

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение  
Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук  
(УФИЦ РАН)  
Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение  
Федерального государственного бюджетного научного учреждения  
Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук  
(ИНК УФИЦ РАН)

*На правах рукописи*

**Габдуллин Азат Мунаварович**

**КАРБОЦИНКИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ  
АЦЕТИЛЕНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ  
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ IVB И VB**

Направление 04.06.01 – Химические науки  
Специальность 02.00.03 – Органическая химия

**НАУЧНЫЙ ДОКЛАД (АВТОРЕФЕРАТ)**

**Уфа-2022**

Работа выполнена в Институте нефтехимии и катализа – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Научный руководитель:

**Рамазанов Ильфир Рифович**

доктор химических наук, профессор РАН,  
зав. лабораторией химии углеводородов ИНК  
УФИЦ РАН

Рецензенты:

**Халилов Леонард Мухибович**

доктор химических наук, профессор  
зав. лабораторией структурной химии ИНК  
УФИЦ РАН

**Султанов Рифкат Мухатьярович**

доктор химических наук, профессор  
кафедры «Пожарная и промышленная  
безопасность» УГНТУ

Защита научно-квалификационной работы (диссертации) состоится «14» сентября 2022 года в 10<sup>00</sup> часов в конференц-зале УфИХ УФИЦ РАН по адресу: 450054, г. Уфа, проспект Октября, 71.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Карбометаллирование ацетиленовых соединений является одним из эффективных инструментов селективного синтеза три- и тетразамещенных олефинов различного строения. Такие классические методы получения олефиновых соединений, как олефинирование по Виттигу, реакция Хорнера-Вадсворта-Эммонса, реакция Макмури и др. нашли широкое применение в синтезе полизамещенных олефинов. Однако вопрос о контроле стереохимии реакций синтеза олефинов остается открытым, особенно для получения тетразамещенных олефинов. Несомненно, что металлоорганические реагенты представляют собой большой интерес для построения сложных органических молекул, поскольку позволяют значительно сократить синтетический путь, исключая стадии защиты функциональных групп, а также различные трансформации гетероатомных функций. Еще одним достоинством реакций карбометаллирования является возможность получения полифункциональных соединений различного строения на основе широкого спектра трансформаций образующихся *in situ* высокоактивных металлоорганических интермедиатов. Карбоцинкирование функционально замещенных ацетиленов, а также реакции нефункционализованных алкинов с гетероатомсодержащими цинкорганическими реагентами являются привлекательным подходом для одnoreакторного превращения ацетиленов в функционализированные олефины различного строения. Одним из главных преимуществ цинкорганических реагентов для построения функционально замещенных олефиновых соединений является высокая толерантность атома цинка к присутствию гетерофункциональных заместителей. Однако, несмотря на широкий спектр известных в литературе методов цинкорганического синтеза олефинов из ацетиленов, карбоцинкирование алкиниламинов ограничивается реакциями аллил- и арилцинкирования. Что касается *P*- и *Se*-содержащих ацетиленов, то в литературе отсутствуют примеры карбоцинкирования алкинилфосфинов и селенидов. Если такие классические варианты карбоцинкирования, как алкил-, аллил- и арилцинкирование сопровождаются генерацией 1-алкенилцинкорганического интермедиата, то 2-цинкоэтилцинкирование позволяет генерировать дицинкорганический структурный фрагмент с двумя высокоактивными металл-углеродными связями. Однако в литературе сообщается лишь о единственном примере Zr-катализируемого 2-цинкоэтилцинкирования децина-5. 2-Цинкоэтилцинкирование функционально замещенных ацетиленов вызывает особый интерес, так как позволяет получать новые классы гетероатомзамещенных цинкорганических соединений, которые могут являться синтонами для синтеза широкого спектра практически важных олефиновых соединений различного строения. Таким образом, реакция 2-цинкоэтилцинкирования требует изучения границ применения и ее механизма.

В связи с вышеизложенным, диссертационное исследование, направленное на разработку одnoreакторных методов получения функционально замещенных олефинов на основе реакции 2-цинкоэтилцинкирования ацетиленовых соединений, является важным и актуальным.

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ ИНК УФИЦ РАН по темам «Синтез и селективная функционализация алмазоподобных и полициклических соединений с применением металлокомплексных катализаторов и ионных жидкостей» № Гос. Регистрации FMRS-2022-0076 и «Направленное конструирование практически важных непредельных, каркасных и полициклических соединений с участием

металлокомплексных катализаторов» № Гос. Регистрации FMRS-2022-0075, а также при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-03-00817 А\_Аспиранты) и Российского научного фонда (грант № 19-73-10113 «Проведение исследований научными группами под руководством молодых ученых»).

**Цель настоящей работы** состояла в разработке селективных методов получения функционально замещенных олефиновых соединений реакцией карбоцинка гетероатомзамещенных ацетиленов под действием катализаторов на основе переходных металлов группы IVB и VB.

**Задачи исследования.** Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие наиболее важные задачи:

- Разработка одnoreакторного метода синтеза замещенных 2-алкениламинов и 1-алкенилфосфинов на основе  $\text{Ti}(\text{O-}i\text{Pr})_4\text{-EtMgBr}$ - и  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ -катализируемых реакций 2-цинкоэтилцинкирования пропаргиламинов и алкинилфосфинов с помощью  $\text{Et}_2\text{Zn}$ .
- Планируется изучить  $\text{Ti}(\text{O-}i\text{Pr})_4\text{-EtMgBr}$ -катализируемую реакцию 1-алкинилфосфорсульфидов и 1-алкинилфосфороксидов с  $\text{Et}_2\text{Zn}$ .
- Планируется осуществить  $\text{Ti}(\text{O-}i\text{Pr})_4\text{-EtMgBr}$ -катализируемую реакцию карбоцинка функционализированных *N*-аллилзамещенных 2-алкиниламинов с помощью  $\text{Et}_2\text{Zn}$ .
- Планируется изучить  $\text{NbCl}_5\text{-EtMgBr}$ -катализируемую реакцию 2-алкиниламинов с  $\text{Et}_2\text{Zn}$ .
- Планируется разработать селективный метод восстановления замещенных алкиниламинов и алкинилолов различного строения под действием системы реагентов  $\text{NbCl}_5\text{-Mg}$ .
- Планируется изучить реакцию 2-алкиниламинов с метансульфонилхлоридом в присутствии системы реагентов  $\text{NbCl}_5\text{-Mg}$ .

**Научная новизна результатов.** Впервые разработан регио- и стереоселективный метод синтеза замещенных 2-алкениламинов и 1-алкенилфосфинов на основе  $\text{Ti}(\text{O-}i\text{Pr})_4\text{-EtMgBr}$ - и  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ -катализируемых реакций 2-цинкоэтилцинкирования пропаргиламинов и алкинилфосфинов с помощью  $\text{Et}_2\text{Zn}$ .

- Впервые разработан регио- и стереоселективный метод синтеза 1-алкенилфосфорсульфидов на основе  $\text{Ti}(\text{O-}i\text{Pr})_4\text{-EtMgBr}$ -катализируемой реакции этилцинкирования 1-алкинилфосфорсульфидов с помощью  $\text{Et}_2\text{Zn}$ .
- Впервые предложен эффективный метод синтеза функционально замещенных метиленипирролидинов на основе  $\text{Ti}(\text{O-}i\text{Pr})_4\text{-EtMgBr}$ -катализируемой реакции карбоцинка *N*-аллилзамещенных 2-алкиниламинов с помощью  $\text{Et}_2\text{Zn}$ .
- Впервые разработан эффективный одnoreакторный метод синтеза дииодпроизводных кислородсодержащих пирролидин-2-онов на основе реакции иодиолиза цинкорганических интермедиатов, образующихся *in situ*  $\text{Ti}(\text{O-}i\text{Pr})_4\text{-EtMgBr}$ -катализируемой циклизацией *N*-аллилзамещенных пропаргиламинов с помощью  $\text{Et}_2\text{Zn}$ .
- Впервые осуществлено  $\text{NbCl}_5\text{-EtMgBr}$ -катализируемое восстановление 2-алкиниламинов с помощью  $\text{Et}_2\text{Zn}$  с селективным получением (2*Z*)-пропениламинов.

- Впервые реализовано селективное восстановление замещенных 2-алкиниламинов и 3-алкинилолов до (2*Z*)-алкениламинов и (3*Z*)-алкенилолов под действием системы реагентов NbCl<sub>5</sub>-Mg.

- Впервые разработан регио- и стереоселективный метод получения азотсодержащих *E*-β-хлорвинилсульфидов на основе реакции 2-алкиниламинов с метансульфонилхлоридом в присутствии стехиометрических количеств хлорида ниобия (V) и металлического магния в растворе толуола.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** В результате проведенных исследований 2-цинкоэтилцинкирования 1-алкинилфосфинов и 2-алкиниламинов, а также этилцинкирования 1-алкинилфосфорсульфидов с помощью Et<sub>2</sub>Zn в присутствии каталитической системы Ti(O-*i*Pr)<sub>4</sub>-EtMgBr и катализатора Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> разработаны эффективные способы синтеза 1-алкенилфосфинов, фосфорсульфидов и аллиламинов с *Z* конфигурацией двойной связи. Дальнейшие трансформации образующиеся *in situ* функционально замещенных 1-алкенилцинкорганических интермедиатов под действием электрофильных реагентов могут представлять большой интерес для разработки одnoreакторных методов синтеза полифункционализированных олефиновых соединений различного строения. Разработанный в ходе выполнения диссертационного исследования селективный метод синтеза гетероатомсодержащих пирролидиновых производных на основе Ti-Mg-катализируемого карбоцинкирования *N*-аллил-2-алкиниламинов может являться эффективным инструментом для построения азотсодержащих гетероциклов различного строения в условиях цинкорганического синтеза. Обнаруженное селективное превращение *N*-аллилзамещенных пропаргиламинов в диодзамещенные пирролидин-2-оны в условиях реакции иодиолиза продуктов карбоцинкирования азотсодержащих 1,6-енинов может быть основой для создания эффективной методологии построения функционально замещенных циклических амидов различного строения, обладающих широким спектром практического применения. В результате проведенного исследования обнаружено, что система реагентов NbCl<sub>5</sub>-Mg, а также NbCl<sub>5</sub>-EtMg-Et<sub>2</sub>Zn позволяют осуществить регио- и стереоселективное восстановление тройной связи таких функционально замещенных ацетиленов, как алкиниламины и спирты до соответствующих азот- и кислородсодержащих олефиновых соединений с *Z*-конфигурацией двойно связи. Разработанный в ходе исследования регио- и стереоселективный метод получения азотсодержащих *E*-β-хлорвинилсульфидов на основе реакции 2-алкиниламинов с метансульфонилхлоридом в присутствии стехиометрических количеств хлорида ниобия (V) и металлического магния в растворе толуола указывает на образование парамагнитных комплексов ниобия. Обнаруженная находка может служить основой для разработки новой методологии синтеза полизамещенных олефинов с использованием реакции восстановительного сочетания карбонильных соединений под действием парамагнитных комплексов ниобия.

**Методология и методы исследования.** Для решения поставленных задач использованы современные методы металлокомплексного катализа, классические методы исследования и установления строения органических соединений (газожидкостная хроматография, одномерная (<sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C), гомо- (COSY, NOESY) и гетероядерная (HSQC, HMBC) спектроскопия ЯМР, масс-спектрометрия, монокристаллическая рентгеновская дифракция, элементный анализ).

**Положения, выносимые на защиту.**

1. Разработка регио- и стереоселективного метода синтеза замещенных 2-алкениламинов и 1-алкенилфосфинов с помощью  $Ti(O-iPr)_4-EtMgBr$ - и  $Cr_2ZrCl_2$ -катализируемых реакций 2-цинкоэтилцинкирования пропаргиламинов и алкинилфосфинов с помощью  $Et_2Zn$ .
2. Регио- и стереоселективное  $Ti(O-iPr)_4-EtMgBr$ -катализируемое этилцинкирование 1-алкенилфосфорсульфидов с помощью  $Et_2Zn$ .
3. Селективный синтез (2*Z*)-пропениламинов на основе  $NbCl_5-EtMgBr$ -катализируемой реакции восстановления 2-алкиниламинов с помощью  $Et_2Zn$ .
4. Разработка регио- и стереоселективного метода восстановления замещенных 2-алкиниламинов и 3-алкинилолов до (2*Z*)-алкениламинов и (3*Z*)-алкенилолов под действием системы реагентов  $NbCl_5-Mg$ .
5. Эффективный метод синтеза функционально замещенных метиленипирролидинов на основе  $Ti(O-iPr)_4-EtMgBr$ -катализируемой реакции карбоцинирования *N*-аллилзамещенных 2-алкиниламинов с помощью  $Et_2Zn$ .
6. Эффективный одnoreакторный метод синтеза дииодпроизводных кислородсодержащих пирролидин-2-онов на основе реакции иодиолиза цинкорганических интермедиатов, образующихся *in situ* на основе  $Ti(O-iPr)_4-EtMgBr$ -катализируемого карбоцинирования *N*-аллилзамещенных пропаргиламинов с помощью  $Et_2Zn$ .
7. Разработка регио- и стереоселективного метода получения азотсодержащих *E*- $\beta$ -хлорвинилсульфидов на основе реакции 2-алкиниламинов с метансульфонилхлоридом под действием системы реагентов  $NbCl_5-Mg$ .

**Степень достоверности 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-спектроскопии, ИК-спектроскопии, РСА анализа, в том числе публикацией результатов в девяти научных статьях.

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на III Международной конференции «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (г. Екатеринбург, 2019 г.); на XI Международной конференции молодых ученых по химии «МЕНДЕЛЕЕВ – 2019» (г. Санкт-Петербург, 2019); на XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Санкт-Петербург, 2019 г.); на Марковниковском съезде по органической химии (г. Москва-г. Казань, 2019 г.); на Международной научной конференции. Актуальные вопросы органической химии и биотехнологии (г. Екатеринбург, 2020 г.); на VIII Всероссийской конференции "Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды" "Посвященной 60-летию ПАО «Химпром» (г. Чебоксары, 2020 г.); на IV Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (г. Казань, 2021 г.); на VII Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (г. Уфа, 2022); the 25th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry – 2021; ChemRxiv, 2021.

**Личный вклад автора.** Определение темы диссертационной работы, цели и задач исследования проводились автором совместно с научным руководителем. 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 карбоцинкарованию функционально замещенных ацетиленовых соединений под действием катализаторов переходных металлов.

**Публикации.** По материалам диссертационной работы опубликовано 25 научных трудов, из них 9 статей в журналах, рекомендованных ВАК и включенных в Web of Science и Scopus, и тезисы 16 докладов на конференциях.

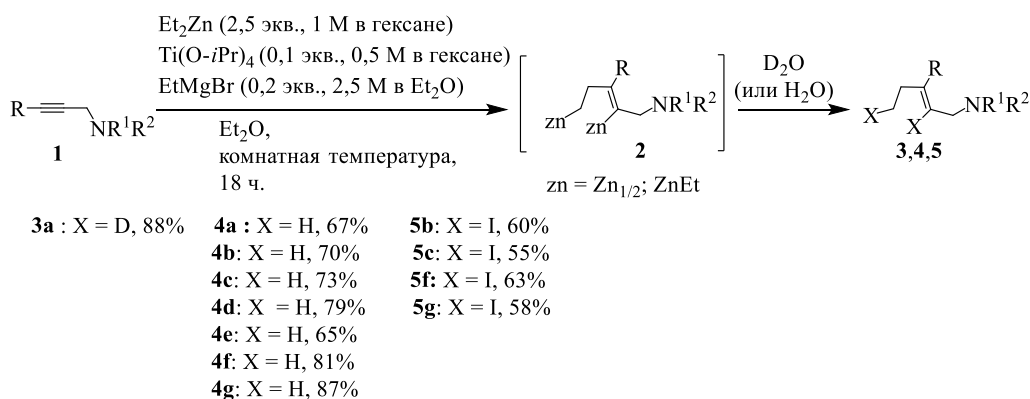
**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 182 страницах машинописного текста, включает 94 схемы и 2 таблицы. Состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (198 наименований).

**Благодарности.** Автор выражает глубокую благодарность члену-корреспонденту РАН У. М. Джемилеву за постановку задачи и выбор направления исследования, постоянную поддержку в ходе выполнения работы, д.х.н. Рамазанову И.Р. и к.х.н. Кадиковой Р.Н. за методическое руководство и обсуждение полученных результатов.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

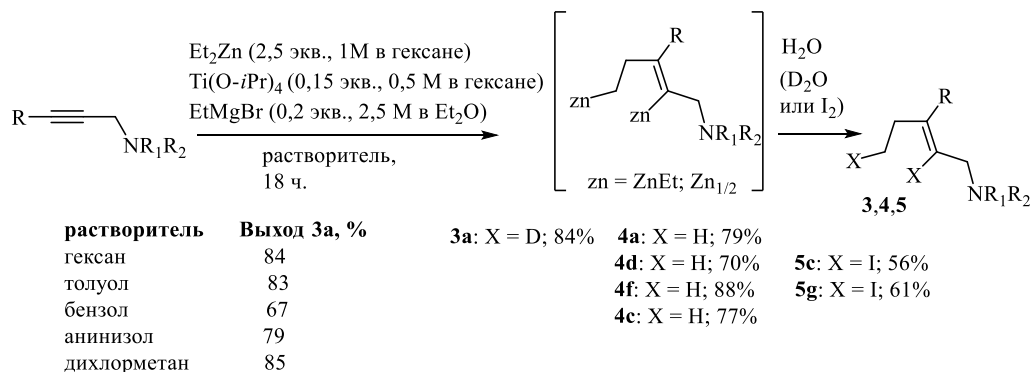
### 1. $Ti(O-iPr)_4$ - $EtMgBr$ -катализируемая реакция карбоцинкарования пропаргиламинов с помощью $Et_2Zn$

С целью разработки селективных методов получения *P*- и *N*-содержащих алкенилцинкорганических соединений, нами в рамках диссертационного исследования изучены реакции карбоцинкарования алкинилфосфинов и аминов с помощью  $Et_2Zn$  в присутствии катализаторов переходных металлов IV и V групп. Мы обнаружили, что реакция пропаргиламинов **1** с 2,5 экв.  $Et_2Zn$  (1 М раствор в гексане) в присутствии 10 мол. %  $Ti(O-iPr)_4$  (0,3 М раствор в гексане) и 20 мол. %  $EtMgBr$  (2,5 М раствор в  $Et_2O$ ) в растворе диэтилового эфира при комнатной температуре за 18 ч. после дейтеролиза, гидролиза или иодиолиза дает замещенные аллиламины **3,4,5** (Схема 1.1). Дейтеролиз реакции карбоцинкарования 2-алкиниламинов приводит к образованию дидейтерированных аллиламинов, что свидетельствует об образовании цинкорганических интермедиатов с 2-цинкоэтильным фрагментом. Взаимодействие цинкорганических интермедиатов **2** с 5,3 экв.  $I_2$  проходит с селективным образованием дииодзамещенных *Z*-аллиламинов **5b,c,f,g**. Таким образом, методология 2-цинкоэтилцинкорования 2-алкиниламинов в условиях титан-магниевого катализа позволяет осуществить одnoreакторное селективное превращение пропаргиламинов в дииодзамещенные производные третичных (*2Z*)-алкениламинов.



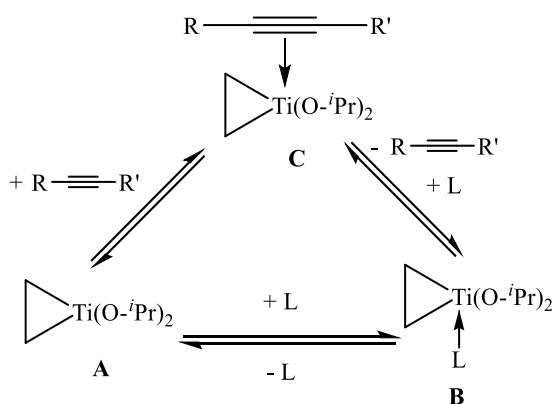
**Схема 1.1.**  $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4$ -катализируемое карбоцинкавание 2-алкиниламинов.

Установлено, что 2-цинкоэтилцинкирование  $N,N$ -диметилгепт-2-ин-1-амина **1a** проходит одинаково эффективно в таких растворителях, как диэтиловый эфир, анизол, хлористый метилен, гексан, бензол и толуол (Схема 1.2). В то же время,  $N,N$ -диметилгепт-2-ин-1-амин **1a** оказался совершенно инертным при проведении реакции в тетрагидрофуране, 1,4-диоксане, 1,2-диметоксиэтаноле, 1,2-дихлорэтаноле, хлороформе и триэтилаmine.



**Схема 1.2.**  $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4$ -катализируемое карбоцинкавание 2-алкиниламинов в среде различных растворителей.

Мы предположили, что в случае данных растворителей, молекула ацетиленового субстрата не может вытеснить молекулу растворителя из координационной сферы низковалентного атома титана в интермедиате **B** (Схема 1.3), вследствие чего образование интермедиата **C** не происходит и каталитический цикл прерывается. Квантово-химическое моделирование методом B3LYP/6-31G(d,p) стадии вытеснения молекулы растворителя с помощью  $N,N$ -диметилбут-2-ин-1-амина, который был выбран в качестве модельного соединения, показывает, что легкость вытеснения растворителя возрастает в ряду:  $\text{Et}_3\text{N}$  (-3.1 ккал/мол) < ТГФ (-4.9 ккал/мол) <  $\text{Me}_2\text{O}$  (-6.5 ккал/мол). При использовании в качестве растворителя дихлорметана, гексана или ароматических углеводородов (бензол, толуол), равновесие между интермедиатами **A** и **B** смещено в сторону образования несольватированного титанацклопропана **A**, что обуславливает легкость образования интермедиата **C**.

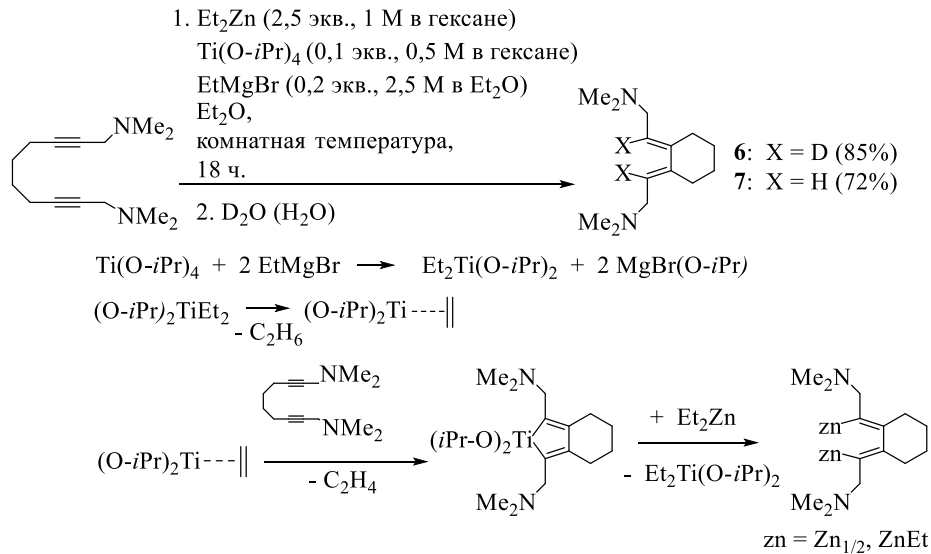


**Схема 1.3.** Лигандный обмен в координационной сфере атома титана титанацклопропанового интермедиата.

Изучаемая реакция хорошо проходит в дихлорметане и совсем не проходит в 1,2-дихлорэтаноле и хлороформе. При карбоцинкавании  $N,N,N',N'$ -тетраметилдека-2,8-диин-

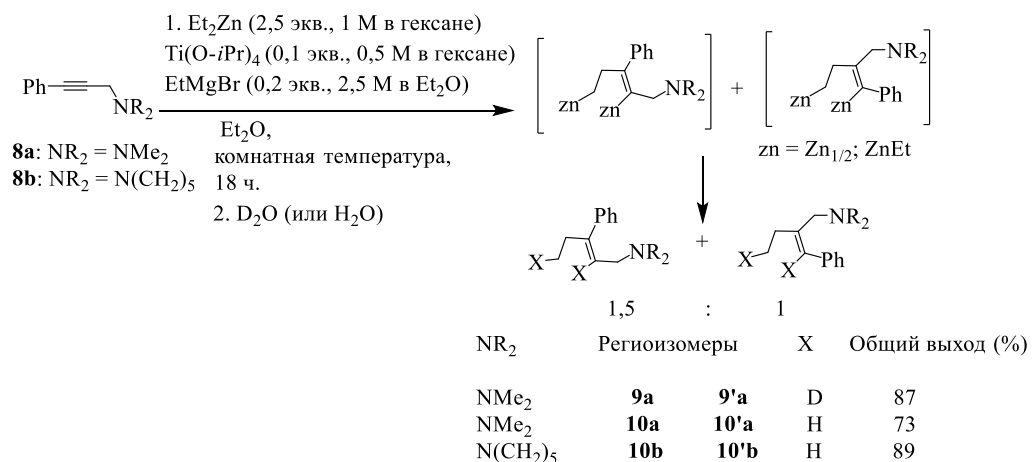


1,10-диамин образует *бис*-алкилиденное производное циклогексана **6** и **7** (Схема 1.4). Согласно приведенной ниже схеме при взаимодействии  $\text{Ti}(\text{O-}i\text{Pr})_4$  с  $\text{EtMgBr}$  происходит быстрый обмен лигандами с образованием  $(\text{O-}i\text{Pr})_2\text{TiEt}_2$ , который даёт диизопропоксититанэтиленовый комплекс. При внедрении по  $\text{Ti-C}$  связи данного комплекса одной из ацетиленовых связей тетраметилдека-2,8-диин-1,10-диамина происходит вытеснение этилена из координационной сферы атома титана и восстановительное сочетание двух ацетиленовых фрагментов с образованием титанацклопентадиена, последующее переметаллирование в каталитическом цикле и дейтеролиз (или гидролиз) которого приводят к образованию целевого *бис*-алкилиденного производного циклогексана **6** и **7**.



**Схема 1.4.**  $\text{Ti-Mg}$ -катализируемая реакция of  $N,N,N',N'$ -тетраметилдека-2,8-диин-1,10-диамина с  $\text{Et}_2\text{Zn}$ .

Результаты, подобные описанным выше, мы получили и в случае карбоцинкарирования пропаргиламинов **8** (Схема 1.5). Однако, в отличие от алкилзамещенных пропаргиламинов, реакция проходит нерегиоселективно и образуется смесь региоизомеров **9**, **10** и **9'**, **10'**.

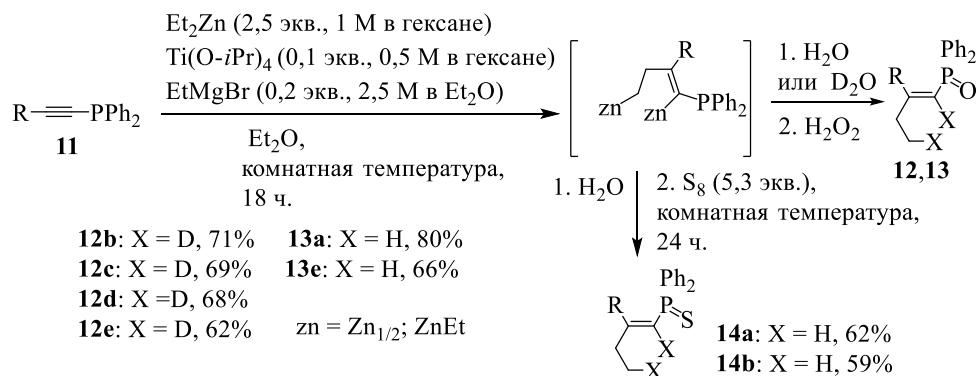


**Схема 2.1.5.**  $\text{Ti-Mg}$ -катализируемое 2-цинкоэтилцинкирование фенилзамещенных пропаргиламинов с помощью  $\text{Et}_2\text{Zn}$ .

В результате проведенного исследования нами разработан селективный метод получения 2-алкениламинов на основе  $\text{Ti}(\text{O-}i\text{Pr})_4\text{-EtMgBr}$ -катализируемой реакции карбоцинирования 2-алкиниламинов с помощью  $\text{Et}_2\text{Zn}$ .

## 2. $\text{Ti}(\text{O-}i\text{Pr})_4\text{-EtMgBr}$ -катализируемая реакция карбоцинирования 1-алкинилфосфинов с помощью $\text{Et}_2\text{Zn}$

Как следует из литературного обзора в литературе неизвестно ни одного примера карбоцинирования алкинилфосфинов. Мы обнаружили, что реакция 1-алкинилфосфинов **11** с 2,5 экв.  $\text{Et}_2\text{Zn}$  (1 М в гексане) в присутствии 10 мол. %  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ , (0,3 М в гексане) и 20 мол. %  $\text{EtMgBr}$  (2,5 М в  $\text{Et}_2\text{O}$ ) в растворе диэтилового эфира при комнатной температуре через 18 ч после дейтеролиза или гидролиза и последующего окисления с помощью  $\text{H}_2\text{O}_2$  дает замещенные *Z*-1-алкенилфосфороксиды **13,12** (Схема 2.6). Также установлено, что гидролиз фосфорсодержащих цинкорганических интермедиатов и последующее сульфирование с помощью 5,3 экв.  $\text{S}_8$  при комнатной температуре приводит к селективному образованию через сутки (1*Z*)-алкенилфосфорсульфидов **14a** и **14b** (Схема 2.6).

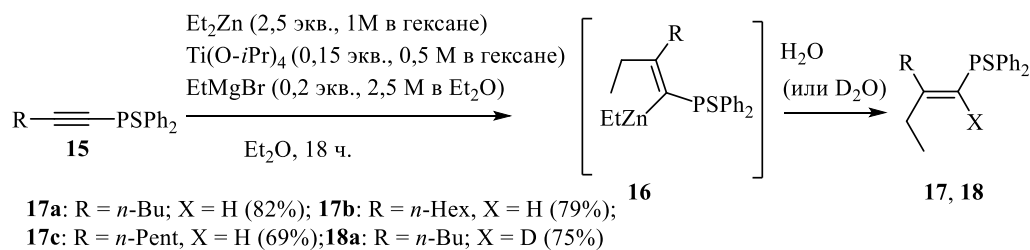


**Схема 2.2.6.** Ti-Mg-катализируемое 2-цинкоэтилцинирование 1-алкинилфосфинов.

Проведенное исследование демонстрирует высокую толерантность  $\text{Et}_2\text{Zn}$  по отношению к фосфиновой функции в реакции карбоцинирования алкинилфосфинов.

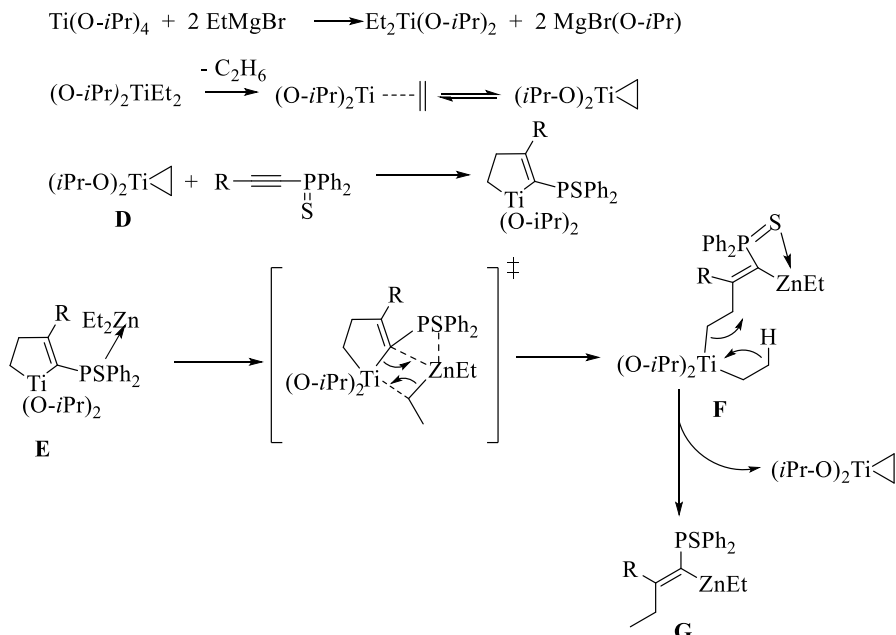
## 3. $\text{Ti}(\text{O-}i\text{Pr})_4\text{-EtMgBr}$ -катализируемая реакция карбоцинирования 1-алкинилфосфорсульфидов с помощью $\text{Et}_2\text{Zn}$

В продолжение исследований карбоцинирования фосфорсодержащих ацетиленов мы изучили поведение в изучаемой реакции гетероатомных производных алкинилфосфинов. Реакция 1-алкинилфосфорсульфидов **15** с 2,5 экв.  $\text{Et}_2\text{Zn}$  (1 М в гексане) в присутствии 15 мол. %  $\text{Ti}(\text{O-}i\text{Pr})_4$  (0,3 М в гексане) и 20 мол. %  $\text{EtMgBr}$  (2,5 М в  $\text{Et}_2\text{O}$ ) в растворе диэтилового эфира при комнатной температуре за 18 ч. после гидролиза (или дейтеролиза) дает (1*Z*)-алкенилфосфорсульфиды **17a-c**, **18a** (Схема 3.7).



**Схема 2.3.7.** Ti-Mg-катализируемое 2-цинкоэтилцинкирование 1-алкинилфосфорсульфидов.

Таким образом, коренное отличие поведения 1-алкинилфосфорсульфидов от 1-алкинилфосфинов в Ti-Mg-катализируемой реакции с Et<sub>2</sub>Zn состоит в том, что в тех же условиях 1-алкинилфосфорсульфиды дают продукт этилцинкирования, а не 2-цинкоэтилцинкирования, как 1-алкинилфосфины. Согласно приведенной схеме 3.8 быстрый лигандный обмен между Ti(O-*i*Pr)<sub>4</sub> и EtMgBr дает нестабильный Et<sub>2</sub>Ti(O-*i*Pr)<sub>2</sub>, который далее в результате β-элиминирования атома водорода одной из этильных заместителей при атоме титана превращается в титанацклопропановый интермедиат. Дальнейшее внедрение 1-алкинилфосфорсульфида по Ti-C связи титанацклопропанового интермедиата **D** приводит к образованию титанацклопентенового интермедиата **E**. Лигандный обмен между интермедиатом **E** и молекулой Et<sub>2</sub>Zn приводит к образованию биметаллического интермедиата **F**. Последующий перенос β-атома водорода этильной группы при атоме титана комплекса **F** приводит к регенерации титанацклопропанового интермедиата и формированию продукта этилцинкирования **G**.

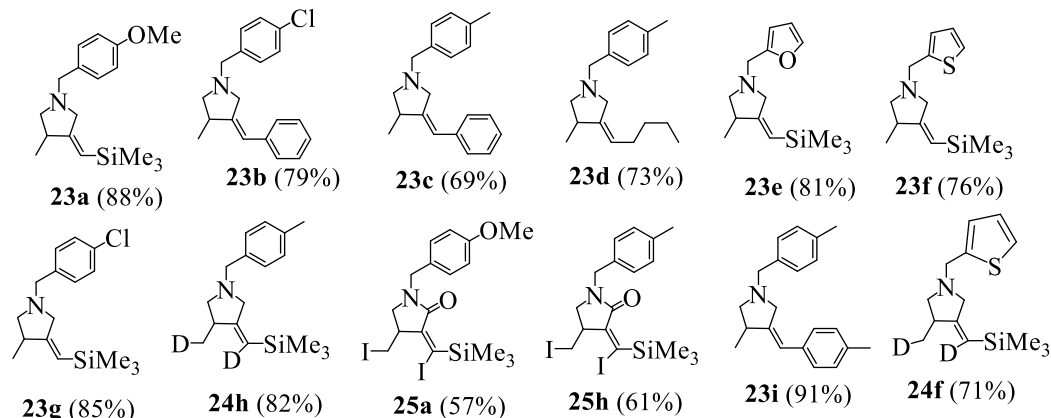
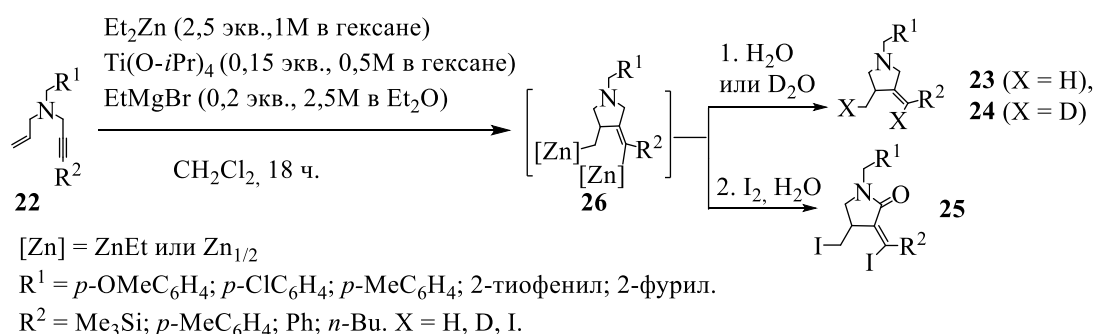


**Схема 3.8.** Предполагаемый механизм этилцинкирования 1-алкинилфосфорсульфидов.

В отличие от алкилзамещенных алкинилфосфорсульфидов, реакция с (циклопропилэтинил)дифенилфосфинсульфидов проходит не региоселективно и дает смесь региоизомеров **19** и **20** с Z-конфигурацией двойной связи в соотношении 1:1.

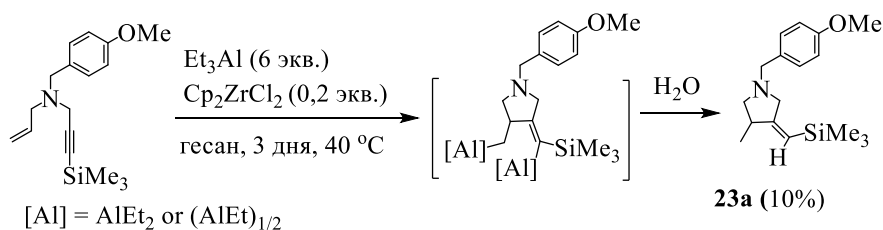


Мы обнаружили, что реакция *N*-аллилзамещенных пропаргиламинов **22** с 2,5 экв. Et<sub>2</sub>Zn (1 М в гексане) в присутствии 15 мол. % Ti(O-*i*Pr)<sub>4</sub> (0,5 М в гексане) и 20 мол. % EtMgBr (2,5 М в Et<sub>2</sub>O) в среде хлористого метилена при комнатной температуре за 18 ч. после дейтеролиза или гидролиза дает метиленипирролидиновые производные **23,24** с *Z*-конфигурацией двойной связи (Схема 2.4.9).



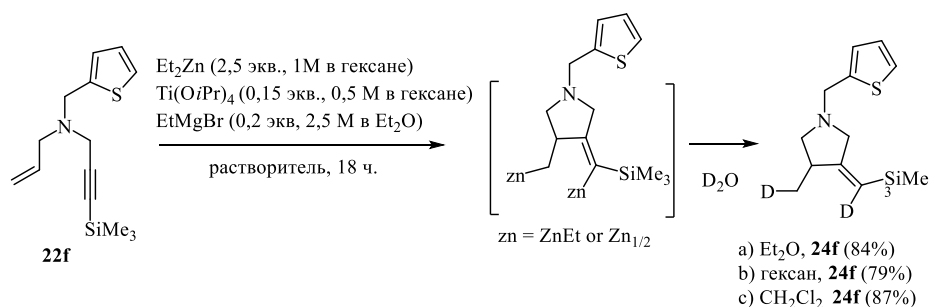
#### Схема 4.9. Карбоцинкарование *N*-аллилзамещенных пропаргиламинов.

Нами впервые обнаружено, что иодиолиз цинкорганических интермедиатов **26** с помощью 6,25 экв. I<sub>2</sub> приводит к селективному образованию дииодпроизводных пирролидин-2-онов **25a** и **25h** (Схема 4.9.). В литературе неизвестно ни одного примера окисления *альфа*-атома углерода пирролидинового кольца в условиях реакции иодиолиза металлорганических интермедиатов, образующихся в ходе реакции карбоциклизации *N*-аллилзамещенных пропаргиламинов. Выход продукта циклизации **23a** в условиях Zr-катализируемого циклоалюминирования *N*-(4-метоксибензил)-*N*-(3-(триметилсилил)проп-2-ин-1-ил)проп-2-ен-1-амина через сутки не превышал 5-10% (Схема 4.10).



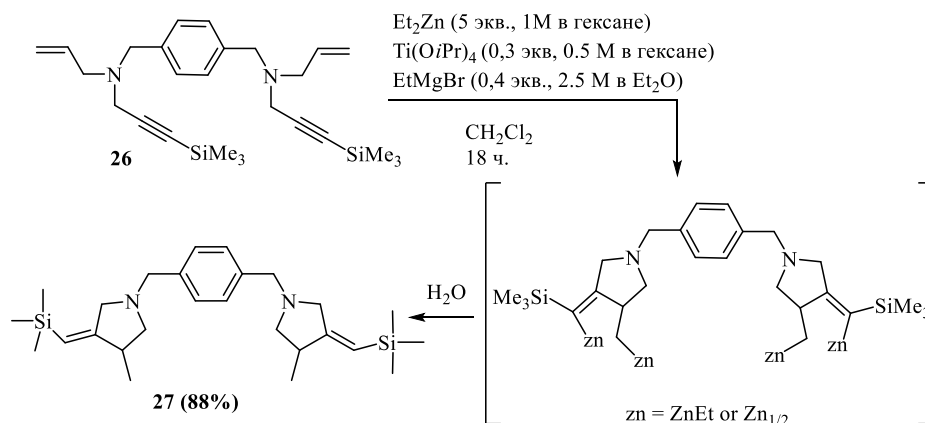
#### Схема 2.4.10. Циклоалюминирование *N*-аллилзамещенных пропаргиламинов.

Таким образом, Ti-Mg-катализируемая реакция карбоцинирования азотсодержащих енинов с помощью  $\text{Et}_2\text{Zn}$  обладает такими преимуществами, как толерантность к присутствию объемных заместителей в структуре ненасыщенного субстрата, а также возможность карбометаллирования енинов с различными гетерофункциональными заместителями. Нами установлено, что образование продукта циклизации **24f** в результате карбоцинирования *N*-(тиофен-2-илметил)-*N*-(3-(триметилсилил)проп-2-ин-1-ил)проп-2-ен-1-амина **22f** проходит одинакового регио- и стереоселективно в растворе диэтилового эфира, гексана и толуола (Схема 4.11).



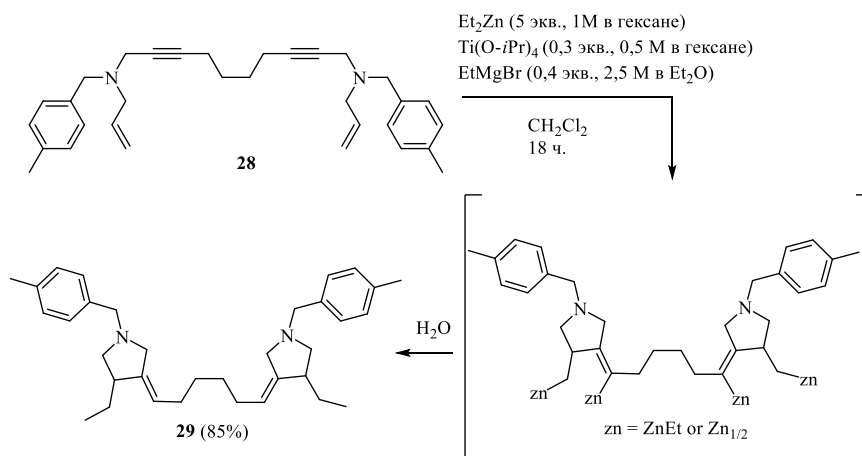
**Схема 4.11.** Влияние природы растворителя на карбоцинирование *N*-аллилзамещенных пропаргиламинов.

Нами получено бис-метиленипирролидиновое производное **27** на основе карбоцинирования *N,N'*-(1,4-фениленбис(метиленил))бис(*N*-(3-(триметилсилил)проп-2-ин-1-ил)проп-2-ен-1-амина) **26** (Схема 4.12).



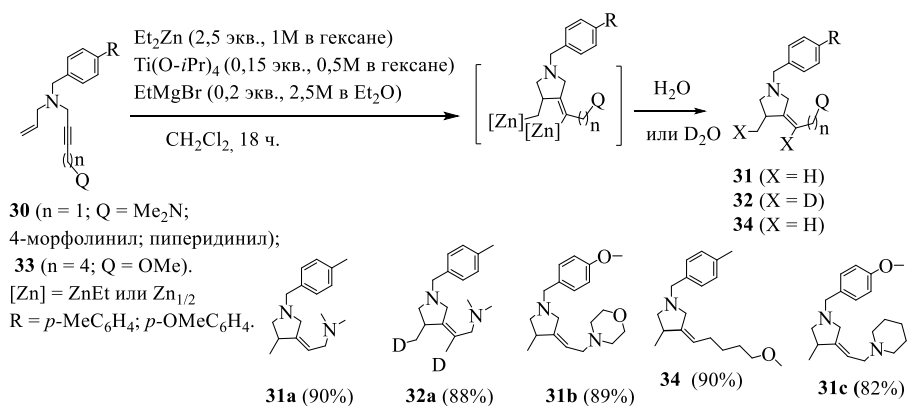
**Схема 4.12.** Ti-Mg-катализируемое карбоцинирование *N,N'*-(1,4-фениленбис(метиленил))бис(*N*-(3-(триметилсилил)проп-2-ин-1-ил)проп-2-ен-1-амина) с помощью  $\text{Et}_2\text{Zn}$  в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Нам также удалось осуществить карбоцинирование *N*<sup>1</sup>,*N*<sup>10</sup>-диаллил-*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>10</sup>-бис(4-метилбензил)дека-2,8-диин-1,10-диамина **28** с образованием бис-метиленипирролидинового производного **29** (1,6-бис(4-метил-1-(4-метилбензил)пирролидин-3-илиден)гексана) (Схема 4.13).



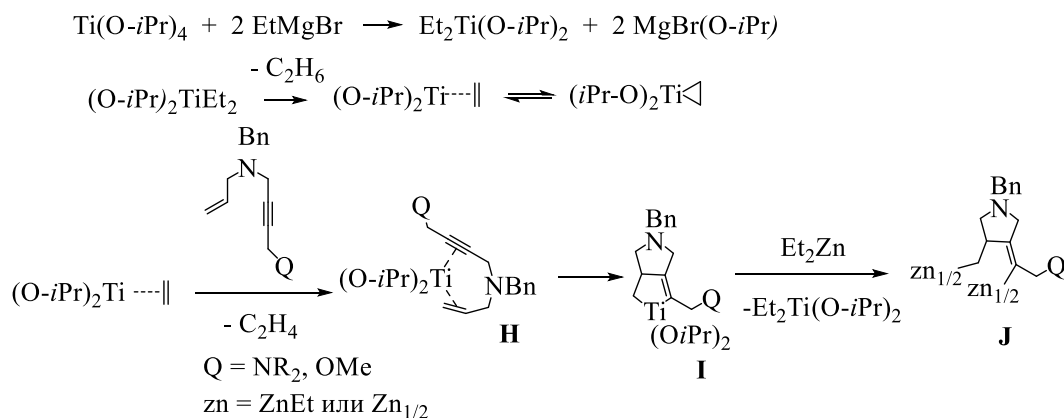
**Схема 4.13.** Ti-Mg-катализируемое карбоцинирование  $N^1, N^{10}$ -диаллил- $N^1, N^{10}$ -бис(4-метилбензил)дека-2,8-диин-1,10-диамина с помощью  $\text{Et}_2\text{Zn}$  в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Присутствие второй аминотетильной группы при тройной связи в структуре молекулы азотсодержащих енинов **30** также не препятствует внутримолекулярной циклизации (Схема 4.14).



**Схема 4.14.** Ti-Mg-катализируемое карбоцинирование аллилзамещенных бут-2-ин-1,4-диамина и  $N$ -аллилзамещенного кислородсодержащего бут-2-ин-1-амина с помощью  $\text{Et}_2\text{Zn}$  в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Карбоцинирование бут-2-ин-1-амина **33** приводит к селективному образованию метоксизамещенного пирролидинового производного **34** (Схема 4.14). Согласно предложенной нами схеме реакции (Схема 4.15), реакция лигандного обмена между  $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4$  и  $\text{EtMgBr}$  дает  $(\text{O}-i\text{Pr})_2\text{TiEt}_2$ , который превращается в титан(II)-этиленовый комплекс (титанацклопропановый интермедиат). Вытеснение этилена молекулой енина из координационной сферы атома титана приводит к образованию интермедиатного комплекса **Н**. Последующее сочетание ацетиленового и этиленового фрагментов молекулы енина дает титанацклопентеновый интермедиат **И**, который после переметаллирования с помощью  $\text{Et}_2\text{Zn}$  превращается в цинкорганический интермедиат **Ж**.

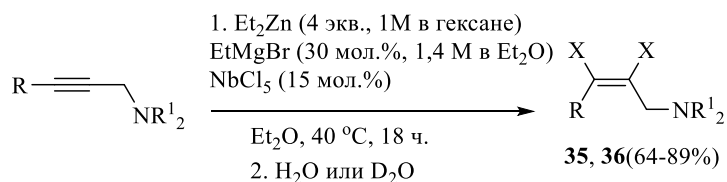


**Схема 4.15.** Предполагаемый механизм Ti-Mg-катализируемой реакции *N*-аллилзамещенных бут-2-ин-1,4-диаминов с Et<sub>2</sub>Zn

В результате проведенного исследования разработан эффективный метод получения гетероатомсодержащих пирролидиновых производных различного строения в условиях цинкорганического синтеза.

## 5. NbCl<sub>5</sub>-EtMgBr-катализируемая реакция 2-алкиниламинов с Et<sub>2</sub>Zn

Установлено, что реакция 2-алкиниламинов **1** с 4 экв. Et<sub>2</sub>Zn (1М в гексане) в присутствии 30 мол.% EtMgBr (1,4 М в Et<sub>2</sub>O) и 15 мол.% NbCl<sub>5</sub> в растворе диэтилового эфира при 40 °С через 18 ч. приводит к селективному образованию продуктов восстановления **35**, **36** (Схема 4.9).



**1f**: R = *n*-Bu, NR<sup>1</sup><sub>2</sub> = N(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>

**1b**: R = *n*-Pent, R<sup>1</sup> = Me

**1h**: R = *n*-Hex, NR<sup>1</sup><sub>2</sub> = *N*-морфолил

**1d**: R = *n*-Oct, R<sup>1</sup> = Me

**1g**: R = *n*-Bu, NR<sup>1</sup><sub>2</sub> = *N*-морфолил

**1i**: R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup> = Me

**1j**: R = *c*-Pr, NR<sup>1</sup><sub>2</sub> = *N*-морфолил

**35f**: R = *n*-Bu, NR<sup>1</sup><sub>2</sub> = N(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, X = H, 66%

**35b**: R = *n*-Pent, R<sup>1</sup> = Me, X = H, 80%

**35h**: R = *n*-Hex, NR<sup>1</sup><sub>2</sub> = *N*-морфолил, X = H, 73%

**35d**: R = *n*-Oct, R<sup>1</sup> = Me, X = H, 89%

**35g**: R = *n*-Bu, NR<sup>1</sup><sub>2</sub> = *N*-морфолил, X = H, 75%

**35i**: R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup> = Me, X = H, 64%

**35j**: R = *c*-Pr, NR<sup>1</sup><sub>2</sub> = *N*-морфолил, X = H, 69%

**36b**: R = *n*-Pent, R<sup>1</sup> = Me, X = D, 85%

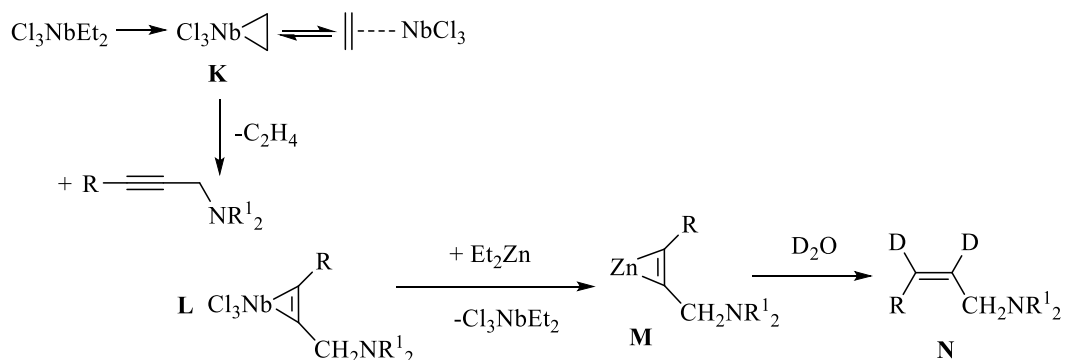
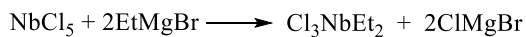
**36g**: R = *n*-Bu, NR<sup>1</sup><sub>2</sub> = *N*-морфолил, X = D, 70%

**Схема 4.9.** NbCl<sub>5</sub>-EtMgBr-катализируемая реакция замещенных пропаргиламинов с Et<sub>2</sub>Zn.

Мы предположили, что реакция обмена между NbCl<sub>5</sub> и EtMgBr приводит к генерации диэтильного комплекса ниобия – Cl<sub>3</sub>NbEt<sub>2</sub> (Схема 4.10). Данный неустойчивый комплекс в результате реакции диспропорционирования быстро превращается в ниобийэтиленовый



комплекс **K**. Далее пропаргиламин вытесняет этилен из координационной сферы ниобия с образованием ниобийциклопропенового комплекса **L**. Генерируемый ниобийциклопропеновый интермедиат подвергается переметаллированию под действием  $\text{Et}_2\text{Zn}$  с образованием цинкациклопропенового интермедиата **M**, дейтеролиз которого приводит к образованию дидейтерированного аллиламина **N**.



**Схема 4.9.** Предполагаемый механизм  $\text{NbCl}_5$ - $\text{EtMgBr}$ -катализируемой реакции замещенных пропаргиламинов с  $\text{Et}_2\text{Zn}$ .

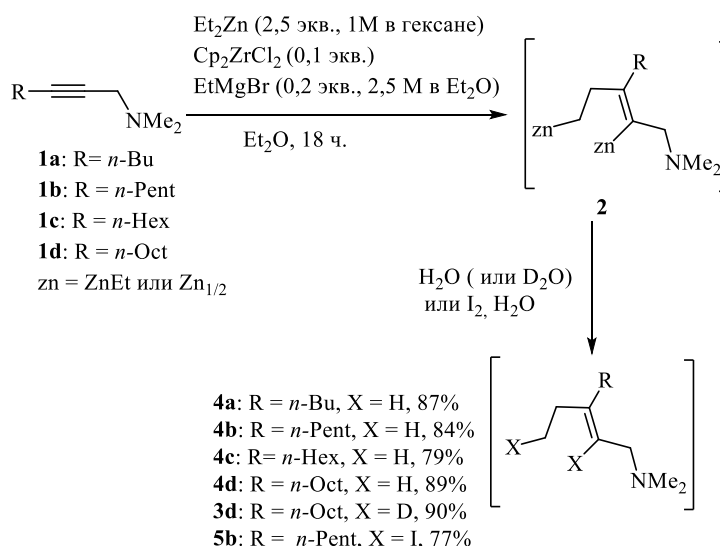
Неожиданно для нас, при использовании в качестве катализатора  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$  маршрут реакции кардинально изменился (Пример 5, Таблица 4.1).

При мер	Предшественник катализатора	Реагент восстановитель	Конверсия алкиниламина (%)	Выход <b>35b</b> (%)	Выход продукта карбометаллирования (%)
1	$\text{NbCl}_5$	$\text{EtMgBr}$	>99	80	10
2	$\text{ZrCl}_4$	$\text{EtMgBr}$	2	- <sup>a</sup>	2
3	$\text{TaCl}_5$	$\text{EtMgBr}$	30	5	- <sup>a</sup>
4	$\text{TiCl}_4$	$\text{EtMgBr}$	25	13	8
5	$\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$	$\text{EtMgBr}$	>99	- <sup>a</sup>	84

<sup>a</sup> – Продукт не обнаружен с помощью газовой хроматографии.

**Таблица 4.1.** Изучение влияния переходного металла на превращение пропаргиламинов под действием  $\text{Et}_2\text{Zn}$ .

Мы обнаружили, что реакция 2-алкиниламинов **1** с 2,5 экв.  $\text{Et}_2\text{Zn}$  (1М в гексане) в присутствии 10 мол. %  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$  и 20 мол. %  $\text{EtMgBr}$  (2,5 М в  $\text{Et}_2\text{O}$ ) в среде диэтилового эфира при комнатной температуре за 18 ч. после дейтеролиза, гидролиза или иодиолиза дает замещенные аллиламины **3,4,5** с *Z*-конфигурацией двойной связи (Схема 4.10).

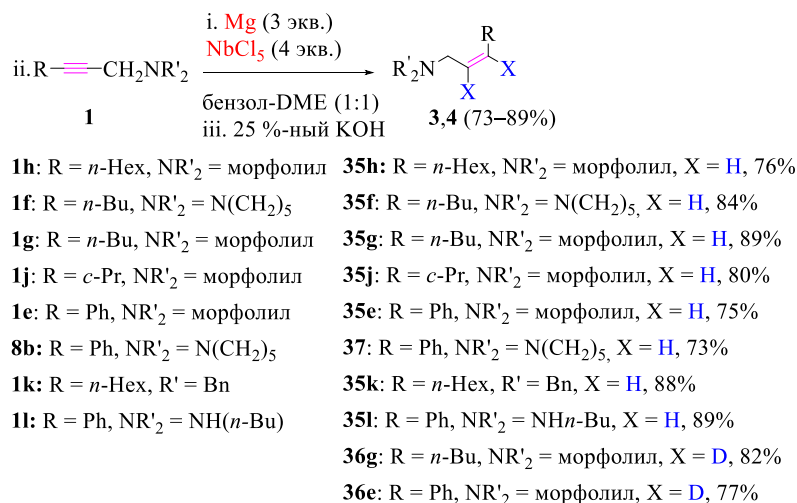


**Схема 4.10.** Zr-Mg-катализируемой реакции пропаргиламинов с Et<sub>2</sub>Zn.

Проведенное исследование выявляет различие каталитического влияния NbCl<sub>5</sub> и Cr<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> на маршрут реакции третичных 2-алкиниламинов с Et<sub>2</sub>Zn в присутствии каталитических количеств EtMgBr. Cr<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>-EtMgBr-катализируемая реакция пропаргиламинов с Et<sub>2</sub>Zn проходит по пути 2-цинкоэтилцинкирования с селективным образованием тризамещенных 2-алкениламинов с *Z*-конфигурацией двойной связи.

## 6. Восстановление замещенных 2-алкиниламинов и 3-алкинилолов до (2*Z*)-алкениламинов и (3*Z*)-алкенилолов под действием системы реагентов NbCl<sub>5</sub>-Mg

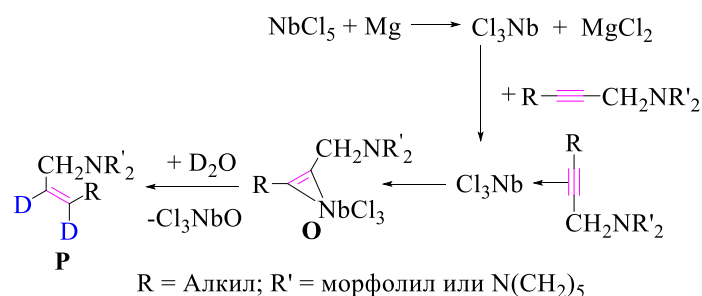
Однако ограничением предложенного метода EtMgBr-NbCl<sub>5</sub>-катализируемого восстановления 2-алкиниламинов является невозможность получения продуктов восстановления из ацетиленовых спиртов. Нами установлено, что реакция 2-алкиниламинов **1** с 4 экв. NbCl<sub>5</sub> и 3 экв. металлического Mg в среде смеси бензола и DME (1:1) при комнатной температуре с последующим нагреванием до 40°C в течение 7 ч. приводит после гидролиза к регио- и стереоселективному образованию продуктов восстановления **36e,g**, **35e-h**, **35j-l**, **37** (Схема 5.11.).



i. NbCl<sub>5</sub> (4 экв.), Mg (3 экв.), бензол-DME, комнатная температура, 40 мин, ii. 2-алкиниламин (1 экв.), 40 °C, 7 ч.

**Схема 5.11.** Восстановление пропаргиламинов с помощью системы реагентов NbCl<sub>5</sub>-Mg.

В связи с этим мы предположили, что реакция хлорида ниобия(V) с металлическим магнием также приводит к генерации низковалентного комплекса ниобия(III). Дальнейшая координация последнего с молекулой пропаргиламина приводит к образованию ниобийорганического интермедиата **O** (Схема 5.12). Дейтеролиз комплекса **O** приводит к образованию дидейтерированного (2Z)-алкениламина **P**.



**Схема 5.12.** Предполагаемый механизм восстановления пропаргиламинов с помощью системы реагентов NbCl<sub>5</sub>-Mg.

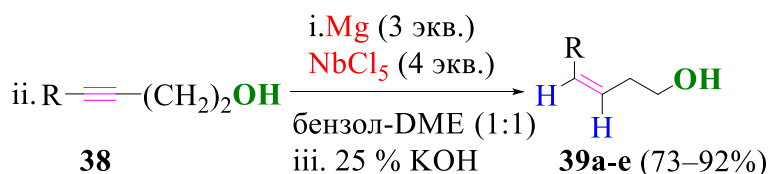
Оказалось, что восстановление 4-(нон-2-ин-1-ил)морфолина проходит одинаково эффективно и при замене 1,2-диметоксиэтана в двух компонентной системе растворителей DME - бензол на диэтиловый эфир с образованием аллиламина **35h** с выходом 81% (Таблица 5.2. Пример 2).

Пример	Растворитель	Конверсия 2-алкиниламина (%)	Выход <b>35h</b> (%)
1	DME <sup>b</sup> : Бензол <sup>b</sup>	>99	89
2	Et <sub>2</sub> O <sup>b</sup> : Бензол <sup>b</sup>	>80	81
3	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>b</sup> : Бензол <sup>b</sup>	>99	72
4	Толуол	<5	4 (GC)
5	Бензол	<5	3 (GC)
6	DME	<5	<1 (GC)

<sup>a</sup> условия реакции: i. NbCl<sub>5</sub> (4 экв.), Mg (3 экв.), растворитель, комнатная температура, 40 мин. ii. 2-алкиниламин (1 экв.), 40 °С, 7 ч. iii. 25 % KOH. <sup>b</sup> растворитель 1 : растворитель 2 (1:1). GC - метод газовой хроматографии.

**Таблица 5.2.** Влияние природы растворителя на восстановление 2-алкиниламинов под действием системы реагентов – NbCl<sub>5</sub>-Mg<sup>a</sup>.

Реакция восстановления 2-алкиниламина до **35h** хорошо проходит и в среде хлористый метилен/бензол (Таблица 5.2. Пример 3). При использовании в качестве растворителя только толуола или бензола, степень конверсии исходного пропаргиламина составляет менее 5% и **35h** образуется в следовых количествах (Таблица 5.2. Пример 4 и пример 5). Нами обнаружено, что восстановление гомопротаргиловых спиртов **38** сопровождается селективным образованием продуктов восстановления **39a-e** (Схема 5.13).



**39a:** R = *n*-Hex, 88%; **39b:** R = *n*-Pent, 90%; **39c:** R = *n*-Bu, 82%

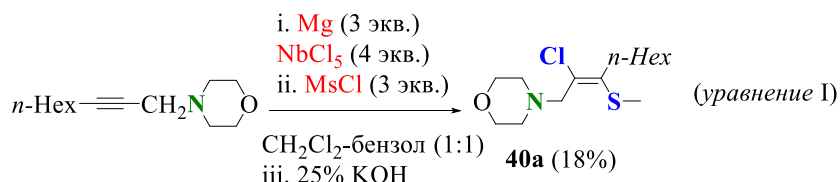
**39d:** R = *n*-Oct, 92%; **39e:** R = Ph, 73%

i. NbCl<sub>5</sub> (4 экв.), Mg (3 экв.), бензол-DME (1:1), комнатная температура, 40 мин.

ii. 2-алкиниламмин (1 экв.), комнатная температура, 8 ч.

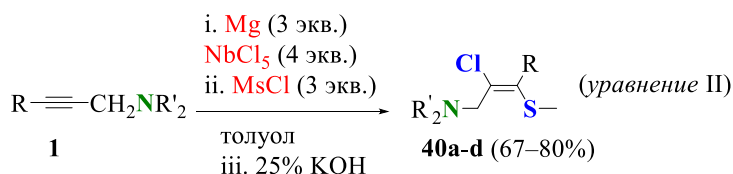
**Схема 5.13.** Восстановление гомопропаргиловых спиртов с помощью системы реагентов NbCl<sub>5</sub>-Mg.

Реакция ниобийорганического интермедиата (полученного восстановлением **1h**) с 3 экв. метансульфонилхлорида при комнатной температуре с последующим щелочным гидролизом через 7 ч. приводит к исключительному образованию продукта восстановления **35h** с выходом 82%. В то же время желаемая функционализация ниобийорганического интермедиата с помощью MsCl не проходила и в случае проведения реакции в среде диэтилового эфира и бензола (1:1). Нами установлено, что реакция 4-(нон-2-ин-1-ил)морфолина **1h** с 4 экв. NbCl<sub>5</sub> и 3 экв. металлического Mg в растворе толуола с последующим добавлением 3 экв. MsCl при комнатной температуре сопровождается образованием после щелочного гидролиза через 8 ч. (*E*)-4-(2-хлор-3-(метилтио)нон-2-ен-1-ил)морфолина **40a** с выходом 78% (Схема 5.14, уравнение II).



i. NbCl<sub>5</sub> (4 экв.), Mg (3 экв.), 4-(нон-2-ин-1-ил)морфолин (1 экв.), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-бензол (1:1), 40 °C, 4 ч.

ii. MsCl (3 экв.), комнатная температура, 8 ч.



**40a:** R = *n*-Hex, NR'<sub>2</sub> = морфолил (78%); **40b:** R = *n*-Bu, NR'<sub>2</sub> = N(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> (80%)

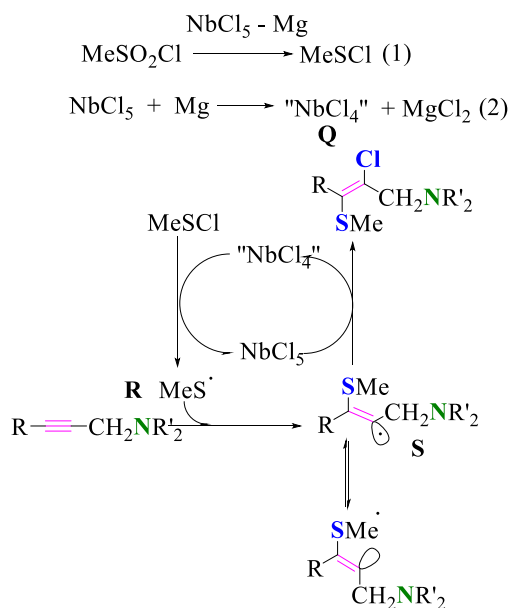
**40c:** R = *n*-Bu, NR'<sub>2</sub> = морфолил (71%); **40d:** R = *n*-Pent, NR'<sub>2</sub> = N(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> (67%)

i. NbCl<sub>5</sub> (4 экв.), Mg (3 экв.), 2-алкиниламмин (1 экв.), толуол, 40 °C, 4 ч.

ii. MsCl (3 экв.), комнатная температура, 8 ч.

**Схема 5.14.** Хлортиолирование пропаргиламинов с помощью системы реагентов NbCl<sub>5</sub>-Mg.

Мы предположили, что обнаруженное превращение может инициироваться комплексом “NbCl<sub>4</sub>” **Q**, генерируемым в результате реакции восстановления NbCl<sub>5</sub> с помощью металлического магния в растворе толуола (Схема 5.15, уравнение 2). Сгенерированный парамагнитный “NbCl<sub>4</sub>” **Q** может, в свою очередь, инициировать гомолиз S-Cl связи сульфенилхлорида с образованием сульфенил-радикала **R** и NbCl<sub>5</sub>.



**Схема 5.15.** Предполагаемый механизм хортиолирования 2-алкиниламинов.

Присоединение сульфенил-радикала **R** к 2-алкиниламину сопровождается образованием алкил-радикала **S**. Далее алкил-радикал **S** претерпевает превращение с образованием  $\beta$ -галоалкенилсульфида и регенерацией "NbCl<sub>4</sub>". В ходе выполнения данного этапа диссертационной работы нами предложен регио- и стереоселективный метод получения азотсодержащих *E*- $\beta$ -хлорвинилсульфидов на основе реакции 2-алкиниламинов с метансульфонилхлоридом в присутствии стехиометрических количеств хлорида ниобия (V) и металлического магния в растворе толуола. Обнаруженное превращение указывает на образование парамагнитных комплексов ниобия и может служить основой для разработки нового метода синтеза полизамещенных олефинов с использованием реакции восстановительного сочетания карбонильных соединений под действием парамагнитных комплексов ниобия.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. В результате выполнения программы исследований Ti(O-*i*Pr)<sub>4</sub>-EtMgBr-катализируемых реакций 2-цинкоэтилцинкирования 2-алкиниламинов, 1-алкинилфосфинов и этилцинкирования 1-алкинилфосфорсульфидов с помощью Et<sub>2</sub>Zn разработаны регио- и стереоселективные методы получения замещенных (2*Z*)-алкениламинов, (1*Z*)-алкенилфосфинов и (1*Z*)-алкенилфосфорсульфидов.
2. Впервые осуществлена Ti(O*i*Pr)<sub>4</sub>-EtMgBr-катализируемая карбоцинкация *O*-, *S*-, *Cl*- и *Si*-содержащих *N*-аллилзамещенных пропаргиламинов под действием Et<sub>2</sub>Zn с регио- и стереоселективным получением метиленипирролидинов. Установлено, что карбоцинкация *N*-аллилзамещенных алкинил-1,4-диаминов и *N*-аллил-7-метокси-*N*-(4-метилбензил)гепт-2-ин-1-амин приводит к селективному образованию метиленипирролидинов с аминотиленовой и метоксигруппой при двойной связи метиленового фрагмента.
3. Впервые обнаружено, что иодиолиз азот- и кислородсодержащих цинкорганических интермедиатов, полученных *in situ* Ti(O-*i*Pr)<sub>4</sub>-EtMgBr-катализируемой карбоцинкацией кислородсодержащих *N*-аллилзамещенных пропаргиламинов с помощью Et<sub>2</sub>Zn сопровождается окислением *альфа*-атома углерода пирролидинового

кольца и приводит к селективному образованию диодпроизводных кислородсодержащих пирролидин-2-онов. Разработанный одnoreакторный метод получения пирролидин-2-онов на основе Ti-Mg-катализируемого карбоцинирования *N*-аллилзамещенных пропаргиламинов с помощью Et<sub>2</sub>Zn может представлять большой интерес для синтеза физиологически активных и практически важных циклических амидов.

4. Впервые разработан регио- и стереоселективный метод получения (2*Z*)-пропениламинов на основе NbCl<sub>5</sub>-EtMgBr-катализируемой реакции восстановления 2-алкиниламинов с помощью Et<sub>2</sub>Zn. Предложен механизм новой NbCl<sub>5</sub>-EtMgBr-катализируемой реакции замещенных третичных пропаргиламинов с Et<sub>2</sub>Zn.
5. Впервые обнаружено, что Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>-EtMgBr-катализируемая реакция 2-алкиниламинов с Et<sub>2</sub>Zn сопровождается образованием продуктов 2-цинкоэтилцинкирования и приводит к селективному образованию (2*Z*)-алкениламинов с высоким выходом.
6. Впервые осуществлено селективное восстановление таких функционально замещенных ацетиленов, как замещенные третичные и вторичные 2-алкиниламины и 3-алкинилолы до (2*Z*)-алкениламинов и (3*Z*)-алкенилолов под действием системы реагентов NbCl<sub>5</sub>-Mg.
7. Впервые разработан регио- и стереоселективный метод получения азотсодержащих *E*-β-хлорвинилсульфидов на основе новой реакции хлортиолирования 2-алкиниламинов с помощью метансульфонилхлорида в присутствии стехиометрических количеств хлорида ниобия (V) и металлического магния в растворе толуола. Предложен механизм хлортиолирования 2-алкиниламинов с помощью метансульфонилхлорида под действием парамагнитных низковалентных комплексов ниобия «NbCl<sub>4</sub>», генерируемых в результате восстановления NbCl<sub>5</sub> с помощью металлического магния в растворе толуола. Обнаруженное превращение может представлять большой интерес для разработки новой методологии синтеза олефинов различного строения на основе восстановительного сочетания карбонильных соединений под действием парамагнитных комплексов ниобия.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

- 1) Kadikova, R.N.; Ramazanov, I.R.; Mozgovoï, O.S.; **Gabdullin, A.M.**; Dzhemilev, U.M. 2-Zincoethylzincation of 2-Alkynylamines and 1-Alkynylphosphines Catalyzed by Titanium(IV) Isopropoxide and Ethylmagnesium Bromide. *Synlett*. 2019, 30, 311.
- 2) R.N. Kadikova, I.R. Ramazanov, **A.M. Gabdullin**, O.S. Mozgovoï, U.M. Dzhemilev. Carbozincation of Substituted 2-Alkynylamines, 1-Alkynylphosphines, 1-Alkynylphosphine Sulfides with Et<sub>2</sub>Zn in the Presence of Catalytic System of Ti(O-*i*Pr)<sub>4</sub> and EtMgBr. *Catalysts*. 2019, 9, 1022.
- 3) R.N. Kadikova, I.R. Ramazanov, **A.M. Gabdullin**, O.S. Mozgovoï, U.M. Dzhemilev. Synthesis of heteroatom-containing pyrrolidine derivatives based on Ti(O-*i*Pr)<sub>4</sub> and EtMgBr-catalyzed carbocyclization of allylpropargyl amines with Et<sub>2</sub>Zn. *RSC Advances*. 2020, 10(30). 17881.
- 4) R.N. Kadikova, I.R. Ramazanov, **A.M. Gabdullin**, O.S. Mozgovoï, U.M. Dzhemilev. Niobium- and zirconium-catalyzed reactions of substituted 2 alkynylamines with Et<sub>2</sub>Zn. *RSC Advances*. 2021, 11, 4631.

- 5) R.N. Kadikova, **A.M. Gabdullin**, O.S. Mozgovej, I.R. Ramazanov, U.M. Dzhemilev. NbCl<sub>5</sub>-Mg Reagent System in Regio- and Stereoselective Synthesis of (2Z)-Alkenylamines and (3Z)-Alkenylols from Substituted 2-Alkynylamines and 3-Alkynylols. *Molecules*. 2021. 26(12): 3722.
- 6) **Габдуллин А.М.**, Кадикова Р.Н., Рамазанов И.Р. Селективный синтез азотсодержащих (E)-хлорвинилсульфидов реакцией хлортиолирования 2-алкиниламинов с помощью метансульфонилхлорида под действием хлорида ниобия(V) и металлического магния. *Башкирский химический журнал*. 2021. Том 28. № 3. С. 27-32.
- 7) **Габдуллин А.М.**, Кадикова Р.Н., Рамазанов И.Р. Селективный синтез (Z)-аллиаминов с помощью восстановления замещенных третичных пропаргиламинов под действием комплексов низковалентного ниобия. *Башкирский химический журнал*. 2021. Том 28. № 4. С. 23-30.
- 8) **Габдуллин А.М.**, Кадикова Р.Н., Рамазанов И.Р. Ti-Mg-катализируемое этилцинкирование замещенных 1-алкинилфосфорсульфидов с помощью Et<sub>2</sub>Zn. *Башкирский химический журнал*. 2021. Том 28. № 2. С. 19-23.
- 9) **Габдуллин А.М.**, Кадикова Р.Н., Рамазанов И.Р. EtMgBr-Ti(O-iPr)<sub>4</sub>-катализируемая трансформация замещенных ацетиленов в условиях цинкорганического синтеза. *Башкирский химический журнал*. 2022. Том 29. № 1. С. 16-20.
- 10) Р. Н. Кадикова, И. Р. Рамазанов, **А. М. Габдуллин**, О. С. Мозговой, У. М. Джемилев. 2-Цинкоэтилцинкирование 2-алкиниламинов в присутствии каталитических количеств Ti(O-iPr)<sub>4</sub> и EtMgBr. *III Международная конференция «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (MOSM2019)*. Екатеринбург, 13-16 ноября 2019 г. ЗД-1.
- 11) Р. Н. Кадикова, И. Р. Рамазанов, **А. М. Габдуллин**, О. С. Мозговой, У. М. Джемилев. Предполагаемый маршрут Ti-Mg-катализируемого этилцинкирования замещенных 1-алкинилфосфорсульфидов с помощью Et<sub>2</sub>Zn. *III Международная конференция «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (MOSM2019)*. Екатеринбург, 13-16 ноября 2019 г. ЗД-47.
- 12) Gataullina A.R., Kadikova R.N., **Gabdullin A.M.**, Mozgovi O.S., Rafikova, D.M., Ramazanov I.R., Dzhemilev U.M. Ti-Mg-catalyzed Reaction of N,N,N',N'-tetramethyldeca-2,8-diyne-1,10-diamine with Et<sub>2</sub>Zn. *Mendeleev 2019, the XI International Conference on Chemistry for Young Scientists*. Saint Petersburg (September 9–13, 2019). P. 251.
- 13) Kadikova R.N., Ramazanov I.R., Mozgovi O.S., **Gabdullin A.M.**, Dzhemilev U.M. Ti-Mg-catalyzed ethylzincation of 1-alkynylphosphorsulfides. *XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*. Saint Petersburg. 9–13 September. P. 365. 2019.
- 14) Kadikova R.N., Ilfir R. Ramazanov, Oleg S. Mozgovi, **Azat M. Gabdullin**, Usein M. Dzhemilev. 2-zincoethylzincation of 2-alkynylamines catalyzed by Titanium(IV) isopropoxide and ethylmagnesium bromide. *Markovnikov Congress on Organic Chemistry*. 21-28 June 2019, Moscow-Kazan, Russia. P. 91.
- 15) Р. Н. Кадикова, **А. М. Габдуллин**, О. С. Мозговой, И. Р. Рамазанов, У. М. Джемилев. Эффективный метод синтеза гетероатомсодержащих пирролидиновых производных на основе Ti-Mg-катализируемой реакции карбоцинкирования N-аллилзамещенных 2-алкиниламинов с помощью Et<sub>2</sub>Zn. *Актуальные вопросы органической химии и биотехнологии. Международная научная конференция*. (18–21 ноября 2020 года, Екатеринбург, Россия). С.120.

- 16) Р. Н. Кадикова, **А. М. Габдуллин**, О. С. Мозговой, И. Р. Рамазанов, У. М. Джемилев. Ti-Mg-Катализируемая реакция карбоцинирования гетероатомсодержащих N-аллилзамещенных 2-алкиниламинов с помощью Et<sub>2</sub>Zn. *Актуальные вопросы органической химии и биотехнологии. Международная научная конференция.* (18–21 ноября 2020 года, Екатеринбург, Россия). С.122.
- 17) Кадикова Р.Н., Мозговой О.С., **Габдуллин А.М.**, Гатауллина А.Р., Рамазанов И.Р., Джемилев У.М. Ti-Mg-катализируемое циклоцинирование N,N'-(1,4-фениленбис(метилен))бис(п-(3-(триметилсилил)проп-2-ин-1-ил)проп-2-ен-1-амина) с помощью Et<sub>2</sub>Zn. *VIII Всероссийская конференция. "Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды" "Посвященная 60-летию ПАО «Химпром»* .16-17 апреля 2020 г. г. Чебоксары. С.189.
- 18) **Габдуллин А.М.**, Кадикова Р.Н., Рамазанов И.Р., Мозговой О.С., Джемилев У.М. Новая реакция хлортиолирования замещенных 2-алкиниламинов с помощью метансульфонилхлорида под действием системы реагентов NbCl<sub>5</sub>-Mg. *IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ»*. 20 - 25 сентября, 2021, г. Казань. 367 – 368. Стендовый доклад.
- 19) **Габдуллин А.М.**, Кадикова Р.Н., Рамазанов И.Р. Та-катализируемый синтез первичных карбоксамидов. *Vii всероссийская молодежная конференция. «Достижения молодых ученых: Химические науки»*. 19 - 20 мая 2022 г. г. Уфа.
- 20) **Габдуллин А.М.**, Кадикова Р.Н., Рамазанов И.Р. Реакция дизамещенных ацетиленов с системой реагентов хлорид тантала(v)-магний. *VII Всероссийская молодежная конференция. «Достижения молодых ученых: химические науки»*. 19 - 20 мая 2022 г. г. Уфа.
- 21) **А.М. Gabdullin**, O.S. Mozgovej, R.N. Kadikova, I.R. Ramazanov, A.K. Amirova, U.M. Dzhemilev. Conversion of carboxylic acids to amides under the action of tantalum(V) chloride. *ChemRxiv*, 2021.
- 22) R.N. Kadikova, **А.М. Gabdullin**, O.S. Mozgovej, I.R. Ramazanov, U.M. Dzhemilev. Transformation of dialkyl-substituted alkynes under the action of the TaCl<sub>5</sub>-Mg and NbCl<sub>5</sub>-Mg reagent system. *13 November 2021 by MDPI in The 25th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry session General Organic Synthesis.*
- 23) **А.М. Gabdullin**, O.S. Mozgovej, R.N. Kadikova, I.R. Ramazanov, U.M. Dzhemilev. Ti(O-iPr)<sub>4</sub>-EtMgBr-catalyzed reaction of dialkyl-substituted alkynes with Et<sub>2</sub>Zn. *12 November 2021 by MDPI in The 25th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry session General Organic Synthesis.*
- 24) R.N. Kadikova, **А.М. Gabdullin**, O.S. Mozgovej, I.R. Ramazanov, U.M. Dzhemilev. Transformation of dialkyl-substituted alkynes under the action of the TaCl<sub>5</sub>-Mg and NbCl<sub>5</sub>-Mg reagent system. *Chem. Proc.* 2022, 8, 52.
- 25) **А.М. Gabdullin**, O.S. Mozgovej, R.N. Kadikova, I.R. Ramazanov, U.M. Dzhemilev. Ti(O-iPr)<sub>4</sub>-EtMgBr-catalyzed reaction of dialkyl-substituted alkynes with Et<sub>2</sub>Zn. *Chem. Proc.* 2021, 8, 61.