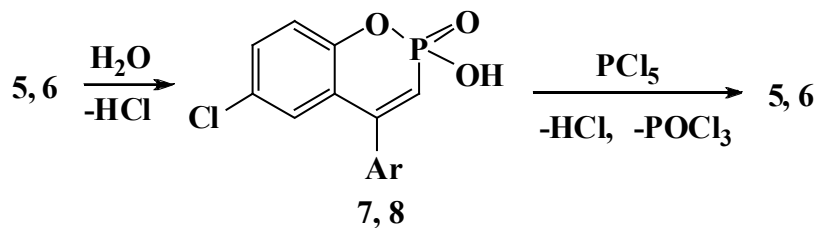


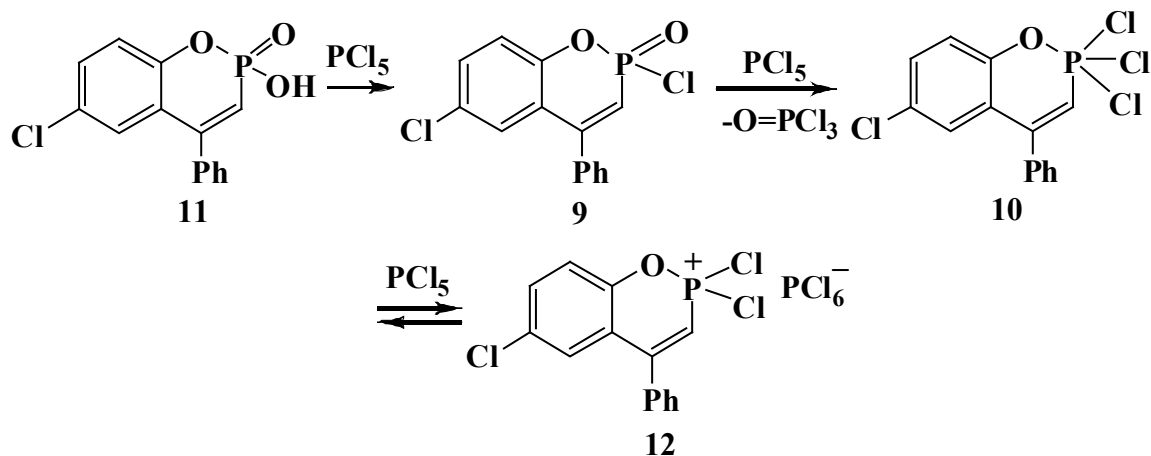
Рис. 2. Фрагмент спектра ЯМР $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ (100.6 МГц, CDCl_3) соединения **6**.

Поскольку в дальнейшем для синтеза фосфиноксидов нужны были хлорангидриды высокой степени чистоты, соединения **5**, **6** были подвергнуты гидролизу, в результате которого были получены 2-гидроксифосфоринины **7**, **8** – легко выпадающие в осадок соединения, которые были вновь обработаны PCl_5 . Такая процедура позволила получить соединения **5**, **6** высокой степени чистоты (> 98 %).



2. Особенности хлорирования 2-гидрокси-4-фенил-6-хлорбензо[e]-1,2-оксафосфоринин-2-оксида пентахлоридом фосфора

Как описано выше, для получения высоко чистых производных 2-хлорбензо[e]-1,2-оксафосфоринин-2-оксидов очень удобным оказалось хлорирование соответствующих 2-гидроксифосфорининов пентахлоридом фосфора. Нами найдено, что в избытке пентахлорида фосфора фосфоринин **9** способен хлорироваться далее с образованием производного пентакоординированного атома фосфора **10**. Скорость этой стадии реакции существенно ниже скорости хлорирования гидроксифосфоринина **11**.



При этом содержание фосфорана **10** достигает 92-95 %, что позволило охарактеризовать его спектральными методами ($\delta_{\text{P}} -33.3$ м.д., CH_2Cl_2). При мольном избытке пентахлорида фосфора в спектре ЯМР $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ появляются два сигнала с $\delta_{\text{P}1} 63.8$ м.д. и $\delta_{\text{P}2} -296.2$ м.д., которые принадлежат фосфониевой соли **12**, причем синглет $\delta_{\text{P}1}$ превращается в уширенный дублет с $^2J_{\text{PCH}} 28.3-29.0$ Гц в спектре ЯМР ^{31}P и относится к фосфониевому катиону, а $\delta_{\text{P}2}$ – к гексахлорфосфат-аниону. Таким образом, пентахлорид фосфора выступает по отношению к фосфорану **14** как более сильная кислота Льюиса и способен отрывать хлорид-анион.

Строение соединений **11**, **12** подтверждено также методом ЯМР ^{13}C . Углерод C^3 в фосфорининах **11**, **12** проявляется в более слабых полях по сравнению с таковым в соединении **9** и с существенно большими константами $^1J_{\text{HC}}$. Мультиплетность сигналов всех остальных ядер углерода аналогична таковой для фосфоринина **10**, что свидетельствует об отсутствии других превращений бензофосфорининовой структуры. Строение соли **12** было также подтверждено методом рентгеноструктурного анализа (рис. 3). Фосфорининовый гетероцикл молекулы имеет конформацию искаженной ванны. Атом Cl^1 занимает аксиальное положение, атом Cl^2 расположен в экваториальной позиции. Аксиальная связь P^2-Cl^1 на $0.021(1)$ Å длиннее экваториальной P^2-Cl^2 . Фенильный заместитель заметно развернут относительно плоскости $\text{P}^2\text{C}^3\text{C}^4\text{C}^{4a}$ (торси-

онный угол $C^{4a}C^4C^9C^{10}$ $-49.8(4)^\circ$ что делает маловероятным сопряжение между ним и связью $C^3=C^4$. Анионная часть молекулы имеет конфигурацию правильного октаэдра, при этом длины связей P^2-Cl лежат в пределах $2.114-2.151(1)$ Å.

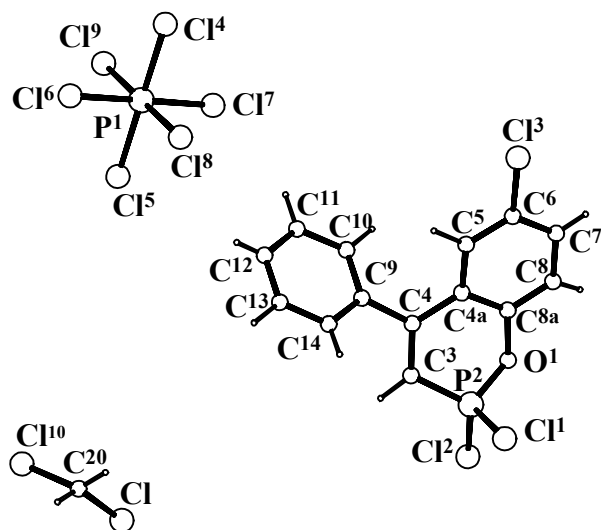


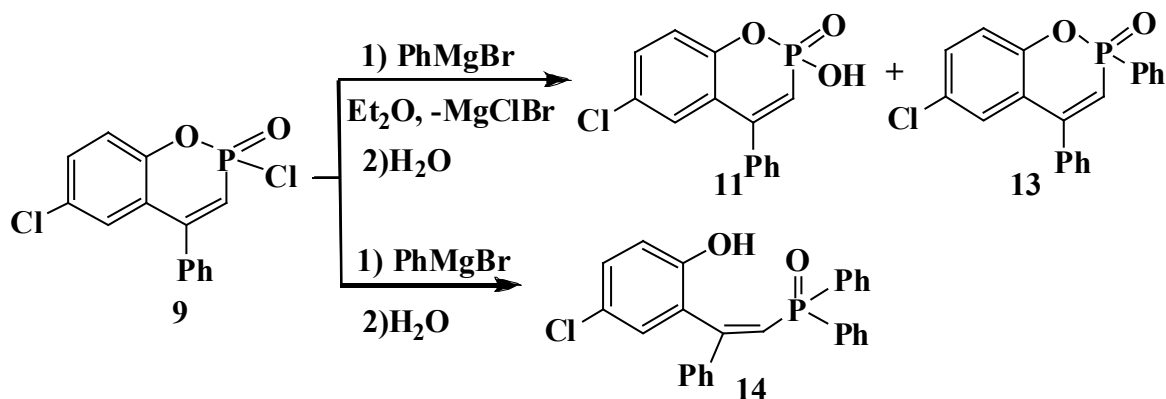
Рис. 3. Геометрия сольвата молекулы **12** с метилхлоридом в кристалле.

3. Реакции производных бензо[*e*]-1,2-оксафосфорининов с магнийорганическими реагентами

В данной работе для получения фосфиноксидов впервые предложен подход, заключающийся в использовании реакции кислородсодержащих Р-гетероциклов, имеющих одну связь фосфор–углерод, с магнийорганическими соединениями. Для проверки предложенного нами подхода мы остановили свой выбор на доступных шестичленных Р-гетероциклах – производных 2-хлорбензо[*e*]-1,2-оксафосфоринин-2-оксидах.

Оказалось, что взаимодействие наиболее доступного 4-фенил-2-хлорбензо-

[*e*]-1,2-оксафосфоринин-2-оксида **9** с фенилмагнибромидом носит более сложный характер, чем с обычными хлорфосфатами. При соотношении исходных реагентов 1 : 1.1 независимо от условий проведения (пониженная или комнатная температура) реакция протекает по двум направлениям, приводя после гидролиза к смеси трех соединений – гидроксифосфоринина **11**, циклического фосфината **13** и фосфиноксида **14**.



В спектре ЯМР $^{31}P-\{^1H\}$ присутствует три сигнала δ_p 17.2 (**13**), 18.5 (**9**) и 22.4 (**14**) м.д. в соотношении 3.1 : 2 : 4.5. Соединение **13** было выделено с небольшим выходом. Нами был проведен отдельный эксперимент с использованием двойного избытка фенилмагнибромидом. Оказалось, что единственным продуктом реакции было соединение **14**, в спектре ЯМР $^{31}P-\{^1H\}$ (36.48 МГц, ацетон) которого присутствовал синглет с δ_p 22.7 м.д. Строение этого соединения было установлено на основании данных ЯМР ^{13}C и $^{13}C-\{^1H\}$. Строение фосфиноксида **14** доказано также методом рентгеноструктурного анализа (РСА) (рис. 4). Подтверждена *Z*-конфигурация заместителей при двойной связи $C^2=C^3$ (*cis*-расположение фосфорного заместителя и гидроксихлорзамещенного

фенила). Гидроксихлорфенильный заместитель и один из фенилов при фосфоре расположены параллельно друг другу.

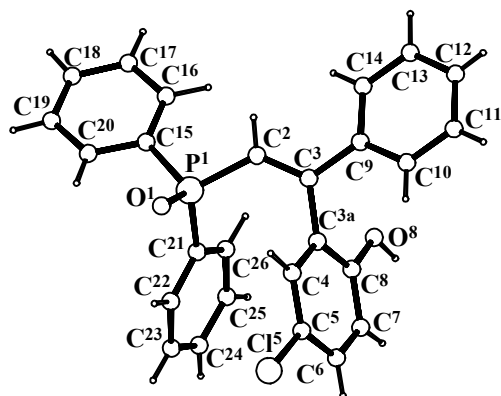
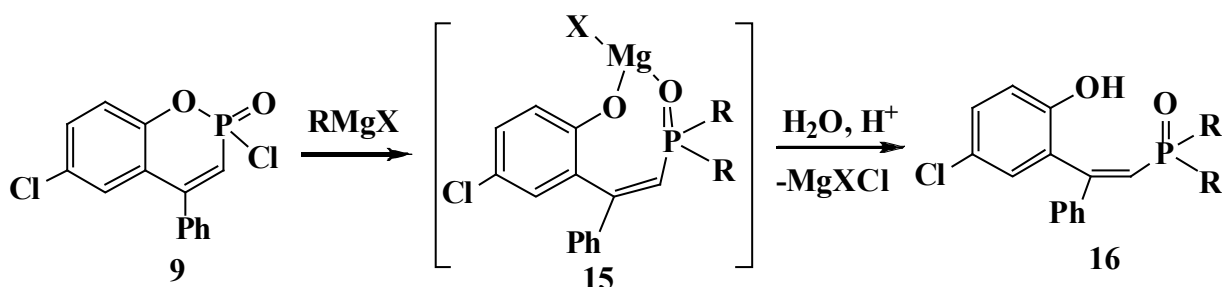


Рис. 4. Геометрия молекулы соединения **14** в кристалле.

Таким образом, для получения целевых фосфиноксидов типа **14** необходимо использовать двукратный избыток реагента Гриньяра. При этом δ -гидроксиалкенилфосфиноксиды **14** образуются с высоким выходом (до 98 %).

3.1. Реакции 4-фенил-2,6-дихлорбензо[*e*]-1,2-оксафосфоринин-2-оксида с *n*-алкилмагнийгалогенидами

Нами впервые показано, что наиболее реакционноспособные первичные алкилмагнийгалогениды легко вступают в реакцию с 4-фенил-2,6-дихлорбензо[*e*]-1,2-оксафосфоринин-2-оксидом **9** при соотношении 2 : 1 в среде диэтилового эфира или ТГФ в атмосфере аргона и приводят после гидролиза исключительно к продуктам раскрытия цикла – фосфиноксидам с гидроксильным заместителем в δ -положении **16**.



R = Me (a), Et (b), *n*-Pr (c), *n*-Bu (d), *n*-C₆H₁₃(e), *n*-C₈H₁₇(f), CH₂Ph (g); X = Br, I, Cl

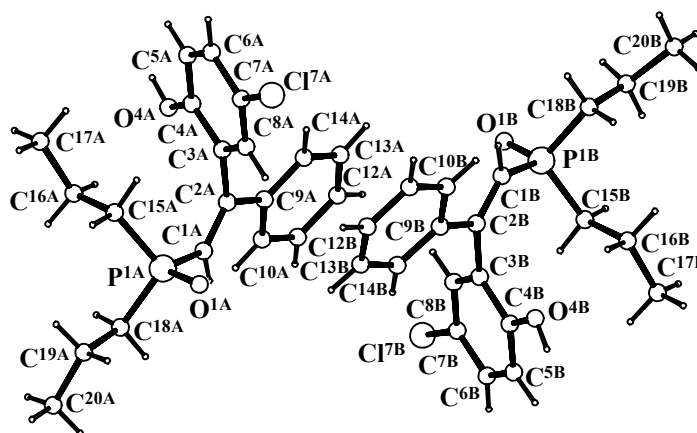


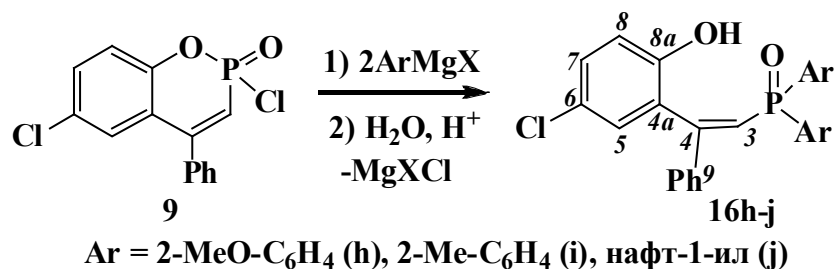
Рис. 5. Геометрия молекулы **16c** в кристалле (две независимые молекулы, сольватные молекулы ДМСО для упрощения рисунка не показаны).

В спектре ЯМР ³¹P-¹H} производным **16** соответствует синглет в области δ_r 35-47 м.д., который в спектре ЯМР ³¹P превращается в мультиплет. Строение полученных соединений установлено методами масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР

^1H , ^{13}C , $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$. Структура фосфиноксида **16c** также подтверждена данными РСА. На рис. 5 представлено пространственное строение молекулы в кристалле. Фосфин-оксид **16c** образует сольват с ДМСО; на рис. 5 показаны две независимые молекулы, входящие в элементарную ячейку (для упрощения рисунка молекулы ДМСО исключены). Из рисунка видна *Z*-конфигурация заместителей при двойной связи (*цис*-расположение фосфорного и гидроксихлорфенильного заместителей) в исследованном соединении.

3.2. Реакции 4-фенил-2,6-дихлорбензо[*e*]-1,2-оксафосфоринин-2-оксида с арилмагнийгалогенидами, несущими дополнительные заместители

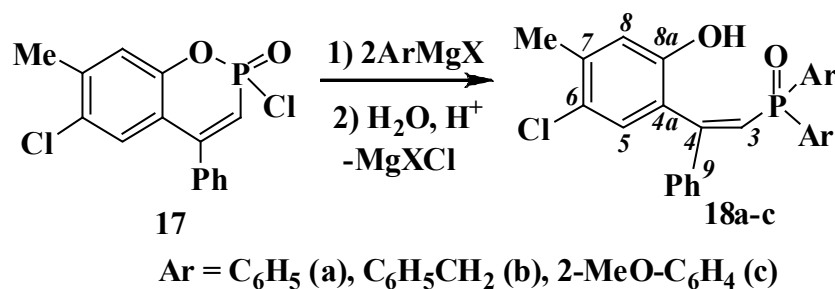
С целью дальнейшего развития предложенного метода в реакцию с 4-фенил-2,6-дихлорбензо[*e*]-1,2-оксафосфоринин-2-оксидом **9** были также вовлечены арилмагнийгалогениды, имеющие различные дополнительные заместители в арильном кольце. Так, на основе 2-метоксифенилмагнийдбромида, 2-метилфенилмагнийддида и нафт-1-илмагнийдбромида были получены δ -гидроксиалкенилфосфиноксиды **16h-j** с высокими выходами. При этом во всех случаях происходит введение к фосфору двух арильных радикалов.



В спектре ЯМР ^{31}P полученным соединениям соответствует более низкопольный сигнал по сравнению с исходным фосфоринином **9**. Строение полученных соединений установлено методами масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C .

3.3. Реакции 7-метил-4-фенил-2,6-дихлорбензо[*e*]-1,2-оксафосфоринин-2-оксида с арилмагнийгалогенидами

Нами установлено, что введение заместителя в бензольное кольцо гетероциклической части молекулы бензофосфоринина не оказывает влияния на ход взаимодействия; при этом в реакции с магниорганическим реагентом происходит образование фосфиноксидов с высоким выходом. Полученные фосфиноксиды характеризуются лучшей растворимостью в органических растворителях.



В спектре ЯМР ^{31}P им соответствует мультиплет с δ_{P} 17.3 (**18a**), 29.5 (**18b**), 16.4

м.д. (**18c**). При этом в спектрах ЯМР ^1H сигнал протона H^3 резонирует в более слабых полях (δ 6.25-6.95 м.д., $^2J_{\text{PCH}^3}$ 18.8-21.4 Гц) по сравнению с таковым в соединении **17**. В области сильных полей (δ 2.11-2.29 м.д.) присутствует синглет протонов метильной группы в седьмом положении. В спектре ЯМР ^1H фосфиноксида **18c** в области сильных полей также присутствует синглет протонов метокси-группы (δ 3.67 м.д.).

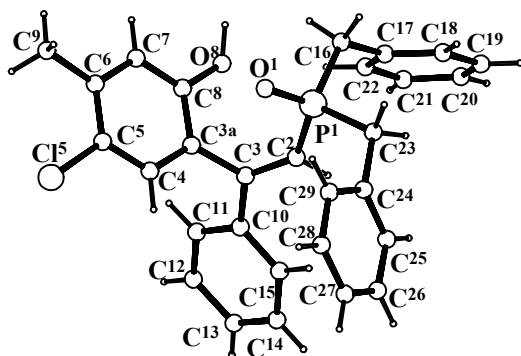
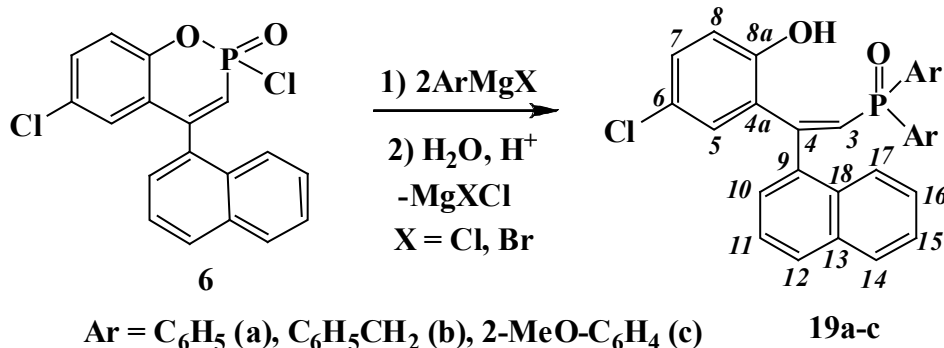


Рис. 6. Геометрия молекулы **18b** в кристалле

Структура полученных фосфиноксидов также подтверждена методом масс-спектрологии ЭУ и спектроскопией ЯМР ^{13}C . Строение фосфиноксида **16b**, также подтверждено данными РСА. На рис. 6 представлено пространственное строение молекулы в кристалле. Двойная связь $\text{C}^2=\text{C}^3$ имеет *Z*-конфигурацию, фенилы при C^3 и C^{23} расположены в практически параллельных плоскостях.

3.4. Реакции 4-арил-2,6-дихлорбензо[*e*]-1,2-оксафосфоринин-2-оксидов с арилмагнийгалогенидами

В рассмотренном ранее ряде соединений проводилось варьирование заместителей при атоме фосфора и в бензо-фрагменте, соединенном с гетероциклом. В данном разделе продемонстрировано, что метод пригоден и для получения фосфиноксидов с различными заместителями при атоме C^4 (нафтильный, 2-метилфенильный, 3-бромфенильный и 4-циклогексилфенильный). Так, 4-нафт-1-ил-2,6-дихлорбензо[*e*]-1,2-оксафосфоринин-2-оксид **6** реагирует с магнийорганическими соединениями также с образованием δ -гидроксиалкенилфосфиноксидов **19**, несущих 1-нафтильный заместитель в четвертом положении. При этом в реакцию вовлекались два диастереомера исходного соединения, однако хиральность атома фосфора исчезала и явление диастереомерии также исчезало (происходило образование одного соединения). В спектре ЯМР ^{31}P вместо двух дублетов диастереомеров исходного фосфоринина **6** (δ_{P} 16.6 м.д. и 16.8 м.д.) появлялся один сигнал фосфиноксида с δ_{P} 16.8 (**19a**), 30.8 (**19b**) и 21.9 м.д. (**19c**).



Состав синтезированных фосфиноксидов подтвержден методом масс-спектрометрии ЭУ. В масс-спектрах всех трех полученных фосфиноксидов присутствуют пики молекулярного иона $[\text{M}]^+$, имеющего значения m/z 480 (**19a**), 508 (**19b**) и 540 (**19c**). Структура полученных соединений установлена спектроскопией ЯМР ^1H , ^{13}C , $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$. На рис. 7, 8 приведены фрагменты спектров ЯМР $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ соединений **19a,c**.

Интерпретация сделана с учетом мультиплетности сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C , экспериментов DEPT и модельных соединений.

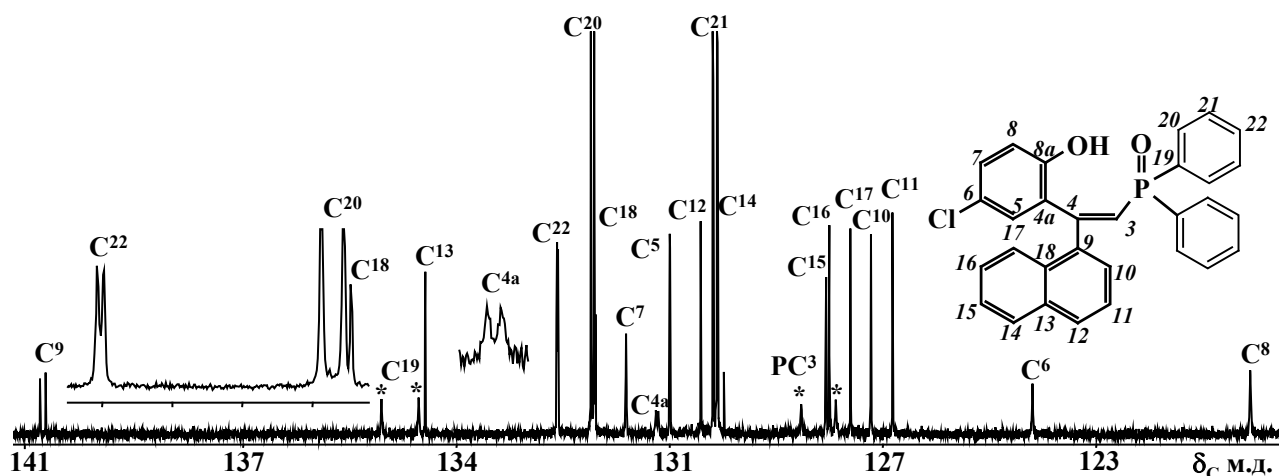


Рис. 7. Фрагмент спектра ЯМР ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ (150.9 МГц, ДМФА- D_7) соединения **19a**.

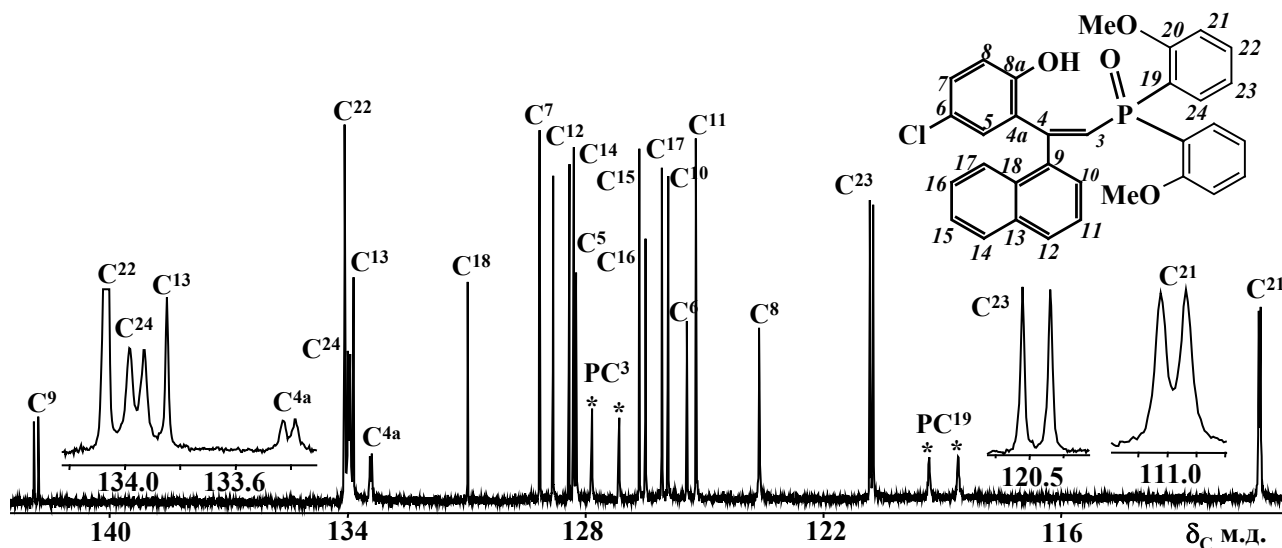


Рис. 8. Фрагмент спектра ЯМР ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ (150.9 МГц, CDCl_3) соединения **19c**.

Фенилмагнибромид достаточно легко взаимодействует с другими 4-арил-замещенными производными – 4-(3-бромфенил)-, 4-(4-циклогексилфенил)- и 4-(2-метилфенил)-2,6-дихлорбензо[*e*]-1,2-оксафосфоринин-2-оксидами (**3-5**) с образованием 2-арил-2-(2-гидрокси-5-хлорфенил)этилдифенилфосфиноксидов **20a-с**. Введение атома брома в *мета*-положение бензольного кольца открывает пути для его модификации в различных реакциях сочетания. Наличие 2-метилфенильного заместителя вместо фенильного оказывает влияние на некоторые свойства фосфиноксида **20c**. Так, наблюдается лучшая растворимость в органических растворителях и более низкая температура плавления полученного соединения по сравнению с фосфиноксидом **14**, содержащим незамещенный фенил.

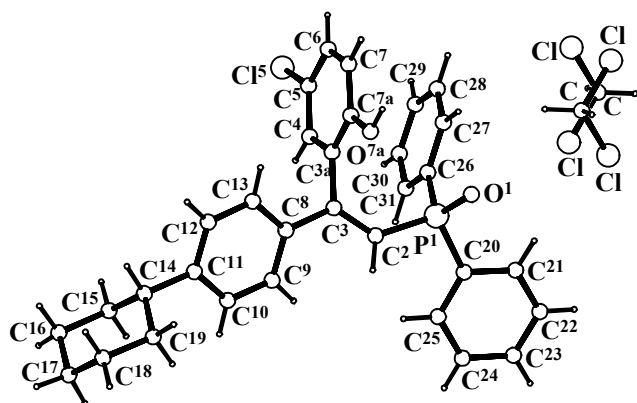
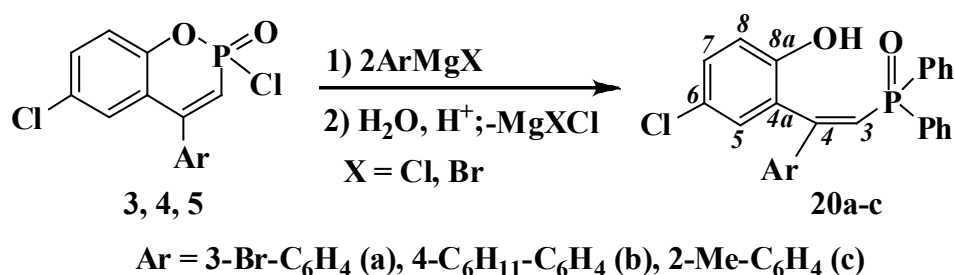


Рис. 9. Геометрия сольвата молекулы **20b** с CH_2Cl_2 в кристалле

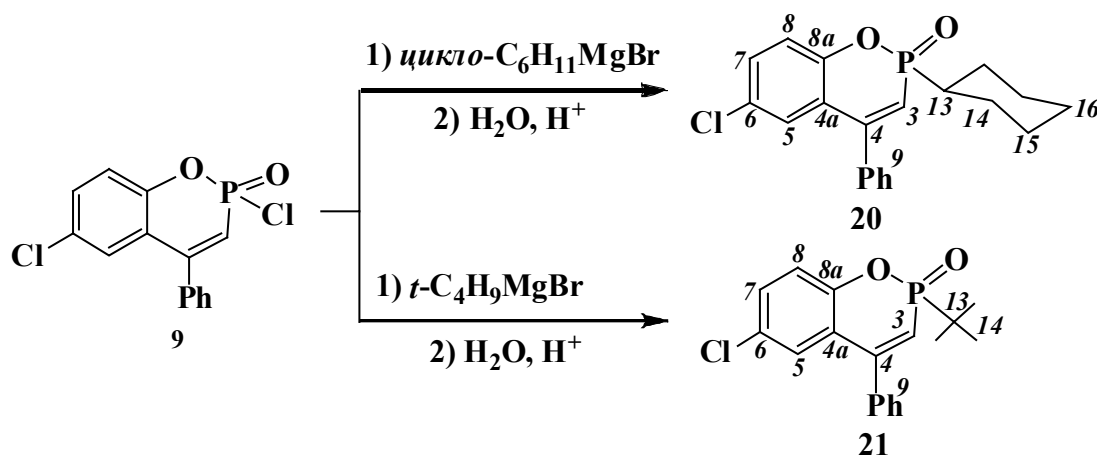
В спектрах ЯМР ^{31}P полученным соединениям соответствует мультиплет в области с δ_{P} 21.7-22.0. Структура соединений **20** доказана методами масс-спектрологии ЭУ и ЯМР.

Строение фосфинооксида **20b** было также доказано методом РСА. На рис. 9 приведена геометрия сольвата молекулы с CH_2Cl_2 в кристалле (показаны два положения разупорядоченной молекулы CH_2Cl_2). Кратная связь $\text{C}^2=\text{C}^3$ имеет *Z*-конфигурацию, циклогексановое кольцо находится в конформации *кресло*.

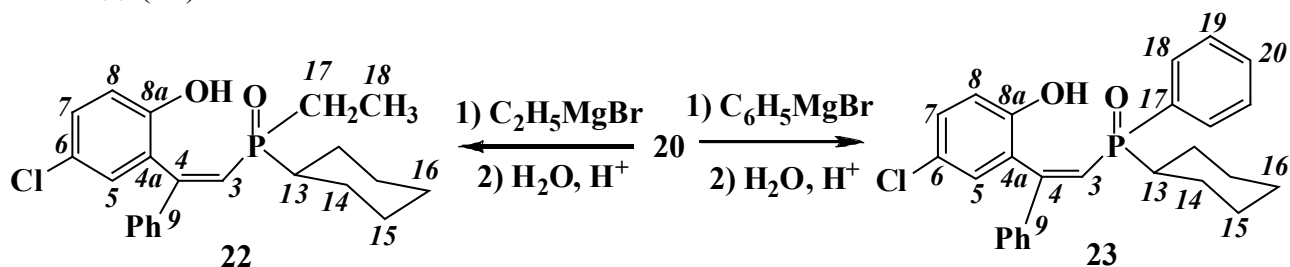
3.5. Реакции 4-фенил-2,6-дихлорбензо[*e*]-1,2-оксафосфоринин-2-оксида с RMgX , (*R* – втор- или трет-алкил). Синтез фосфиноксидов с хиральным атомом фосфора

Оказалось, что взаимодействие фосфоринина **9** со стерически объемными циклогексил- и *трет*-бутилмагнийбромидами проходит в стехиометрическом соотношении 1 : 1 и приводит к образованию циклических 6-хлор-2-циклогексил- и 2-*трет*-бутил-6-хлор-4-фенилбензо[*e*]-1,2-оксафосфоринин-2-оксидов **21**, **22**. Даже более чем двукратный избыток реагента Гриньяра не приводит в данном случае к продуктам взаимодействия 1 : 2 с раскрытием цикла. Такое течение реакции можно объяснить особенностями пространственной структуры полученного циклического фосфината, при которой невозможно образование комплекса со второй молекулой магнийорганического соединения с объемным углеводородным радикалом.

В спектрах ЯМР ^{31}P соединениям **20**, **21** принадлежит мультиплет в характерной для алкилфосфинатов области δ_{P} 36.5 м.д. В спектре ЯМР ^1H соединения **20** в области сильных полей присутствуют сигналы циклогексанового кольца (1.22-2.04, семь мультиплетов) с соответствующей суммарной интегральной интенсивностью. Протоны *трет*-бутильного заместителя резонируют в виде дублета (δ 1.30 м.д., $^3J_{\text{PCH}}$ 17.1 Гц). Строение фосфинатов **20**, **21** также доказано методом ЯМР ^{13}C и методом масс-спектрологии ЭУ. В масс-спектре имеются пики молекулярных ионов $[\text{M}]^{+\bullet}$ с m/z 358 ($\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{ClO}_2\text{P}$) и 332 ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{ClO}_2\text{P}$). В спектре ЯМР ^{13}C соединения **20** углероды, связанные с фосфором, проявляются с δ_{C} 113.69 [C^3 , д. д (д), $^1J_{\text{HC}^3}$ 162.3, $^1J_{\text{PC}^3}$ 108.3] и δ_{C} 38.60 [C^{13} , ш. д. м (д), $^1J_{\text{HC}^{13}}$ 124.8, $^1J_{\text{PC}^{13}}$ 105.0]; те же углероды в спектре ЯМР ^{13}C соединения **21** проявляются с δ_{C} 112.29 [C^3 , д. д (д), $^1J_{\text{PC}^3}$ 104.9, $^1J_{\text{HC}^3}$ 162.6] и δ_{C} 33.23 м.д. [C^{13} , д. м (д), $^1J_{\text{PC}^{13}}$ 94.1, $^2J_{\text{HCC}^{13}}$ 3.5 Гц].



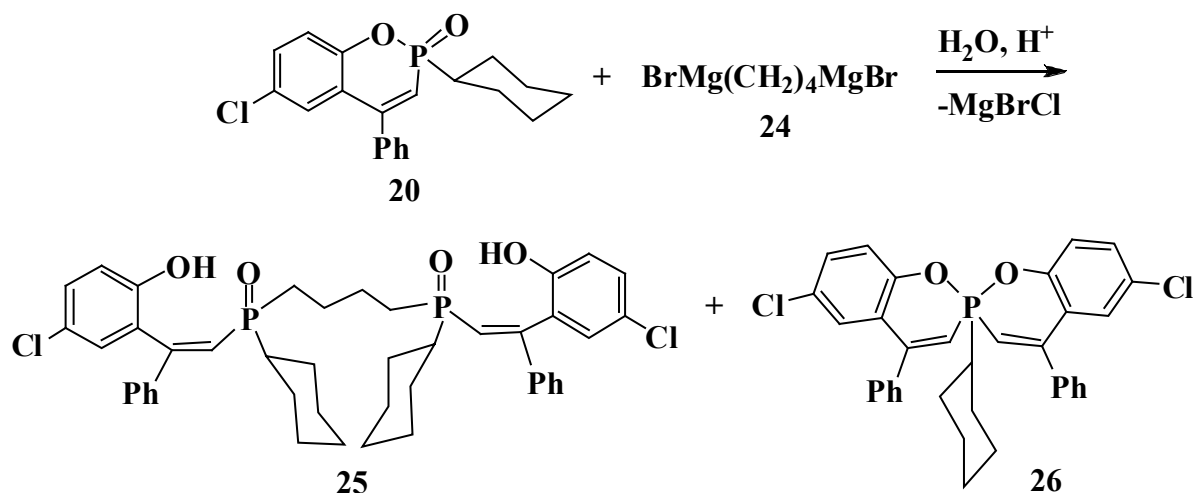
Стерические затруднения, из-за которых реакции фосфорининов **20**, **21** со вторым молекул $RMgBr$ не протекают, не оказывают влияния на ход реакции в случае магнийорганических реагентов, полученных из менее объемных алкил- и арилгалогенидов. Нами обнаружено, что в случае фенилмагнийбромида и этилмагнийиодида единственными продуктами реакции циклогексилфосфоринина **20** оказываются соответствующие фосфиноксиды **22** и **23**, в которых фосфор связан с тремя различными заместителями. В спектре ЯМР ^{31}P им соответствуют мультиплеты с δ_P 50.5 м.д. (**22**) и δ_P 29.4 м.д. (**23**).



Структура полученных соединений доказана методом масс-спектрометрии ЭУ. В масс-спектре фосфиноксидов **22**, **23** присутствуют пики молекулярного иона $[M]^+$ с отношением m/z 388 и 436 соответственно. Окончательно строение фосфиноксидов **22**, **23** было установлено методом спектроскопии ЯМР ^{13}C [(**22**), δ_C 115.66, C^3 , д. д (д), $^1J_{HC^3}$ 153.0, $^1J_{PC^3}$ 94.5; δ_C 36.81, C^{13} , уш. д. д. м (уш. д), $^1J_{HC^{13}}$ 127.4, $^1J_{PC^{13}}$ 70.0; δ_C 18.61, C^{17} , т. д. м (д), $^1J_{PC^{17}}$ 67.9, $^1J_{HC^{17}}$ 127.6; (**23**), δ_C 118.65, C^3 , уш. д. д (уш. д), $^1J_{HC^3}$ 152.5, $^1J_{PC^3}$ 94.0-95.0; δ_C 37.37, C^{13} , уш. д. д. м (уш. д), $^1J_{HC^{13}}$ 129.2, $^1J_{PC^{13}}$ 81.7-82.0; δ_C 129.88, C^{17} , уш. д. м (уш. д), $^1J_{PC^{17}}$ 99.0-101.0].

3.6. Реакции 6-хлор-2-циклогексил-4-фенилбензо[e]-1,2-оксафосфоринин-2-оксида с тетраметилендимагнийдидбромидом

С целью дальнейшего развития подхода к синтезу фосфиноксидов с хиральным атомом фосфора нами была предпринята попытка распространить взаимодействие 6-хлор-2-циклогексил-4-фенилбензо[e]-1,2-оксафосфоринин-2-оксида **20** с реагентами Гриньяра на более сложные производные, такие как тетраметилендимагнийдидбромид **24**. Оказалось, что реакция протекает по двум направлениям с образованием после гидролиза реакционной массы целевого бис-фосфиноксида **25** (δ_P 45.1 м.д.) и производного пентакоординированного атома фосфора **26** (δ_P -65.0 м.д.).



Анализ данных масс-спектрометрии ЭУ и ЯМР ^{13}C соединения с δ_{P} 45.1 м.д. позволил сделать вывод бис-фосфиноксидной природе соединения **25**, содержащего два хиральных центра. Оно могло бы получиться в виде двух диастереомеров (*d,l* и *mezo*), однако в спектрах ЯМР сигналы его атомов уширены, что не позволяет сделать вывод о стереоселективности процесса. Пространственное строение одного из выделенных диастереомеров было установлено методом РСА. На рис. 10 приведена геометрия сольвата молекулы **25** (*мезо*-форма, $P_S P_R$) с хлороформом и водой в кристалле. Атом фосфора имеет слабо искаженную тетраэдрическую конфигурацию. Тетраметиленовый фрагмент с двумя атомами фосфора практически плоский. Циклогексильные заместители имеют конформацию *кресла*. В кристалле соединения **25** реализуются многочисленные водородные связи типа $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ между фосфорной молекулой и водой.

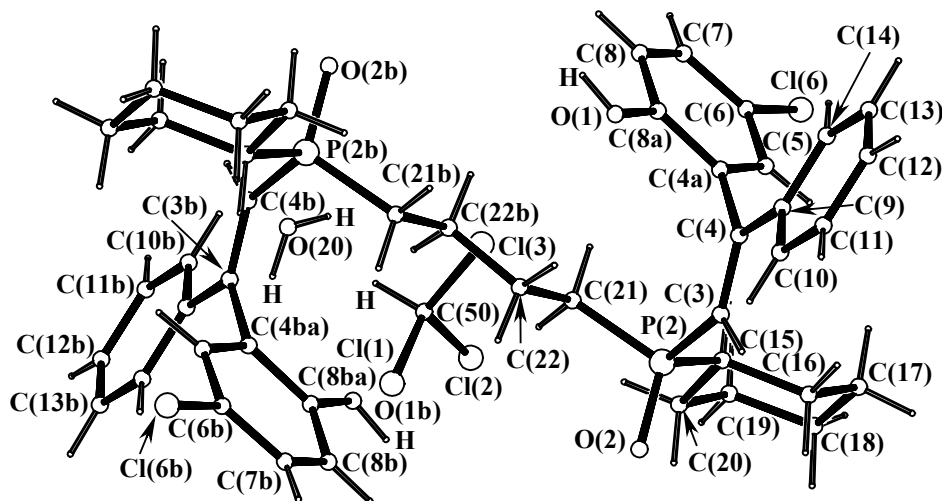


Рис. 10. Геометрия молекулы **25** в кристалле (сольват с H_2O и CHCl_3).

Образование фосфорана **26**, содержащего три связи $\text{P}-\text{C}$ является необычным, и может быть объяснено только процессом разрыва связи $\text{P}-\text{C}$ под действием RMgX . Подобные процессы в литературе не описаны. Возможный путь образования этого соединения включает реакцию исходного фосфиноксида **20** с реагентом Гриньяра **24**, приводящую к возникновению димагнийорганического производного **27** или его циклической формы **28**. В ходе этого процесса должна также образовываться молекула 2-циклогексилтетрагидрофосфол-2-оксида **29**. Это соединение не было выделено, но о

его присутствии говорит сигнал с δ_r 78.2 м.д. в спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ реакционной массы, совпадающий с таковыми близких тетрагидрофосфолоксидов. Далее димагнийорганическое производное **27**, по-видимому, реагирует с исходным фосфинатом **20** с образованием магнийсодержащего фосфиноксида **30**, которому можно приписать сигнал с δ_r 49.9 м.д. (эфир/бензол) в спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$, исчезающий после обработки реакционной массы водой. Именно после обработки водой возникает конечное соединение – фосфоран **26**.

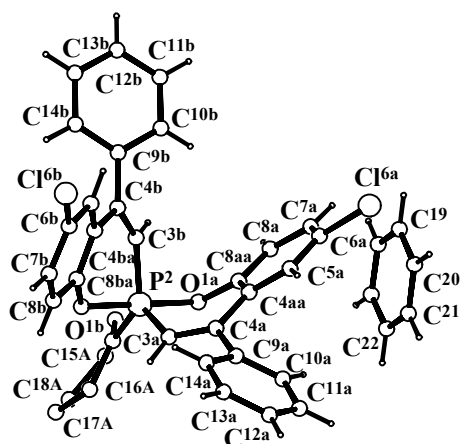
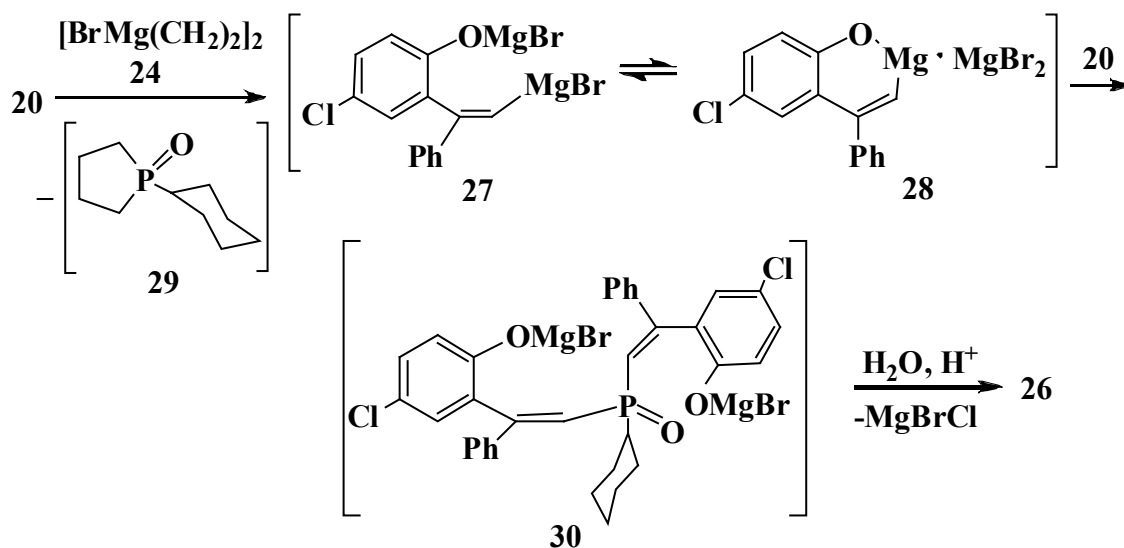


Рис. 11. Геометрия сольвата молекулы **26** с бензолом в кристалле

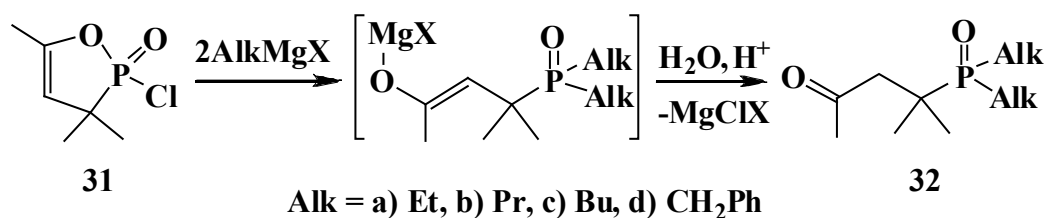
атомы O^1 и C^{8a} отклонены на $-0.985(2)$ и $-0.545(3)$ Å от второй плоскости.

Геометрия молекулы фосфорана **26** была установлена методом РСА. На рис. 11 приведено строение сольвата фосфорана **30** с бензолом в кристалле. Атом фосфора имеет почти правильную тригонально-бипирамидальную конфигурацию. Основание бипирамиды лежит в плоскости $\text{C}^3\text{C}^{3b}\text{C}^{15A}\text{P}^2$, атомы O^1 и O^{1b} занимают апикальные положения (длины связей $\text{P}^2\text{--O}^1$ и $\text{P}^2\text{--O}^{1b}$ равны 1.778(2) Å). Валентные углы $\text{O}^1\text{P}^2\text{C}^3$, $\text{O}^1\text{P}^2\text{C}^{15A}$, $\text{O}^1\text{P}^2\text{C}^{3b}$, $\text{O}^{1b}\text{P}^2\text{C}^{3b}$, $\text{O}^{1b}\text{P}^2\text{C}^{15A}$, $\text{O}^{1b}\text{P}^2\text{C}^3$ лежат в пределах $89.2(1)\text{--}90.03(7)^\circ$; валентный угол $\text{O}^1\text{P}^2\text{O}^{1b}$ равен $179.8(1)^\circ$. Конформация оксафосфорининовых циклов – искаженная ванна, содержащая два планарных фрагмента $\text{O}^1\text{C}^{8a}\text{C}^{4a}\text{C}^4$ и $\text{C}^{4a}\text{C}^4\text{C}^3\text{P}^2$ (атомы P^2 и C^3 отклонены на 1.1152(4) и 0.411(3) Å от первой плоскости;

4. Реакции 2,2,5-триметил-2-хлор-1,2-оксафосфолен-2-оксида с магнийорганическими соединениями

Дальнейшее развитие предложенного в работе подхода к синтезу функционально замещенных фосфиноксидов было реализовано нами также и с использованием пятичленного Р-гетероциклического соединения – 2,2,5-триметил-2-хлор-1,2-оксафосфолен-2-оксида **31**. Он достаточно легко реагирует с рядом первичных алкилмаг-

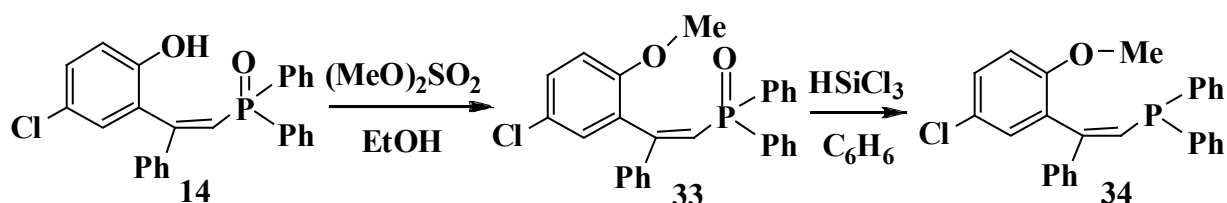
нийгалогенидов с образованием после гидролиза функционально замещенных фосфиноксидов содержащих карбонильную группу в γ -положении – диалкил-1,1-диметил-3-оксобут-1-илфосфиноксидов **32** (δ_p 60-70 м.д.), которые были выделены с высокими выходами ($> 90\%$).



5. Некоторые химические свойства δ -гидроксиалкенилфосфиноксидов

5.1. Алкилирование δ -гидроксиэтинилфосфиноксидов и восстановление в фосфины

С целью синтеза фосфинов путем восстановления фосфиноксидов с использованием силикохлороформа, было проведено алкилирование наиболее доступного 2-(2-гидрокси-5-хлорфенил)-2-фенилэтинилдифенилфосфиноксида **14** диметилсульфатом в среде этанола, которое привело с почти количественным выходом к целевому 2-(2-метокси-5-хлорфенил)-2-фенилэтинилдифенилфосфиноксиду **33**. В масс-спектре присутствует пик молекулярного иона $[M + H]$ с m/z 445. На первых стадиях распада от молекулы отщепляется метоксильная группа, что обуславливает появление в масс-спектре пика с m/z 413. Также реализуется направление распада с отрывом бензольного кольца в четвертом положении с образованием иона с m/z 367 $[M - C_6H_5]$.



При восстановлении фосфиноксида HSiCl₃ был получен первый представитель фосфинов с δ -метоксильным заместителем. Строение молекулы **34** доказано также методом ЯМР ¹³C. В спектре присутствует дублет дублетов C³ с δ_c 128.49 м.д. (¹J_{PC3} 8.0, ¹J_{HC3} 154.6); интересно отметить увеличение геминальной константы для углерода C⁴ (δ_c 151.42 м.д., ²J_{PCC4} 26.8 Гц).

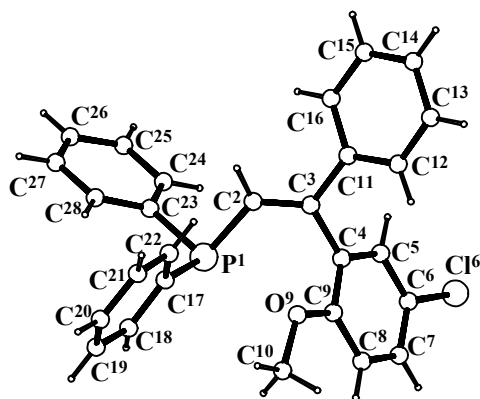
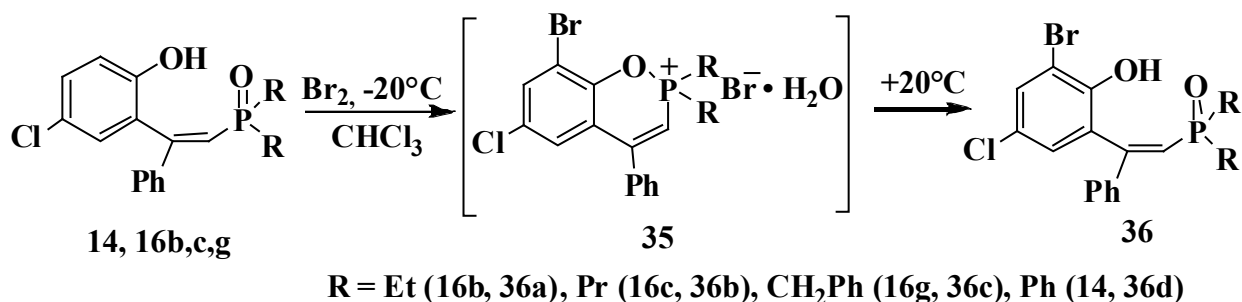


Рис. 12. геометрия молекулы фосфина **34** в кристалле.

Пространственное строение фосфина **34** было установлено методом РСА; на рис. 12 дана геометрия молекулы. Из рисунка видно, что P(III) имеет тригональную конфигурацию с гибридизацией промежуточной между sp^3 и p^3 , о чем свидетельствуют валентные углы при P(III) [$C^2P^1C^{17}$ 103.1(2)°, $P^1C^{17}C^{18}$ 125.6(3)°, $C^2P^1C^{23}$ 97.6(2)°]. Кратная связь $C^2=C^3$ имеет Z-конфигурацию.

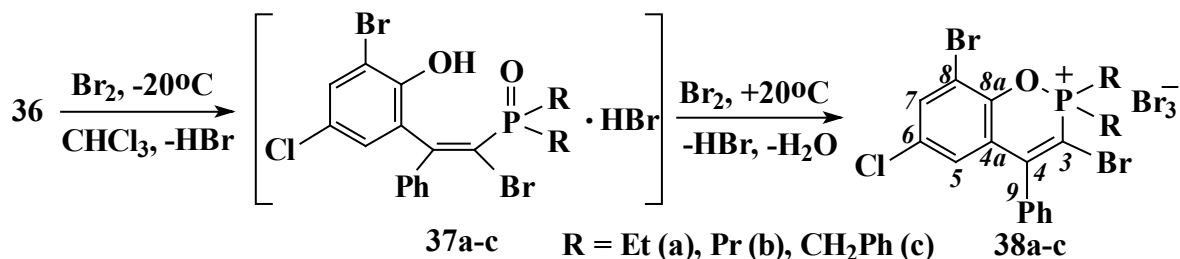
5.2. Бромирование δ -гидроксиалкенилфосфиноксидов

В данной работе впервые во взаимодействие с молекулярным бромом вовлечены δ -гидроксифосфиноксиды **16b,c,g**. При проведении реакции с бромом в мягких условиях (CHCl_3 , -20°C) несмотря на присутствие этенового фрагмента, происходит бромирование гидроксихлорфенильного заместителя. В спектре ЯМР ^{31}P , записанном сразу же после приготовления реакционной массы фосфиноксидов **16b,c** с бромом (CHCl_3 , -20°C) присутствует сигнал с δ_{P} 88-90 м.д., который при повышении температуры исчезает и вместо него появляется сигнал с δ_{P} 59-63 м.д. Несмотря на обесцвечивание брома в реакции практически не выделяется бромоводород.



Соединению с δ_{P} 88-90 м.д. на основании данных ЯМР была приписана структура квазифосфониевой соли **35**. Конечные продукты бромирования (δ_{P} 59-63 м.д.) при соотношении реагентов 1 : 1 были исследованы методами масс-спектрометрии ЭУ, а также ЯМР ^1H , ^{13}C , $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ для всех R при фосфоре. Оказалось, что это бромированный в *орто*-положение к гидроксильной группе фосфиноксид **36**, который образуется из промежуточной циклической соли **35**.

При проведении реакций в избытке брома (при соотношении 1 : 3) происходит бромирование связи $\text{C}=\text{C}$ в α -положение к атому фосфора через промежуточное образование производных **37**, которые затем претерпевают циклизацию с образованием относительно устойчивых квазифосфониевых солей **38**. Этим соединениям в спектре соответствуют сигналы с δ_{P} 87.7 (**38a**), 86.8 (**38b**), 79.9 м.д. (**38c**).



Строение соединений **38b,c** было также подтверждено методом РСА. На рис. 13, 14 приведена геометрия молекул в кристалле. Обе квазифосфониевые соли –циклические с линейным противоионом Br_3^- . Атомы брома находятся при углеродах C^3 и C^8 . Молекула **38c** образует сольват с одной молекулой хлороформа (для упрощения рисунка молекула CHCl_3 не показана). Конформация гетероцикла в обеих молекулах – искаженная несимметричная ванна, содержащая два планарных фрагмента $\text{P}^2\text{C}^3\text{C}^4\text{C}^{4a}$ и $\text{O}^1\text{C}^{8a}\text{C}^{4a}\text{C}^4$. Фенильный заместитель при C^4 развернут на значительный угол, что делает маловероятным его сопряжение с кратной связью $\text{C}^3=\text{C}^4$.

Таким образом, первоначальное бромирование ароматического фрагмента и последующая реакция по кратной связи свидетельствует о большей склонности молекулярного брома к реакциям электрофильного замещения, по сравнению с реакциями электрофильного присоединения по кратной связи. В данном случае это может быть связано со стерическим экранированием связи $C^3=C^4$ объемными заместителями.

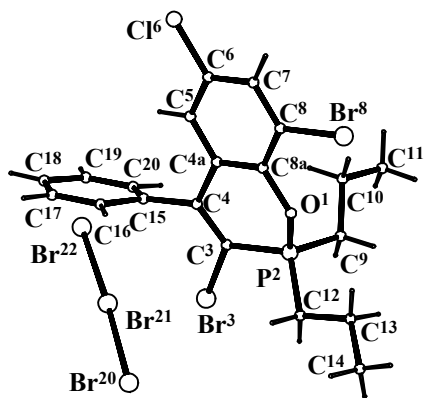


Рис. 13. Геометрия молекулы соли **38b** в кристалле.

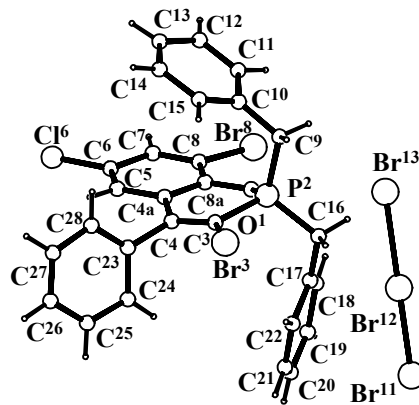


Рис. 14. Геометрия молекулы соли **38c** в кристалле.

5.3. Комплексообразующие свойства δ -гидроксиалкенилфосфиноксидов по отношению к иону гадолиния(III)

Впервые установлено, что полученные фосфиноксиды (**14**, **16a,g**, **18c**) проявляют хорошие экстракционные свойства за счет комплексообразования при жидкостной экстракции иона Gd(III) в системе вода – хлороформ. Они образуют с ионом гадолиния комплексы в мольном соотношении Gd(III) : лиганд = 1 : 3, которые растворимы в хлороформе в области концентраций лиганда от $6.5 \cdot 10^{-4}$ до $9.2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. При концентрациях лиганда (фосфиноксида) выше $9.2 \cdot 10^{-3}$ моль/л в двухфазной системе в условиях экстракции наблюдается выпадение осадка, что облегчает выделение комплексов из раствора. Данные о степени экстракции Gd(Pic)₃ из воды в хлороформ в зависимости от концентрации фосфиноксидов (**14**, **16a,g**, **18c**) в качестве экстрагентов представлены в таблице.

Таблица. Величины степеней экстракции Gd(Pic)₃ из воды в хлороформ в зависимости от концентрации экстрагента*.

Концентрация экстрагента	E, %			
	14	16a	16g	18c
0	5	5.0	5.0	5.0
$6.5 \cdot 10^{-4}$	10	10.5		9.1
$9 \cdot 10^{-4}$	11	12.4	8.5	11.7
$2.7 \cdot 10^{-3}$	17	21.2	14.1	30.3
$4.6 \cdot 10^{-3}$	21	30.5	20.5	47.3
$6.4 \cdot 10^{-3}$	24	38.5	26.5	58.1
$9.2 \cdot 10^{-3}$	30	47.8	40.0	68.1

*) Данные по экстракции получены в ИОФХ КазНЦ РАН д.х.н. А.Р.Муштафиной и к.х.н. Ю.Г.Елистратовой.

Основные результаты и выводы

1. Впервые разработана общая стратегия получения функционально замещенных фосфиноксидов – δ -гидроксиалкенилдиалкил(арил)фосфиноксидов и γ -оксоалкилдиалкилфосфиноксидов, заключающаяся в использовании шести- и пятичленных P-гетероциклов со связью P–C в реакциях с магниорганическими соединениями. Эта стратегия реализована на примере – 4-арил-2,6-дихлорбензо[e]-1,2-оксафосфоринин-2-оксидов и 2-хлор-1,2-оксафосфол-4-ен-2-оксидов и защищена патентом РФ. Установлено, что ход реакции не зависит от наличия заместителей в хлорфениленовом фрагменте 4-арилбензо[e]-1,2-оксафосфоринин-2-оксида, а также от природы арильного радикала в четвертом положении гетероцикла.

2. Впервые установлено, что синтетический результат реакции 4-арил-2,6-дихлорбензо[e]-1,2-оксафосфоринин-2-оксидов с магниорганическими реагентами определяется природой заместителя в RMgX ; при использовании реагентов Гриньяра с вторичной или третичной алкильной группой (циклогексимагнийбромида и *трет*-бутилмагнийхлорида) реагирует только связь P–Cl и образуются фосфинаты циклической природы – 4-фенил-6-хлор-2-циклогексил- и 2-*трет*-бутил-4-фенил-6-хлорбензо[e]-1,2-оксафосфоринин-2-оксиды, содержащие хиральный атом фосфора. При этом даже значительный избыток реагента Гриньяра не меняет ход реакции.

3. Установлено, что циклогексильный радикал у атома фосфора бензофосфоринина не препятствует реакции с магниорганическими реагентами, полученными из первичных алкил- и незамещенных арилмагнийгалогенидов. Это позволило разработать подход к синтезу δ -гидроксиалкенилалкил(арил)циклогексилфосфиноксидов с хиральным атомом фосфора при использовании доступного 4-фенил-6-хлор-2-циклогексилбензо[e]-1,2-оксафосфоринин-2-оксида.

4. Впервые обнаружена необычная реакция 4-фенил-6-хлор-2-циклогексилбензо[e]-1,2-оксафосфоринин-2-оксида с тетраметилендимагнийдибромидом, сопровождающаяся разрывом связи P–C и приводящая помимо ожидаемого продукта реакции – 1,10-ди(2-гидрокси-5-хлорфенил)-3,8-ди(циклогексил)-1,10-дифенил-3,8-дифосфадекан-1,9-диен-3,8-диона, также к образованию производного спирофосфорана – 2,3,8,9-ди(4-хлорбензо)-6,9-дифенил-6-циклогексил-1,7-диокса-6-фосфаспиро[5.5]декан-1,9-диена.

5. Впервые исследовано бромирование δ -гидроксиалкенилдиалкил(арил)фосфиноксидов и установлено, что оно происходит последовательно с введением атома брома в *орто*-положение к гидроксильной группе фенильного заместителя и затем в алкенильный фрагмент в α -положение к атому фосфора. При этом в избытке брома образуются циклические квазифосфониевые соли.

6. Впервые установлено, что последовательность реакций алкилирования 2-(2-гидрокси-5-хлорфенил)-2-фенилэтилдифенилфосфиноксида диметилсульфатом по гидроксильной группе и восстановления возникающего производного силикохлороформом приводит к образованию с высоким выходом первого представителя функционально замещенных этилфосфинов хелатирующего типа – δ -метоксизамещенного 2-(2-метокси-5-хлорфенил)-2-фенилэтилдифенилфосфина.

7. Реакцией нафт-1-илацетилена и 2-метилфенилацетилена с 2,2,2-трихлорбензо-1,3,2-диоксафосфолом впервые получены изомерные 4-арил-2,6-дихлорбензо[e]-1,2-

оксафосфоринин-2-оксиды, диастереомерия которых обусловлена хиральным атомом фосфора и заторможенным вращением (атропоизомерией) относительно связи C⁴-замещенный арил.

8. При исследовании хлорирования 4-арил-2-гидрокси-6-хлорбензо[*e*]-1,2-оксафосфоринин-2-оксидов в 4-арил-2,6-дихлорбензо[*e*]-1,2-оксафосфоринин-2-оксиды под действием пентахлорида фосфора на примере 2-гидрокси-4-фенил-6-хлорбензо[*e*]-1,2-оксафосфоринин-2-оксида показано, что в избытке пентахлорида фосфора образуется циклическое производное квазифосфониевого типа – гексахлорфосфат 4-фенил-2,2,6-трихлорбензо[*e*]-1,2-оксафосфоринин-2-ония.

Основное содержание работы изложено в следующих работах:

Статьи:

1. Татаринов Д.А. *Реакция 4-арил-2,6-дихлор-бензо[*e*]-1,2-оксафосфоринин-2-оксидов с магниорганическими соединениями – удобный подход к синтезу диалкил(арил)-цис-2-(2-гидроксиарил)-2-арилэтенилфосфиноксидов* / Д.А.Татаринов, В.Ф.Миронов, Е.Н.Вараксина, А.И.Коновалов // Ж. общ. химии. - 2008. - Т. 78, Вып. 6. - С. 1049-1050.
2. Миронов В.Ф. *Реакция пентахлорида фосфора с 4-фенил-2,6-дихлорбензо[*e*]-1,2-оксафосфоринин-2-оксидом. Получение и пространственная структура гексахлорфосфата 4-фенил-2,2,6-трихлорбензо[*e*]-1,2-оксафосфоринин-2-ония* / В.Ф.Миронов, Е.Н.Вараксина, Д.А.Татаринов, А.А.Штырлина, А.Б.Добрынин, И.А.Литвинов // Ж. общ. химии. - 2008. - Т. 78, Вып. 2. - С. 210-215.
3. Tatarinov D.A. *Unusual reaction of 8-chloro-2-cyclohexyl-4-phenylbenzo[*e*]-1,2-oxaphosphinine-2-oxide with tetramethylenebis(magnesium bromide)* / D.A.Tatarinov, V.F.Mironov, E.N.Varaksina, D.B.Krivolapov, I.A.Litvinov, R.Z.Musin, B.I. Buzykin, A.I. Konovalov // Mendeleev Commun. - 2008. - Vol. 18, N 3. - P. 147-149.
4. Varaksina E. N. *Synthesis and Chemical Properties of Benzo[*e*]-1,2-Oxaphosphorinine Derivatives – Analogues of Coumarins* / E.N.Varaksina, D.A.Tatarinov, K.Yu.Cherkin, A.V.Nemtarev, V.F.Mironov, A.I.Konovalov // Phosphorus. Sulfur. Silicon and Relat. Elem. - 2008 - Vol. 183, N 2-3. - P. 566-570.

Патент РФ:

5. Миронов В.Ф. *Диалкил(арил)-цис-2-(2-гидроксиарил)-2-алкил(арил)этенилфосфиноксиды и способ их получения* / В.Ф.Миронов, Д.А.Татаринов, Е.Н.Вараксина, Т.А.Баронова, И.Я.Загидуллина, А.Р.Мустафина, А.И. Коновалов // Патент РФ № 2329271 (2008). Бюлл. Изобр. № 20 (2008).

Тезисы докладов:

6. Татаринов Д.А. *Региохимия реакций хлорирования и бромирования производных 4-арилбензо[*e*]-1,2-оксафосфорининов* / Д.А.Татаринов, Е.Н.Вараксина, В.Ф.Миронов, Р.З.Мусин // VI Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра КГУ «Материалы и технологии XXI века»: - Тез. докл. - Казань. Изд-во КГУ. - 2006. - С. 109.
7. Татаринов Д.А. *Взаимодействие 2,6-дихлор-2-оксо-4-фенилбензо[*e*]-1,2-оксафосфоринина с реагентами Гриньяра* / Д.А.Татаринов, Е.Н.Вараксина, В.Ф.Миронов, Р.З.Мусин // VI Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра КГУ «Материалы и технологии XXI века»: - Тез.

- докл. - Казань. - 2006. - С. 110.
8. Татаринов Д.А. *Бромирование функционально замещенных этинилфосфиноксидов* / Д.А.Татаринов, Е.Н.Вараксина, В.Ф.Миронов, Р.З.Мусин // VI Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра КГУ «Материалы и технологии XXI века». - Казань. - 2006. - С. 111.
 9. Татаринов Д.А. *Синтез циклических оксифосфониевых соединений в реакции δ -гидроксизамещенных фосфиноксидов с бромом* / Д.А.Татаринов, Е.Н.Вараксина, В.Ф.Миронов, Р.З.Мусин, А.И.Коновалов // IX школа-конференция по органической химии : - Тез. докл. - Москва. - 2006. - С. 353.
 10. Татаринов, Д.А. *Новый подход к синтезу δ -гидроксиалкенилфосфиноксидов хелатного типа и их комплексообразующие свойства* / Д.А.Татаринов, Е.Н.Вараксина, В.Ф.Миронов, Р.З.Мусин, А.И.Коновалов // VII Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра КГУ «Материалы и технологии XXI века». - Тез. докл. - Казань. - 2007. - С. 123.
 11. Varaksina E.N. *Synthesis and chemical properties of benzo[e]-1,2-oxaphosphorinine derivatives – P-analogues of coumarins* / E.N.Varaksina, D.A.Tatarinov, K.Yu.Cherkin, A.V.Nemtarev, V.F.Mironov, A.I.Konovalev // 17 Internat. Confer. on Phosphorus Chemistry (ICPC17). - April 15-19. - 2007. - Xiamen. - China. - Abstracts. - O10.
 12. Татаринов Д.А. *Фосфиноксиды с гидроксильной группой в дельта-положении. Синтез и химические свойства* / Д.А.Татаринов, Е.Н.Вараксина, В.Ф.Миронов, Р.З.Мусин, А.И.Коновалов // X школа-конференция по органической химии. - Тез. докл. - Уфа. - 2007. - С. 61.
 13. Вараксина Е.Н. *Реакции фосфорилированных катехолов с ацетиленами – удобный подход к бензо[e]-1,2-оксафосфорининам – P-аналогам природных гетероциклов* / Е.Н.Вараксина, А.В.Немтарев, Д.А.Татаринов, К.Ю.Черкин, В.Ф.Миронов, А.И.Коновалов // XV Международная конференция по химии соединений фосфора. - Санкт-Петербург. - 2008. - С. 267.