

## **$\beta$ -НИТРОЭТЕНИЛФОСФОНАТЫ И -КАРБОКСИЛАТЫ В РЕАКЦИЯХ [ $\pi 4 + \pi 2$ ]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ**

**Берестовицкая В.М., Анисимова Н.А.**

*Российский государственный педагогический университет имени А.И. Герцена,  
Россия, 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48; e-mail: kohrgpu@yandex.ru*

Химия сопряженных нитроалкенов, успешно применяющихся в качестве базовых моделей при изучении общетеоретических вопросов и удобных реагентов при конструировании практически значимых веществ, относится к интенсивно развивающимся фундаментальным направлениям современного органического синтеза. Особого внимания заслуживают нитроалкены, содержащие в  $\beta$ -положении диалкоксифосфорильную или сложноэфирную функции, значительно повышающие электрофильность кратной связи, что делает их перспективными диено- и диполярофилами в реакциях [ $\pi 4 + \pi 2$ ]-циклоприсоединения.

На основании анализа спектральных (ИК, УФ, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) характеристик, дипольных моментов, квантово-химических расчетов [метод B3LYP/6-31+G\*] в сочетании с данными литературы дана оценка особенностей электронного и пространственного строения  $\beta$ -нитроэтенилфосфонатов и -карбоксилатов.

Впервые систематически исследованы реакции [ $\pi 4 + \pi 2$ ]-циклоприсоединения  $\beta$ -нитро- и  $\beta$ -бром- $\beta$ -нитроэтенилфосфонатов(карбоксилатов) с ациклическими (дивинил, изопрен, 2,3-диметил-1,3-бутадиен), карбо- и гетероциклическими (циклопента- и циклогексадиен, фуран, антрацен,  $\beta$ -индоллил- и  $\beta$ -фурилнитроэтен) 1,3-диенами и 1,3-диполями ряда азидов (азид натрия, фенилазид) и диазосоединений (диазо- и фенилдиазометаны, диазо- и бензоилдиазоуксусный эфиры); выявлены специфические особенности их взаимодействия и определены основные закономерности. Изучение кинетики реакций с циклопентадиеном позволило сделать заключение о большей реакционной способности  $\beta$ -нитроакрилатов по сравнению со структурнооднотипными  $\beta$ -нитроэтенилфосфонатами. Первоначально образующиеся функционализированные нитроаддукты проявляют повышенную склонность к внутримолекулярным трансформациям в условиях их получения; наблюдаются дегидробромирование, денитрация, дегидрирование, ароматизация, а в случае азотистых гетероциклов – экструзия азота с образованием азиридинов или циклопропанов. Установлено, что реакции  $\beta$ -бром- $\beta$ -нитроэтенилфосфоната и -карбоксилата с фураном,  $\beta$ -фурилнитроэтенем и антраценом идут по двум направлениям – с образованием аддуктов диенового синтеза и продуктов «электрофильного замещения» (по  $\alpha$ -положению фурана и 9-положению антрацена). Взаимодействие с изопреном,  $\beta$ -гетерилнитроэтенами и 1,3-диполями приводит к смеси соответствующих региоизомерных аддуктов.

На основе изученных реакций [ $\pi 4 + \pi 2$ ]-циклоприсоединения выделены и охарактеризованы карбо- и гетероциклических структур (ряда циклогексена, норборнена, бициклооктена, 9,10-дигидро-9,10-этаноантрацена, бензофурана, карбазола, пиразола, триазола.

На базе синтезированных нитроциклоалкенилфосфонатов и -карбоксилатов получена серия ранее неизвестных  $\beta$ -аминофосфоновых и  $\beta$ -аминокарбоновых кислот (ряда циклогексана, норборнена, бициклооктана, 9,10-дигидро-9,10-этаноантрацена, карбазола) и их эфиров – перспективных биологически активных веществ.