

β -НИТРО- И β -БРОМ- β -НИТРОЭТЕНИЛФОСФОНАТЫ В РЕАКЦИЯХ ДИЕНОВОВОГО СИНТЕЗА

Анисимова Н.А., Берестовицкая В.М.

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

Реакции Дильса-Альдера являются удобным методом получения моно-, би- и полициклических систем, широко использующихся в качестве интермедиатов в органическом синтезе природных соединений (С-нуклеозидов, терпенов, алкалоидов), биологически активных веществ и лекарственных препаратов. Нами впервые систематически исследованы реакции $[\pi 4+\pi 2]$ -циклоприсоединения β -нитро- и β -бром- β -нитроэтенилфосфонатов с ациклическими (дивинил, изопрен, 2,3-диметил-1,3-бутадиен), карбо- и гетероциклическими (циклопента- и циклогексадиен, фуран, антрацен, β -индолил- и β -фурилнитроэтен) диенами; выявлены особенности их взаимодействия и определены основные закономерности. Первоначально образующиеся функционализированные нитроаддукты проявляют тенденцию к внутримолекулярным трансформациям в условиях их получения (дегидробромирование, денитрация, дегидрирование, ароматизация). Впервые обнаружено, что β -бром- β -нитроэтенилфосфонат с фураном, β -фурилнитроэтеном и антраценом реагируют по двум конкурирующим направлениям: диеновый синтез и алкилирование (т.н. «заместительное присоединение») по α -положению фурана и 9-положению антрацена. Взаимодействие с изопреном и β -гетерилнитроэтенами приводит к региоизомерным аддуктам. Кинетические исследования (метод УФ спектроскопии) реакции β -нитро- и β -бром- β -нитроэтенилфосфонатов с циклопентадиеном показали несколько более высокую реакционную способность β -нитроэтенилфосфоната. Характерные термодинамические параметры (невысокие значения E_a и ΔH^\ddagger , высокое отрицательное значение ΔS^\ddagger) свидетельствуют об одностадийном согласованном механизме этих процессов. Полученный на основании квантовохимических расчётов [программный комплекс Gaussian-03W, метод DFT, базисы B3LYP/6-31+G*, SDB-cc-pVTZ] граничных МО прогноз активности исследуемых диенофилов (β -нитроэтенилфосфонат > β -бром- β -нитроалкены > винилфосфонат) коррелирует с результатами кинетических исследований, что подтверждает орбитальный контроль этих реакций. Синтезирована серия новых полифункционализированных нитросодержащих циклоалкенил- и гетерилфосфонатов ряда циклогексена, норборнена, оксабициклогептена, бициклооктена, 9,10-этанантрацена, карбазола, бензофурана. На базе препаративно доступных функционализированных нитроциклогексенов, норборненов, бициклооктенов, 9,10-этанантраценов синтезированы гидрохлориды соответствующих циклических β -аминофосфоновых кислот и их эфиров.