

На правах рукописи



ЯУБАСАРОВ НИЯЗ РАЙСОВИЧ

**КАРБЕНОИДЫ АЛЮМИНИЯ В СИНТЕЗЕ ЦИКЛОПРОПАНОВЫХ И
ПОЛИЦИКЛОПРОПАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

02.00.03 – Органическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Уфа-2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимском федеральном исследовательском центре Российской академии наук (в лаборатории каталитического синтеза Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН))

Научный Рамазанов Ильфир Рифович

руководитель: доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории каталитического синтеза Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Официальные Волчо Константин Петрович

оппоненты: доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории физиологически активных веществ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск)

Раскильдина Гульнара Зинуровна

кандидат химических наук, доцент кафедры общей, аналитической и прикладной химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной государственный университет» (г. Уфа)

Ведущая Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
организация: Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (г. Москва)

Защита диссертации состоится 11 марта 2020 года в 16⁰⁰ час. на заседании диссертационного совета Д 002.198.02 на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: 450075, г. Уфа, проспект Октября, 141 (ИНК УФИЦ РАН, малый конференц-зал). Тел.: (347)2355560. E-mail: dissovetiok@anrb.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук и на официальном сайте Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: http://ufaras.ru/wp-content/uploads/2019/10/2019_7_YaubasarovNR_disser.pdf

Автореферат разослан «_____» _____ 2020 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор химических наук

Фризен А. К.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Реакция карбеноидов металлов с олефиновыми соединениями является одним из наиболее известных и широко используемых подходов к построению циклопропановых систем. Наиболее часто используемыми являются карбеноиды цинка на основе которых были созданы такие известные реагенты циклопропанирования, как реагент Симмонса-Смита, Фурукавы, Виттига, Ши, Чаретте. Недавно в лаборатории ИНК УФИЦ РАН под руководством чл.-корр. РАН Джемилева У.М. была продемонстрирована крайняя эффективность карбеноидов алюминия для циклопропанирования стерически затрудненных и азотсодержащих олефинов по сравнению с традиционно используемыми реагентами циклопропанирования на основе CH_2N_2 и карбеноидов цинка. Это обстоятельство определяет перспективность использования карбеноидов алюминия в синтезе циклопропановых и полициклопропановых соединений. Однако относительная дороговизна CH_2I_2 , используемого при генерации карбеноида алюминия с помощью триалкилаланов, в значительной степени преуменьшает практическое значение разработанных методов получения труднодоступных циклопропановых соединений. С другой стороны, известно, что карбеноиды алюминия можно получать также реакцией органических галогенидов алюминия с раствором диазометана. С практической точки зрения диазометановый способ более предпочтителен. В то время как реакционная активность карбеноида алюминия, полученного из диодметана, была изучена с привлечением широкого круга ненасыщенных субстратов, для алюминийорганического реагента на основе диазометана такие исследования практически отсутствуют. В зависимости от способа генерации карбеноидов алюминия и используемого растворителя, состав реакционной смеси и реакционная способность карбеноидов алюминия может сильно различаться. В связи с актуальностью задачи по разработке рациональных методов синтеза полициклопропановых углеводородов и функционально замещенных циклопропанов, запланированные исследования по изучению влияния способа генерации карбеноидов алюминия на их реакционную способность являются актуальными и важными.

Цель исследования. Разработка эффективных методов синтеза функционально замещенных циклопропанов и полициклопропановых углеводородов, основанных на реакциях ненасыщенных соединений с карбеноидами алюминия.

Задачи исследования. В рамках научно-квалификационной работы определены следующие наиболее важные задачи:

-разработать новые методы синтеза функционально замещенных циклопропанов из функционально замещенных олефинов с использованием карбеноидов алюминия, генерируемым с помощью диазометана.

-разработать методы синтеза полициклических углеводородов, основанные на циклопропанировании пространственно затрудненных олефинов и полиенов с помощью карбеноидов алюминия.

Научная новизна. Разработанные в рамках данной научно-квалификационной работы эффективные методы синтеза циклопропановых соединений из функционально замещенных и полиненасыщенных олефинов с использованием карбеноидов алюминия основаны на реакциях, впервые осуществленных и реализованных в лаборатории каталитического синтеза Института нефтехимии и катализа РАН. Впервые осуществлено циклопропанирование пространственно затрудненных олефинов, замещенных аллиловых

спиртов и винилсилиловых эфиров с помощью диазометана в присутствии органических галогенидов алюминия без использования катализаторов на основе переходных металлов. Впервые разработан эффективный метод циклопропанирования спиро[2.4]гепта-4,6-диена, 6-моно- и 6,6-дизамещенных фульвенов с помощью карбеноидов алюминия, генерируемых из диодметана или диазометана, позволяющий получать полициклопропаны с высоким выходом. Впервые разработан метод получения замещенных циклопропансодержащих соединений алюминия реакцией 1-алкенилаланов с карбеноидами алюминия. Впервые описана циклопропил-аллильная перегруппировка неактивированных циклопропанов под действием солей алюминия, а также каскадная аллильная и 2-циклопропилэтильная перегруппировка алюминийорганических соединений.

Теоретическая и практическая значимость работы. Практическая значимость проведенных исследований заключается в разработке новых эффективных методов синтеза ранее труднодоступных циклопропановых и полициклопропановых соединений. Разработанные в научно-квалификационной работе методы и подходы к синтезу циклопропановых и полициклопропановых соединений перспективны не только в лабораторной практике, но и для создания на их основе современных химических технологий получения замещенных циклопропанов и полициклопропанов, биологически активных соединений и новых материалов.

Теоретическая значимость проведенных исследований заключается в описании впервые наблюдаемых перегруппировок в ряду циклопропановых соединений: а) циклопропил-аллильной перегруппировки неактивированных циклопропанов под действием солей алюминия; б) каскадной аллильной и 2-циклопропилэтильной перегруппировки ненасыщенных алюминийорганических соединений.

Методология и методы исследования. Для решения поставленных задач использованы современные методы металлокомплексного катализа, классические методы исследования и установления строения органических соединений (газожидкостная хроматография, одномерная (^1H и ^{13}C), гомо- (COSY, NOESY) и гетероядерная (HSQC, HMBC) спектроскопия ЯМР, масс-спектрометрия, монокристаллическая рентгеновская дифракция, высокоточное измерение температур плавления полученных соединений, элементный анализ).

Положения, выносимые на защиту.

1. Разработка новых методов циклопропанирования пространственно затрудненных олефинов, замещенных аллиловых спиртов, аллиламинов и винилсилиловых эфиров с помощью диазометана в присутствии органических галогенидов алюминия без использования катализаторов на основе переходных металлов.
2. Разработка новых методов получения труднодоступных циклопропансодержащих соединений алюминия реакцией 1-алкенилаланов с карбеноидами алюминия.
3. Разработка новых эффективных методов циклопропанирования спиро[2.4]гепта-4,6-диена, 6-моно- и 6,6-дизамещенных фульвенов с помощью реагентов $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$ или $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{Al}$.

Степень достоверности и апробация результатов.

Высокая достоверность полученных результатов достигнута в результате применения для идентификации продуктов реакций и исходных веществ одномерной (^1H и ^{13}C), гомо- (COSY, NOESY) и гетероядерной (HSQC, HMBC) спектроскопии ЯМР, масс-спектропии, ИК-спектроскопии, РСА анализа.

Материалы научно-квалификационной работы представлены на Всероссийской научной конференции с международным участием «Современные проблемы органической химии» (Новосибирск, 2017), XX Всероссийской молодежной школе конференции по органической химии (Казань, 2017), II Всероссийской молодежной конференции «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений» (Уфа, 2017), IV Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2018).

Личный вклад автора. Определение темы диссертационной работы, цели и задач исследования проводились автором совместно с научным руководителем д.х.н., проф. РАН Рамазановым И. Р. и д.х.н., чл.-корр. РАН Джемилевым У. М. Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, планировании и непосредственном проведении экспериментальных работ, обсуждении и оформлении результатов исследований, подготовки статей и апробации работы. В совместных публикациях автору принадлежат все результаты и выводы, посвященные циклопропанированию пространственно затрудненных олефинов, замещенных аллиловых спиртов, аллиламинов, винилсилиловых эфиров, 1-алкенилаланов, спиро[2.4]гепта-4,6-диена, 6-моно- и 6,6-дизамещенных фульвенов.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 10 научных трудов, из них 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК и включенных в Web of Science и Scopus, и тезисы 6 докладов конференций. Получен 1 патент РФ.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 127 страницах машинописного текста, включает 89 схем, 5 рисунков и 4 таблицы. Состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части заключения, выводов и списка цитируемой литературы (125 наименований).

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность члену-корреспонденту РАН У.М. Джемилеву за постановку задачи и выбор направления исследования, постоянную поддержку в ходе выполнения работы; к.х.н. Ярославовой А.В. за постоянную помощь при постановке экспериментов, обсуждении и интерпретации полученных результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика работы, обоснована актуальность диссертационного исследования, поставлена цель, определены задачи исследования. Также сформулированы основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава (литературный обзор) содержит обзор современного состояния исследований по использованию карбеноидов металлов в синтезе функционально замещенных циклопропанов и полициклических циклопропансодержащих углеводородов.

Вторая глава (обсуждение результатов) начинается с изучения способов генерации карбеноидов алюминия с помощью реагентов $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{R}_3\text{Al}$ и $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlX}$. Далее, во втором и третьем подразделах представлены результаты исследования реакции реагента $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlX}$ со стерически затрудненными олефинами, а также с замещенными кислород- и азотсодержащими непредельными соединениями. Четвертый подраздел посвящен изучению реакции замещенных 1-алкенилаланов с карбеноидами алюминия, генерируемых с помощью реагентов $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{R}_3\text{Al}$ и $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlX}$. В последнем, пятом, подразделе представлены результаты исследований по циклопропанированию циклопентадиеновых углеводородов карбеноидами алюминия.

Третья глава (экспериментальная часть) посвящена изложению методик получения полициклических соединений взаимодействием реагента $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlI}$ со стерически затрудненными олефинами, получения функционально замещенных циклопропанов взаимодействием реагента $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlI}$ с замещенными азот- и кислородсодержащими непредельными соединениями, синтеза замещенных циклопропанов взаимодействием замещенных 1-алкенилаланов с карбеноидами алюминия, получения полициклических циклопропанов взаимодействием циклопентадиеновых углеводородов с карбеноидами алюминия. Представлены данные спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии синтезированных соединений.

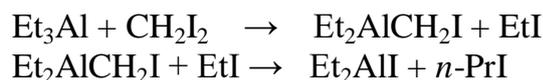
1. Два способа генерации карбеноидов алюминия.

В 1962 году при смешивании Et_2AlCl с эфирным раствором CH_2N_2 Гоберг впервые получил хлорметил(диэтил)алюминий – первый известный карбеноид алюминия. Двумя годами позднее Миллер Д. предложил другой способ их генерации, заключающийся во взаимодействии Et_3Al с CH_2I_2 . В 1985 году Х. Ямамото и К. Маруока усовершенствовали второй метод, разработав удобную процедуру циклопропанирования олефинов с помощью системы реагентов $\text{R}_3\text{Al}-\text{CH}_2\text{I}_2$ в дихлорметане. Таким образом, только второй метод генерации карбеноида алюминия получил дальнейшее синтетическое развитие, что, по-видимому, связано с большим удобством использования CH_2I_2 . Кроме того, мы предположили, что различие в составе реакционной смеси в ходе образования карбеноида алюминия по первому и второму методу может сказаться как на реакционную способность карбеноидов алюминия, так и на протекание побочных реакций.

Нами установлено, что при проведении реакции в растворе дихлорметана ($[\text{Et}_3\text{Al}]=0,2 \text{ M}$, $[\text{CH}_2\text{I}_2]=0,2 \text{ M}$), в реакционной массе уже через 5 минут после смешивания не обнаруживается следов исходного диодметана (схема 1). Известно, что карбеноиды алюминия термически нестабильны и легко разлагаются. Для грубой оценки количества карбеноида алюминия в реакционную смесь при комнатной температуре добавляли 3

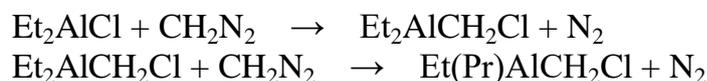
мольных эквивалента октена-1 и перемешивали 2 часа. Согласно ГХ, содержание «активного карбеноида» составляло примерно 83%. При проведении процедуры получения карбеноида при $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ последующее добавление октена-1 приводило к превращению 90% олефина в продукт циклопропанирования. Очевидно, что часть карбеноида алюминия расходовалась на побочные процессы. Из анализа спектров ЯМР ^{13}C следует, что в реакционной массе присутствует не только иодэтан, но и 1-иодпропан в соотношении примерно 1:3 по отношению к первому. Данный факт, с учетом отсутствия газовой выделения (контролировали газовойolumетрическим методом), свидетельствует о том, что основным маршрутом разложения образующегося карбеноида алюминия является гомологизация иодэтана, что делает невозможным изучение кинетики разложения карбеноида посредством метода газовойolumетрического анализа.

Схема 1



В случае генерации карбеноидов алюминия с помощью Et_2AlCl и CH_2N_2 в CH_2Cl_2 в реакционной массе присутствует избыточный Et_2AlCl , который может оказывать негативное влияние на прохождение реакции. Доля карбеноида алюминия при этом не превышает 75%. В связи с этим далее использовали 1,5-2 кратный избыток CH_2N_2 по отношению к Et_2AlCl .

Схема 2



Таким образом, при обоих способах генерации карбеноида алюминия, выход последнего достаточно высок для использования в синтезе циклопропанов. Однако в случае диазометанового способа следует учитывать влияние избыточного количества галогенида алюминия, который может сказаться на дальнейшем прохождении реакции вследствие: а) разложения нестабильных по отношению к кислотам Льюиса субстратов; б) образования менее реакционноспособных аддуктов ненасыщенных соединений с кислотами Льюиса.

2. Взаимодействие реагента $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlX}$ с пространственно затрудненными олефинами.

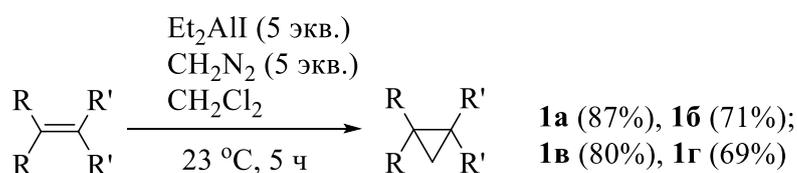
Ранее в лаборатории ИНК УФИЦ РАН под руководством чл.-корр. РАН Джемилева У.М. была продемонстрирована крайняя эффективность карбеноидов алюминия для циклопропанирования пространственно затрудненных олефинов по сравнению с традиционно используемыми реагентами циклопропанирования на основе CH_2N_2 и карбеноидов цинка. Высокую реакционную способность карбеноидов алюминия в данном случае можно объяснить большей его компактностью по сравнению с карбеноидами цинка, поскольку координационное число алюминия в металлоорганических соединениях соединения не превышает четырех, а для цинка оно может достигать шести. Кроме того, атом цинка обычно связан с объемными эфирными молекулами растворителя, который используется при получении реагента Фурукава, а в случае карбеноидов алюминия в качестве растворителя выступает гексан или CH_2Cl_2 . Это же обстоятельство может

обуславливать больший эффективный заряд на атоме алюминия по сравнению с атомом цинка, а значит и большую активность. Однако относительная дороговизна CH_2I_2 , используемого при генерации карбеноида алюминия с помощью триалкилаланов, в значительной степени преуменьшала практическое значение разработанных методов получения труднодоступных циклопропановых соединений. С практической точки зрения диазометановый способ более предпочтителен. С другой стороны оставалось неясным, каким образом может повлиять на ход реакции циклопропанирования высокая льюисовская кислотность органических галогенидов алюминия. В качестве объекта исследования были выбраны четыре пространственно затрудненных олефина: 2-циклопропилиденадамантан, 2-циклобутилиденадамантан, бициклобутилен и 2,2'-би(адамантилиден).

Нами установлено, что реакция 2-циклопропилиденадамантана с 5 эквивалентами CH_2N_2 в растворе CH_2Cl_2 и 5 эквивалентами Et_2AlCl в течение 3 часов при комнатной температуре проходит неселективно с полной конверсией исходного олефина, давая трудноразделимую смесь трех углеводородов. Однако при замене Et_2AlCl на Et_2AlI , который генерировали взаимодействием эквимольных количеств Et_3Al и I_2 в CH_2Cl_2 , 2-циклопропилиденадамантан селективно превращался в продукт циклопропанирования **1a** с выходом 87% без образования сопутствующих продуктов перегруппировки (схема 3).

Аналогичным образом в присутствии Et_2AlI проходит селективное циклопропанирование 2-циклобутилиденадамантана, бициклобутилена и 2,2'-би(адамантилидена). Таким образом, реакционная способность карбеноидов алюминия по отношению к стерически-затрудненным олефинам мало зависит от способа генерации. Однако высокая льюисовская кислотность диэтилалюминийхлорида препятствует его использованию в случае легко перегруппировывающихся полициклических соединений, и в этом случае целесообразно использование менее кислого диэтилалюминийиодида.

Схема 3



$\text{R}_2\text{C}, \text{R}'_2\text{C} =$

адамантилиден, циклопропилиден (а),

адамантилиден, циклобутилиден (б),

адамантилиден, адамантилиден (в)

циклобутилиден, циклобутилиден (г)

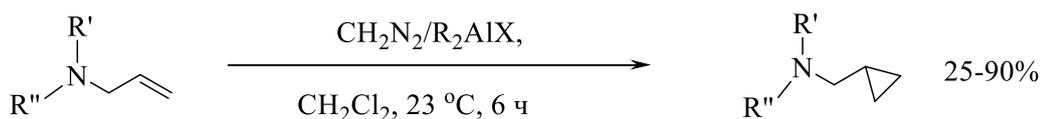
3. Взаимодействие реагента $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlI}$ с замещенными кислород- и азотсодержащими непредельными соединениями

Карбеноиды алюминия, генерируемые из CH_2I_2 и триалкилаланов, хорошо зарекомендовали себя в синтезе циклопропиловых спиртов и аминов из аллиловых спиртов, винилсилиловых эфиров, аллиламинов и енаминов. Замечательной особенностью этих реакций являлось то, что взаимодействие с азотсодержащими ненасыщенными

соединениями проходило без побочного образования продуктов *N*-алкилирования. Последняя реакция является серьезным препятствием для получения циклопропиламинов при помощи реагента Симмонса-Смита. В этом плане циклопропанирование карбеноидами алюминия, генерируемыми из диiodметана и триалкилаланов, представляет собой хорошую альтернативу реакции Кулинковича-ДеМайера. Однако при diaзометановом способе генерации карбеноидов алюминия высокая кислотность галогенидов алюминия может представлять серьезную проблему. Винилсилиловые эфиры и енамины неустойчивы в присутствии сильных кислот Льюиса, а аллиламины могут образовывать с ними малореакционноспособные аддукты.

Продолжая исследования по изучению реакционной способности карбеноидов алюминия, генерируемых из CH_2N_2 , мы попытались разработать метод циклопропанирования аллиламинов с помощью реагента на основе diaзометана и диэтилалюминийгалогенида (схема 4).

Схема 4

**2a,б**

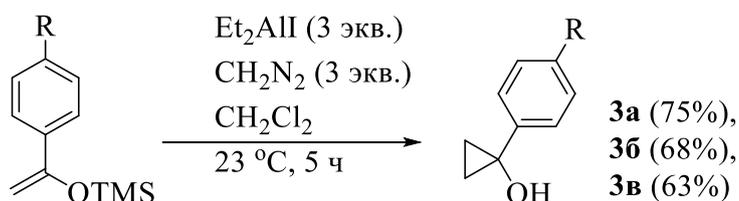
$\text{R}', \text{R}'' = \text{Et}, \text{Et}$ (а); $(\text{CH}_2)_5$ (б); $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Bu}$

Условия реакции: [2-алкенилалмин]:[CH_2N_2]:[R_2AlX] = 1:5-20:3-7.

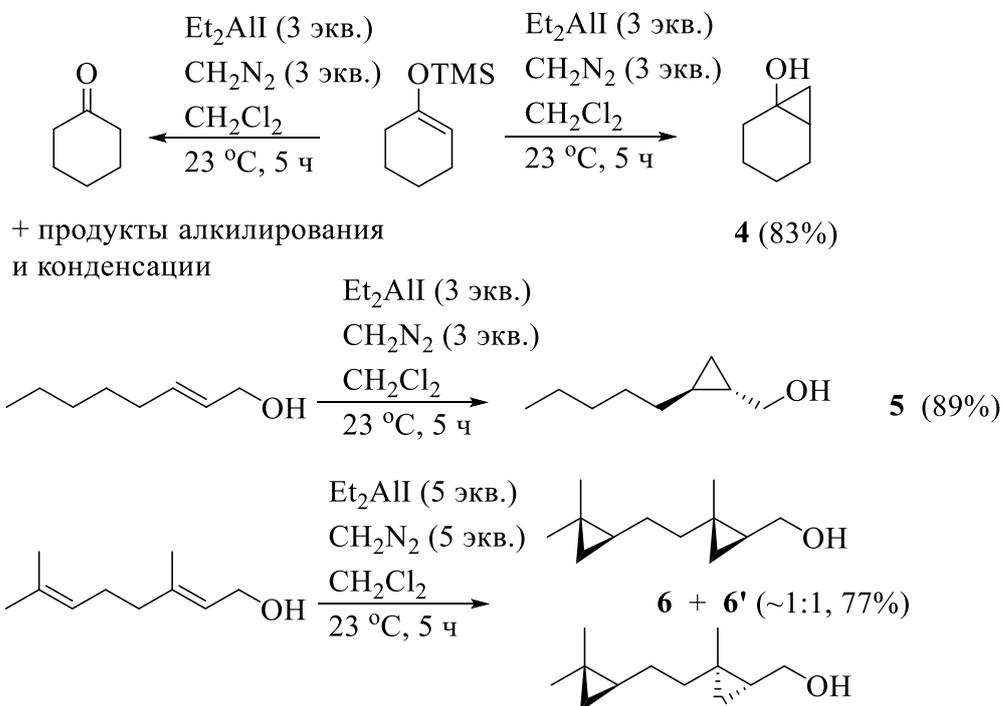
К сожалению, высокого выхода циклопропиламинов **2a,б** (85-90%) нам удалось достичь лишь при использовании многократного избытка CH_2N_2 и Et_2AlCl ([2-алкенилалмин]:[CH_2N_2]:[Et_2AlCl] = 1:20:7) при условии дробного добавления раствора CH_2N_2 в течение 6 часов, что разительно отличается от положительных результатов, полученных ранее при использовании реагента на основе CH_2I_2 (Таблица 1). Причиной этого может быть более высокая концентрация галогенидов алюминия в растворе в случае реакции с diaзометаном, что приводит к связыванию значительного количества аллиламина в менее реакционноспособный комплекс. В случае же с CH_2I_2 галогенид алюминия образуется уже после акта циклопропанирования и может быть связан образующимся циклопропиламином. Таким образом, при сопоставлении диiodметанового и diaзометанового способа генерации карбеноидов алюминия, в реакции с аллиламинами следует отдать предпочтение первому.

Высокая льюисовская кислотность Et_2AlCl способствует разложению винилсилиловых эфиров в условиях реакции и их циклопропанирование с помощью diaзометана проходит удовлетворительно только при условии использования 3 мольных эквивалентов Et_2AlI (схема 5). Выходы циклопропиловых спиртов **3a-в** и **4** составляют от 63 до 83%.

Схема 5



R = H (a), Me (б), Br (в)



Циклопропанирование 2-октенол-1 проходило с хорошим выходом продукта **5** при использовании 3 мольных эквивалентов Et_2AlI и CH_2N_2 , а реакция циклопропанирования периллового спирта с 5 мольным эквивалентом данного реагента идет с образованием смеси региоизомеров **6,6'** в соотношении ~ 1:1. В целом, в случае винилсилиловых эфиров и аллиловых спиртов реагент на основе диазометана не имеет преимуществ перед реагентом $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$.

Таким образом, высокая льюисовская кислотность хлорида алюминия представляет серьезную проблему при циклопропанировании замещенных кислород- и азотсодержащих непредельных соединений. Замена Et_2AlCl на Et_2AlI частично решает эту проблему, однако необходимость использования многократного избытка иодида нивелирует достоинства диазометанового способа генерации карбеноидов алюминия.

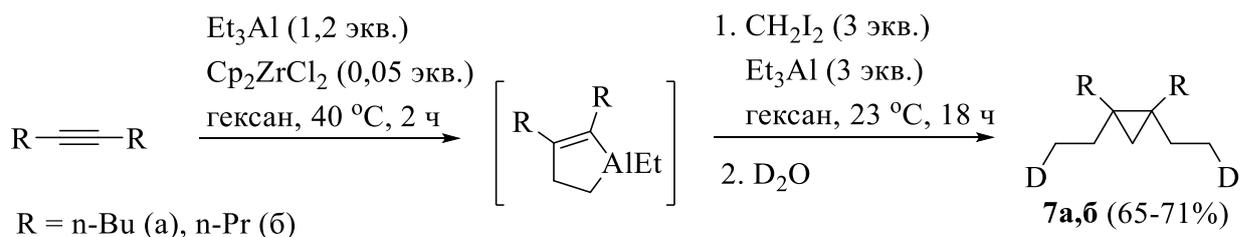
4. Взаимодействие замещенных 1-алкенилаланов с карбеноидами алюминия

В связи с малой эффективностью использования диазометанового способа генерации карбеноидов алюминия по отношению к циклопропанированию замещенных кислород- и азотсодержащих непредельных соединений, нами была выдвинута идея о синтезе функционально замещенных циклопропанов из циклопропилаланов, получать которые предполагалось циклопропанированием соответствующих алкенилаланов. Известно, что обработка 1-алкенилаланов, с помощью дибромметана в присутствии цинк-

медной пары приводит к получению циклопропилаланов с хорошим выходом. То есть, алкенилаланы ведут себя как и ранее изученные нами функционально замещенные олефины, и наличие алюминийорганического заместителя не препятствует циклопропанированию. В этой связи было интересно изучить поведение алкенилаланов в реакции с карбеноидами алюминия, генерируемыми из CH_2I_2 и CH_2N_2 с целью последующей функционализации полученных циклопропилаланов. Важно, что такая функционализация может привести к получению циклопропилгалогенидов, фосфинов и сульфидов, синтез которых из галоген-, фосфор- и серосодержащих олефинов с помощью карбеноидов алюминия неосуществим вследствие различных причин.

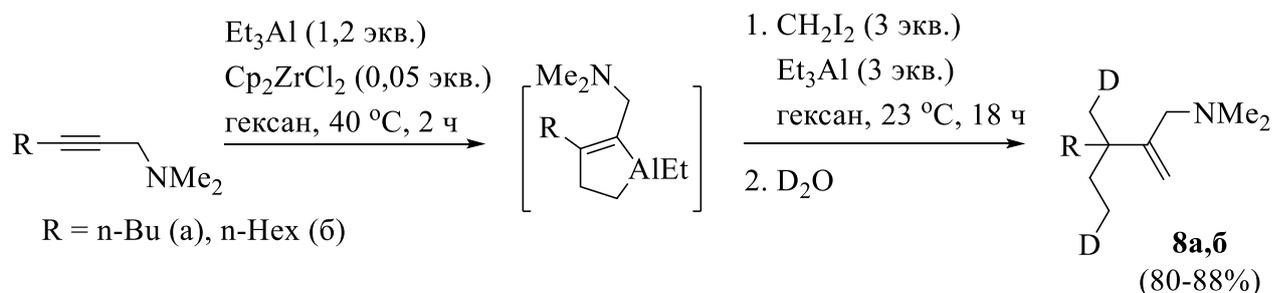
Реакции каталитического гидро-, карбо- и циклоалюминирования ацетиленов способны предоставить богатый набор замещенных 1-алкенилаланов. В качестве исходных субстратов нами были использованы продукты Zr-катализируемого циклоалюминирования 4-октина, 5-децина, *N,N*-диметилгепт-2-ин-1-амина и *N,N*-диметилнон-2-ин-1-амина, Zr-катализируемого метилалюминирования пентина-1 и гексина-1; гидроалюминирования октина-1. Выбор субстратов обусловлен тем, что ранее эти ацетилены были вовлечены в реакцию с реагентом $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$, что позволяло упростить идентификацию продуктов реакции. В первую очередь мы изучили взаимодействие алуминациклопент-2-енов с карбеноидом алюминия, образующимся *in situ* при смешении эквимольных количеств CH_2I_2 и Et_3Al . Нами установлено, что взаимодействие симметричных диалкилзамещенных ацетиленов (4-октин, 5-децин) с 3 мольными эквивалентами Et_3Al при 40 °С в среде гексана в течение 2 часов с последующей обработкой реакционной смеси 4 мольными эквивалентами CH_2I_2 и Et_3Al при комнатной температуре приводит после дейтеролиза к селективному образованию дидейтерированных углеводородов **7a,б**, содержащих в своей структуре тетразамещенный циклопропановый фрагмент (схема 6).

Схема 6



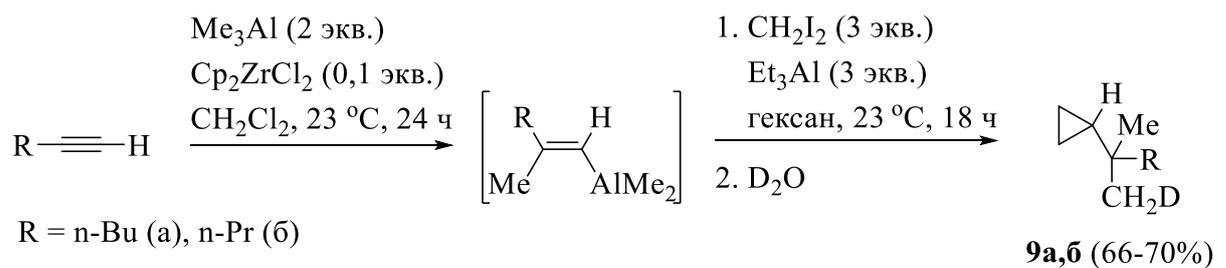
В спектрах ЯМР ^{13}C продуктов дейтеролиза **7a,б** наблюдается только один набор сигналов, что свидетельствует об образовании только одного стереоизомера. Идентификация соединений **7a** и **7б** однозначно установлена сравнением с известными параметрами их недеийтерированных и монодейтерированных аналогов. Алуминациклопент-2-ены, полученные из замещенных пропаргиламинов (*N,N*-диметилгепт-2-ин-1-амина, *N,N*-диметилнон-2-ин-1-амина), также хорошо реагируют с реагентом $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$, давая после дейтеролиза дидейтерированные ненасыщенные амины **8a,б** (схема 7).

Схема 7



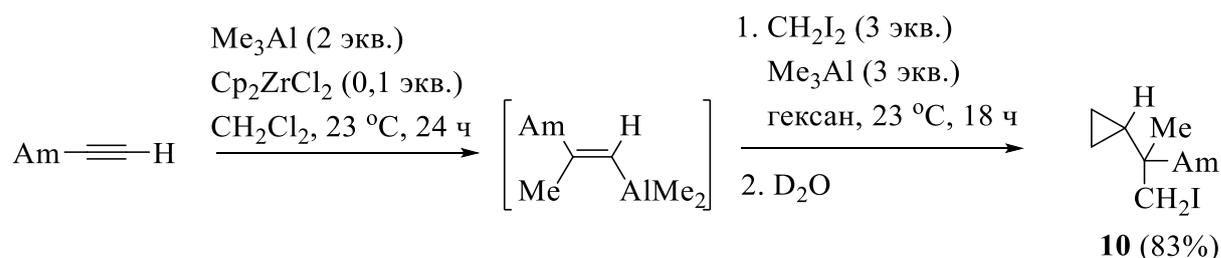
Реакция 1-алкенилаланов, полученных Zr-катализируемым метилалюминированием терминальных ацетиленов (1-пентин, 1-гексин), с реагентом $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$ селективно давала после дейтерололиза монодейтерированные углеводороды **8a,б**, содержащие в своей структуре монозамещённые циклопропановые фрагменты (схема 8).

Схема 8



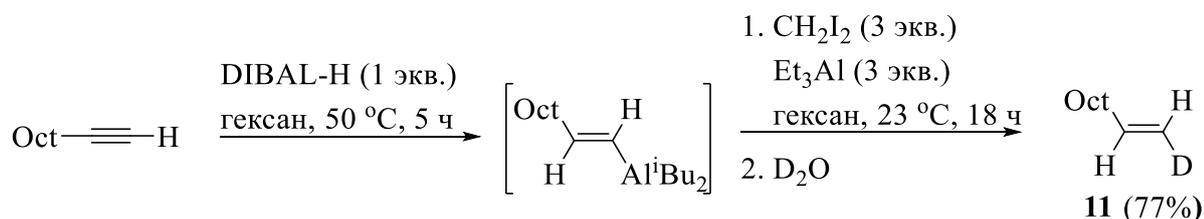
Однако при замене Et_3Al на Me_3Al образовался исключительно иодзамещённый циклопропан **10**. При дейтерололизе реакционной смеси не наблюдалось образование дейтерозамещённого циклопропана, что указывает на отсутствие Al-C связей в продукте реакции (схема 9).

Схема 9



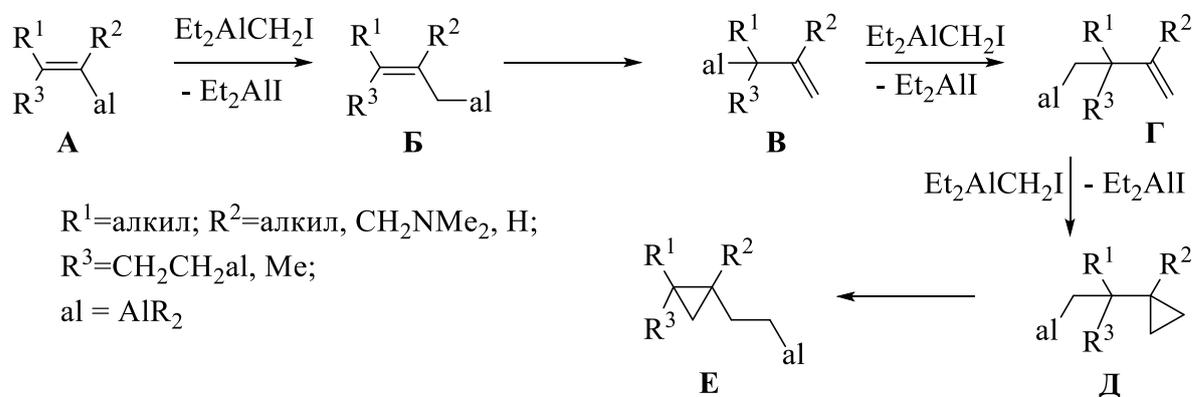
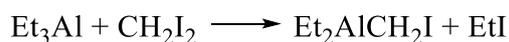
Наши попытки вовлечь 1-алкенил(диизобутил)алан, полученный гидроалюминированием 1-децина с помощью ДИБАГ, в реакцию с $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$ не увенчались успехом. Из реакционной среды после ее дейтерололиза был выделен только (*IE*)-децен-*Id*. На первый взгляд, в замешательство приводит не только неожиданная структура продуктов реакции, но и резкие отличия в характере превращений в ряду 1-алкенилаланов.

Схема 10



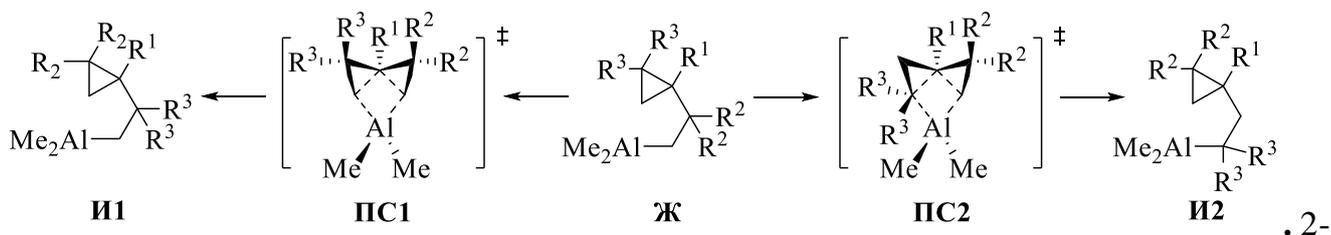
Таким образом, взаимодействие 1-алкенилаланов с CH_2I_2 и Et_3Al проходит сложным и нетривиальным образом. На основании литературных и собственных экспериментальных данных нами предложен вероятный механизм реакции начальной стадией которой является генерация иодметил(диэтил)алюминия (схема 11).

Схема 11



Согласно предложенной схеме, 1-алкенилаланы селективно реагируют с карбеноидом алюминия по $\text{Al-C}(\text{sp}^2)$ связи. Образующееся при этом аллильное соединение алюминия **Б** может претерпевать аллильную перегруппировку, давая интермедиат **В**. Далее внедрение метилена по связи атомом алюминия и четвертичным атомом углерода приводит к образованию гомоаллильного алюминийорганического соединения **Г**. Легкость данного превращения может быть обусловлена большей электронной плотностью на четвертичном атоме углерода. Взаимодействие еще одного эквивалента карбеноида алюминия с интермедиатом **Г** дает соединение **Д**, содержащее 1,1-дизамещенный циклопропановый фрагмент. Движущей силой последующей 2-циклопропилэтильной перегруппировки является более высокая термодинамическая стабильность образующегося замещенного циклопропана **Е**. Предложенная схема разумно описывает образование всех трех типов продуктов дейтеролиза **7-10**. Экспериментальным базисом схемы 11 является впервые обнаруженное нами явление 2-циклопропилэтильной перегруппировки в ряду алюминийорганических соединений (схема 12). Вычисленные методом B3LYP/6-31G(d,p) значения стандартной свободной энергии образования ряда замещенных циклопропанов показывают, что формирование более замещенного циклопропанового соединения **И1** и **И2** из менее замещенного **Ж** является энергетически выгодным процессом. Можно полагать, что 2-циклопропилэтильная перегруппировка не является уникальным явлением, имеющим отношение только к изучаемой реакции превращения 1-алкенилаланов, а является новым общим феноменом в металлоорганической химии, движущей силой которого может являться как стабилизация циклопропанового кольца, так и стабилизация карбоаниона.

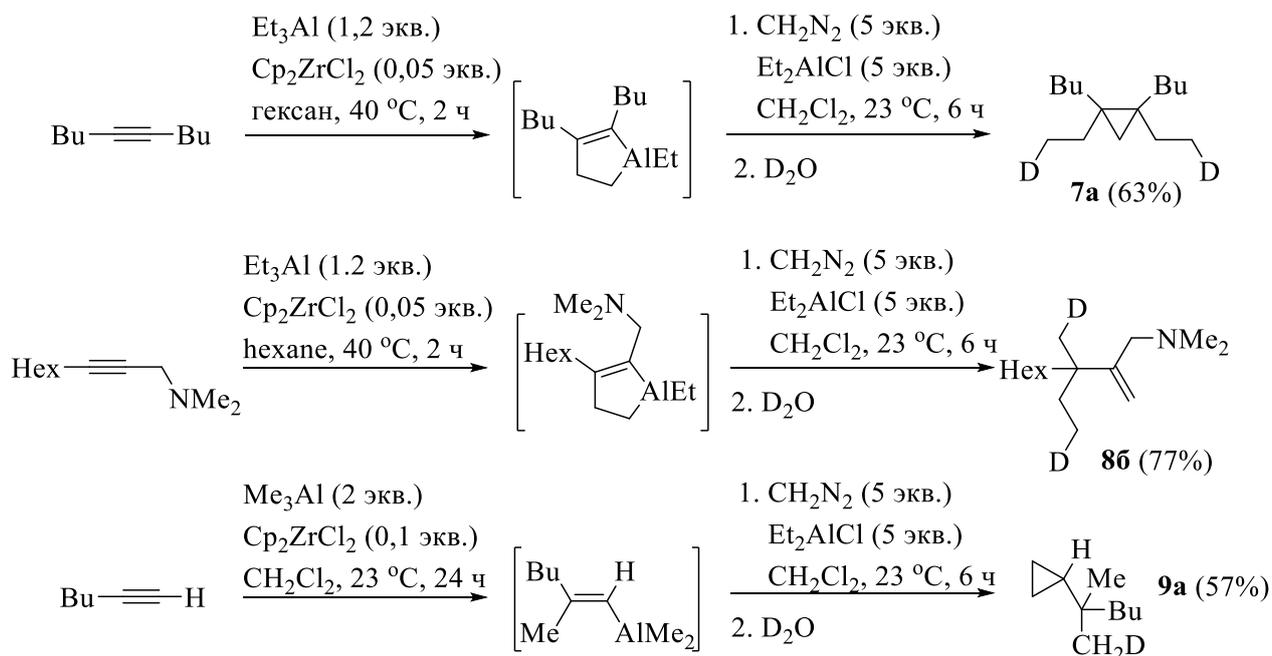
Схема 12



Образование иодзамещенного циклопропана **10** можно объяснить теми же причинами, что обуславливали получение иодциклопропанов при взаимодействии моно- и дизамещенных ацетиленов с Me_3Al и CH_2I_2 . Дело в том, что скорость образования карбеноида алюминия в случае Me_3Al существенно ниже, чем в реакции CH_2I_2 с Et_3Al . При взаимодействии эквимольных количеств CH_2I_2 и Et_3Al в растворе дихлорметана при комнатной температуре, по данным ГХ, уже через пять минут CH_2I_2 не обнаруживался в реакционной массе, поскольку превращался в карбеноид алюминия. В случае же Me_3Al , конверсия CH_2I_2 составляла лишь 73% через 2 часа. Данный результат можно объяснить большей склонностью Me_3Al к образованию димера $(\text{Me}_3\text{Al})_2$ и, следовательно, меньшей концентрацией мономерного Me_3Al . Таким образом, получающееся в ходе реакции циклопропансодержащее алюминийорганическое соединение реагирует с непревратившимся к этому моменту CH_2I_2 , давая иодциклопропаны.

Таким образом, нами установлено, что взаимодействие замещенных 1-алкенилаланов, полученных карбо- и циклоалюминированием моно- и диалкилзамещенных ацетиленов, с CH_2I_2 и Et_3Al приводит к селективному образованию ди- и тетразамещенных циклопропанов. Алкенилаланы, полученные циклоалюминированием замещенных пропаргиловых спиртов, под действием CH_2I_2 и Et_3Al превращаются в замещенные аллиламины. Кроме того, получен фундаментально значимый результат, заключающийся в обнаружении впервые наблюдаемой каскадной аллильной и 2-циклопропилэтильной перегруппировки алюминийорганических интермедиатов, приводящей к селективному образованию замещенных циклопропанов с хорошим выходом.

Большой практический интерес для нас представляло взаимодействие алкенилаланов с карбеноидами алюминия, генерируемыми из Et_2AlCl и CH_2N_2 , которое ранее не изучалось. Нами установлено, что взаимодействие 5-децина с 3 мольными эквивалентами Et_3Al при 40 °С в среде гексана в течение 2 часов с последующей обработкой реакционной смеси примерно 5 мольными эквивалентами $\text{Et}_2\text{AlCH}_2\text{Cl}$, полученного при добавлении Et_2AlCl к раствору CH_2N_2 в CH_2Cl_2 , при комнатной температуре приводит после дейтеролиза к селективному образованию дидейтерированного углеводорода **7a** (Схема 6). Алуминациклопент-2-ен, полученный из *N,N*-диметилнон-2-ин-1-амина также хорошо реагируют с вышеописанным реагентом $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlCl}$, давая после дейтеролиза дидейтерированный ненасыщенный амин **8b** (схема 13). Реакция 1-алкенилалана, полученных Zr-катализируемым метилалюминированием 1-гексина с реагентом $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlCl}$ селективно дает после дейтеролиза монодейтерированный углеводород **9a**, содержащий в своей структуре монозамещенный циклопропановый фрагмент.



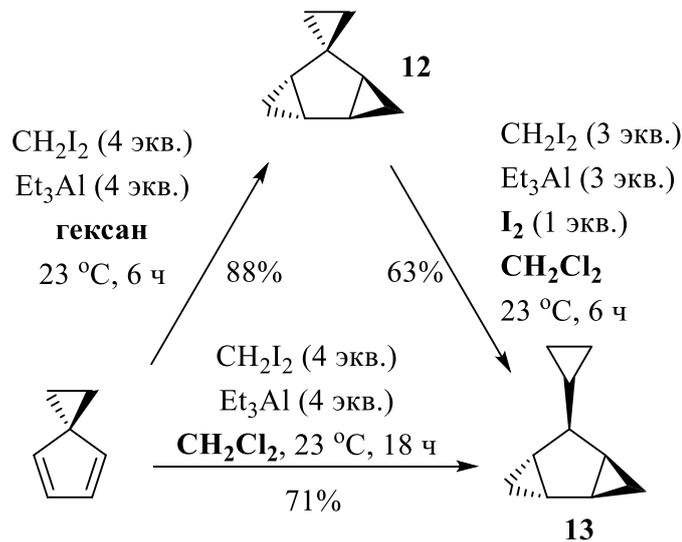
Таким образом, способ генерации карбеноида алюминия не влиял на характер реакции с алкилаланами, приводящей к селективному синтезу циклопропансодержащих алюминийорганических соединений. Несомненно, что функционализация последних послужит удобным методом синтеза галоген-, фосфор- и серозамещенных циклопропанов.

5. Циклопропанирование циклопентадиеновых углеводородов карбеноидами алюминия

Помимо синтеза функционально замещенных циклопропанов, карбеноиды алюминия оказались чрезвычайно полезны и при получении полициклических полициклопропановых соединений из стерически затрудненных олефинов. Так, только с помощью карбеноидов алюминия удалось циклопропанить алкилиденциклопропаны и алкилиденциклобутаны. Способность солей алюминия расщеплять углерод-углеродную связь в неактивированных циклопропанах вылилась в разработку уникального метода получения спирогексанов из метиленициклопропанов или спиропентанов. Логичным продолжением этого направления являлось бы изучение взаимодействия карбеноидов алюминия с полиенами различной структуры. Кроме того, циклопропанирование полиенов является элегантным подходом для прямого получения полициклопропановых соединений. Специфика циклопропанирования сопряженных полиенов связана с пониженной электронной плотностью на двойной углерод-углеродной связи в линейных полиенах вследствие сопряжения по сравнению с несопряженными полиенами. В случае циклических полиенов серьезную проблему представляет пространственная доступность двойных связей в ходе многократного циклопропанирования. На примере алленов ранее было продемонстрировано, что карбеноиды алюминия эффективны при циклопропанировании 1,2-диенов. В связи с этим мы предположили, что карбеноиды алюминия проявят высокую активность в синтезе полициклопропанов из 1,3-сопряженных полиенов. Поскольку ранее такая реакция была не известна, мы изучили взаимодействие линейных и циклических диенов с карбеноидами алюминия генерируемыми и из реагента $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$, и из $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlCl}$.

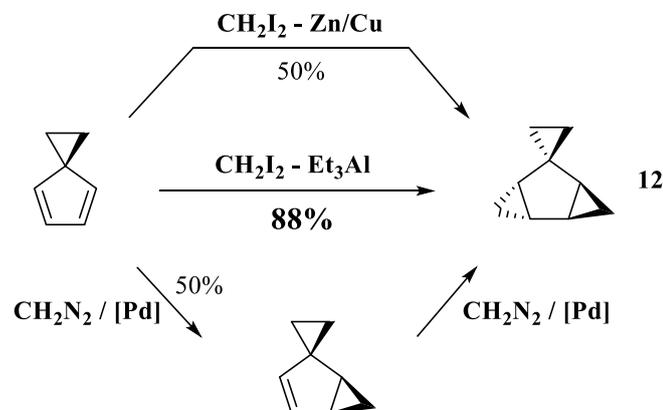
Уже в первых экспериментах нами было обнаружено, что 1,4-дифенилбута-(1*E*,3*E*)-диен, циклогептатриен и циклооктатетраен инертны по отношению к карбеноиду алюминия, полученному смешением 4 мольных эквивалентов Et_3Al и CH_2I_2 . Все наши попытки инициировать реакцию за счет повышения температуры до $50\text{ }^\circ\text{C}$ и использования растворителей различной природы (гексан, CH_2Cl_2) оказались безуспешны. В то же время спиро[2.4]гепта-4,6-диен – производное цикlopentadiена – легко реагировал с 4 эквивалентами Et_3Al и CH_2I_2 при комнатной температуре в гексане, давая за 6 часов спиро[циклопропан-1,5'-трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептан] **12** – продукт полного циклопропанирования с выходом 88% (схема 14). *Транс*-конфигурация циклопропановых фрагментов при цикlopentanовом кольце была установлена анализом ЯМР спектров.

Схема 14



Нужно отметить, что используемые в настоящее время методы получения спиро[циклопропан-1,5'-трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептана] **12** неудовлетворительны из-за невысокого выхода и использования палладия (схема 15).

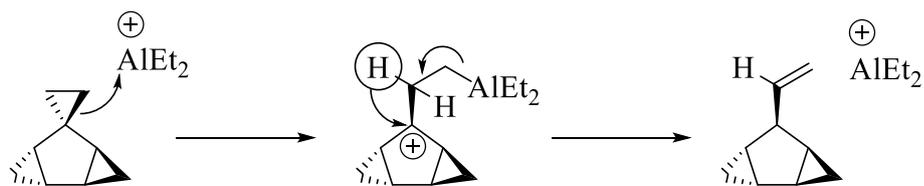
Схема 15



При увеличении времени проведения реакции до 18 часов в следовых количествах был обнаружен спиро[циклопропан-1,5'-трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептан] **13**, который как мы предполагаем может получаться из соединения **12** в результате перегруппировки в 5-

винилтрицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептан с последующим циклопропанированием двойной углерод-углеродной связи (схема 16).

Схема 16



Мы полагаем, что перегруппировка спиросоединения **12** катализируется диэтилалюминиййодидом, образующимся в процессе циклопропанирования трех ненасыщенных связей. Можно ожидать, что циклопропил-аллильная перегруппировка в данном случае имеет карбокатионную природу и лучше проходит в растворителе с высокой диэлектрической проницаемостью, таком как дихлорметан ($\epsilon=8.93$ при 25°C). Мы обнаружили, что реакция спиро[2.4]гепта-4,6-диена с 4 эквивалентами Et_3Al и CH_2I_2 при комнатной температуре в CH_2Cl_2 давала через 18 часов трициклопропановое соединение **13** с выходом 71% с полной конверсией исходного циклического диена (схема 14). Мы предположили, что увеличение количества иодида алюминия в реакционной смеси значительно увеличит скорость циклопропил-аллильной перегруппировки. Действительно, добавление 1 эквивалента иода позволило сократить время проведения реакции до 6 часов. Более того, добавка иода позволила провести непосредственное превращение спиросоединения **12** в трициклопропановое соединение **13** с выходом 63% за 6 часов (схема 14).

Хотя сама циклопропил-аллильная перегруппировка является хорошо известной, разрыв циклопропановой углерод-углеродной связи в *бис*-циклопропанах под действием галогенидов алюминия ранее не описывался в литературе. Согласно предполагаемой схеме 16, электрофильная атака алюминийорганического катиона $\text{Et}_2\text{Al}(+)$ проходит по метиленовому атому углерода *гем*-дизамещенного циклопропанового кольца, давая интермедиатный карбокатион. Положительный заряд атома углерода в последнем эффективно делокализован с участием двух циклопропильных групп. Известно, что циклопропановое кольцо взаимодействует с положительно-заряженным атомом углерода в большей степени, нежели фенильная группа. Последующий перенос атома водорода с метиленового атома углерода и элиминирование $\text{Et}_2\text{Al}(+)$ -катиона приводят к образованию винильного производного, циклопропанирование которого избытком карбеноида алюминия дает трициклопропановое соединение **13**.

Таким образом, среди испытанных нами полиненасыщенных углеводородов с сопряженной системой двойных связей только спиро[2.4]гепта-4,6-диен проявил активность по отношению к реагенту $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$, что может быть обусловлено компланарностью сопряженных двойных связей. Согласно расчетам методом V3LYP/6-31G(d,p), в спиро[2.4]гепта-4,6-диене диэдральный угол между плоскостями двойных углерод-углеродных связей составляет 0° , в циклогептатриене - 30° , а в циклооктатетраене - 53° . Кроме того, расчеты показывают, что компланарное расположение двойных связей в *s-транс*-1,3-бутадиене способствует реакции циклопропанирования с помощью $\text{Me}_2\text{AlCH}_2\text{I}$ за счет мезомерного эффекта двойной связи в переходном состоянии (рис. 1). Так, длина

одинарной углерод-углеродной связи между кратными связями уменьшается с 1,458 Å в *s-транс*-1,3-бутадиене до 1,449 Å в переходном состоянии.

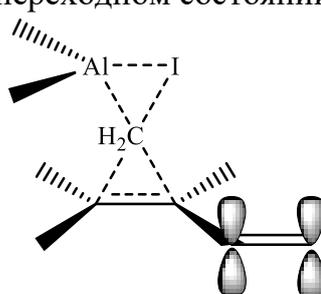


Рисунок 1. Мезомерный эффект двойной углерод-углеродной связи.

Предварительный вычислительный эксперимент и оценка диэдральных углов может выявить наиболее активные полиены в реакции с карбеноидами алюминия. В связи с этим наше внимание было сфокусировано на фульвенах. Наличие трех компланарных двойных связей может позволить получить полициклопропановое соединение с тремя циклопропановыми кольцами в молекуле в одну стадию.

Нами обнаружено, что фульвен, полученный из циклопентадиена и ацетона, реагировал с 4 эквивалентами Et_3Al и CH_2I_2 при комнатной температуре в гексане, давая за 6 часов продукт тройного циклопропанирования **14a** с высоким выходом 87% (схема 17).

Схема 17

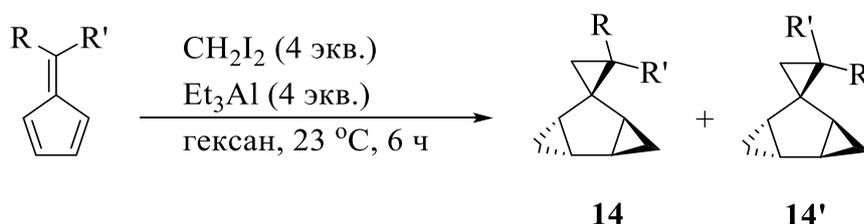


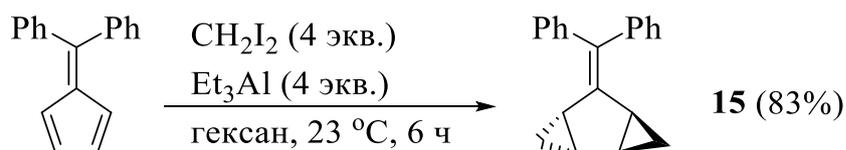
Таблица 1 – Выход и соотношение образованных фульвенов под действием реагента $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$

	R	R'	Общий выход 14 и 14'	Соотношение 14:14'
а	Me	Me	87	-
б	Me	<i>cyclo</i> -Pr	80	1:1
в	Me	Ph	77	1:1
г		$(\text{CH}_2)_4$	85	-
д		$(\text{CH}_2)_5$	90	-
е		2-adamantylidene	87	-
ж	<i>p</i> -Tol	H	75	1:1
з	Pr	H	70	1:1
и	Bu	H	71	1:1
к	Oct	H	83	1:1

Методом NOESY была установлена *транс*-конфигурация циклопропановых фрагментов при циклопентановом кольце. Аналогичным образом реагировали фульвены, полученные реакцией циклопентадиена с метилциклопропилкетонем, ацетофеноном, циклопентанолом, циклогексанолом, адамантанолом, 4-метилбензальдегидом и бутиральдегидом. В случае несимметричных 6,6-дизамещенных фульвенов образуется смесь диастереомерных тетрациклических углеводородов **14б,в** и **14'б,в** в соотношении ~1:1.

Однако в случае 6,6-дифенилзамещенного фульвена получался только продукт двойного эндоциклического циклопропанирования **15** с выходом 83%, что связано с неблагоприятным стерическим и электронным эффектом двух фенильных заместителей. Для соединения **15** были получены кристаллы, которые охарактеризовали методом рентгеноструктурного анализа.

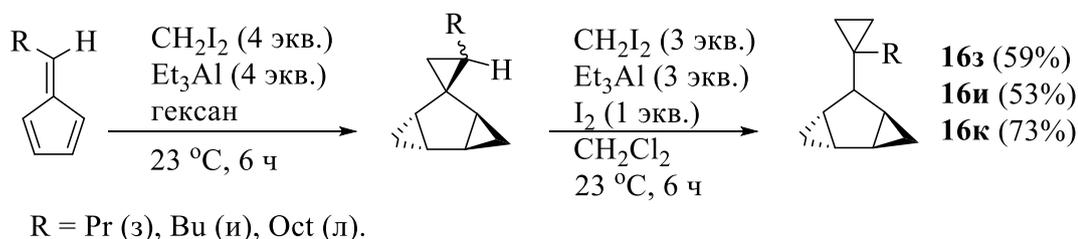
Схема 18



Нужно отметить, что при взаимодействии 6-метил-6-циклопропилфульвена с CH_2N_2 в присутствии каталитических количеств $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ образовывался только продукт двойного циклопропанирования с 90% выходом. Проведенное нами циклопропанирование циклопента-2,4-диен-1-илиденциклогексана с помощью 4 мольных эквивалентов реагента Фурукава ($\text{Et}_2\text{Zn}/\text{CH}_2\text{I}_2$) привело к получению трициклопропанового соединения **14е** с выходом только 8%. Основным продуктом реакции является продукт двойного циклопропанирования, который получался с выходом 42% при конверсия фульвена не более 60%. Более того, использование 8 мольных эквивалентов реагента Фурукава ($\text{Et}_2\text{Zn}/\text{CH}_2\text{I}_2$) привело к увеличению в реакционной массе только доли продукта двойного циклопропанирования без увеличения содержания трициклопропанового соединения **14е**. При использовании реагента $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$ нам удалось вовлечь в реакцию все три двойные связи вышеупомянутых фульвенов, получив трициклопропановые соединения **14(б+б')**, **е** с 80-90% выходом. Таким образом, несмотря на инертность циклогептатриена, 1,5-циклооктадиена и циклооктатетраена по отношению к карбеноиду алюминия, последний проявил большую активность в циклопропанировании фульвенов по сравнению с карбеноидами цинка (реагенты Фурукава и Ши) и палладия ($\text{CH}_2\text{N}_2/[\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2]$).

По аналогии со спирогептадиеном мы попытались осуществить превращение циклопропанированных фульвенов под действием реагента на основе диiodметана и триэтилалюминия в дихлорметане. Обнаружено, что это взаимодействие в случае монозамещенных фульвенов дает продукт последовательной циклопропил-аллильной перегруппировки и циклопропанирования с хорошим выходом (схема 19).

Схема 19



Однако все наши попытки осуществить перегруппировку тетрациклопропансодержащего соединения **14а**, полученного из 6,6-диметилзамещенного фульвена были безуспешны. Очевидно, что *гем*-замещение в спироконденсированном циклопропановом кольце предотвращает циклопропил-аллильную перегруппировку этих соединений. Инертность смеси фенилзамещенных тетрациклических углеводородов **14ж+14'ж** может быть объяснена относительной объемностью *n*-толильного заместителя. Отличительные особенности солей алюминия, способствующие расщеплению углерод-углеродной связи в полициклопропановых соединениях могут быть связаны с более высоким зарядом на атоме алюминия по сравнению с сольватированными атомами цинка или магния в соответствующих солях.

Таким образом, нами был разработан метод получения полициклопропановых соединений из замещенных фульвенов с помощью карбеноида алюминия $\text{Et}_2\text{AlCH}_2\text{I}$, генерируемого из реагента $\text{Et}_3\text{Al}/\text{CH}_2\text{I}_2$. Как уже отмечалось, для получения полициклических углеводородов в больших количествах более предпочтителен diazometановый способ генерации карбеноидов алюминия.

С целью разработки нового перспективного для промышленной реализации метода получения полициклопропановых соединений нами изучено взаимодействие спиро[2.4]гепта-4,6-диена и фульвенов различной структуры с diazometаном в присутствии органических галогенидов алюминия (схема 20).

Схема 20

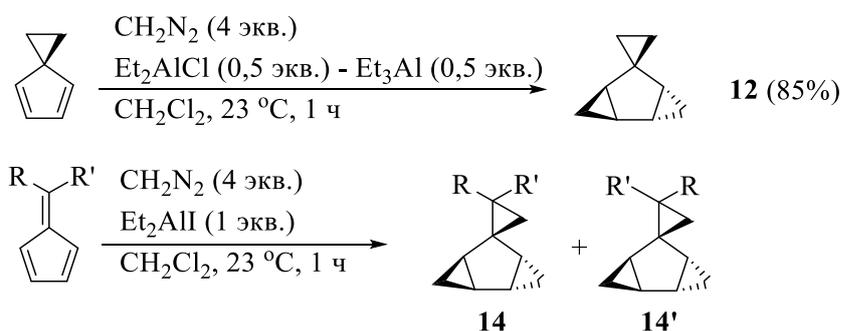


Таблица 2 – Выход и соотношение образованных фульвенов под действием реагента

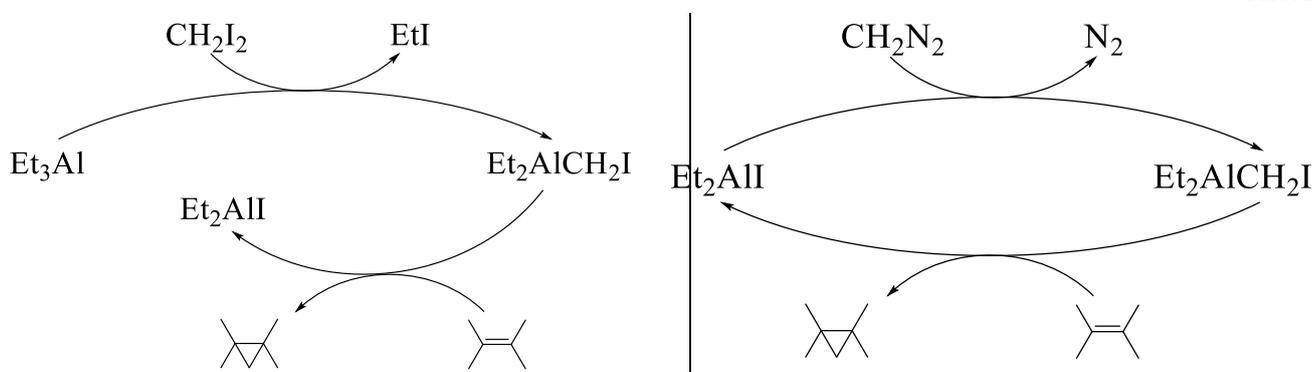
		$\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlI}$		
	R	R'	Общий выход	Соотношение
			14 и 14'	14:14'
a	Me	Me	77	-
б	Me	<i>cyclo</i> -Pr	76	1:1
в	Me	Ph	60	1:1

г	(CH ₂) ₄		72	-
д	(CH ₂) ₅		70	-
ж	<i>p</i> -Tol	H	61	1:1
з	Pr	H	65	1:1

Предварительные эксперименты показали важность природы аниона в алюминийорганической соли. В случае фульвенов требуется использование Et_2AlI , получаемого *in situ* из Et_3Al и I_2 для успешного хождения циклопропанирования. Высокая льюисовская кислотность Et_2AlCl и Et_2AlBr способствует полимеризации фульвенов. Однако в случае спиро[2.4]гепта-4,6-диена использование смеси Et_2AlCl – Et_3Al в соотношении 1:1 позволило провести циклопропанирование без побочного образования продуктов олигомеризации исходного циклопентадиенового производного.

Замечательной особенностью этих превращений является использование каталитического количества алюминийорганического соединения по отношению к реагирующим двойным связям (схема 21). Галогенид алюминия фактически является катализатором процесса циклопропанирования ненасыщенного углеводорода. С точки зрения возможной промышленной реализации синтеза полициклопропановых структур, данное направление представляет гораздо больший интерес, нежели использование реагента $\text{Et}_3\text{Al}/\text{CH}_2\text{I}_2$.

Схема 21



Таким образом, нами разработаны новые методы синтеза циклопропансодержащих полициклических углеводородов из доступных циклопентадиеновых производных с помощью карбеноидов алюминия. Новая методология циклопропанирования имеет общий характер и может быть успешно применена и к другим полиненасыщенным соединениям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной диссертационной работы выполнена программа оригинальных фундаментальных по разработке эффективных методов синтеза циклопропановых соединений из функционально замещенных и полиненасыщенных олефинов с использованием карбеноида алюминия $\text{Et}_2\text{AlCH}_2\text{I}$, генерируемого при помощи реагента $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$ или $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlI}$.

Установлено, что высокая льюисовская кислотность хлорида алюминия при использовании реагента $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlCl}$ представляет серьезную проблему при циклопропановании замещенных кислород- и азотсодержащих непредельных соединений и легко перегруппировывающихся полициклических соединений. Однако

замена Et_2AlCl на Et_2AlI позволила нам впервые разработать новые методы циклопропанирования пространственно затрудненных олефинов, замещенных аллиловых спиртов, аллиламинов, винилсилиловых эфиров, 1-аленилаланов и замещенных циклопентадиеновых углеводородов с помощью diazometana в присутствии органических галогенидов алюминия без использования катализаторов на основе переходных металлов. В целом, способ генерации карбеноидов алюминия не влияет на их реакционную способность по отношению к ненасыщенным углеводородам. В случае азот- и кислородсодержащих соединений лучшие результаты дает использование реагента $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$.

Установлено, что углеводороды циклопентадиенового ряда (спиро[2.4]гепта-4,6-диен, 6-моно- и 6,6-дизамещенные фульвены) реагируют с карбеноидами алюминия, генерируемыми при помощи реагента $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$ или $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlI}$, давая с высоким выходом (70-90%) продукты полного циклопропанирования. В случае спиро[2.4]гепта-4,6-диена и 6-монозамещенных фульвенов использование дихлорметана в качестве растворителя вместо гексана приводит к перегруппировке образующихся полициклических соединений. Предложен вероятный механизм перегруппировки, заключающийся в раскрытии спиросочленённого циклопропанового кольца под действием галогенида алюминия и образовании винильного производного, циклопропанирование которого дает 5-циклопропилзамещенный трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептан. Установлено, что карбеноид алюминия $\text{Et}_2\text{AlCH}_2\text{I}$ проявляет высокую активность по отношению к спиро[2.4]гепта-4,6-диену и фульвенам, но не взаимодействует с циклогептатриеном, 1,5-циклооктадиеном и циклооктатетраеном. Выдвинуто и теоретически обосновано предположение о том, что компланарное расположение двойных связей способствует уменьшению барьера активации реакции циклопропанирования. Разработанные методы к получению полициклопропановых соединений открывают новый подход к синтезу полициклических соединений, содержащих циклопропановые фрагменты и позволяют выработать эффективную стратегию получения богатых энергией углеводородов в промышленных масштабах. Известные методы, основанные на применении реагента Симмонса-Смита, Фурукава и diazometana, являются менее эффективными и требуют использования либо дорогостоящих цинкорганических реагентов, либо палладиевых катализаторов.

Фундаментально значимый результат получен при изучении взаимодействия карбеноидов алюминия с 1-алкенилаланами, в ходе которого впервые наблюдаемая каскадная аллильная и 2-циклопропилэтильная перегруппировка алюминийорганических интермедиатов приводила к селективному образованию замещенных циклопропанов с хорошим выходом (65-83%). Алюминациклопент-2-ены, полученные из пропаргиламинов, реагируют с карбеноидом алюминия $\text{Et}_2\text{AlCH}_2\text{I}$, давая замещенные аллиламины. Предложен вероятный механизм реакции, представляющий собой последовательность стадий внедрения метилена по C-Al связи, аллильной перегруппировки, повторного внедрения метилена по C-Al связи, циклопропанирования двойной связи и 2-циклопропилэтильной перегруппировки. Описанные перегруппировки представляют фундаментальный интерес и вносят значительный вклад в развитие химии циклопропановых и алюминийорганических соединений.

ВЫВОДЫ

1. Впервые разработан метод циклопропанирования пространственно затрудненных олефинов (2-циклопропилиденадамантана, 2-циклобутилиденадамантана, бициклобутилидена и 2,2'-би(адамантанилидена)) с помощью CH_2N_2 и Et_2AlI в растворе CH_2Cl_2 , взятых в соотношении 1:5:5, приводящий к образованию полициклопропановых соединений с хорошим выходом 69-87%. Высокая льюисовская кислотность диэтилалюминийхлорида препятствует его использованию в случае легко перегруппировывающихся полициклических соединений.

2. Впервые предложен метод циклопропанирования замещенных винилсилиловых эфиров и аллиловых спиртов с помощью CH_2N_2 и Et_2AlI в растворе CH_2Cl_2 , взятых в соотношении 1:3:3 (или 1:5:5 в случае диенолов), приводящий к получению циклопропилсодержащих спиртов с выходом 63-89%. Показано, что высокого выхода (85-90%) замещенных циклопропиламинов из замещенных аллиламинов удается достичь лишь при использовании многократного избытка CH_2N_2 ($[(2\text{-алкенилалмин}):\text{CH}_2\text{N}_2]:[\text{Et}_2\text{AlCl}] = 1:20:7$) в растворе CH_2Cl_2 при условии дробного добавления раствора CH_2N_2 в течение 6 часов.

3. Впервые установлено, что взаимодействие замещенных 1-алкенилаланов, полученных карбо- и циклоалюминированием моно- и диалкилзамещенных ацетиленов, с CH_2I_2 и Et_3Al в соотношении 1:3:3 приводит к селективному образованию ди- и тетразамещенных циклопропанов с выходом 65-71%. Алкенилаланы, полученные циклоалюминированием замещенных пропаргиловых спиртов, под действием CH_2I_2 и Et_3Al превращаются в замещенные аллиламины с выходом 80-88%. Аналогичные результаты получаются при взаимодействии 1-алкенилаланов с CH_2N_2 и Et_2AlCl , взятых в соотношении 1:5:5. Впервые описана каскадная аллильная и 2-циклопропилэтильная перегруппировка алюминийорганических соединений, проходящая при взаимодействии 1-алкенилаланов с карбеноидами алюминия.

4. Впервые разработан эффективный метод циклопропанирования углеводородов циклопентадиенового ряда (спиро[2.4]гепта-4,6-диен, 6-моно- и 6,6-дизамещенные фульвены) с помощью с помощью реагентов $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$ или $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlI}$, позволяющий получать продукты полного циклопропанирования с высоким выходом (70-90%). Теоретически обоснованно предположение о том, что компланарное расположение двойных связей способствует уменьшению барьера активации реакции циклопропанирования в случае 1,3-диеновых соединений.

5. Впервые описана циклопропил-аллильная перегруппировка полициклопропанированных производных циклопентадиеновых углеводородов (спиро[2.4]гепта-4,6-диена, 6-монозамещенных фульвенов) под действием реагента $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$, приводящая к получению 5-циклопропилзамещенных производных трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептана с хорошим выходом (59-73%).

Материалы диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Ramazanov I.R. Allyl and 2-Cyclopropylethyl Rearrangements in the Reaction of 1-Alkenylaluminums with Diiodomethane/Triethylaluminum Reagent / I.R. Ramazanov, A.V. Yaroslavova, **N.R. Yaubasarov**, U.M. Dzhemilev // Synlett. – 2018. – V.29. – No.05. – P.627-629.
2. Рамазанов И.Р. Карбеноиды алюминия в циклопропанировании фульвенов / И.Р. Рамазанов, А.В. Ярославова, **Н.Р. Яубасаров**// Известия Академии наук. Серия химическая. – 2018. – №3. – С. 479-484.
3. Ramazanov I.R. Unusual rearrangement in the reaction of cyclopropanated cyclopentadienes with $\text{Et}_3\text{Al}/\text{CH}_2\text{I}_2$ in CH_2Cl_2 / I.R. Ramazanov, A.V. Yaroslavova, **N.R. Yaubasarov**, U.M. Dzhemilev.// Synthetic Communications. - 2018. – V. 48. – No. 19. – P. 2539-2544
4. Рамазанов И.Р. Предельное циклопропанирование фульвенов реагентом $\text{Et}_3\text{Al}/\text{CH}_2\text{I}_2$. / И.Р. Рамазанов, А. В. Ярославова, **Н. Р. Яубасаров**, У. М. Джемилев // Всероссийская научная конференция с международным участием «Современные проблемы органической химии». Новосибирск 5-9 июня 2017, С. 330.
5. Рамазанов И.Р. Карбеноиды алюминия в синтезе полициклопропанов. / И.Р. Рамазанов, А. В. Ярославова, **Н. Р. Яубасаров**, У. М. Джемилев // XX Всероссийская молодежная школа конференция по органической химии. Казань, 18-21 сентября 2017, С. 236.
6. Рамазанов И.Р. Ti-катализируемая активация дихлорметана в реакции циклопропанирования олефинов / И.Р. Рамазанов, А. В. Ярославова, **Н. Р. Яубасаров**, У. М. Джемилев // XX Всероссийская молодежная школа конференция по органической химии. Казань, 18-21 сентября 2017, С. 237.
7. Рамазанов И.Р. Новый реагент в реакции циклопропанирования функционально-замещенных алкенов. / И.Р. Рамазанов, А. В. Ярославова, **Н. Р. Яубасаров**, У. М. Джемилев //III Всероссийская молодежная конференция. «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений». Уфа 15 - 18 ноября 2017, С. 98.
8. Рамазанов И.Р. Новый метод синтеза циклопропиламинов реакцией аллиламинов с CH_2N_2 в присутствии органических галогенидов алюминия. / И.Р. Рамазанов, А. В. Ярославова, **Н. Р. Яубасаров**, У. М. Джемилев //IV Всероссийская молодежная конференция. «Достижения молодых ученых: химические науки». Уфа 16 - 19 мая 2018, С. 239.
9. Ярославова А.В. Реагент $\text{Et}_2\text{AlX}/\text{CH}_2\text{N}_2$ в циклопропанировании кислород- и азотсодержащих непредельных соединений. / И.Р. Рамазанов, Э.Н. Гильманова, **Н.Р. Яубасаров**, У.М. Джемилев // Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений: III Всероссийская молодежная конференция. (Уфа, 14-17 ноября 2018). Уфа: РИЦ БашГУ, 2018. С. 100.
10. Патент на изобретение RUS 2645681. 27.01.2017. Рамазанов И.Р., Ярославова А.В., Яубасаров Н.Р., Джемилев У.М. Способ получения полициклопропановых углеводов. Зарегистрирован 10.09.2016. Бюл. № 25.