

Пленарные доклады

РЕНЕССАНС ХИМИИ АЦЕТИЛЕНА. НОВЫЕ СТРАНИЦЫ

С.Ф. Василевский, А.А. Степанов

*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская 3, vasiliev@kinetics.nsc.ru*

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30*

Мы являемся свидетелями ренессанса Химии Ацетилена, это подтверждает появление большого числа обзоров, монографий, а также открытие новых реакций, методологий [1].

Ацетилен занимает лидирующее место, как в тонком, так и в промышленном органическом синтезе. Причина эксклюзивного положения ацетилена кроется в специфике его электронного и пространственного строения. Наличие двух ортогональных π -связей позволяет использовать их последовательно, тем самым, конструировать синтетические каскады. Важным качеством является жесткость ацетиленового фрагмента и способность проводить сопряжение. Следует выделить терминальные ацетилены, повышенная СН-кислотность которых позволяет осуществлять дополнительную функционализацию молекул.

В сообщении уточняются и дополняются механистические аспекты распространенной реакции Соногаширы – кросс-сочетание арилгалогенидов с терминальными алкинами. Предложен альтернативный механизм для электроно-избыточных арилгалогенидов, что позволяет более точно и рационально планировать синтез целевых дизамещенных ацетиленов. Отдельное внимание уделяется экологически предпочтительному синтезу новых лигандов для палладиевых катализаторов в этой реакции [2].

Рассматривается концепция химической эквивалентности ацетиленов и кетонов, которая остается недооцененной синтетиками. Приводятся избирательные примеры, в том числе, окисления тройной связи до α -дикетонов. На ряде новых реакций ацетиленов показано, что они являются скрытым входом в химию кар-

бонилов, которые всегда протекают с термодинамическими преимуществами [1]. Потенциальные синтетические возможности этой концепции убедительно демонстрируют результаты последних лет авторов в изучении межмолекулярных реакций электроно-дефицитных ацетиленов с азотистыми полинуклеофилами: гуанидином [3], этилендиамином [4], тиомочевинной [5], аминэтантолом [6]. Найдено, что диады ацетилен - N-нуклеофил весьма чувствительны к изменению внешних и внутренних параметров. Понимание этих закономерностей позволило осуществить направленный синтез семейства апорфиноидных алкалоидов (*Aporphinoid alkaloids*) – важного класса биологически активных соединений. Открыто несколько новых реакций полного расщепления тройной связи в активированных алкинах с образованием кетонов, амидов и 2-замещенных имидазолинов. Это подтверждает концепцию, что новые алкин-каскадные превращения могут быть спроектированы, используя скрытую карбонильную природу ацетиленов.

В работе излагаются результаты авторов в изучении закономерностей внутримолекулярных реакций циклизации вицинальных гидразидов ацетилениларил- и -пиразолилкарбоновых кислот [7]. Показано, что изменением условий реакции и природы заместителей можно осуществить направленный синтез конденсированных N-аминоизоиндолов, N-аминопиридонов, диазинонов и диазипенонов. Найдена новая перегруппировка N-аминоизоиндолинона во фталазинон, предложен механизм рециклизации, который согласуется с квантово-химическими расчетами.

Список литературы

1. Alabugin I.V., Rodriguez E., Kawade R.K., Stepanov A.A., Vasilevsky S.F. // *Molecules*, 2019.– Vol.24.– P.1036-1072 (Review).
2. Artem'ev A.V., Kuimov V.A., Matveeva E.A., Bagryanskaya I.Yu., Govdi A.I., Vasilevsky S.F., Rakhmanova M.I., Samultsev D.O., Gusarova N.K. // *Inorg. Chem. Comm.*, 2017.– Vol.86.– P.94–97.
3. Vasilevsky S.F., Baranov D.S., Mamatyuk V.I., Fadeev D.S., Gatilov Y.V., Stepanov A.A., Vasilieva N.V., Alabugin I.V. // *J. Org. Chem.*, 2015.– Vol.80.– №3.– P.1618–1631.
4. Vasilevsky S.F., Davydova M.P., Mamatyuk V.I., Hughes A., Baranov D.S., Alabugin I.V. // *Austral. J. Chem.*, 2017.– Vol.70.– P.421–429.
5. Baranov D.S., Gold B., Vasilevsky S.F., Alabugin I.V. // *J. Org. Chem.*, 2013.– Vol.78.– P.2074–2082.
6. Davydova M.P., Vasilevsky S.F., Nenajdenko V.G. // *J. Fluorine Chem.*, 2016.– Vol.190.– P.61–67.
7. Vasilevsky S.F., Gold B., Mikhailovskaya T.F., T.F. Alabugin I.V. // *J. Phys. Org. Chem.*, 2012.– Vol.25.– P.998–1005.