

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. Ломоносова

Химический факультет

На правах рукописи



ВИНОГРАДОВ  
Дмитрий Сергеевич

**ФОСФОНИЕВЫЕ ИЛИДЫ КАК ИНСТРУМЕНТ СИНТЕТИЧЕСКОГО  
ДИЗАЙНА НОВЫХ КЛАССОВ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

02.00.03 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Черноголовка - 2018

Работа выполнена в лаборатории органического синтеза кафедры медицинской химии и тонкого органического синтеза Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ

кандидат химических наук, доцент  
**Подругина Татьяна Александровна**

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ

**Офицеров Евгений Николаевич,**  
доктор химических наук,  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», декан факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, профессор кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов

**Чапышев Сергей Викторович,**  
доктор химических наук,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт проблем химической физики Российской академии наук», главный научный сотрудник лаборатории органической и супрамолекулярной фотохимии

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский педагогический государственный университет» (МПГУ)

Защита диссертации состоится «19» июня 2018 г. в 14 часов на заседании Диссертационного совета Д 002.102.02, созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физиологически активных веществ Российской академии наук, по адресу: 142432, Московская область, г. Черноголовка, Северный проезд, д. 1, ИФАВ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФАВ РАН и на сайте [www.ipas.ac.ru](http://www.ipas.ac.ru)

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета

кандидат химических наук



Афанасьева С.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы.

На фоне бурно развивающегося интереса к илидам как структурам с большими синтетическими возможностями и их активного использования в тонком органическом синтезе, класс смешанных илидов – соединений, содержащих два положительно заряженных гетероатома у отрицательно заряженного углеродного центра, по-прежнему остается наименее изученным. Последние 15 лет под руководством академика Н.С.Зефирова проводились систематические исследования по разработке методов синтеза и изучению свойств смешанных фосфониево-иодониевых илидов.

В результате этих исследований было показано неаддитивное сочетание свойств фосфониевого и иодониевого фрагментов. Налицо синергия свойств «ониевых» заместителей в молекулах смешанных илидов, приводящая к появлению новых процессов и созданию новых классов соединений на их основе. Развитие этой концепции побуждает исследовать и далее различные комбинации «ониевых» фрагментов в смешанных илидах, варьируя как гетероатом, так и заместители при нем, что позволит создать молекулы с необычными и неизвестными ранее свойствами.

В рамках настоящей работы были продолжены исследования в области синтеза смешанных фосфониево-иодониевых илидов с электроноизбыточным гетероциклом в фосфониевом фрагменте и изучены фотохимические реакции гетероциклизации на их основе, приводящие к созданию новых гетероциклических систем. Расширяя рамки малоизученного класса смешанных илидов синтезированы неизвестные ранее гетарилзамещенные фосфазины – аза-винилоги дифосфониевых и арсониево-фосфониевых илидов и открыта новая реакция гетероциклизации на их основе, приводящая к новому типу гетероциклов - 2,3-дигидро-1,2,3-оксадиазолам.

### Цель работы.

Целью работы является: во-первых, разработка методов синтеза стабилизированных смешанных фосфониево-иодониевых илидов, содержащих активированные гетероциклы у атома фосфора, установление их строения и изучения их реакционной способности в фотохимических процессах гетероциклизации с алкинами. Во-вторых, исследовать возможность синтеза нового типа смешанных илидов – арсониевых и фосфониевых фосфазин с гетероциклическим заместителем при атоме фосфора и изучить возможность их использования для создания новых гетероциклических систем.

### Научная новизна

Впервые синтезированы устойчивые фосфониево-иодониевые илиды, содержащие электроноизбыточный гетероцикл при атоме фосфора и диэтоксифосфорильную стабилизирующую группу при илидном атоме углерода. Исследована зависимость устойчивости этих илидов от характера гетероцикла. Изучены фотохимические реакции гетероциклизации синтезированных илидов с алкинами. Установлено влияние структуры исходного илида на направление реакции и структуру продуктов реакции фотохимической гетероциклизации с алкинами. Наиболее подробно в процессах гетероциклизации были изучены фурилзамещенные смешанные илиды и открыт новый тип перегруппировок в фурановом кольце при образовании новых аннелированных фосфорсодержащих гетероциклических систем – фосфининофуранов.

Получены новые гетероциклические системы, содержащие в своей структуре два  $\lambda^5$ -фосфининовых фрагмента, а также оксетановый цикл, открывающие возможности получения новых биологически активных соединений. На основании данных ЭПР, ЯМР спектроскопии и данных спектрально-кинетических исследований был предложен механизм гетероциклизации смешанных илидов с алкинами. Во второй части работы на основе диазонио-иодониевого илида была синтезирована серия неописанных ранее смешанных илидов с фосфазинным фрагментом и открыта новая реакция гетероциклизации на их основе с образованием неизвестной ранее гетероциклической системы 2,3-дигидро-1,2,3-оксадиазола.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы.**

Открыты новые фотохимические реакции смешанных фосфониево-иодониевых илидов, содержащих электроноизбыточный гетероцикл в фосфониевом фрагменте, с алкинами, приводящие к образованию новых типов аннелированных фосфорсодержащих гетероциклов, представляющих собой потенциальные биологически активные соединения. Основываясь на современных физико-химических методах исследования были изучены закономерности протекания процессов гетероциклизации смешанных илидов с алкинами и предложен механизм процесса, включающий стадию SET-переноса с образованием радикальных интермедиатов с последующим их окислением в карбокатионный интермедиат, определяющий направление электрофильной атаки. Показана принципиальная разница в механизме гетероциклизации для 2- и 3-фурилзамещенных смешанных илидов. В случае 2-фурилзамещенных илидов обнаружена новая перегруппировка фуранового цикла, сопровождающаяся миграцией фосфониевой группы в  $\beta$ -положение фуранового кольца и приводящая к образованию [3,2-b]фосфиниофурана. На основе аза-винилогов смешанных илидов открыта новая реакция гетероциклизации и синтезирована серия гетероциклов нового типа - 2,3-дигидро-1,2,3-оксадиазолов.

#### **Положения, выносимые на защиту.**

- Систематическое изучение новой фотохимической реакции гетероциклизации смешанных фосфониево-иодониевых илидов с алкинами.
- Установление влияния природы ароматических заместителей в фосфониевом фрагменте на направление процесса гетероциклизации, приводящее к образованию разного типа гетероциклических систем.
- Синтез на основе 2-фурилзамещенных смешанных фосфониево-иодониевых илидов ранее неизвестных гетероциклических соединений димерного строения, содержащих в молекуле два разных типа  $\lambda^5$ -фосфининовых гетероциклов.
- Выяснение механизмических аспектов новых реакций гетероциклизации с использованием методов ЭПР спектроскопии и спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$ , а также на основе данных спектрально-кинетических исследований. Установление радикальной природы интермедиатов новых фотохимических реакций.
- Синтез нового типа гетероциклов - 2,3-дигидро-1,2,3-оксадиазолов, на основе серии неописанных ранее гетарилзамещенных фосфазинных.

**Личный вклад автора** состоит в анализе мировой литературы по теме исследования, постановке и решении синтетических задач, включающих планирование и проведение синтетических процедур, в подготовке соединений к изучению их физико-химических свойств, анализе результатов синтетических экспериментов и физико-химических исследований и

формулировании выводов, в подготовке материалов к публикации в научных журналах, представлении ключевых результатов работы на конференциях.

### **Апробация работы и публикации.**

Основное содержание работы изложено в 11 публикациях в виде 4 статей в международных рецензируемых научных изданиях, индексируемых виртуальными базами данных (Web of Science, Scopus) и рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных работ, а также 7 тезисов докладов на международных и российских научных конференциях. Результаты работы были представлены, в том числе, на следующих конференциях:

VI International conference of young scientists "Organic Chemistry To-day (Санкт-Петербург, 2014) Международного молодежного научного форума ЛОМОНОСОВ-2014 (Москва, 2014), Международного молодежного научного форума ЛОМОНОСОВ-2015 (Москва, 2015), кластер конференций по органической химии "Оргхим-2016" (Санкт-Петербург, 2016), 3rd Russian Conference on Medicinal Chemistry (Казань, 2017), Central European conference on photochemistry CECF 2018 (Bad Hofgastein Austria, 2018).

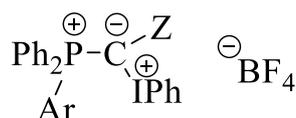
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований - проект № 14-03-00795, Гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ № НШ-5130.2014.3, № НШ-10268.2016.3 гранта по Программе фундаментальных исследований Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создания новых материалов», гранта фундаментальных исследований 1-ОХНМ РАН, 10-ОХНМ РАН.

### **Структура и объем работы.**

Материал диссертации изложен на 163 страницах: включает введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы, список цитируемой литературы, включающий 123 наименований и приложение на 23 страницах.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Данная работа является продолжением исследований в области методологии синтеза смешанных илидов и изучения реакций гетероциклизации с их участием.



**Рисунок 1.** Общая структура смешанных фосфониево-иодониевых илидов.

Развитие этого направления предполагает решение двух задач: во-первых, продолжить детальное изучение реакций гетероциклизации смешанных фосфониево-иодониевых илидов, содержащих электроноизбыточный гетероцикл при атоме фосфора фосфониевого заместителя, в фотохимических процессах с ацетиленами, во-вторых, исследовать взаимное влияние «ониевых» фрагментов в смешанных илидах на примере сочетания фосфониевых, иодониевых, арсониевых и диазониевых заместителей при илидном атоме углерода.

### **1. Исследование свойств смешанных фосфониево-иодониевых илидов с диэтоксифосфорильной стабилизирующей группой**

Реакционная способность и направление процесса гетероциклизации в смешанных фосфониево-иодониевых илидах зависят от характера стабилизирующего заместителя при

илидном атоме углерода – Z и от типа ароматического заместителя в фосфониевом фрагменте илида. Ранее в нашей научной группе более детально было проведено изучение процессов гетероциклизации для карбонилзамещенных илидов ( $Z = C(O)R$ ), в меньшей степени для циано- ( $Z = CN$ ) и сульфонилзамещенных ( $Z = SO_2Ph$ ).

Если для смешанных илидов, содержащих нитрильную и сульфанильную группы, продуктами гетероциклизации с ацетиленами являются исключительно фосфорсодержащие гетероциклы  $\lambda^5$ -фосфинолины и их аналоги  $\lambda^5$ -фосфинотиофены, фосфинопиразолы, фосфинофураны, то карбонилзамещенные смешанные илиды могут участвовать еще и в процессах циклоприсоединения к алкинам с образованием фосфонийзамещенных фуранов и к нитрилам с образованием фосфонийзамещенных оксазолов. Чтобы более детально изучить процесс гетероциклизации смешанных илидов с ацетиленами, исключив альтернативное направление циклоприсоединения, приводящего к образованию фосфонийзамещенных фуранов, в качестве стабилизирующей группы нами была выбрана диэтоксифосфорильная группа ( $Z = P(O)(OEt)_2$ ).

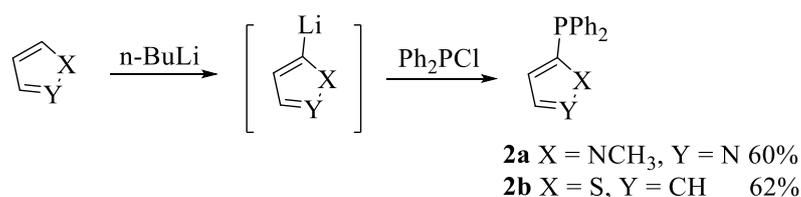
Первая часть работы посвящена разработке методов синтеза диэтоксифосфорилзамещенных смешанных илидов с гетероциклическим заместителем при атоме фосфора и исследованию их в реакциях фотохимической гетероциклизации с алкинами.

### 1.1. Синтез диэтоксифосфорилзамещенных смешанных илидов с тиенил и пиразолилзамещенным фосфониевым фрагментом

Целевые смешанные илиды **6a,b** были получены трехстадийным синтезом на основе несимметричных фосфинов **2a-b**, содержащих при атоме фосфора электроноизбыточный гетероцикл (N-метилпиразол, тиофен, фуран).

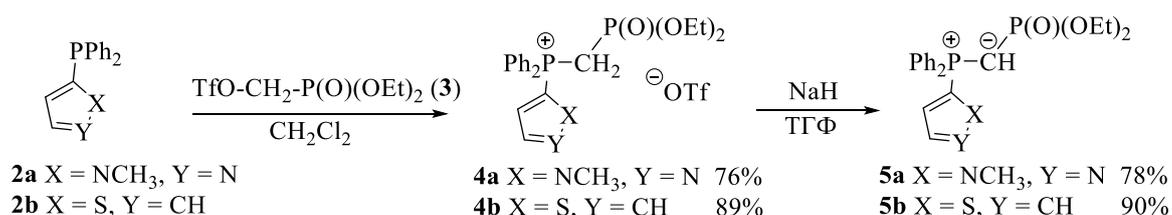
Дифенил-5-(N-метил)пиразолилфосфин (**2a**) и дифенил-(2-тиенил)фосфин (**2b**) были получены реакцией кросс-сочетания литиевых производных соответствующих гетероциклов с дифенилфосфинхлоридом. (Схема 1)

Схема 1.



Алкилирование фосфинов **2a,b** (диэтоксифосфорил)метилтрифлатом приводит к образованию соответствующих фосфониевых солей **4a,b** с выходами 76-90% (Схема 2).

Схема 2



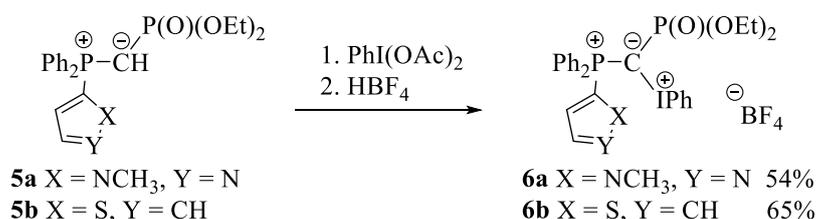
Алкилирование проводили по общей методике действием трифлата **3** на фосфины **2a,b** в растворе хлористого метилена при 0 °С, перемешивая реакционную смесь в течение суток при

комнатной температуре. Соли **4a,b** высаживали из сконцентрированной в три раза реакционной смеси диэтиловым эфиром с выходами 76-89 %.

Фосфониевые илиды **5a,b** были получены действием гидрида натрия на фосфониевые соли **4a,b** (Схема 2).

Синтезированные илиды **5a,b** представляют собой мало стабильные соединения, разлагающиеся в течение нескольких часов даже при комнатной температуре. Получить их в кристаллическом виде не удалось, поскольку даже при отрицательных температурах илиды выделяются в виде вязких масел. В последующие реакции их вводили без дальнейшей очистки. Тем не менее, структуры фосфоранов **5a,b** надежно доказаны методом  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектроскопии.

**Схема 3.**



Смешанные фосфониево-иодониевые илиды **6a,b** были синтезированы окислением соответствующих фосфониевых илидов фенилиодозоацетатом и были выделены в виде тетрафторборатов при обработке реакционной смеси водным раствором  $\text{HBF}_4$  с последующим разбавлением диэтиловым эфиром с выходами 54 и 65% соответственно (Схема 3).

Фосфониевые соли **4a,b** и илиды **6a,b** не описаны в литературе. Их строение подтверждено данными ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  спектроскопии, а состав – данными элементного анализа.

Таким образом, был осуществлен синтез целевых илидов **6a,b**. Полученные смешанные илиды на основе 2-тиенил- и 5-(N-метил)пиразоллилфосфинов были изучены в реакции гетероциклизации с ацетиленами.

## 1.2. Диэтоксифосфорилзамещенные смешанные илиды **6a,b** в реакциях гетероциклизации с ацетиленами

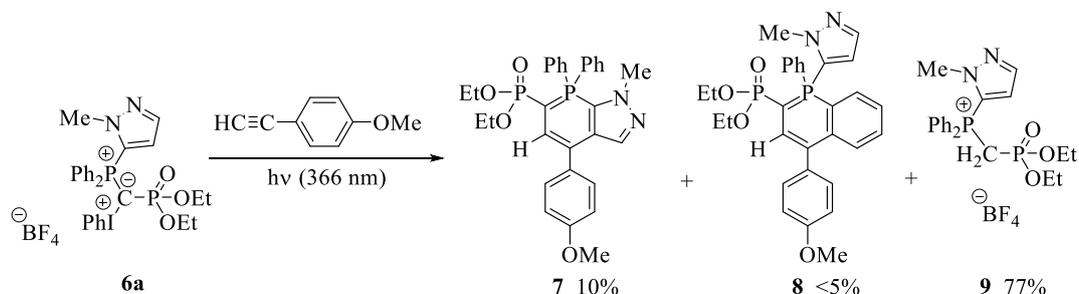
Для изучения реакций гетероциклизации полученных илидов с ацетиленами был выбран набор ацетиленов различного строения, содержащих ароматические (фенилацетилен, 4-этиниланизол, дифенилацетилен), гетероароматические (3-этинилтиофен), конденсированные ароматические (9-этинилфенантрен), и алкильные заместители (децин-1). С этим же набором ацетиленов ранее в нашей научной группе проведены исследования реакций гетероциклизации карбонилзамещенных смешанных илидов, что позволит сделать корректные выводы при сравнении результатов изучаемого процесса.

### 1.2.1. Взаимодействие пиразоллилзамещенного илида **6a** с ацетиленами

Гетероциклизация илида **6a** происходит лишь в результате взаимодействия с 4-метоксифенилацетиленом при УФ-облучении (366 нм). При облучении илида **6a** с фенилацетиленом, 3-этинилтиофеном, 9-этинилфенантеном, децином-1 и дифенилацетиленом в хлористом метиле не происходит образования P-гетероциклов. В этих условиях протекает только количественная деструкция илида **6a** до фосфониевой соли **9**. Этот процесс сопровождается

все реакции с участием смешанных фосфониево-иодониевых илидов и происходит под действием растворителя. Взаимодействие илида **6a** с 4-метоксифенилацетиленом приводит к образованию фосфининопиразола **7** и пиразолилзамещенного фосфинолина **8** в соотношении 2:1, которые удалось выделить методом колоночной хроматографии с низкими выходами 10 и 5% соответственно (Схема 4). В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  эти продукты наблюдались таком же соотношении, и основным (77%) продуктом конверсии илида **6a** является фосфониевая соль **9**.

Схема 4.

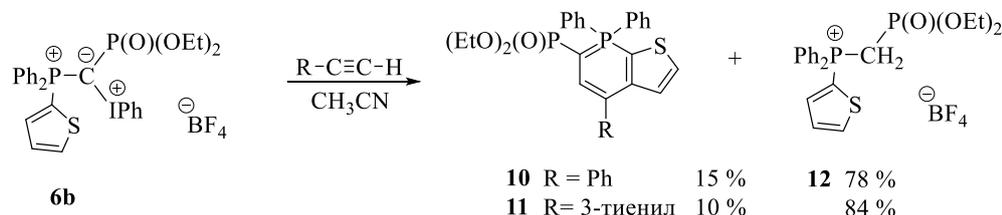


Соотношение продуктов гетероциклизации **7** и **8** свидетельствует о небольшой разнице в реакционной способности двух гетероциклических заместителей в фосфониевом фрагменте, но скорость атаки по пиразольному циклу все-таки выше. Аналогичный результат с образованием двух продуктов гетероциклизации (тиенилзамещенного фосфинолина и фосфинотиофена) был получен ранее для тиенилзамещенного смешанного илида, стабилизированного метоксикарбонильной группой, при его взаимодействии с фенилацетиленом. Структура полученных гетероциклических соединений **7** и **8** была подтверждена данными ЯМР спектроскопии  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$ .

### 1.2.2. Взаимодействие тиенилзамещенного илида **6b** с алкинами

Реакция тиенилзамещенного илида **6b** происходит только с терминальными алкинами - фенилацетиленом и 3-этинилтиофеном, протекает за несколько секунд при смешении реагентов и не требует УФ-облучения, также как в случае с вышеупомянутым карбометоксизамещенным аналогом. Однако, в результате образуется только один продукт гетероциклизации – соответствующие фосфинотиофены **10** и **11** с низким выходом (Схема 5).

Схема 5



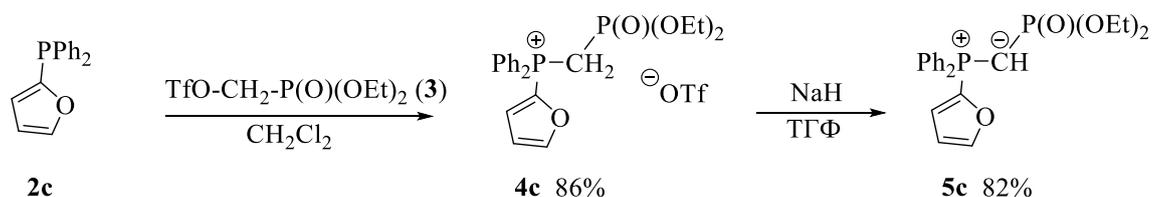
Доля процесса деструкции смешанного илида **6b** до фосфониевой соли **12** в этом случае очень высока (78-84 %). Нам удалось выделить соответствующие продукты гетероциклизации – **10**, **11**. В спектрах реакционных смесей в случае реакций с фенилацетиленом и 3-этинилтиофеном присутствуют сигналы только выделенных продуктов в соотношениях 1:5 и 1:8 (фосфинотиофен : соль), соответственно. После хроматографического разделения продуктов реакций эти соотношения не изменяются.

Соединения **10** и **11** были охарактеризованы методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$ , а также ИК-спектроскопией, а их состав подтвержден масс-спектроскопией высокого разрешения.

### 1.3. Синтез фурилзамещенного смешанного илида **6c**, стабилизированного фосфорильной группой

По схеме, описанной для илидов **6a,b**, был осуществлен синтез фурилзамещенного смешанного илида **6c**. 2-Фурилдифенилфосфин **2c**, синтезированный по описанной в литературе методике ввели в реакцию алкилирования трифлатом **3** для получения фосфониевой соли **4c** с выходом 86%. Депротонированием соли **4c** действием гидрида натрия получили соответствующий фосфониевый илид **5c** с выходом 82 % (схема 6)

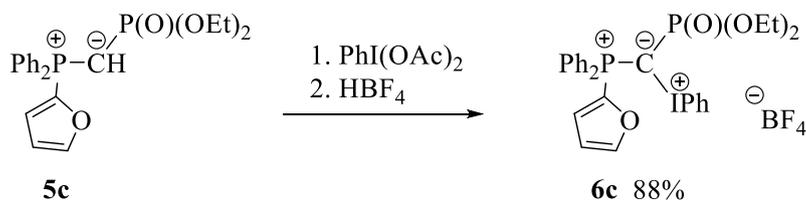
Схема 6



Фосфониевый илид **5c** был получен в виде вязкого масла. Он нестабилен и вводился в реакцию без дополнительной очистки, однако его структура была надежно доказана данными ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$ .

Окислением илида **5c** фенилиодоацетатом по стандартной методике был осуществлен синтез смешанного илида **6c** (Схема 7). Однако, выпавший белый порошок илида **6c** после промывания эфиром и при подсушивании непосредственно на фильтре стал темнеть и в течение нескольких минут превратился в бурое масло.

Схема 7



Поскольку ранее мы не сталкивались с такими явлениями при выделении смешанных илидов, для выяснения причин разложения илида **6c** (его нестабильность на воздухе, либо условия выделения, приводящие к деструкции) была проведена оптимизация условий его выделения. В результате было установлено, что лишь многократное промывание осадка после отделения от реакционной смеси сухим диэтиловым эфиром (200 мл на 1 г илида) позволяет выделить и охарактеризовать илид **6c**. Деструкции на воздухе илида **6c**, выделенного подобным образом, не происходит.

Структура полученного илида **6c** была подтверждена данными ИК- и ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$  спектроскопии, а состав подтвержден данными HRMS.

Поскольку выделение смешанного илида из реакционной смеси осуществляется действием водного раствора  $\text{HBF}_4$ , возможно предположить, что причина такого аномального поведения фурилзамещенных илидов – это каталитический эффект следовых количеств кислотных примесей. Фурановое кольцо само по себе является электроноизбыточным и склонно к протонированию. Что



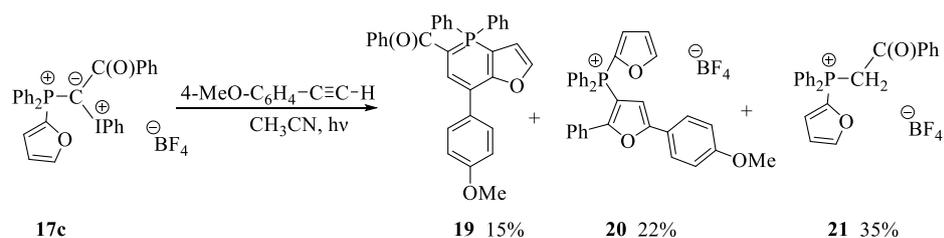
реагируют с алкинами без облучения. Фотохимическому взаимодействию фурилзамещенных илидов с ацетиленами посвящена следующая глава.

#### 1.4. Взаимодействие фурилзамещенных смешанных илидов **6с**, **17-18** с алкинами

Синтезированные нами смешанные илиды **6с**, **17с,d,e** и **18с,d** были введены в фотохимические реакции гетероциклизации с серией терминальных алкинов

При взаимодействии илида **17с** с 4-метоксифенилацетиленом происходит образование двух продуктов гетероциклизации - фосфинофурана **19** и фосфонийзамещенного фурана **20** с выходами 15 % и 22 % соответственно (Схема 10).

##### Схема 10.



Образование фосфонийзамещенного фурана **20** описано ранее (при использовании илидов, выделенных по стандартной методике) и обсуждено в работах нашей научной группы, при этом образование фосфинофурана в данной реакции не фиксировалось.

Структура фосфинофурана **19** была подтверждена данными РСА. На рисунке 2 приведена его структура. Также он был охарактеризован данными ИК и ЯМР-спектроскопии  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$ , а состав был подтвержден данными ESI-HRMS.

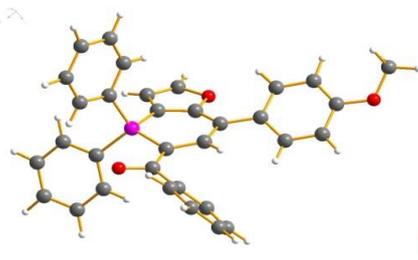


Рисунок 2. Структура фосфинофурана **19** по данным РСА.

Представленная структура **A** не согласуется с теми структурами фосфинофуранов (**B**), которые были предложены ранее для продуктов на основе 2-фурилзамещенных илидов (рисунок 3).

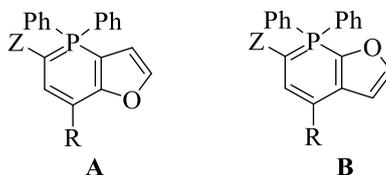
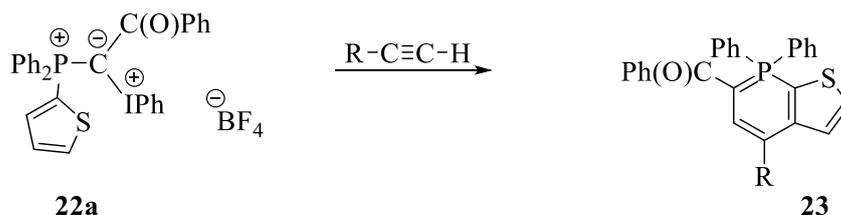


Рисунок 3. Возможные структуры фосфинофуранов.

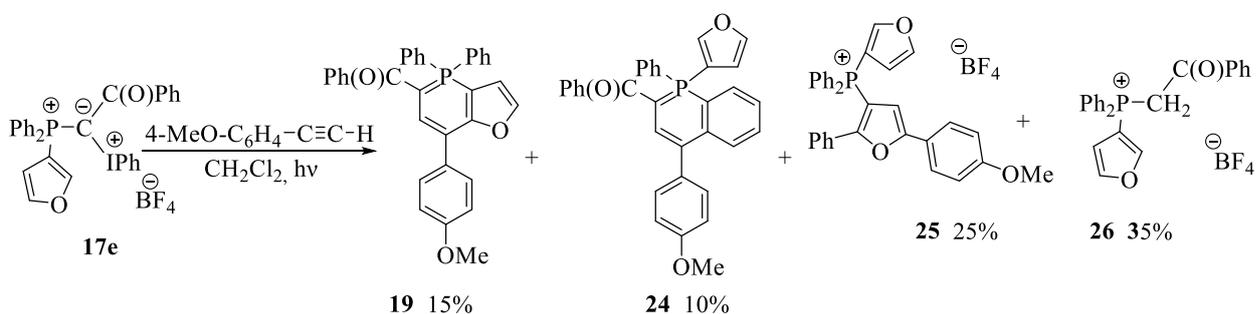
Структура фосфинофуранов **B** была предложена в наших предыдущих работах по аналогии с продуктами гетероциклизации 2-тиенилзамещенного илида **22a** с алкинами – фосфинотиофенами **23** (Схема 11).

## Схема 11.



При введении в реакцию гетероциклизации с 4-метоксифенилацетиленом 3-фурилзамещенного илида **17e** в качестве одного из продуктов также был выделен фосфинофуран **19**, помимо которого из реакционной смеси методом колоночной хроматографии были выделены фосфинолин **24**, фосфонийзамещенный фуран **25** и фосфониевая соль **26** (Схема 12).

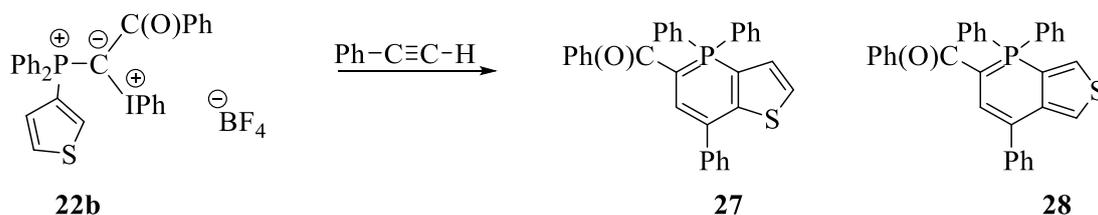
## Схема 12



Образование одного и того же фосфинофурана **19** из 2- и 3-фурилзамещенных илидов **17c** и **17e** была доказана с помощью ЯМР спектроскопии. Спектры ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$  и  $^{31}P$  каждого из образцов и их эквимольной смеси полностью идентичны, в спектрах смеси не наблюдается удвоения сигналов.

В то же время для 3-тиенил-замещенного илида **22b** гетероциклизация с алкинами приводит к образованию двух различных фосфинотиофенов: [3,2-*b*] и [3,4-*c*]фосфинотиофены **27**, **28** (Схема 13).

## Схема 13

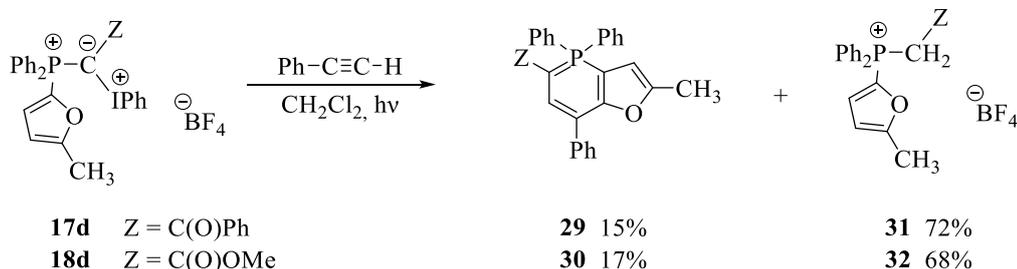


Сравнение продуктов гетероциклизации для 2-тиенил-, 3-тиенил-, 2-фурил- и 3-фурилзамещенных илидов **22a,b**, **17c**, **17e** позволяет предположить, что механизмы образования фосфинофурана **19** из 2-фурилзамещенного илида **17c** и 3-фурилзамещенного илида **17e** разные, и при образовании фосфинофурана из 2-фурилзамещенного смешанного илида происходит перегруппировка: 1,2-сдвиг фосфониевой группы в фурановом кольце. Предполагаемый механизм данного процесса будет обсужден в отдельной главе.

Для подтверждения общности процесса перегруппировки при гетероциклизации 2-фурилзамещенных смешанных илидов с ацетиленами, нами были синтезированы и введены в реакцию с фенилацетиленом сивланилзамещенные илиды **17d**, **18d**, содержащих метильную

группу во втором  $\alpha$ -положении фуранового кольца. В результате были выделены соответствующие фосфиниофураны **29** и **30** с выходами 15-17% и соли **31**, **32** с выходами 68-72 % (Схема 14).

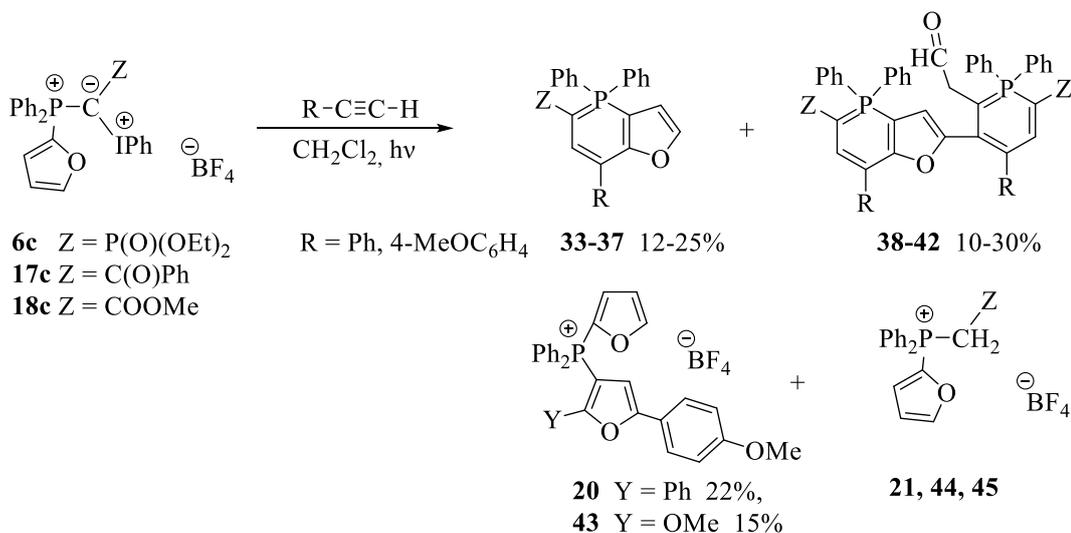
#### Схема 14.



Подтверждение структуры фосфиниофуранов **29** и **30**, полученных из 2-фурилзамещенных илидов **17d**, **18d** было проведено с помощью ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$ . Для фосфиниофурана **29** был использован метод 2D ЯМР спектроскопии.

Анализ с помощью спектроскопии  $^{31}\text{P}$  реакционных смесей исследуемых процессов показал наличие не наблюдавшихся ранее продуктов. Хроматографическое разделение этих реакционных смесей методом колоночной хроматографии позволило выделить, помимо ожидаемых фосфиниофуранов **33-37**, фосфониевых солей **21**, **44**, **45** и фосфонийзамещенных фуранов **20** и **43**, новый тип гетероциклов **38-42** (Схема 15).

#### Схема 15.

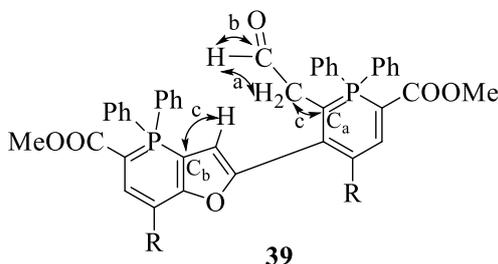


Соединения **38-42** представляют собой совершенно новый тип бисгетероциклических систем, содержащих в своей структуре два разных фосфининовых гетероцикла, так называемых «димерных» гетероциклов. Их «димерный» характер выявлен в процессе сравнения данных HRMS с соответствующими фосфиниофуранами. «Димерные» соединения **38**, **39**, **41**, по данным ЯМР  $^{31}\text{P}$ , содержат по два различных типа атомов фосфора, в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  соединений **40** и **42** присутствует четыре сигнала атомов фосфора. Сравнение химических сдвигов фосфиниофуранов **19**, **33-37** и данных ЯМР  $^{31}\text{P}$  для «димерных» структур **38-42** позволяет сделать корректное отнесение сигналов атомов фосфора для соединений **38-42**. Сигналы для соединений **38**, **39**, **41**, расположенные в более сильном поле соответствуют фосфиниофурановому фрагменту, а в более

слабом поле – фосфининовому. Для соединений **40** и **42** сигналы всех четырех атомов фосфора представляют собой дублеты при 7.90 и 7.74, соответствующие фосфининофурановому фрагменту, при 14.52 и 14.42 – фосфининовому фрагменту, а сигналы в области 23-26 м.д. относятся к атомам фосфора диэтоксифосфорильных групп.

На основании данных HRMS массы продуктов **38-40** (940.2840, 848.2440, 1004.2904) и **41-42** (908.2648, 1064.3111) соответствуют удвоенным массам соответствующих фосфининофуранов **33-35** и **36-37**. Молекулы **38-42** содержат одно  $\alpha$ -замещенное фурановое кольцо (сигналы при 5.88-6.07 м.д в ЯМР  $^1\text{H}$  спектре соответствуют  $\beta$ -фурановому протону; сигналы при 112-113 м.д. в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  соответствуют  $\beta$ -фурановым атомам углерода и сигналы при 149-154 м.д. отвечают  $\alpha$ -атому углерода фуранового кольца). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  показывают наличие альдегидной группы в молекулах соединений **38-42** (сигнал при 8.71-8.75 м.д. в спектре ЯМР  $^1\text{H}$ , и сигналы при 198-199 м.д. в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$ ). В ИК-спектре присутствуют характерные полосы при 1720-1725  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие колебаниям альдегидной группы.

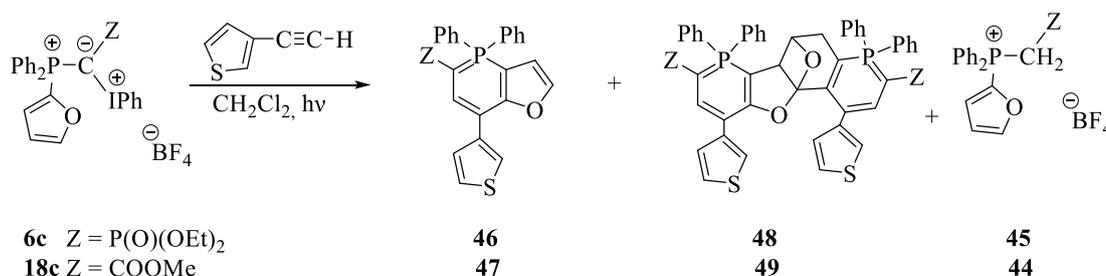
Убедительное подтверждение структуры **39** было получено на основе данных двумерной спектроскопии ЯМР. Спектр 2D ЯМР  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY отражает взаимодействие между протоном альдегидной группы и протонами метиленовой группы (*a*). 2D ЯМР  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC спектр показывает взаимодействие между протоном и атомом углерода карбонильной группы (*b*). 2D ЯМР  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC спектр (*c*) показывает взаимодействие между протонами группы  $\text{CH}_2$  и атомом углерода  $\text{C}_a$ , и взаимодействие между  $\beta$ -протоном фуранового кольца и атомом углерода  $\text{C}_b$  (рисунок 4).



**Рисунок 4.**  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  и  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  взаимодействия в структуре **39** на основании данных 2D ЯМР спектроскопии.

В результате взаимодействия илидов **6с**, **18с** с 3-этинилтиофеном были выделены фосфининофураны **46**, **47** с выходом 15 и 20%, соответственно, и “димерные” гетероциклы **48**, **49** с выходами 15 и 25%, а также соответствующие фосфониевые соли **44**, **45**. (Схема 16)

#### Схема 16

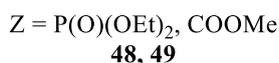
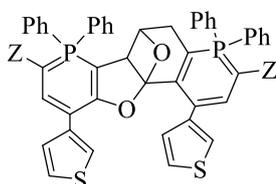


Соединение **48** согласно данным масс-спектропии высокого разрешения имеет молекулярную массу 1016.2046, что соответствует составу  $\text{C}_{54}\text{H}_{52}\text{O}_8\text{P}_4\text{S}_2$ .

В спектре  $^{31}\text{P}$  соединения **48** имеются четыре сигнала в виде дублетов при 6.59 ( $^2J_{\text{PP}}=48.0$  Гц), 11.60 ( $^2J_{\text{PP}}=52.6$  Гц), 23.69 ( $^2J_{\text{PP}}=52.6$  Гц), 24.36 ( $^2J_{\text{PP}}=48.0$  Гц). Характер и положение этих сигналов позволяют сделать предположение, что структура соединения **48** подобна соединениям **38-42**, однако, в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  отсутствуют сигналы, характерные для фуранового цикла, а также сигналы альдегидной группы.

Методом спектроскопии ЯМР ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ) COSY удалось показать, что протон одной из СН групп взаимодействует с протонами  $\text{CH}_2$ -группы, что говорит о том, что эти фрагменты непосредственно связаны. Плохо разрешенный сигнал при 4.27 м.д. принадлежит двум протонам двух различных СН-групп. Это удалось установить с помощью двумерной спектроскопии ЯМР ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) HSQC. В спектре присутствуют два кросс-пика, отвечающих взаимодействию этих протонов с двумя разными атомами углерода. Один из протонов связан с атомом углерода при 44.58 м.д., а другой - с атомом углерода при 80.39 м.д.

Все приведенные выше данные позволяют предложить следующую структуру соединений **48, 49** (рисунок 5).



**Рисунок 5.** Структура гетероциклов **48, 49**

Таким образом, обобщая результаты данной главы можно констатировать тот факт, что смешанные фосфониево-иодониевые илиды представляют собой структурно богатый класс соединений с большим синтетическим потенциалом с точки зрения синтеза новых гетероциклических систем. Хотя, с одной стороны, образование нескольких продуктов в одном процессе осложняет процедуру выделения, с другой стороны, меняя характер заместителей, как при илидном атоме углерода, так и при атоме фосфора, а также заместителей при тройной связи ацетиленов, мы можем направлять реакцию в сторону преобладания тех или иных гетероциклических систем. В то же время такое разнообразие направлений фотохимических реакций с участием смешанных илидов не может не делать актуальной проблему выяснения механизма этих процессов. Следующая часть работы посвящена исследованию механизма фотохимической гетероциклизации смешанных фосфониево-иодониевых илидов с ацетиленами.

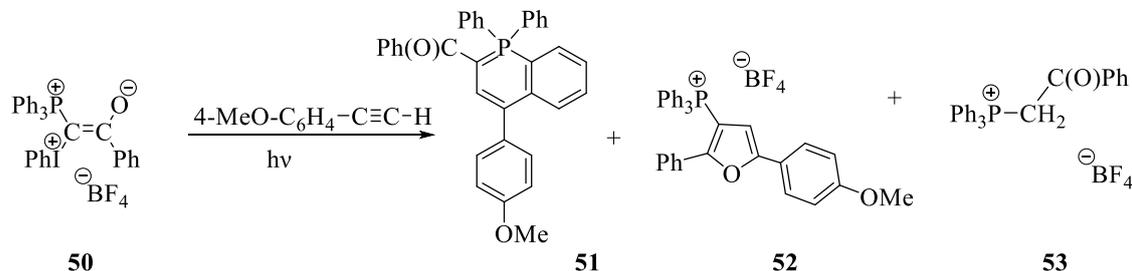
## 2. Исследование механизма фотохимической реакции гетероциклизации смешанных илидов с алкинами<sup>1</sup>.

Для детального изучения механизма фотохимической гетероциклизации смешанных илидов с ацетиленами в качестве модельного соединения был выбран илид **50** (схема 17),

<sup>1</sup> Работа выполнена совместно с д.х.н. Т.Д.Некипеловой, лаборатория процессов фотосенсибилизации ИБХФ РАН им. Н.М. Эмануэля.

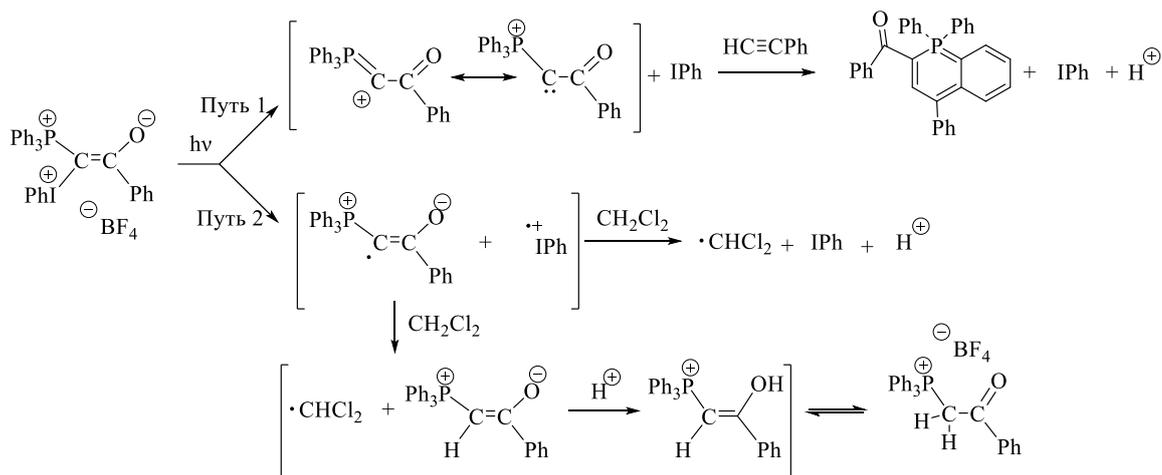
описанный нами в более ранних работах, и представляющий собой наиболее простую комбинацию заместителей.

### Схема 17



В литературном обзоре обсуждается вопрос о том, что все реакции с участием смешанных фосфониево-иодониевых илидов сопровождаются образованием фосфониевой соли, и при этом было показано, что этот процесс является результатом гомолитического разрыва связи C-I и последующим взаимодействием образовавшегося радикала с растворителем (путь 2 на схеме 18).

### Схема 18



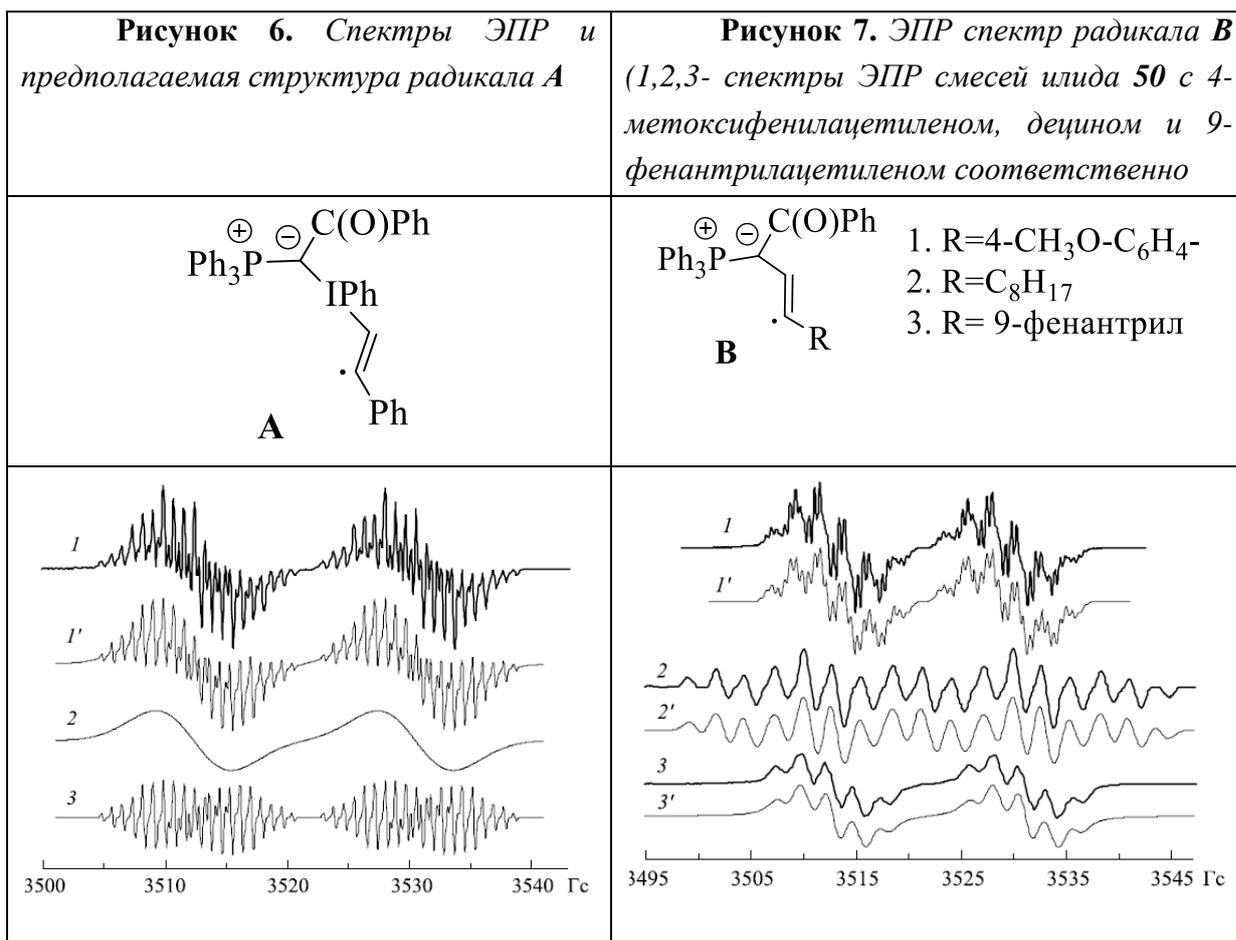
Для процесса гетероциклизации мы предполагали альтернативный путь разрыва связи C-I с образованием электрофильной частицы уже на первом этапе (путь 1 на схеме 18). В пользу того, что на ключевой стадии гетероциклизации участвует электрофильный интермедиат, свидетельствует тот факт, что при введении в фосфониевый фрагмент гетероцикла, активированного к электрофильному замещению – пиразольного, тиофенового или фуранового, атака происходит региоселективно (для пиразольного и тиофенового гетероциклов), либо региоспецифично (для ряда тиенилзамещенных и фурилзамещенных илидов) по электроноизбыточному циклу с образованием соответствующих конденсированных гетероциклических систем фосфининопиразолов, фосфининотиофенов и фосфининофуранов.

В рамках данного исследования нами было предпринято детальное изучение характера фотохимически инициированного разрыва связи C-I при взаимодействии смешанных илидов с ацетиленами методами ЭПР и ЯМР  $^{31}\text{P}$ .

Методом ЭПР при фотохимическом взаимодействии илида **50** с фенилацетиленом, метоксифенилацетиленом, 9-этинилфенантроном и децином-1 были зарегистрировано образование

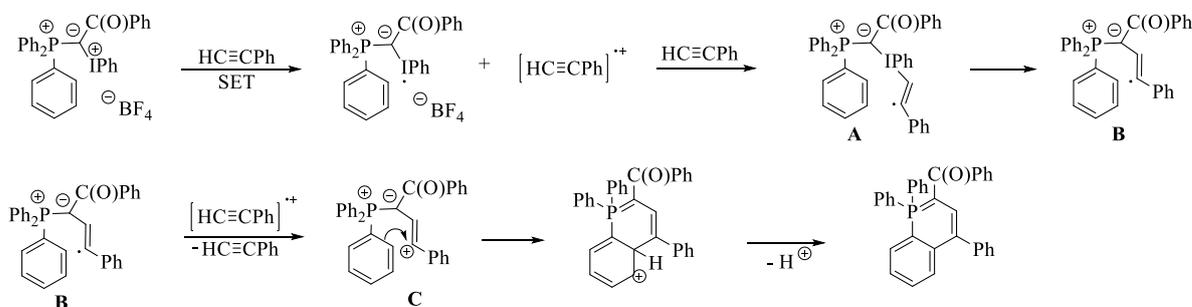
радикальных частиц. В зависимости от используемого ацетилена структуры фиксируемых в ЭПР спектре радикалов различаются.

В случае фенилацетилена наблюдается образование радикала, в ЭПР спектре которого присутствует расщепление как на атоме фосфора, так и на атоме иода (рисунок 6). На схеме представлен реальный спектр образующегося радикала (1), а также расчетный спектр (1'), представляющий собой сумму спектров с расщеплением на атомах фосфора, иода и протонах фенильного заместителя.



Мы предполагаем следующую схему процесса с участием радикала **A** и **B** (схема 19)

### Схема 19

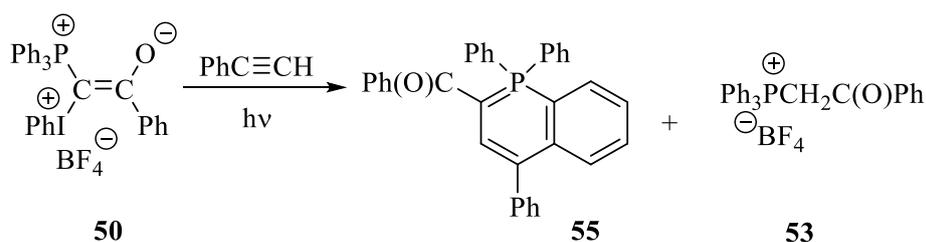


Аналогичные процессы SET-переноса известны для иодониевых илидов при взаимодействии их с ароматическими соединениями.

В случае взаимодействия илида **50** с 4-метоксифенилацетиленом, 9-этинилфенантроном и децином-1 в ЭПР спектре образующегося радикала **B** (Рисунок 7) отсутствует расщепление на атоме иода, однако присутствуют соответствующие расщепления на атоме фосфора и на фрагменте заместителя ацетилена. Можно предположить, что в случае ацетиленов, содержащих электронодонорные заместители промежуточный радикал **A**, содержащий иодониевый фрагмент является короткоживущим и легко элиминирует молекулу иодбензола с образованием более долгоживущего радикала **B**.

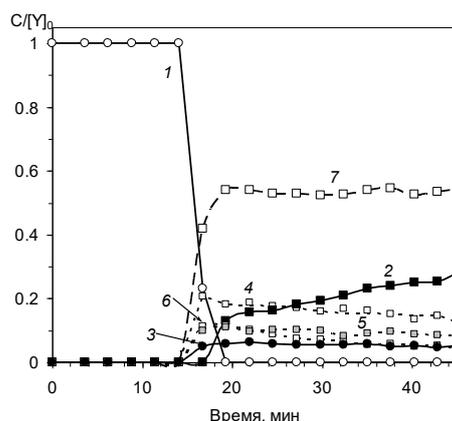
Методом ЯМР  $^{31}\text{P}$  была исследована кинетика процесса гетероциклизации смешанного фосфониевого-иодониевого илида **50** с фенилацетиленом и 4-метоксифенилацетиленом.

#### Схема 20



Реакционную смесь илида **50** с фенилацетиленом (схема 20), которую после смешения реагентов (концентрация илида 0.05M, концентрация фенилацетилена 0.12M) освещали диодом 365 нм и помещали в резонатор. Период индукции реакции составил 14 мин (т.е. в течение 14 минут кроме сигнала илида при (27.02) м.д. других сигналов не регистрировалось). Сигнал илида при 27.02 м.д. исчезает через 20 мин, после начала регистрации, при этом в промежутке времени от 14 до 20 мин появляются сигналы продуктов: фосфониевой соли **53** при 21.45м.д., фосфинолина **55** при 2.35м.д., а также продуктов с хим. сдвигами -2.9, 15.21, 16.65, 22.54 и 26.2 м.д. Продукты - 2.9, 15.21, 16.65, постепенно расходятся во времени, а концентрация фосфинолина **55** возрастает. Концентрация всех остальных минорных продуктов не меняется.

На рисунке 8 приведены кинетические данные по изменению концентраций компонентов этой реакционной смеси.

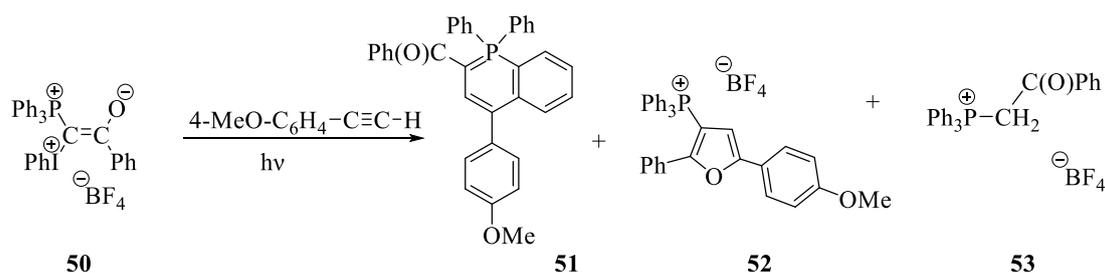


**Рисунок 8.** Кинетика изменения концентрации продуктов и интермедиатов по данным ЯМР  $^{31}\text{P}$ : (1) илид **50**, (2) фосфинолин **55**, (3) соль **53**, (4) сигнал при -2.9, (5) сигнал при 16.7 (серые квадратики), (6) сигнал при 15.2 (белые квадратики), (7) сумма фосфинолин + (-2.8) + 16.7 + 15.3.

Из данных, проиллюстрированных на рисунке 8 следует, что сумма концентраций интермедиатов при 16.7, 15.2 и -2.8 м.д. и фосфинолина **55** постоянна. В ходе реакции концентрации интермедиатов падают, а концентрация фосфинолина **55** возрастает и становится постоянной только после исчезновения интермедиатов. Концентрация соли **53** перестает изменяться после полной конверсии илида (20 минут). На основании этих данных можно сделать однозначный вывод о том, что процессы образования фосфинолина **55** и соли **53** протекают параллельно и не зависят друг от друга.

На примере взаимодействия илида **50** с 4-метоксифенилацетиленом (схема 21) были проведены аналогичные эксперименты.

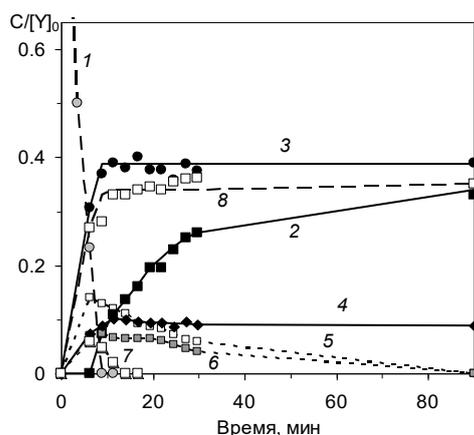
### Схема 21



В данном случае помимо образования фосфинолина **51** и соли **53** происходит образование трифенилфосфонийзамещенного фурана **52**.

Как видно из рисунка 9, в данном случае реакция начинается сразу и через 9 мин после начала реакции илид **50** практически полностью израсходован, и в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  реакционной смеси помимо сигналов атомов фосфора, принадлежащих соли **53** (21.48, 20.43), фосфинолину **51** (1.17 м.д.), присутствуют сигналы интермедиатов при 15.90, 14.5 и -3.85 м.д., которые исчезают постепенно, и через 90 мин этих сигналов практически не остается. Сигнал, соответствующий фурановому производному **52** появляется при 13.02 м.д. практически сразу.

Кинетические данные по концентрациям продуктов и интермедиатов для этой реакции приведены на рисунке 19.



**Рисунок 9.** Кинетика изменения концентрации продуктов и интермедиатов по данным ЯМР  $^{31}\text{P}$ : (1) илид **50**, (2) фосфинолин **51**, (3) фурановое производное **52**, (4) соль **53**, (5) сигнал при -3.8, (6) сигнал при 15.9, (7) сигнал при 14.5, (8) сумма фосфинолин **51** + (-3.9) + 15.9 + 14.5

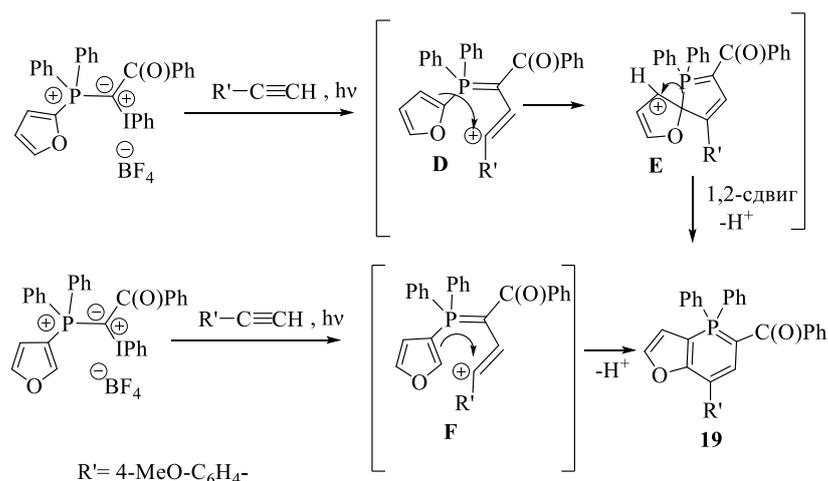
Из графиков, представленных на рисунке 9 видно, что процесс образования фосфинолина идет по такому же сценарию, что и в случае с фенилацетиленом, концентрация которого растет по мере уменьшения концентраций интермедиатов и продолжает увеличиваться после полного исчезновения илида, а образование фурановой соли **52** происходит независимо от образования фосфинолина **51** и его концентрация перестает меняться одновременно с исчезновением илида **50**.

Таким образом, установлено независимое образование соли, фосфинолина и фурана, при этом соль и фурановое производное образуются одновременно с расходом илида, а фосфинолин образуется в сложном процессе из первоначально образовавшихся интермедиатов.

Таким образом предлагаемый нами механизм процесса фотохимической гетероциклизации смешанных фосфониево-иодониевых илидов носит общий характер для смешанных илидов с заместителями разной природы и устойчивость образующихся радикальных интермедиатов зависит от заместителей в алкине.

Радикальный механизм образования интермедиатов, предшествующих стадии гетероциклизации, тем не менее не противоречит сделанному нами ранее выводу, что образование фосфинолинового цикла является результатом электрофильной атаки по ароматическому кольцу. Это утверждение согласуется с тем фактом, что при наличии в фосфониевом фрагменте электроноизбыточного гетероцикла именно он определяет направление циклизации. В предложенном нами механизме (схема 19) радикал **B** окисляется в карбокатион **C**, который и образует фосфининовый гетероцикл в результате внутримолекулярного ароматического электрофильного замещения. Однако, образование по этой схеме фосфининофуранов **19**, и **33-37** из 2-фурилзамещенных илидов **6с**, **17с** и **18с** объяснить не удастся. Этой концепции соответствует результат гетероциклизации 3-фурилзамещенного илида **17е**, где электрофильное замещение должно быть преимущественно направлено по более активному  $\alpha$ -положению электроноизбыточного фуранового кольца через интермедиат **F**, приводя к образованию фосфининофурана **19** (Схема 22).

Схема 22

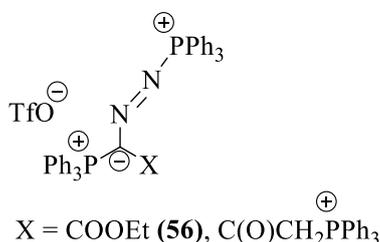


Для гетероциклизации 2-фурилзамещенного илида **6с** мы ожидали, что электрофильной атаке будет подвергаться соседнее незанятое  $\beta$ -положение фуранового кольца с образованием [2,3-b]фосфининофурана (рисунок 3, структура **B**). Однако, как было установлено нами, в результате данного процесса образуется [3,2-b]фосфининофуран **19**. Этот результат может быть объяснен как электрофильная ипсо-атака по  $\alpha$ -положению фуранового кольца в карбокатионном

интермедиате **D**, приводящая к катионному спиро-интермедиату **E** (Схема 22). Последующий карбокатионный 1,2-сдвиг с миграцией фосфониевой группы в  $\beta$ -положение фуранового кольца, депротонирование и ароматизация дает конечный фосфининофуран **19**. Следует отметить, что перегруппировка такого типа в ряду фурана в литературе неизвестна. Ближайший аналог данного процесса – так называемая перегруппировка Планше в ряду индолов. Очевидно, что данный процесс требует дальнейшего изучения с использованием более простой модели соединения на основе фурана.

### 3. Синтез и свойства фосфониевых и arsonиевых фосфазин

Вторая часть нашего исследования посвящена синтезу и изучению свойств другого типа смешанных илидов - фосфазин, содержащих дифенилгетарилфосфониевые и трифениларсониевый заместители. В литературе описано всего несколько примеров фосфонийзамещенных фосфазин, и изучение свойств этих соединений не проводилось.



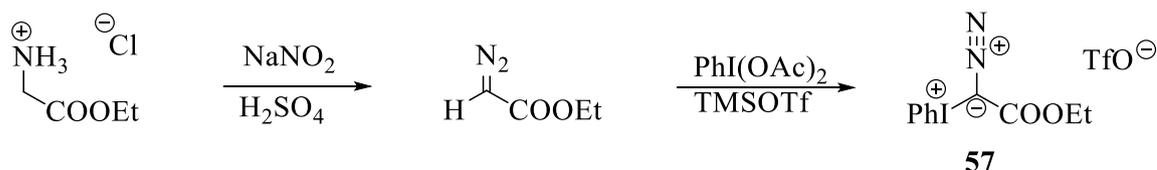
**Рисунок 10.** Фосфоний замещенные фосфазины

Продолжая наши исследования в области фотохимических реакций гетероциклизации смешанных илидов, мы поставили задачу синтезировать серию новых фосфазин, содержащих трифениларсониевый и дифенилгетарилфосфониевые заместители, и исследовать их в реакциях гетероциклизации.

Расширение набора возможных сочетаний заместителей при атомах фосфора и илидном атоме углерода позволит создать молекулы с необычными и неизвестными ранее свойствами. По сути эта часть работы представляет первый шаг в попытке изучения и систематизации свойств такого типа илидов.

Нами был осуществлен синтез серии фосфонийзамещенных фосфазин, используя метод, приведенный в литературе. В качестве исходного соединения был использован диазонио-иодониевый илид **57** ( $\alpha$ -фенилиодониио этилдиазоацетата трифлат). Его синтез был проведен по следующей схеме (Схема 23).

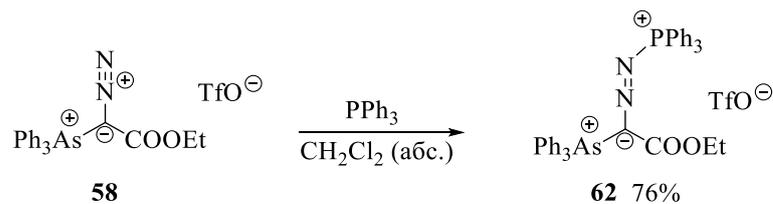
**Схема 23**



Структура полученного продукта была подтверждена данными ЯМР спектроскопии. Нами была оптимизирована методика выделения конечного продукта **57**, что позволило увеличить выход реакции по сравнению с литературными данными с 80 до 90%. В ходе работы установлено, что увеличение концентраций исходных веществ (в 2 раза) приводит к более полному выделению



## Схема 26

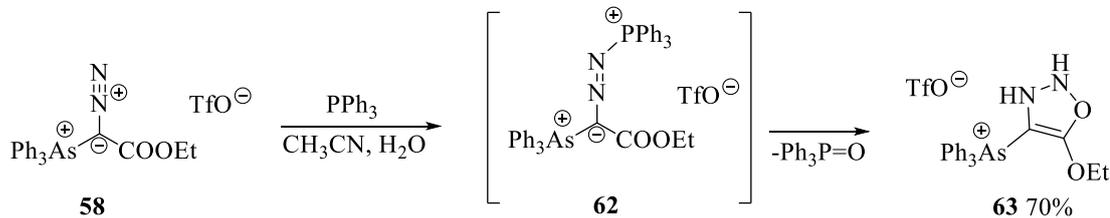


Строение неописанных ранее фосфазиннов **59-62** было доказано методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ , и состав данными масс-спектрологии высокого разрешения (ESI-HRMS).

Синтезированные нами фосфазины **59-62** и модельное соединение **56** ввели в реакцию с фенилацетиленом. Однако даже длительное облучение (несколько часов) реакционной смеси ртутной лампой с длиной волны 366 нм не привело к результату. По данным спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$  исходные фосфазины оставались неизменными. Облучение ильида **56** в ацетонитриле тоже не привело к результату. То есть арсоний и фосфонийзамещенные фосфазины в реакции гетероциклизации с субстратами, содержащими  $\text{C}\equiv\text{C}$  и  $\text{C}\equiv\text{N}$  фрагменты не вступают.

Однако, при получении трифениларсоний замещенного фосфазина мы установили, что реакция, протекающая при обычных условиях (комнатная температура) и при использовании не абсолютных растворителей всегда приводит к образованию различных количеств (по данным спектроскопии ЯМР) двух соединений **62** и **63**. Проведенные исследования показывают ключевую зависимость данного процесса от наличия следовых количеств воды в реакционной среде (схема 27).

## Схема 27



При добавлении в реакционную смесь воды единственным продуктом реакции является 2,3-дигидро-1,2,3-оксадиазол **63**. Добавление воды к фосфазину **62** также приводит к образованию соединения **63**. Структура образовавшегося дигидрооксадиазола **63** была подтверждена данными спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Данные HRMS подтверждают состав молекулярного иона соединения  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{AsN}_2\text{O}_2$  [ $\text{M}^+$ ]  $m/z$  421.0892].

К сожалению, нам не удалось получить монокристалл соединения **63**. Структура была рассчитана из порошковых данных. молекулярная структура представлена на рисунке 12.

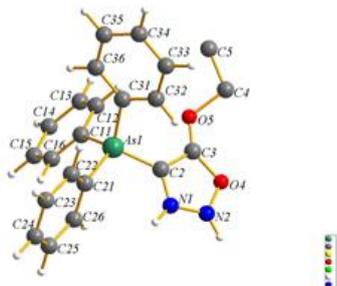
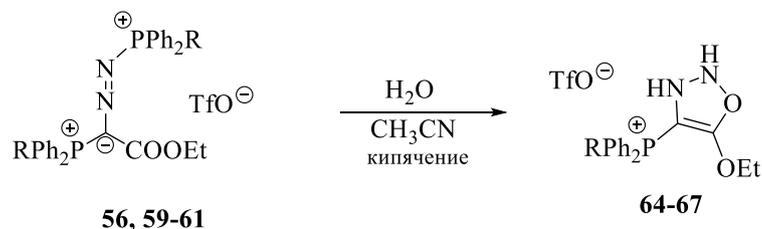


Рисунок 12. Структура дигидрооксадиазола **63** ( $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{AsF}_3\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ )

По сравнению с фосфазинем **62** фосфазины **56** и **59-61**, содержащие два фосфониевых фрагмента оказались относительно более устойчивы к действию воды. В то время как образование арсонийзамещенного дигидрооксадиазола **63** происходит при комнатной температуре, его фосфонийзамещенные аналоги образуются исключительно при нагревании, и полное превращение фосфазинов **56**, **59-61** в соответствующие дигидрооксадиазолы **64-67** происходит при кипячении раствора фосфазина в смеси ацетонитрил/вода в течение одного часа (схема 28).

Схема 28

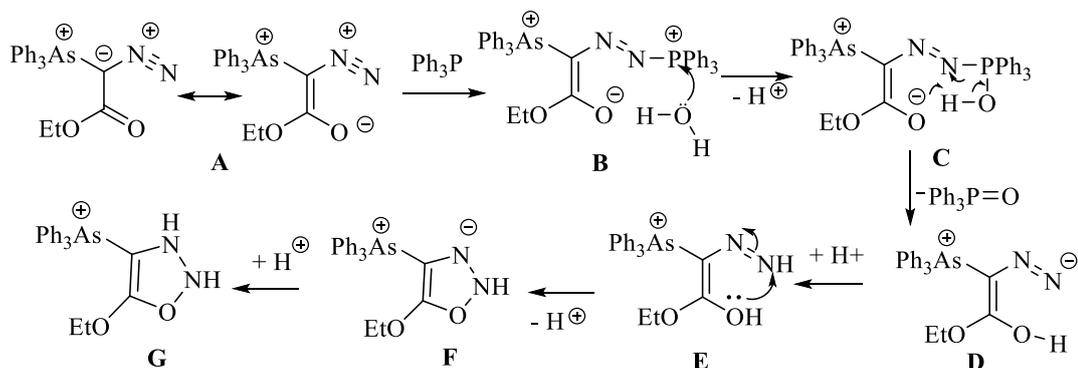


R = Ph, 2-фурил, 3-фурил, 2-тиенил

Структура соединений **64-67** была подтверждена данными ИК и ЯМР спектроскопии. Характерной особенностью данных соединений является присутствие в слабом поле двух АХ-дублетов для системы протонов С-NH-NH-О в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре.

Предполагаемая схема процесса образования 2,3-дигидро-1,2,3-оксадиазолов из соответствующих фосфазинов показана на схеме 29. Первый шаг включает нуклеофильную атаку положительно заряженного атома фосфора молекулой воды (**B**  $\rightarrow$  **C**). На втором этапе мы предполагаем элиминирование трифенилфосфиноксида с образованием интермедиата **D**. Затем следует протонирование **D** с последующей внутримолекулярной циклизацией (**E**  $\rightarrow$  **F**) и стадия протонирования **F**  $\rightarrow$  **G**, приводящая к образованию оксадиазола **G**.

Схема 29



Анализ литературы показывает, что 2,3-дигидро-1,2,3-оксадиазолы неизвестны, в то время как изомерные им 4,5-дигидро-1,2,3-оксадиазолы представляют большой интерес в качестве ключевых интермедиатов в алкилировании ДНК, в разложении N-нитрозомочевин, а также в промышленном синтезе кетонов из алкенов. Таким образом мы с уверенностью можем сказать о том, что нами впервые был осуществлен синтез неизвестной ранее гетероциклической системы, имеющей достаточно большой теоретический и прикладной потенциал.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы устойчивые фосфониево-иодониевые илиды, содержащие электроноизбыточный гетероцикл при атоме фосфора и диэтоксифосфорильную стабилизирующую группу.
2. Проведено систематическое изучение фотохимической гетероциклизации смешанных фосфониево-иодониевых илидов с алкинами. Установлено влияние структуры исходного илида на направление реакции и структуру продуктов реакции фотохимической гетероциклизации с алкинами.
3. Для 2-фурилзамещенных смешанных фосфониево-иодониевых илидов открыт новый тип перегруппировок в фурановом кольце, приводящий к образованию новых аннелированных фосфорсодержащих гетероциклических систем – [3,2-b]фосфининофуранов.
4. Установлена принципиальная разница в механизме взаимодействия с алкинами для 2-фурил- и 3-фурилзамещенных смешанных илидов. Установлено, что для 2-фурилзамещенных смешанных фосфониево-иодониевых илидов возможно образование новых димерных гетероциклических систем, содержащих в своей структуре два типа  $\lambda^5$ -фосфининовых фрагментов, а также оксетановый цикл и открывающих возможности для получения новых биологически активных соединений.
5. На основании данных ЭПР, ЯМР спектроскопии и спектрально-кинетических данных был предложен механизм гетероциклизации смешанных илидов с алкинами и установлено, что на первом этапе взаимодействия процесс носит радикальный характер и инициируется за счет SET-переноса от алкина к илиду, а заключительная стадия представляет собой электрофильную атаку по ароматическому кольцу фосфониевого фрагмента.
6. Впервые синтезирована серия смешанных илидов с фосфазинным фрагментом и открыта новая реакция гетероциклизации на их основе с образованием неизвестной ранее гетероциклической системы 2,3-дигидро-1,2,3-оксадиазола.

### Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Некипелова, Т.Д. Свободные радикалы при фотолизе смешанных фосфониево-иодониевых илидов в реакциях с ацетиленами / Т.Д. Некипелова, В.В. Каспаров, А.Л. Коварский, А.Х. Воробьев, Т.А. Подругина, Д.С. **Виноградов**, В.А. Кузьмин, Н.С. Зефилов // Доклады АН. — 2017. — Т. 474, № 6. — С. 707–711.
2. Matveeva, E.D. Furyl-substituted mixed phosphonium-iodonium ylides in the synthesis of new annelated p-containing heterocyclic compounds / E.D. Matveeva, **D.S. Vinogradov**, T.A. Podrugina, T.D. Nekipelova, A.V. Mironov, G. Rolf, N.S. Zefirov // Eur. J. Org. Chem. — 2015. — №. 33. — P. 7324–7333.
3. Matveeva, E.D. Phosphonium-iodonium ylides with heteroatomic groups in the synthesis of annelated P-containing heterocycles / E.D. Matveeva, T.A. Podrugina, M.A. Taranova, **D.S. Vinogradov**, R. Gleiter, N.S. Zefirov. // J. Org. Chem. — 2013. — Vol. 78, №.2 3. — P. 11691–11697
4. Nekipelova, T.D. Radicals in photoinduced reaction between acetylenes and mixed phosphonium-iodonium ylides / T.D. Nekipelova, V.V. Kasparov, A.L. Kovarskii, I.I. Levina, T.A. Podrugina, **D.S.**

**Vinogradov, V.A. Kuzmin** // Central European conference on photochemistry CECР 2018. — Bad Hofgastein Austria. — 2018. — P. 61.

5. Ненашев, А.С. Новые процессы внутримолекулярной гетероциклизации смешанных Р-, N- и As, N- илидов / А.С. Ненашев, Е.А. Мартынова, **Д.С. Виноградов**, Т.А. Подругина, Н.С. Зефирова // Тезисы докладов кластера конференций по органической химии "Оргхим-2016". — Издательство ВВМ, Санкт-Петербург, 2016. — С. 162

6. **Виноградов, Д.С.** Фурилзамещенные фосфониево-иодониевые илиды как реагенты для синтеза аннелированных фосфорсодержащих гетероциклических систем / **Д.С. Виноградов**, Т.А. Подругина, Е.Д. Матвеева, Н.С. Зефирова // Тезисы докладов кластера конференций по органической химии "Оргхим-2016". — Издательство ВВМ, Санкт-Петербург, 2016. — С. 67.

7. **Виноградов, Д.С.** Фотохимические процессы гетероциклизации фурилзамещенных смешанных фосфониево-иодониевых илидов с ацетиленами / **Д.С. Виноградов** // Материалы Международного молодежного научного форума ЛОМОНОСОВ-2015 / Отв. ред. А.И. Андреев, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2015. — 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM); 12 см. - ISBN 978-5-317-04946-1. — МАКС Пресс Москва, 2015.

8. Matveeva, E.D. Indolyl- and furyl-substituted mixed phosphonium-iodonium ylides in the synthesis of heterocyclic systems / E.D. Matveeva, T.A. Podrugina, **D.S. Vinogradov**, N.S. Zefirov // VI International Conference of young scientists "Organic Chemistry To-day" ( Abstracts), September 23-25, 2014. — Sankt-Peterburg, 2014. — P. 41.

9. **Виноградов, Д.С.** Фурилзамещенные фосфониево-иодониевые илиды в синтезе новых полиядерных фосфорсодержащих гетероциклических систем / **Виноградов Д. С.**, Дорошенко И. А. // Материалы Международного молодежного научного форума ЛОМОНОСОВ-2014 / Отв. ред. А.И. Андреев, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2014. — 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM); 12 см. ISBN 978-5-317-04715-3. — МАКС Пресс Москва, 2014.

10. Podrugina, T. A. Organophosphorus compounds as a basis for the design of organic molecules / T.A.Podrugina, A.S. Pavlova, M.V. Shuvalov, **D.S. Vinogradov** // 3rd Russian Conference on Medicinal Chemistry. Abstract book. — Kazan, 2017. — P. 70.

11. Levina, I.I. Dichloromethane as solvent and reagent: a case study of photoinduced reactions in mixed phosphonium-iodonium ylide / I.I. Levina, O.N. Klimovich, **D.S. Vinogradov**, T.A. Podrugina, D. S. Bormotov A.S. Kononikhin, O.V. Dement'eva, I.N. Senchikhin, E.N. Nikolaev, V.A. Kuzmin, T.D. Nekipelova // J. Phys. Org. Chem. — 2018. — DOI:10.1002/poc.3844.