

Органическая химия

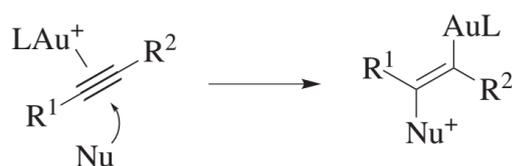
Золото-катализируемые реакции алкинов

Гугин Н.Ю.¹, Линник С.А.², Ярошенко С.В.³¹ Кафедра общей и неорганической химии² Кафедра органической химии³ Кафедра аналитической химии

В последнее время большое число публикаций посвящено использованию различных соединений золота в качестве катализаторов, и число таких исследований постоянно увеличивается. Многие механизмы катализируемых золотом реакций еще не изучены, однако известно, что мягкая Льюисовская кислотность соединений золота делает их эффективными катализаторами реакций с участием соединений, содержащих кратные углерод-углеродные связи [1].

Формирование углеродного скелета молекулы – важная задача органического синтеза. Реакции с применением катализаторов на основе золота часто используют для решения этой задачи. В данном докладе будут рассмотрены золото-катализируемые реакции циклизации алкинов с образованием С-С связей. Комплексы золота (I) – селективные кислоты Льюиса, которые имеют высокое сродство к π -связям алкинов. Активация алкинов происходит через образование промежуточного π -комплекса (η^2 -алкин)-золото(I), который легко подвергается нуклеофильной атаке [1]. В результате образуется *транс*-алкенильный комплекс золота (Схема 1) – интермедиат в реакциях циклизации алкинов [2]. Высокой активностью и селективностью в таких реакциях также обладают соединения золота (III) [3].

В данной работе особенности катализа соединениями Au(I) и Au(III) будут рассмотрены на следующих типах реакций циклизации алкинов: циклоизомеризация енинов, внутримолекулярные реакции гидроарилрования тройной связи и тандемные реакции. Катализаторы на основе золота в представленных реакциях позволяют синтезировать сложные структуры в мягких условиях из легкодоступных исходных соединений. Ключевое внимание в докладе будет уделено механизмам реакций циклизации алкинов, привлечению расчетных квантовохимических методов для их исследования, а также различным условиям протекания данных реакций.

Схема 1. Нуклеофильная атака активированного золотом(I) алкина $[AuL]^+$ [2].

1. S. Alyabyev, I. Beletskaya, Russ. Chem. Rev., 87 (2018) 984; IF 3.991
2. C. Obradors, A. Echavarren, Acc. Chem. Res., 47 (2014) 902; IF 20.955
3. A. Suarez, S. Suarez-Pantiga, O. Nieto-Faza, R. Sanz, Org. Lett., 19 (2017) 5074; IF 6.492