

## SYNTHESIS OF NEW FRAMEWORK PHOSPHONATES BY THE INTERACTION OF 2-ETHOXYVINYL DICHLOROPHOSPHONATE WITH 4-ETHYLRESORCINOL

A.V.Zalaltdinova<sup>1</sup>, N.O.Appazov<sup>2,3\*</sup>, N.I.Akylbekov<sup>2,3</sup>, R.A.Turmanov<sup>2,4</sup>, M.I.Syzdykbayev<sup>2</sup>,  
Y.M.Sadykova<sup>1</sup>, A.S.Gazizov<sup>1</sup>, A.R.Burilov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center,  
Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia

<sup>2</sup>Non-profit joint-stock company «Korkyt Ata Kyzylorda University», Kyzylorda, Kazakhstan

<sup>3</sup>“CNEC” LLP, Kyzylorda, Kazakhstan

<sup>4</sup>“DPS Kyzylorda” LLP, Kyzylorda, Kazakhstan

\*E-mail: [nurasar.82@korkyt.kz](mailto:nurasar.82@korkyt.kz)

**Abstract:** A simple, new and promising approach to obtaining previously unknown phosphorus-containing framework compounds by the developed original synthesis method is proposed. The proposed method is based on the condensation reaction of 2-ethoxyvinylphosphonic acid dichloride with resorcinol and its derivatives in toluene in the presence of trifluoroacetic acid. The article presents the results of a study of the reaction of 2-ethoxyvinyl dichlorophosphonate with 4-ethylresorcinol. It was found that this reaction results in the formation of a mixture of two regioisomers. The structure and construction of the obtained regioisomeric framework phosphonates were studied using <sup>31</sup>P and <sup>1</sup>H NMR. The regioisomeric framework phosphonates obtained as a result of the reaction of vinylphosphonate with 4-ethylresorcinol were separated by acylation of the mixture with acetic anhydride, using as a medium and a reagent. One functionalized regioisomer was isolated as an individual product, which was white crystals with good solubility in acetone-water and DMSO mixtures. The structure and composition of the obtained regioisomer were confirmed by <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C NMR, IR spectroscopy, mass spectrometry (MALDI) and elemental analysis. It was found that the reaction of 2-ethoxyvinyl dichlorophosphonate with 4-ethylresorcinol in the presence of an equimolar amount of trifluoroacetic acid in toluene resulted in the formation of a regioisomeric mixture of framework phosphonates in a 4:1 ratio. It was shown that acylation of this regioisomeric mixture with acetic anhydride allowed one of the regioisomers to be isolated individually.

**Key words:** framework phosphonates, 2-ethoxyvinylphosphonate, 4-ethylresorcinol, acylation, acetic anhydride, regioisomers.

---

Zalaltdinova Alena Vladimirovna

Candidate of chemical sciences;

E-mail: [zalaltdinova.alena@iopc.ru](mailto:zalaltdinova.alena@iopc.ru)

---

Appazov Nurbol Orynbasaruly

Candidate of chemical sciences, professor;

E-mail: [nurasar.82@korkyt.kz](mailto:nurasar.82@korkyt.kz)

---

Akylbekov Nurgali Ikramovich

PhD, associate professor; E-mail: [nurgali@korkyt.kz](mailto:nurgali@korkyt.kz)

---

**Citation:** Zalaltdinova A.V., Appazov N.O., Akylbekov N.I., Turmanov R.A., Syzdykbayev M.I., Sadykova Y.M., Gazizov A.S., Burilov A.R. Synthesis of new framework phosphonates by the interaction of 2-ethoxyvinyl dichlorophosphonate with 4-ethylresorcinol. *Chem. J. Kaz.*, **2024**, 3(87), 124-133. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2024-3.2710-1185.38>

<i>Turmanov Rakhymzhan Akhmethanovich</i>	<i>PhD; e-mail: turmanov_lab@korkyt.kz</i>
<i>Syzdykbayev Marat Izimhanovich</i>	<i>Candidate of chemical sciences; E-mail: marat.1980@mail.ru</i>
<i>Sadykova Yulia Mashutovna</i>	<i>Candidate of chemical sciences; E-mail: sadykova@iopc.ru</i>
<i>Gazizov Almir Sabirovich</i>	<i>Doctor of chemical sciences, professor; E-mail: agazizov@iopc.ru</i>
<i>Burilov Alexander Romanovich</i>	<i>Doctor of chemical sciences, professor; E-mail: burilov@iopc.ru</i>

## СИНТЕЗ НОВЫХ КАРКАСНЫХ ФОСФОНАТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ 2-ЭТОКСИВИНИЛДИХЛОРФОСФОНАТА С 4-ЭТИЛРЕЗОРЦИНОМ

*А.В. Залатдинова<sup>1</sup>, Н.О. Аппазов<sup>2,3\*</sup>, Н.И. Акылбеков<sup>2,3</sup>, Р.А. Турманов<sup>2,4</sup>, М.И. Сыздыкбаев<sup>2</sup>, Ю.М. Садыкова<sup>1</sup>, А.С. Газизов<sup>1</sup>, А.Р. Бурилов<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова, Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия

<sup>2</sup>НАО «Кызылординский университет имени Коркыт Ата», Кызылорда, Казахстан

<sup>3</sup>ТОО «СНЕС», Кызылорда, Казахстан

<sup>4</sup>ТОО «DPS Кызылорда», Кызылорда, Казахстан

\*E-mail: nurasar.82@korkyt.kz

**Резюме.** Предлагается простой, новый и перспективный подход получения неизвестных ранее фосфорсодержащих каркасных соединений разработанным оригинальным методом синтеза. Предложенный метод основывается на реакции конденсации дихлорангидрида 2-этоксивинилфосфоновой кислоты с резорцином и его производными в толуоле присутствии трифторуксусной кислоты. В статье приведены результаты исследования реакции 2-этоксивинилдихлорфосфоната с 4-этилрезорцином. Найдено, что в результате проведения данной реакции происходит образование смеси двух региоизомеров. Структура и строение полученных региоизомерных каркасных фосфонатов изучены с помощью ЯМР <sup>31</sup>P и <sup>1</sup>H. Региоизомерные каркасные фосфонаты, полученные в результате реакции винилфосфоната с 4-этилрезорцином разделены в результате ацилирования смеси уксусным ангидридом, с использованием в качестве среды и реагента. Выделены в индивидуальном виде один функционализированный региоизомер представляющий собой кристаллы белого цвета, имеющие хорошую растворимость в смеси ацетон-вода и ДМСО. Строение и состав полученного региоизомера подтверждены методами ЯМР <sup>1</sup>H-, <sup>31</sup>P-, <sup>13</sup>C-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (MALDI) и элементного анализа. Найдено, что реакция 2-этоксивинилдихлорфосфоната с 4-этилрезорцином в присутствии эквимольного количества трифторуксусной кислоты в толуоле приводит к образованию региоизомерной смеси каркасных фосфонатов в соотношении 4:1. Показано, что ацилирование этой региоизомерной смеси уксусным ангидридом позволяет выделить один из региоизомеров в индивидуальном виде.

**Ключевые слова:** каркасные фосфонаты, 2-этоксивинилфосфонат, 4-этилрезорцин, ацилирование, уксусный ангидрид, региоизомеры.

<i>Залатдинова Алена Владимировна</i>	<i>кандидат химических наук</i>
<i>Аппазов Нурбол Орынбасарулы</i>	<i>кандидат химических наук, профессор</i>
<i>Акылбеков Нурғали Икрамович</i>	<i>PhD, ассоциированный профессор</i>
<i>Турманов Рахымжан Ахметханович</i>	<i>PhD</i>
<i>Сыздыкбаев Марат Изимханович</i>	<i>кандидат химических наук</i>
<i>Садыкова Юлия Масхутовна</i>	<i>кандидат химических наук</i>

---

*Газизов Альмир Сабирович**доктор химических наук, профессор*

---

*Бурилов Александр Романович**доктор химических наук, профессор*

---

## 1. Введение

Одно из быстро прогрессирующих направлений органической химии посвящено трехмерным, пространственно организованным структурам, на которые возлагаются большие надежды, связанные с решением ряда проблем современной цивилизации на уровне высоких технологий – создание новых, эффективных, селективных гетерогенных, гомогенных катализаторов при помощи которых возможно создание энергосберегающих технологий и решение проблем «зеленой» химии [1-3]. Перспективными структурами в фундаментальном и прикладном аспектах являются фосфорорганические соединения каркасного строения с эндоциклическими связями фосфор-углерод [4]. Среди библиотеки фосфорсодержащих каркасных соединений, которые нашли применение в качестве лигандов в металлокомплексах в различных гомогенных каталитических процессах, лекарственных средств, являются производные 7-фосфа-1,3,5-триазаадамантана, а его аренрутениевые комплексы (РАРТА-С, РАРТА-В) обладают противоопухолевыми свойствами [5].

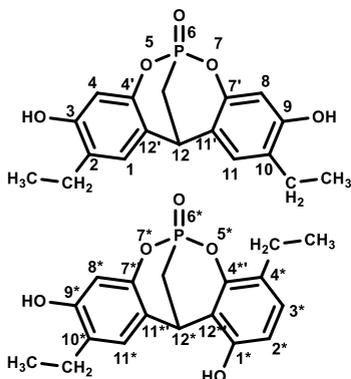
Простым, новым и перспективным подходом к получению неизвестных ранее фосфорсодержащих каркасных соединений, является оригинальный метод синтеза, разработанный исследователями лаборатории элементоорганического синтеза им А.Н. Пудовика ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН. Предложенный метод основывается на реакции конденсации дихлорангидрида 2-этоксивинилфосфоновой кислоты с резорцином и его производными в толуоле присутствии трифторуксусной кислоты, взятой в эквимольном количестве. Последующее развитие данного направления способствовало получению широкого ряда новых каркасных фосфонатов на основе разнообразных фенолов, таких как гидрохинон, 2-метил-3-метоксифенол, 2-нафтол, 2,7-нафталиндиол, 4-хлоррезорцин, 4-бромрезорцин и 2,3,5-триметилфенол и т.д. [6–10]. Ранее нами было показано, что взаимодействие 2-этоксивинилдихлорфосфоната с 4-метилрезорцином приводит к образованию смеси региоизомерных каркасных фосфонатов, разделить которую удалось в результате ее этилирования уксусным ангидридом [11].

В развитии этих исследований представляло интерес выяснить, каким образом скажется на синтетическом результате реакции замена метильной группы в 4 положении ароматического кольца атома резорцина на этильную группу.

## 2. Экспериментальная часть

Спектры ЯМР записаны на импульсивных спектрометрах ЯМР высокого разрешения Bruker Avance-400 ( $^1\text{H}$ , 399.93 МГц;  $^{13}\text{C}$ , 100.57 МГц;  $^{31}\text{P}$ , 161.90 МГц), Bruker Avance-500 ( $^1\text{H}$ , 500.13 МГц;  $^{13}\text{C}$ , 125.76 МГц;  $^{31}\text{P}$ , 202.46 МГц) и Bruker Avance-600 ( $^1\text{H}$ , 600.13 МГц;  $^{13}\text{C}$ , 150.92 МГц;  $^{31}\text{P}$ , 242.94 МГц) в  $d_6$ -ДМСО, (45°C) или  $\text{CDCl}_3$  (25°C). Химические сдвиги сигналов ( $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ) измерялись относительно остаточных сигналов растворителей  $d_6$ -ДМСО или  $\text{CDCl}_3$ , шкала  $\delta$  относительно ТМС с использованием в качестве внутреннего стандарта сигналов остаточных протонов или ядер углерода ДМСО или  $\text{CHCl}_3$ . Химический сдвиг сигнала фосфора ( $^{31}\text{P}$ ) измерялся относительно сигнала внешнего стандарта  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . ИК спектры записаны на Фурье-спектрометре Vector-22 фирмы Bruker в интервале 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Образцы исследовались в таблетках с KBr. Масс-спектры матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (MALDI) получены на масс-спектрометре UltraFlex III TOF/TOF фирмы Bruker Daltonics. Измерения проводились в режиме положительной моды (фиксировались положительно заряженные ионы) в диапазоне  $m/z = 100$ –5000. Лазер Nd: YAG,  $\lambda = 355$  нм. Использовалась пластиковая и металлическая мишень. В качестве матриц применяли 2,5-дигидроксibenзойную кислоту (ДНВ) и *para*-нитроанилин (*p*-NA). Элементный анализ соединений выполнен на высокотемпературном двухреакторном C,H,N-анализаторе фирмы «Carlo-Erba» марки EA 1108. Содержание галогенов определяли по методу Шенигера. Количественный анализ фосфора в полученных соединениях проводили пиролизом в токе кислорода. Данные РСА получены на автоматическом дифрактометре Bruker Quest [графитовый монохроматор,  $l(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$  Å,  $w$ -сканирование],  $2\theta < 63.6^\circ$ ,  $R_{\text{int}} = 0.129$ . Было измерено 17532 отражений, из них 17505 независимых, число наблюдаемых отражений с  $I > 2\sigma(I)$  равно 11617, окончательные значения факторов расходимости  $R$  0.0542,  $wR2$  0.1575,  $\text{GOF} = 0.83$ , число определяемых параметров 633.

**2,10-Диэтил-3,9-дигидрокси-12H-6,12-метанодинбензо[d,g][1,3,2]диоксафосфоцин 6-оксид (3), 4,10-диэтил-1,9-дигидрокси-12H-6,12-метанодинбензо[d,g][1,3,2]диоксафосфоцин 6-оксид (4).** К кипящему раствору 0.44 г (3.2 ммоль) 4-этилбензол-1,3-диола и 0.18 г (1.6 ммоль) трифторуксусной кислоты в 25 мл толуола прикапали 0.3 г (1.6 ммоль) 2-этоксивинилдихлорфосфоната в 5 мл толуола. Реакционную смесь кипятили 14 ч. Выпавший осадок отфильтровали и промыли водой, после перекристаллизовали из изопропилового спирта и высушили в вакууме до постоянной массы. Получили 0.41 г (74.5%) смеси соединений.

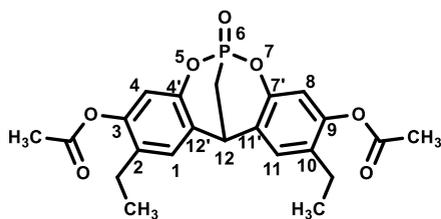


Выход 0.41 г (74.5%), порошок светло-желтого цвета, т.пл. >300 °С. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (242,94 МГц,  $d_6$ -ДМСО,  $\delta$ , м.д.): 13.9, 14.3. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (399.93 МГц,  $d_6$ -ДМСО,  $\delta$ , м.д, J/Гц): 1.07 (м, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 2.42 (м, 8H,  $-\text{CH}_2-$ ), 2.57 (дд, 4H,  $^2J_{\text{PH}}=16.5$ ,  $^3J_{\text{HH}}=3.6$ ,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 4.52 (дт, 1H,  $^2J_{\text{PH}}=35.8$ ,  $^3J_{\text{HH}}=3.5$ ,  $\text{PCH}_2\text{CH}$ ), 5.06 (м, 1H,  $\text{PCH}_2\text{CH}$ ), 6.41 (с, 2H, H-4,8), 6.43 (с, 1H, H-8\*), 6.50 (д, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=7.6$ , H-3\*), 6.93 (д, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=7.6$ , H-2\*), 7.14 (с, 2H, H-1,11), 7.18 (с, 1H, H-11\*), 8.98 (с, 2H, OH), 9.56 (с, 2H, OH). ИК-спектр (в таблетках с KBr,  $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 1279 (P=O), 1426 ( $\text{CH}_2$ ), 1618 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 2871, 2932, 2972 ( $\text{CH}_3$ ), 3384 (OH).

**2,10-Диэтил-6-оксидо-12H-6,12-метанодинбензо[d,g][1,3,2]диоксафосфоцин-3,9-диил диацетат (5).** К смеси 0.35 г (1.0 ммоль) структурных изомеров прилили 10 мл уксусного ангидрида. Реакционную смесь нагревали 24 ч при температуре 100 °С. Реакционную смесь упарили в вакууме водоструйного насоса. Образовавшийся белый осадок промыли диэтиловым эфиром, отфильтровали и высушили в вакууме до постоянной массы.

**2,10-Диэтил-6-оксидо-12H-6,12-**

Выход 0.29 г (67%), порошок белого цвета, т.пл. >300 °С. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (242.94 МГц,  $d_6$ -ДМСО,  $\delta$ , м.д.): 15.1. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (600.13 МГц,  $d_6$ -ДМСО,  $\delta$ , м.д, J/Гц): 1.10 (т, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.27 (с, 6H,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$ ), 2.41 (дт, 4H,  $^2J_{\text{HH}}=13.9$ ,  $^3J_{\text{HH}}=7.0$ ,  $-\text{CH}_2-$ ), 2.80 (дд, 2H,  $^2J_{\text{PH}}=16.4$ ,  $^3J_{\text{HH}}=3.5$ ,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 4.84 (д, 1H,  $^3J_{\text{PH}}=35.5$ ,  $\text{PCH}_2\text{CH}$ ), 6.86 (с, 2H, H-1,11), 7.52 (с, 2H, H-4,8). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (150.92 МГц,  $d_6$ -ДМСО,  $\delta$ , м.д, J/Гц): 14.6 (с,  $\text{CH}_3$ ), 19.6 (д,  $^1J_{\text{CP}}=109.9$ ,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 21.0 (с,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$ ), 22.4 (с,  $-\text{CH}_2-$ ), 113.3 (д,  $^3J_{\text{CP}}=7.9$ , C-4,8), 126.0 (д,  $^3J_{\text{CP}}=11.1$ , C-4',7'), 129.4 (с, C-2,10), 132.2 (с, C-1,11), 148.6 (с, C-3,9), 148.9 (д,  $^2J_{\text{CP}}=7.0$ , C-11',12'), 169.4 (с, C=O). ИК-спектр (в таблетках с KBr,  $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 1212 (P=O), 1465 ( $\text{CH}_2$ ) 1618



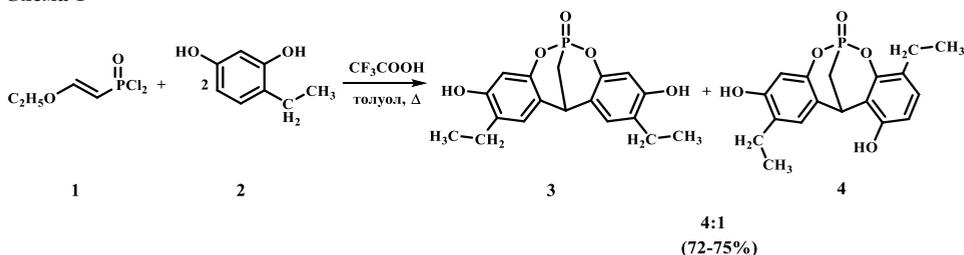
128

( $C=C_{Ar}$ ), 1754 ( $C=O$ ), 2938, 2973 ( $CH_3$ ). Найдено (%): С 61.32, Н 5.33, Р 7.11.  $C_{20}H_{19}O_7P$ . Вычислено С 61.40, Н 5.39, Р 7.20. Масс-спектр (MALDI-TOF,  $m/z$ ): 431  $[M+H]^+$ , 453  $[M+Na]^+$ , 861  $[2M+H]^+$ .

### 3. Результаты и обсуждение.

Приводятся результаты исследования реакции 2-этоксивинилдихлорфосфоната **1** с 4-этилрезорцином **2** (схема 1). Найдено, что в результате проведения данной реакции происходит образование смеси двух региоизомеров **3** и **4** (схема 1). Важно отметить, что региоизомер **4** имеет несимметричное строение: арильные фрагменты ориентированы несимметрично относительно фосфорильной группы.

Схема 1

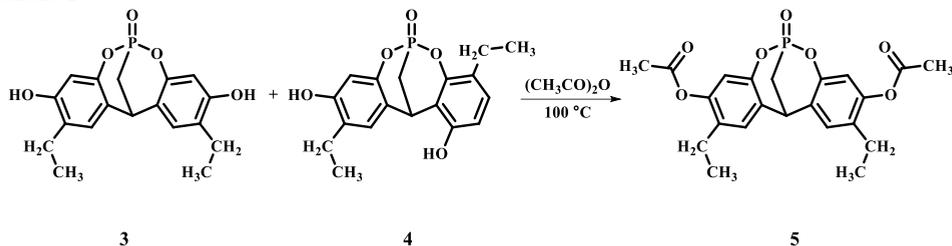


В спектре ЯМР  $^{31}P$  смеси каркасных фосфонатов **3** и **4** присутствуют два сигнала в области 13–14 м.д. В спектре ЯМР  $^1H$  региоизомерных каркасных фосфонатов **3** и **4** присутствуют сигналы протонов метильных групп 1.04-1.10 м.д. и протоны метиленовых групп 2.39-2.47 м.д. в виде мультиплетов. Сигналы протонов метиленовых групп у атома фосфора, испытывающих спин-спиновое взаимодействие, проявляются дублетом дублетов 2.57 м.д. ( $^3J_{PH}$  3.6 Гц,  $^2J_{PH}$  16.5 Гц). Протоны метиновых групп проявляются в спектре в виде дублета триплетов 4.52 м.д. ( $^2J_{PH}$ =35.8 Гц,  $^3J_{HH}$ =3.5 Гц) и в виде мультиплета 5.06 м.д. Атомы протонов ароматического кольца (6.41 м.д.), (6.43 м.д.), (7.14 м.д.), (7.18 м.д.) проявляются в виде синглетов, а также в виде двух дублетов (6.50 м.д.,  $^3J_{HH}$ =7.6 Гц), (6.93 м.д.,  $^3J_{HH}$ =7.6 Гц). В виде двух синглетов при 9.56 и 9.58 м.д. проявляются сигналы протонов гидроксильных групп.

Региоизомерные каркасные фосфонаты **3** и **4**, полученные в результате реакции винилфосфоната **1** с 4-этилрезорцином **2**, удалось разделить в результате ацилирования этой смеси уксусным ангидридом, с использованием последнего в качестве среды и реагента. Таким образом, нами был выделен в индивидуальном виде один функционализированный региоизомер **5**, имеющий симметричное строение (схема 2). Функционализированный региоизомер **5** представляет собой кристаллы белого цвета, имеющие хорошую растворимость в смеси ацетон-вода и ДМСО. Строение и состав полученного региоизомера **5** подтверждены с

привлечением методов ЯМР  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (MALDI) и элементного анализа.

Схема 2



Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  для соединения **5** содержит один сигнал в области 15 м.д. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  региоизомера **5** наблюдаются сигналы протонов метильной группы, которые проявляются в виде триплета 1.10 м.д. и в виде синглета 2.27 м.д., метиленовой группы – в виде дублета триплетов 2.41 м.д. Протоны метиленовой группы у атома фосфора проявляются в виде дублета дублетов 2.80 м.д. ( $^3J_{\text{PH}} 3.5$  Гц,  $^2J_{\text{PH}} 16.4$  Гц). Сигналы метинового протона проявляется в спектре в виде дублета в области 4.84 м.д. ( $^3J_{\text{PH}} 35.5$  Гц), протоны ароматической системы, представлены в виде двух синглетов 6.86 м.д. и 7.52 м.д.

В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  региоизомера **5** сигналы атомов углерода метильных групп наблюдаются в виде синглетов при 14.6 м.д. и 22.4 м.д. соответственно. Атомы углерода, испытывающие спин-спиновое взаимодействие с ядром фосфора, проявляются в виде дублетов ( $\delta_{\text{C}} 19.6$  м.д.,  $^1J_{\text{CP}}=109.9$  Гц), ( $\delta_{\text{C}} 113.3$  м.д.,  $^3J_{\text{CP}}=7.9$  Гц), ( $\delta_{\text{C}} 126.0$  м.д.,  $^3J_{\text{CP}}=11.1$  Гц) и ( $\delta_{\text{C}} 148.9$  м.д.,  $^2J_{\text{CP}}=7.0$ ). Сигналы атомов углерода метиленовых групп (22.4 м.д.) и атомов углерода ароматического ядра (129.4 м.д.), (132.2 м.д.), (148.6 м.д.) проявляются в виде синглетов. Сигнал карбонильного атома углерода (168.7 м.д.) находится в слабом поле и проявляется в виде синглета.

В масс-спектре MALDI-TOF функционализированного региоизомера **5** присутствуют пики молекулярных ионов 431  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 453  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 861  $[2\text{M}+\text{H}]^+$ . В ИК спектре полученного функционализированного региоизомера **5** присутствует полоса поглощения при  $1756\text{ см}^{-1}$  соответствующая валентным колебаниям карбонильной группы.

Окончательная структура соединения **5** подтверждена методом рентгеноструктурного анализа. Соединение **5** в кристалле симметрично и находится на плоскости зеркального отражения (Рисунок 1). Атом кислорода O2 разупорядочен по двум положениям. Длины связей фосфор-кислород составляют  $1.450(4)\text{Å}$  с атомом O1 и  $1.543(9)\text{Å}$  и  $1.543(9)\text{Å}$  с разупорядоченными частями атома O2 соответственно. Этильный заместитель также разупорядочен по двум положениям, разворачиваясь либо внутрь молекулы, либо из нее. Угол между плоскостями бициклических фрагментов составляет  $69.54^\circ$ .

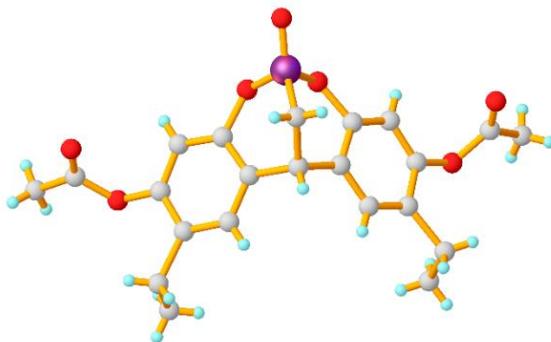


Рисунок 1 – Молекулярная структура соединения 5 в кристалле.

Кристаллическая упаковка образована за счет  $\text{CH}\dots\text{O}$ , связывающих молекулы в бесконечные ленты, и  $\text{CH}\dots\pi$  взаимодействиями, связывающих ленты между собой (Рисунок 2). Кристаллы соединения 13: моноклинные, пространственная группа  $P2_1/m$ . Параметры элементарной ячейки:  $a=5.6721(4)\text{\AA}$ ,  $b=27.055(2)\text{\AA}$ ,  $c=6.5563(4)\text{\AA}$ ,  $\beta=97.091(2)^\circ$ ,  $V=998.44(12)\text{\AA}^3$ .

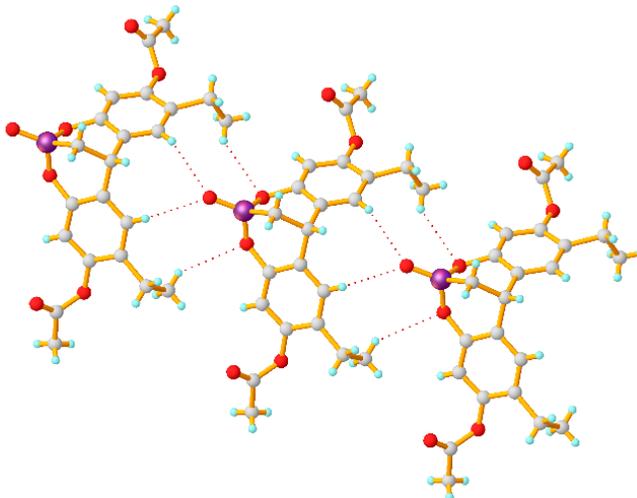


Рисунок 2 – Упаковка молекул в кристалле соединения 5.

#### 4. Заключение

Таким образом, найдено, что реакция 2-этоксивинилдихлорфосфоната с 4-этилрезорцином в присутствии эквимолярного количества трифторуксусной кислоты в толуоле приводит к образованию региоизомерной смеси каркасных фосфонатов в соотношении 4:1. Показано, что ацилирование этой региоизомерной смеси уксусным ангидридом позволяет выделить один из региоизомеров имеющий симметричное строение в индивидуальном виде представляющий собой кристаллы белого цвета. Функционализированный региоизомер имеет хорошую

растворимость в смеси ацетон-вода и ДМСО. Структура и состав полученного региоизомера подтверждены методами ЯМР  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (MALDI) и элементного анализа.

**Благодарность.** Авторы благодарят Коллективный спектро-аналитический Центр изучения строения, состава и свойств веществ и материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра "Казанского научного центра РАН" за техническую поддержку проведенных исследований.

**Финансирование.** Исследование профинансировано Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (Грант No. AP19677249). Данные PCA соединения получены в лаборатории Дифракционных методов исследования Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук в рамках финансирования за счет государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

**Конфликт интересов:** Конфликт интересов между авторами отсутствует.

## 2-ЭТОКСИВИНИЛДИХЛОРОСФОНАТТЫҢ 4-ЭТИЛРЕЗОРЦИНМЕН ӘРЕКЕТТЕСУІ АРҚЫЛЫ ЖАҢА КАРКАСТЫ ФОСФОНАТТАРДЫҢ СИНТЕЗІ

*А.В.Залалтдинова<sup>1</sup>, Н.О.Аппазов<sup>2,3\*</sup>, Н.И.Ақылбеков<sup>2,3</sup>, Р.А.Тұрманов<sup>2,4</sup>,  
М.И.Сыдықбаев<sup>2</sup>, Ю.М.Садыкова<sup>1</sup>, А.С.Газизов<sup>1</sup>, А.Р.Бурилов<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>А.Е.Арбузов атындағы Органикалық және физикалық химия институты, «Ресей Ғылым академиясының Қазан ғылыми орталығы» Федералдық ғылыми орталығы, Қазан қ., Ресей

<sup>2</sup>«Қорқыт Ата атындағы Қызылорда университеті» КЕАҚ, Қызылорда, Қазақстан

<sup>3</sup>«СНЕС» ЖШС, Қызылорда, Қазақстан

<sup>4</sup>«DPS Қызылорда» ЖШС, Қызылорда, Қазақстан

\*E-mail: nurasar.82@korkyt.kz

**Түйіндеме.** Белгісіз құрамында фосфоры бар қаңқалық қосылыстарды алудың қарапайым, жаңа және перспективті тәсілі әзірленген ерекше синтез әдісін қолдану ұсынылған. Ұсынылған әдіс 2-этоксивинилфосфон қышқылы дихлоридінің резорцинмен және оның толуолдағы туындыларымен үшфторсірке қышқылының қатысуымен конденсациялану реакциясына негізделген. Мақалада 2-этоксивинилдихлорфосфонаттың 4-этилрезорцинолмен реакциясын зерттеу нәтижелері берілген. Бұл реакция нәтижесінде екі региоизомер қоспасы түзілетіні анықталды. Алынған региоизомерлік қарқасты фосфонаттардың құрылымы мен құрамы  $^{31}\text{P}$  және  $^1\text{H}$  ЯМР көмегімен зерттелді. Винилфосфонаттың 4-этилрезорцинолмен әрекеттесуі нәтижесінде алынған региоизомерлі қарқасты фосфонаттар қоспасы сірке ангидридін орта және реагент ретінде пайдалана отырып ацилдеу арқылы бөлінді. Ацетон-су және ДМСО қоспасында жақсы ерігіштігі бар ақ кристалдар болып табылатын бір функционалданған региоизомер жеке түрінде алынды. Алынған региоизомердің құрылысы мен құрамы ЯМР  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия (MALDI) және элементтік талдау арқылы расталды. Толуолдағы трифторсірке қышқылының эквимолярлы мөлшерінің қатысуымен 2-этоксивинилдихлорфосфонаттың 4-этилрезорцинмен әрекеттесуі 4:1 қатынасындағы қарқасты фосфонаттардың региоизомерлік қоспасының түзілуіне әкелетіні анықталды. Бұл региоизомерлі қоспаның сірке ангидридмен ацилденуі региоизомерлердің біреуін жеке түрінде бөліп алуға мүмкіндік беретіні көрсетілді.

**Түйін сөздер:** қарқасты фосфонаттар, 2-этоксивинилфосфонат, 4-этилрезорцинол, ацилдену, сірке ангидрид, региоизомерлер.

<i>Залалтдинова Алена Владимировна</i>	<i>химия ғылымдарының кандидаты</i>
<i>Аппазов Нурбол Орынбасарұлы</i>	<i>химия ғылымдарының кандидаты, профессор</i>
<i>Акылбеков Нурғали Икрамович</i>	<i>PhD, қауымдастырылған профессор</i>
<i>Турманов Рахымжан Ахметханович</i>	<i>PhD</i>
<i>Сыздықбаев Марат Изимханович</i>	<i>химия ғылымдарының кандидаты</i>
<i>Садыкова Юлия Масхутовна</i>	<i>химия ғылымдарының кандидаты</i>
<i>Газизов Альмир Сабирович</i>	<i>химия ғылымдарының докторы, профессор</i>
<i>Бурилов Александр Романович</i>	<i>химия ғылымдарының докторы, профессор</i>

## References

- Natarajan, N., Brenner, E., Sémeril, D., Matt, D., & Harrowfield, J. The Use of Resorcinarene Cavitands in Metal-Based Catalysis [Review]. *Eur. J. Org. Chem.*, **2017**, 6100-6113. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201700725>.
- Li, Z., Chen, Y., Zheng, C., Yin, Y., Wang, L., & Sun, X. Highly enantioselective aldol reactions catalyzed by reusable upper rim-functionalized calix[4]arene-based *<i>L</i>-proline organocatalyst in aqueous conditions [Article]. *Tetrahedron*, **2017**, *73*, 78-85. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2016.11.052>.*
- Klimochkin, Y., Shiryaev, V., & Leonova, M. Antiviral properties of cage compounds. New prospects [Review]. *Russ. Chem. Bull.*, **2015**, *64*, 1473-1496.
- Babouri, R., Traore, L., Bekro, Y., Matveeva, V., Sadykova, Y., Voronina, J.,...Piratt, J. Golden Face of Phosphine: Cascade Reaction to Bridgehead Methanophosphocines by Intramolecular Double Hydroarylation [Article]. *Org. Lett.*, **2019**, *21*, 45-49. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.8b03474>.
- Süss-Fink, G. Arene ruthenium complexes as anticancer agents [Review]. *Dalton transactions*, **2010**, *39*, 1673-1688. <https://doi.org/10.1039/b916860p>.
- Sadykova, Y., Knyazeva, I., Burilov, A., Pudovik, M., Dobrynin, A., Litvinov, I., & Sinyashin, O. An Unusual Reaction of 2-Ethoxyethylphosphonic Dichloride with Resorcinol and Its Derivatives: Synthesis of Bicyclic Phosphonates with Endocyclic P-C Bond. *Heteroat. Chem*, **2011**, *22*, 1-4. <https://doi.org/10.1002/hc.20646>.
- Sadykova, Y., Dalmatova, N., Voronina, Y., Burilov, A., Pudovik, M., & Sinyashin, O. Formation of phosphorus-containing cage structures in the reaction of 2-ethoxyvinylphosphonic acid dichloroanhydride with resorcinol and its derivatives [Article]. *Heteroat. Chem*, **2012**, *23*, 340-344. <https://doi.org/10.1002/hc.21022>.
- Sadykova, Y., Dalmatova, N., Nagimova, M., Voronina, Y., Burilov, A., Pudovik, M., & Sinyashin, O. Novel Naphthol-Based Bicyclic Phosphonates [Article]. *Heteroat. Chem*, **2014**, *25*, 55-59. <https://doi.org/10.1002/hc.21135>.
- Sadykova, Y., Voronina, Y., Burilov, A., & Pudovik, M. New Bicyclic Phosphonates with Benzyl Fragments [Article]. *Russ. J. Gen. Chem.*, **2018**, *88*, 140-142. <https://doi.org/10.1134/S1070363218010243>.
- Sadykova, Y., Dalmatova, N., Voronina, Y., Burilov, A., Pudovik, M., Mitrasov, Y., & Sinyashin, O. Modification of Bicyclic Phosphonates Based on Resorcinols and Its Derivatives via the Mannich Reaction [Article]. *Heteroat. Chem*, **2015**, *26*, 224-230. <https://doi.org/10.1002/hc.21252>.
- Sadykova, Y., Zhalaltdinova, A., Trofimova, L., Burilov, A., & Pudovik, M. Reactions of 4-methyl- and 4,6-dimethylresorcinols with (2-ethoxyvinyl)phosphonic dichloride - synthesis of new regioisomeric cage phosphonates [Article]. *Chem. Heterocycl. Compd.*, **2019**, *55*, 1135-1138. <https://doi.org/10.1007/s10593-019-02591-6>