**Долгина, Татьяна Модестовна.**
1-арилэтилфосфонаты: металлокомплексный синтез и биоактивность : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.08, 02.00.03. - Москва, 2003. - 132 с. : ил.

## Оглавление диссертациикандидат химических наук Долгина, Татьяна Модестовна

ВВЕДЕНИЕ.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Методы синтеза 1-арилалкилфосфонатов.

1.1. Применение реакции Арбузова.

1.2. Применение реакции Михаэлиса-Беккера.

1.3. Алкилирование бензилфосфонатов.

1.4. Арилирование диэтиловых эфиров 1 -хлорэтил- и хлорметилфосфоновых кислот.

1.5. Применение реакции Киннера-Перрина-Клея.

1.6. Применение реакции Пудовика для синтеза (О, О-диметил)-1-фенил этилфосфоната.

1.7. Палладий-катализируемое гидрофосфорилирование стирола как метод синтеза циклического эфира 1-фенилэтилфосфоновой кислоты.

1.8. Синтез 1 -фенилалкилфосфонатов из ароматических альдегидов и кетонов и их тозилгидразонов.

1.9. Ароматизация продуктов присоединения сс-литиированных

1-арилалкилфосфонатов к замещенным циклогексен-2-онам.

1.10. Восстановление а,р-непредельных фосфонатов как метод получения насыщенных фосфоновых кислот и их эфиров.

1.10.1. Нестереоселективные методы восстановления а,р-непредельных фосфонатов.

1.10.1.1. Гетерогенное каталитическое гидрирование молекулярным водородом.

1.10.1.2. Гетерогенное каталитическое гидрирование формиатом аммония.

1.10.1.3. Гомогенное каталитическое гидрирование молекулярным водородом.

1.10.1.4. Гидрирование молекулярным водородом, катализируемое комплексами, иммобилизованными на твердой подложке.

1.10.1.5. Некаталитические методы восстановления.

1.3.1.5.1. Восстановление гидридами переходных металлов.

1.3.1.5.2. Метод диимидного восстановления.

1.3.1.5.3. Электрохимический метод восстановления.

1.10.2. Энантиоселективное восстановление а,Р-ненасьпценных фосфонатов.

1.10.2.1. Гидрирование а-ациламинозамещенных непредельных фосфонатов, предшественников оптически активных а-аминофосфоновых кислот.

1.10.2.2. Гидрирование замещенных а-бензоилоксиэтенилфосфонатов, предшественников оптически активных а-гидроксифосфоновых кислот.

1.10.2.3. Гидрирование 3-(диалкоксифосфорил)бутеноатов.

1.10.2.4. Энантиоселективное восстановление боргидридом натрия в присутствии комплексов кобальта с хиральными "полукорриновыми" лигандами.

Глава 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

2.1. Синтез исходных 1-замещенных этенилфосфоновых кислот и их эфиров.

2.1.1. Синтез 1-арилэтенилфосфоновых кислот.

2.1.2. Синтез диалкиловых эфиров 1-замещенных этенилфосфоновых кислот.

2.1.2.1. Этерификация 1-арилэтенилфосфоновых кислот.

2.1.2.2. Палладий- катализируемое гидрофосфорилирование терминальных алкинов.

2.2. Восстановление 1-замещенных этенилфосфоновых кислот и их диэтиловых эфиров.

2.2.1. Восстановление формиатом аммония в присутствии Pd/C как метод синтеза рацемических 1-замещенных этилфосфонатов.

2.2.2. Энантиоселективное восстановление как метод синтеза оптически активных

1-замещенных этилфосфонатов.

2.2.2.1. Асимметрическое гидрирование 1-арилэтенилфосфоновых кислот на хиральных 11и(11)-катализаторах.

2.2.2.2. Асимметрическое гидрирование (0,0-диэтил)-1 -арилэтенилфосфо-натов на хиральных 1г(1)-катализаторах.

2.3. Спектральные характеристики замещенных этенил- и этилфосфонатов.

2.3.1. Спектральные характеристики этенилфосфоновых кислот и их эфиров.

2.3.2. Спектральные характеристики этилфосфоновых кислот и их эфиров.

2.4. Исследование биологической активности 1-арилэтилфосфоновых кислот.

2.4.1. Влияние 1-арилэтилфосфоновых кислот на активность центральных моноаминэргических систем.

2.4.2. Первичная оценка нейропротекторных свойств 1-арилэтилфосфоновых кислот.

Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

3.1. Общие условия, реагенты и растворители.

3.1.1. Приборное обеспечение.

3.1.2. Общие условия.

3.1.3. Очистка растворителей.

3.1.4. Синтез и очистка исходных реагентов.

3.1.5. Синтез исходных соединений.

3.2. Синтез 1-арилэтенилфосфоновых кислот.

3.3. Синтез диалкиловых эфиров 1-замещенных этенилфосфоновых кислот.

3.3.1. Этерификация 1-арилэтенилфосфоновых кислот.

3.3.1.1. Синтез диметиловых эфиров 1-арилэтенилфосфоновых кислот.

3.3.1.2. Синтез диэтиловых эфиров 1-арилэтенилфосфоновых кислот.

3.3.2. Палладий- катализируемое гидрофосфорилирование терминальных алкинов

3.4. Восстановление 1-замещенных этенилфосфоновых кислот и их диэтиловых эфиров.

3.4.1. Восстановление формиатом аммония в присутствии Pd/C.

3.4.1.1. Синтез 1-арилэтилфосфоновых кислот.

3.4.1.2. Синтез 1-замещенных (О, Одиэтил)этилфосфонатов.

3.4.2. Асимметрическое гидрирование 1-арилэтенилфосфоновых кислот на хиральных Яи(11)-катализаторах.

3.4.3. Асимметрическое гидрирование (0,0-диэтил)этенилфосфонатов на хиральных 1г(1)-катализаторах.

3.5. Гидролиз (К)-(+)-(0,0-диэтил)этилфосфоната.

ВЫВОДЫ.