

Ершова Анастасия Александровна

Реакционная способность алленов и монозамещенных циклогептатриенов в каскадных реакциях с донорно-акцепторными циклопропанами под действием хлорида галлия

Шифр специальности – 1.4.3. – органическая химия

Химические науки

Шифр диссертационного совета 24.1.092.01

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института

<http://zioc.ru/>

21 сентября 2026 года

Дата приема к защите

02 октября 2026 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК <https://vak.gisnauka.ru/>

03 октября 2026 года

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Ершова Анастасия Александровна

**Реакционная способность алленов и монозамещенных
циклогептатриенов в каскадных реакциях с донорно-
акцепторными циклопропанами под действием хлорида галлия**

Специальность 1.4.3. Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2026

Работа выполнена в Лаборатории химии диазосоединений №6 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук

- | | |
|----------------------------------|---|
| Научный
руководитель | – Борисов Денис Дмитриевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник ФГБУН Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук |
| Официальные
оппоненты | – Осянин Виталий Александрович – доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник НИС кафедры «Машины и оборудование нефтегазовых и химических производств» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»

– Михайлов Андрей Андреевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, руководитель группы химии природных соединений ФГБУН Государственный научный центр Институт биоорганической химии им. М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова РАН |
| Ведущая
организация | – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) |

Защита диссертации состоится «9» декабря 2026 г. в 11:00 часов на заседании Диссертационного совета 24.1.092.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу: 119991 Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на официальном сайте института (<http://zioc.ru>). Автореферат размещён на официальном сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации (<https://vak.gisnauka.ru/>)

Автореферат разослан «___» _____ 2026 г.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять учёному секретарю диссертационного совета 24.1.092.01 по адресу: 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.1.092.01
доктор химических наук



Г.А. Газиева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Одним из основных требований современной органической химии является возможность синтеза сложных функционализированных структур из доступных веществ за минимальное число стадий. Одним из удобных субстратов для этих реакций являются донорно-акцепторные циклопропаны (ДАЦ), которые являются хорошо известными строительными блоками, эффективно применяемые в полном синтезе различных биологически активных соединений. В настоящее время большой интерес исследователей вызывает изучение реакционной способности 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов (АЦДК) как наиболее распространенного и доступного класса ДАЦ. Как правило, основным инструментом для конструирования соединений, содержащих пяти-, шести- и семичленных карбо- и гетероциклические структуры, являются активируемые кислотами Льюиса реакции формального циклоприсоединения АЦДК к различным соединениям, содержащим кратные связи. Такие реакции используются, в том числе, для синтеза природных соединений и фармсубстанций.

Реакционной способностью АЦДК можно управлять с помощью выбора кислоты Льюиса в качестве активатора. Так, например, АЦДК могут вступать в реакции формального циклоприсоединения в виде 1,2-цвиттер-ионных комплексов, которые образуются в присутствии GaCl_3 , или 1,3-цвиттер-ионных комплексов при использовании других кислот Льюиса. Оба этих интермедиата, реагируя с широким кругом непредельных соединений – олефинами, диенами, ацетиленами, альдегидами и др. – позволяют получать как продукты циклоприсоединения, так и структурно более сложные соединения за счёт вторичных реакций, протекающих, как правило, с высокой селективностью. Расширение ряда субстратов-перехватчиков, в частности алленов, для цвиттер-ионных комплексов ДАЦ позволит глубже понять закономерности протекания многостадийных процессов и подходить к дизайну субстратов и ожидаемых продуктов более осознанно, тем самым увеличивая эффективность синтеза.

В связи с этим, создание новых синтетических подходов к продуктам, содержащим различные сочленённые циклические фрагменты, а также разработка фундаментальных критериев направленного дизайна целевых структур, проявляющих, в том числе, биологическую активность, является актуальной задачей. Крайне актуальным также является выявление четких структурных критериев, определяющих доминирование того или иного пути реакции.

Степень разработанности темы исследования.

В ранее опубликованных работах в качестве перехватчиков, генерируемых из АЦДК цвиттер-ионных интермедиатов, выступали, как правило, соединения с одной или двумя кратными связями. Взаимодействие триеновых систем с АЦДК представлено значительно меньше. Недавно нашими коллегами была опубликована работа, в которой исследовали реакционную способность цвиттер-ионных комплексов ДАЦ в реакциях с циклогептатриеновыми системами, которая показала перспективность этого направления исследований и значительный потенциал циклогептатриеновых производных в этих реакциях. Среди непредельных субстратов углеводородные аллены в реакции перехвата 1,3- или 1,2-цвиттер-ионных интермедиатов АЦДК оказались наименее изученными. В литературе приведены немногочисленные примеры реакций перехвата 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов АЦДК функционально-замещенными системами, содержащими кумулированные двойные связи. Обобщающих закономерностей, которые проводили бы однозначное соответствие между структурами исходных алленов и АЦДК и структурой продукта, в литературе не представлено. В одной из последних работ нашей лаборатории была обнаружена возможность С–Н функционализации с формированием норборнанового каркаса в ходе взаимодействия ДАЦ с диалкилацетиленами под действием GaCl_3 , в результате чего происходит вовлечение инертной $\gamma\text{-CH}_2$ -группы с неожиданным формированием норборнанового фрагмента. Возможность введения замещенных алленов в

подобные C–H функционализации при взаимодействии с цвиттер-ионными комплексами ДАЦ до настоящего времени не исследована.

В связи с этим, **целью настоящей работы** является разработка новых селективных подходов к созданию структурно различных продуктов на основе присоединения 1,2- или 1,3-цвиттер-ионных галлиевых комплексов АЦДК к ранее неизученным субстратам, содержащим сопряженные и кумулированные двойные связи, а также установление механизмов их образования.

Задачи исследования: 1) разработать метод проведения реакции 1,2-цвиттер-ионных комплексов АЦДК с арилзамещенными алленами; 2) исследовать процесс взаимодействия арилзамещенных алленов с 1,3-цвиттер-ионными комплексами АЦДК; 3) исследовать реакционную способность монозамещенных циклогептатриенов в реакциях с 1,2- и 1,3-цвиттер-ионными комплексами АЦДК; 4) разработать метод взаимодействия 1,2-цвиттер-ионного комплекса АЦДК с *n*-гексилалленом; 5) продемонстрировать возможность модификации полученных продуктов циклоприсоединения.

Объекты исследования: 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилаты, содержащие различные заместители в разных положениях арильных фрагментов, алкил- и арилзамещенные аллены и циклогептатриены, содержащие донорные или акцепторные заместители.

Предмет исследования: реакционная способность 1,2- и 1,3-цвиттер-ионных комплексов АЦДК, генерируемых под действием различных кислот Льюиса, по отношению к алкил- и арилзамещенным алленам и циклогептатриенам.

Научная новизна. Впервые изучено взаимодействие АЦДК с 3-арилбута-1,2-диенами в присутствии различных количеств GaCl_3 , а также других кислот Льюиса. Было обнаружено, что реакция галлиевых 1,2-цвиттер-ионных комплексов ДАЦ с алленами при низкой температуре приводит к образованию ранее неизвестных соединений — продуктов аннелирования по арильному заместителю в аллене, а именно 2-арил-1-(инден-2-ил)этилмалонатам. Повышение температуры реакции до 0°C приводит к образованию

полициклического каркаса путем аннелирования по обоим ароматическим фрагментам. Перехват 1,3-цвиттер-ионов АЦДК, первичных промежуточных продуктов раскрытия циклопропанового цикла, указанным алленом осуществляется при добавлении каталитического количества GaCl_3 непосредственно к смеси аллена и циклопропана. В этом случае реакция протекает по пути формального (3+2)-циклоприсоединения 1,3-цвиттер-ионов АЦДК по терминальной двойной связи аллена с образованием соответствующих *экзо*-метиленциклопентан-1,1-дикарбоксилатов с выходом до 93%. Исследована каскадная циклизация АЦДК с 3-арилбута-1,2-диенами в присутствии 2–2.5 экв. GaCl_3 в условиях генерации 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов. В результате реакции были задействованы обе двойные связи аллена и получены замещенные 3,3а,8,8а-тетрагидроциклопента[а]индены с выходами до 75%. Эта реакция была реализована как в одnoreакторном исполнении, так и в двухстадийном варианте с выделением первичных продуктов циклизации, а именно, соответствующих метилиденциклопентан-1,1-дикарбоксилатов. Далее нами было изучено взаимодействие АЦДК с непределной системой циклогепта-2,4,6-триен-1-карбоксилата под действием GaCl_3 , протекающее с сужением семичленного цикла и формально отвечает (2+4)- или (3+2)-циклоприсоединению 1,2- или 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов, генерируемых из АЦДК, к двойным связям норкарадиеновой структуры. Напротив, донорные заместители в циклогептатриене при взаимодействии с 1,2-цвиттер-ионными интермедиатами АЦДК практически не дают продуктов циклоприсоединения, подвергаясь значительной олигомеризации: при этом метил- или фенилциклогептатриен выступают в качестве источника гидрид-иона, приводя к образованию (2-фенилэтил)малоната, а 7-метоксициклогептатриен в основном возвращает открытую форму 1,2-цвиттер-иона в исходный АЦДК. Впервые показана возможность C–C внедрения для реакции алкилзамещенного аллена с 1,2-цвиттер-ионным комплексом 2-(2,6-дихлорфенил)циклопропан-1,1-дикарбоксилата за счет *инсо*-атаки винильных карбокатионных интермедиатов по бензольному кольцу.

Теоретическая и практическая значимость.

Выявленные фундаментальные закономерности, определяющие селективное образование различных продуктов присоединения непредельных субстратов к цвиттер-ионным комплексам АЦДК, будут полезны при планировании реакций и направленного синтеза полифункциональных замещенных инденов и других сочленённых циклических и каркасных структур.

Разработанные синтетические подходы в одну синтетическую стадию позволяют провести значительное усложнение скелета молекулы, что приводит к получению сложных функционализированных структур, труднодоступных другим способом. Данные о механизме протекающих реакций будут полезны при дальнейшей разработке новых методов C–C внедрения и C–N функционализации.

Методология и методы исследования заключались в анализе литературных данных, планировании и проведении органического синтеза, выделении и очистке веществ, изучении их свойств, использовании экспериментальных методов для изучения механизмов реакций. Строение синтезированных соединений и их чистоту определяли с использованием следующих физико-химических методов: ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , в том числе, с использованием двумерных экспериментов (COSY, HSQC, HMBC, NOESY); газовой хроматографии (ГХ-ПИД, ГХ-МС); масс-спектрометрии высокого разрешения (HRMS), рентгеноструктурного анализа; ИК-спектрометрии с Фурье-преобразованием (FTIR).

Положения, выносимые на защиту:

1. Взаимодействие 1,2-цвиттер-ионных комплексов АЦДК с 1,1-дизамещенными алленами приводит к образованию соединений, содержащих инденовый фрагмент. Полученные соединения способны задействовать двойную связь инденового фрагмента в процессе циклизации по арильному фрагменту от АЦДК в случае, когда исходные АЦДК содержат электронодонорные заместители в арильном фрагменте.

2. При добавлении хлорида галлия непосредственно к готовой смеси АЦДК и аллена процесс протекает по пути формального (3+2)-циклоприсоединения, что позволяет получать замещенные цикlopентаны с широким спектром заместителей как в арильном фрагменте от АЦДК, так и в арильном фрагменте аллена.
3. Каскадная циклизация АЦДК, содержащих электронодонорный заместитель в арильном фрагменте, и 1,1-дизамещенных алленов в присутствии избытка GaCl_3 в условиях без предварительной генерации 1,2-цвиттер-ионного комплекса протекает с образованием замещенных тетрагидроциклопента[*a*]инденов.
4. Взаимодействие АЦДК, содержащих акцепторные заместители в арильном фрагменте, с 1,1-дизамещенными алленами в присутствии избытка GaCl_3 в условиях без предварительной генерации 1,2-цвиттер-ионного комплекса приводит к образованию соединений, содержащих инденовый фрагмент, который образуется в процессе циклизации по арильному фрагменту аллена.
5. Взаимодействие *n*-гексилаллена с 1,2-цвиттер-ионным комплексом АЦДК приводит к преимущественному образованию продуктов присоединения аллена к АЦДК, содержащих винилхлоридный фрагмент. При проведении реакции с заменой противоиона GaCl_4^- на SbF_6^- происходит внутримолекулярная перегруппировка с сужением цикла и образованием нового циклопропанового кольца.
6. Взаимодействие циклогептатриена, содержащего акцепторный заместитель, с АЦДК протекает с сужением семичленного цикла и формально отвечает (2+4)- или (3+2)-циклоприсоединению 1,2- или 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов, генерируемых из АЦДК, к двойным связям норкарадиеновой структуры. Напротив, метил-, фенил- и метоксициклогептатриены в реакции с галлиевым комплексом проявили себя донорами гидрид-иона, при этом метоксициклогептатриен оказался способным регенерировать исходный АЦДК из соответствующего 1,2-цвиттер-ионного галлиевого комплекса.

Личный вклад автора заключался в анализе литературных данных по теме исследования, анализе данных физико-химических исследований, постановке локальных задач, проведении синтетических экспериментов, сборе и анализе экспериментальных данных, подготовке материалов для научных статей, представлении полученных результатов на научных конференциях.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 3 печатных работы, из них 3 статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus).

Апробация работы. Результаты диссертационной работы представлены в виде докладов на конференции ХимБиоSeasons 2026 (Калининград, 2026); XXVIII Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2025); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов–2023» (Москва, 2023).

Объем и структура диссертации. Работа состоит из введения, обзора литературы, посвященного взаимодействию ДАЦ с полинепредельными системами в присутствии кислот Льюиса, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения и списка литературы; изложена на 118 страницах; включает 2 рисунка, 66 схем, 5 таблиц и список литературы из 71 наименования.

Автор выражает глубокую благодарность кандидатам химических наук Д.Д. Борисову и Е.М. Будыниной за неоценимую помощь и поддержку на всем пути выполнения и написания диссертационной работы, проявленное внимание к работе и помощь в проведении экспериментов. Автор также благодарит коллектив лаборатории химии diaзосоединений №6 и, в частности, Ю.В. Томилова и Р.А. Новикова за ценные советы и помощь в обсуждении результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, а также показана её теоретическая и практическая значимость. **Литературный обзор** охватывает

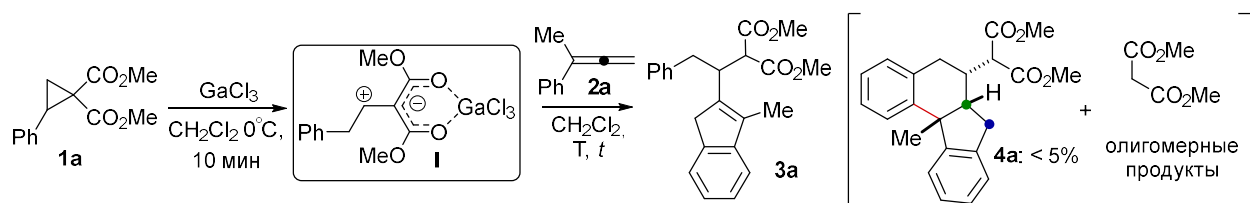
реакции систем, содержащих сопряженные неперекрещиваемые связи с 1,2- и 1,3-цвиттер-ионными интермедиатами ДАЦ. На основе литературного обзора сделан вывод о перспективности расширения ряда субстратов для перехвата цвиттер-ионными комплексами АЦДК. **Обсуждение результатов** включает следующие разделы: 1) Взаимодействие ДАЦ с алленами, содержащими арильный заместитель; 2) взаимодействие ДАЦ с алленами, содержащими только алкильный заместитель; 3) взаимодействие ДАЦ с монозамещенными циклогептатриенами

1. Реакционная способность АЦДК в реакциях с алленами, содержащими арильный заместитель

1.1. 1,2-Цвиттерионные комплексы

На первом этапе была исследована реакция АЦДК **1a** с 3-фенилбута-1,2-диеном **2a** с использованием для активации процесса безводного трихлорида галлия в различных количествах. Использование GaCl_3 в количестве чуть выше эквимолярного за 10–30 мин приводит практически к полному превращению исходных АЦДК в галлиевые 1,2-цвиттер-ионные комплексы **I**. Взаимодействие 2-фенилциклопропан-1,1-дикарбоксилата **1a** с алленом **2a** изучали в условиях предварительного генерирования галлиевого комплекса **I** при разной температуре и времени протекания реакции (Схема 1). Было выяснено, что для достижения полного превращения АЦДК **1a** было достаточно проводить реакцию при $-60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов.

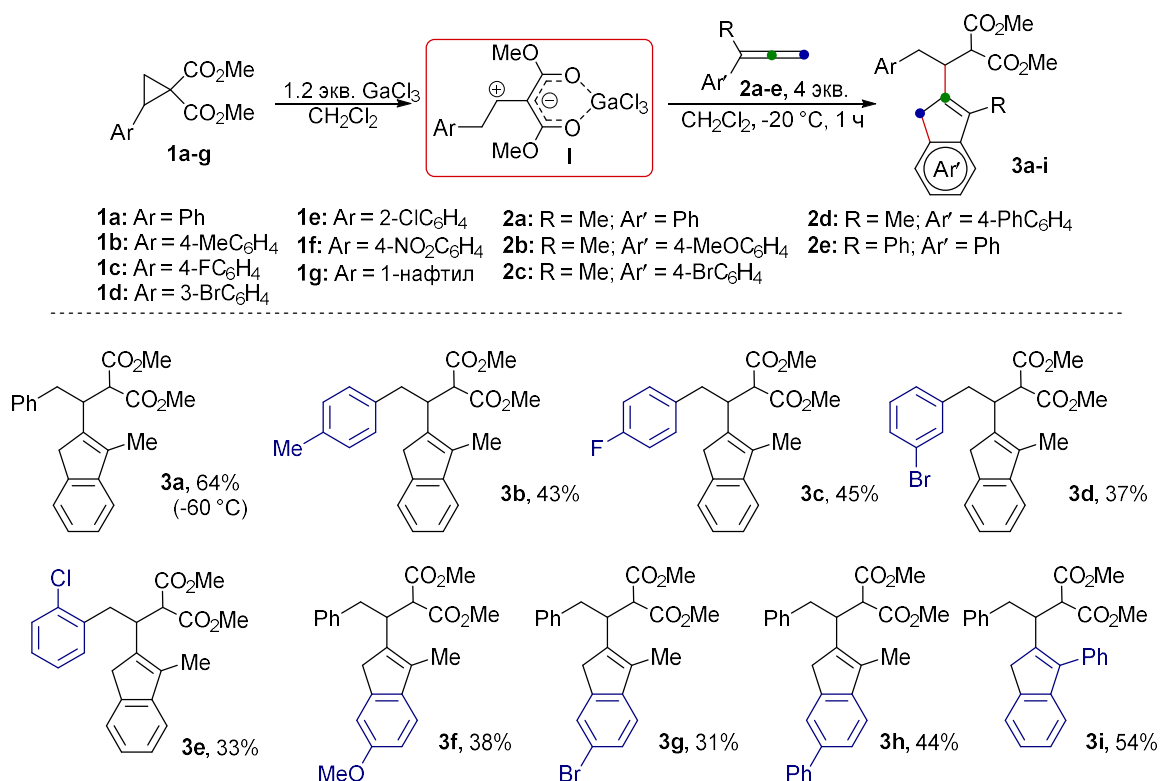
Схема 1



С целью изучения электронных и стерических эффектов заместителей в ароматическом фрагменте АЦДК на ход реакции в данный процесс были введены различные замещенные циклопропаны **1b–g** и аллены **2a–g** (Схема 2).

Присутствие заместителей в ароматическом фрагменте циклопропанов требовало повышения температуры проведения реакции для достижения полной конверсии исходного циклопропана. В результате была получена серия замещенных инденов **3**.

Схема 2



АЦДК **1g** также реагировал с алленом **2a**, однако в этом случае в реакционной смеси основным продуктом было соединение **4g** (Схема 3). Полученный бицикло[4.3.0]нонан **4g** был выделен с выходом 35% в виде единственного диастереомера с *цис*-расположением малонильного и инданового фрагментов. Структура и стереохимия **4g** была подтверждена данными РСА (Рис. 1).

Полученные индены **3** вводили в реакцию с 1 эквивалентом трихлорида галлия (Схема 3). Реакция оказалась возможна для инденов **3a,b**, содержащих катионстабилизирующие фенильный или *n*-толильный заместители от исходных циклопропанов **1a,b**. Процесс протекал с высокой диастереоселективностью с образованием тетрациклов **4a,b** с выходами 12% и 50%, соответственно.

Схема 3

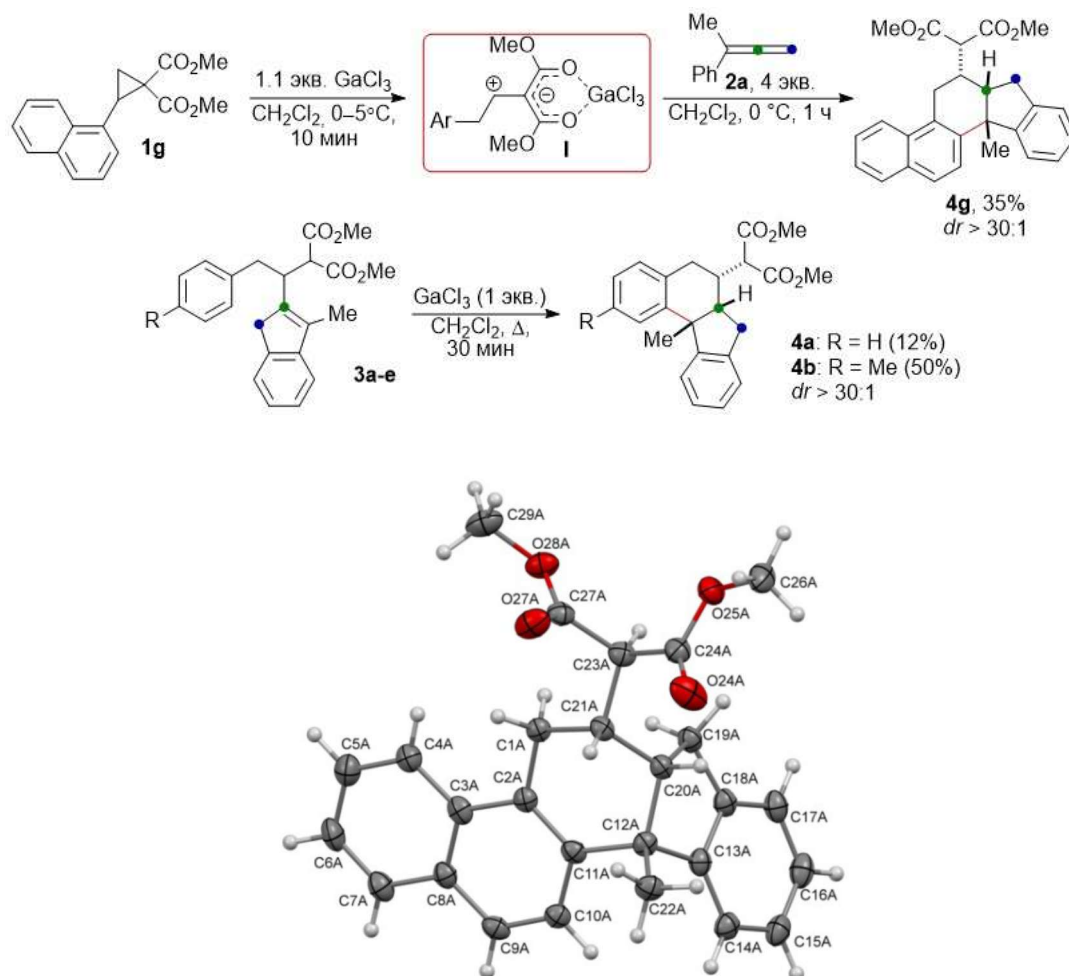


Рисунок 1. Структура **4g** по данным РСА в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50%-ной вероятностью.

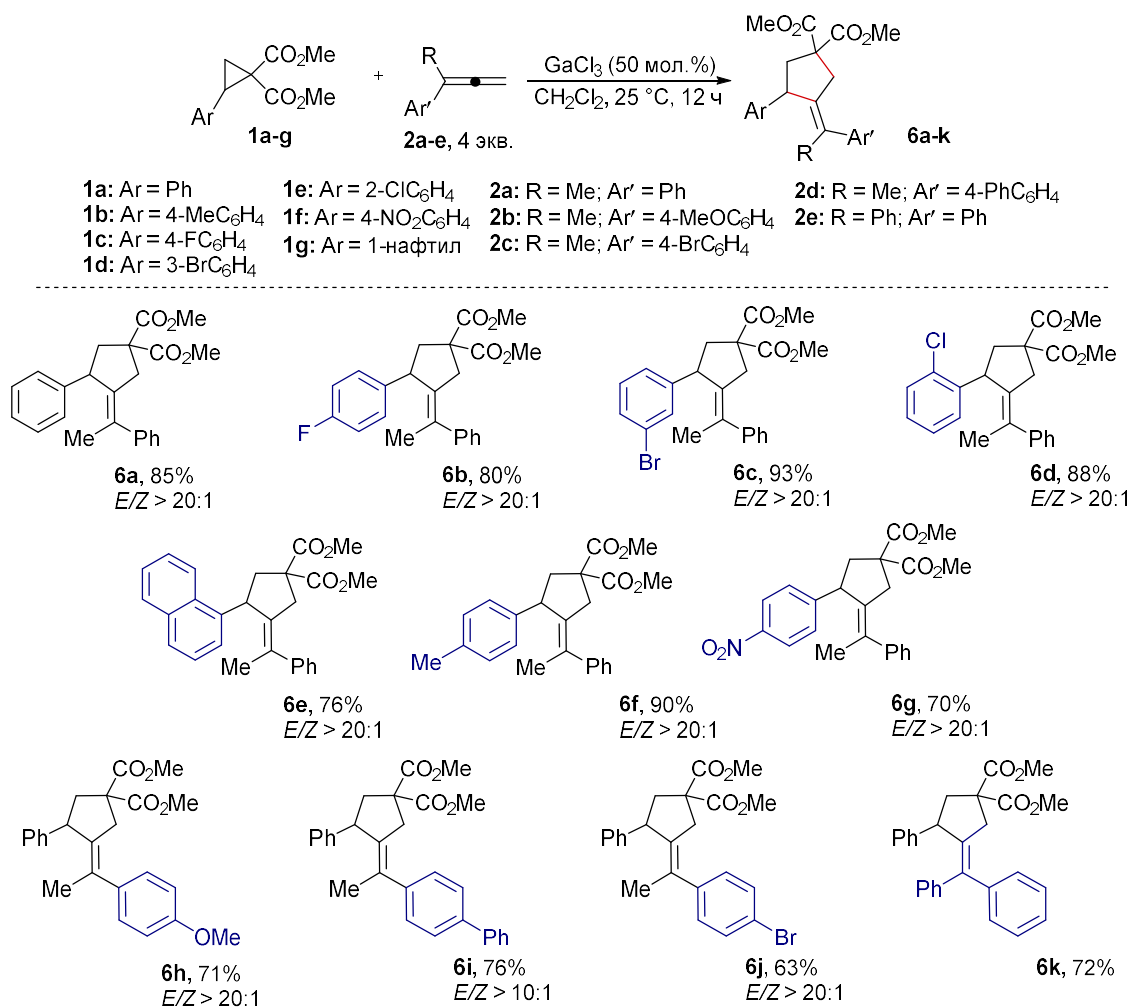
1.2 1,3-Цвиттерионные комплексы

В рамках работы также было исследовано взаимодействие между АЦДК **1a** и 1-метил-1-фенилалленом **2a** в присутствии различных кислот Льюиса, которые позволяют получать селективно 1,3-цвиттер-ионный комплекс.

Использование GaCl_3 в пределах 1 эквивалента оказалось эффективнее, чем использование других кислот Льюиса. В оптимизированных условиях были изучены реакции между АЦДК **1a–g** и алленами **2a–e** (Схема 4). Было установлено, что АЦДК **1**, содержащие как донорные, так и акцепторные заместители в ароматическом кольце, эффективно реагируют с алленами **2a–e** с

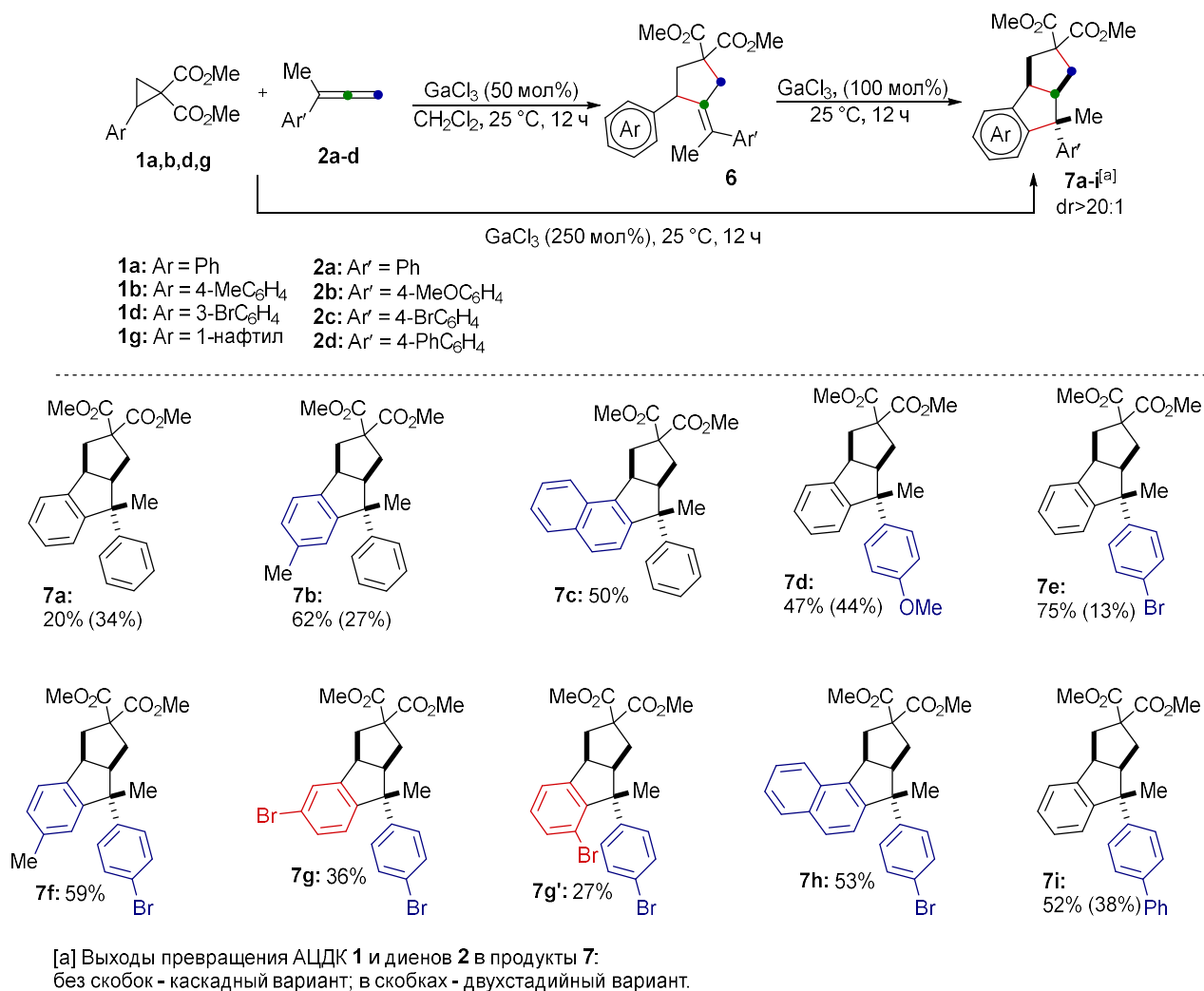
образованием продуктов **6** с хорошими выходами (63–93%) и высокой стереоселективностью (*E/Z* 10:1→20:1).

Схема 4



В ходе проведения экспериментов по оптимизации условий реакции АЦДК **1a** с алленом **2a** было обнаружено, что образующийся продукт **6a** в присутствии избытка GaCl₃ способен претерпевать дальнейшее превращение в трициклическое соединение **7a** за счёт внутримолекулярного электрофильного ароматического замещения с участием арильного фрагмента от исходного циклопропана **1a** (Схема 5).

Схема 5

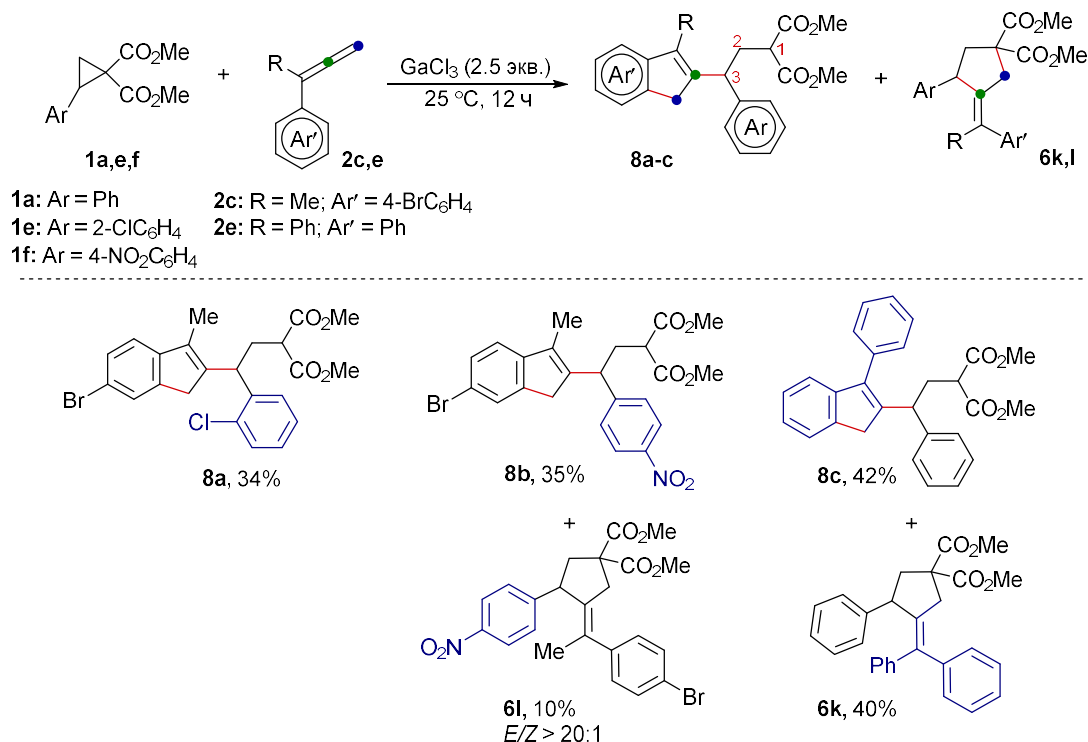


Были подобраны оптимизированные условия, в которых были изучены серии АЦДК **1** и алленов **2**, содержащих различные заместители в арильных фрагментах, для выявления влияния электронных и стерических факторов на эффективность синтеза продуктов **7** (Схема 5). Соединения **7** образуются с высокой диастереоселективностью в виде единственного изомера с *цис*-расположением метильного и цикlopентанового фрагментов.

Было проведено сравнение эффективности синтеза соединений **7a, b, d, e, i** в однореакторном исполнении и с помощью двухстадийной последовательности (Схема 5). Суммарные выходы **7** в двухстадийном синтезе близки или ниже, чем при проведении реакции в однореакторном варианте. Проведённые эксперименты показали, что заключительная стадия каскадного процесса образования продуктов **7** – внутримолекулярное электрофильное ароматическое

замещение – успешно протекает в случае наличия в исходных АЦДК **1** электронодонорных арильных заместителей. В то же время присутствие акцепторных заместителей в арильных фрагментах АЦДК **1** изменяет путь реакции (Схема 6). В этом случае, в реакции АЦДК с алленом в присутствии 2.5 экв. GaCl_3 аллильный катион, который формируется при взаимодействии карбокатионного центра 1,3-цвиттер-иона с центральным углеродным атомом аллена, взаимодействует и с малонильным фрагментом, и с ароматическим заместителем аллена. В результате реакции образуются соединения **8**, содержащие инденовый фрагмент.

Схема 6

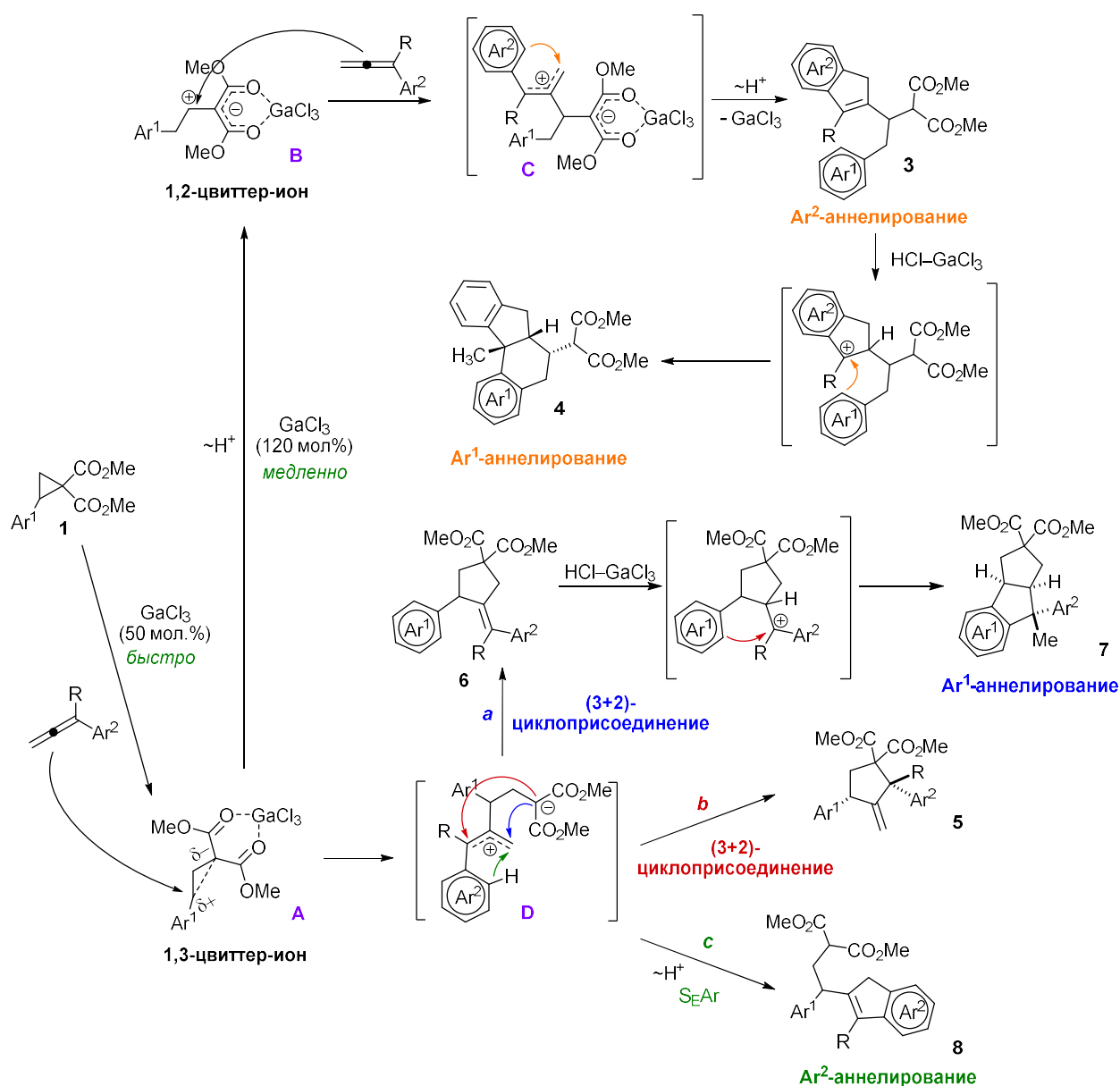


1.3 Обобщенный механизм реакций АЦДК с алленами, содержащими арильный заместитель

Механизмы образования продуктов **3–8** можно представить в следующем обобщенном виде (Схема 7). При добавлении безводного GaCl_3 к раствору АЦДК **1** в дихлорметане сначала генерируется 1,3-цвиттерионный галлиевый комплекс **A**, который со временем перегруппировывается в 1,2-цвиттер-ионный комплекс

В. При добавлении аллена **2** происходит взаимодействие карбокатионного центра комплекса **В** с центральным атомом углерода алленовой системы с образованием интермедиата **С**, содержащего фрагмент аллильного карбокатиона. Последующее внутримолекулярное электрофильное ароматическое замещение приводит к полизамещенному индену **3**. При температуре выше 0 °С в присутствии GaCl₃ происходит второе внутримолекулярное электрофильное ароматическое замещение. В результате образуется тетрациклическое соединение **4** с высокой диастереоселективностью.

Схема 7



При добавлении GaCl_3 к смеси АЦДК **1** и аллена **2** для образования 1,2-цвиттер-ионного комплекса **B** не хватает времени, поэтому атака карбокатионного центра 1,3-цвиттер-ионного комплекса **I** происходит по центральному атому алленовой системы с образованием интермедиата **D**. Дальнейшее поведение комплекса **D** различается в зависимости от типа заместителей в арильных фрагментах и условий проведения реакции.

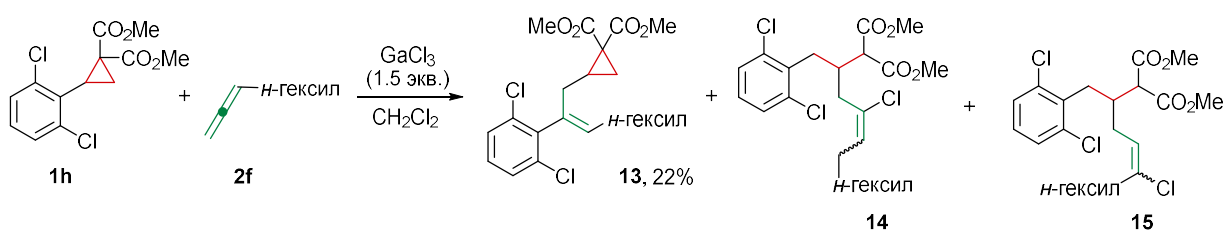
Последующая циклизация может происходить как по незамещенной (путь *a*), так и по замещенной (путь *b*) двойной связи фрагмента аллильного катиона в интермедиате **D**. Впоследствии, если в реакционной смеси имеется избыток GaCl_3 , в метилениклопентане **6** может происходить внутримолекулярная циклизация по Фриделю–Крафтсу с образованием соединения **7**.

При протекании пути *c* реакция Фриделя–Крафтса идёт непосредственно в интермедиате **D** по ароматическому фрагменту Ar^2 с образованием замещенного индена **8**. Направление этих путей определяется электронными и стерическими эффектами заместителей в ароматических фрагментах АЦДК и алленов. В целом, необходимо отметить, что возможность протекания обнаруженных процессов обусловлена формированием высоко реакционноспособного фрагмента аллильного карбокатиона в интермедиатах **C** и **D**.

2. Реакционная способность АЦДК в реакциях с алленами, содержащими алкильный заместитель

Далее в рамках диссертационной работы было изучено взаимодействие комплексов АЦДК с алленами, содержащими только алкильные заместители. В качестве модельной была выбрана реакции 1,2-цвиттер-ионного комплекса АЦДК **1h** с *n*-гексилалленом **2f** (Схема 8).

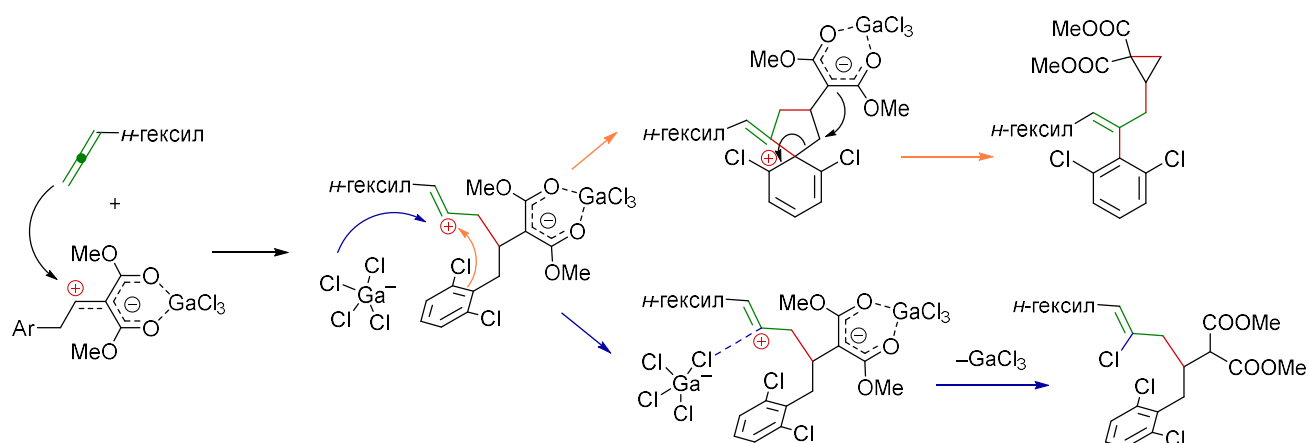
Схема 8.



Суммарный выход **14** и **15** 39%

Было обнаружено, что в качестве основных продуктов реакции выступают смесь изомерных винилхлоридов **14**, **15**, а также циклопропан **13**, который является результатом внедрения аллена по связи C-C между циклопропаном и арильным заместителем. Умеренный выход целевого продукта **13** был обусловлен протеканием параллельного процесса образования замещенных винилхлоридов **14** и **15**, которые формируются в результате атаки нуклеофильного аниона GaCl_4^- на винилкарбокатионный интермедиат (Схема 9).

Схема 9



Структура галлиевого комплекса **Ia** была ранее изучена с помощью различных ЯМР экспериментов сотрудниками нашей лаборатории. Комплекс **Ia** можно представить в виде ионного комплекса, у которого один атом галлия координирует сразу три фрагмента метилиденмалоната, заместившие в исходном GaCl_3 три аниона хлора, которые затем формируют анион GaCl_4^- (Рис. 2)

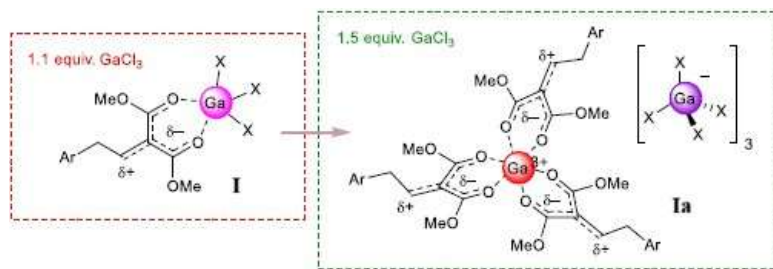
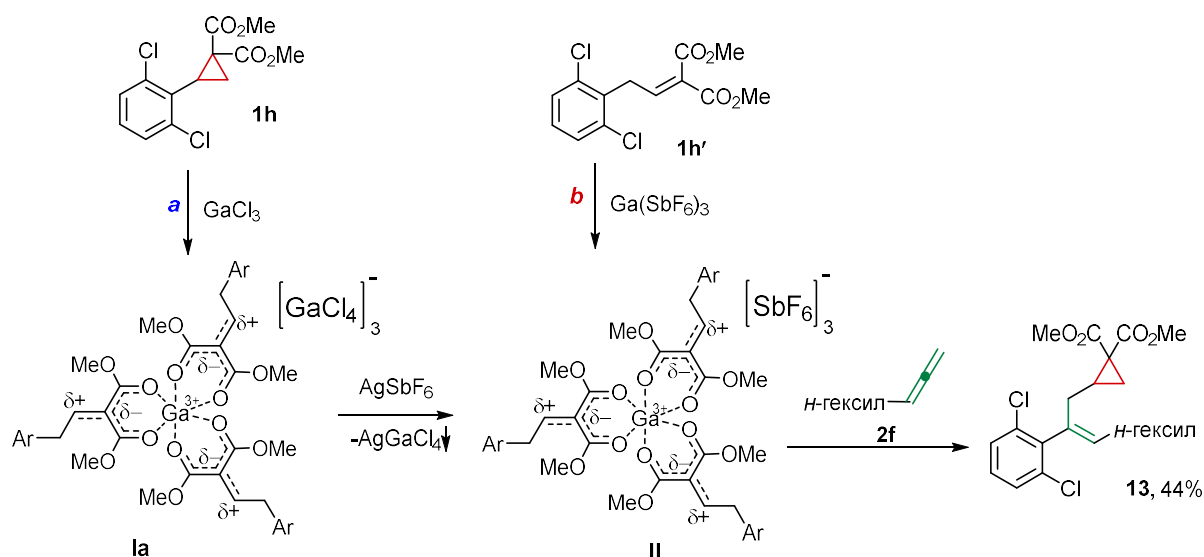


Рисунок. 2. Структура комплексов **I** и **Ia**.

Для подавления реакции образования винилхлоридов **14** и **15** был предложен вариант с заменой противоиона GaCl_4^- на ненуклеофильный анион

SbF_6^- (Схема 10). Процесс осуществляли либо с помощью добавления к заранее сгенерированному комплексу **1a** гексафторантимоната серебра (путь *a*), либо генерация комплекса **II** происходила непосредственно из метилиденмалоната **1h'** и полученного *in situ* комплекса $\text{Ga}(\text{SbF}_6)_3$ (путь *b*). В результате проведения реакции через генерацию комплекса **II** удалось полностью подавить процесс образования побочных винилхлоридов **14** и **15** и повысить выход целевого продукта **13** до 44%.

Схема 10

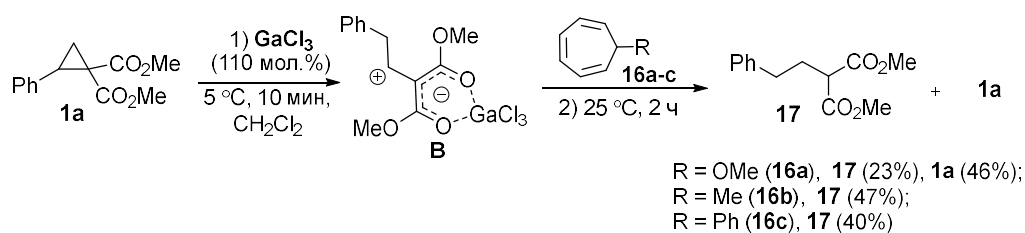


3. Реакционная способность АЦДК в реакциях с замещенными циклогептатриенами

В рамках диссертационной работы были также исследованы превращения АДЦК под действием замещенных циклогептатриенов в присутствии хлорида галлия. Недавно в рамках работ нашей группы удалось использовать три-, тетра- и пентаметилзамещенные циклогептатриены в качестве перехватчиков 1,2- и 1,3-цвиттер-ионных комплексов АЦДК. Для более глубокого понимания синтетических возможностей замещенных циклогептатриенов в реакциях перехвата цвиттер-ионных комплексов АЦДК **1** в настоящей работе были использованы моно-замещенные циклогептатриены **16**, содержащие донорные либо акцепторные заместители.

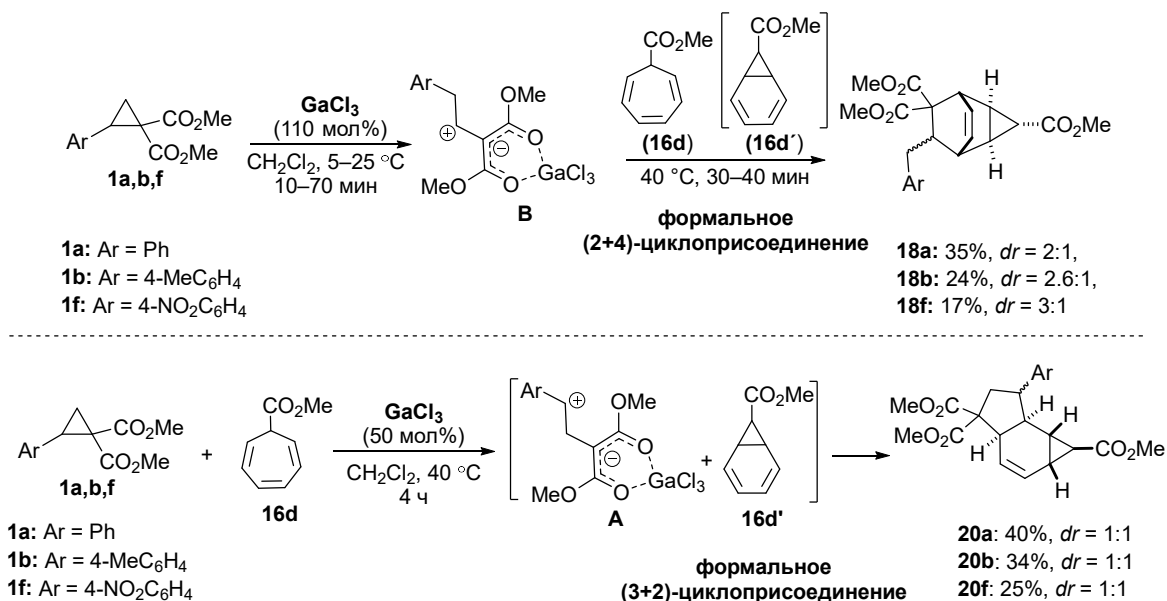
Было показано, что взаимодействие АЦДК **1** с циклогептатриенами **16**, содержащими в своей структуре катионстабилизирующие заместители или акцепторную сложноэфирную группу, под действием трихлорида галлия протекает по-разному. Взаимодействие галлиевого комплекса **B** АЦДК **1a** с метил-, фенил- и метоксициклогептатриенами **16a–c** сопровождалось образованием продуктов ионного гидрирования **17**. При этом метоксипроизводное **16a** оказалось способным регенерировать исходный АЦДК **1a**, что является довольно необычным результатом. Такое поведение циклогептатриенов **16a–c**, содержащих катионстабилизирующие группы, обусловлено, по-видимому, возможностью образования катионов тропилия путем переноса гидрид-иона на галлиевый комплекс.

Схема 11



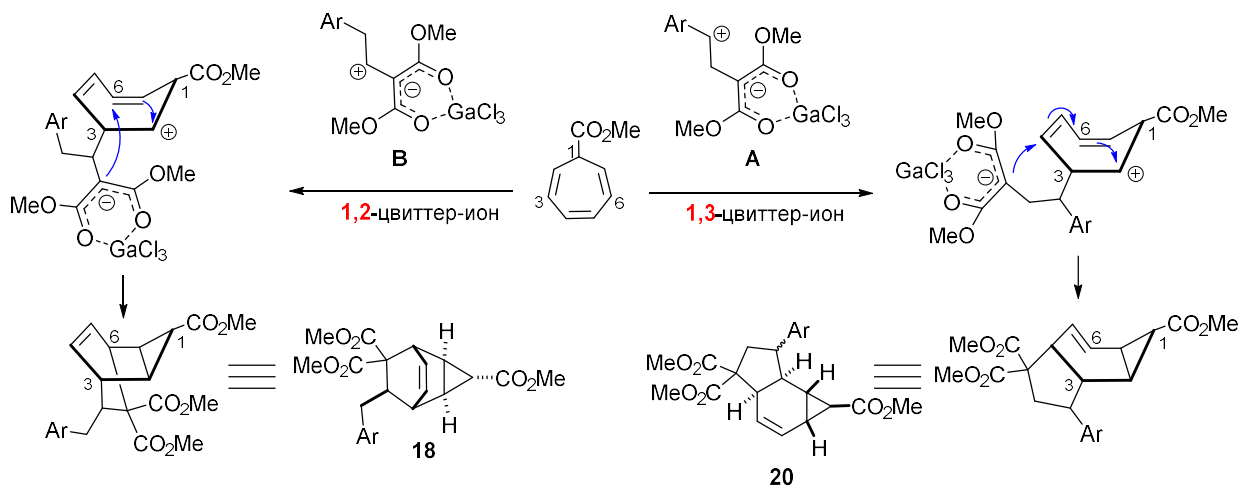
В случае циклогептатриенкарбоксилата **16d** оказывается возможным осуществить межмолекулярное взаимодействие с 1,2- или 1,3-цвиттер-ионными интермедиатами, генерируемыми из АЦДК **1** под действием GaCl_3 , и синтезировать трициклические структуры **18** и **20**. Интересной особенностью этих реакции было то, что соединения **18** и **19** оказались результатом перехвата соответствующих 1,2- и 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов не самим циклогептатриеном **16d**, а его изомером – норкарадиеном **16d'**, который предположительно мог образовываться в реакционной смеси в присутствии хлорида галлия (Схема 10).

Схема 10



Также возможна реализация и другого варианта, при котором интермедиаты **A** и **B** атакуют атом C3 циклогептатриена **16d**, а далее происходит перегруппировка с сужением цикла и формированием циклопропанового фрагмента (Схема 12). Оба варианта представляются нам одинаково вероятными.

Схема 12



Основные результаты и выводы

1. Разработаны новые хемоселективные синтетические подходы к полифункционализированным региоизомерным инденам – 2-арил-1- и 2-арил-2-(инден-2-ил)этилмалонатам, – которые образуются в реакциях арилзамещенных алленов с 1,2- и 1,3-цвиттер-ионными галлиевыми комплексами АЦДК в результате аннелирования пятичленного цикла к арильному заместителю аллена. Показано, что управление хемоселективностью процесса происходит за счет варьирования порядка смешения реагентов и количеств активирующей кислоты Льюиса – хлорида галлия. Обнаружено, что наличие электронодонорных заместителей в арильном фрагменте 1,2-цвиттер-ионных галлиевых комплексов АЦДК способствует более глубокому протеканию реакции с образованием тетрагидронафталиновых производных.

2. Разработан эффективный способ синтеза замещенных циклопентановых производных с помощью реакции формального (3+2)-циклоприсоединения ДАЦ к арилзамещенным алленам. Показано, что процесс можно также использовать в постадийном или одnoreакторном синтезе тетрагидроциклопента[*a*]инденов.

3. Установлено, что в реакции *n*-гексиалллена с 1,2-цвиттер-ионным комплексом происходит образование необычного продукта, который является результатом внедрения аллена по связи С–С исходного АЦДК. Данный процесс является началом исследования уникального класса реакций С–С-внедрения на примере взаимодействия 1,2-цвиттер-ионных комплексов ДАЦ с алкилалленами.

4. Выявлена зависимость направления взаимодействия АЦДК с циклогептатриенами, содержащем в своей структуре один донорный заместитель или акцепторную сложноэфирную группу, под действием трихлорида галлия протекает по-разному. Циклогептатриенкарбоксилат, содержащий акцепторную сложноэфирную группу, взаимодействовал с 1,2- или 1,3-цвиттер-ионными галлиевыми комплексами АЦДК с образованием трициклических структур. Напротив, метил-, фенил- и метоксициклогептатриены в реакциях с 1,2-цвиттер-ионным галлиевым комплексом проявили себя донорами гидрид-иона, давая продукты гидрогенолиза АЦДК

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. Борисов Д.Д. Пути превращения 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов с монозамещенными циклогептатриенами под действием GaCl_3 / Борисов Д.Д., Ершова А.А., Платонов Д.Н., Новиков Р.А., Томилов Ю.В. // *Известия АН Серия химическая*, –2024, –Т. 73, №. 5, –С. 1229—1236.
2. Ershova A. A. 1,3- and 1,2-Zwitterionic Complexes of Donor-Acceptor Cyclopropanes in Reactions with Arylallenes. / A. A. Ershova, E. A. Ulchenko, D. D. Borisov, R. A. Novikov and Y. V. Tomilov. // *Chemistry – A European Journal*. –2025, –Vol. 31, No. 51, –С. e01226.
3. Ershova A. A. GaCl_3 -catalyzed Cascade Cyclization of 2-Arylcyclopropane-1,1-dicarboxylates as 1,3-Zwitterions with 3-Arylbuta-1,2-dienes. / A. A. Ershova, E. A. Ulchenko, D. D. Borisov, E. M. Budynina, R. A. Novikov and Y. V. Tomilov. // *Synthesis*. –2025. –Vol. 57, No. 24, –С. 3685–3691.
4. Ульченко Е.А. 1,2- и 1,3-цвиттерионные комплексы донорно-акцепторных циклопропанов в реакциях с 1-арил-1-метилалленами. / Ульченко Е.А., Ершова А.А., Борисов Д.Д. // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2025», секция «Химия», Москва, –2025, –С. 132
5. Ершова А.А. Реакции 1,3- и 1,2-цвиттер-ионных комплексов ДАЦ с 3-фенилбута-1,2-диеном. / Ершова А.А., Борисов Д.Д., Новиков Р.А. // XXVIII ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ-ХИМИКОВ (С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ), Нижний Новгород, –2025, –С. 70
6. Ершова А.А. Реакции 1,3- и 1,2-цвиттер-ионных комплексов ДАЦ с арилалленами. / Ершова А.А., Борисов Д.Д., Новиков Р.А., Томилов Ю.В. // *ХимБиоSeasons*, Калининград, –2026