

*На правах рукописи*



ТВЕРДОМЕД СЕРГЕЙ НИКОЛАЕВИЧ

## **СИНТЕЗ И СВОЙСТВА *o*-ДИФОСФОАРЕНОВ**

02.00.03 – Органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ  
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК**

Санкт-Петербург  
2004 г.

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете).

Научный руководитель:

Доктор химических наук,  
профессор

Ионин  
Борис Иосифович

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук,  
профессор

Скворцов  
Николай Константинович

Кандидат химических наук,  
ст. научный сотрудник

Дейко  
Любовь Ивановна

Ведущая организация: ФГУП Российский научный центр «Прикладная химия» Санкт-Петербург.

Защита состоится ~~14~~<sup>15</sup> ~~декабря~~ 2005 г. в <sup>15</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.230.02 при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете).

Отзывы на автореферат в одном экземпляре, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр. д.26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке института.

Автореферат разослан ~~15~~<sup>15</sup> ~~декабря~~ 2005 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета,  
канд. хим. наук, доцент



Н.Б. Соколова

2005-4  
48574

3 969895

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы.

В свете существенных изменений в органическом синтезе, которые произошли с открытием комплексных катализаторов, сделавших доступными самые невероятные направления протекания реакций, в последние годы уделяется значительное внимание синтезу ароматических соединений трехкоординированного фосфора. Последние могут служить удобными исходными соединениями для получения разнообразных функционально замещенных фосфорорганических лигандов, в том числе полидентантных.

К числу таких реакционноспособных соединений с широкими синтетическими возможностями относятся первичные орто-бензолдифосфины и орто-хлорбензолфосфины, которые представляют также интерес и в изучении общих теоретических вопросов органической химии. Их способность давать кластерные комплексы с различными металлами сделали возможным получение на их основе стереорегулярных катализаторов.

С практической точки зрения первичные орто-бензолдифосфины и орто-хлорбензолфосфины интересны как интермедиаты в синтезе различных циклических и ациклических вторичных и особенно третичных фосфинов – перспективных лигандов для металлокомплексного катализа. Введение к атому фосфора алкильных, арильных или смешанных заместителей позволяет направленно изменять координационную способность этих лигандов. При наличии у заместителя другого координационного центра или хирального атома такие лиганды могут проявлять полидентантность или применяться в стереоселективном катализе.

Анализ литературных данных, опубликованных к настоящему времени, убеждает в отсутствии общего метода синтеза первичных орто-бензолдифосфинов и орто-хлорбензолфосфинов, причем представители данных классов соединений, имеющие заместители в ароматическом кольце, в литературе вообще не описаны. Единственный известный к настоящему времени представитель класса первичных ароматических орто-дифосфинов – 1,2-бензолдифосфин – впервые был синтезирован в 1981 году восстановлением 1,2-бензол(тетраэтил)дифосфоната литийалюминийгидридом в тетрагидрофуране.

В то же время имеющийся литературный материал показывает, что удобным и доступным методом построения шестичленных карбоциклических соединений, имеющих фосфоросодержащие группировки у двойной связи 1,4-циклогексадиенового кольца, может служить реакция Дильса – Альдера замещенных 1,3-бутадиенов с алкилфосфонатами. Этот метод достаточно эффективен при наличии у тройной связи акцепторного заместителя, а также донорных заместителей у сопряженной диеновой системы. В литературе имеются лишь ограниченные сведения, касающиеся использования этой реакции для соединений, содержащих фосфорные группировки у тройной связи, причем были использованы только циклические 1,3-диены: циклогекса-1,3-диен и 2-Н-пиран-2-он, которые сделали доступным незамещенный



орто-бензолдифосфонат, а реакция Дильса – Альдера в силу строения диеновой компоненты сопровождалась ароматизацией с выделением этана и  $\text{CO}_2$ , соответственно. Для галогенацетиленфосфонатов, в литературе отмечен лишь один пример их применения в реакции диенового синтеза с участием ациклических 2,3-диметил-1,3-бутадиена и изопрена с образованием соответствующих диметилвых эфиров 2-бром-1,4-циклогексадиенфосфоновой кислоты, которые в ходе реакции частично дегидробромируются и таким образом ароматизируются в соответствующий арилфосфонат. В то же время, пути и методы направленной ароматизации 1,4-циклогексадиенов, содержащих у двойной связи фосфонатные группы и позволяющие сохранить в бензольном кольце такой ценный с синтетической точки зрения заместитель, как нуклеофугный галоген, в литературе практически не освещены.

Таким образом, создание общего метода синтеза таких соединений является актуальным, так как открывает путь к представителям труднодоступного класса первичных ароматических фосфинов и 1,2-дифосфорных соединений, содержащих алкильные заместители в бензольном кольце, потенциальным синтонам для получения перспективных лигандов в металлокомплексном катализе.

Настоящая работа посвящена разработке общей стратегии синтеза замещённых первичных орто-бензолдифосфинов, орто-хлорбензолфосфинов, что и делает её актуальной в рамках получения новых перспективных полидентантных лигандов.

#### **Цель работы.**

Целью настоящей работы являлась разработка методологии синтеза замещённых первичных о-бензолдифосфиновых соединений на основе реакции Дильса-Альдера ацетилендифосфонатов с классическими донорными 1,3-алкадиенами. Основная цель дополнялась задачей исследования условий ароматизации полученных реакцией Дильса-Альдера карбоциклических соединений, подбора методов восстановления синтезированных о-бензолдифосфонатов, а также определения путей направленной функционализации этих соединений, как за счет диалкилфосфонатной группы, путем превращения ее в дихлорфосфонатную, так и окислением ароматических метильных групп до карбоксильных.

В задачу диссертационной работы также вошли вопросы использования разработанной стратегии синтеза орто-бензолдифосфинов для получения первичных орто-хлорбензолфосфинов.

#### **Научная новизна.**

На основе реакции Дильса-Альдера ацетилендифосфонатов и хлорацетиленфосфонатов с классическими донорными 1,3-алкадиенами разработана стратегия синтеза новых первичных орто-бензолдифосфинов и орто-хлорбензолфосфинов. Разработанная методология включает следующие этапы: реакция Дильса-Альдера с получением карбоциклических гексадиен-1,2-дифосфонатов и гексадиен-2-хлорфосфонатов, окисление последних до орто-бензолдифосфонатов и 2-хлорбензолфосфонатов и заключительное восстановление до первичных орто-бензолдифосфинов или 2-хлорбензолфосфи-

нов. Определены границы использования реакции Дильса-Альдера по классической схеме ацетилендифосфонат-акцептор – 1,3-алкадиен-донор.

Впервые окислением карбоциклических 1,4-гексадиен-1,2-дифосфонатов и 1,4-гексадиен-2-хлорфосфонатов получены новые орто-бензолдифосфонаты и 2-хлорбензолфосфонаты. Разработан препаративный метод окисления карбоциклических 1,4-циклогексадиен-1,2-дифосфонатов и 1,4-гексадиен-2-хлорфосфонатов на основе применения в качестве окислителя  $\text{KMnO}_4 / \text{Al}_2\text{O}_3$  в ацетоне.

Окислением ароматических метильных групп орто-бензолдифосфонатов и орто-хлорбензолфосфонатов были впервые получены 4,5-дикарбокси-1,2-бензолдифосфоновые- и 2-хлорбензолфосфоновые кислоты.

Отработаны методы восстановления замещенных орто-бензолдифосфонатов и 2-хлорбензолфосфонатов и впервые осуществлен синтез новых первичных орто-бензолдифосфинов и 2-хлорбензолфосфинов, потенциальных полидентантных лигандов.

Показано, что наиболее активным восстановителем для 1,2-бензолдифосфонатов является  $\text{AlHCl}_2$  *in situ*, в то время, как восстановление 2-хлор-1-бензолфосфонатов лучше осуществлять трихлорсиланом.

Строение всех полученных соединений устанавливалось методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах водорода, углерода и фосфора.

#### **Практическая значимость.**

Разработаны препаративные методы синтеза новых карбоциклических и ароматических соединений на основе взаимодействия ацетилендифосфонатов и хлорацетиленфосфонатов с классическими донорными 1,3-алкадиенами. Полученные соединения могут представлять интерес как синтоны в синтезе лигандов для металлокомплексного катализа.

#### **Апробация работы.**

Материалы диссертации были представлены на Всероссийской конференции «Химия фосфорорганических соединений и перспективы ее развития на пороге XXI века» ( Москва, 1998 ), на 2-ой Международной конференции молодых ученых «Актуальные тенденции в органическом синтезе на пороге новой эры» ( Санкт-Петербург, 1999 ), на IV Международном симпозиуме по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений «Петербургские встречи» (SPM-IV) (Санкт-Петербург, 2002).

#### **Публикации.**

По теме диссертации опубликованы тезисы докладов на трех научных конференциях и две статьи в Журнале Общей Химии.

#### **Объем и структура работы.**

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка используемой литературы. Работа изложена на 195 страницах машинописного текста, содержит 19 таблиц, 31 рисунок. Список цитируемой литературы имеет 107 названий.

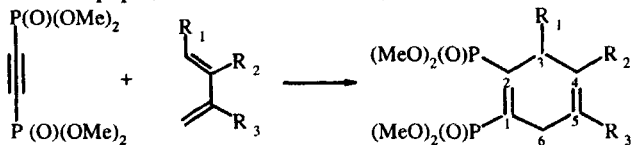
## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Реакция Дильса – Альдера ацетилендифосфонатов и хлорацетиленфосфонатов с 1,3-алкадиенами

#### 1.1. Синтез 1,4-циклогексадиен-1,2-дифосфонатов

Реакция Дильса-Альдера ацетилендифосфонатов с 1,3-алкадиенами протекает по наиболее распространенной схеме «диенофил - акцептор – диен - донор». Ввести в некализируемую реакцию Дильса-Альдера ацетилендифосфонаты, не содержащие акцепторных заместителей, не удастся.

В этой работе в основу синтеза 1,4-циклогексадиен-1,2-дифосфонатов была положена реакция диенового синтеза ацетилендифосфонатов с такими классическими донорными 1,3-алкадиенами, как дивинил, изопрен, пиперилен, 2,3-диметил-1,3-бутадиен. В качестве объекта исследования был выбран метиловый эфир ацетилендифосфоновой кислоты. Этот выбор обусловлен тем, что образующиеся карбоциклические фосфонаты имеют температуру кипения значительно более низкую, чем соответствующие этиловые или изопропиловые эфиры, что облегчает их выделение.



1a - 1г

(1a)  $R_1 = R_2 = R_3 = H$ ; (1б)  $R_1 = Me$ ,  $R_2 = R_3 = H$ ; (1в)  $R_2 = Me$ ,  $R_1 = R_3 = H$ ;  
(1г)  $R_1 = H$ ,  $R_2 = R_3 = Me$

Реакция проходит достаточно легко без катализатора при нагревании смеси ацетилендифосфоната и 1,3-алкадиенов в мольных соотношениях 1:2 при 150–160° в запаянной ампуле в течение примерно 6–8 часов. С несимметричными диенами реакция проходит с высокими выходами (50–78%) и региоспецифично. Повышение температуры до 180–200 °С заметно повышает скорость диенового синтеза, но возрастает и скорость полимеризации 1,3-алкадиенов. Добавление каталитических количеств хлорида меди (I) или 1,4-гидрохинона позволяет заметно уменьшить полимеризацию 1,3-алкадиена.

Влияние заместителей в молекуле 1,3-алкадиена на протекание исследуемой реакции было прослежено при использовании изопрена и дивинила. В случае 2-метил-1,3-бутадиена снижение реакционной способности уже весьма ощутимо. В случае использования в качестве диена дивинила, наблюдается дальнейшее снижение реакционной способности по сравнению с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном и изопреном, которое усугубляется техническими сложностями проведения изучаемой реакции. В случае 1,3-пентадиена реакция с тетраметилацетилендифосфонатом проходит достаточно гладко, хотя по сравнению с изопреном менее эффективно: сказывается роль стерических

факторов заместителя («закрытость») на реакционную способность диена. Для достижения 100 % конверсии исходного алкина требовалось проводить реакцию в более жестких условиях и с большим избытком пиперидена

Ввести в реакцию Дильса-Альдера электронобогатенные 1,3-алкадиены, такие как 1-метокси-, 1-диэтиламино-1,3-бутадиены и фуран, с заметным выходом не удаётся. Несмотря на наличие стабилизирующих добавок происходит в основном полимеризация алкадиена. Не удалось ввести в эту реакцию также диены с объемными заместителями в положении 1,4- или 2,3-, как например 1,4-дифенил-1,3-бутадиен и 2,3-дифенил-1,3-бутадиен. По данным спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$  только в случае 2,3-дифенил-1,3-бутадиена в реакционной смеси зафиксированы следовые (1–2%) количества продукта присоединения. Неудачной оказалась попытка ввести в реакцию Дильса-Альдера с ацетилендифосфонатом 1,3-бутадиены, имеющие галогены в положении 2 или 2,3.

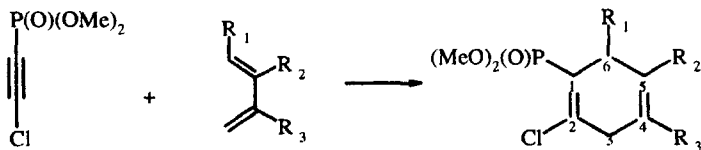
Карбоциклические фосфонаты (1а – 1г) выделяются высоковакуумной перегонкой. Строение их доказано на основании анализа данных спектроскопии ЯМР на ядрах  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ .

Спектры ПМР 1,4-циклогексадиен-1,2-(тетраметил)дифосфонатов (1б – 1в) характеризуются наличием резонансного дублетного сигнала в области  $\delta \sim 1$  м.д, типичного для протонов  $\text{CH}_2$ - группы у углерода  $\text{sp}^3$ -гибридизации; уширенного вследствие конформационных переходов мультиплета  $\sim \delta 2.8 - 2.6$  м.д, соответствующего  $\text{CH}_2$  протонам 1,4-циклогексадиенового кольца. Для соединений 1а-1в характерным является наличие неразрешенного резонансного сигнала олефинового протона в области  $\delta 5.5$  м.д.

В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  1,4-гексадиен-1,2-дифосфонатов (1а - 1г) наблюдается большая разница в химических сдвигах и константах спин-спинового взаимодействия атомов углерода, находящихся в  $\text{sp}^2$ -гибридном состоянии С1, С2, непосредственно связанных с фосфором:  $\delta \sim 138$  м.д. с,  $^1J_{\text{CP}} \sim 190$  Гц и С4, С5:  $\delta \sim 120$  м.д., что вызвано, как электроноакцепторным, так и «экранирующим» эффектом фосфорильной группы.  $\text{sp}^3$ -Гибридизированные углероды С3, С6 и углероды Ме-групп регистрируются, как и ожидалось, в области  $\delta 20 - 30$  м.д.

## 1.2. Синтез 2-хлор-1,4-гексадиенфосфонатов

Аналогично ацетилендифосфонатам в реакцию Дильса-Альдера с классическими 1,3-алкадиенами вступают и менее активные диенофилы – 2-хлор-ацетиленфосфонаты. Однако для проведения реакции требуется более высокая температура  $\sim 180 - 200$  °С. Время проведения реакции 8-12 часов. Синтез лучше осуществлять в запаянных ампулах под аргоном в присутствии ингибитора полимеризации (1,4-гидрохинона).

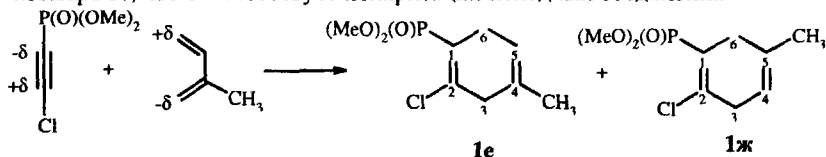


1д - 1ж

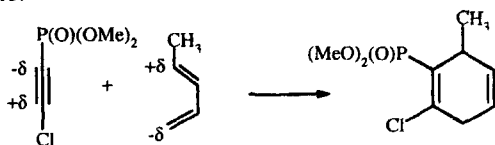
(1д)  $R_1 = H, R_2 = R_3 = Me$ ; (1е)  $R_1 = H, R_2 = H, R_3 = Me$ ; (1ж)  $R_1 = H, R_2 = Me, R_3 = H$ .

Регионаправленность реакции находится в соответствии с известными закономерностями. С симметричными диенами, имеющими донорные заместители, не создающие пространственных затруднений в ходе реакции, т.е. в положениях 2 и 3, как, например 2,3-диметил-1,3-бутадиен, хлорацетиленфосфонат дает продукт циклоприсоединения с хорошим выходом.

С изопреном образуется смесь изомеров – 4- и 5- метилзамещенных 2-хлор-1,4-гексадиенфосфонатов в соотношении 3:1 соответственно. Электронный контроль прослеживается через преимущественное образование изомера 1е, что соответствует поляризации исходных соединений.



Реакция с пипериленом проходит с образованием единственного изомера-2-хлор-6-метил-1,4-циклогексадиенфосфоната, что соответствует электронному контролю:



Структура полученных карбоциклических монофосфонатов четко определяется по спектрам ЯМР в ядрах  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$ .

Спектры ПМР полученных 2-хлор-1,4-циклогексадиен(диметил)фосфонатов (1д - 1ж) характеризуются наличием типичного для протонов  $CH_3$  резонансного сигнала в области  $\delta \sim 1$  м.д; соответствующего метиленовым протонам  $-CH_2-$  1,4-циклогексадиенового кольца уширенного синглета  $\delta \sim 2.5$  м.д., а так же характерными сигналами протонов  $MeO-$  групп  $\delta 3.2$  м.д. с константой расщепления от фосфора  $^3J_{HP}$  12 Гц. Для соединений 1е - 1ж химические сдвиги протонов метильных, метиленовых и метоксильных групп заметно не различаются. Для этих соединений характерным является наличие неразрешенного резонансного сигнала олефинового протона в области  $\delta 4.7 - 5$  м.д.



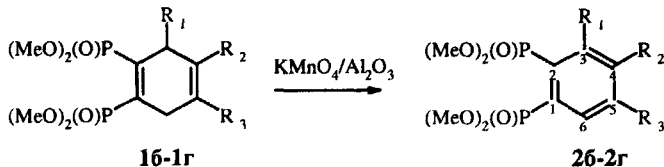
В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  2-хлор-1,4-циклогексадиен(диметил)фосфонатов (**1д - 1ж**) наблюдается большая разница в химических сдвигах и константах спин-спинового взаимодействия атомов углерода, находящихся в  $sp^2$ -гибридном состоянии С1, непосредственно связанных с фосфором,  $\delta \sim 120$  м.д. с  $^{13}\text{C}_{\text{CP}}$  150 -180 Гц и С2, связанных с атомом хлора,  $\delta \sim 140$  м.д. Обращает на себя внимание значительный сильнополюсный сдвиг сигналов углеродов С1 соединений (**1д - 1ж**) по сравнению с аналогичными сигналами для (**1а - 1г**), что видимо объясняется поляризацией связи С1=С2. Положение резонансных сигналов атомов углерода С4,С5 в значительной степени зависит от наличия связи с донорной Ме группой: так при ее наличии они регистрируются в области  $\delta$  125 - 130 м.д., а в случае отсутствия – при  $\delta$  115 - 118 м.д., что вызвано электронодонорным эффектом заместителя.  $sp^3$  – Гибридизированные углероды С3, С6 и углероды Ме групп регистрируются, как и в случае соединений (**1а - 1г**) в области  $\delta \sim 20 - 35$  м.д.

Полученные фосфорилированные карбоциклы (**1д - 1ж**) выделялись вакуумной перегонкой, они представляют собой вязкие прозрачные жидкости. В случае использования в качестве «диеновой компоненты» 2-метил-1,3-бутадиена разделить полученные 2-хлор-4-метил- и 2-хлор-5-метил-1,4-циклогексадиен(диметил)фосфонаты (**1е** и **1ж**) не удалось. Они были выделены и очищены вакуумной перегонкой в виде смеси двух изомеров.

## 2. Ароматизация карбоциклических 1,4-гексадиенфосфонатов

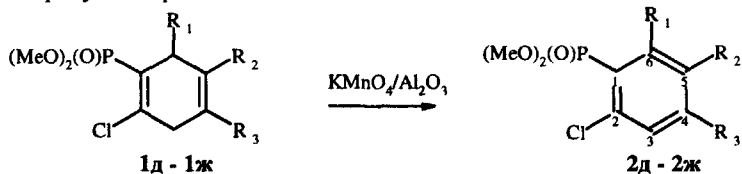
### 2.1 Синтез орто-бензолдифосфонатов и 2-хлорбензолфосфонатов

В процессе исследований было замечено, что карбоциклические дифосфонаты (**1а-1г**) при хранении частично окисляются до соответствующих бензолдифосфонатов. Для полного окисления фосфонатов(**1а-1г**) были опробованы различные окислители, в том числе сера, окись селена, 1,4-бензохинон,  $\text{MnO}_2$ , нитробензол, бензальдегид, Pd/C. Было установлено, что наиболее удобным препаративным методом синтеза бензолдифосфонатов может служить окисление  $\text{KMnO}_4$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в ацетоне. Реакция проходит с хорошим выходом и приводит к образованию замещённых орто-бензолдифосфонатов при добавлении раствора соответствующего карбоциклического циклогексадиендифосфоната в сухом ацетоне к охлажденной до  $0^\circ\text{C}$  суспензии с  $\text{KMnO}_4$ , нанесённом на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , причем сопровождается значительным экзотермическим эффектом.



(**2б**)  $\text{R}_1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$ ; (**2в**)  $\text{R}_2 = \text{Me}$ ,  $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{H}$ ; (**2г**)  $\text{R}_1 = \text{H}$ ,  $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{Me}$

Применение  $\text{KMnO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$  для реакции ароматизации 2-хлор-1,4-циклогексадиенфосфонатов (**1д - 1ж**) показало, что указанный метод может с высокой степенью эффективности применяться и для получения 2-хлорбензолфосфонатов, причем реакция также проходит достаточно легко и выходы продуктов ароматизации высоки.



(**2д**)  $\text{R}_1 = \text{H}$ ,  $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{Me}$ ; (**2е**)  $\text{R}_1 = \text{H}$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$ ,  $\text{R}_3 = \text{Me}$ ; (**2ж**)  $\text{R}_1 = \text{H}$ ,  $\text{R}_2 = \text{Me}$ ,  $\text{R}_3 = \text{H}$ .

Ароматизацию 2-хлор-1,4-циклогексадиенфосфонатов проводили в сухом ацетоне в сходных условиях, однако, как показали проведенные исследования, в целом по сравнению с 1,4-циклогексадиендифосфонатами 2-хлор-1,4-циклогексадиенфосфонаты менее склонны к ароматизации в указанных условиях. Поэтому для достижения 100% конверсии исходных 2-хлор-1,4-циклогексадиенфосфонатов требовалось применение большего (1.8 – 2.5 кратного) мольного избытка  $\text{KMnO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$  и более жестких условий реакции.

Попытки провести реакцию с использованием в качестве окислителя  $\text{KMnO}_4$  без нанесения на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводили к значительному осмолению продуктов, что также осложняло выделение 1,2-бензолдифосфонатов и 2-хлорбензолфосфонатов и приводило к значительному снижению выхода (30 – 40 %).

Синтезированные 1,2-бензолдифосфонаты и 2-хлорбензолфосфонаты были выделены перегонкой в глубоком вакууме (1 мм. рт. ст.) и представляли собой стабильные, вязкие жидкости светло-желтого цвета. Строение бензолдифосфонатов (**2б - 2ж**) доказано спектроскопией ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ .

Спектры ПМР 1,2-бензолдифосфонатов (**2б - 2г**) и 2-хлорбензолфосфонатов (**2д - 2ж**) характеризуются наличием резонансного сигнала в области  $\delta \sim 2$  м.д, типичного для протонов ароматической  $\text{CH}_3$  – группы, характерных сигналов ароматических протонов в области  $\delta 7.0 - 7.5$  м.д., а также типичными для метоксигрупп у четырехкоординированного атома фосфора резонансными дублетными сигналами  $\delta 3.5$  м.д с константой расщепления от фосфора  $^3J_{\text{HP}} 10$  Гц (рис.1). В отличие от соединений (**1е**) и (**1ж**), где химические сдвиги сигналов протонов метильных и метокси групп заметно не различаются, для продуктов их ароматизации (**2е**) и (**2ж**) резонансные сигналы этих групп различимы и могут быть соотнесены с каждым из изомеров в отдельности.

В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  1,2-бензолдифосфонатов (**2б - 2г**) в отличие от 1,4-гексадиен-1,2-дифосфонатов (**1а - 1г**) уже не наблюдается такой большой разницы в химических сдвигах атомов углерода, C1, C2, непосредственно

связанных с фосфором,  $\delta \sim 120 - 125$  м.д. с  $^1J_{CP} \sim 190$  Гц и C4,C5:  $\delta \sim 135$  м.д. и  $^3J_{CP} \sim 11$  Гц (рис. 2).

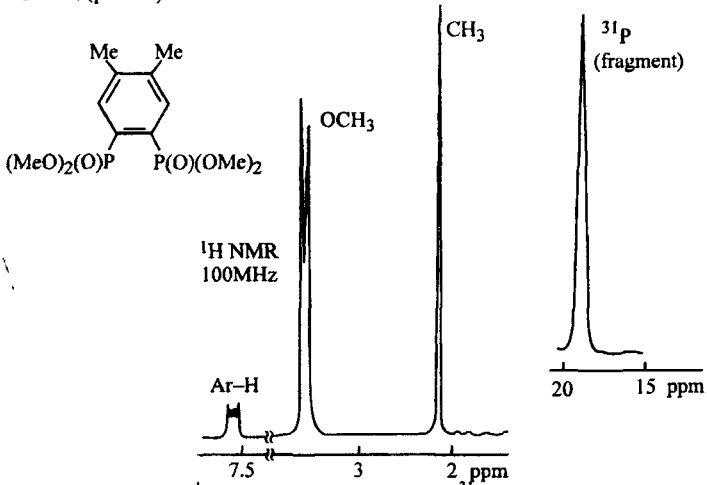


Рис 1. Спектр ЯМР  $^1H$  и фрагмент спектра ЯМР  $^{31}P$  4,5-диметил-1,2-бензол (тетраметил)дифосфоната (2г)

В спектрах ЯМР  $^{13}C$  2-хлор-диметилбензолфосфонатов (2д – 2ж) также наблюдается разница, хотя и не такая большая как в случае 2-хлор-1,4-гексадиен(диметил) фосфонатов (1д – 1ж), в химических сдвигах и константах спин-спинового взаимодействия атомов углерода C1, непосредственно связанных с фосфором:  $\delta 120 - 130$  м.д. с  $^1J_{CP}$  195 Гц и C2, связанных с атомом хлора  $\delta 135$  м.д. с  $^2J_{CP}$  2 - 4 Гц.

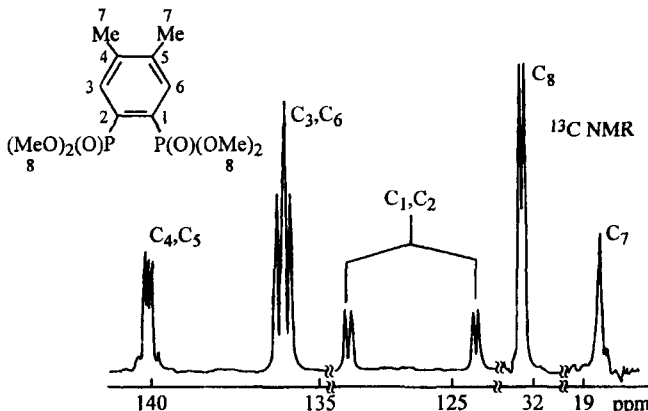


Рис 2 Спектр ЯМР  $^{13}C$  4,5-диметил-1,2-бензол(тетраметил)дифосфоната (2г)

Обращает на себя внимание аномально малая константа спин-спинового взаимодействия  ${}^2J_{\text{CP}} 4 - 9$  м.д., а так же то, что константа  ${}^3J_{\text{CP}} 12 - 15$  м.д. по значению больше чем  ${}^2J_{\text{CP}}$ , что часто наблюдается для ароматических фосфонатов. Углероды Me и метоксигрупп регистрируются, как и ожидалось, в области  $\delta 18 - 20$  м.д. и  $\delta 52$  м.д. ( ${}^2J_{\text{CP}} 4 - 6$  Гц) соответственно.

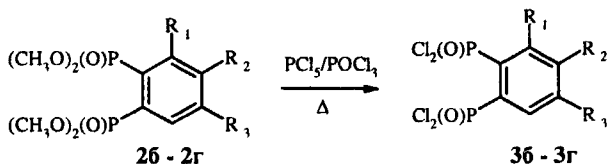
Для проведения ароматизации использовались различные растворители. При этом оказалось, что ароматизация таких реакционноспособных 1,4-циклогексадиенфосфонатов как 4,5-диметил-1,4-циклогексадиендифосфонат (1г) и 2-хлор-4,5-диметил-1,4-циклогексадиенфосфонат (1д), под действием  $\text{KMnO}_4$  в бензоле и 1,4-диоксане в присутствии дициклогексил-18-краун-6 не идет. При проведении этой реакции в системе бензол – вода уже при комнатной температуре наблюдается быстрое осмоление исходного субстрата. Таким образом, выбор в качестве растворителя ацетона является удачным не только вследствие его устойчивости к действию  $\text{KMnO}_4$  и заметной растворимости  $\text{KMnO}_4$  в этом растворителе, но, видимо, и участию ацетона в механизме окислительно – восстановительного процесса, протекающего на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## 2.2. Синтез хлорангидридов 1,2-бензолдифосфоновых- и 2-хлорбензолфосфоновых кислот

Как известно, хлорангидриды фосфоновых кислот бензольного ряда часто являются более удобными синтонами для получения первичных ароматических фосфинов чем соответствующие диалкилфосфонаты, кроме того, наличие подвижных галогенов у атома фосфора позволяет функционализировать и модернизировать фосфорную составляющую молекулы фосфорорганического соединения, а также открывает пути синтеза новых, ранее неизвестных функционально замещенных соединений фосфора.

В связи с этим представлялась целесообразной разработка удобного метода синтеза хлорангидридов замещенных 1,2-бензолдифосфоновых и 2-хлорбензолфосфоновых кислот на основе полученных ранее 1,2-тетраметилбензолдифосфонатов и 2-хлор-диметилбензолфосфонатов (2б - 2ж).

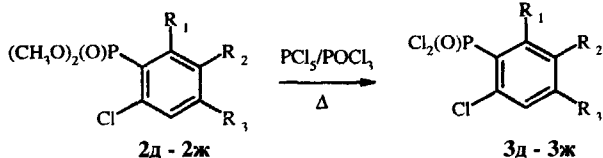
В ходе проведенной работы нами установлено, что 1,2-бензолдифосфонаты (2б - 2г) легко взаимодействуют с пятихлористым фосфором в присутствии хлорокиси фосфора с образованием соответствующих 1,2-бензол(тетрахлор)дифосфонатов(3б - 3г). Реакцию осуществляют путем осторожного прибавления мелкоизмельченного  $\text{PCl}_5$  к охлажденному до температуры  $10 - 15$  °C раствору соответствующего 1,2-бензолдифосфоната в хлорокиси фосфора.



(3б)  $\text{R}_1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$ ; (3в)  $\text{R}_2 = \text{Me}$ ,  $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{H}$ ; (3г)  $\text{R}_1 = \text{H}$ ,  $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{Me}$

Проведенные исследования показали, что для успешного проведения реакции и достижения 100% конверсии исходного 1,2-бензолдифосфоната требуется применение 3.6 моля хлорокиси фосфора и 4.4 моля мелкоизмельченного  $\text{PCl}_5$  на 1 моль исходного субстрата.

2-Хлорбензол(диметил)фосфонаты взаимодействуя с пятихлористым фосфором в присутствии хлорокиси фосфора так же легко образуют соответствующие хлорангидриды 2-хлорбензолфосфоновых кислот.

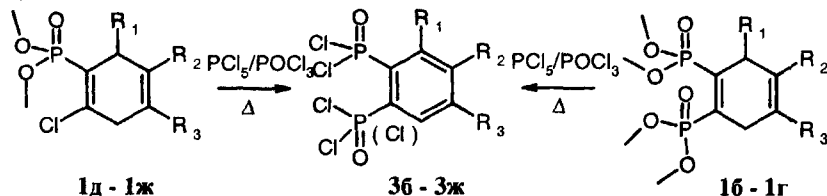


(3д)  $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = R_3 = \text{Me}$ ; (3е)  $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{H}$ ,  $R_3 = \text{Me}$ ; (3ж)  $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{Me}$ ,  $R_3 = \text{H}$ .

Хлорангидриды 2-хлорбензолфосфоновых кислот (3д - 3ж) были получены в аналогичных условиях, прибавлением мелкоизмельченного  $\text{PCl}_5$  к охлажденному до комнатной температуры и интенсивно перемешиваемому раствору соответствующего 2-хлорбензолфосфоната в  $\text{P}(\text{O})\text{Cl}_3$ . Как и в случае 1,2-бензолдифосфонатов оптимальным соотношением реагентов на 1 моль исходного 2-хлорбензолфосфоната было: 2.2 моля  $\text{PCl}_5$  и 1.8 моля  $\text{P}(\text{O})\text{Cl}_3$ .

Синтезированные дихлорангидриды 1,2-бензолдифосфоновых и 2-хлорбензолфосфоновых кислот были выделены перегонкой в глубоком вакууме (0.05 мм. рт. ст.) и представляли собой легкоплавкие кристаллические вещества белого цвета с неприятным запахом, очень гигроскопичные и легко гидролизующиеся влагой воздуха. Для установления строения полученных хлорангидридов 1,2-бензолдифосфоновых и 2-хлорбензолфосфоновых кислот (3б - 3ж) использовались методы ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  спектроскопии.

Описанные выше дихлорангидриды 1,2-бензолдифосфоновых и 2-хлорбензолфосфоновых кислот (3б - 3ж) могут быть получены напрямую при взаимодействии 1,4-циклогексадиен-1,2-дифосфонатов (1а - 1г) и 2-хлор-1,4-гексадиенфосфонатов (1д - 1ж) с пятихлористым фосфором в присутствии  $\text{P}(\text{O})\text{Cl}_3$ .



(3б)  $R_1 = \text{Me}$ ,  $R_2 = R_3 = \text{H}$ ; (3в)  $R_2 = \text{Me}$ ,  $R_1 = R_3 = \text{H}$ ; (3г)  $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = R_3 = \text{Me}$ ; (3д)  $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = R_3 = \text{Me}$ ; (3е)  $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{H}$ ,  $R_3 = \text{Me}$ ; (3ж)  $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{Me}$ ,  $R_3 = \text{H}$ .

Реакция сопровождается сильным осмолением и выходы продуктов довольно низки (30 – 40 %). В целом этот путь оказался менее удобным, так как продукты реакции оказались в значительной степени загрязнены смесью изомерных хлорангидридов 1,3- и 1,4-циклогексадиенфосфоновых кислот, освободиться от которых или даже заметно снизить их содержание не удалось даже после многократных перегонки в глубоком вакууме.

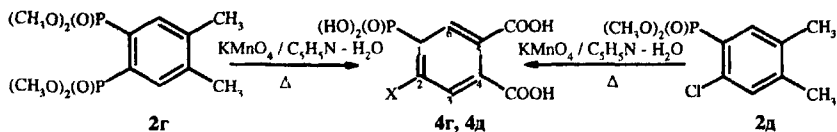
При анализе спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  хлорангидридов 1,2-бензолдифосфоновых (3б - 3г) и 2-хлорбензолфосфоновых (3д - 3ж) кислот обращает на себя внимание более или менее заметный сдвиг всех резонансных сигналов протонов, по сравнению с аналогичными сигналами 1,2-бензолдифосфонатов (2б - 2г) и 2-хлорбензолфосфонатов (2д - 2ж), в слабое поле. Так протоны ароматических  $\text{CH}_3$  резонируют в области  $\delta$  2.4 – 2.5 м.д., ароматические протоны в характерной области  $\delta$  7.6 – 8.2 м.д. При этом значения констант расщепления от фосфора  $^3J_{\text{HP}} \sim 14.0 - 18.0$  Гц и от соседнего протона  $^3J_{\text{HH}}$  7.8 Гц примерно соответствуют аналогичным константам соединений (2б - 2ж). Резонансные сигналы атомов фосфора так же сдвинуты в слабое поле  $\delta_{\text{P}} \sim +29 - +31$  м.д. по сравнению с фосфонатами (2б - 2ж), причем для некоторых так же наблюдается АВ система с константой  $^3J_{\text{PP}}$  12.0 – 16.0 Гц.

В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  дихлорангидридов 1,2-бензолдифосфоновых кислот (3б - 3г) по сравнению с аналогичными 1,2-бензолдифосфонатами (2б - 2г) также наблюдается сдвиг сигналов всех атомов углерода в слабое поле, при этом углероды С1 и С2, непосредственно связанные с дихлорфосфорильной группой проявляются в более сильном поле  $\delta_{\text{C}} \sim 132.0 - 135.0$  м.д. В то время как атомы углерода С4, С5 или С6 связанные с донорной Ме-группой, напротив проявляются в более слабом поле  $\delta_{\text{C}} 144.0 - 146.0$  м.д. Значения констант расщепления от фосфора  $^1J_{\text{CP}}$  160 – 180 Гц хотя и меньше чем у (2б - 2г), но в целом укладываются в общие закономерности. Обращает внимание отсутствие  $^3J_{\text{CP}}$  для углеродов С3, С6 и  $^4J_{\text{CP}}$  для углеродов С4, С5, наблюдаемые в случае соединений (2б - 2г).

В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  дихлорангидридов 2-хлор-бензолфосфоновых кислот (3д - 3ж) наблюдается еще большая разница чем в случае 2-хлордиметилбензолфосфонатов (2д - 2ж), в химических сдвигах атомов углерода С1, непосредственно связанных с фосфором,  $\delta \sim 127$  м.д. и С2, связанных с атомом хлора  $\delta \sim 132$  м.д. Константа спин-спинового взаимодействия  $^2J_{\text{CP}}$  аномально мала  $^2J_{\text{CP}} \sim 3 - 6$  Гц по сравнению с константой  $^3J_{\text{CP}} \sim 13 - 16$  Гц или вообще отсутствует, отсутствует так же константа  $^4J_{\text{CP}}$  для атомов углерода С4. Углероды Ме групп регистрируются, как и ожидалось, в области  $\delta \sim 18 - 20$  м.д.

### 2.3. Синтез 4,5-дикарбокси-1,2-бензолдифосфоновых и 2-хлорбензолфосфоновых кислот

Метильные группы 4,5-диметил-1,2-бензол(тетраметил)дифосфоната (2г) и 2-хлор-4,5-диметилбензол(диметил)фосфоната (2д) были окислены  $\text{KMnO}_4$  до карбоксильных:



(4g) X = P(O)(OH)<sub>2</sub>; (4d) X = Cl.

Реакция проходит в жестких условиях, поэтому попытка проведения ароматизации карбоциклических 1,4-циклогексадиен фосфонатов (1г, 1д) и дальнейшего окисления ароматических метильных групп без выделения бензолфосфонатов (2г, 2д) привела к количественной полимеризации и осмолению исходных карбоциклических соединений.

Окисление проходит с высоким выходом в кипящем водном пиридине, при этом происходит количественный гидролиз фосфонатных групп. Реакция требует применения значительного избытка  $\text{KMnO}_4$ , так как образующийся метанол окисляется  $\text{KMnO}_4$  до муравьиной кислоты. Полученные дикарбоксибензолфосфонаты (4г, 4д) – высокоплавкие кристаллические вещества белого цвета, очень хорошо растворимые в воде и метиловом спирте. Строение полученных дикарбокси-1,2-бензолди- и 2-хлорбензолфосфоновых кислот доказывается анализом спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ .

Спектры ПМР 4,5-дикарбокси-1,2-бензолди- и 2-хлорбензол-фосфоновых кислот (4д, 4г) характеризуются наличием уширенного резонансного сигнала ароматических протонов бензольного кольца в области  $\delta \sim 7.7 - 8.6$  м.д., несколько сдвинутым в слабое поле по сравнению с аналогичными сигналами соответствующих хлорангидридов 4,5-диметил-1,2-бензолдифосфоновых и 2-хлор-бензолфосфоновых кислот (3г, 3д) и 4,5-диметил-1,2-бензолдифосфонатов и 2-хлорбензолфосфонатов (2г, 2д), что очевидно связано с переходом от соединений с донорными Me- группами к соединениям с акцепторными COOH- группами. С этим, видимо, связана и некоторая способность, особенно в случае соединения (4г), протонов бензольного кольца вступать в изотопный обмен. При этом порядок значений констант расщепления от фосфора  $^3J_{\text{HP}}$  14.0 – 15.0 Гц соответствуют аналогичным константам для фосфонатов и хлорангидридов фосфоновых кислот (2г, 2д, 3г, 3д). Подвижные -ОН протоны карбоксильных и фосфонатных групп обмениваются друг с другом и протонами молекул воды и резонируют интенсивным, уширенным синглетом в области  $\delta_{\text{H}}$  4.6 – 4.8 м.д. В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  регистрируются резонансные сигналы атомов фосфора, сдвинутые по сравнению с сигналами ароматических соединений (2г, 2д, 3г, 3д) в сильное поле  $\delta_{\text{P}} \sim +6$  м.д.

В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  4,5-дикарбокси-1,2-бензолди- и 2-хлорбензол фосфоновой кислоты также наблюдается сдвиг сигналов всех атомов углерода в слабое поле по сравнению с аналогичными хлорангидридами 4,5-диметил-1,2-бензолдифосфоновых и 2-хлор-бензолфосфоновых кислот (3г, 3д), а также 4,5-диметил-1,2-бензолдифосфоната и 2-хлорбензол(диметил)-фосфоната (2г, 2д), при этом углероды C4 и C5, непосредственно связанные с

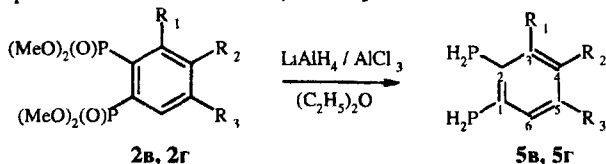
карбокисльными группами, и C1, C2, связанные с фосфонатными группами, проявляются в слабом поле  $\delta_C$  137.0 – 141.0 м.д. Незамещенные атомы углерода C3, C6 напротив проявляются в более сильном поле  $\delta_C$  131.0 – 135.0 м.д. Значения констант расщепления от фосфора  $^1J_{CP} \sim 170 - 180$  Гц в целом укладываются в общие закономерности. Как и в случае соединений (3г, 3д) отсутствует константа  $^3J_{CP}$  для углеродов C3, C6 и  $^4J_{CP}$  для углеродов C4, C5, наблюдаемые в случае соединений (2г, 2д). В спектре ЯМР  $^{13}C$  4,5-дикарбокси-2-хлорбензолфосфоновой кислоты (4д) обращает на себя внимание обратная закономерность в химических сдвигах атомов углерода C1, непосредственно связанного с фосфором,  $\delta_C$  137.4 м.д. и C2, связанных с атомом хлора  $\delta_C$  129.9 м.д., в отличие от соединений (2д) и (3д), где атом углерода C2, напротив, регистрируется в более слабом поле. Как и в случае хлорангидридов (3г, 3д) константа спин-спинового взаимодействия  $^2J_{CP}$  9 – 12 Гц меньше или равна по значению константе  $^3J_{CP}$  5 – 11 Гц, так же отсутствует константа  $^4J_{CP}$  для атомов углерода C4. Атомы углерода карбокисльных групп C7, как и ожидалось, регистрируются в самом слабом поле в области  $\delta_C$  171.0 – 174.0 м.д.

### 3. Восстановление 1,2-бензолдифосфонатов и 2-хлорбензолфосфонатов

Реакция восстановления диалкилфосфонатных групп до первичных фосфиновых известна в органической химии достаточно давно и хорошо изучена. Однако ее применение по отношению к тетраалкилбензолдифосфонатам и особенно к 1,2-бензол(тетраалкил)дифосфонатам представлено единичными примерами, причем, как ранее указывалось, объектом этих исследований был единственный известный в литературе представитель класса первичных ароматических орто-дифосфинов – 1,2-бензолдифосфин.

Для восстановления бензолфосфонатов (2г, 2в, 2д) были опробованы восстанавливающие реагенты  $LiAlH_4$ ,  $LiBH_4$ , полихлорсиланы. Однако все эти реагенты оказались неудобными для препаративного использования.

С хорошим выходом первичные 1,2-бензолдифосфины (5в, 5г) были получены при использовании  $LiAlH_4 + AlCl_3$ :



(5в)  $R_2 = \text{Me}$ ,  $R_1 = R_3 = \text{H}$ ; (5г)  $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = R_3 = \text{Me}$

Для достижения 100% конверсии исходного 1,2-бензолдифосфоната оптимальным оказался 5-кратный мольный избыток литий алюминий гидрида и 2-кратный безводного хлористого алюминия. Это свидетельствует, что восстановление диметилфосфонатных групп осуществляется комбинацией образующихся *in situ* и существующих в равновесии реагентов – дихлоралана, хлоралана, гидрида алюминия ( $AlHCl_2$ ,  $AlH_2Cl$ ,  $AlH_3$ ) в сочетании с остающимся в растворе  $LiAlH_4$ .



Особую трудность представляет выделение фосфинов **5в**, **5г**. Так, было установлено, что единственным, препаративно значимым способом разложения избытка  $\text{LiAlH}_4$  и комплекса фосфина с образующимися алюминатами, является дистиллированная вода в эквимольном количестве. Применение избытка воды или соляной кислоты любой концентрации либо резко снижает выход, либо вообще не приводит к выделению ожидаемого продукта. Полученные о-дифосфины (**5в**, **5г**) представляют собой прозрачные подвижные высококипящие жидкости, в некоторых случаях кристаллизующиеся, с характерным запахом. Строение их доказано спектроскопией ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ .

В протонном спектре сигналы фосфиновых протонов проявляются в сильном поле обычным дублетным сигналом в области  $\delta_{\text{H}}$  4.0 м.д., расщепленным вследствие взаимодействия ядер  $^1\text{H}$  с ближайшим ядром фосфора, с соответствующими константами  $^1J_{\text{HP}}$  207.5 Гц,  $^4J_{\text{HP}}$  22.8 Гц. Сигнал похожий по форме на АВ-мультиплет возникает, очевидно, из-за комбинационных переходов в спиновой системе при равенстве химических сдвигов двух магнитнонеэквивалентных ядер  $^{31}\text{P}$  (рис.3). Ароматические протоны регистрируются в виде дублет - дублетного сигнала с химическим сдвигом  $\delta_{\text{H}}$  7.34 м.д., с константами спин-спинового взаимодействия от атома фосфора  $^3J_{\text{HP}} = ^4J_{\text{HP}} = 4.8$  Гц.

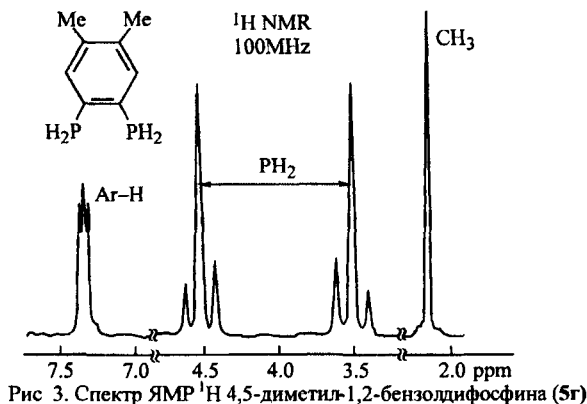


Рис 3. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  4,5-диметил-1,2-бензолдифосфина (**5г**)

В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  резонансные сигналы атомов фосфора смещены в очень сильное поле  $\delta_{\text{P}}$  -122 ; -129 м.д., причем из-за наличия в молекулах фосфинов (**5в** - **5д**) связей P-H, резонансные сигналы атомов фосфора расщепляются от соседних протонов с константой  $^1J_{\text{PH}}$  204 – 207 Гц, а в случае 1,2-дифосфинов (**5в**, **5г**), и от орто-протонов бензольного кольца с константой  $^3J_{\text{PH}}$  5.0 – 7.0 Гц (рис. 4). Для несимметричного 1,2-дифосфина (**5в**), как и для исходных дифосфоната (**2в**) и хлорангидрида (**3в**), в котором в силу химического строения молекулы атомы фосфора неэквивалентны, наблюдается обычная ожидаемая АВ-система ядер  $^{31}\text{P}$  с константой  $^2J_{\text{PP}}$  38.9 Гц.

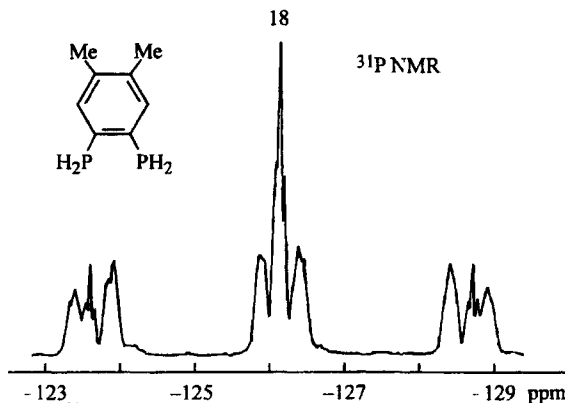
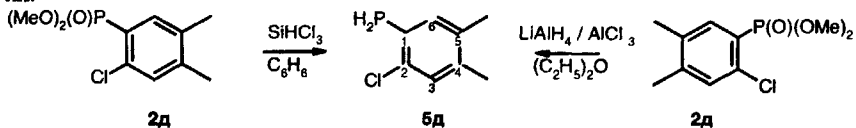


Рис. 4. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  без развязки от протонов 4,5-диметил-1,2-бензолдифосфина (5г).

Применение восстанавливающей системы на основе комбинации реагентов  $\text{LiAlH}_4 - \text{AlCl}_3$  для восстановления 2-хлор-4,5-диметилбензол(диметил)фосфоната (2д) показало, что указанный метод может эффективно применяться и для получения первичных 2-хлорбензолфосфинов, причем реакция также проходит достаточно легко и выходы продуктов восстановления высоки.



При использовании трихлорсилана в качестве реагента для восстановления диметилфосфонатной группы 2-хлорбензолфосфоната (2д) выяснилось что, трихлорсилан легко восстанавливает 2-хлор-4,5-диметилбензол(диметил)фосфонат (2д) до соответствующего 2-хлорбензолфосфина (5д).

Проведенные исследования показали, что использование  $\text{SiHCl}_3$  для восстановления диметилфосфонатных групп в случае 2-хлорбензолфосфонатов, является более предпочтительным по сравнению с основным методом, предусматривающим использование  $\text{LiAlH}_4$  в присутствии  $\text{AlCl}_3$ . Продукт образуется с более высоким выходом и более чистый.

Кроме того, используемые данным случае реагент и растворитель более доступны, а техника проведения эксперимента и выделения продуктов реакции более простая. Строение 2-хлорбензолфосфина (5д) доказано спектроскопией ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ .

В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  бензолфосфинов (5в - 5д) наблюдается небольшой сдвиг сигналов атомов углерода в сильное поле по сравнению с соответствующими фосфонатами (2в - 2д). Углероды С1 и С2 обычно проявляются в сильном поле  $\delta_c$  131.0 – 135.0 м.д. Для химических сдвигов сигналов атомов углерода С4, С5, связанных с Me- группой, и С3,С6 не наблюдается общей строгой закономерности в относительном расположении резонансного сиг-

нала каждого углерода в отдельности. Они проявляются в более слабом поле  $\delta_C$  139.0 – 135.0 м.д., хотя для фосфина (5в) наблюдается обратная зависимость. Значения констант расщепления от фосфора  $^1J_{CP}$  7.0 – 15.0 Гц, являются типичными для углерода связанного с трехкоординированным атомом фосфора и могут служить определенным характеристическим критерием для данного класса соединений. Обращает на себя внимание, что константа  $^3J_{CP}$  8.0 – 14.0 м.д. у ароматических фосфинов (5в - 5д) часто бывает по значению больше или равна константе  $^2J_{CP}$  4.0 – 8.0 м.д. Углероды Ме-групп регистрируются, как и ожидалось, в области  $\delta \sim 18 - 21$  м.д.

## ВЫВОДЫ.

1. На основе реакции Дильса-Альдера ацетилендифосфонатов и хлор-ацетиленфосфонатов с классическими донорными 1,3-алкадиенами разработана общая стратегия синтеза алкилзамещенных орто-бензолдифосфинов и о-хлорбензолфосфинов, заключающаяся в последовательности стадий – реакция Дильса-Альдера → ароматизация полученных карбоциклических фосфонатов и дифосфонатов → восстановление фосфонатных групп алкилзамещенных орто-бензолдифосфонатов и о-хлорбензолфосфонатов с образованием соответствующих первичных ароматических фосфинов и дифосфинов.
2. Впервые проведено систематическое исследование реакции Дильса-Альдера ацетилендифосфонатов и хлорацетиленфосфонатов с классическими донорными 1,3-алкадиенами и получены новые фосфорсодержащие 1,4-циклогексадиены. Установлено, что реакция диенового синтеза тетраметилацетилендифосфоната с 1,3-бутадиенами имеет ограничение по заместителям как в диеновой системе, так и в фосфорильной группе.
3. Разработан удобный препаративный метод ароматизации фосфорсодержащих 1,4-циклогексадиенов, основанный на использовании  $KMnO_4/Al_2O_3$  в ацетоне с получением нового класса ФОС, а именно алкилзамещенных орто-бензолдифосфонатов и орто-хлорбензолфосфонатов – удобных синтонов для получения соответствующих фосфинов.
4. Разработана удобная методология восстановления орто-бензолдифосфонатов и орто-хлорбензолфосфонатов до первичных фосфинов, основанная на использовании  $LiAlH_4 + AlCl_3$  ( $AlCl_3$  in situ) в эфире, а для орто-хлорбензол фосфонатов и  $SiHCl_3$  в бензоле, с получением нового класса ФОС, а именно замещенных в ароматическом кольце орто-бензолдифосфинов и орто-хлорбензолфосфинов, позволившая синтезировать ранее недоступные первичные фосфины с выходом до 60%.
5. Впервые получен ряд новых алкилзамещенные хлорангидридов орто-бензолди- и орто-хлорбензолфосфоновых кислот взаимодействием соответствующих орто-бензолдифосфонатов и орто-хлорбензолфосфонатов с  $PCl_5 / POCl_3$ .
6. Показана возможность функционализации полученных в рамках разработанной стратегии метилзамещенных 1,2-бензолдифосфонатов и 2-

хлорбензолфосфонатов за счет ароматических Ме-групп и предложен удобный метод получения новых полифункциональных фосфорорганических соединений – дикарбокси-орто-бензолдифосфоновых и орто-хлорбензолфосфоновых кислот, включающий в себя использование перманганата калия в среде водного пиридина.

7. На основе разработанного подхода осуществлен синтез ряда ранее недоступных, замещенных в кольцо о-бензолдифосфинов и о-хлорбензолфосфинов, синтонов для синтеза перспективных полидентантных лигандов. Орто-расположение заместителей предопределено методологией синтеза.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. Ионин Б.И., Догадина А.В., Опалева Е.Н., Твердомед С.Н. Вещиальные и геминальные ди- и полифосфорные соединения. // Тез. докл. Всероссийской конференции «Химия фосфорорганических соединений и перспективы ее развития на пороге XXI века», 15-17 сентября 1998 г.– Москва, 1998 – С. 29
2. Твердомед С.Н., Догадина А.В., Ионин Б.И. 1,2-Дифосфинобензолы – новая стратегия синтеза // Тез. докл. 2-ой Международной конференции молодых ученых « Актуальные тенденции в органическом синтезе на пороге новой эры», 28-30 июня 1999 г.– Санкт-Петербург, 1999. – С. 111
3. Твердомед С.Н., Догадина А.В., Ионин Б.И. Замещенные бензолфосфонаты и –дифосфонаты. Стратегия синтеза. // Ж. общ. химии. – 2001. – Т. 71, Вып. 11. – С. 1926 - 1927.
4. Твердомед С.Н., Догадина А.В., Ионин Б.И. Новый метод синтеза функционально замещенных фосфино- и 1,2-бис(фосфино)бензолов. // Тез. докл. IV Международного симпозиума по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений «Петербургские встречи», 26-31 мая 2002 г.– Санкт-Петербург, 2002. – С. 137.
5. Дидковский Н.Г., Твердомед С.Н., Догадина А.В., Ионин Б.И. Одностадийный синтез 1,3-бутадиен-2,3-бис(дихлорфосфоната) ацетилен-аллен-диеновой изомеризацией // Тез. докл. IV Международного симпозиума по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений «Петербургские встречи», 26-31 мая 2002 г.– Санкт-Петербург, 2002. – С. 108.
6. Твердомед С.Н., Догадина А.В., Ионин Б.И. Новый метод синтеза фосфинобензолов и 1,2-дифосфинобензолов. // Ж. общ. химии. – 2003. – Т. 73, Вып. 2. – С. 343 - 344.