

УДК 547.481:546

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННЫХ МЕТИЛЕНХИНОНОВ И ИЛИДОВ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2022 г. И. В. Галкина^{а, *}, В. В. Андрияшин^а, С. Р. Романов^а, Б. Б. Абжалелов^б,
С. Ж. Кужамбердиева^б, А. С. Тапалова^б, И. А. Литвинов^с, Ю. В. Бахтиярова^а

^а ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Химический институт им. А.М. Бутлерова,
Россия, 420008 Казань, ул. Кремлевская, 18

^б Кызылординский государственный университет им. Коркыт ата Казахстан,
Казахстан, 120014 Кызылорда, ул. Айтеке Би, 29а

^с Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение
ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН»,
Россия, 420088 Казань, ул. Арбузова, 8
*e-mail: vig54@mail.ru

Поступила в редакцию 25.05.2022 г.

После доработки 17.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Разработана удобная двухстадийная методика синтеза фосфорилированных стерически затрудненных метиленихинонов. На первой стадии при взаимодействии фосфористых кислот со стерически затрудненным фенолом получены соответствующие фосфонаты, которые на второй стадии при окислении образуют соответствующие метиленихиноны. В результате проведенных реакций, получены стабильные фосфорилированные стерически затрудненные метиленихиноны, реакции которых с бисфосфинами привели к новым фосфорилированным илидам. Состав и строение полученных соединений установлены комплексом химических, физических и физико-химических методов исследования (ИК-, ¹H и ³¹P ЯМР, элементный и рентгеноструктурный анализ).

Ключевые слова: фосфорилированные стерически затрудненные фосфонаты, фосфорилированные стерически затрудненные метиленихиноны, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0514749222080031, **EDN:** DASTIK

ВВЕДЕНИЕ

Ранее нами были синтезированы биологически активные фосфорорганические соединения на основе стерически затрудненного – 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенола [1–6]. Эти соединения представляют большой интерес благодаря их способности проявлять широкий спектр биологической активности, нейтрализовать свободные радикалы и прерывать цепные реакции с их участием.

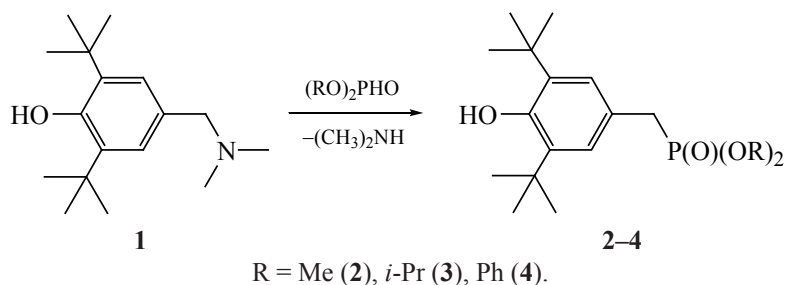
В настоящем исследовании мы расширили ряд продуктов взаимодействия третичных фосфинов

с фосфорилированными метиленихинонами и распространили исследования на изучение взаимодействия последних с бисфосфинами. К тому же, фосфорные илиды, образующиеся в данных реакциях, могли бы послужить удобными исходными реагентами в синтезе различных биологически активных фосфониевых солей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез фосфорилированных метиленихинонов осуществлялся в две стадии. На первой стадии взаимодействием фосфористых кислот с

Схема 1



2,6-ди-*tert*-бутил-4-[(диметиламино)метил]фенолом **1** в расплаве были получены фосфорилированные стерически затрудненные фосфонаты **2–4** (схема 1).

Синтезированные фосфонаты **2–4** представляют собой бесцветные кристаллические продукты, температуры плавления для ранее синтезированных нами соединений совпадают с указанными в литературе [1].

Строение соединения **4** подтверждено методом РСА. Молекулярная структура которого представлена на рис. 1.

Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%.

Геометрические параметры (длины связей и валентные углы) молекулы **4** обычные для ациклических фосфонатов. Несмотря на наличие объемных *tert*-бутильных заместителей в *орто*-положении

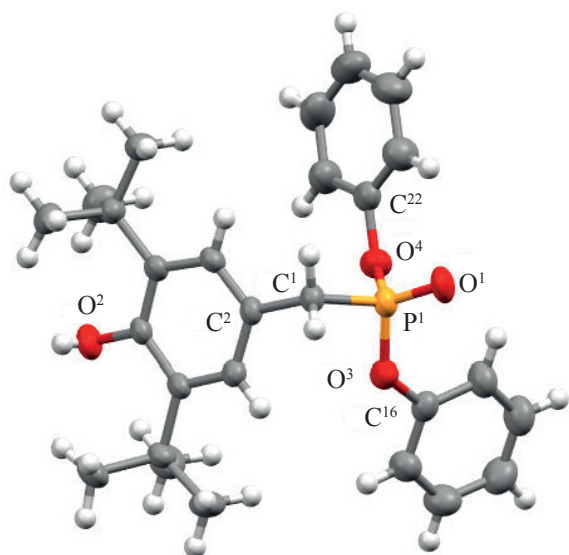


Рис. 1. Геометрия молекулы соединения **4** в кристалле. Эллипсоиды анизотропных смещений приведены с вероятностью 50%

к гидроксильной группе и фенокси-заместителей при атоме фосфора, молекулы соединения **4** в кристалле за счет водородных связей O–H...O типа образуют бесконечные цепочки вдоль оси *a*, как показано на рис. 2.

Далее полученные фосфонаты окислялись гексацианоферратом калия в соответствующие фосфорилированные метиленихиноны **5–7** (схема 2).

После перемешивания бензольного раствора в течение двух часов соответствующего фосфоната с щелочным раствором гексацианоферрата калия в воде и отделения органического слоя, бензол удалялся в вакууме водоструйного насоса. Соединения **5–7** представляют собой порошкообразные продукты от желтого до красного цвета. Строение полученных соединений подтверждено с помощью современных спектральных методов, состав – элементным анализом. К примеру, в спектре ПМР соединения **5** (рис. 3) присутствуют сигналы *meta*-протонов хиноидного кольца 6.32 и 8.21 м.д., дублет метилиденового протона 5.52, а также два синглета *tert*-бутильных групп в области сильных полей (1.11 и 1.21 м.д.) и дублет протонов метоксильных групп в области 3.19 м.д.

В ИК спектрах соединений **5–7** наблюдаются полосы поглощения фосфорильной группы в

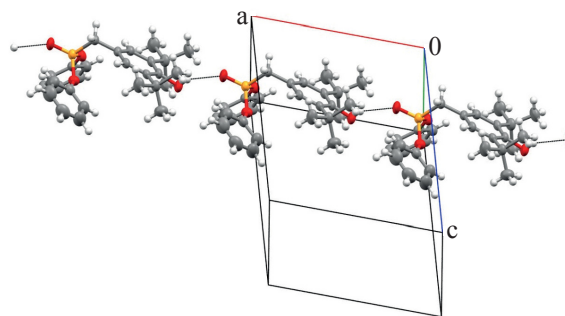
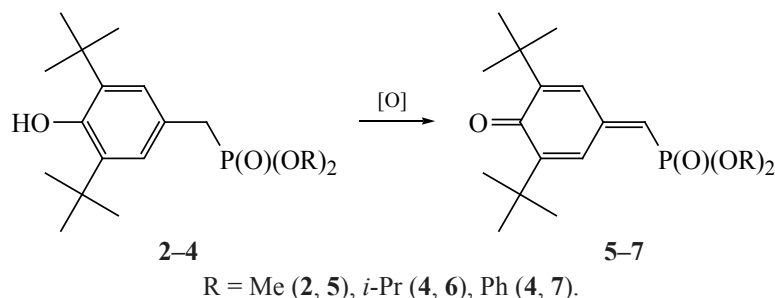


Рис. 2. Система водородных связей в кристалле соединения **4**. Водородные связи показаны пунктиром

Схема 2



области 1250 cm^{-1} и сопряженной карбонильной группы $1620\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$, а также отсутствует сигнал поглощения гидроксильной группы 3150 cm^{-1} . В качестве примеров на рис. 4 представлен ИК спектр метиленихинона **5**, а на рис. 5 – соединения **6**, записанные в вазелиновом масле.

В спектрах ЯМР ^{31}P соединений **5–7** фиксируется один сигнал в характерной для фосфонатов области. В качестве примера на рис. 6 представлен спектр ЯМР ^{31}P метиленихинона **7**.

Основные характеристики синтезированных метиленихинонов **5–7** представлены в табл. 1.

Далее было изучено взаимодействие фосфорилированных метиленихинонов **5** и **7** с бисфосфинами, в частности с бис(дифенилфосфино)метаном, 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном и 1,5-бис(дифенилфосфино)пентаном. Взаимодействие фосфорилированных метиленихинонов протекает легко в среде бензола при нагревании в течение нескольких минут с образованием окрашенных кристаллических продуктов (схема 2), некоторые характеристики которых представлены в табл. 3.

Нам удалось вырастить для соединения **12** пригодные для РСА кристаллы. На рис. 7 представлен

результат этого анализа, позволяющий утверждать об образовании целевого продукта.

Интересным является и тот факт, что в ИК спектрах полученных соединений фиксируются полосы поглощения как свободного гидроксила в области $3630\text{--}3640\text{ cm}^{-1}$, так и связанного водородной связью – в области 3400 cm^{-1} (рис. 8).

Данный факт может свидетельствовать о том, что межмолекулярная водородная связь между кислородом фосфорильной группы и водородом фенольного гидроксила может и не являться основным фактором стабилизации илидной формы в кристаллах.

При проведении реакции между фосфорилированным метиленихиноном **2** и бис(дифенилфосфино)метаном в минимальном количестве этилового спирта удается вырастить кристаллы **11**, пригодные для рентгеноструктурного анализа. На рис. 8 представлен результат рентгеноструктурного анализа (РСА) для этого соединения.

Результат РСА не только подтверждает факт присоединения фосфорилированного метиленихинона к бисфосфину, но и позволяет утверждать о наличии двух молекул этилового спирта, которые

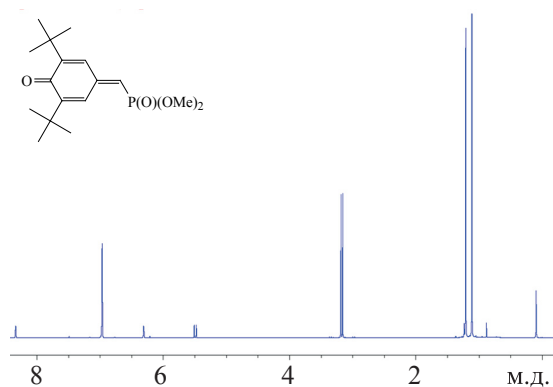


Рис. 3. Спектр ЯМР ^1H метиленихинона **5** (C_6D_6 , 400 МГц)

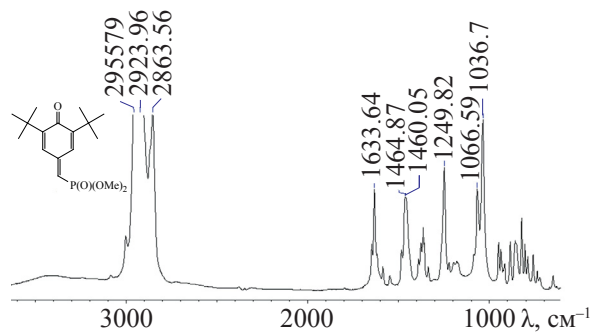


Рис. 4. ИК спектр метиленихинона **5** (вазелиновое масло)

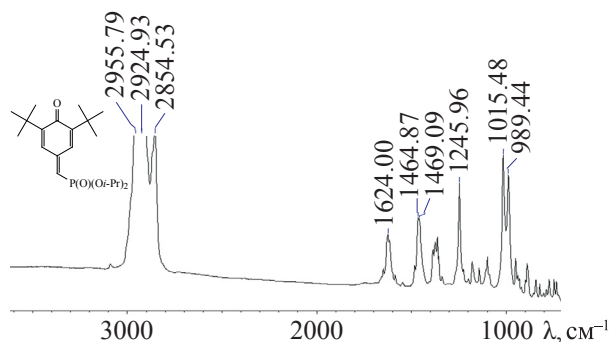


Рис. 5. ИК спектр метиленихинона **6** (вазелиновое масло)

служат своеобразным мостиком при образовании межмолекулярной водородной связи между фенольным гидроксилем и фосфорильной группой (рис. 9 и 10).

Сольватные молекулы этанола в этом кристалле являются мостиковыми между молекулами иллада

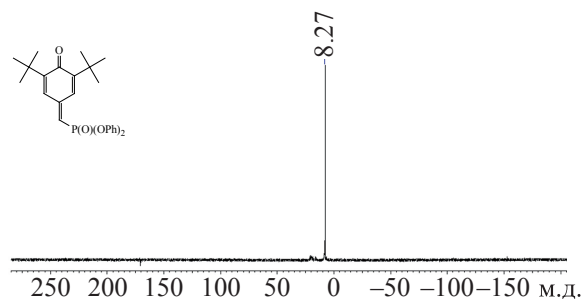


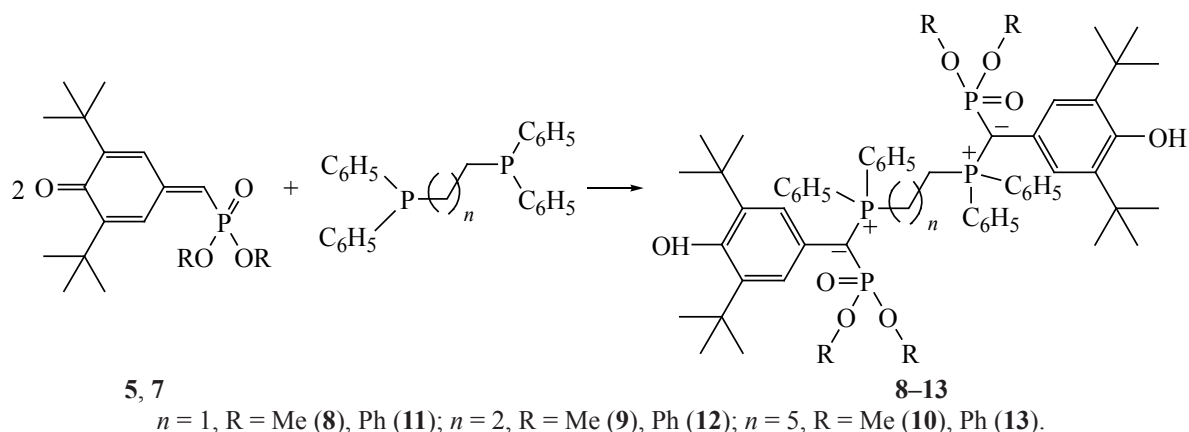
Рис. 6. Спектр ЯМР ^{31}P метиленихинона **7** (C_6D_6 , 161.97 МГц)

10. По-видимому, такое расположение сольватных молекул этанола связано с образованием прочных межмолекулярных водородных связей. Атом кислорода молекулы этанола является акцептором Н-связи с гидроксильной группой пространственно затрудненного фенола, а атом кислорода фосфорильной группы является акцептором гидроксильной группы молекулы этанола.

Таблица 1. Характеристика метиленихинонов 5–7

Соединение	т.пл., °С	δ_{P} , м.д.	$\nu_{\text{P=O}}$, cm^{-1}	Элементный анализ	
				С Найд./вычисл.	Н Найд./вычисл.
 5	105–107 оранжевый порошок	18.3	1249	62.58/62.56	8.36/8.34
 6	78–80 красный порошок	15.3	1245	66.01/65.95	9.27/9.22
 7	100–101 желтый порошок	8.3	1249	72.03/72.00	6.91/6.89

Схема 3



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все исходные реагенты коммерчески доступны (Sigma-Aldrich). ИК спектры снимали на приборе Specord M-80 (Германия) в вазелиновом масле. Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker Avance III 400 Nanobay в C_6D_6 . Элементный анализ осуществляли на CHNS-анализаторе EuroEA3028-NT-OM (Eurovector SpA, Италия).

Рентгеноструктурные эксперименты кристаллов соединений **4** и **12** были выполнены на автоматическом дифрактометре Bruker Карра Apex II CCD (Германия) при комнатной температуре [296(2) K], излучение MoK_α (λ 0.71073 Å), ω - и ϕ -сканирование. Учет поглощения проведен по программе SADABS [7]. Экспериментальные данные, индексация и интегрирование измеренных интенсивностей отражений проводилось по

процедурам программного пакета APEX2 [8]. Структуры расшифрованы прямым методом по программе SHELXT [9], уточнение структур выполнено методом полноматричного МНК по программе SHELXL [10].

Атомы водорода при атомах углерода во всех структурах помещены в вычисленные по стереохимическим критериям положения, и уточнены по схеме *наездника*. Атомы водорода гидроксильных групп пространственно затрудненного фенола и при атомах кислорода сольватных молекул выявлены из разностных рядов электронной плотности, и уточнены в изотропном приближении.

Анализ межмолекулярных контактов в кристаллах выполнен по программе PLATON [11]. Рисунки молекул выполнены по программе Mercury [12].

Таблица 2. Характеристика синтезированных илидов **8–13**

Соединение	т.пл., °C	ν C=CH, cm^{-1}	ν P(O), cm^{-1}	ν P–O–C, cm^{-1}	ν OH, cm^{-1}	Выход, %
8	179 (разл.)	1590	1159	1026, 1050	3186	90
9	158 (разл.)	1590	1158	1026, 1051	3184	87
10	145 (разл.)	1589	1158	1032, 1043	3211	91
11	173 (разл.)	1591	1211	1025, 1232	3386	89
12	145 (разл.)	1590	1196	1025, 1233	3383	92
13	180 (разл.)	1590	1201	1025, 1235	3381	90

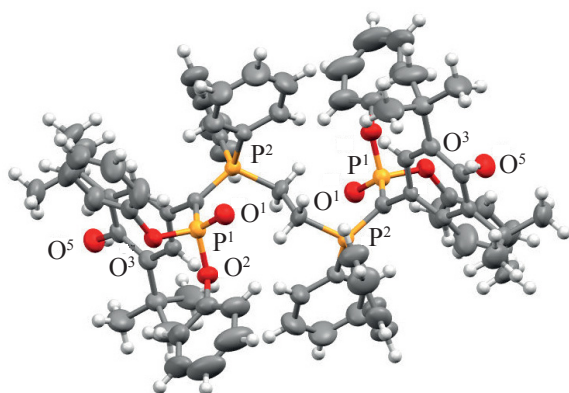


Рис. 7. Геометрия молекулы соединения **12** в кристалле. Эллипсоиды анизотропных смещений приведены с вероятностью 50%. Молекула в частном положении в центре симметрии, сольватные молекулы этанола не показаны

Кристаллографические данные структур депонированы в Кембриджскую кристаллографическую базу данных, номера депозитов приведены в табл. 3. Данные могут быть получены в Кембриджском кристаллографическом центре: 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ UK. Fax: (internat.) +44-1223/336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk.

Диметил-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензилфосфонат (2). Выход 5.6 г (85%), белые кристаллы, т.пл. 159°C (этанол). Смесь 5.26 г (0.02 моль) 2,6-ди-*трет*-бутил-4-(диметиламинометил)фенола и 6.6 г (0.06 моль) диметилфосфита нагревали в атмосфере аргона до 100°C и выдерживали 30 мин, после чего температура самопроизвольно повышалась до 130°C. Смесь охлаждали до 75°C и выдерживали при этой же температуре еще 2.5–3 ч. Со временем реакционная смесь полностью закристаллизовывалась. Кристаллы отфильтровывали на воронке Бюхнера и промывали небольшим количеством абсолютного этанола.

Диизопропил-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензилфосфонат (3). Выход 3.8 г (49%), белые кристаллы, т.пл. 104°C (октан). Смесь 5.26 г

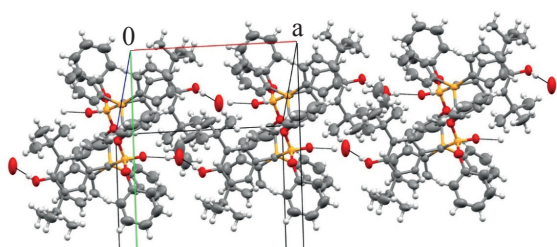


Рис. 9. Водородные связи в кристалле илида **12**

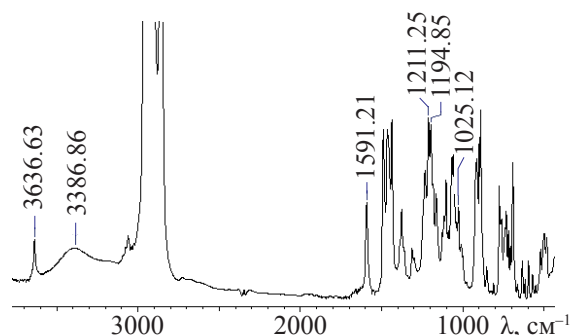


Рис. 8. ИК спектр в вазелиновом масле соединения **12**

(0.02 моль) 2,6-ди-*трет*-бутил-4-(диметиламинометил)фенола и 3.32 г (0.02 моль) диизопропилфосфита выдерживали в атмосфере аргона при 100–120°C в течение 6 ч. После этого реакционную массу охлаждали до 60°C. К реакционной смеси добавляли небольшое количество (не более 1 мл) гексана при тщательном перемешивании. Смесь закристаллизовывалась. Кристаллы отфильтровывали на воронке Шотта и промывали небольшим количеством гексана.

Дифенил-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензилфосфонат (4). Выход 8.9 г (89%), кремовые кристаллы, т.пл. 135°C (октан). Смесь 5.26 г (0.02 моль) 2,6-ди-*трет*-бутил-4-(диметиламинометил)фенола и 4.68 г (0.02 моль) дифенилфосфита выдерживали в атмосфере аргона при 130°C в течение 3 ч. После этого реакционную массу охлаждали до 60°C. К реакционной смеси добавляли небольшое количество (не более 1 мл) ацетонитрила при тщательном перемешивании. Смесь полностью закристаллизовывалась. Кристаллы отфильтровывали на воронке Шотта и промывали небольшим количеством гексана.

Диметил[(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксоциклогекса-2,5-диен-1-илиден)метил]фосфонат (5).

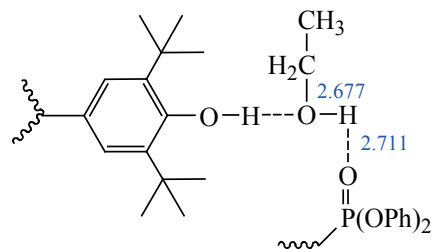


Рис. 10. Схема и длины водородных связей в молекуле илида **10**

Таблица 3. Параметры кристаллов соединений **4**, **12** и условия рентгеноструктурных экспериментов

Параметр	4	12
Цвет, габитус	Светло-желтые, бесформенные	Бесцветные, прозрачные пластинки
Размеры кристалла, мм	0.40×0.31×0.10	0.20×0.10×0.01
Молекулярная формула	C ₂₇ H ₃₃ O ₄ P	C ₈₀ H ₈₆ O ₈ P ₄ , 2(C ₂ H ₆ O)
Брутто-формула	C ₂₇ H ₃₃ O ₄ P	C ₈₄ H ₉₈ O ₁₀ P ₄
Молекулярный вес	452.50	1391.50
Температура эксперимента, К	296(2)	
Сингония	Моноклинная	
Пространственная группа	P2 ₁	P2 ₁ /c
Параметры элементарной ячейки, Å	<i>a</i> 10.5030(16), <i>b</i> 9.6196(15), <i>c</i> 12.6035(19)	<i>a</i> 12.179(16), <i>b</i> 18.37(2), <i>c</i> 17.22(2)
β, град	106.629(2)	97.82(3)
<i>V</i> , Å ³	1220.1(3)	3816(8)
<i>Z</i>	2	2 (молекула в частном положении)
Плотность (выч.), г/см ³	1.232	1.211
Коэффициент поглощения μ _{Mo} , мм ⁻¹	0.143	0.157
Учет поглощения	multi-scan	
Излучение λ, Å	MoK _α 0.71073	
<i>F</i> (000)	484	1484
Измерено отражений/независимых отражений	10425/5557	32300/9091
<i>R</i> _{int}	0.077	0.160
Число наблюдаемых независимых отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	2873	3455
Значения факторов расходимости, <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> ¹ 0.0466, <i>wR</i> ² 0.0901	<i>R</i> ¹ 0.0890, <i>wR</i> ² 0.1157
Значения факторов расходимости (все данные)	<i>R</i> ¹ 0.0897, <i>wR</i> ² 0.1107	<i>R</i> ¹ 0.2365, <i>wR</i> ² 0.1566
Параметр подгонки (goodness of fit)	0.945	0.963
Число уточняемых параметров	299	450
Область измерений по индексам	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Область измерений по углам θ, град	2.2, 28.6	2.0, 28.8
Максимальный и минимальный пики остаточной электронной плотности, еÅ ⁻³	0.170 и -0.260	0.25 и -0.28,
Параметр Флака	0.18(13)	—
CCDC	2173001	2162342

Выход 4.95 г (76%), кристаллы красно-оранжевого цвета, т.пл. 105–107°C. Раствор 6.56 г (0.02 моль) диметил(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзил)-фосфоната в 200 мл бензола перемешивали с раствором 39.48 г (0.12 моль) $K_3Fe(CN)_6$ в 360 мл 2 N KOH при комнатной температуре в течение 2.5 ч. Окрашенный бензольный раствор отделяли, промывали водой до нейтральной реакции, сушили сульфатом натрия. Бензол удаляли в вакууме.

Диизопропил[(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксоциклогекса-2,5-диен-1-илиден)метил]фосфонат (6). Выход 1.3 г (87%), кристаллы красного цвета, т.пл. 78–80°C. Раствор 1.5 г (0.0039 моль) диизопропил(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзил)фосфоната в 50 мл бензола перемешивали с раствором 7 г (0.0213 моль) $K_3Fe(CN)_6$ в 65 мл 2 M раствора KOH при комнатной температуре в течение 2.5 ч. Окрашенный бензольный раствор отделяли, промывали водой до нейтральной реакции, сушили сульфатом натрия. Бензол удаляли в вакууме.

Дифенил[(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксоциклогекса-2,5-диен-1-илиден)метил]фосфонат (7). Выход 1 г (63%), кристаллы темно-оранжевого цвета, т.пл. 100–101°C. Раствор 1.6 г (0.0035 моль) дифенил-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидрокси)бензилфосфоната в 50 мл бензола перемешивали с раствором 7 г (0.0213 моль) $K_3Fe(CN)_6$ в 65 мл 2 M раствора KOH при комнатной температуре в течение 2.5 ч. Окрашенный бензольный раствор отделяли, промывали водой до нейтральной реакции, сушили сульфатом натрия. Бензол удаляли в вакууме.

Реакция диметил[(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксоциклогекса-2,5-диен-1-илиден)метил]фосфоната с бис(дифенилфосфино)метаном (8). Выход 0.383 г (90%), порошок розового цвета, т.пл. 179°C. К раствору 0.326 г (0.001 моль) диметил(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксо-2,5-циклогексаденилиден)метилфосфоната в 5 мл бензола добавляли раствор 0.199 г (0.0005 моль) 1,2-бис(дифенилфосфино)этана в 5 мл бензола. Реакционную смесь нагревали при температуре 80°C в течение 5 мин, после чего продукт реакции осаждали 5 мл гептана.

Реакция диметил[(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксоциклогекса-2,5-диен-1-илиден)метил]фос-

фоната с 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном (9). Выход 0.463 г (87%), порошок розового цвета, т.пл. 158°C. К раствору 0.326 г (0.001 моль) диметил(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксо-2,5-циклогексаденилиден)метилфосфоната в 5 мл бензола добавляли раствор 0.206 г (0.0005 моль) 1,3-бис(дифенилфосфино)пропана в 5 мл бензола. Реакционную смесь нагревали при температуре 80°C в течение 5 мин, после чего продукт реакции осаждали 5 мл гептана.

Реакция диметил[(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксоциклогекса-2,5-диен-1-илиден)метил]фосфоната с 1,5-бис(дифенилфосфино)пентаном (10). Выход 0.503 г (91%), порошок розового цвета, т.пл. 145°C. К раствору 0.326 г (0.001 моль) диметил(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксо-2,5-циклогексаденилиден)метилфосфоната в 5 мл бензола добавляли раствор 0.227 г (0.0005 моль) 1,6-бис(дифенилфосфино)гексана в 5 мл бензола. Реакционную смесь нагревали при температуре 80°C в течение 5 мин, после чего продукт реакции осаждали 5 мл гептана.

Реакция дифенил[(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксоциклогекса-2,5-диен-1-илиден)метил]фосфоната с бис(дифенилфосфино)метаном (11). Выход 0.578 г (89%), порошок розового цвета, т.пл. 173°C. К раствору 0.45 г (0.001 моль) дифенил(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксо-2,5-циклогексаденилиден)метилфосфоната в 5 мл бензола добавляли раствор 0.199 г (0.0005 моль) бис(дифенилфосфино)этана в 5 мл бензола. Реакционную смесь нагревали при температуре 80°C в течение 5 мин, после чего продукт реакции осаждали 5 мл гептана.

Реакция дифенил[(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксоциклогекса-2,5-диен-1-илиден)метил]фосфоната с 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном (12). Выход 0.604 г (92%), порошок розового цвета, т.пл. 145°C. К раствору 0.45 г (0.001 моль) дифенил(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксо-2,5-циклогексаденилиден)метилфосфоната в 5 мл бензола добавляли раствор 0.206 г (0.0005 моль) 1,3-бис(дифенилфосфино)пропана в 5 мл бензола. Реакционную смесь нагревали при температуре 80°C в течение 5 мин, после чего продукт реакции осаждали 5 мл гептана.

Реакция дифенил[(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксоциклогекса-2,5-диен-1-илиден)метил]фосфоната с 1,5-бис(дифенилфосфино)пентаном (13). Выход 0.609 г (90%), порошок розового цвета, т.пл. 180°C. К раствору 0.45 г (0.001 моль) дифенил(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксо-2,5-циклогексаденилиден)метилфосфоната в 5 мл бензола добавляли раствор 0.227 г (0.0005 моль) 1,6-бис(дифенилфосфино)гексана в 5 мл бензола. Реакционную смесь нагревали при температуре 80°C в течение 5 мин, после чего продукт осаждали 5 мл гептана.

Спектроскопические характеристики приведены в дополнительных материалах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана удобная двухстадийная методика синтеза фосфорилированных стерически затрудненных метиленхинонов. Данные структуры в реакциях с бисфосфинами приводят к образованию новых фосфорилированных илидов. Стабилизация этих структур, согласно данным ИК-спектроскопии и РСА, осуществляется с помощью двух молекул этилового спирта, которые служат своеобразным мостиком при образовании межмолекулярной водородной связи между фенольным гидроксилом и фосфорильной группой.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

БЛАГОДАРНОСТИ

Измерения выполнены с использованием оборудования Распределенного коллективного спектро-аналитического Центра изучения строения, состава и свойств веществ и материалов ФИЦ КазНЦ РАН.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Галкина Ирина Васильевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7899-555X>

Романов Семен Романович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9270-8932>

Бахтиярова Юлия Валерьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1865-274X>

Литвинов Игорь Анатольевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4991-1908>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы доступны на <https://www.elibrary.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Andriyashin V.V., Bakhtiarova Y.V., Cherkasov R.A., Galkin V.I., Galkina I.V. *J. Org. Chem.* **2012**, *48*, 1574–1575. doi.10.1134/S10704280120159
2. Bachtiarova Yu.V., Bondar M.S., Andriyashin V.V., Kataeva O.N., Galkina I.V., Galkin V.I. *Mend. Commun.* **2009**, *19*, 37–38.
3. Andriyashin V.V., Bakhtiarova Y.V., Cherkasov R.A., Galkin V.I., Galkina I.V. *J. Org. Chem.* **2012**, *48*, 1576–1577. doi 10.1134/S10704280120160
4. Cherkasov R.A., Bakhtiarova Y.V., Andriashin V.V., Galkina I.V., Galkin V.I. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem.* **2012**, *188*, 15–18. doi 10.1080/10426507.2012.740694
5. Бахтиярова Ю.В., Андрияшин В.В., Шулаева М.П., Поздеев О.К., Галкин В.И., Зиятдинова Г.К., Егорова С.Н., Галкина И.В. Пат. 2495879 (2013). РФ. *Б.И.* **2014**, № 29.
6. Галкина И.В., Андрияшин В.В., Бахтиярова Ю.В., Шулаева М.П., Егорова С.Н., Поздеев О.К., Галкин В.И. Пат. 2486903 (2013). РФ. *Б.И.* **2014**, № 19.
7. Sheldrick G. *SADABS, Program for Empirical X-Ray Absorption Correction*. Bruker-Nonius, **2004**.
8. *APEX2 (Version 2.1), SAINTPlus, Data Reduction and Correction Program (Version 7.31A)*. BrukerAXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2006**.
9. Sheldrick G.M. *Acta Crystallogr., Sect. A.* **2015**, *71*, 3–8.
10. Sheldrick G.M. *Acta Crystallogr., Sect. C.* **2015**, *71*, 3–8.
11. Spek A.L. *Acta Crystallogr., Sect. D.* **2009**, *65*, 148–155.
12. Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Shields G.P., Taylor R., Towler M., Van de Streek J. *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39*, 453–459.

Synthesis, Structure of Phosphorylated Sterically Hindered Methylenquinones and Ilides Based on Them

I. V. Galkina^{a,*}, V. V. Andriyashkin^a, S. R. Romanov^a, B. B. Abzhalelov^b,
S. Zh. Kuzhamberdieva^b, A. S. Topalova^b, I. A. Litvinov^c, and Yu. V. Bakhtiyarova^a

^a Kazan (Volga Region) Federal University, A.M. Butlerov Academic Institute, ul. Kremlevskaya, 18, Kazan, 420008 Russia

^b Kyzylorda State University named after Korkyt ata Kazakhstan, ul. Aiteke Bi, 29a, Kyzylorda, 120014 Kazakhstan

^c A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry,

Federal Research Center "Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences"

(A.E. Arbuzov IOFC of the KazNC RAS), ul. Arbuzova, 8, Kazan, 420088 Russia

*e-mail: vig54@mail.ru

Received May 25, 2022; revised June 17, 2022; accepted June 22, 2022

A convenient two-stage method for the synthesis of phosphorylated sterically hindered methylene quinones has been developed. At the first stage, when phosphorous acids interact with sterically hindered phenol, the corresponding phosphonates are obtained, which at the second stage, during oxidation, form the corresponding methylene quinones. As a result of the conducted reactions, stable phosphorylated sterically hindered methylene quinones were obtained, whose reactions with bisphosphines led to new phosphorylated ilides. The composition and structure of the obtained compounds are established by a complex of chemical, physical and physico-chemical research methods (IR, ¹H and ³¹P NMR, elemental and X-ray diffraction analysis).

Keywords: phosphorylated sterically hindered phosphonates, phosphorylated sterically hindered methylene quinones, X-ray diffraction analysis