

Введение Своеобразие электронной структуры фосфорилированных алленов позволяет предположить неоднозначный характер их реагирования в процессах циклодимеризации и циклоприсоединения. С одной стороны можно ожидать получения разнообразных, труднодоступных другими путями гетероциклических соединений, перспективных для использования в различных отраслях народного хозяйства. Следует отметить, что во многих случаях именно гетероциклические фрагменты ответственны за биологическую и другие виды активности веществ, в состав которых входят, что предопределяет пути их практического использования. С другой стороны, изучение реакций циклоприсоединения способствует решению ряда актуальнейших вопросов теоретической элементоорганической химии, таких как изучение зависимости между строением реагентов и их реакционной способностью, регио- и стереохимии процесса, механизма циклоприсоединения. Экспериментальная часть: дифференциально-термический и спектроскопический анализ продуктов. Одной из целей экспериментальной части исследования являлось изучение реакционной способности алленовых производных соединений четырехкоординированного фосфора в реакциях циклодимеризации и циклоприсоединения. В качестве реагентов в процессах [2+2]-циклоприсоединения были взяты аминзамещенные фосфалкены. Показано, что димеризация 3,3-диметилфосфорилалленов при температуре 70-75°С протекает с образованием 1-диалкоксифосфорилметилиден- 2-изопропилиден- 3-диалкоксифосфорил- 4,4-диметилциклобутана независимо от величины алкоксильного радикала у атома фосфора кумулена: Наличие в спектре ЯМР ³¹P продукта двух сигналов с химсдвигами 17 и 28 м.д. свидетельствует, на наш взгляд, о разном электронном окружении двух экзоциклических атомов фосфора в аддукте. Двойной набор резонансных сигналов протонов экзоциклических метильных групп, а также метоксильных групп у атома фосфора в спектре ПМР также подтверждает образование циклодимера приведенной структуры. Аналогично димеризуется и монометилзамещенный в γ-положении алленилфосфонат. Исследование процесса циклодимеризации фосфорилированных алленов методом дифференциально-термического анализа выявило тенденцию к повышению температуры начала экзоэффекта с увеличением размера заместителя у атома фосфора и у терминального атома углерода аллена (табл. 1). Это свидетельствует о влиянии стерического фактора на активность реагентов и не противоречит обсуждаемому в литературе радикальному механизму циклодимеризации. Вместе с тем, наблюдаемая хемо- и региоселективность исследованных процессов в целом плохо согласуется с образованием бирадикальных интермедиатов, в которых возможно свободное вращение вокруг σ-связи, хотя и может быть объяснена. Таблица 1 - Данные дифференциально-термического анализа серии замещенных фосфорилалленов №

Соединение	Т.нач. (°C)
1 (CH ₃ O) ₂ P(O)CH=C=CH ₂	115
2 (C ₂ H ₅ O) ₂ P(O)CH=C=CH ₂	120
3	

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 125 4 $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$ 55 Учитывая способность замещенных алленов димеризоваться в стабильные циклобутановые производные и присоединять активированные олефины, можно было предположить, что фосфорилированные аллены будут взаимодействовать с соединениями двухкоординированного фосфора, содержащими $\text{P}=\text{C}$ кратную связь, обладающую свойствами π -системы, возможно по типу $[2+2]$ -циклоприсоединения с образованием четырехчленных циклов фосфетановой структуры. Уже через 1-3 часа в ИК спектре реакционной смеси алленилфосфоната и C -(диметиламино)метилен- P -фенилфосфина исчезла полоса поглощения алленовой связи (1950 см^{-1}), а в спектре ЯМР ^{31}P отсутствовал сигнал ядра $\text{P}(\text{II})$ фосфаллена (68 м.д.). На основе анализа спектров ЯМР ^{31}P , ^1H , ^{13}C было установлено, что присоединение фосфаалкена происходит как по $\text{p}_{1,2}$ -связи фосфорилаллена с ориентацией двухкоординированного атома фосфора по центральному атому углерода и образованием фосфетана (а), так и по $\text{p}_{2,3}$ -связи с завязыванием новой σ -связи между атомом $\text{P}(\text{II})$ и терминальным углеродом кумулена, образуя фосфетан (б): Соотношение изомерных фосфетанов составляет $\text{a}:\text{b} = 35:65$ при присоединении фосфаалкена к диэтиловому эфиру алленилфосфоновой кислоты и, соответственно, $40:60$ - при присоединении к (бис)-диметиламиду алленилфосфоновой кислоты. В спектрах ПМР продуктов сигнал метинового протона $\text{H}_\text{к}$ проявляется в виде дублета с КССВ $2J_{\text{PIVH}} 16\text{-}17$ Гц. Отсутствие других спин-спиновых взаимодействий этого протона свидетельствует в пользу образования фосфетана структуры (б). строение фосфетана (а) подтверждается значениями вицинальных КССВ: $\text{trans } 3J_{\text{PIIIHA}} 20$ Гц и $\text{cis } 3J_{\text{PIIIHB}} 8$ Гц. Фосфетаны образуют устойчивые координационные соединения с карбонилем вольфрама в тетрагидрофуране. Изменение в спектре ЯМР ^{31}P значений химсдвига ядра $\text{P}(\text{III})$ фосетана ($\delta_{\text{P}} 34,25$) свидетельствует об его участии в комплексообразовании. Нами предпринята попытка обсуждения хемо- и региоспецифичности циклоприсоединения фосфаалкена к диэтоксифосфорилаллену на основе второго порядка теории возмущения граничных орбиталей. На основании данных фотоэлектронной спектроскопии и *ab initio* расчетов в базисе STO-3G было установлено, что ключевыми, определяющими являются взаимодействия ВЗМО фосфаалкена с НСМО фосфорилаллена (рис. 1). Рис. 1 - Результаты *ab initio* расчетов: взаимодействие ВЗМО фосфаалкена с НСМО фосфорилаллена Из близости величин энергий НСО $\pi^*_{1,2}$ и $\pi^*_{2,3}$ следует, что циклоприсоединение с приблизительно равной вероятностью происходит как по $1,2$ -, так и по $2,3$ -кратным связям фосфорилкумулена, что и показано экспериментально. Региохимия присоединения объяснима с учетом орбитального и кулоновского факторов. Нами было исследовано взаимодействие алленилфосфонатов и с циклическим производным двухкоординированного фосфора с $\text{P}=\text{C}$ кратной связью - 5-метил-2-фенил-1,2,3-диазафосфолом. При сливании эквимольных количеств

незамещенного алленилфосфоната с диазафосфолом при комнатной температуре спектры ЯМР ^{31}P и ИК оставались неизменными спустя неделю, месяц и содержали только сигналы исходных реагентов. Нагревание и УФ-облучение не привело к образованию продукта присоединения диазафосфола к фосфорилаллену: Аналогично, не наблюдается образования продукта присоединения диазафосфола к 3,3-диметил-алленилфосфонату: Вероятно, сказывается менее донорный характер $\text{P}=\text{C}$ связи в диазафосфоле по сравнению с C (диметиламино)метиле- P -фенилфосфином, а так-же большие стерические препятствия. Введение в орто-положение к фосфорильной группе 3,3-диметилалленилфосфоната винильного заместителя создает возможность образования продуктов как $[2+2]$ -, так и $[2+4]$ -циклоприсоединения из-за наличия нескольких неопределенных центров в молекуле винилалленилфосфоната: кумуленовой триады, 1,3-диеновой системы кратных связей, винильной группы. Поскольку в ИК спектре реакционной смеси отсутствовала полоса, отвечающая валентным колебаниям алленовой связи, было исключено образование продукта $[2+2]$ -присоединения диазафосфола по винильному фрагменту неопределенного субстрата. Вместе с тем, из-за отсутствия в спектре ПМР характерного сигнала протонов винильной группы, присоединение диазафосфола лишь по одной из кратных связей алленовой триады также исключается. Следовательно, взаимодействие происходит с участием 1,3-диеновой системы кратных связей. При этом возможна различная ориентация молекулы диазафосфола относительно системы двойных связей винилалленилфосфоната: Четыре линии в спектре ЯМР ^{31}P продукта (36.58, 36.46 и 15.54, 15.51), на наш взгляд, могут свидетельствовать либо об образовании двух региоизомеров А и Б, либо об образовании одного из возможных региоизомерных аддуктов, обусловленном наличием хиральных центров в молекуле. казалось бы, отсутствие спин-спинового взаимодействия ядер P(III) и P(IV) свидетельствует больше в пользу диастереомера структуры Б, где атомы фосфора находятся через четыре связи. Однако, и через три связи спин-спиновое взаимодействие может не проявиться. Данные спектров ПМР, а также отсутствие спин-спинового взаимодействия между углеродом метиленовой группы и ядром P(III) в спектре ЯМР ^{13}C позволяет приписать аддукту структуру А. Таким образом, взаимодействие диазафосфола с винилалленилфосфонатом осуществляется по типу $[4+2]$ -циклоприсоединения региоселективно с ориентацией двухкоординированного атома фосфора к центральному sp -гибридизованному углероду кумулена с образованием 2-фенил-4-изопропилиден-5-ди-алкоксифосфорил- 9-метил- 1,2,3- диазафосфа- 7-дигидро-[3.8]-нонана в виде смеси двух диастереомеров. Аналогично, по пути $[4+2]$ -циклоприсоединения с винилалленилфосфонатами реагируют и амидины, содержащие $\text{C}=\text{N}$ кратную связь: Замена атома фосфора в фосфаалкене на атом азота привела к снижению активности диен-диенофильной пары

«винилалленилфосфонат - амидин» по сравнению с активностью пары «винилалленилфосфонат - фосфаалкен». Обсуждение результатов. Результаты работы представляют интерес для дальнейшего развития разделов органической и элементоорганической химии, а именно: изучения влияния заместителей в реагентах на хемо- и регио-селективность процессов присоединения, установления взаимосвязи между строением и реакционной способностью аддендов. Исследована биологическая активность ряда синтезированных фосфорорганических соединений и найдено, что изоксазолиновые, пиразоловые гетероциклы и фосфорсодержащие циклобутаны обладают средней инсекто-акацидной, росторегулирующей и фунгицидной активностью. В результате проведенного анализа структуры продуктов получены следующие результаты, подтвержденные данными спектроскопии ИК, ЯМР ^{31}P , ^1H , ^{13}C , дифференциально-термического анализа, а также квантово-химическими расчетами: 1. Подтверждено, что циклодимеризация 3,3-диметил- и 3-метилалленилфосфонатов приводит к образованию 1-диалкоксифосфорилметилден-2-изопропилиден-3-диалкоксифосфорил-4,4-диметилциклобутана независимо от числа углеродных атомов в алкоксильном радикале у атома фосфора. 2. Показано, что высокая хемо- и региоселективность циклодимеризации фосфорилированных алленов позволяет разработать эффективный метод синтеза перспективных циклобутановых производных фосфора. 3. Найдено, что взаимодействие алленовых систем с фосфаалкеном, содержащим $\text{P}=\text{C}$ связь, возможно и реализуется в мягких условиях по типу $[2+2]$ -циклоприсоединения с образованием двух изомерных фосфетанов вследствие присоединения молекулы $\text{C}(\text{диметиламино})\text{метилден-Р-фенилфосфина}$ как по $\pi_{1,2}$, так и по $\pi_{2,3}$ связям фосфорилалленов. 4. В результате комплексного исследования реакций фосфорилалленов с циклическим производным двухкоординированного фосфора - 1,2,3-диазафосфолом - показано, что к 1-винил-3,3-диметилалленилфосфонату диазафосфол присоединяется по 1,3-диеновой системе кратных связей с ориентацией атома $\text{P}=\text{C}$ к центральному sp -гибризованному атому углерода аллена. 5. Показано, что не менее активно присоединяются по 1,3-алкадиеновому фрагменту винилалленилфосфоната амидины, содержащие $\text{C}=\text{N}$ кратную связь. 6. На основе исследованных реакций найден и разработан новый метод синтеза бициклических фосфорсодержащих гетероциклов.