

УДК 547.76

DOI: 10.31040/2222-8349-2025-0-2-14-25

ПЯТИЧЛЕННЫЕ ЦИРКОНАКАРБОЦИКЛЫ В СИНТЕЗЕ ФОСФОЛАНОВ И ФОСФОЛОВ

© А.Л. Махаматханова, Д.Ш. Сабиров

Обобщены и систематизированы данные по методам синтеза замещенных фосфоланов и фосфолов, основанных на реакции пятичленных цирконакарбоциклов, получаемых *in situ* каталитическим циклометаллированием непредельных соединений (алкенов, алкинов или диенов), в фосфакарбоциклы с помощью алкил(арил)дигалогенидов фосфора. Высокая реакционная способность цирконакарбоциклов позволяет в мягких условиях, с высокими выходами и практически в одну препаративную стадию получать циклические фосфорорганические соединения (ФОС), что делает данный подход чрезвычайно востребованным.

Ключевые слова: Р-гетероциклы, бис(циклопентадиенил)цирконий(IV) дихлорид, фосфоланы, фосфолы, дигалогенид фосфора.

Актуальность исследований в области синтеза циклических фосфорорганических соединений (ФОС) обусловлена тем, что большое число соединений, относящихся к этому классу, являются эффективными интермедиатами [1], лигандами для металлорганической химии и катализа [2], эффективными препаратами для медицины [3]. Кроме того, наличие в атоме фосфора неподеленной пары электронов делает его перспективным донорно-акцепторным материалом, используемым в качестве органических светоизлучающих диодов, которые интенсивно внедряются при создании систем освещения, приборов ночного видения, гибких органических дисплеев (OLED) для телефонов и бытовой электроники [4]. Разработка методов получения труднодоступных пятичленных циклических ФОС до сих пор является востребованной и актуальной задачей.

Наиболее известными и изученными методами синтеза пятичленных ФОС являются циклизация 1,3-диенов и 1,3-диенов по МакКорману [5], взаимодействие алкил(арил)фосфинов с производными 1,4-циклических сульфатов или бис-мезилатов, получаемых из подходящего замещенного 1,4-диола [6], взаимодействие 1,4-димагниевого [7] и 1,4-дилитиевого соединений [8] с дихлоралкил(арил)фосфинами, а также прямое превращение пятичленных металакарбоциклов на основе переходных металлов

(Zr, Ti, Co) в фосфакарбоциклы с помощью дигалогенидов фосфора. В данном обзоре подробно рассмотрены методы, основанные на прямом превращении пятичленных цирконакарбоциклов в соответствующие фосфоланы и фосфолы с помощью органических дигалогенидов фосфора.

В 1988 г. Фаган и Ньюджент обнаружили, что взаимодействие PhPCl_2 с 2,3,4,5-тетраметилцирконациклопента-2,4-диеном **1**, генерируемым восстановлением бис(циклопентадиенил)цирконий(IV) дихлорида (Cp_2ZrCl_2) с помощью *n*-BuLi или Mg в присутствии двух эквивалентов бут-2-ина, приводит к образованию 2,3,4,5-тетраметилфосфола **2** с выходом 81% (схема 1) [9–11].

Взаимодействие 3,4-диметилцирконациклопент-3-ена **3**, образующегося при восстановлении Cp_2ZrCl_2 с помощью *n*-BuLi в присутствии 1 экв. 2,3-диметил-1,3-бутадиена, с PhPCl_2 приводит к образованию 2,5-дигидро-3,4-диметилфосфола **4** с выходом 66% (схема 2) [11].

Через стадию образования цирконациклопентадиеновых интермедиатов возможен синтез несимметричных фосфолов **8** с умеренными выходами [12]. Восстановление Cp_2ZrCl_2 с помощью *n*-BuLi с последующим добавлением 4-диметиламинопиридина (DMAP) приводит к стабильному DMAP-цирконоценовому комплексу **5**, который взаимодействует с первым алкином с образованием промежуточного

МАХАМАТХАНОВА Алевтина Леонидовна – к.х.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, e-mail: alena_ink@mail.ru

САБИРОВ Денис Шамилович – д.х.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, e-mail: sabirovdsh@mail.ru

цирконациклопропенового соединения **6**. В присутствии второго алкина происходит реакция кросс-сочетания между двумя алкинами с образованием 2,3,4,5-тетразамещенного цирконациклопентадиена **7**, который без предварительного выделения вступает в реакцию с PhPCl_2 с образованием 2,3-диалкил-4,5-дифенилзамещенного фосфола **8** (схема 3).

С применением метода цирконоцевого сочетания селективно получен цирконациклопентадиен **9** с SiMe_2Cl группой в α -положении, нагревание которого с 1 экв. PhPCl_2 в толуоле приводит к образованию 3,4,5-триметил-2-(хлордиметилсилил)-1-фенил-1*H*-фосфола **10** практически с количественным выходом (схема 4) [13].

Схема 1

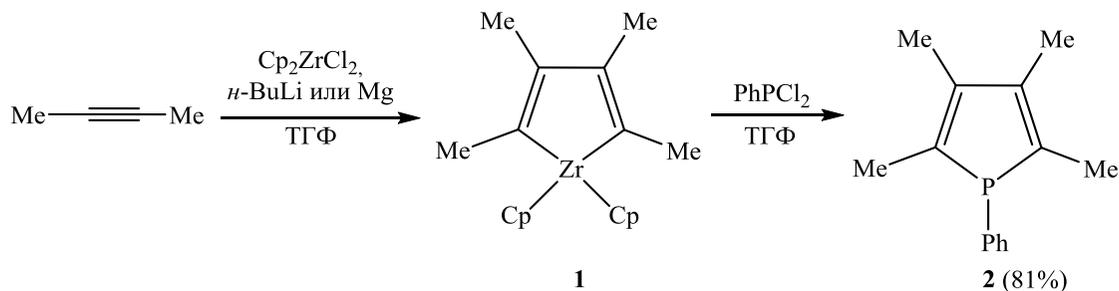


Схема 2

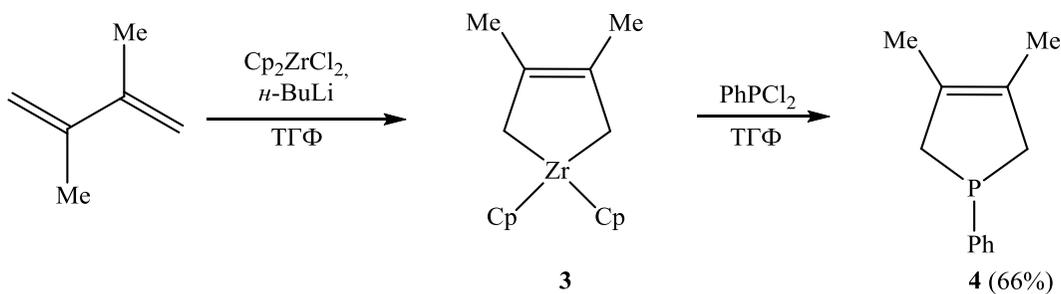
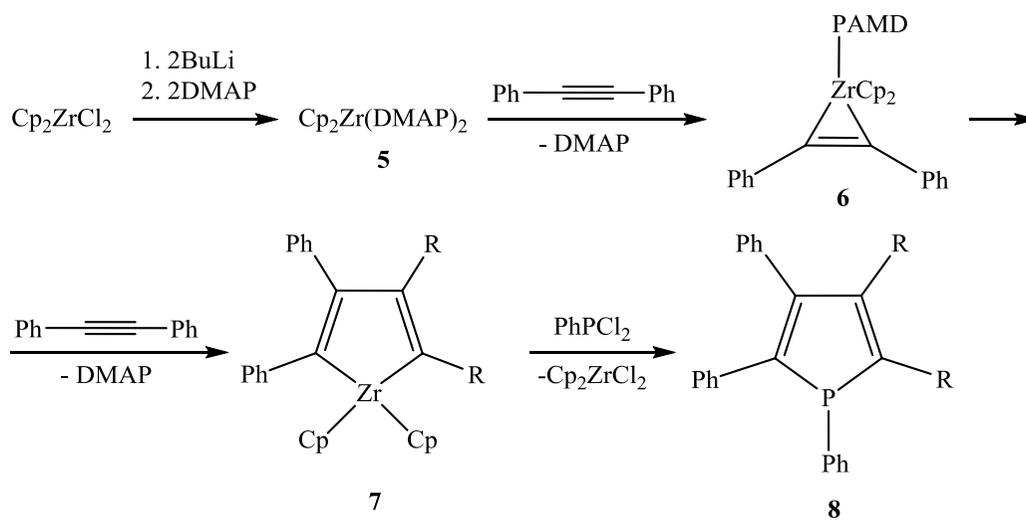
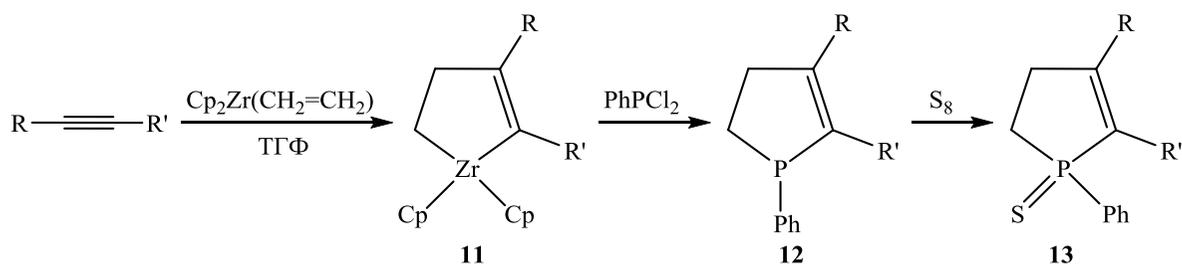
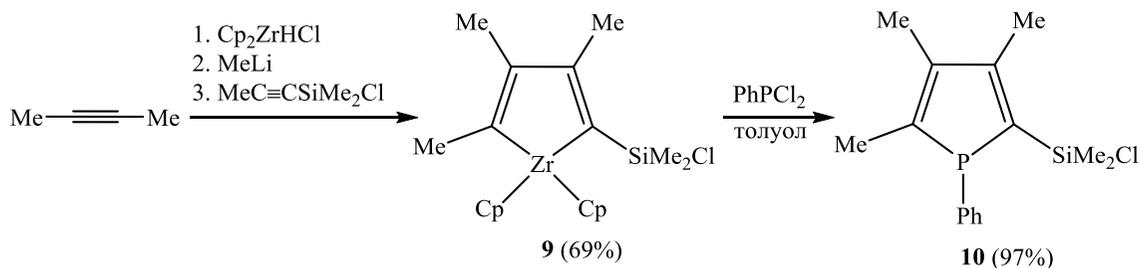


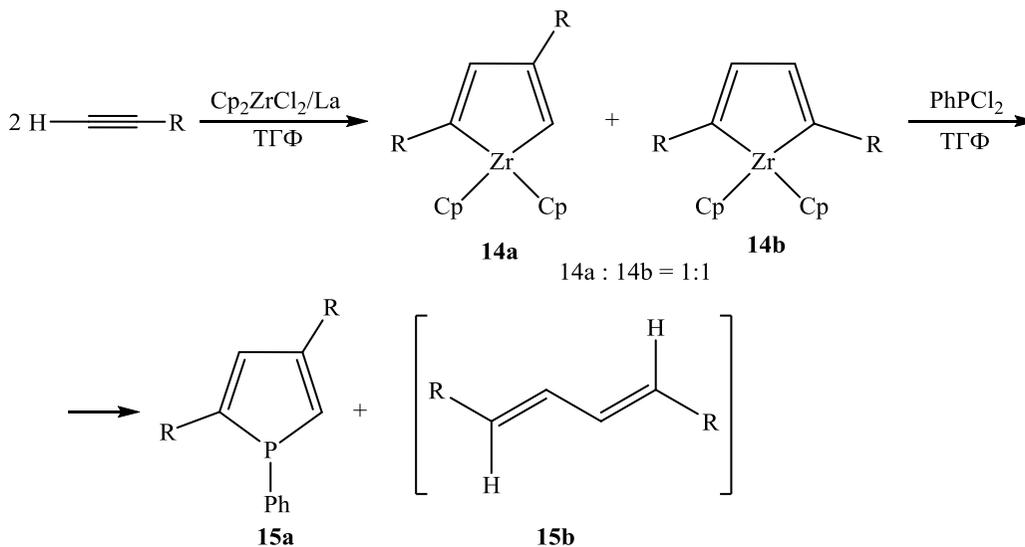
Схема 3



$\text{R} = \text{Me}$ (36%); Et (52%); Pr (23%).



$\text{R} = \text{R}' = \text{Et}$ (72%); Pr (80%); Bu (75%); Ph (64%);
 $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{Ph}$ (61%); $\text{R} = \text{Et}$, $\text{R}' = \text{Ph}$ (62%); $\text{R} = n\text{-Bu}$,
 $\text{R}' = \text{TMS}$ (58%); $\text{R} = \text{аллил}$, $\text{R}' = \text{Ph}$ (52%); $\text{R}, \text{R}' = \text{Ph}$ (64%).



$\text{R} = \text{Ph}$ (70%); $n\text{-Me-Ph}$ (61%); $n\text{-Cl-Ph}$ (46%); $n\text{-OMe-Ph}$ (36%);
 2-нафтил (24%); 2-тиенил (57%); *tert*-Bu (47%); *n*-Pentyl (63%); Me_3Si (72%).

Реакцией PhPCl_2 с 2,3-дизамещенными цирконациклопент-2-енами **11**, образующимися в результате взаимодействия несимметричного алкина с цирконацетиленовым комплексом $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)$, получены 4,5-дизамещенные 2,3-дигидрофосфолы **12** с алкильными, фенильными или ТМС-группами в четвертом и пятом положениях (схема 5). В результате реакции на-

блюдается образование двух региоизомеров, соотношение которых зависит от селективности образования исходного цирконациклопентена **11**. Поскольку соединения трехвалентного фосфора чувствительны к кислороду воздуха, продукты были выделены в виде сульфидов **13** после обработки реакционной смеси элементарной серой [14].

Смесь 2,4- и 2,5-дизамещенных цирконациклопента-2,4-диенов **14a-b**, образующаяся в результате восстановительной димеризации терминальных алкинов в системе Cp_2ZrCl_2 /лантан, взаимодействует с 1 экв. PhPCl_2 с образованием только 2,4-дизамещенных 1-фенил-1*H*-фосфолов **15a** (схема 6). Подобная селективность связана с разницей в реакционной способности 2,4- и 2,5-дизамещенных цирконациклопента-2,4-диенов по отношению к электрофильным фосфорным реагентам. Рентгеноструктурное исследование и DFT-анализ промежуточных цирконациклопентадиенов также указывают на стерические причины наблюдаемой селективности [15].

Реакция замены атома Zr на атом P чувствительна к стерическим факторам особенно со стерически сложными заместителями в α -положении. Так, прямое взаимодействие PhPCl_2 с 2,5-ди(триметилсилил)- или 2,5-ди(третбутил)-замещенными 3,4-диметилцирконациклопент-2,4-диенами не приводит к получению фосфолов (схема 7). Синтез 3,4-диметил-2,5-бис(триметилсилил)-1-фенил-1*H*-фосфола **18** был осуществлен через стадию образования дийодпроизводного **17** реакцией 3,4-диметил-2,5-ди(триметилсилил)цирконациклопента-2,4-

диена **16** с йодом, дальнейшая обработка **17** бутиллитием и последующая реакция с PhPCl_2 дает целевой фосфол **18** с 82% выходом [16].

Аналогичным образом из 3,4-диметил-2,5-ди(третбутил)цирконациклопента-2,4-диена **19** через стадию образования дийодида **20**, последующим обменом на литий и реакцией с PhPCl_2 , осуществлен синтез 3,4-диметил-2,5-ди(третбутил)фосфола **21** (схема 8) [17].

Установлено, что в присутствии CuCl реакции цирконациклов с PhPCl_2 протекают быстрее и при более низкой температуре благодаря трансметаллированию Zr в Cu. Так, 2,3-диэтилцирконаиндол **22a** взаимодействует с PhPCl_2 в присутствии CuCl и последующим добавлением диэтиламина с получением 1-фенил-2,3-диэтилфосфаиндола **23a** с выходом 67% (схема 9). При этом реакция α -силлилцирконаиндола **22b**, полученного из несимметричного 1-(триметилсилил)пропина, приводит к образованию исключительно α -силлилфосфаиндола **23b** с выходом 75%. Аналогичная реакция с использованием 1-фенилпропина дает трудноразделимую смесь изомеров **23c** и **23c'** в соотношении 72:28 соответственно с выходом 71% [18].

Схема 7

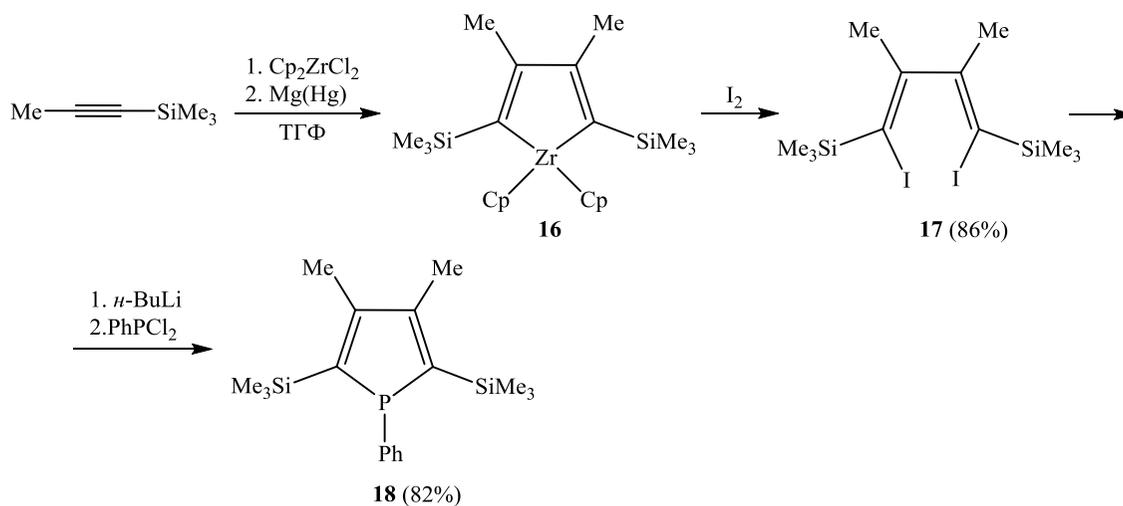
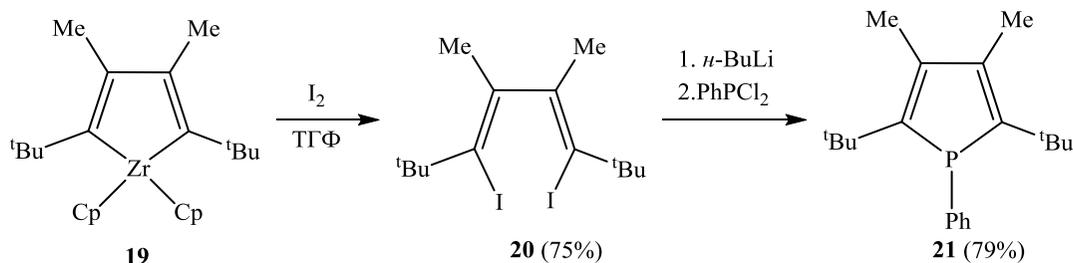


Схема 8



Без применения CuCl образование, например, 6,7-диметил-2,3-диэтил-1-фенил-1,9-дифосфаиндола **25** из соответствующего цирконачарбоцикла **24** и PhPCl₂ в среде хлористого метилена наблюдалось при проведении реакции в течение 5–10 дней с выходом 15% (схема 10) [19].

Реакция R'PCl₂ с цирконачарбоциклом **26** с дифенилфосфиновым заместителем в α-положении приводит к 3-R-2-дифенилфосфинофосфаиндолам (R = Ph, *трет*-Bu) **27** (схема 11). Полученные соединения полностью охарактеризованы в виде дисульфидных аддуктов **28** в том числе и с помощью рентгеноструктурного исследования монокристалла [20].

Взаимодействие 3,4,5-тризамещенных оксацирконачарбоциклопент-3-енов **29** с PhPCl₂ также протекает в присутствии CuCl и приводит к образованию 3,4,5-тризамещенных 2,5-дигидро-2-фенил-1,2-оксафосфолов **30** с высокими выходами (схема 12). Без катализатора реакция не идет. Для выделения целевого соединения из реакционной смеси дополнительно проводили реакцию с перекисью водорода с получением 1,2-оксафосфол-1-оксидов **31** или с элементарной серой, с образованием 1,2-оксафосфол-1-сульфидов **32** [21].

Циклоцирконирование норборнена может быть использовано в синтезе хиральных циклических фосфоанов [22]. Взаимодействие норборнананнелированного цирконачарбоциклопентана **33** с PhPCl₂ в присутствии NH₃·THF дает норборнан-аннелированный фосфоан, выделенный в виде соответствующего боранового комплекса **34**. Снятие защиты с боранового комплекса путем нагревания с пирролидином дает свободный фосфин **35** в виде смеси двух изомеров с общим выходом 35% (схема 13).

Диаллилдифенилсилан реагирует с цирконачарбоциклопентаном «Cp₂Zr» с образованием хирального *транс*-цирконачарбоциклопентадиенового интермедиата **36** (схема 14). Реакция последнего с PhPCl₂ приводит к бициклическому кремнийсодержащему фосфоану **37** с выходом 46% [23].

Циклоцирконирование диаллилфенилфосфинборана дает бициклический цирконачарбоциклопентановый комплекс **38**, взаимодействие которого с PhPCl₂ и последующей реакцией защитного борирования приводит к соответствующему симметричному бициклодифосфоану **39** (схема 15). По данным ЯМР ¹³C, в выделенном продукте охарактеризованы три изомера (*транс*- и *цис*-) с преобладанием *транс*-изомера [24].

С х е м а 12

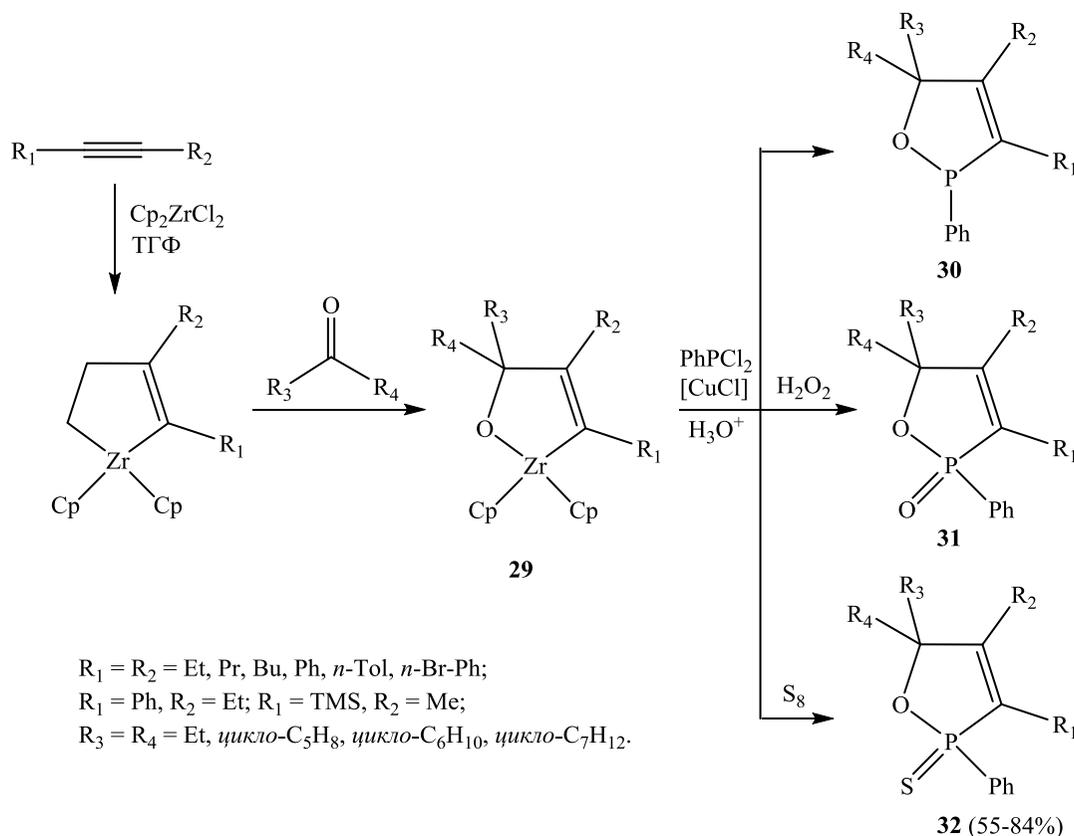
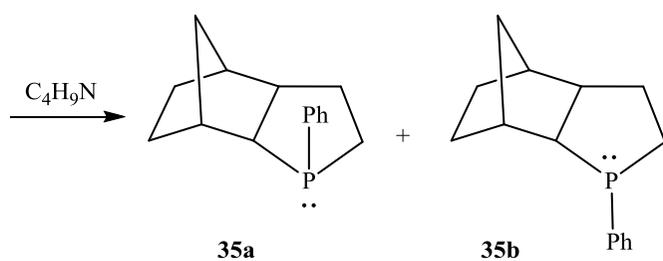
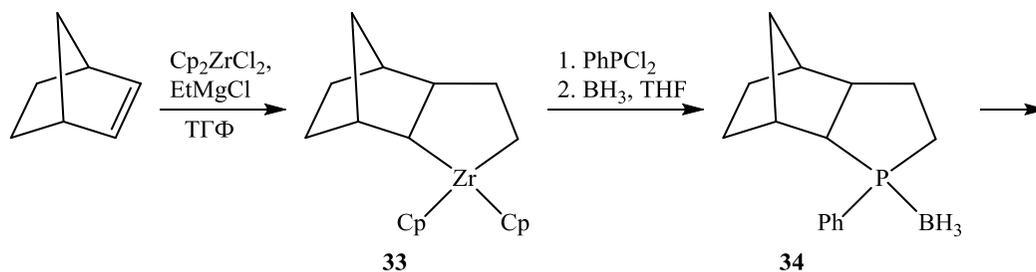


Схема 13



35a : **35b** = 3 : 1 (35%)

Схема 14

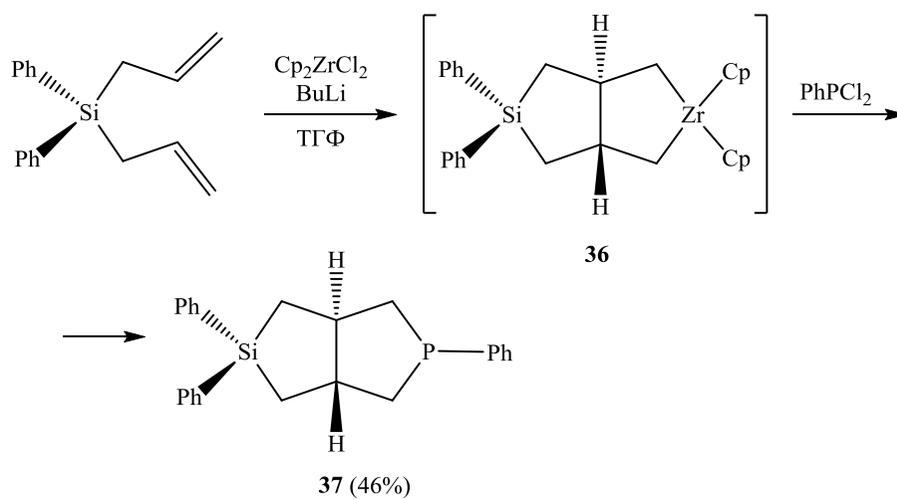
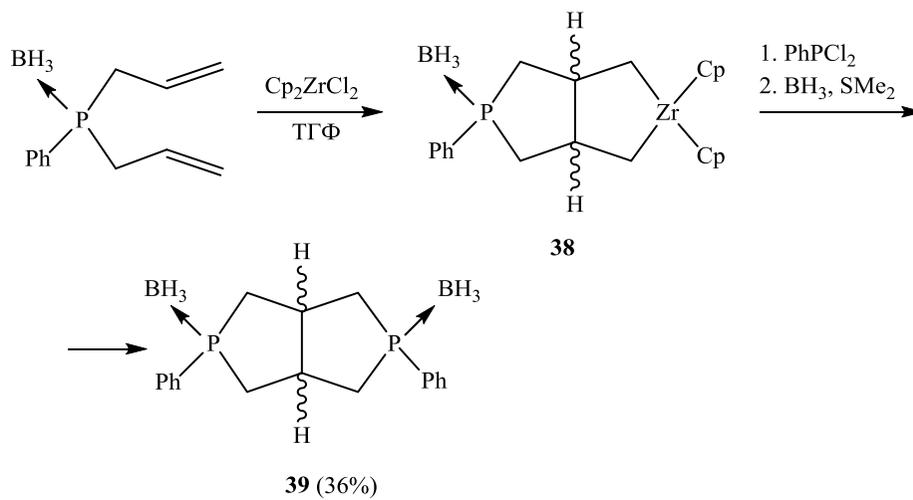


Схема 15



Более того, реакция циклоцирования симметричного тетрааллильного производного германия приводит только к одному *транс/транс* спиро-интермедиату **40**, электрофильная атака которого с PhPCl_2 с последующей защитой двух атомов фосфора BH_3 приводит к образованию двух *цис*- и *транс*-изомеров гермаспира **41** в соотношении 1:1 (схема 16) [24].

В группе Тилли [25] с использованием идеологии синтеза гетероциклов через цирконациклопентадиены, осуществлен синтез высокомолекулярных соединений **42**, содержащих ре-

акционноспособные цирконийциклопентадиеновые интермедиаты, которые легко могут быть трансформированы в фосфогетероциклы с помощью PhPCl_2 с образованием фосфолсодержащих полимеров **43** с выходом 77% (схема 17).

С применением стандартной методики синтеза цирконациклопентадиенов реакцией ди(пирдин-2-ил)динов с циркононом и последующим взаимодействием с PhPCl_2 получены 2,5-бис(2-пиридил)фосфолы **44** в виде стабильных на воздухе желтых порошков с выходом ~70% (схема 18) [26].

Схема 16

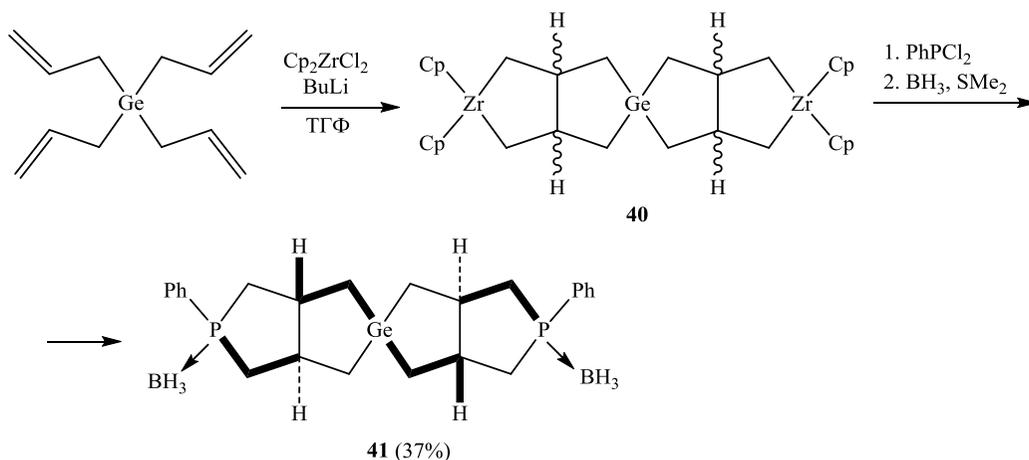
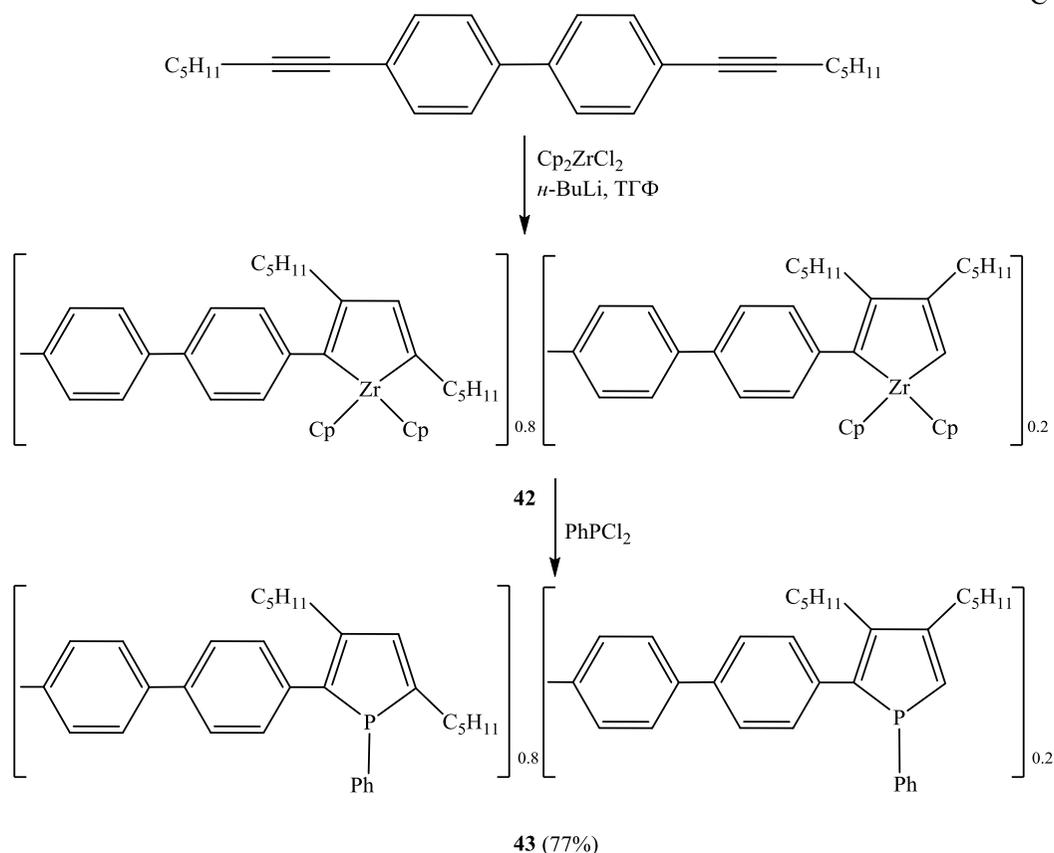
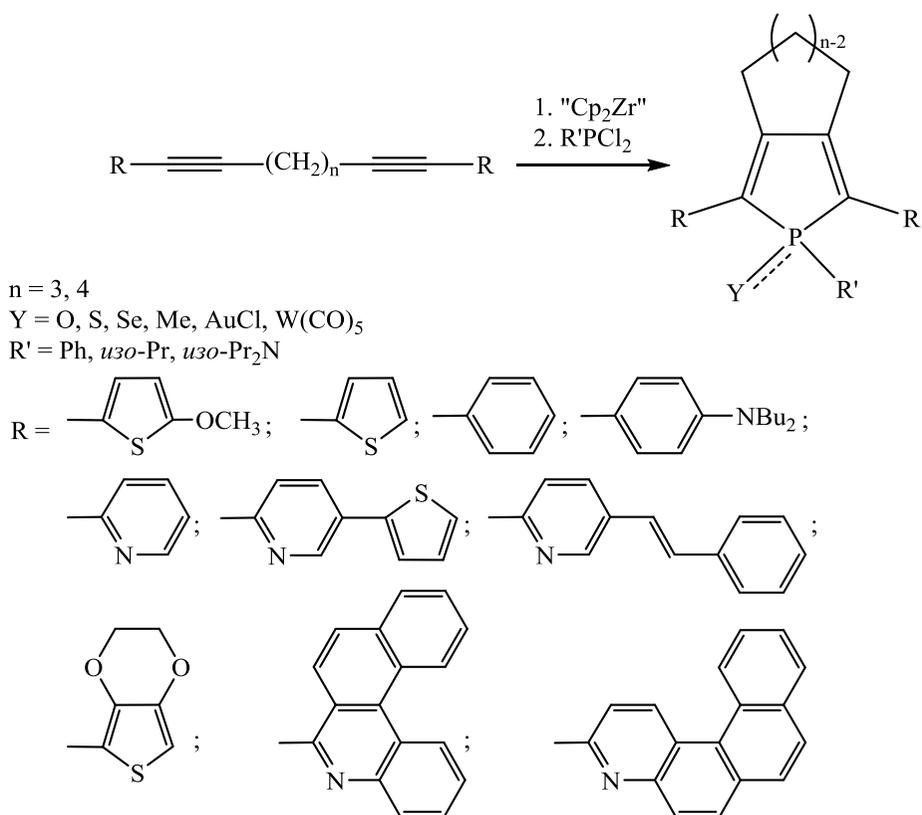
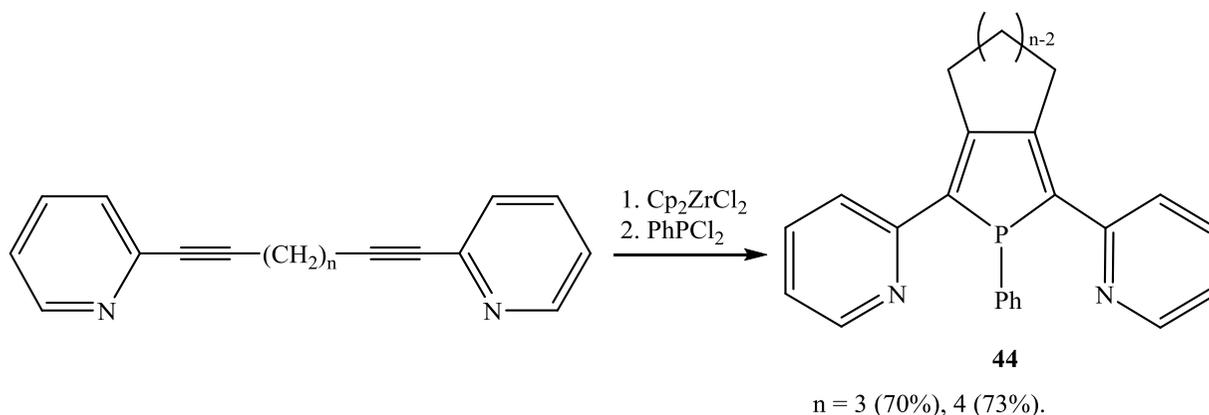


Схема 17





Благодаря π -сопряженной структуре, производные 2,5-дигетероарилфосфолов являются ценными предшественниками полимеров с различными оптическими и электронными свойствами. Свойства 2,5-дигетероарилфосфолов можно легко регулировать в широком диапазоне путем подбора 2,5-заместителей или проведения простых химических модификаций с участием нуклеофильного атома P (схема 19) [27–30]. Эти соединения имеют особую ценность, благодаря возможности их применения в OLED и WOLED технологиях.

Через цирконациклопентадиены из бисдиенов и трисдиенов синтезированы олигомеры с чередующимися тиофен-фосфорными кольцами длиной до семи колец **45** (схема 20) [30–31].

Взаимодействие раствора 2,3,4,5-тетраметилцирконациклопентадиена **1** с 1,2-бис(дихлорфосфино)этаном в тетрагидрофуране приводит к образованию 1,2-бис-(2,3,4,5-тетраметилфосфол)этана **46** (схема 21). Синтез бис-фосфолов, представляет огромный потенциал для получения широкого ряда новых бидентатных фосфорных лигандов [32].

Схема 20

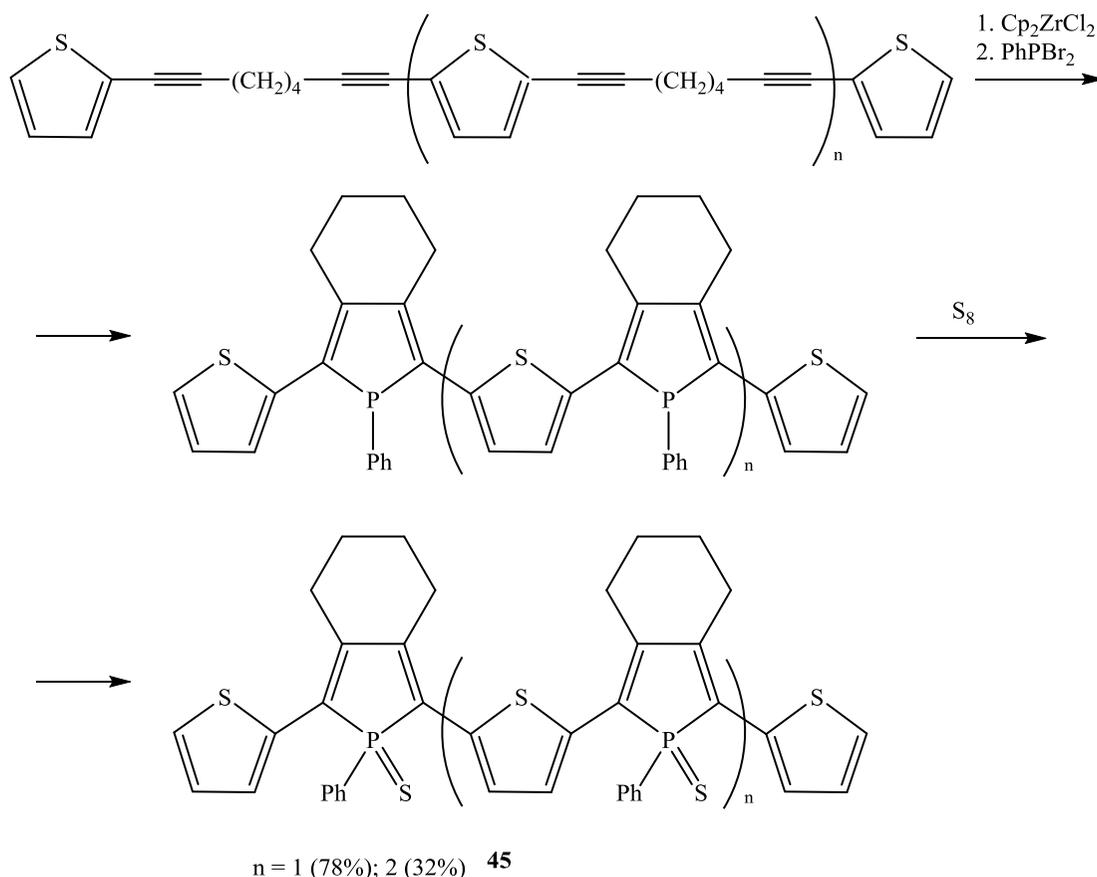
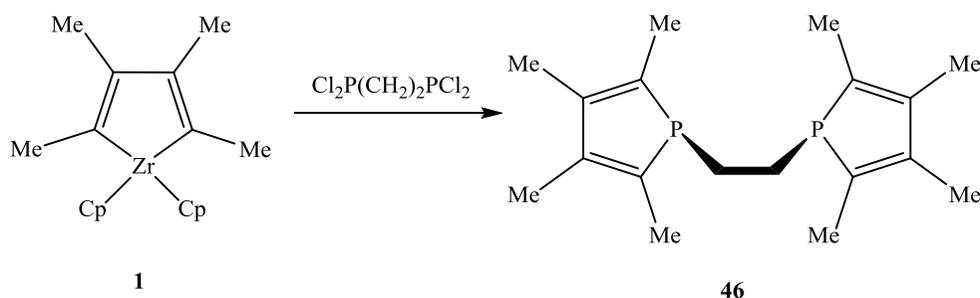


Схема 21



В данном обзоре представлены методы синтеза замещенных фосфанов и фосфолов через стадию образования пятичленных цирконадкарбоциклов и их последующим взаимодействием с алкил(арил)дигалогенидами фосфора. Показано, что синтетические методы с участием цирконадкарбоциклов позволяют синтезировать огромное разнообразие замещенных фосфанов и фосфолов с высокими выходами и селективностью с помощью $RPCl_2$ ($R =$ алкил, арил), исходя из алкенов, алкинов и диенов в мягких условиях. Установлено, что на выход ФОС оказывает влияние наличие объемных за-

местителей в α -положении к атому циркония, а также использование эфирных растворителей. Применение в некоторых случаях $CuCl$ в качестве добавки и использование хлорных растворителей способствует повышению выхода целевых продуктов. При всем многообразии полученных соединений, за исключением нескольких примеров синтеза фосфанов, все они представляют собой фосфолы с сохраненной системой сопряженных связей.

Обзор может быть полезен для исследователей, работающих в области химии фосфорорганических соединений.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема № FMRS-2025-0047).

Литература

- (a) Yamashita M., Reddy P.M., Kato Y., Reddy V.K., Suzuki K., Oshikawa T. Synthesis of novel deoxy λ^5 phospho sugar nucleosides: 1,3-dipolar cycloaddition of an azidophospholane with alkynes // *Carbohydr. Res.* 2001. No. 336. P. 257–270; (b) Yamaoka M., Yamashita M., Yamada M., Fujie M., Kiyofuji K., Ozaki N., Asai K., Niimi T., Suyama T., Yamashita J., Sawada A., Makita R., Sugiyama M., Toda M., Nakamura S., Ohnishi K. Synthesis and evaluation of novel phosphosugar anticancer agents // *Pure Appl. Chem.* 2012. No. 84. P. 37–48.
- (a) Kollár L., Keglevich G. P-Heterocycles as Ligands in Homogeneous Catalytic Reactions *Chem. Rev.* 2010. No. 110. P. 4257–4302; (b) Fourmy K., Nguyen D.H., Dechy-Cabaret O., Gouygou M. Phosphole-based ligands in catalysis // *Cat. Sci. Technol.* 2015. No. 5. P. 4289–4323.
- (a) Yamaoka M., Yamashita M., Yamada M., Fujie M., Kiyofuji K., Ozaki N., Asai K., Niimi T., Suyama T., Yamashita J., Sawada A., Makita R., Sugiyama M., Toda M., Nakamura S., Ohnishi K. Synthesis and evaluation of novel phosphosugar anticancer agents // *Pure Appl. Chem.* 2012. No. 84. P. 37–48; (b) Tyumkina T.V., Islamov D.N., Makhmatkhanova A.L., Mallyabaeva M.L. Cyclic 1H-Phospholane Oxides as a Potential Candidate for Cancer Therapy // *Chem. Proc.* 2022. No. 12. P. 49.
- (a) Graule S., Rudolph M., Vanthuyne N., Autschbach J., Roussel C., Crassous J., Réau R. Metal-Bis(helicene) Assemblies Incorporating π -Conjugated Phosphole-Azahelicene Ligands: Impacting Chiroptical Properties by Metal Variation // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. No. 131. P. 3183–3185; (b) Fadhel O., Benkő Z., Gras M., Deborde V., Joly D., Lescop C., Nyulászi L., Hissler M., Réau R. 3,4-Dithiaphosphole and 3,3',4,4'-Tetrathia-1,1'-Biphosphole π -Conjugated Systems: S Makes the Impact // *Chem. Eur. J.* 2010. No. 16. P. 11340–11356; (c) Graule S., Rudolph M., Shen C., Williams J.A.G., Lescop C., Autschbach J., Crassous J., Réau R. Assembly of π -Conjugated Phosphole Azahelicene Derivatives into Chiral Coordination Complexes: An Experimental and Theoretical Study // *Chem. Eur. J.* 2010. No. 16. P. 5976–6005; (d) Yao Y., Shen W., Nohra B., Lescop C., Réau R. Coordination-Driven Hierarchical Organization of π -Conjugated Systems: From Molecular to Supramolecular π -Stacked Assemblies // *Chem. Eur. J.* 2010. No. 16. P. 7143–7163; (e) Norel L., Rudolph M., Vanthuyne N., Williams J.A.G., Lescop C., Roussel C., Autschbach J., Crassous J., Réau R. Metallahelicenes: Easily Accessible Helicene Derivatives with Large and Tunable Chiroptical Properties // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. No. 49. P. 99–102; (f) Anger E., Rudolph M., Shen C., Vanthuyne N., Toupet L., Roussel C., Autschbach J., Crassous J., Réau R. From Hetero- to Homochiral Bis(metallahelicene)s Based on a Pt^{III}-Pt^{III} Bonded Scaffold: Isomerization, Structure, and Chiroptical Properties // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. No. 133. P. 3800–3803.
- (a) McCormack W.B. 3-Methyl-1-phenylphospholene oxide // *Org. Synth.* 1963. No. 43, P. 73; (b) Quin L.D., Mathewes D.A. Synthesis of 3-Phospholenes by Reduction of Diene-Phosphonous Dichloride Adducts // *J. Org. Chem.* 1964. No. 29. P. 836–839.
- (a) Burk M.J., Feaster J.E., Harlow R.L. New electron-rich chiral phosphines for asymmetric catalysis // *Organometallics.* 1990. No. 9. P. 2653–2655; (b) Burk M. Modular Phospholane Ligands in Asymmetric Catalysis // *J. Acc. Chem. Res.* 2000. No. 33. P. 363–372; (c) Chen Z., Jiang Q., Zhu G., Xiao D., Cao P., Guo C., Zhang X. Syntheses of Novel Chiral Monophosphines, 2,5-Dialkyl-7-phenyl-7-phosphabicyclo-[2.2.1]heptanes, and Their Application in Highly Enantioselective Pd-Catalyzed Allylic Alkylations // *J. Org. Chem.* 1997. No. 62. P. 4521–4523.
- Gregson A.M., Wales S.M.; Bailey S.J., Willis A.C., Keller P.A. Cyclic Phosphine Oxides and Phosphinamides from Di-Grignard Reagents and Phosphonic Dichlorides: Modular Access to Annulated Phospholanes // *J. Org. Chem.* 2015. No. 80. P. 9774–9780.
- Baber R.A., Haddow M.F., Middleton A.J., Orpen A.G., Pringle P.G., Haynes A., Williams G.L., Papp R. Ligand stereoelectronic effects in complexes of phospholanes, phosphinanes, and phosphepanes and their implications for hydroformylation catalysis // *Organometallics.* 2007. No. 26. P. 713–725.
- Fagan P.J., Nugent W.A. Synthesis of Main Group Heterocycles by Metallacycle Transfer from Zirconium // *J. Am. Chem. Soc.* 1988. No. 110. P. 2310–2312.
- Fagan P.J., Nugent W.A. 1-Phenyl-2,3,4,5-tetramethylphosphole // *Org. Synth.* 1992. No. 70. P. 272–277.
- Fagan P.J., Nugent W.A., Calabrese J.C. Metallacycle Transfer from Zirconium to Main Group Elements: A Versatile Synthesis of Heterocycles // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. No. 116. P. 1880–1889.
- Hydrio J., Gouygou M., Dallemer F., Daran J.-C., Balavoine G.G.A. Convenient route for the preparation of unsymmetrical phospholes via zirconacyclopentadienes // *J. Organomet. Chem.* 2000. No. 595. P. 261–267.
- Brown S.J., Gao X., Harrison D.G., Koch L., Spence R.E.v.H., Yap G.P.A. Bridged Phosphoryl-Amido Titanium Catalysts for Ethylene Polymerization // *Organometallics.* 1998. No. 17. P. 5445–5447.
- Zhou Y., Yan X., Xi C. Preparation of 2-phospholene derivatives from zirconacyclopentenes // *Tetrahedron Lett.* 2010. No. 51. P. 6136–6138.
- Bousrez G., Jaroschik F., Martinez A., Harakat D., Nicolas E., Le Goff X. F., Szymoniak J. Reactivity differences between 2,4- and 2,5-disubstituted zirconacyclopentadienes: a highly selective

and general approach to 2,4-disubstituted phospholes // Dalton Trans. 2013. No. 42. P. 10997–11004.

16. Al-Taweel S.M. Synthesis and dynamic solution behavior of 2,2',5,5'-tetrakis (trimethylsilyl)-3,3',4,4'-tetramethyl-1,1'-diphosphaferrocene // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. 1997. No. 130. P. 203–209.

17. Nief F., Turcitu D., Ricard L. Synthesis and structure of phospholyl- and arsolythulium(II) complexes // Chem. Commun. 2002. P. 1646–1647.

18. Ogasawara M., Arae S., Watanabe S., Subbarayan V., Sato H., Takahashi T. Synthesis and Characterization of Benzo[b]phosphaferrocene Derivatives // Organometallics. 2013. No. 32. P. 4997–5000.

19. Rosa P., Ricard L., Mathey F., Floch P.L. Synthesis of functional 1,4-diphosphaindenes and their related anions // Chem. Commun. 1999. P. 537–538.

20. Miquel Y., Iga A., Donnadiou B., Majoral J.-P., Dupuis L., Pirio N., Meunier P. Stereoselective synthesis of 2-phosphino-1-zirconaindenes and related 2-phosphinophospholes and stiboles // Chem. Commun. 1997. P. 279–280.

21. Zhou Y., Wang S., Chen C., Xi C. Copper-Mediated Reaction of Oxazirconacyclopentenes with Dichlorophenylphosphine: A New Pathway for the Formation of 1,2-oxaphosphole Derivatives // RSC Advances. 2015. No. 5. P. 71724–71727.

22. MacKay J.A., Vedejs E. Synthesis and Reactivity of New Chiral Bicyclic Phospholanes as Acyl-Transfer Catalysts // J. Org. Chem. 2006. No. 71. P. 498–503.

23. Mirza-Aghayan M., Boukherroub R., Etemad-Moghadam G., Manuel G., Koenig M. Zirconocyclisation: Access to New Racemic (di) Phosphines // Tetrahedron Lett. 1996. No. 37. P. 3109–3112.

24. Oba G., Phok S., Manuel G., Koenig M. Cyclo and Spirozirconation: Synthesis of New Phospholane-Boranes and Polyphosphine-Boranes // Tetrahedron. 2000. No. 56. P. 121–127.

25. Mao S.S.H., Tilley T.D. A Versatile, Transition-Metal Mediated Route to Blue-Light-Emitting Polymers with Chemically Tunable Luminescent Properties // Macromolecules. 1997. No. 30. P. 5566–5569.

26. Hay C., Vilain D.L., Deborde V., Toupet L., Réau R. 2,5-Di(2-pyridyl)phospholes: model compounds for the engineering of π -conjugated donor-acceptor co-oligomers with a chemically tunable HOMO-LUMO gap // Chem. Commun. 1999. P. 345–346.

27. Hay C., Fischmeister C., Hissler M., Toupet L., Réau R. Electropolymerization of π -Conjugated Oligomers Containing Phosphole Cores and Terminal Thienyl Moieties: Optical and Electronic Properties // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. No. 39. P. 1812–1815.

28. Hay C., Hissler M., Fischmeister C., Rault-Berthelot J., Toupet L., Nyulászi L., Réau R. Phosphole-Containing π -Conjugated Systems: From Model Molecules to Polymer Films on Electrodes // Chem. Eur. J. 2001. No. 7. P. 4222–4236.

29. Lemau de Talancé V., Hissler M., Zhang L.-Z., Kárpáti T., Nyulászi L., Caras-Quintero D., Réau R. Synthesis, electronic properties and electropolymerisation of EDOT-capped σ^3 -phospholes // Chem. Commun. 2008. P. 2200–2202.

30. Hay C., Fave C., Hissler M., Rault-Berthelot J., Réau R. Synthesis and Electronic Properties of Alternating α,α' -Thiophene-Phosphole Oligomers // Org. Lett. 2003. No. 5. P. 3467–3470.

31. Crassous J., Réau R. π -Conjugated phosphole derivatives: synthesis, optoelectronic functions and coordination chemistry // Dalton Trans. 2008. P. 6865–6876.

32. Doherty S., Eastham G.R., Tooze R.P., Scanlan T.H., Williams D., Elsegood M.R.J., Clegg W. Palladium Complexes of C₂-, C₃-, and C₄-Bridged Bis(phospholyl) Ligands: Remarkably Active Catalysts for the Copolymerization of Ethylene and Carbon Monoxide // Organometallics. 1999. No. 18. P. 3558–3560.

FIVE-MEMBERED ZIRCONACARBOCYCLES IN THE SYNTHESIS OF PHOSPHOLANES AND PHOSPHOLS

© A.L. Makhmatkhanova, D.Sh. Sabirov

Institute of Petrochemistry and Catalysis – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
141, prospect Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

The review summarizes and systematizes data on methods for the synthesis of substituted phospholanes and phospholes based on the reaction of five-membered zirconacarbo-cycles obtained *in situ* by catalytic cyclometallation of unsaturated compounds (alkenes, alkynes or dienes) into phosphacarbo-cycles using alkyl (aryl) phosphorus dihalides. The high reactivity of zirconacarbo-cycles allows one to obtain cyclic organophosphorus compounds (OPCs) under mild conditions, with high yields and in virtually one preparative step, which makes this approach extremely popular.

Keywords: P-heterocycles, bis(cyclopentadienyl)zirconium (IV) dichloride, phospholanes, phospholes, phosphorus dihalide.