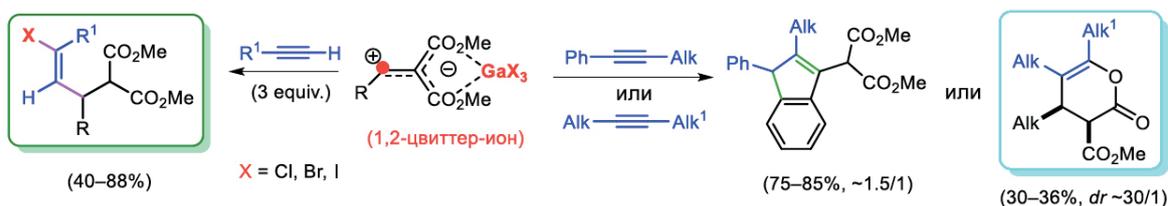


ГАЛЛИЕВЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТИЛИДЕНМАЛОНАТОВ И ДОНОР-НО-АКЦЕПТОРНЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ – ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Томилов Ю.В., Новиков Р.А.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: tom@ioc.ac.ru

Разработаны новые процессы с участием ДАЦ, в частности, 2-арил-циклопропан-1,1-дикарбоксилатов (АЦПК) или замещенных метилиден-малонатов с различными ацетиленами под действием галогенидов галлия, ключевым звеном которых является генерирование 1,2-цвиттер-ионных интермедиатов и присоединение их к тройной связи ацетиленов^{1,2}. Дальнейшие превращения образующихся интермедиатов (винильных катионов) определяются как природой используемых субстратов, так и условиями реакции. Так, достаточно общим процессом взаимодействия АЦПК или метилиденмалонатов с терминальными алкинами под действием GaX₃ является селективное образование замещенных (3-галоаллил)-малонатов. Помимо основного процесса могут реализовываться и другие направления. Так, взаимодействие алкинов Ar-C≡C-Alk с бензилиденмалонатом в присутствии GaCl₃ дает продукты аннелирования малонатного субстрата по ароматическому кольцу (с высокими выходами образуются изомерные индены), тогда как в случае алкилиденмалонатов реализуется еще один интересный процесс, приводящий к образованию 6-членных лактонов с высокой диастереоселективностью. В этом случае стабилизация винильного катиона происходит по одной из сложноэфирных групп.



Изучено комплексообразование метилиденмалонатов с галогенидами металлов², в том числе с GaCl₃ и GaBr₃, в которых три малонатных лиганда координируются по одному атому галлия, формируя три аниона GaX₄⁻.

Литература

- Novikov R.A., Borisov D.D., Tarasova A.V., Tkachev Ya.V., Tomilov Yu.V. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 10293–10298.
- Novikov R.A., Denisov D.A., Potapov K.V., Tkachev Ya.V., Shulishov E.V., Tomilov Yu.V. *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 14381–14390.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 14-13-01054-П и РФФИ, проект 18-33-20180.