

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

A.V.Zalaltdinova¹, N.O.Appazov^{2,3*}, N.I.Akylbekov^{2,3}, R.A.Turmanov^{2,4}, M.I.Syzdykbayev²,
Y.M.Sadykova¹, A.S.Gazizov¹, A.R.Burilov¹

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

²Non-profit joint-stock company «Korkyt Ata Kyzylorda University», Kyzylorda, Kazakhstan

³“CNEC” LLP, Kyzylorda, Kazakhstan

⁴“DPS Kyzylorda” LLP, Kyzylorda, Kazakhstan

*E-mail: 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 ³¹P and ¹H 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 ¹H, ³¹P, ¹³C 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

Appazov Nurbol Orynbasaruly

Candidate of chemical sciences, professor;

E-mail: nurasar.82@korkyt.kz

Akylbekov Nurgali Ikramovich

PhD, associate professor; E-mail: 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. Залатдинова¹, Н.О. Аппазов^{2,3}, Н.И. Акылбеков^{2,3}, Р.А. Турманов^{2,4}, М.И. Сыздыкбаев², Ю.М. Садыкова¹, А.С. Газизов¹, А.Р. Бурилов¹*

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

²*НАО «Кызылординский университет имени Коркыт Ата», Кызылорда, Казахстан*

³*ТОО «СНЕС», Кызылорда, Казахстан*

⁴*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 ³¹P и ¹H. 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 ¹H-, ³¹P-, ¹³C-, 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].

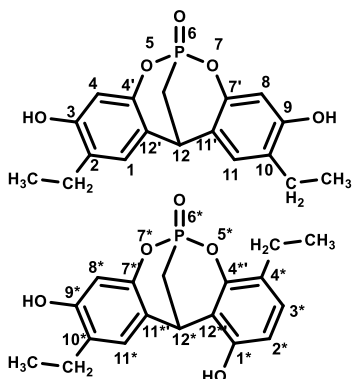
Простым, новым и перспективным подходом к получению неизвестных ранее фосфорсодержащих каркасных соединений, является оригинальный метод синтеза, разработанный исследователями лаборатории элементоорганического синтеза им А.Н. Пудовика ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ 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 (^1H , 399.93 МГц; ^{13}C , 100.57 МГц; ^{31}P , 161.90 МГц), Bruker Avance-500 (^1H , 500.13 МГц; ^{13}C , 125.76 МГц; ^{31}P , 202.46 МГц) и Bruker Avance-600 (^1H , 600.13 МГц; ^{13}C , 150.92 МГц; ^{31}P , 242.94 МГц) в d_6 -ДМСО, (45°C) или CDCl_3 (25°C). Химические сдвиги сигналов (^1H и ^{13}C) измерялись относительно остаточных сигналов растворителей d_6 -ДМСО или CDCl_3 , шкала δ относительно ТМС с использованием в качестве внутреннего стандарта сигналов остаточных протонов или ядер углерода ДМСО или CHCl_3 . Химический сдвиг сигнала фосфора (^{31}P) измерялся относительно сигнала внешнего стандарта H_3PO_4 . ИК спектры записаны на Фурье-спектрометре Vector-22 фирмы Bruker в интервале 400-4000 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.

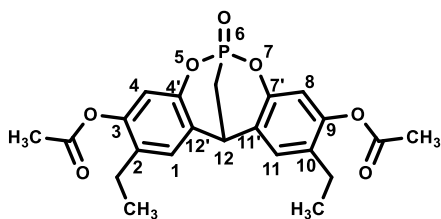


Выход 0.41 г (74.5%), порошок светло-желтого цвета, т.пл. >300 °С. Спектр ЯМР ^{31}P (242,94 МГц, d_6 -ДМСО, δ , м.д.): 13.9, 14.3. Спектр ЯМР ^1H (399.93 МГц, d_6 -ДМСО, δ , м.д, J/Гц): 1.07 (м, 12H, CH_3), 2.42 (м, 8H, $-\text{CH}_2-$), 2.57 (дд, 4H, $^2J_{\text{PH}}=16.5$, $^3J_{\text{HH}}=3.6$, CH_2P), 4.52 (дт, 1H, $^2J_{\text{PH}}=35.8$, $^3J_{\text{HH}}=3.5$, PCH_2CH), 5.06 (м, 1H, PCH_2CH), 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 (CH_2), 1618 ($\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}}$), 2871, 2932, 2972 (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}P (242.94 МГц, d_6 -ДМСО, δ , м.д.): 15.1. Спектр ЯМР ^1H (600.13 МГц, d_6 -ДМСО, δ , м.д, J/Гц): 1.10 (т, 6H, 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, $^2J_{\text{PH}}=16.4$, $^3J_{\text{HH}}=3.5$, CH_2P), 4.84 (д, 1H, $^3J_{\text{PH}}=35.5$, PCH_2CH), 6.86 (с, 2H, H-1,11), 7.52 (с, 2H, H-4,8). Спектр ЯМР ^{13}C (150.92 МГц, d_6 -ДМСО, δ , м.д, J/Гц): 14.6 (с, CH_3), 19.6 (д, $^1J_{\text{CP}}=109.9$, CH_2P), 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 (CH_2) 1618



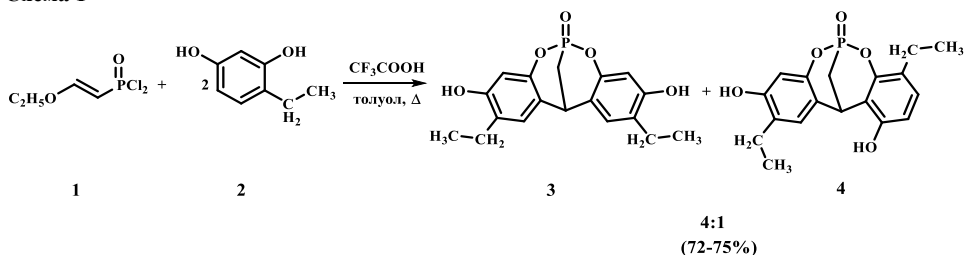
128

($C=C_{Ar}$), 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

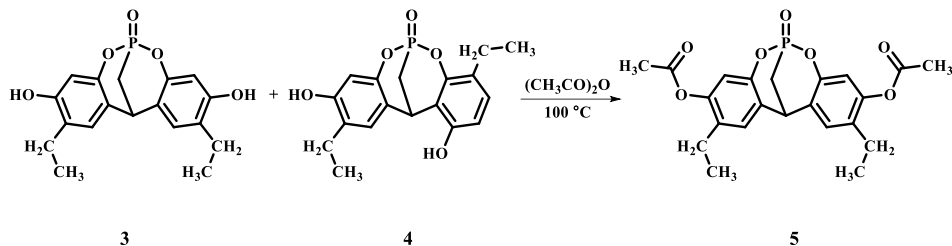


В спектре ЯМР ^{31}P смеси каркасных фосфонатов **3** и **4** присутствуют два сигнала в области 13–14 м.д. В спектре ЯМР 1H региоизомерных каркасных фосфонатов **3** и **4** присутствуют сигналы протонов метильных групп 1.04-1.10 м.д. и протоны метиленовых групп 2.39-2.47 м.д. в виде мультиплетов. Сигналы 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 ^1H -, ^{31}P -, ^{13}C -, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (MALDI) и элементного анализа.

Схема 2



Спектр ЯМР ^{31}P для соединения **5** содержит один сигнал в области 15 м.д. В спектре ЯМР ^1H 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}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 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° .

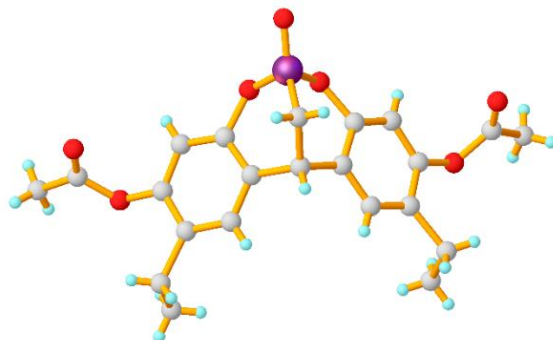


Рисунок 1 – Молекулярная структура соединения **5** в кристалле.

Кристаллическая упаковка образована за счет $\text{C}\text{H}\dots\text{O}$, связывающих молекулы в бесконечные ленты, и $\text{C}\text{H}\dots\pi$ взаимодействиями, связывающих ленты между собой (Рисунок 2). Кристаллы соединения **13**: моноклинные, пространственная группа $\text{P}2_1/\text{m}$. Параметры элементарной ячейки: $a=5.6721(4)\text{\AA}$, $b=27.055(2)\text{\AA}$, $c=6.5563(4)\text{\AA}$, $\beta=97.091(2)^\circ$, $V=998.44(12)\text{\AA}^3$.

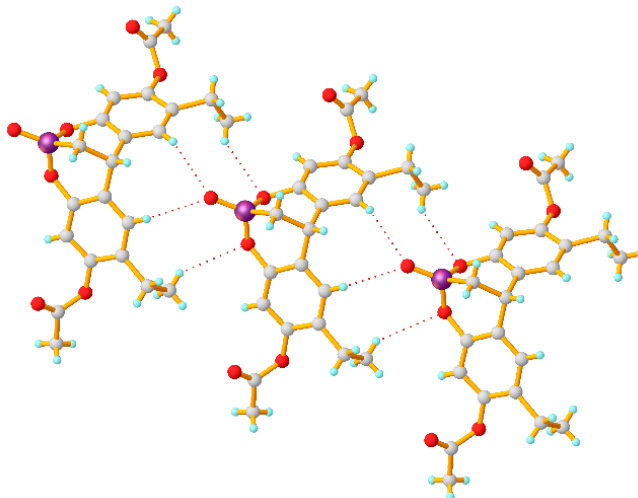


Рисунок 2 – Упаковка молекул в кристалле соединения **5**.

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 ^1H -, ^{31}P -, ^{13}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.Залалтдинова¹, Н.О.Аппазов^{2,3}, Н.И.Ақылбеков^{2,3}, Р.А.Тұрманов^{2,4},
М.И.Сыдықбаев², Ю.М.Садыкова¹, А.С.Газизов¹, А.Р.Бурилов¹*

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

²«Қорқыт Ата атындағы Қызылорда университеті» КЕАҚ, Қызылорда, Қазақстан

³«СНЕС» ЖШС, Қызылорда, Қазақстан

⁴«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}P және ^1H 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 ^1H -, ^{31}P -, ^{13}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

1. 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>.
 2. 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 *proline* organocatalyst in aqueous conditions [Article]. *Tetrahedron*, **2017**, *73*, 78-85. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2016.11.052>.
 3. Klimochkin, Y., Shiryaev, V., & Leonova, M. Antiviral properties of cage compounds. New prospects [Review]. *Russ. Chem. Bull.*, **2015**, *64*, 1473-1496.
 4. 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>.
 5. Süß-Fink, G. Arene ruthenium complexes as anticancer agents [Review]. *Dalton transactions*, **2010**, *39*, 1673-1688. <https://doi.org/10.1039/b916860p>.
 6. 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>.
 7. 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>.
 8. 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>.
 9. 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>.
 10. 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., Zalaltdinova, 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>