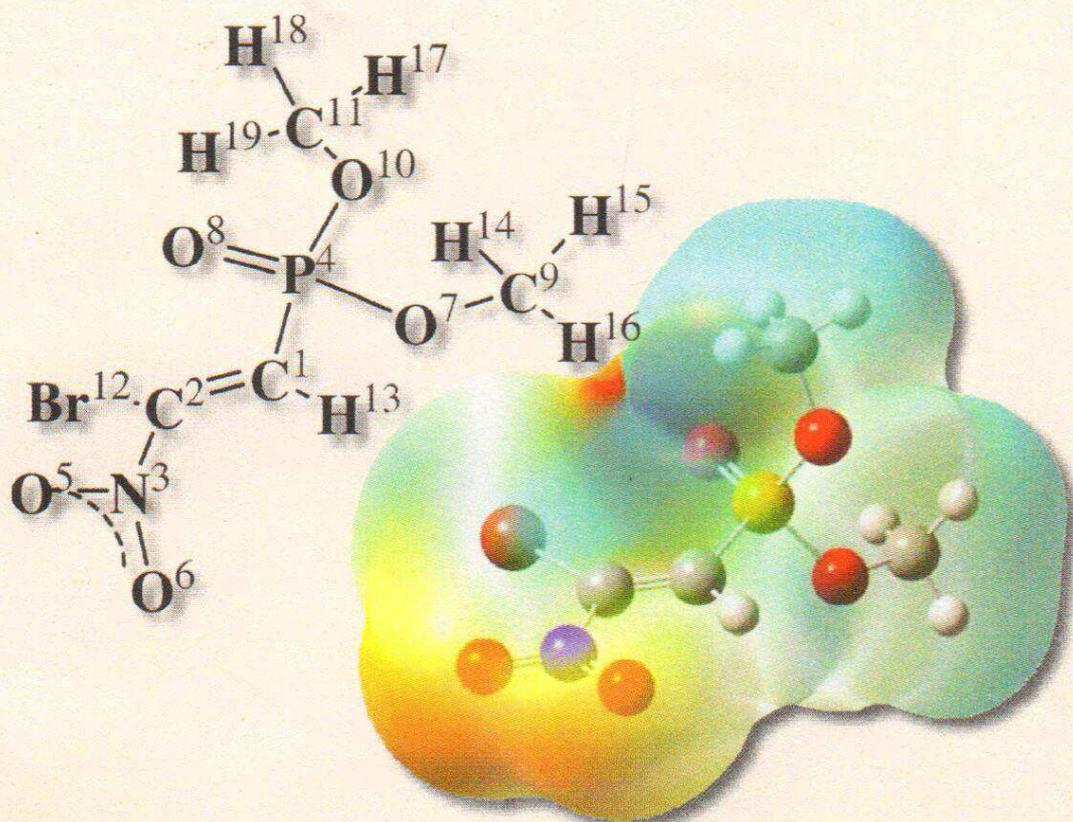


Н.А. Анисимова
В.М. Берестовицкая



**ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ
НИТРОАЛКЕНЫ В РЕАКЦИЯХ
ДИЕНОВОГО СИНТЕЗА
И 1,3-ДИПОЛЯРНОГО
ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ**

УДК 547.34+547.33+547.315.2
ББК 74.262.4,021

Рецензенты: д-р хим. наук, проф. Э.С. Липина (РГПУ им. А.И. Герцена),
д-р хим. наук, проф. Ю.Г. Тришин (СПбГТУРП)

Анисимова Н.А., Берестовицкая В.М.

Функционализированные нитроалкены в реакциях диенового синтеза и 1,3-диполярного циклоприсоединения. – СПб. : Астерион. 2008. – 236 с.

ISBN 978-5-94856-424-1

Монография посвящена анализу химического поведения сопряжённых нитросоединений в реакциях Дильса-Альдера и 1,3-диполярного циклоприсоединения. В обзоре литературы систематизирован материал, включающий описание реакций разнообразных по строению замещённых нитроэтен-ов с 1,3-диенами и 1,3-диполями. Остальные главы содержат детальное рассмотрение особенностей взаимодействия представителей функционализированных нитроэтен-ов – β -нитроэтилфосфонатов и -карбоксилатов, а также их бромсодержащих аналогов с ациклическими, карбо- и гетероциклическими 1,3-диенами, β -гетерилнитроэтенами (в качестве диенов) и с 1,3-диполями ряда азидов и диазосоединений. На основе квантово-химических расчётов спектральных и кинетических исследований дана сравнительная оценка реакционной способности структурно однотипных нитроалкенов с фосфонатной и карбоксилатной функциями. Охарактеризовано строение впервые синтезированных нитроциклоалкил(гетерил)фосфонатов и -карбоксилатов.

Книга предназначена для преподавателей, научных сотрудников, аспирантов, магистрантов и студентов-дипломников, работающих в области химии нитросоединений, изучающих реакции $[\pi 4+\pi 2]$ -циклоприсоединения, карбо- и гетероциклические структуры.

О Г Л А В Л Е Н И Е

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. СОПРЯЖЕННЫЕ НИТРОАЛКЕНЫ В РЕАКЦИЯХ	
[$\pi 4+\pi 2$]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ	6
1.1. Некоторые аспекты реакций [$\pi 4+\pi 2$]-циклоприсоединения	7
1.2. Сопряженные нитроалкены в реакциях Дильса-Альдера	13
1.2.1. Взаимодействие с ациклическими 1,3-диенами.....	13
1.2.2. Взаимодействие с циклическими 1,3-диенами	18
А. Реакции с циклопентадиеном и его производными.....	18
Б. Реакции с фураном и его α -замещёнными.....	20
В. Реакции с циклогексадиеном и его структурными аналогами	22
Г. Реакции с антраценом	23
1.3. Сопряженные нитроалкены в реакциях 1,3-диполярного цикло- присоединения	24
1.3.1. Взаимодействие нитроалкенов с азидами	26
А. Реакции с азидом натрия	26
Б. Реакции с органическими азидами	29
1.3.2. Взаимодействие с диазосоединениями	30
А. Реакции с диазометаном	31
Б. Реакции с фенил- и дифенилдиазометаном	32
В. Реакции с диазоуксусным эфиром.....	34
1.4. Нитроциклены в синтезе биологически активных и других практически значимых веществ	35
ГЛАВА 2. β-НИТРОЭТЕНИЛФОСФОНАТЫ И -КАРБОКСИЛАТЫ:	
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ	44
2.1. Синтез β -нитроэтенилфосфонатов и -карбоксилатов.....	45
2.1.1. Диалкил-2-нитро- и -2-бром-2-нитроэтенилфосфонаты	45
2.1.2. Алкил-3-нитро- и 3-бром-3-нитроакрилаты	47
2.2. Электронное и пространственное строение β -нитро- и β -бром- β -нитро- этенилфосфонатов и -карбоксилатов	49
2.2.1. Анализ данных ИК, УФ и ЯМР ¹ H, ¹³ C спектроскопии	49
2.2.2. Конформационный анализ	52
А. Диметилэтенилфосфонат и его нитросодержащие аналоги	52
Б. Метилакрилат и его нитросодержащие аналоги	55
2.2.3. Особенности электронного строения молекул нитроэтенилфосфонатов и -карбоксилатов по данным ЯМР ¹³ C, дипольных моментов и квантовохимических расчётов	57
2.2.4. Квантовохимические расчёты граничных МО (ВЗМО и НВМО)..	59
ГЛАВА 3. β-НИТРОЭТЕНИЛФОСФОНАТЫ И -КАРБОКСИЛАТЫ В	
РЕАКЦИЯХ [$\pi 4+\pi 2$]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ	63
3.1. Реакции Дильса-Альдера	63
3.1.1. Взаимодействие с ациклическими диенами.....	64
3.1.2. Взаимодействие с карбо- и гетероциклическими диенами	70

А. Реакции с 1,3-циклогексадиеном.....	70
Б. Реакции с циклопентадиеном	71
В. Реакции с фураном.....	74
Г. Реакции с антраценом.....	76
3.1.3. Сравнительная оценка реакционной способности β -нитроэтинил- фосфонатов и -карбоксилатов.....	78
3.2. Взаимодействие с β -гетерилнитроэтенами.....	83
3.2.1. Реакции с β -индолилнитроэтенем	86
3.2.2. Реакции с β -фурилнитроэтенем.....	89
3.3. β -Нитро- и β -бром- β -нитроэтинилфосфонаты(карбоксилаты) в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения	94
3.3.1. Взаимодействие с азидами	99
3.3.2. Взаимодействие с диазосоединениями	104
ГЛАВА 4. СТРОЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ НИТРОЦИКЛЕНОВ.....	115
4.1. Строение аддуктов, полученных на основе реакции Дильса-Альдера	115
4.1.1. Нитроциклогексенил-, нитроциклогексадиенил-и нитроарил- фосфонаты и карбоксилаты.....	115
4.1.2. Нитробибцикло[2.2.1]-5-гептен-2-илфосфонаты и -карбоксилаты	125
4.1.3. 7-Оксабицикло[2.2.1]-5-гептен-2-илфосфонаты и -карбоксилаты	134
4.1.4. Нитробибцикло[2.2.2]-5-октен-2-илфосфонаты и -карбоксилаты .	138
4.1.5. 9,10-Дигидро-9,10-(этан)антрацен-12-илфосфонаты и -карбо- ксилаты	142
4.1.6. Нитрокарбазол-1(2)-илфосфонаты и -карбоксилаты.....	146
4.1.7. Тетрагидробензофураны и бензофураны.....	152
4.1.8. 2-Нитроэтил- и 2-нитроэтинил-1-(фурил-2)фосфонаты и -карбо- ксилаты	154
4.2. Строение аддуктов, полученных на основе реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения	162
4.2.1. Нитротриазолил- и нитротриазолилфосфонаты и -карбоксилаты	163
4.2.2. Нитропиразолил- и нитропиразолилфосфонаты и карбоксилаты	168
ГЛАВА 5. СИНТЕЗ β-АМИНОКАРБОНОВЫХ (ФОСФОНОВЫХ) КИСЛОТ И ИХ ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ НИТРОЦИКЛО- АЛКЕНИЛКАРБОКСИЛАТОВ И –ФОСФОНАТОВ	186
5.1. Синтез циклических β -аминокарбонových кислот.....	188
5.2. Синтез циклических β -аминофосфоновых кислот	193
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	199
ЛИТЕРАТУРА.....	203
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	223

ЦНИТ «АСТЕРИОН»

Заказ № 10. Подписано в печать 14.01.2008 г. Бумага офсетная.

Формат 60x84¹/₁₆. Объем 14,8 п. л. Тираж 500 экз.

Санкт-Петербург, 191015, а/я 83, тел. /факс (812) 275-73-00, 970-35-70
asterion@asterion.ru