

Санкт-Петербургский государственный университет

КУЗЬМИН Артем Алексеевич

Выпускная квалификационная работа

Синтез ацетиленовых гидроксикетонов пропаргильного типа и их реакции в сильных кислотах

Уровень образования: *бакалавриат*

Направление: *04.03.01 «Химия»*

Основная образовательная программа: *СВ.5014.2017 «Химия»*

Профиль: *«Органический»*

Научный руководитель: д.х.н.,
профессор кафедры
органической химии СПбГУ
Васильев Александр Викторович

Рецензент: д.х.н., профессор
кафедры физической
органической химии Института
химии СПбГУ Бокач Надежда
Арсеньевна

Санкт-Петербург
2021

Оглавление

Введение	4
1. Литературный обзор.....	6
1.1 Реакции проп-2-ин-1-онов в сильных кислотах.....	6
1.1.1 Внутримолекулярные реакции.....	6
1.1.2. Межмолекулярные реакции	8
1.1.3 Кислотно-катализируемые радикальные реакции	16
1.2 Реакции проп-2-ин-1-олов в сильных кислотах.....	17
1.2.1 Реакции с π-нуклеофилами	17
1.2.2 Реакции перегруппировки.....	26
1.2.3 Реакции элиминирования	28
1.3 Заключение.....	29
2. Обсуждение результатов	30
2.1 Синтез исходных 1-фенил-4-гидроксипропан-2-олов.....	30
2.2 Реакции дегидратации ацетиленовых гидроксикетонов пропаргильного типа ..	33
2.3 Реакции дегидратации-гидратации ацетиленовых гидроксикетонов пропаргильного типа – перегруппировка Рупе.....	40
2.4 Реакции образования оксиранов из ацетиленовых гидроксикетонов пропаргильного типа.....	43
2.5 Квантовохимические расчеты методом DFT интермедиатов реакции	51
3. Экспериментальная часть.....	54
3.1 Приборы, применявшиеся в исследованиях.....	54
3.2 Общая методика синтеза исходных 1-фенил-4-гидроксипропан-2-олов	54
3.3 Общая методика превращений 1-фенил-4-гидроксипропан-2-олов 1 в TfOH. Синтез соединений 2, 6 ..	55
3.4 Общая методика превращений 1-фенил-4-гидроксипропан-2-олов 1 в серной кислоте. Синтез соединений 2, 3, 6	55
3.5 Общая методика превращений 1-фенил-4-гидроксипропан-2-олов 1 под действием цеолитов. Синтез соединений 2, 3, 6	55
3.6 Общая методика превращений 1-фенил-4-гидроксипропан-2-олов 1 в AlCl ₃ и AlBr ₃	56
3.7 Общая методика превращений 1-фенил-4-гидроксипропан-2-олов 1 в гексафторизопропанол.....	56

3.8 Физико-химические характеристики соединений.....	56
Выводы и результаты работы	60
Список литературы.....	61

Введение

Генерирование электрофильных частиц является движущей силой многих химических процессов. Таким примером является образование карбокатионов, которые в большинстве случаев обладают высокой реакционной способностью [1]. Однако электрофильность соединений или промежуточных частиц существенно зависит от их строения, в ряде случаев электрофильные центры молекул не способны реагировать даже со слабыми нуклеофилами. Электрофильность соединения можно увеличить за счёт протонирования его функциональных групп, а также за счёт образования комплексов с кислотами Льюиса [2]. Стабильность карбокатионов можно увеличить в суперкислотной низконуклеофильной среде. Суперкислоты – это кислоты Бренстеда сильнее, чем стопроцентная серная кислота и кислоты Льюиса, которые сильнее, чем безводный хлорид алюминия. Суперкислоты могут реагировать со слабоосновными центрами молекул, такими как кислород карбонильной группы, π -электронами ненасыщенных групп (алкены, алкины, арены) и даже с σ -электронами простых связей алканов [3]. В последнее время химия многозарядных электрофилов стремительно развивается. Так, в работах Дж. Олы впервые прозвучал термин «суперэлектрофильная активация» [4], в результате которой из соединений с несколькими функциональными группами можно генерировать многозарядные электрофилы. Реакционная способность суперэлектрофильных частиц намного выше, чем монокатионных родственных соединений. Например, была изучена активность частиц $\text{Me}(\text{R})\text{C}^+-\text{OH}$ и $\text{Me}(\text{R})\text{C}^{+2}-\text{OH}_2$. В первом случае катион не может отщепить гидрид-ион от изобутана, а во втором случае дикатион способен это сделать, приводя к образованию *трет*-бутильного катиона [4]. Благодаря необычной реакционной способности суперэлектрофилов они активно используются в синтетических целях.

На сегодняшний день изучена электрофильная активация проп-2-ин-1-онов $[-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(=\text{O})-]$ (сопряженных ацетиленовых кетонов) и проп-2-ин-1-олов (пропаргиловых спиртов) $[-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})<]$, в которых имеется две функциональные группы, способные к активации. В первом соединении это карбонильная группа и ацетиленовая связь, а во втором – гидроксигруппа и тройная связь. В первом случае реакции ацетиленовых кетонов в сильных кислотах могут идти через образование

дикатионов и монокатионов [5]. Пропаргильные спирты в суперкислотах склонны к образованию монокатионов, стабилизированных тройной связью [6].

В настоящей работе 1-арил-4-гидроксипропаргильные спирты (ацетиленовые гидроксикетоны пропаргильного типа) $[\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})\text{R}]$ представляют собой вещества, ацетиленовая связь которых сопряжена с электронакцепторной карбонильной группой, а также с другой стороны тройной связи $\text{C}\equiv\text{C}$ имеется пропаргильная гидроксильная группа. Таким образом, исходные вещества представляют собой объединение двух уже изученных в условиях суперэлектрофильной активации структур. Такие соединения, имеющие три разных реакционноспособных группы, характеризуются высоким синтетическим потенциалом. Электрофильная активация данных соединений под действием кислот Бренстеда и Льюиса является эффективным методом для генерирования реакционноспособных катионных частиц, которые могут вступать в дальнейшие синтетически значимые превращения.

Таким образом, целью данной работы была разработка методов синтеза органических соединений на основе электрофильных превращений 1-арил-4-гидроксипропаргильных спиртов под действием кислотных реагентов.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- 1) синтезировать исходные 1-арил-4-гидроксипропаргильные спирты (ацетиленовые гидроксикетоны пропаргильного типа) по реакции Соногаширы пропаргильных спиртов с ароилхлоридами;
- 2) исследовать превращения ацетиленовых гидроксикетонов пропаргильного типа и их реакции с аренами под действием различных кислот Бренстеда, Льюиса и кислотных цеолитов;
- 3) с помощью квантово-химических расчётов методом теории функционала плотности (DFT) исследовать реакционную способность и электронные свойства катионных интермедиатов, генерируемых из 1-арил-4-гидроксипропаргильных спиртов в кислотах;
- 4) предложить обоснованные механизмы электрофильных превращений 1-арил-4-гидроксипропаргильных спиртов в конечные продукты реакций.

1. Литературный обзор

1.1 Реакции проп-2-ин-1-онов в сильных кислотах

Проп-2-ин-1-оны **1** в присутствии кислотных реагентов подвергаются электрофильной активации, а именно происходит протонирование кислорода карбонильной группы и атома C² ацетиленовой системы. В результате образуется дикатион **A** с двумя активными центрами, C¹ и C³, на которых локализован положительный заряд (схема 1). Таким образом, реакции с такими амбидентными электрофилами **A** могут идти по нескольким путям в зависимости от того, где локализован положительный заряд.

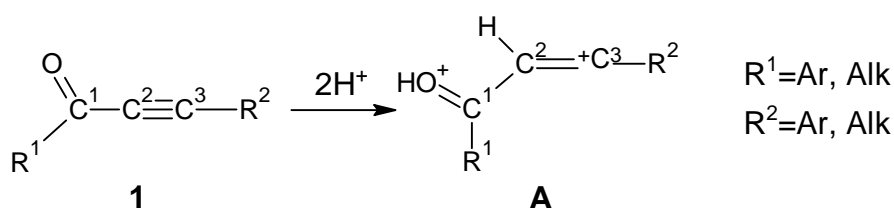


Схема 1

1.1.1 Внутримолекулярные реакции

Ацетиленовые кетоны при активации кислотными реагентами способны взаимодействовать со своими нуклеофильными частями, образуя циклические структуры.

1,3-Диарилпропиноны **2** реагируют с суперкислотами Бренстеда с образованием катионных частиц **B** и **C**. В свою очередь катион **B** при дальнейшем протонировании образует дикатион **D**, который находится в равновесии с монокатионами **B** и **C** (схема 2) [7]. Данный дикатион вступает во внутримолекулярную реакцию ароматического электрофильного замещения с образованием дикатиона **F**, который при гидролизе образует инденон **3**. Другой возможный путь образования инденона **3** – через превращение катионной частицы **C** в продукт внутримолекулярной реакции S_EAr **E**, который так же, как дикатион **D** образует двухзарядный катион **F**.

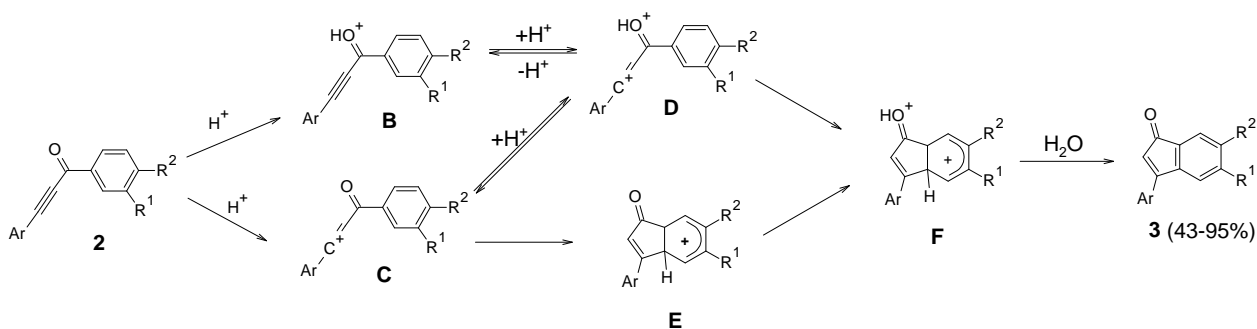


Схема 2

Присутствие донорных групп в арилалкинильной части молекулы **2** приводит к увеличению электронной плотности иноновой системы, что приводит к её высокой реакционной способности. Незамещенные соединения по арилалкинильной части или содержащие электроакцепторные заместители не реагируют даже в присутствии такой суперкислоты, как фторсульфоная FSO₃H.

В качестве внутреннего нуклеофила могут выступать различные гетероатомные функциональные группы. Так, были изучены реакции ионов **4**, в структуре которых имелись метокси- и гидроксигруппы, в трифторметансульфоной кислоте CF₃SO₃H (TfOH). В результате были синтезированы замещенные флавоны **5** (схема 3) [8].

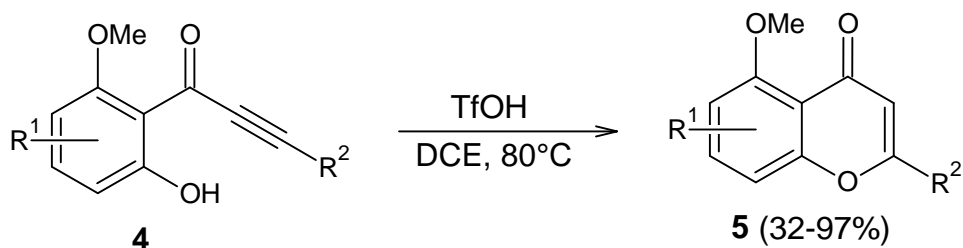


Схема 3

Механизм образования флавонов можно рассмотреть на примере образования соединения **9** из ацетиленового кетона **6** (схема 4). Сначала ацетиленовый кетон **6** превращается в TfOH в винилтрифлат **7**, далее циклизующийся в кислотных условиях в структуру **8**. Затем происходит элиминирование трифлатной группы с образованием флавона **9** [9].

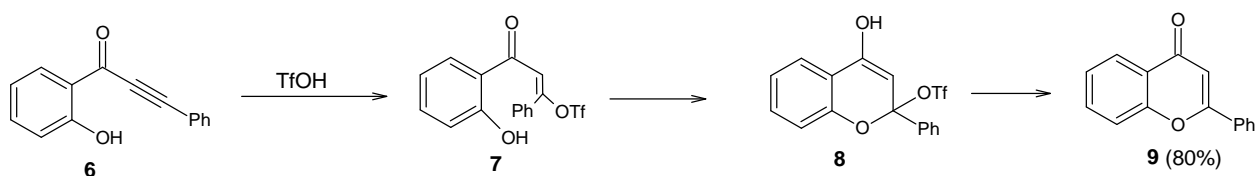


Схема 4

Реакция циклизации ароматических ацетиленовых соединений, в которых тройная связь сопряжена с карбонильной группой, возможна не только для кетонов, но и для других карбонильных соединений. Например, была изучена промотированная сильными кислотами Бренстеда и Льюиса циклизация ацетиленовых амидов **10** (схема 5) [10].

Ацетиленовые амиды **10** под действием кислотных реагентов образуют дикатионы **G**, которые могут реагировать по двум путям. Происходит, либо циклизация по механизму S_EAr по ароматическому кольцу при атоме азота с образованием хинолина **11**, либо межмолекулярная реакция с ареном с образованием амида **12**. Далее соединение **12** образует дикатион **H**, который в свою очередь циклизуется в тетрагидрохиналин **13**.

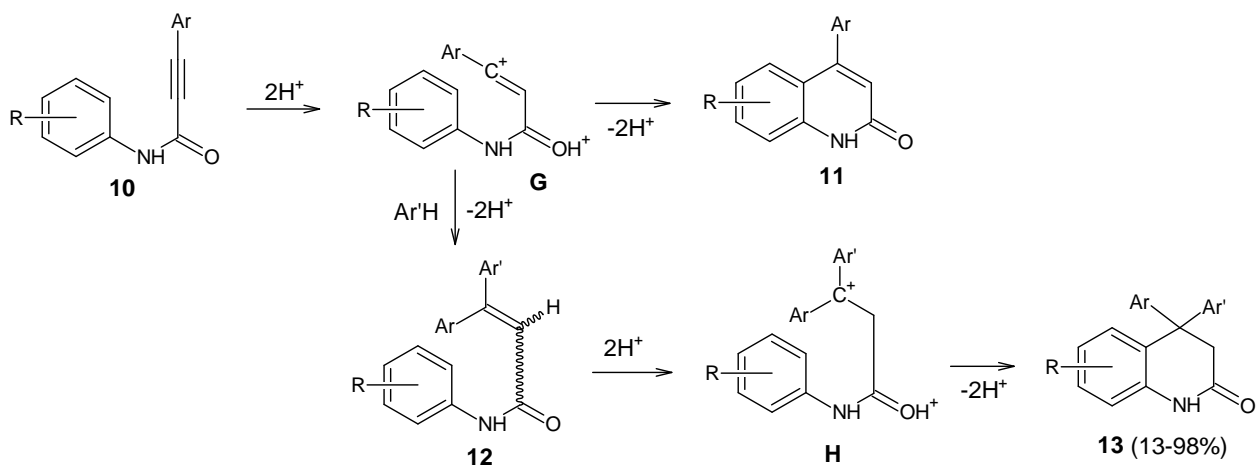


Схема 5

1.1.2 Межмолекулярные реакции

Суперэлектрофильная активация пропинонов приводит к тому, что они способны реагировать даже со слабыми нуклеофилами, например, с молекулами аренов, хотя возможны реакции и с другими нуклеофилами. Если рассматривать в качестве нуклеофила только ароматические соединения, то сначала ацетиленовые

кетоны **14** протонируются по карбонильной группе с образованием частиц **I**. Из последних образуются дикатионы **J**, затем возможно протекание реакции по трем путям: внутримолекулярной циклизации (путь I), взаимодействия с внешним ароматом (путь II) и межмолекулярной димеризации (путь III) (схема 6) [11].

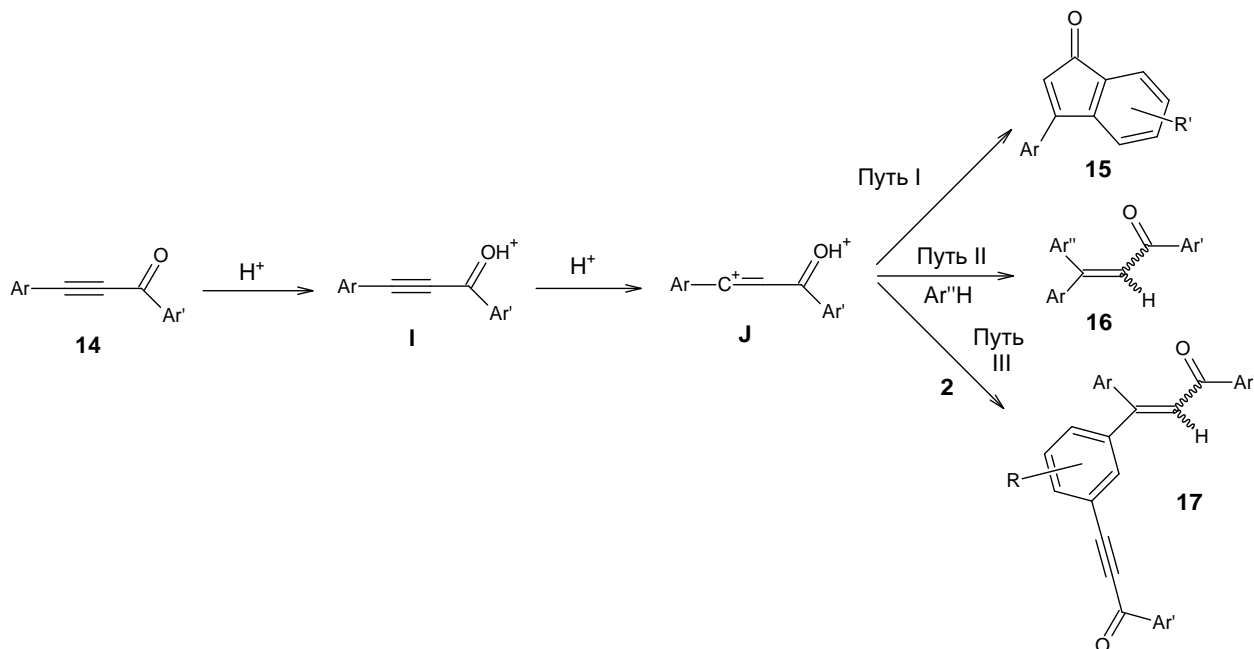


Схема 6

Соединения **14** с внешними нуклеофилами реагируют по-разному: для того, чтобы произошла межмолекулярная реакция с ароматами необходимы донорные заместители в ароматическом кольце как при ацетиленовой группе, так и при карбонильной в структурах **14**.

Соединения с несколькими донорными группами в ароматическом кольце при тройной связи реагируют преимущественно межмолекулярно с ароматами, даже со стерически затрудненными ароматическими соединениями с получением енонов **16**.

Реакция димеризации является частным случаем реакции межмолекулярного электрофильного замещения в ароматическом кольце. Например, при рассмотрении превращения соединения **18** сначала протонируется атом C^3 с генерированием катиона **K**, который взаимодействуя с исходным соединением **18**, образует димерный катион **L** по механизму S_EAr . Последний после депротонирования даёт димер **19** (схема 7).

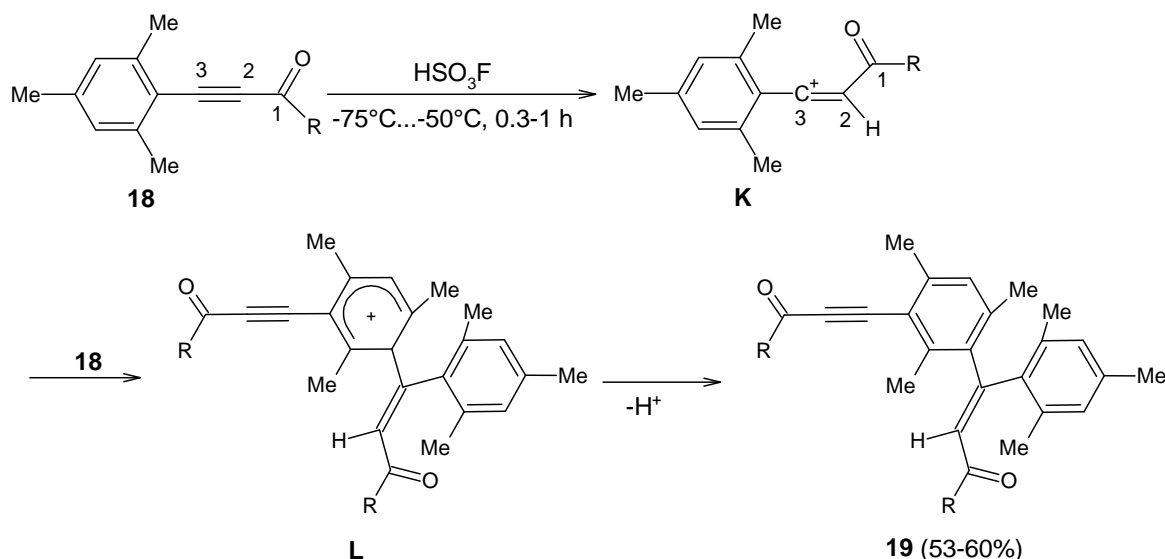


Схема 7

Стоит отметить, что при выборе в качестве субстрата инонов **14**, содержащих электронизбыточные арильные заместители ускоряются реакции внутримолекулярной циклизации и взаимодействие с внешним нуклеофилом, но также существенно увеличивается скорость образования димеров **17**. Так, введение двух и более метильных групп в ароматическую часть резко повышает нуклеофильность ароматической π -системы, что приводит к образованию продуктов димеризации [12]. Однако если полизамещенное ароматическое кольцо в соединениях **14** не имеет вакантных мест для электрофильного замещения, то в таких соединениях наблюдается преимущественное образование инденонов **15** в условиях отсутствия внешних нуклеофильных аренов [11].

Ацетиленовые кетоны также реагируют с аренами в присутствии кислот Льюиса. Однако реакционная способность комплексов ацетиленовых кетонов с кислотами Льюиса отличается от протонированных форм ацетиленовых кетонов, поскольку в первом случае активируется как атом C^3 пропиноновой системы, так и карбонильный атом углерода. Таким образом, генерирование трёх типов катионных интермедиатов возможно в данных условиях из веществ **20** (схема 8) [13]. Вероятны координация кислот Льюиса по карбонильному атому кислорода с образованием частиц **M**, координация к тройной связи с образованием частиц **O** и координация к обеим группам атомов, в результате чего формируются частицы **N**. При этом с учётом того, что галогенидам алюминия энергетически более выгодно

взаимодействовать с карбонильным атомом кислорода, основными интермедиатами будут комплексы **M** и **N** (схема 8). В результате активируются два атома углерода: карбонильный и атом углерода в β -положении по отношению к нему, соответственно становятся возможны их реакции даже с электрондефицитными аренами с образованием интермедиатов **P**.

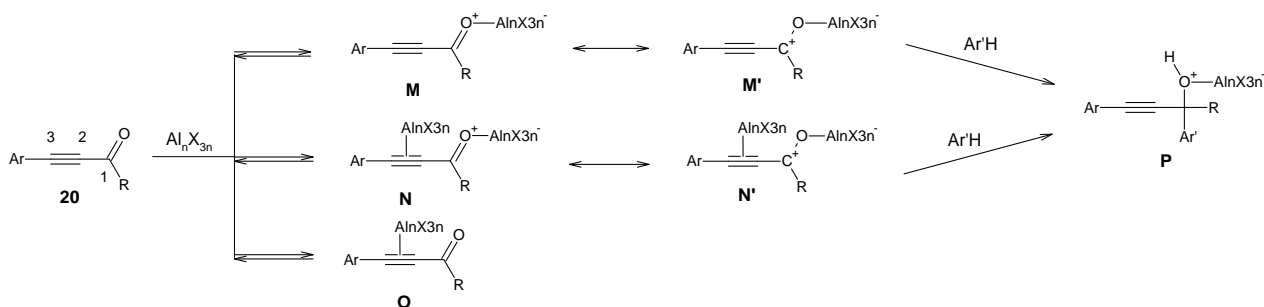


Схема 8

Ион оксония **P** отщепляет анион $Al_nX_{3n}OH^-$, в результате чего образуется карбокатион, локализацию зарядов в котором можно описать двумя резонансными структурами **Q** и **Q'** (схема 9) [13]. Соответственно имеется два пути, по которым могут образовываться изомерные индены **22-24**. Путь IV подразумевает присоединение молекулы арена по атому C^1 с образованием алкина **21** и последующее генерирование винильного катиона **R**, который может атаковать две ароматические системы Ar' и Ar'' , приводя к инденам **22** и **23**. При этом преимущественно идёт атака более донорного и менее стерически затрудненного арена. Путь V включает присоединение арена к алленильному катиону **Q'** с промежуточным формированием аллена **25**, который при протонировании центрального атома углерода алленовой триады даёт винильный катион, описываемый двумя резонансными структурами **S** и **S'**. Важно то, что только катион **S** подвергается внутримолекулярной циклизации, так как при центре C^1 менее донорные заместители, а следовательно, этот электрофильный центр более реакционноспособен (схема 9) [13]. Конкуренция двух возможных путей реакции IV или V определяется свойствами заместителей Ar , Ar' , R . Донорные заместители способствуют значительной делокализации электронной плотности и тем самым электрофильно активируют ближайший атом углерода.

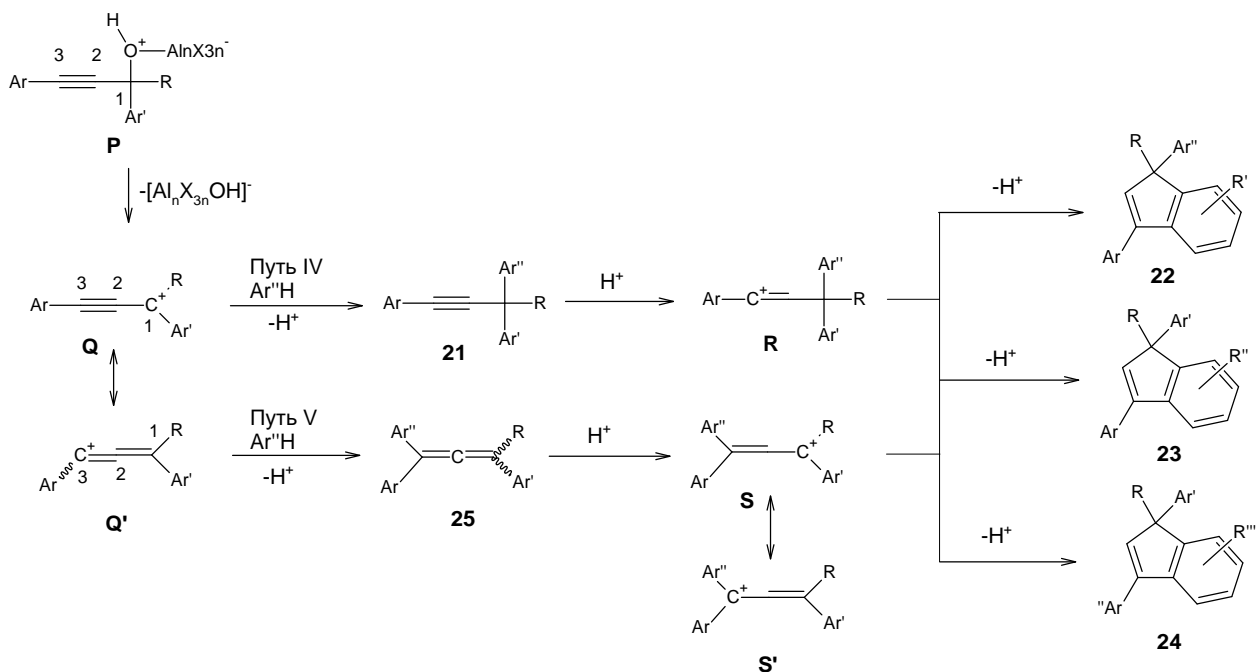


Схема 9

Ацителеновые кетоны **25** также могут быть электрофильно активированы кислотными цеолитами, которые представляют собой и кислоту Бренстеда и Льюиса за счёт наличия свободных силанольных групп и за счёт присутствия оксида алюминия в их составе. При этом происходит также активация атома C^3 ацетиленовых кетонов с формированием винильных катионов, которые уже реагируют с аренами с образованием продуктов гидроариллирования связи $C\equiv C$ **26** (схема 10) [14].

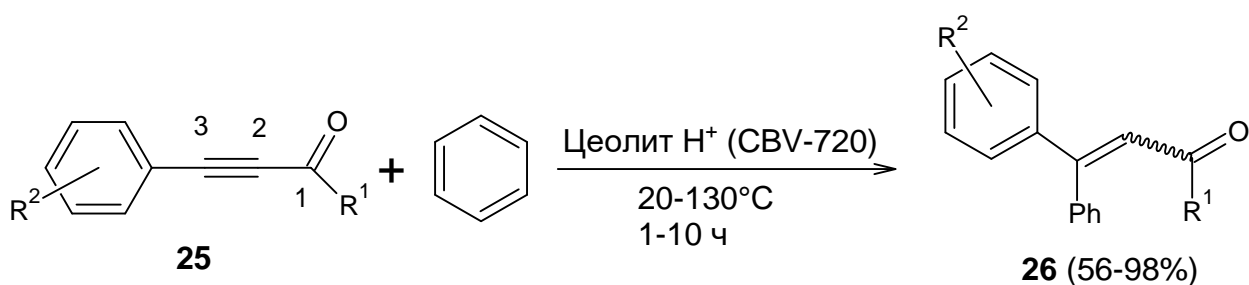


Схема 10

Для проведения этой реакции используется нагревание и высокое давление для ускорения гетерогенной реакции, однако было найдено, что при увеличении температуры выше 130°C растёт доля олигомерных продуктов. Примечательно, что электронодонорные арены, такие как толуол и ксилолы дают олигомеры, вероятно,

из-за их координации к кислотным сайтам цеолита, а электроакцепторные арены не вступают в реакцию из-за недостаточной нуклеофильности [14].

Под действием кислотных цеолитов и других кислотных реагентов в присутствии аренов ацетиленовые кетоны **27** с сильным электроакцепторным заместителем CF₃ превращаются в CF₃-замещенные индены **28** (схема 11) [15].

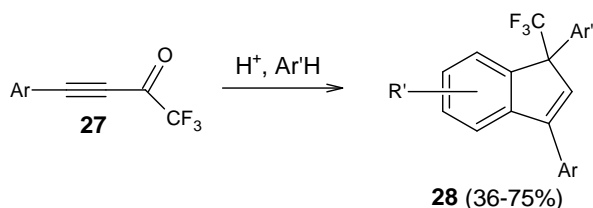


Схема 11

В качестве внешнего нуклеофила могут выступать соединения с гетероатомами. Например, ацетиленовые CF₃-кетоны **29** в концентрированной серной кислоте (схема 12) и трифторметансульфоновой кислоте дают енолы **30** (схема 13) [15].

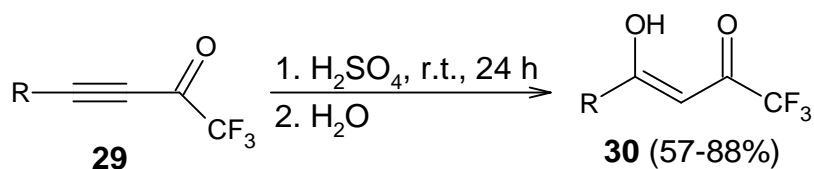


Схема 12

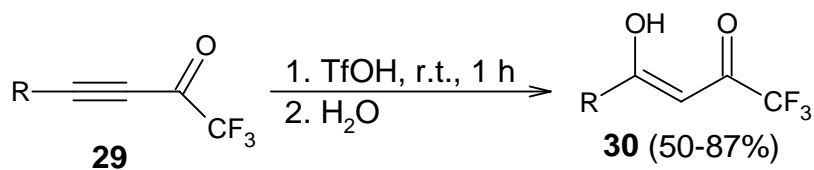


Схема 13

Данные соединения с электронодонорными заместителями в ароматическом кольце при тройной связи в трифторметансульфоновой кислоте дают олигомеры. Для того чтобы уменьшить количество олигомеров в смесь добавляют пиридин. В этом случае из ацетиленовых кетонов **31** образуется смесь веществ: енолы **33** и Z-винилтрифлаты **32** (схема 14) [15].

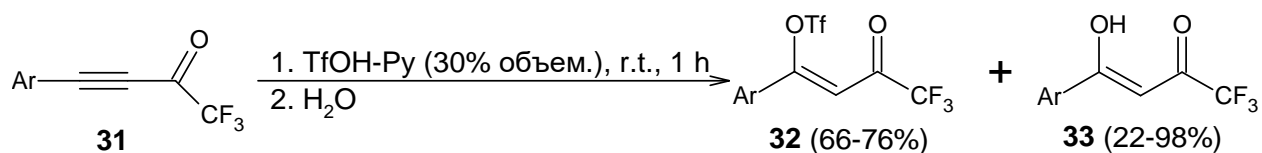


Схема 14

Механизм образования енолов **33** и винилтрифлатов **32** протекает через генерирование из ацетиленовых кетонов **31** под действием суперкислот катионов, которые можно представить в виде мезомерных структур **T** и **T'**. Катион **T** может далее протонироваться с образованием дикатиона **U**, способный присоединять анион XO_2SO^- , что даёт частицу **V**. По альтернативному пути можно получить данную частицу при последовательном присоединении к катиону **T'** аниона XO_2SO^- и протона. В результате, если ион **31** реагирует с H_2SO_4 , то при гидролизе интермедиата **V** образуется енол **33**. Если соединение **31** реагирует с TfOH, то частица **V** даёт при гидролизе винилтрифлат **32**. Превращение катиона **V** в енол **33** протекет через образование дикатиона **W** с последующим присоединением к нему трифлат-аниона и образованием катиона **X**. Последний при гидролизе превращается в енол **33** (схема 15) [15].

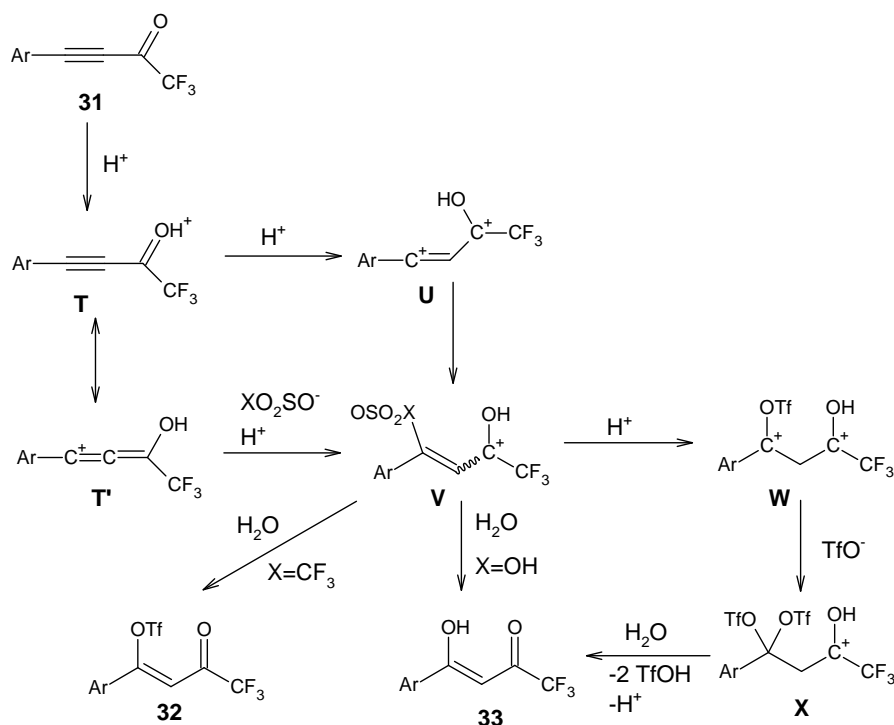


Схема 15

При использовании в реакциях в H_2SO_4 конденсированных аренов образуются продукты циклизации, то есть возможны последовательные реакции с внешним и внутренним нуклеофилами. Так, было изучено превращение нафтилзамещенного субстрата **34** в соединение **36** в H_2SO_4 через промежуточное образование катиона **Y** и сульфата **35** (схема 16) [15]. Похожий механизм наблюдается в реакциях электронодонорных субстратов со смесью TfOH - Py , который можно пронаблюдать на примере превращения вещества **37** в инданон **40** (схема 17). Сначала происходит формирование катиона **Z**, который циклизуется с образованием структуры **38**. Последняя превращается в соединение **39**, гидролизующееся в конечный продукт **40** [15].

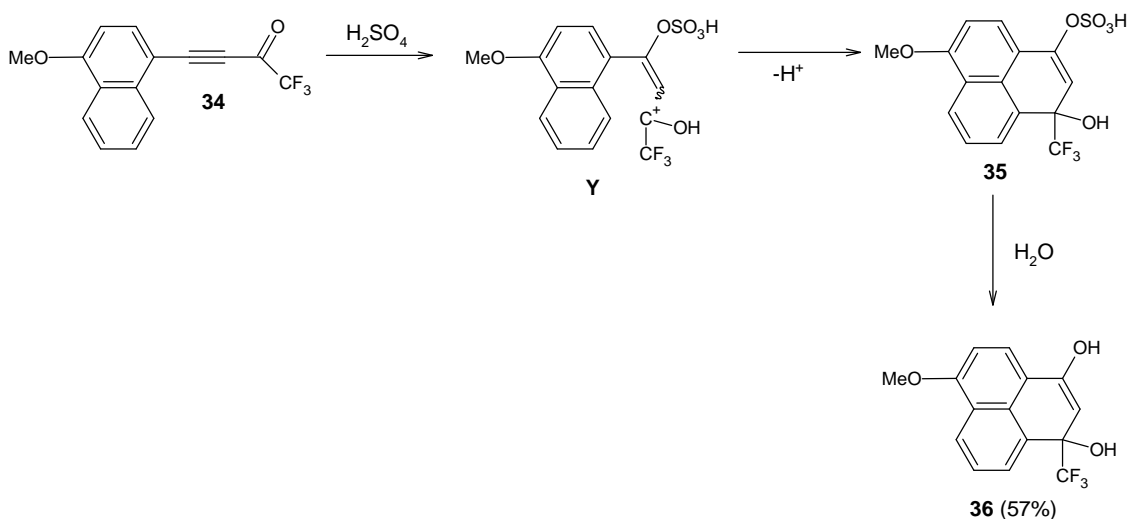


Схема 16

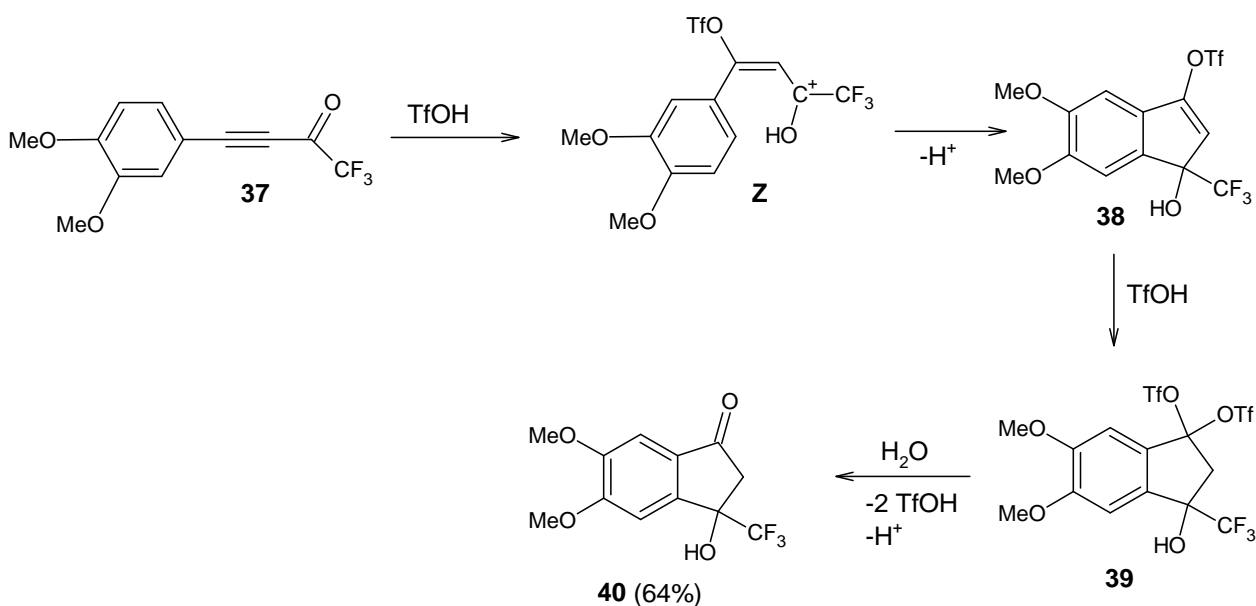


Схема 17

Помимо ацетиленовых кетонов, другие соединения с сопряженными тройной связью и карбонильной группой способны вступать в реакции с внешними нуклеофилами при электрофильной активации суперкислотами. Карбонильная группа в данном случае регулирует региоселективное присоединение нуклеофилов к тройной связи за счёт протонирования группы C=O. Так, были изучены реакции алкиноатов **42** с анилинами **41**, приводящие к енаминам **43** (схема 18) [16]. Выход продуктов реакции зависит от заместителей в алкине и анилине. Электронодонорные заместители в ацетилене понижают, а акцепторные группировки повышают выход соответствующих енаминов. Наличие электронодонорных групп в алкиноатах **42** также приводят к образованию смеси региоизомеров. Электронодонорные заместители в анилинах **41** увеличивают выходы, а акцепторные понижают.

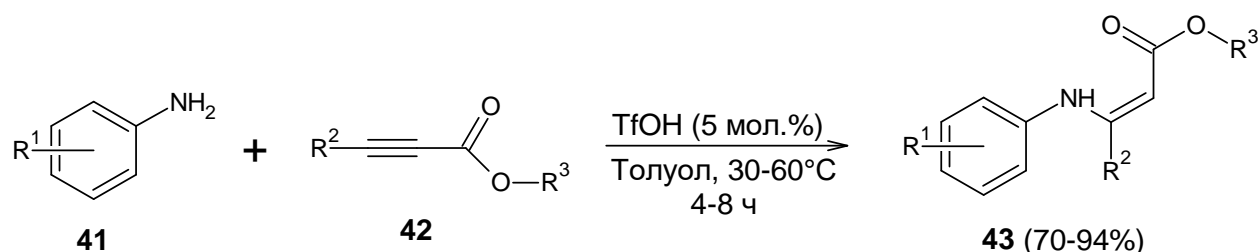


Схема 18

1.1.3 Кислотно-катализируемые радикальные реакции

1,3-Диарилкетоны могут реагировать в TfOH не только по ионному механизму, но и по радикальному [17]. Так, 1,6-диин-3-оны **44** могут образовывать бензофлуореноны **47**, при этом сначала происходит катализируемое кислотой образование бирадикала **45**. Последний подвергается внутримолекулярной радикальной циклизации с получением напряженного циклического аллена **46**, изомеризующийся в ароматический бензофлуоренон **47** (схема 19). Таким образом, происходит циклизация по Шмиттелю с образованием бирадикальных интермедиатов **45**, которая идёт при нагревании более 100°C без добавления катализаторов. Роль Бренстедовских кислот здесь заключается в протонировании карбонильной группы, способствующей циклоизомеризации при комнатной температуре [17].

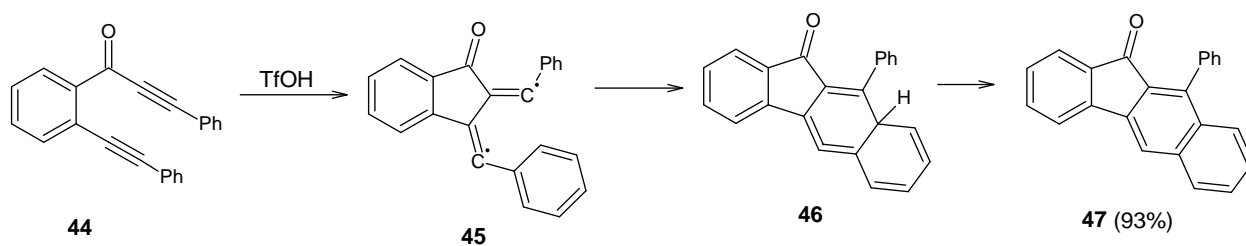


Схема 19

1.2 Реакции проп-2-ин-1-олов в сильных кислотах

Пропаргиловые спирты $[-C^3 \equiv C^2 - C^1(OH)<]$ также способны к суперэлектрофильной активации, в результате которой протонируется гидроксильная группа и атом C^3 ацетиленовой связи, за счёт чего активируются для атаки нуклеофилов два центра в пропаргиловых системах, C^1 и C^3 .

1.2.1 Реакции с π -нуклеофилами

Ацетиленовые спирты пропаргильного типа при активации кислотными реагентами способны вступать в реакции S_EAr и A_{DE} с непредельными соединениями.

Ацетиленовые спирты пропаргильного типа реагируют с кислотами Льюиса и в присутствии аренов образуют индены **22**, **23**, **24**. Механизм взаимодействия аналогичен механизму образования инденов из 1,3-диарилпропинонов **20**, начиная со стадии присоединения кислоты Льюиса к атому кислорода и отщепления OH -группы с образованием карбокатионов **Q**, которые в зависимости от заместителей могут превращаться в три типа инденов (схема 9) [13]. Конкретный путь превращения задаётся природой заместителя в спиртах. Электронодонорные группы в спирте делокализуют положительный заряд на карбокатионе, следовательно, активируют к атаке нуклеофила ближайший атом углерода, с которым они сопряжены. Примечательно, что по пути V финальная стадия циклизации идёт только в случае, когда положительный заряд локализован на углероде при группе R. Это объясняется тем, что заместители R, Ar' менее донорные, чем Ar, Ar'', поэтому данный центр более реакционноспособный [13]. Реакция пропаргильных спиртов с донорными аренами в присутствии кислот Льюиса идёт неселективно с образованием нескольких продуктов [18].

Использование ацетиленовых спиртов с электроакцепторной группой увеличивает число образующихся инденов. Например, для CF_3 -замещенных спиртов **41** по атому C^1 становится возможным протекание реакции с кислотами Бренстеда по трём путям (схема 20) [19]. Сначала из вещества **41** путём протонирования гидроксильной группы образуется катион **AA**, который может реагировать с ареном с образованием алкина **42** или может отщеплять воду с формированием карбокатиона, который можно представить в виде двух резонансных структур **AB** и **AB'**. Если большим вкладом обладает структура **AB**, то данный катион превращается в алкин **42** в реакции с $\text{Ar}''\text{H}$. Далее алкин **42** протонируется с образованием винильного катиона **AC**, способного к циклизации по двум арильным группам, что приводит к получению инденов **43** и **44**. Если же заряд в катионе **AB** локализован на атоме C^3 , то реакция $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ протекает с превращением катиона **AB'** в аллен **46**. Последний в кислотных условиях даёт катион, характеризующийся двумя резонансными структурами **AD** и **AD'**. Если положительный заряд локализован на атоме углерода при CF_3 -группе, то происходит образование замещенных инденов **43** и **45**. В противном случае циклизация возможна только по одному ароматическому кольцу с образованием из **AD'** индена **47** (схема 18) [19].

Путь реакции зависит от свойств заместителей в исходном субстрате и в арене. Спирты, содержащие фенильную группу или арильную группу с акцепторными заместителями при тройной связи, превращаются в индены **43**, то есть могут образовываться как по пути VI, так и VII.

Спирты с донорными группами в кольце, сопряженном с тройной связью, реагируют с бензолом, давая смесь инденов типа **43** и **45**, что вероятнее всего свидетельствует о протекании реакции по пути VII.

Реакции с электронизбыточными аренами вероятнее всего проходят по VI, через образование винильного катиона. Реакции с менее донорными аренами по типу ксилола и бензола могут протекать, как по пути VI, так и по пути VII [19].

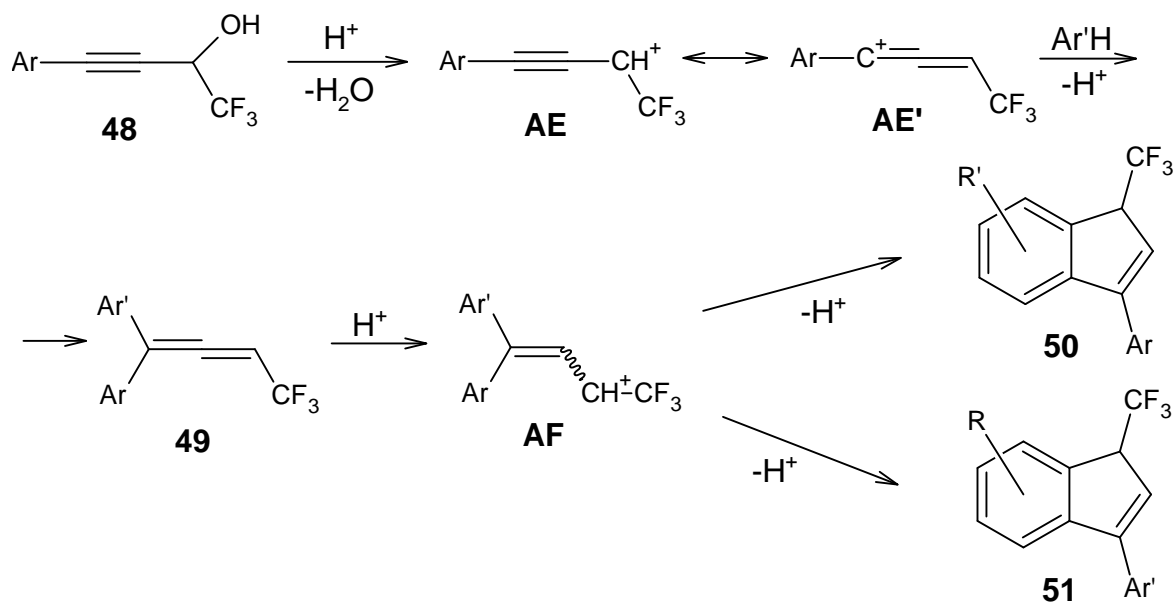


Схема 21

Аналогичные превращения наблюдались при использовании кислот Льюиса $AlCl_3$, $AlBr_3$, которые рассмотрены на примере превращения **52** в **53** в присутствии хлорида алюминия и *para*-ксилола (схема 22) [21].

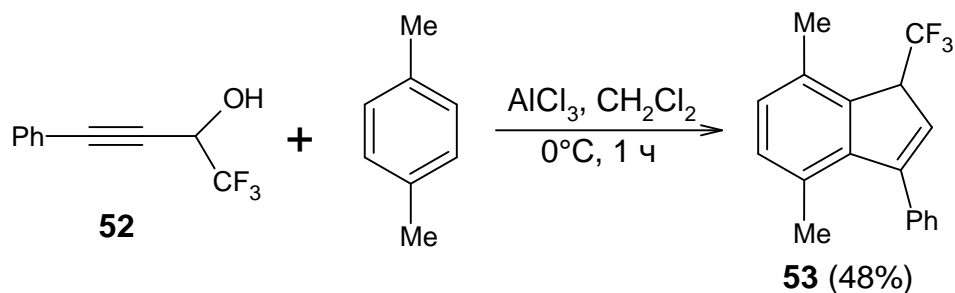


Схема 22

Пропаргиловые спирты в сильных кислотах могут вступать в реакцию ароматического электрофильного замещения не только с ароматическими углеводородами, но и с ароматическими гетероциклами. Так, были исследованы реакции S_EAr индолов **54** с пропаргиловыми спиртами **55** в TfOH. При этом активируется центр C^3 , по которому присоединяется молекула арена с образованием аллена **56**, далее циклизующегося в пирролоциклопентадиен **57** (схема 23) [22].

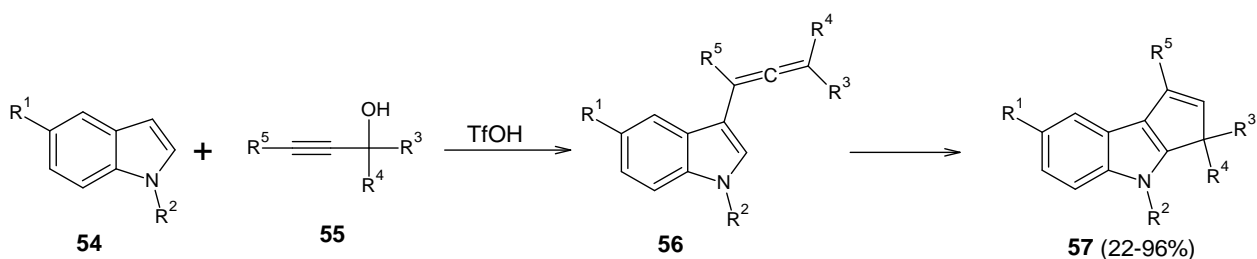


Схема 23

Примечательно, что 1,2-замещенные индолы не образуют продукта циклизации по положению 4, а образуют вторичный амин **62** с разрушением индольной ароматической системы. Например, пропаргиловый спирт **58** под действием сильной кислоты образует алленильный катион **AG**, способный вступить в реакцию S_EAg с замещенным индолом, в результате чего образуется катион **AH**. Из последнего путём депротонирования образуется аллен **59**. Центральный атом углерода алленовой системы присоединяет протон с формированием катиона **AI**, от которого отщепляется протон и получается диен **60**. Данное соединение в результате электроциклической реакции превращается в вещество **61**, а затем происходит протонирование азота и получившийся катион **AJ** переходит в биарил **62** (схема 24) [22].

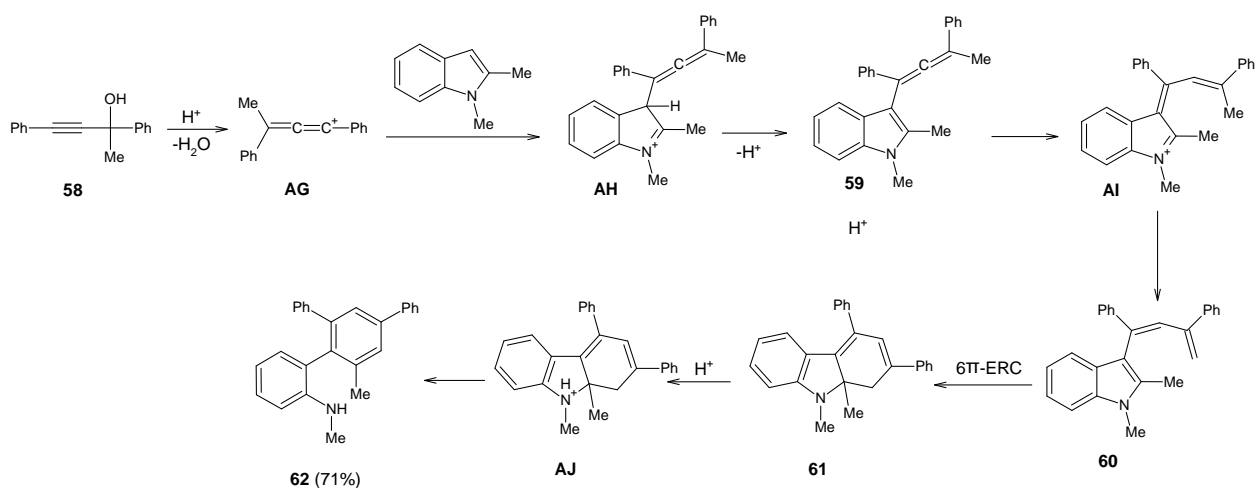


Схема 24

Пропаргиловые спирты, содержащие арильный заместитель при атоме углерода с гидроксильной группой и различные функциональные группы, сопряженные с тройной связью, могут вступать в дополнительные превращения под действием сильных кислот с участием данных функциональных групп.

Так, например, пропаргиловые спирты с алкоксикарбонильной группой **63** могут давать продукты трёх типов: фураноны **66**, алленоаты **65** и продукты замещения гидроксильной группы на арильную **64** (схема 25) [23]. Соединения **63** при протонировании в сильной кислоте превращаются в дикатион **AK**, который может образовывать алкиноат **64** в результате замещения воды на арен Ar'H. Другой путь превращения **AK** протекает через карбокатион **AL**, получающийся при дегидратации **AK**. Распределение зарядов в данном дикатионе можно охарактеризовать двумя резонансными структурами **AL** и **AL'**. При локализации положительного заряда на атоме C¹, происходит превращение катиона **AL** в алкиноат **64**, в другом случае **AL'** присоединяет арен с образованием катиона **AM**. Данный катион может отщепить протон и образовать алленоат **65**. С другой стороны, катион **AM** находится в равновесии с частицей **AN**, который может циклизироваться за счёт электронной пары кислорода, при этом формируя катион **AO**. Последний отщепляет алкильный заместитель при атоме кислорода при взаимодействии с трифлат-анионом и образуется фуранон **66**. Использование серной кислоты и кислот Льюиса приводит к получению продуктов олигомеризации. В трифторметансульфоновой кислоте и на кислотных цеолитах были преимущественно получены фураноны **66** [23].

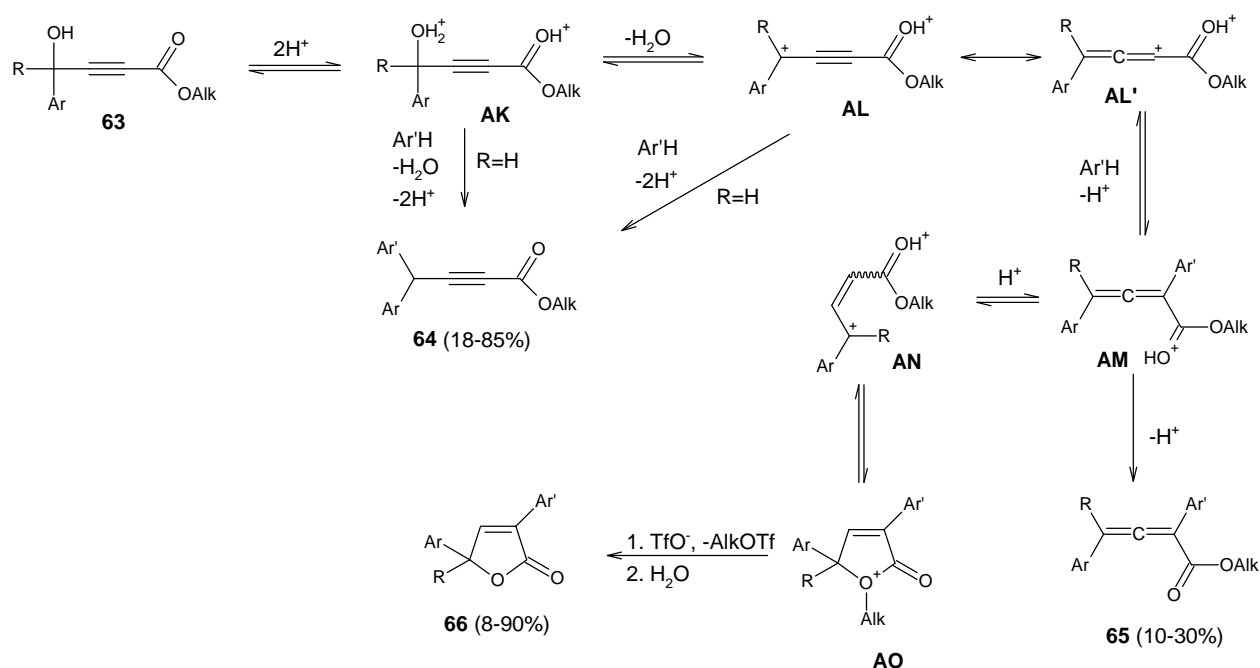


Схема 25

Также в этих реакциях использовали гексафторизопропанол в смеси с трифтометансульфоновой кислотой. В этих случаях из гидроксикаиноатов **67** предпочтительно образовывались арилированные ацетилены **69** через стадию образования простого эфира **68** (схема 26) [23].

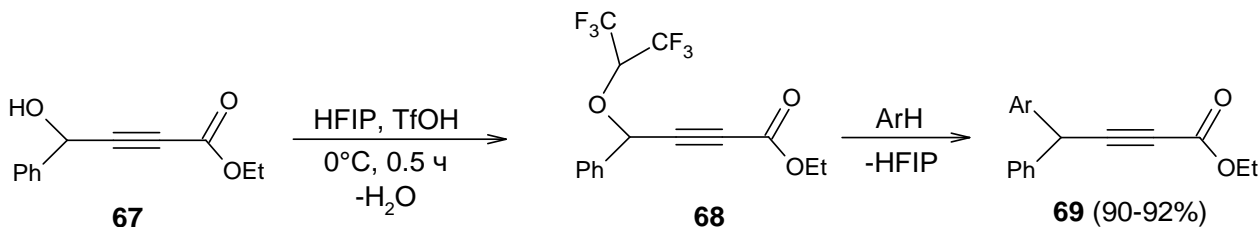


Схема 26

При использовании пропаргиловых спиртов и их триметилсилильных эфиров с винильным заместителем появляется возможность локализации положительного заряда в соответствующем карбокатионе на новом центре, что приводит к дополнительным реакциям. Например, были изучены превращения CF_3 -замещенных пентенинолов **70** с аренами в кислотных условиях (схема 27) [24]. Вначале из веществ **70** образуется карбокатион, который можно охарактеризовать тремя резонансными структурами **AP**, **Z-AP'**, **AP''**. При локализации положительного заряда в виде алленильного катиона **AP''** возможно присоединение донорного арена с образованием аллена **73**. Если основным вкладом обладает структура **Z-AP'**, то с одной стороны, возможна изомеризация катиона в **E-AP'**, который, реагируя с ароматическим соединением, превращается в енин **74**. Альтернативным путём превращения **Z-AP'** является присоединение трифлат-аниона с образованием трифлата **71**, способного превращаться далее в простые эфиры **72** (схема 27).

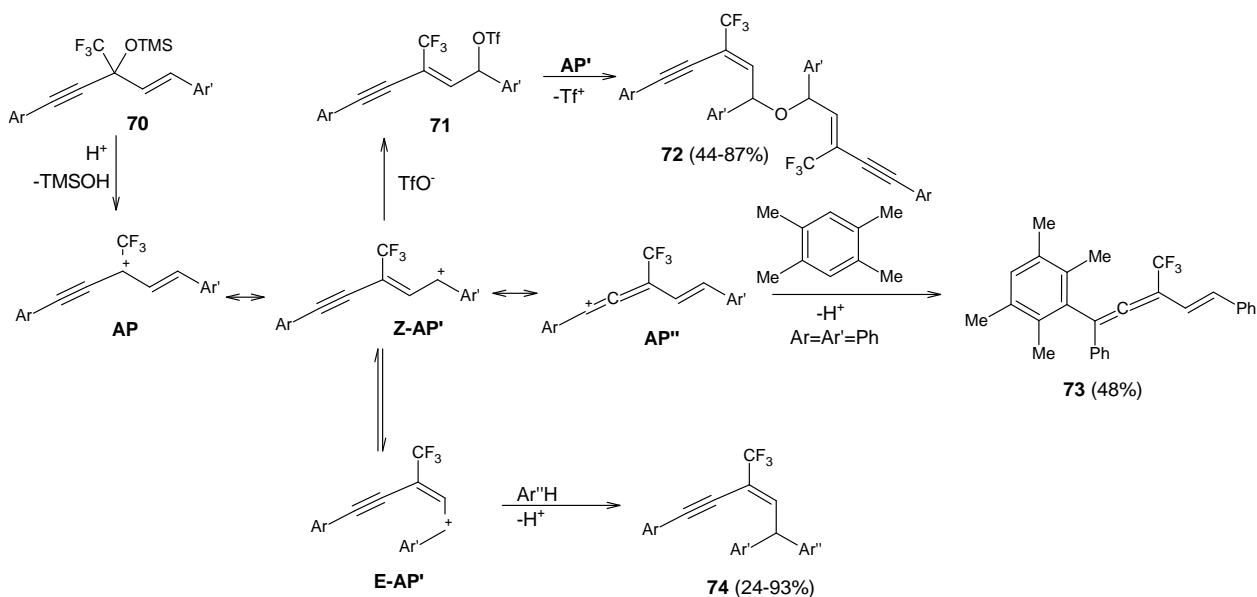


Схема 27

С избытком трифторметансульфоновой кислоты некоторые ТМС-эфиры **70** образуют полициклические структуры **78** или замещенные индены **76** (схема 28) [24]. При этом сначала силиловый эфир **70** превращается в енин **74** в присутствии арена, а затем данный енин даёт винильный катион **AQ**, который, либо присоединяет молекулу арена с образованием диена **75**. Последний превращается в инден **76** через формирование катиона **AR**, либо вступает во внутримолекулярную реакцию циклизации, образуя структуру **77**. Бициклическое соединение **77** далее способно протонироваться, превращаясь в катион **AS**, который претерпевает внутримолекулярную циклизацию с формированием полициклической структуры **78** (схема 28). Путь реакции определяется нуклеофильностью ароматических колец в субстрате и реагенте. Например, использование донорных аренов Ar''H, таких как ксилолы, приводит к гидроарилрованию тройной связи с последующей циклизацией в индены **76**. Реакции с менее донорными аренами приводят к образованию бициклических структур **78** [24].

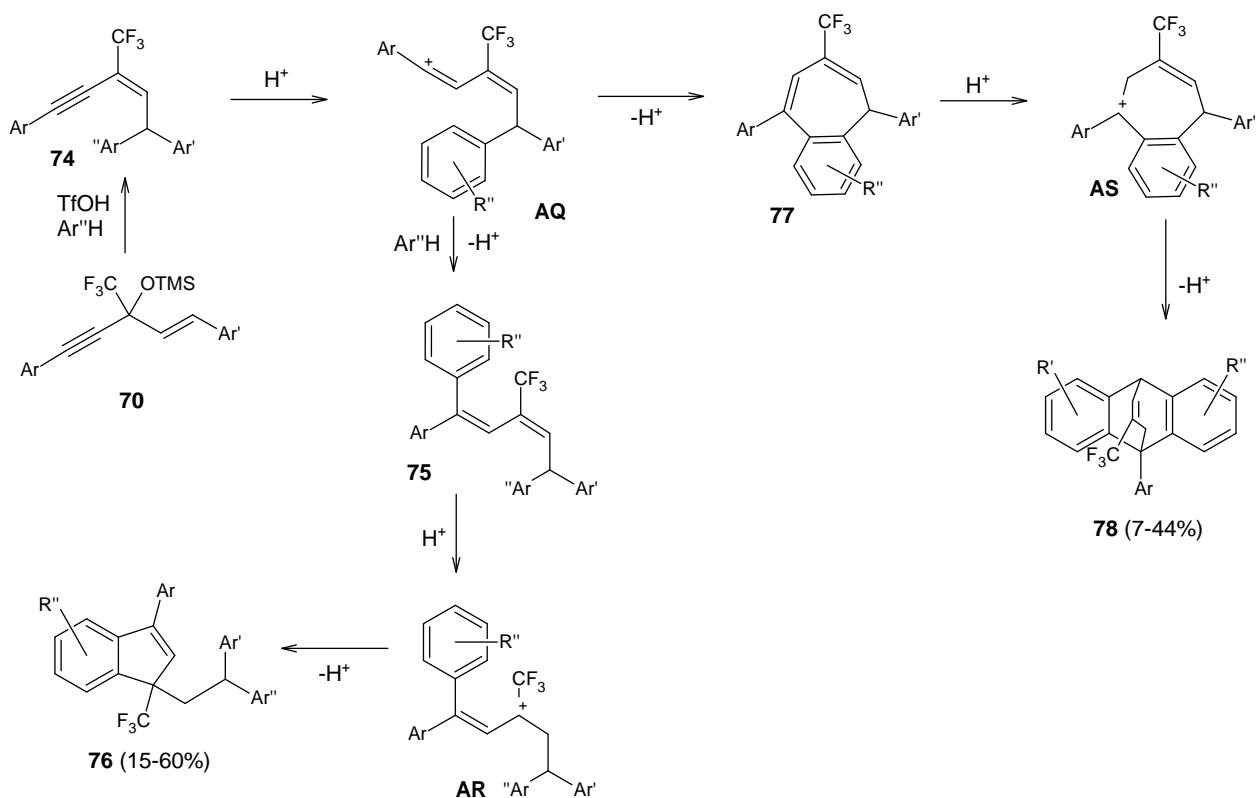


Схема 28

Пропаргиловые спирты в суперкислотах могут реагировать с олефинами, что приводит к образованию циклических структур (схема 29) [25]. Например, пропаргиловый спирт **79** под действием фторсульфоновой кислоты формирует циклический катион **AT**, после чего может происходить отщепление одного из заместителей в виде карбокатиона, если последний стабилен и становится возможным образование циклобутена **80**. Альтернативным путём является раскрытие четырехчленного цикла с образованием катиона **AU**, который подвергается внутримолекулярной циклизации, формируя бициклическое соединение **81**.

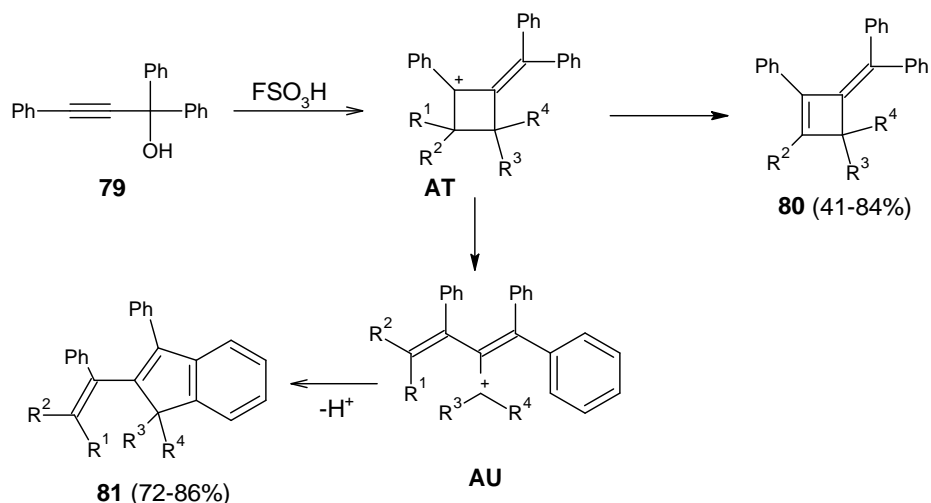


Схема 29

1.2.2 Реакции перегруппировки

Ацетиленовые спирты пропаргильного типа **82** в кислотных условиях подвергаются перегруппировкам Мейера-Шустера (путь X) и Рупе (путь IX) с образованием изомерных енонов **84** и **85** (схема 30) [26]. Перегруппировка Рупе протекает через промежуточное образование енина **83**, который способен к атаке водой с образованием енона **84**. Перегруппировка Мейера-Шустера подразумевает образование катиона **AV**, в котором основной вклад в распределение зарядов вносит структура **AV'**. В результате происходит присоединение воды по атому C^3 и образование енона **85**. Образование енонов может подавляться, если исходный субстрат содержит ароматические заместители. Таким образом, реакция в сильных кислотах будет останавливаться на формировании енина. [26]

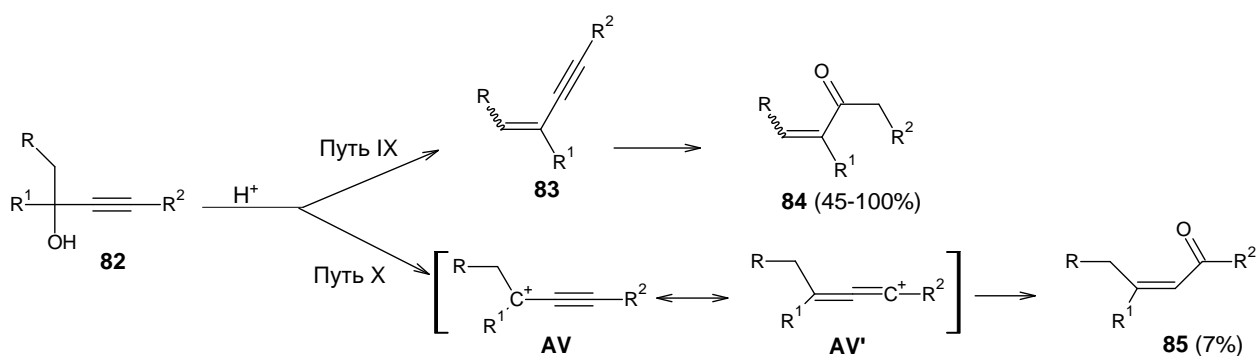


Схема 30

Пере­груп­пиров­ка Мейера-Шустера может про­мотироваться как кис­лотами Бренстеда, так и кис­лотами Льюиса. При этом воз­можно несколько вариантов данной пере­груп­пиров­ки. Классический вариант (пу­ть XI) пред­став­ляет собой присоединение воды к карбокатиону **AW** с образованием енона **87** из пропаргилового спирта **86** (схема 31) [27]. Если же имеются внешние или внутренние нуклеофилы, то происходит их присоединение к алленильному катиону **AW'** – прерванная пере­груп­пиров­ка Мейера-Шустера. Затем при наличии внешних электрофилов происходит их атака к образовавшемуся алленильному катиону **AW'**, так получается продукт двойного присоединения нуклеофила и электрофила **88** – перехваченная пере­груп­пиров­ка Мейера-Шустера (пу­ть XII).

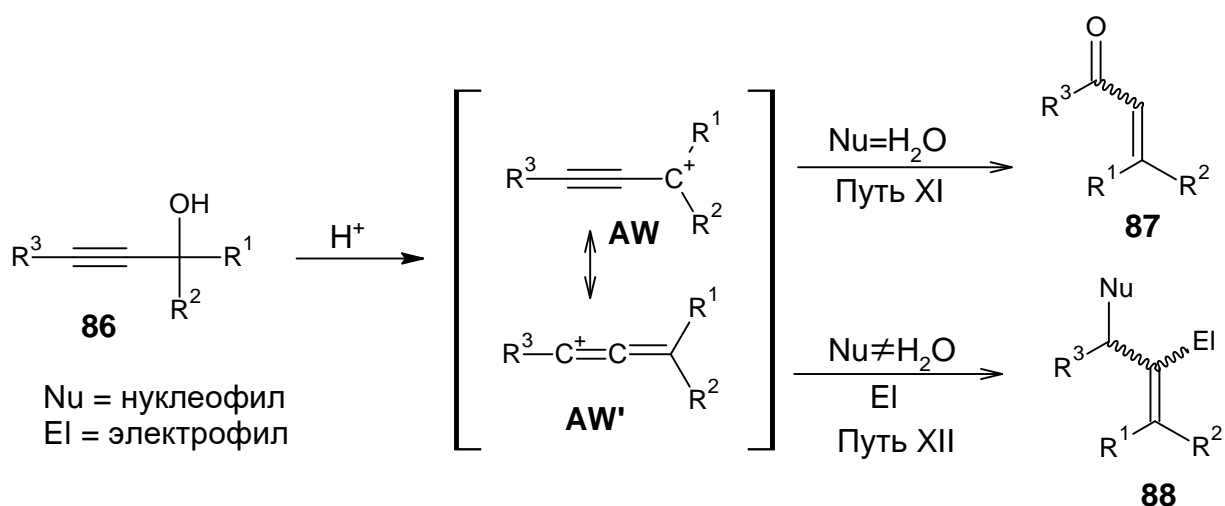


Схема 31

Известен также тип пере­груп­пиров­ки с присоединением двух нуклеофилов, один из которых внутренний, а другой внешний. Данный метод, был использован для получения 2-ацилфуранов **90** из пропаргиловых спиртов **89** через образование циклических катионов **AX** (схема 32) [27].

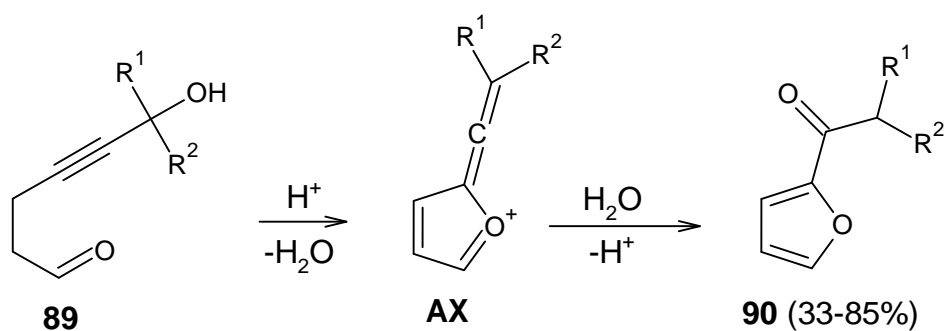


Схема 32

1.2.3 Реакции элиминирования

Одним из конкурирующих типов реакций карбокатионов является отщепление соседнего к катионному центру протона с образованием кратной связи. Так, в ацетиленовых спиртах пропаргильного типа возможны реакции дегидратации, если в примыкающих заместителях имеются протоны. Данная реакция часто конкурирует с продуктами перегруппировок, причём если заместители в субстрате только алкильные, то преимущественно образуются еноны, если присутствует ароматический заместитель, либо при тройной связи, либо при атоме C_1 , то образуется продукт дегидратации. Енины в кислотных условиях далее могут реагировать с нуклеофилами. Например, была изучена реакция образования бензопиранов **97** из инолов и тетразамещенных фенолов **92** (схема 33) [28]. В данной реакции промежуточно образуются енины **91**, в которых под действием суперкислоты, активируется два атома углерода C^1 и C^3 для нуклеофильной атаки в результате протонирования. Соответственно возможно образование простого эфира **93** и диена **94**, однако положительный заряд больше локализован на углероде, соседнем с заместителем R_1 , поэтому образуется сначала диен **94**, который изомеризуется в аллен **95**. Далее промежуточно генерируется соединение **96** и затем происходит изомеризация за счёт электроциклических перегруппировок и, наконец, образуется бензопиран **97**.

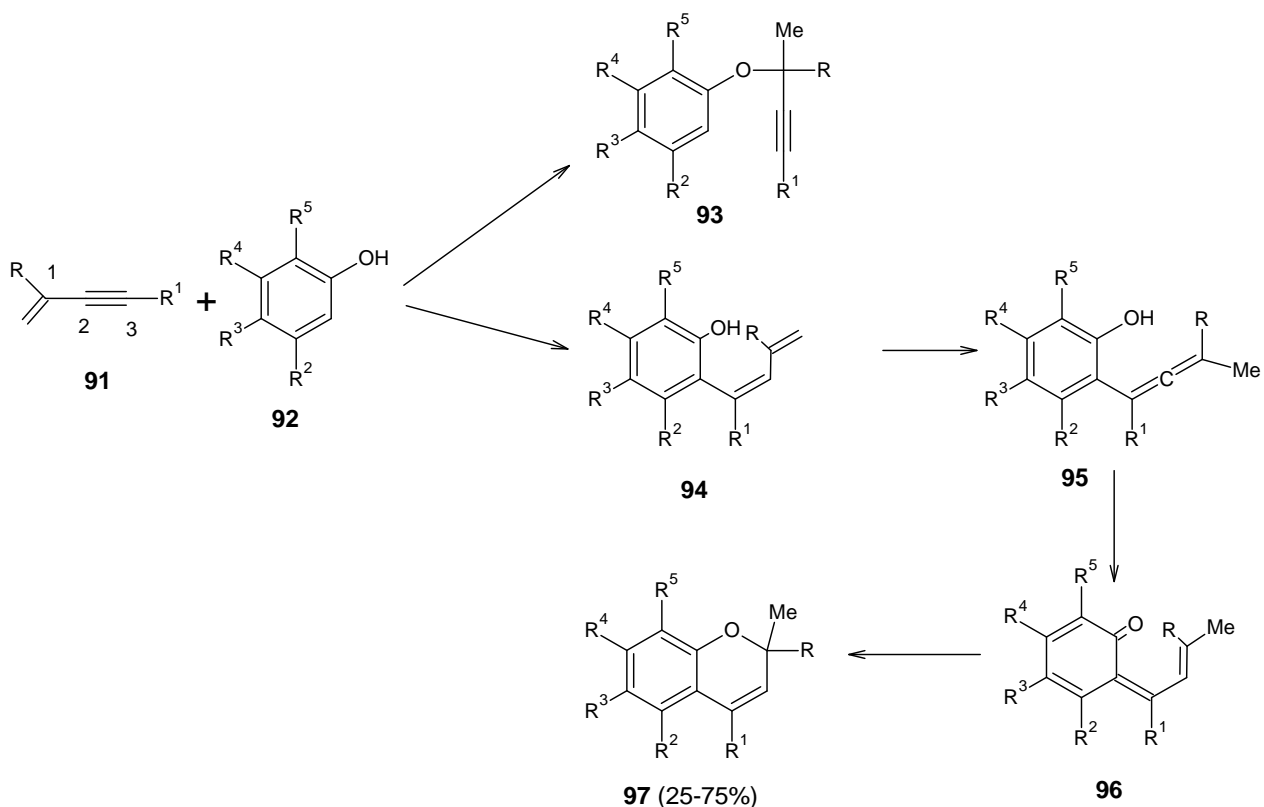


Схема 33

1.3 Заключение

Анализ литературных данных показал, что проп-2-ин-1-оны и проп-2-ин-1-олы способны к электрофильной активации кислотными реагентами, обусловленной наличием кратных связей и функциональных групп в этих структурах. Это приводит к возможности селективного образования различных типов соединений, в том числе продуктов присоединения аренов. Таким образом, можно ожидать похожие химические свойства для 1-арил-4-гидроксипроп-2-ин-1-онов, которые должны объединять свойства обоих классов соединений вследствие наличия как инольной части пропаргильного типа и сопряженной системы карбонильной группы и тройной связи. Реакционная способность 1-арил-4-гидроксипроп-2-ин-1-онов в реакциях кислотной активации не изучена, поэтому мы решили исследовать реакции данных соединений под действием различных кислотных реагентов - трифторметансульфоновой кислоты, кислотных HUSY цеолитов CBV-720 и CBV-500, гексафторизопропанола, трифторуксусной кислоты, хлорида и бромида алюминия, серной кислоты.

2. Обсуждение результатов

2.1 Синтез исходных 1-фенил-4-гидроксипут-2-ин-1-онов

Исходные соединения были получены в результате одностадийного синтеза по реакции Соногаширы по описанной в литературе методике [27] (схема 1). К терминальным спиртам пропаргильного типа добавляли бензоилхлорид в присутствии PdCl₂, PPh₃, Et₃N, CuI и ТГФ в качестве растворителя, что приводило к образованию соединений **1a-d** с выходами 17-90%. На рис. 1, 2 представлены примеры спектров ЯМР ¹H и ¹³C 4-гидрокси-4-метил-1-фенилпен-2-ин-1-она **1a** и 3-(1-гидроксициклопентил)-1-фенилпро-2-ин-1-она **1c**.

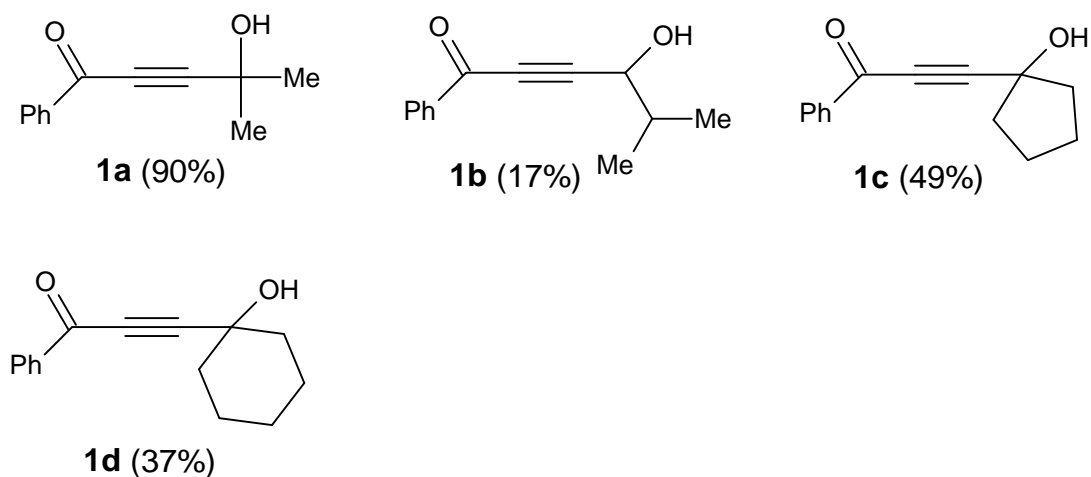
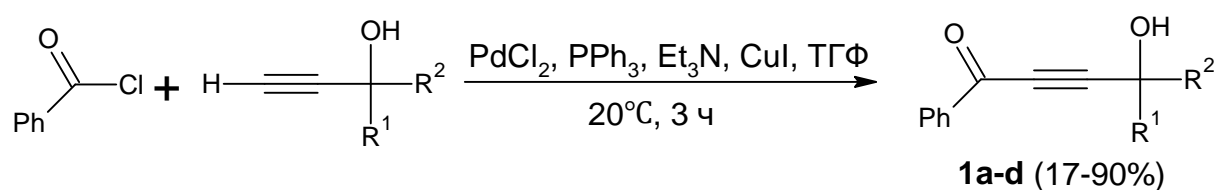


Схема 1. Получение исходных 1-фенил-4-гидроксипут-2-ин-1-онов **1a-d**.

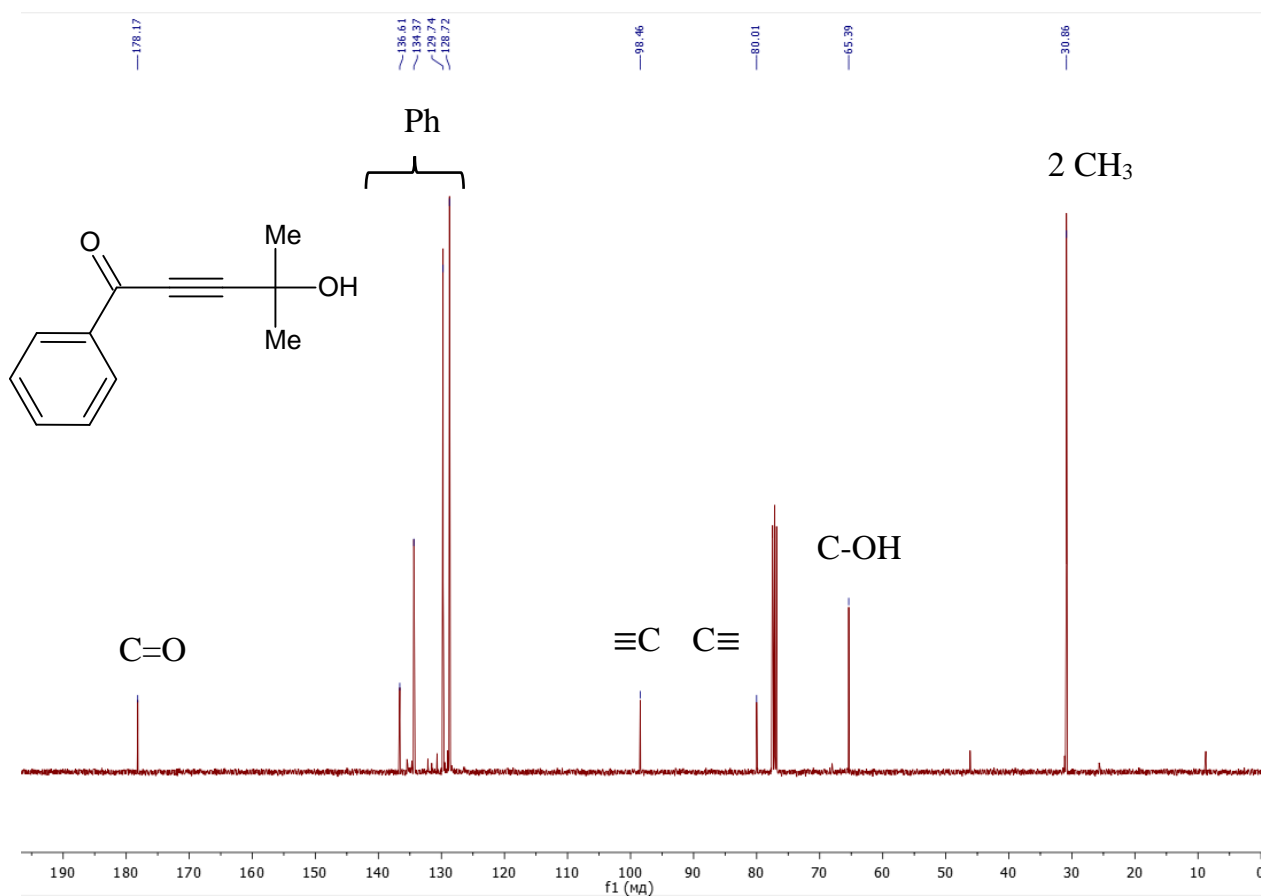
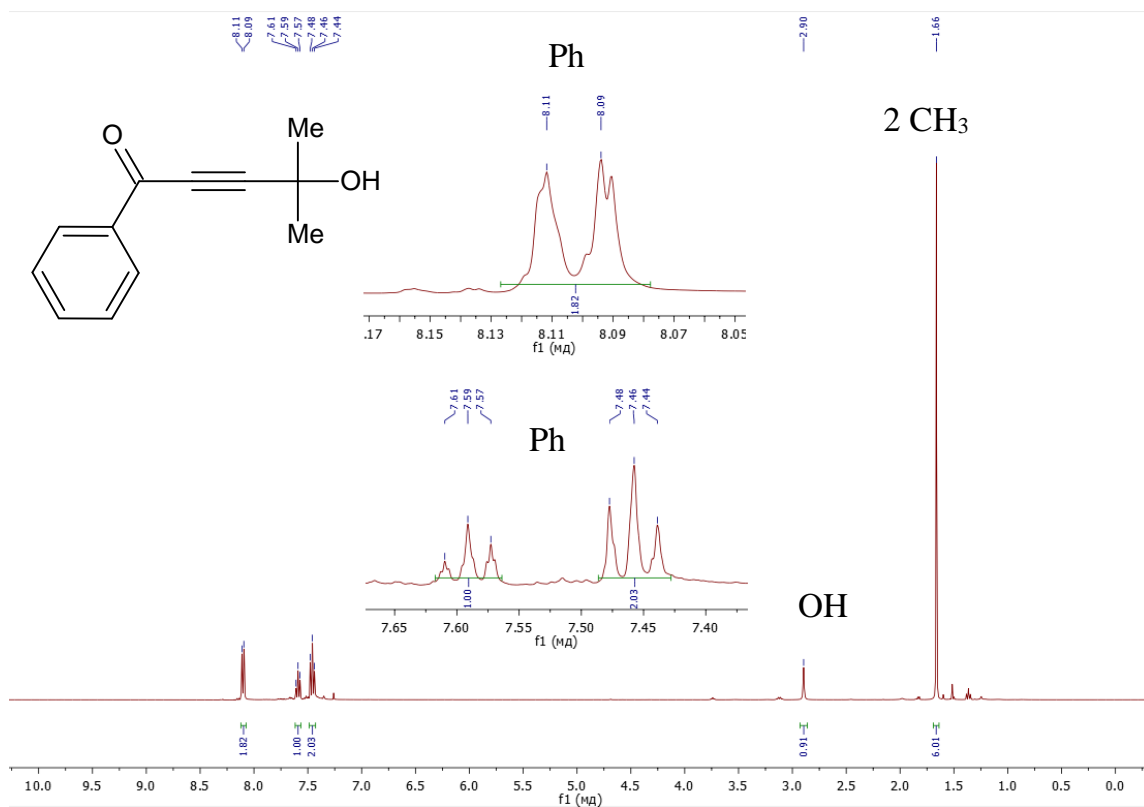


Рисунок 1. Спектры ЯМР¹H (вверху) и ЯМР¹³C (внизу) соединения **1a** (400 и 100 МГц, CDCl₃).

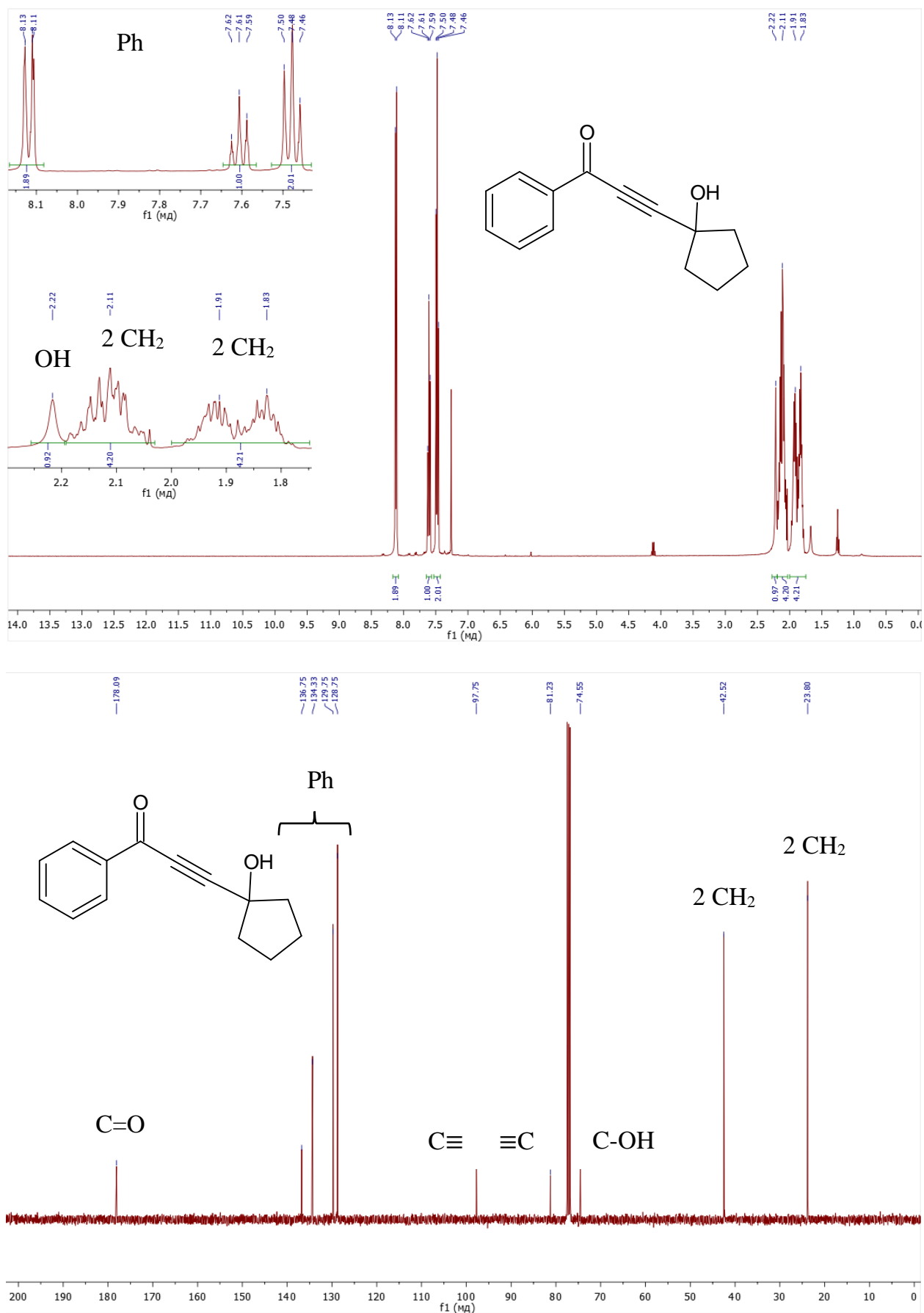
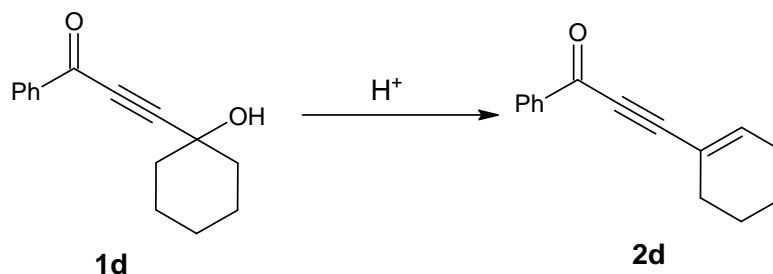


Рисунок 2. Спектры ЯМР¹H (вверху) и ЯМР¹³C (внизу) соединения **1c** (400 и 100 МГц, CDCl₃).

2.2 Реакции дегидратации ацетиленовых гидроксикетонов пропаргильного типа

Ацетиленовый гидроксикетон **1d** под действием трифторметансульфоновой кислоты $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (TfOH) превращается в про дукт дегидратации 3-(циклогекс-1-ен-1-ил)-1-фенилпро-2-ин-1-он **2d** как основной продукт этой реакции (табл. 1). Данное вещество было получено по реакциям в TfOH при временах реакции 1-7 минут (оп. №1, 2, 3, табл. 1). При увеличении времени реакции в TfOH наблюдается образование олигомерных веществ (оп. №4, 5, 6, табл. 1). В реакции соединения **1d** с бензолом в TfOH продукт дегидратации является основным, однако формируются и другие минорные продукты (см. раздел 2.4) Использование кислот Льюиса хлорида алюминия AlCl_3 и бромид алюминия AlBr_3 (оп. №7, 8, табл. 1), гексафторизопропанола (HFIP) (оп. №9, табл. 1), а также кислотных цеолитов CBV-720 в бензоле (оп. №10, табл.1) также приводит к олигомеризации соединения **1d**. Структура соединения **2d** определена методами ЯМР ^1H , ^{13}C (рис. 3), масс-спектрометрии высокого разрешения.

Таблица 1. Реакции дегидратации вещества **1d** в TfOH.



№ опыта	Кислота	Условия реакции	Выход 2d , %
1	TfOH	20°C, 5 мин	7
2	TfOH	CH_2Cl_2 , 20°C, 1 мин	31
3	TfOH	PhH, 20°C, 7 мин	25
4	TfOH	CHCl_3 , PhH, 20°C, 30 мин	Олигомеры
5	TfOH	CH_2Cl_2 , PhH, 20°C, 2 ч	Олигомеры
6	TfOH	20°C, 1 ч	Олигомеры
7	AlCl_3	PhH, 20°C, 30 мин	Олигомеры
8	AlBr_3	PhH, 20°C, 1 ч	Олигомеры
9	HFIP	PhH, 20°C, 24 ч	Олигомеры
10	CBV-720	PhH, 120°C, 1 ч	Олигомеры

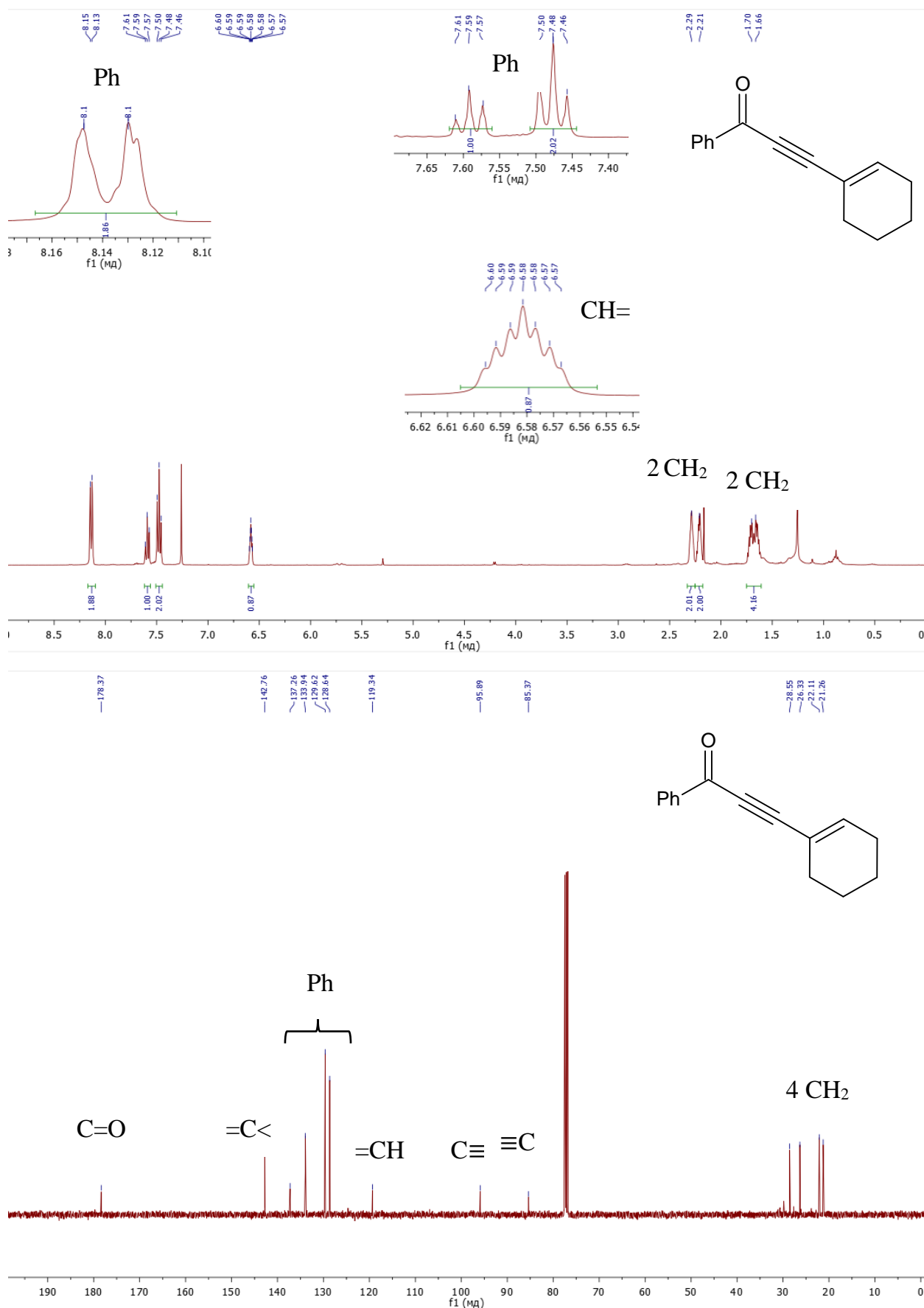
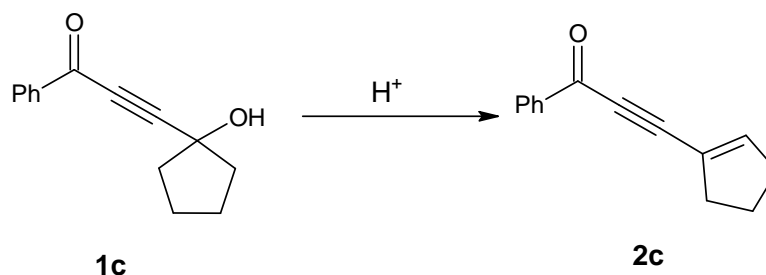


Рисунок 3. Спектры ЯМР ^1H (вверху) и ЯМР ^{13}C (внизу) соединения **2d** (400 и 100 МГц, CDCl_3).

Соединение **1c** способно под действием таких кислотных реагентов, как трифторметансульфоновая кислота (оп. №1, 2, табл. 2), кислотные HUSY цеолиты CBV-720 (оп. №3, табл. 2) и CBV-500 (оп. №4, табл. 2) превращаться в продукт дегидратации 3-(циклопент-1-ен-1-ил)-1-фенилпро-2-ин-1-он **2c** (табл. 2). Увеличение времени реакции способствует росту количества олигомеров. Так, при изменении времени реакции на цеолитах CBV-500 с 1 ч до 5 ч продукт дегидратации не обнаружен (оп. №5, табл. 2). Применение HFIP в совокупности с трифторуксусной кислотой CF₃CO₂H также приводит к олигомерам (оп. №6, табл. 2). Структура соединения **2c** определена методами ЯМР ¹H, ¹³C (рис. 4), масс-спектрометрии высокого разрешения.

Таблица 2. Реакции дегидратации вещества **1c** под действием кислотных реагентов.



№ опыта	Кислота	Условия реакции	Выход 2c , %
1	TfOH	20°C, 10 мин	62
2	TfOH	20°C, 30 мин	29
3	CBV-720	PhH, 120°C, 1 ч	22
4	CBV-500	PhH, 120°C, 1 ч	20
5	CBV-500	PhH, 120°C, 5 ч	Олигомеры
6	HFIP, CF ₃ CO ₂ H	PhH, 20°C, 5 мин	Олигомеры

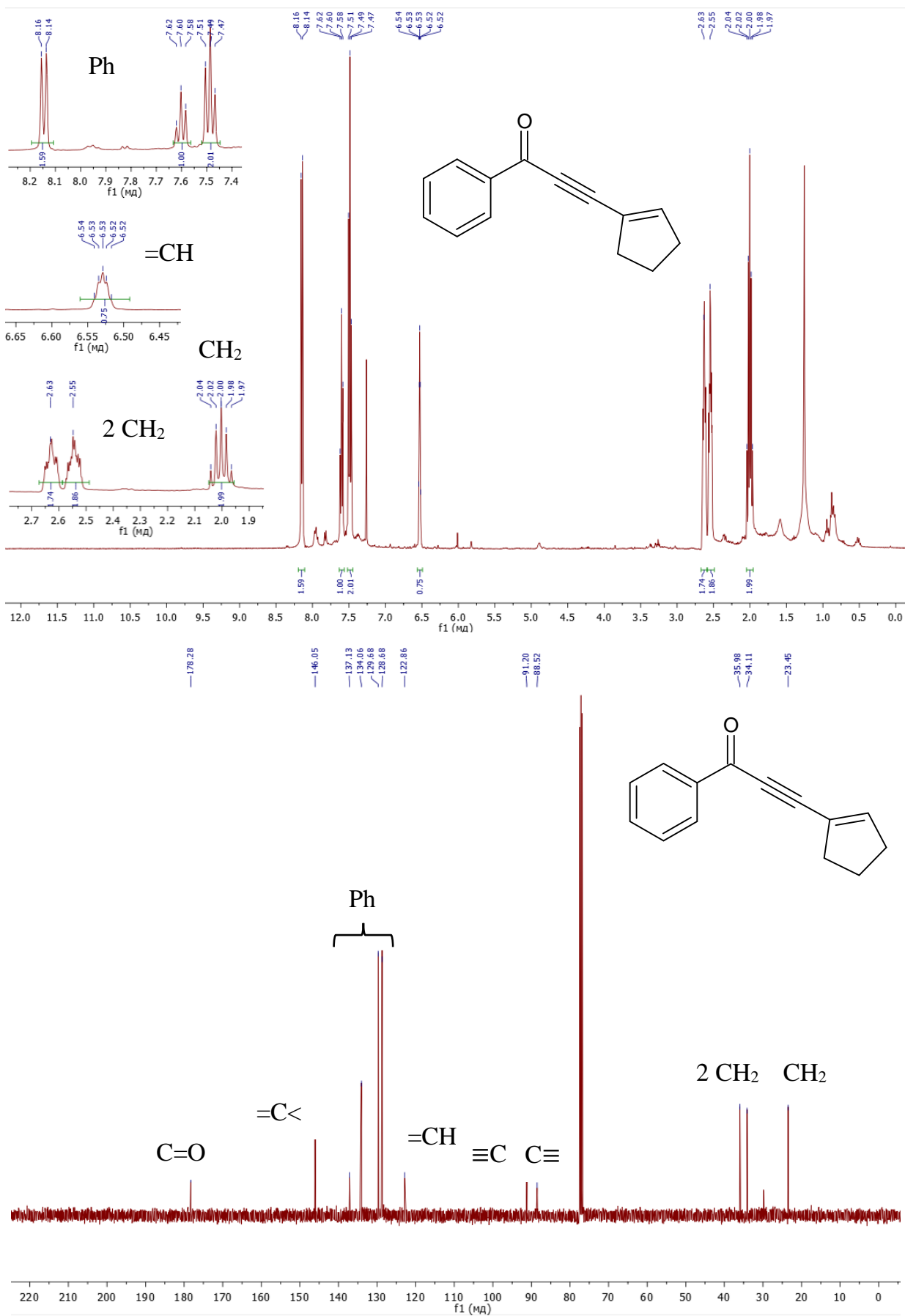
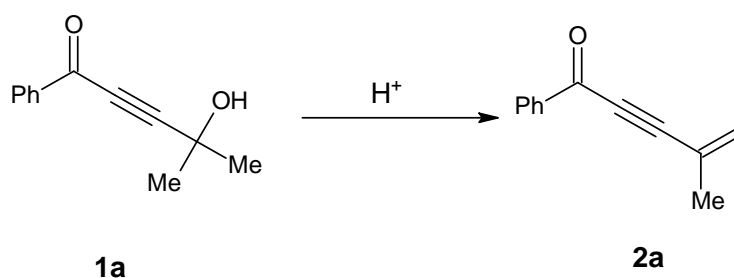


Рисунок 4. Спектры ЯМР¹H (вверху) и ЯМР¹³C (внизу) соединения **2c** (400 и 100 МГц, CDCl₃).

Соединение **1a** способно под действием таких кислотных реагентов, как трифторметансульфоновая кислота и серная кислота, превращаться в продукт дегидратации 4-метил-1-фенилпент-4-ен-2-ин-1-он **2a** (оп. №1, 2, 3, табл. 3). Понижение температуры с комнатной до 0°C приводит к снижению реакционной способности вещества **1a** и к уменьшению выхода продукта дегидратации (оп. №3, табл. 3). При проведении реакций в TfOH с аренами при температуре -40°C было выделено непрореагировавшее исходное соединение **1a** (оп. №4, 5, табл. 3). В реакциях вещества **1a** с серной кислотой и TfOH продукт дегидратации является одним из основных, однако, помимо него, образуются и другие вещества (см. раздел 2.4.). Структура соединения **2a** определена методами ЯМР ¹H, ¹³C (рис. 5), масс-спектрометрии высокого разрешения.

Таблица 3. Реакции дегидратации вещества **1a** под действием кислотных реагентов.



№ опыта	Кислота	Условия реакции	Выход 2a , %
1	H ₂ SO ₄	20°C, 15 мин	34
2	TfOH	20°C, 5 мин	17
3	TfOH	PhH, 0°C, 30 мин	10
4	TfOH	PhH, -40°C, 30 мин	Исходное соединение 1a
5	TfOH	<i>Мета</i> -ксилол, -40°C, 30 мин	Исходное соединение 1a

Предполагаемый механизм реакции представлен на схеме 2. Реакция дегидратации протекает с первоначальным протонированием гидроксильной группы и карбонильной группы ацетиленового гидроксикетона **1**, что приводит к образованию катиона **A**, который отщепляя воду, формирует карбокатион **B**. Последний депротонирует с образованием продукта дегидратации **2**.

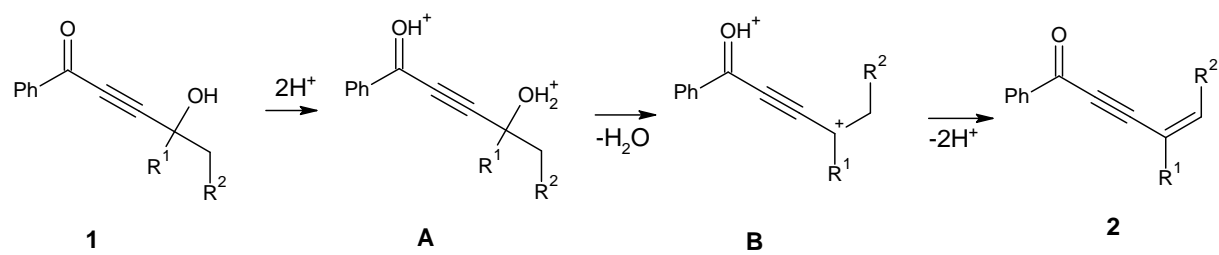
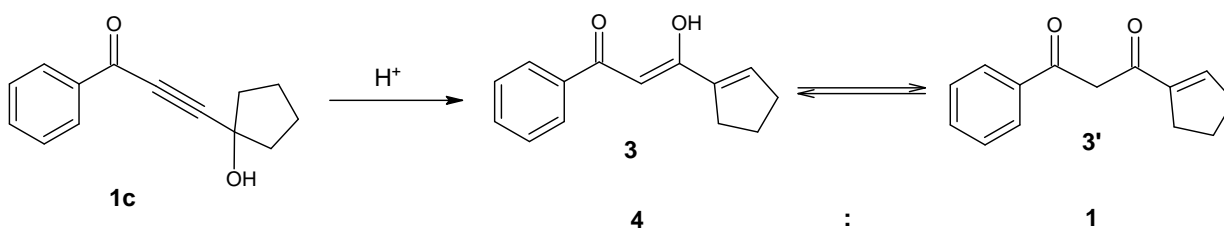


Схема 2. Механизм дегидратации соединений 1.

2.3 Реакции дегидратации-гидратации ацетиленовых гидроксикетонов пропаргильного типа – перегруппировка Рупе

Соединение **1c** способно под действием таких кислотных реагентов, как серная кислота и кислотный HUSY цеолит CBV-720, превращаться в 3-(циклопент-1-ен-1-ил)-3-гидрокси-1-фенилпроп-2-ен-1-он **3**, который является продуктом перегруппировки Рупе (табл. 4) (см. раздел 1.2.2) [26]. Данное соединение находится в таутомерном равновесии с 1-(циклопент-1-ен-1-ил)-3-фенилпропан-1,3-диолом **3'** в соотношении 4:1 в хлороформе. На это указывают дополнительные сигналы в спектре ЯМР ^1H (синглет при 5.30 м.д. и мультиплет при 6.53 м.д.). Структуры соединений определены методами ЯМР ^1H , ^{13}C (рис. 6), масс-спектрометрии высокого разрешения.

Таблица 4. Реакции енолизации **1c** под действием кислотных реагентов.



№ опыта	Кислота	Условия реакции	Выход 3 , %
1	H_2SO_4	20°C, 15 мин	80
2	CBV-720	1,2-дихлорэтан, 120°C, 1 ч	13

Предполагаемый механизм реакции представлен на схеме 3. Реакция протекает через образование дикатиона **Cc**, который можно представить в виде двух резонансных структур **Cc** и **Cc'**. Последний, отщепляя воду, образует частицу **Dc**, способная депротонировать в **Ec**. Затем в зависимости от используемой кислоты возможно два пути. Если используется серная кислота, то к катиону **Ec** присоединяется сульфат-анион с формированием вещества **4**, которое при гидролизе даёт конечный продукт **3**. Если реакция протекает с участием цеолитов, то к катиону **Ec** присоединяется элиминировавшая ранее молекула воды. При этом генерируется частица **Fc**, которая при депротонировании превращается в соединение **3**.

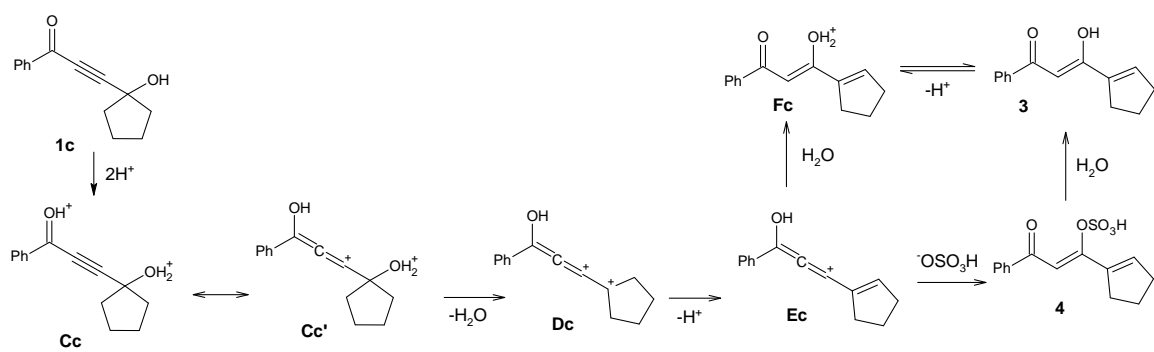


Схема 3. Предполагаемый механизм образования енола 3.

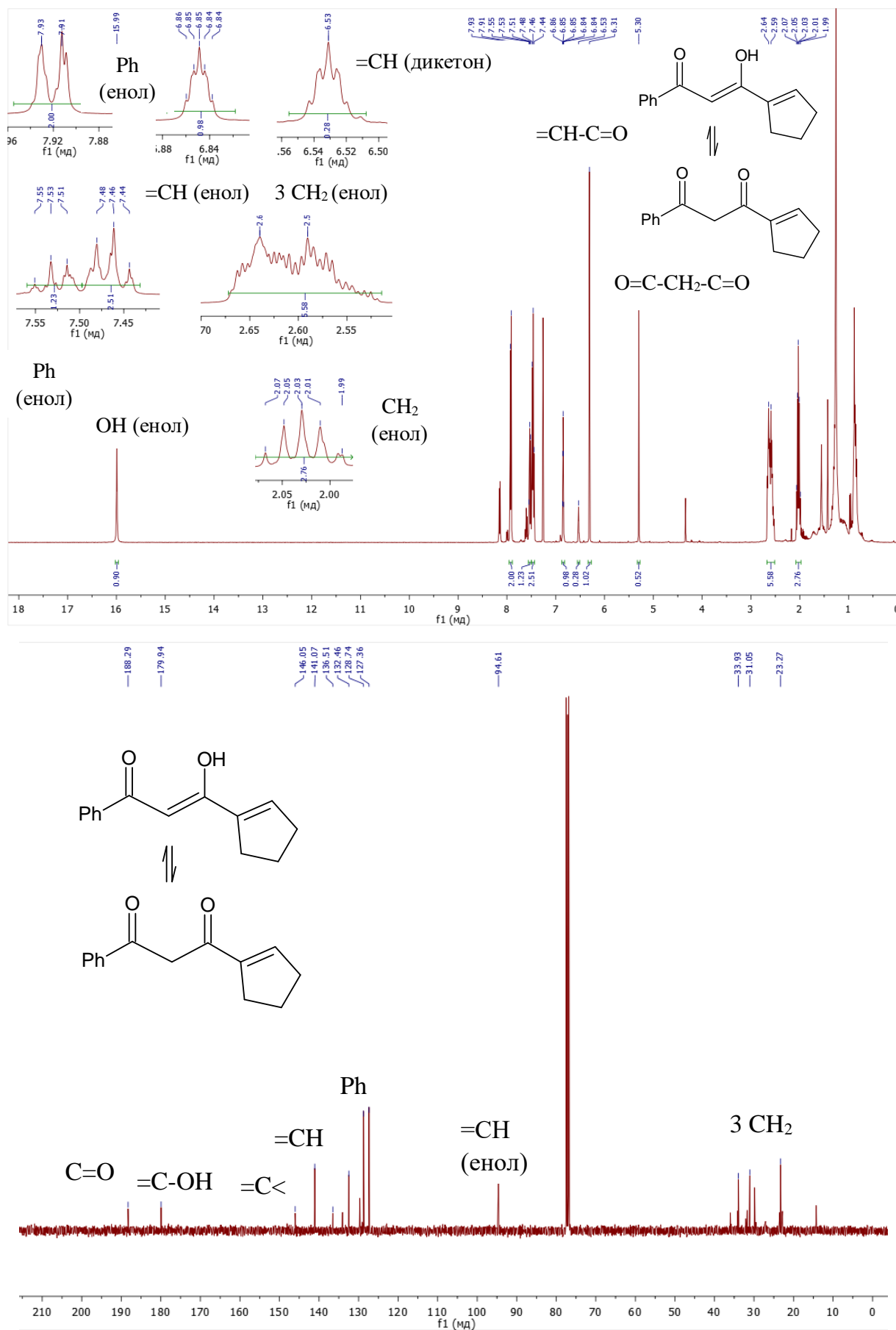


Рисунок 6. Спектры ЯМР ^1H (вверху) и ЯМР ^{13}C (внизу) соединения 3 (400 и 100

МГц, CDCl_3).

2.4 Реакции образования оксиранов из ацетиленовых гидроксикетонов пропаргильного типа

Соединение **1b** способно под действием таких кислотных реагентов, как трифторметансульфоновая кислота, серная кислота и кислотные HUSY цеолиты CBV-720, превращаться в некоторое соединение с молекулярной массой, идентичной исходному соединению **1b** (оп. №1, 2, 3, 4, табл. 5). Изначально было предположено, что полученное вещество является продуктом перегруппировки Мейера-Шустера (схема 4).

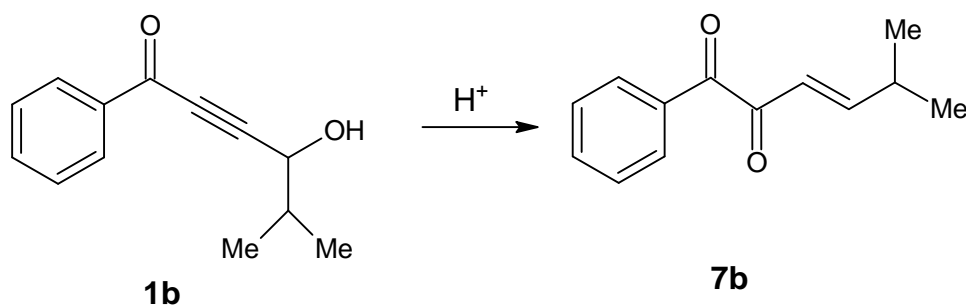
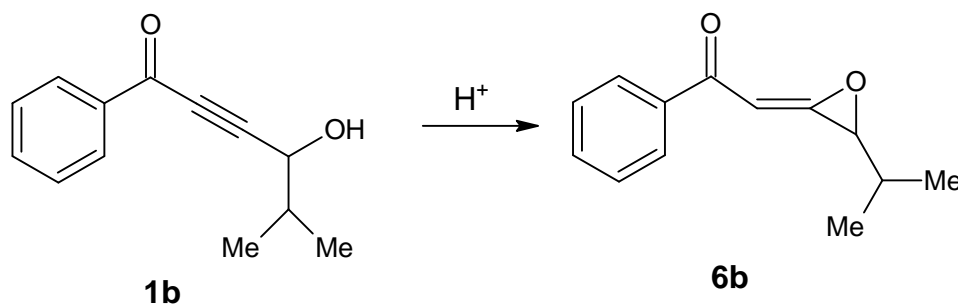


Схема 4. Перегруппировка Мейера-Шустера для вещества **1b**

Однако в спектрах ЯМР 1H не были обнаружены дублет и дублет дублетов в области сигналов винильных протонов, которые были бы характерны данному соединению, поэтому был сделан вывод, что образовавшееся соединение не является продуктом перегруппировки Мейера-Шустера. При это было выдвинуто обоснованное предположение на основании спектральных данных, что выделенный продукт является 1-фенил-2-[3-(пропан-2-ил)оксиран-2-илиден]этан-1-оном **6b**. Заметно, что увеличение времени реакции в TfOH увеличивает выход оксирана (оп. №2, табл. 5). Также приемлемый выход вещества **6b** даёт реакция соединения **1b** с серной кислотой (оп. №4, табл. 5). Структура соединения определена методами ЯМР 1H , ^{13}C (рис. 7), масс-спектрометрии высокого разрешения.

Таблица 5. Реакции образования оксирана **6b** из вещества **1b** под действием кислотных реагентов.



№ опыта	Кислота	Условия реакции	Выход 6b , %
1	TfOH	20°C, 5 мин	10
2	TfOH	20°C, 30 мин	67
3	CBV-720	PhH, 120°C, 1 ч	14
4	H ₂ SO ₄	20°C, 15 мин	45

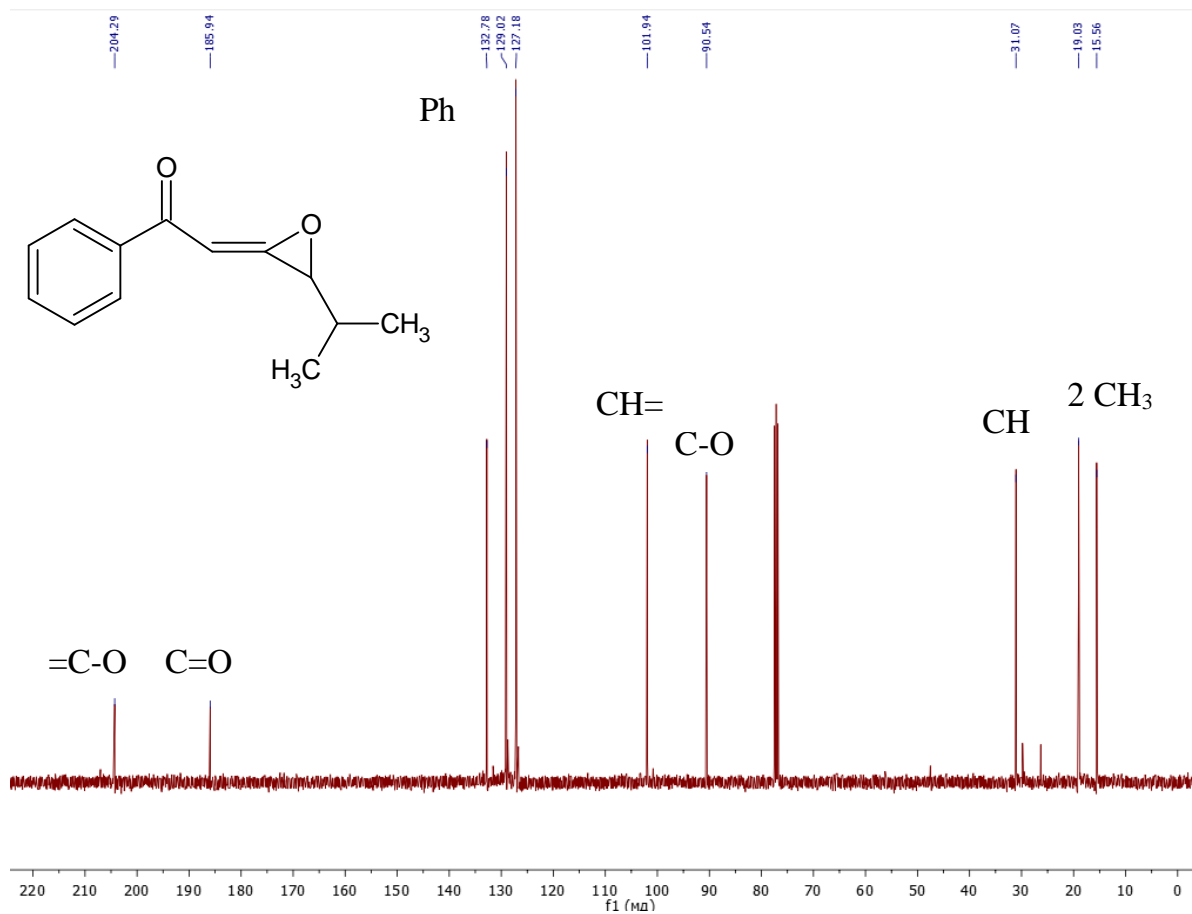
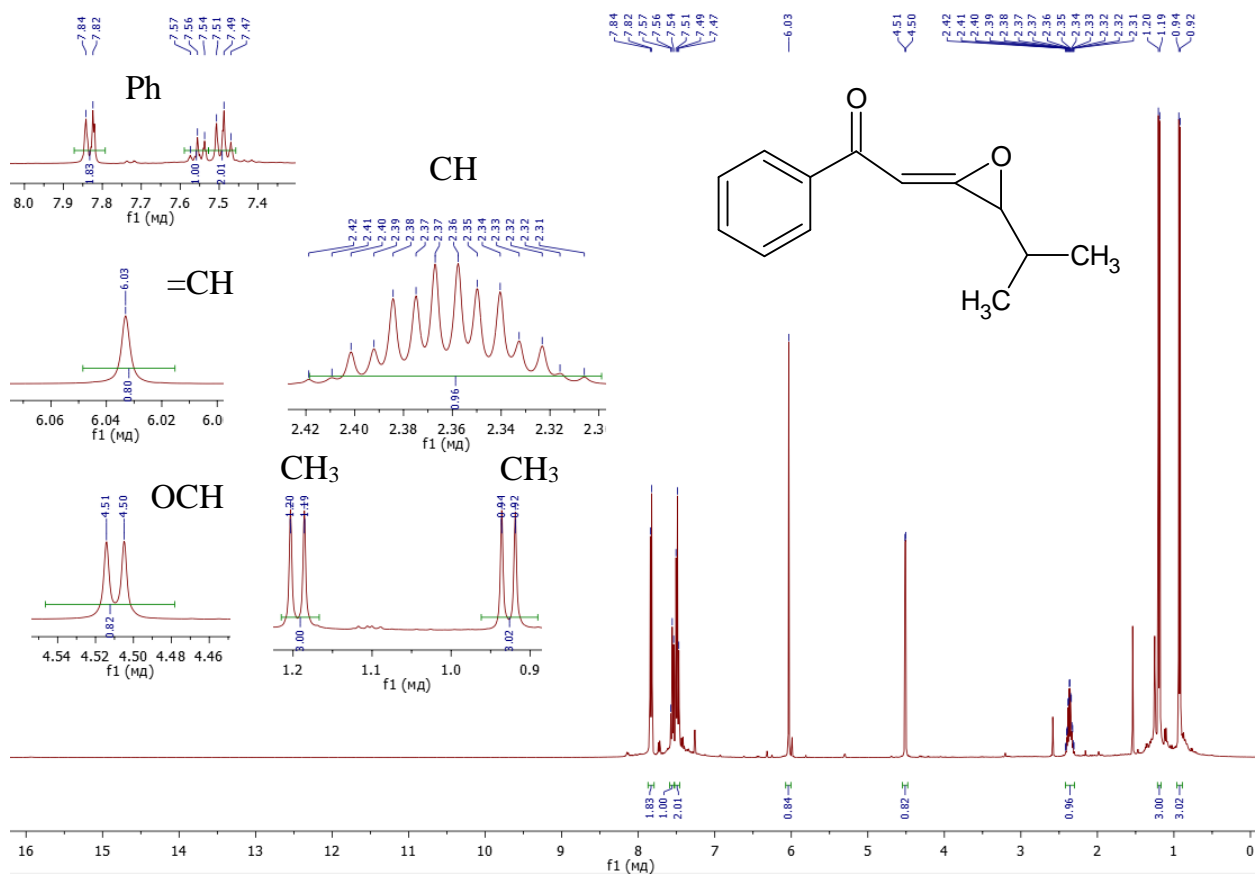
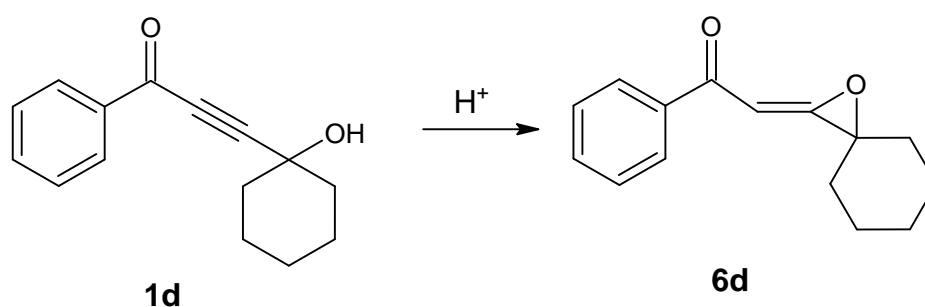


Рисунок 7. Спектры ЯМР¹H (вверху) и ЯМР¹³C (внизу) соединения **6b** (400 и 100 МГц, CDCl₃).

Соединение **1d** способно под действием таких кислотных реагентов, как трифторметансульфоновая кислота, серная кислота и кислотные HUSY цеолиты CBV-720, превращаться 2-(1-оксапиро[2.5]октан-2-илиден)-1-фенилэтан-1-он **6d** (табл. 6). В реакции ацетиленового гидроксикетона **1d** в TfOH основным продуктом является соединение **2d** (табл. 1), в то время как оксиран **6d** является минорным (оп. №3, табл.6). Структура соединения определена методами ЯМР ^1H , ^{13}C (рис. 8), масс-спектрометрии высокого разрешения.

Таблица 6. Реакции образования оксирана **6d** из вещества **1d** под действием кислотных реагентов.



№ опыта	Кислота	Условия реакции	Выход 6d , %
1	CBV-720	1,2-дихлорэтан, 120°C, 1 ч	16
2	H ₂ SO ₄	20°C, 15 мин	9
3	TfOH	PhH, 20°C, 7 мин	6

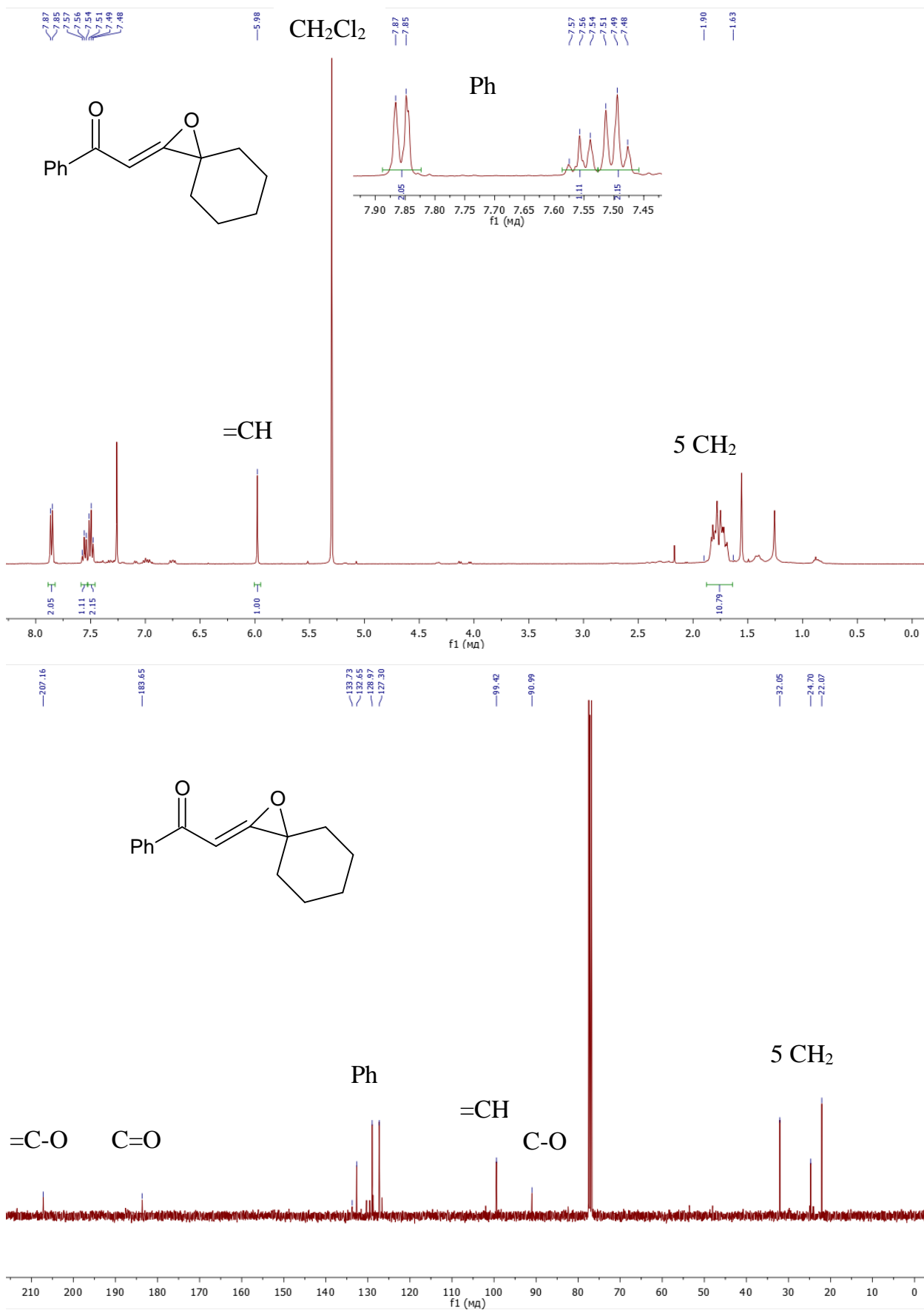
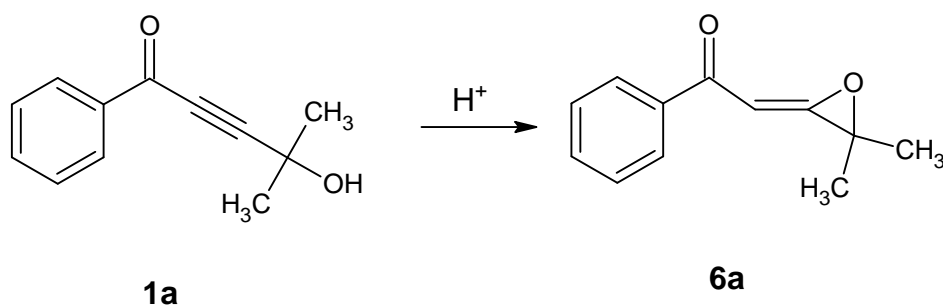


Рисунок 8. Спектры ЯМР ¹H (вверху) и ЯМР ¹³C (внизу) соединения **6d** (400 и 100 МГц, CDCl₃).

Соединение **1a** способно под действием таких кислотных реагентов, как трифторметансульфоновая кислота, серная кислота превращаться в 2-(1-оксаспиро[2.5]октан-2-илиден)-1-фенилэтан-1-он **6a** (табл. 7). В реакции ацетиленового гидроксикетона **1a** в TfOH основным продуктом является енин **2a**, а оксиран **6a** считается минорным (оп. №1, табл. 7) (см. раздел 2.2.). При использовании серной кислоты оксиран **6a** – основной продукт, однако также происходит образование енина **2a** в качестве побочного продукта (оп. №2, табл. 7) (см. раздел 2.2.). Структура соединения определена методами ЯМР ^1H , ^{13}C (рис. 9), масс-спектрометрии высокого разрешения.

Таблица 7. Реакции образования оксирана **6a** из вещества **1a** под действием кислотных реагентов.



№ опыта	Кислота	Условия реакции	Выход 6a , %
1	H ₂ SO ₄	20°C, 15 мин	32
2	TfOH	20°C, 5 мин	5

Предполагаемый механизм реакции включает протонирование **1** с образованием катиона, характеризующегося двумя мезомерными структурами **G** и **G'** (схемы 4, 5). Дальнейший путь превращений зависит от кислоты. Если в качестве кислоты используется серная кислота или TfOH, то катион **G** сначала превращается в частицу **H** (схема 4). Далее к катиону **H** присоединяется анион $^-\text{OSO}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{CF}_3; \text{OH}$) с образованием катиона **K**. Последний циклизуется в оксониевый ион **L**, который при взаимодействии с анионом $^-\text{OSO}_2\text{X}$ превращается в оксиран **6**. Если используются цеолиты, то катион **G** дегидратирует в дикатион **H**. Далее катион **H** в реакции с водой способен превращаться в частицу **J**, которая далее циклизуется в катион **I**. Последний превращается в конечный продукт **6** (схема 5).

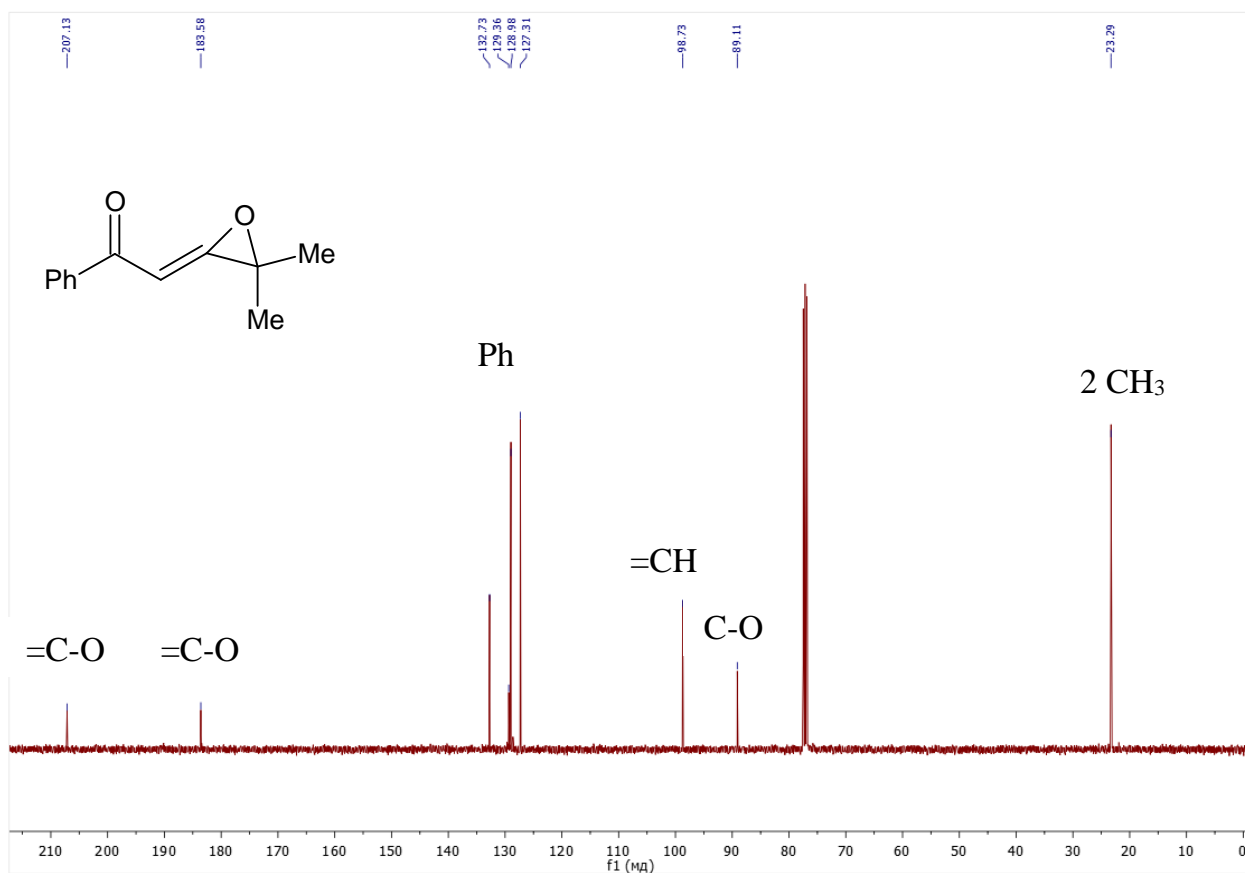
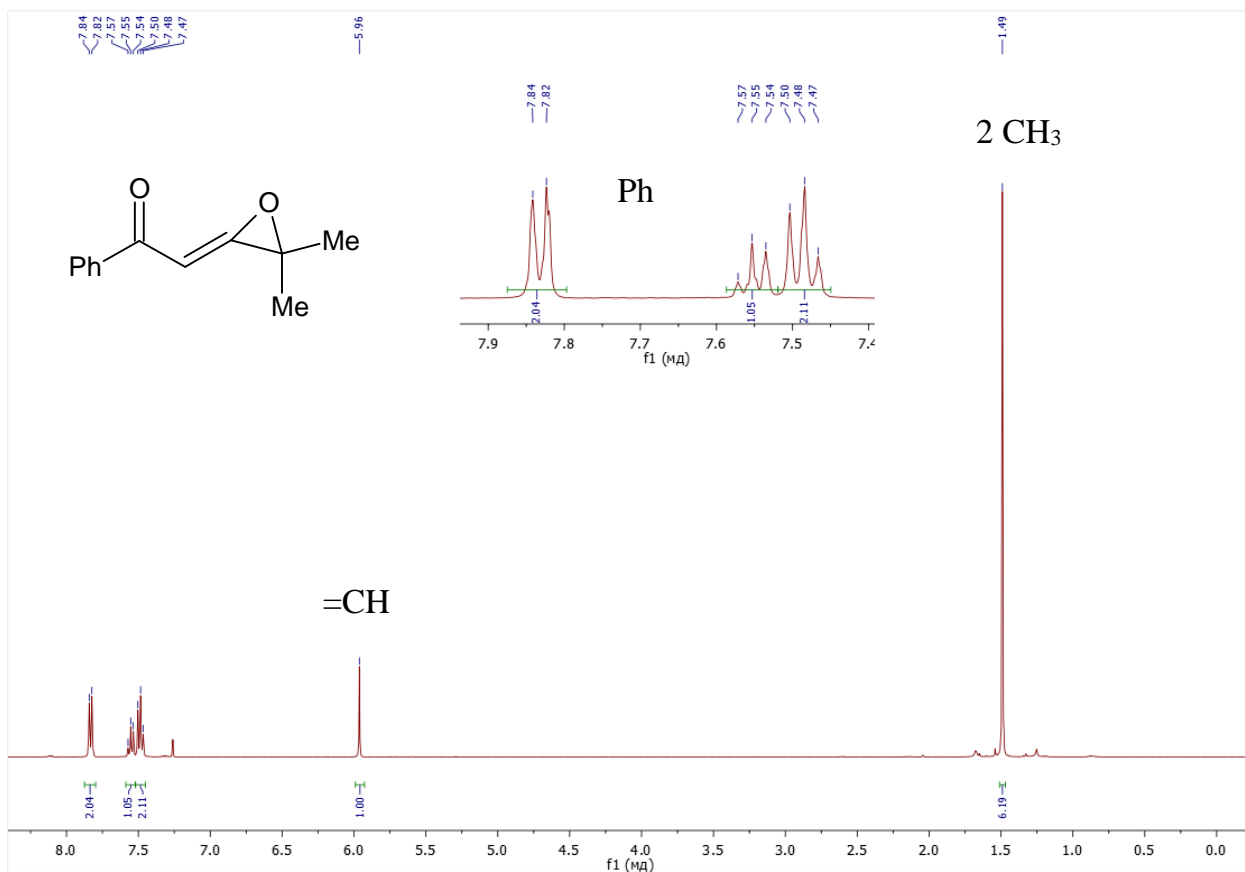


Рисунок 8. Спектры ЯМР¹H (вверху) и ЯМР¹³C (внизу) соединения **6a** (400 и 100 МГц, CDCl₃).

2.5 Квантовохимические расчеты методом DFT интермединатов реакции

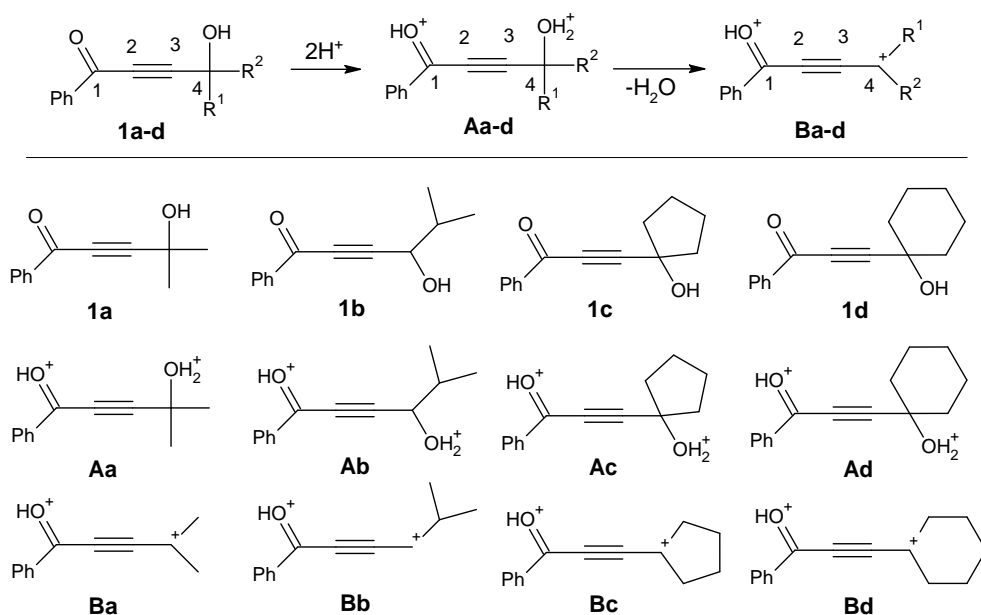
Для того чтобы оценить реакционную способность интермединатов **A** и **B** были рассчитаны их электронные и орбитальные свойства (натуральные заряды q , вклады АО в НСМО, индексы электрофильности ω), а также изменения стандартной свободной энергии Гиббса ΔG_{298} реакций протонирования (табл. 8). Катионы **Va-d** являются более электрофильными, чем частицы **Aa-d**. Об этом свидетельствуют индексы электрофильности частиц, которые для частиц **A** лежат в интервале 5.6-5.7 эВ, а для частиц **B** в области 6.3-8.9 эВ. Изменения энергий Гиббса реакций образования дикатионов **Aa-d** отрицательны, что свидетельствует о термодинамической выгодности их формирования. Вычисленные энергии Гиббса реакций образования дикатионов отрицательны для катионов **Va, Vc, Vd**, что свидетельствует о термодинамической разрешенности их образования в данных условиях. Для катиона **Vb** изменение энергии Гиббса больше нуля, что отражает невыгодность процесса образования данного дикатиона. При этом было рассчитано, что стадии образования частиц **B** характеризуются положительными изменениями энергии Гиббса. Таким образом, можно предположить, что в реакциях соединений **1a-d** в сильных кислотах ключевыми интермединатами являются дикатионы **Aa-d**.

Анализ дикатионов **Aa-d** показывает, что для нециклических заместителей, как в частицах **Aa-b** основной положительный заряд локализован на атоме C^1 (0.53 е), для катионов **Ac-d** существенный положительный заряд несут атомы C^1 и C^4 (0.53-0.54 е и 0.79 е соответственно). В частицах **Aa, Ac, Ad** основным вкладом в НСМО обладают атомы C^1 и C^3 (25.3-29.9 % и 12.0-17.9 % соответственно). В катионе **Ab** все указанные атомы обладают низкими вкладами в НСМО (5.4 %, 2.5 %, 6.9 % и 0.6 %).

Зависимость характеристик дикатионов **Va-d** от структуры более сложная. Так, для **Va** значительным зарядом обладают атомы C^1, C^3, C^4 (0.5 е, 0.39 е и 0.39 е соответственно), а основной вклад в НСМО несут атомы C^2 и C^4 (16.5% и 31.9 %). Для дикатиона **Vb** наибольший положительный заряд у атома C^1 (0.53 е), а атомы C^3 и C^4 несут значительный отрицательный заряд (-0.4 е). Наибольший вклад в НСМО для данной структуры имеют атомы C^3 и C^4 (19.9 % и 43.0 %). Для структуры **Vc** положительный заряд локализован на атомах C^2 и C^3 (0.46 е и 0.65 е), а основной

вклад в НСМО у атомов C² и C⁴ (17.4 % и 29.4 %). Для катиона **Bd** наибольший положительный заряд имеет атом C¹ (0.49 e), а атомы C³ и C⁴ несут значительный отрицательный заряд (-0.32 e и -0.44 e). При этом вклады в НСМО всех атомных орбиталей близки (15.9%, 13.6 %, 13.1 %, 22.0 %). Стоит отметить, что оптимизировать геометрию катионных интермедиатов **Bb**, **Bd** не удалось, что, вероятно, связано с их нестабильностью.

Таблица 8. Электронные характеристики, полученные из DFT расчётов катионов **I**, **A**, **B** и вычисленные энергии Гиббса ΔG_{298} реакций



Соединения	$E_{\text{НОМО}}$, эВ	$E_{\text{ЛУМО}}$, эВ	ω , ^a эВ	$q(C^1)$, ^b e	$q(C^2)$, ^b e	$q(C^3)$, ^b e	$q(C^4)$, ^b e	$k(C^1)$ ЛУМО, с %	$k(C^2)$ ЛУМО, с %	$k(C^3)$ ЛУМО, с %	$k(C^4)$ ЛУМО, с %	ΔG_{298} реакций, кДж/моль
1a-d												
1a	-7.47	-2.58	2.6	0.50	-0.11	0.07	0.18	15.9	8.5	17.8	5.5	
1b	-7.47	-2.59	2.6	0.50	-0.11	0.07	0.05	17.2	8.6	15.5	5.8	
1c	-7.46	-2.57	2.6	0.50	-0.11	0.08	0.18	19.0	7.4	15.2	3.1	
1d	-7.46	-2.57	2.6	0.50	-0.11	0.08	0.18	15.1	6.2	11.4	1.4	
Aa-d												
Aa	-8.26	-4.59	5.6	0.53	-0.03	0.15	0.23	29.9	3.7	17.9	3.3	-51.7
Ab	-8.27	-4.62	5.7	0.53	-0.04	0.15	0.07	5.4	2.5	6.9	0.6	-41.3
Ac	-8.34	-4.60	5.6	0.54	-0.03	0.05	0.79	25.3	5.2	16.4	5.6	-39.0
Ad	-8.25	-4.58	5.6	0.53	-0.05	0.06	0.79	26.2	2.1	12.0	0.6	-52.2

Ba-d												
Ba	-8.43	-5.65	8.9	0.50	0.15	0.39	0.39	7.1	16.5	7.7	31.9	34.6
Bb	-8.23	-4.84	6.3	0.53	-0.08	-0.40	-0.40	9.1	0.2	19.9	43.0	43.9
Bc	-8.41	-5.52	8.4	0.21	0.46	0.65	0.01	3.2	17.4	5.7	29.4	9.8
Bd	-8.39	-5.43	8.1	0.49	0.10	-0.32	-0.44	15.9	13.6	13.1	22.0	27.9

^aиндексы электрофильности $\omega = (E_{\text{ВЗМО}} + E_{\text{НСМО}})^2 / 8(E_{\text{НСМО}} - E_{\text{ВЗМО}})$.

^bнатуральные заряды.

^cвклад атомной орбитали в низшую свободную молекулярную орбиталь.

3. Экспериментальная часть

3.1 Приборы, применявшиеся в исследованиях

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C соединений регистрировали на спектрометрах Bruker и Bruker (на рабочих частотах МГц соответственно) в растворителе CDCl_3 . В качестве внутренних стандартов использовали остаточные сигналы CHCl_3 (δ_{H} 7.26 м.д.) в спектрах ЯМР ^1H , сигнал растворителя CDCl_3 (δ_{C} 77.0 м.д.) – в спектрах ЯМР ^{13}C . Масс-спектры высокого разрешения записывали на приборе Bruker-microTOF с ионизацией электроспреем. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ на пластинах AlugramSILG/UV-254. Детектирование пластин осуществляли в УФ-свете. Разделение реакционных смесей производили на пластинах Silufol UV254 200 × 200 мм, стеклянных препаративных пластинах с силикагелем Chemapol Silicagel L 5/40 и с помощью колоночной хроматографии на силикагеле Fluka 40-63 с использованием в качестве элюента систем петролейный эфир-этилацетат.

Квантово-химические расчёты были выполнены на гибридном уровне DFT/HF теории, используя трехпараметрический гибридный функционал Бекке в сочетании с корреляционным методом коррекции градиента Ли, Ян и Парра (B3LYP) с использованием программных пакетов GAUSSIAN 2009 [28]. Оптимизация геометрии была выполнена с использованием базисного набора 6-311 + G.

3.2 Общая методика синтеза исходных 1-фенил-4-гидроксибут-2-ин-1-онов

Смесь PdCl_2 (29 мг, 0.162 ммоль), PPh_3 (85 мг, 0.324 ммоль) поместили в круглодонную трехгорлую колбу объёмом 250 мл, снабжённую барботёром и системой подачи аргона, добавили ТГФ (10 мл) и перемешивали 10 минут при комнатной температуре в атмосфере аргона. Затем добавили CuI (62 мг, 0.322 ммоль) и ТГФ (1 мл). Смесь перемешивали 30 мин. Затем последовательно добавили проп-2-ин-ол (8.1 ммоль), триэтиламин (1.1 мл) и бензоилхлорид (0.9 мл) с интервалом 5 мин. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 3 ч. По окончании реакции смесь фильтровали, растворитель из фильтрата отогнали в вакууме. Остаток подвергали хроматографическому разделению на силикагеле [элюент: петролейный эфир (40-70) – этилацетат]. Выходы продуктов реакции **1a-d** составили 17-90%.

3.3 Общая методика превращений 1-фенил-4-гидроксипут-2-ин-1-онов 1 в TfOH. Синтез соединений 2, 6.

В круглодонную колбу поместили раствор 1-фенил-4-гидроксипут-2-ин-1-она 1 (0.22 ммоль) в дихлорметане (2 мл), хлороформе (2 мл) или бензоле (0.1 мл) и добавили трифторметансульфовую кислоту (1 мл, 11.33 ммоль) и перемешивали при температурах -40 – 20°C в течение 1 мин – 2 ч (см. конкретные условия реакции в табл. 1, 2, 3, 5, 6, 7). Реакционную смесь выливали в 50 мл воды и экстрагировали хлороформом (3×30 мл). Экстракты объединяли, промывали водой, насыщенным водным раствором NaHCO₃, водой и сушили Na₂SO₄. Растворитель отгоняли в вакууме. Остаток подвергали хроматографическому разделению на силикагеле [элюент: петролейный эфир (40-70) – этилацетат].

3.4 Общая методика превращений 1-фенил-4-гидроксипут-2-ин-1-онов 1 в серной кислоте. Синтез соединений 2, 3, 6.

В круглодонную колбу поместили 1-фенил-4-гидроксипут-2-ин-1-он 1 (0.22 ммоль) и добавили концентрированную серную кислоту (2 мл) и перемешивали при комнатной температуре 15 мин. Реакционную смесь выливали в 50 мл воды и экстрагировали хлороформом (3×30 мл). Экстракты объединяли, промывали водой, насыщенным водным раствором NaHCO₃, водой и сушили Na₂SO₄. Растворитель отгоняли в вакууме. Остаток подвергали хроматографическому разделению на силикагеле [элюент: петролейный эфир (40-70) – этилацетат].

3.5 Общая методика превращений 1-фенил-4-гидроксипут-2-ин-1-онов 1 под действием цеолитов. Синтез соединений 2, 3, 6.

Смесь 1-фенил-4-гидроксипут-2-ин-1-она 1 (0.22 ммоль), бензола (5 мл) или дихлорэтана (5 мл) и 250 мг предварительно прокаленного в течение 3 ч при 400-420°C цеолита нагревали в стеклянном автоклаве в течение 1 ч при 100-120°C при интенсивном перемешивании. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры. Цеолит отфильтровали на фильтре Шотта. Для извлечения продуктов реакции из цеолита его промывали несколько раз метиловым спиртом (4×10 мл). Затем объединили органические растворы в бензоле и метаноле. Растворители удалили в вакууме. Остаток подвергали хроматографическому разделению на силикагеле [элюент: петролейный эфир (40-70) – этилацетат].

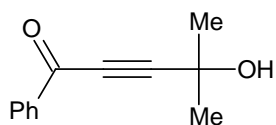
3.6 Общая методика превращений 1-фенил-4-гидроксипент-2-ин-1-онов **1** в AlCl_3 и AlBr_3 .

В круглодонную колбу поместили галогенид алюминия AlX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) (1.1 ммоль), и добавили раствор 1-фенил-4-гидроксипент-2-ин-1-она **1** (0.22 ммоль) в бензоле (5 мл), перемешивали при комнатной температуре 0.5-1 ч. Реакционную смесь выливали в 50 мл воды и экстрагировали хлороформом (3×30 мл). Экстракты объединяли, промывали водой, насыщенным водным раствором NaHCO_3 , водой и сушили Na_2SO_4 . Растворитель отгоняли в вакууме. Остаток подвергали хроматографическому разделению на силикагеле [элюент: петролейный эфир (40-70) – этилацетат].

3.7 Общая методика превращений 1-фенил-4-гидроксипент-2-ин-1-онов **1** в гексафторизопропанол.

В круглодонную колбу поместили раствор 1-фенил-4-гидроксипент-2-ин-1-она **1** (0.22 ммоль) в бензоле (0.2 мл) и добавили гексафторизопропанол (1 мл) и 1 каплю трифторуксусной кислоты, перемешивали 5 мин – 24 ч (см. конкретные условия в табл.1, 2). Далее реакционную смесь выливали в 50 мл воды и экстрагировали хлороформом (3×30 мл). Экстракты объединяли, промывали водой, насыщенным водным раствором NaHCO_3 , водой и сушили Na_2SO_4 . Растворитель отгоняли в вакууме. Остаток подвергали хроматографическому разделению на силикагеле [элюент: петролейный эфир (40-70) – этилацетат].

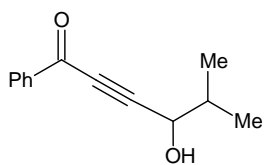
3.8 Физико-химические характеристики соединений



4-гидрокси-4-метил-1-фенилпент-2-ин-1-он (1a) [29]. ^1H ЯМР

(400 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 1.66 с (6H), 2.90 с (1H), 7.46 т (2H,

$J=8$ Гц), 7.59 т (1H, $J=8$ Гц), 8.10 д (2H, $J=8$ Гц). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 30.9, 65.4, 80.0, 98.5, 128.7, 129.7, 134.4, 136.6, 178.2.



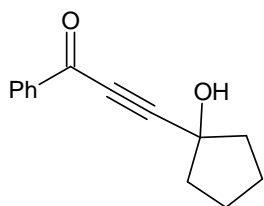
4-гидрокси-5-метил-1-фенилгекс-2-ин-1-он (1b). ^1H ЯМР (400

МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 1.09 д (3H, $J=7.2$ Гц); 1.09 д (3H, $J=7.2$ Гц);

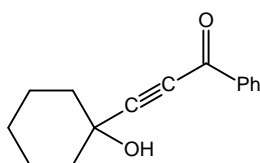
2.02 м (1H); 3.36 с (1H); 4.46 д (1H, $J=5.6$ Гц); 7.44 т (2H, $J=8.0$ Гц),

7.58 т (1H, $J=8.0$ Гц), 8.10 д (2H, $J=8.0$ Гц). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 17.8,

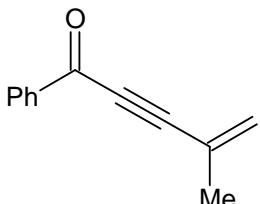
18.2, 34.6, 68.1, 83.4, 93.9, 128.8, 129.7, 134.4, 136.7, 177.8. **HRMS (ESI)** вычислено $C_{13}H_{14}O_2$ $[M+Na]^+$ 225.0886, найдено 225.0886.



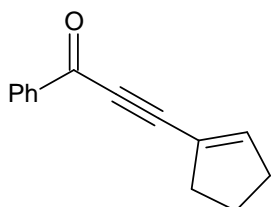
3-(1-гидроксициклопентил)-1-фенилпроп-2-ин-1-он (1c). 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ , м.д.: 1.82-1.93 м (4H), 2.04-2.18 м (4H), 2.22 с (1H), 7.48 т (2H, $J=7.2$ Гц), 7.61 т (1H, $J=7.2$ Гц), 8.12 д (2H, $J=7.2$ Гц). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$) δ , м.д.: 23.9, 42.5, 74.5, 81.2, 97.7, 128.7, 129.7, 134.3, 136.7, 178.1. **HRMS (ESI)** вычислено $C_{14}H_{14}O_2$, $[M+Na]^+$, 237.0886, найдено 237.0886.



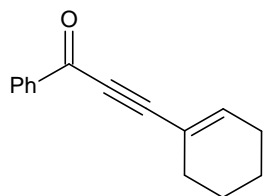
3-(1-гидроксициклогексил)-1-фенилпро-2-ин-1-он (1d) [30]. 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ , м.д.: 1.60-1.71 м (4H), 1.71-1.76 м (4H), 2.05-2.09 м (2H), 2.55 с (1H), 7.48 т (2H, $J=7.5$ Гц), 7.61 т (1H, $J=7.5$ Гц), 8.13 д (2H, $J=7.5$ Гц). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$) δ , м.д.: 23.2, 25.1, 39.4, 69.0, 82.0, 97.7, 128.8, 129.7, 134.3, 136.8, 178.1. **HRMS (ESI)** вычислено $C_{15}H_{16}O_2$, $[M+Na]^+$, 251.1043, найдено 251.1043.



4-метил-1-фенилпент-4-ен-2-ин-1-он (2a) [31]. 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ , м.д.: 2.03-2.06 м (3H), 5.58-5.61 м (1H), 5.69-5.72 м (1H), 7.48 т (2H, $J=8$ Гц), 7.61 т (1H, $J=8$ Гц), 8.14 д (2H, $J=8$ Гц). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$) δ , м.д.: 22.7, 85.8, 94.1, 125.1, 127.9, 128.7, 129.7, 134.2, 137.0, 178.2. **HRMS (ESI)** вычислено $C_{12}H_{10}O$ $[M+H]^+$ 171.08, найдено 171.0804.

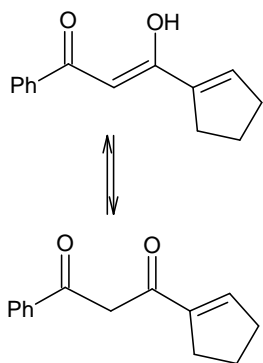


3-(циклопен-1-ен-1-ил)-1-фенилпро-2-ин-1-он (2c). 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ , м.д.: 2.00 квинтет (2H, $J=7.6$ Гц), 2.52-2.57 м (2H), 2.61-2.65 м (2H), 6.53 м (1H), 7.49 т (2H, $J=7.6$ Гц), 7.6 т (1H, $J=7.6$ Гц), 8.14 д (2H, $J=7.6$ Гц). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$) δ , м.д.: 23.5, 31.1, 36.0, 88.5, 91.2, 122.9, 128.7, 129.7, 134.1, 137.1, 146.0, 178.3. **HRMS (ESI)** вычислено $C_{14}H_{12}O$ $[M+H]^+$ 197.0961, найдено 197.0957.



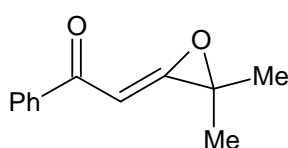
3-(1-гидроксициклогексил)-1-фенилпроп-2-ин-1-он (2d) [32].

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 1.61-1.75 м (4H), 2.17-2.24 м (2H), 2.25-2.32 м (2H), 6.56-6.60 м (1H), 7.48 т (2H, J=8 Гц), 7.59 т (1H, J=8 Гц), 8.14 д (2H, J=8 Гц). **¹³C ЯМР** (100 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 21.3, 22.1, 26.3, 28.5, 85.4, 95.9, 119.3, 128.6, 129.6, 133.9, 137.3, 142.8, 178.4. **HRMS (ESI)** вычислено C₁₅H₁₄O [M+H]⁺ 211.11, найдено 211.1119.



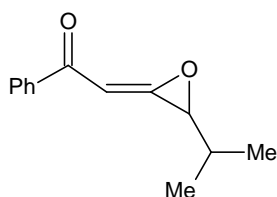
3-(циклопент-1-ен-1-ил)-3-гидрокси-1-фенилпроп-2-ен-1-он (3).

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 2.03 квинтет (2H, J=8 Гц), 2.52-2.68 м (4H), 6.31 с (1H), 6.85 м (1H), 7.46 м (2H), 7.53 м (1H), 7.92 м (2H), 15.99 с (1H). **¹³C ЯМР** (100 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 23.3, 31.0, 33.9, 94.6, 127.4, 128.7, 132.5, 136.5, 141.1, 146.0, 179.9, 188.3. **HRMS (ESI)** вычислено C₁₄H₁₄O₂ [M+H]⁺ 215.1066, найдено 215.1071. **1-(циклопент-1-ен-1-ил)-3-фенилпропан-1,3-дион (3')**. **¹H ЯМР**, δ, м.д.: 5.30 с (2H), 6.53 м (1H), 7.60 м (1H), 8.15 м (2H).



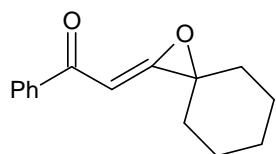
2-(3,3-диметилоксиран-2-илиден)-1-фенилэтан-1-он (6a).

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 1.49 с (6H), 5.96 с (1H), 7.48 т (2H, J=8 Гц), 7.55 т (1H, J=8 Гц), 7.83 д (2H, J=8 Гц). **¹³C ЯМР** (100 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 23.3, 89.1, 98.7, 127.3, 129.0, 129.4, 132.7, 185.6, 207.1. **HRMS (ESI)** вычислено C₁₂H₁₂O₂Na [M+Na]⁺ 211.0735, найдено 211.0730.



1-фенил-2-[3-(пропан-2-ил)оксиран-2-илиден]этан-1-он (6b).

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 0.93 д (3H, J=7.2 Гц), 1.19 д (3H, J=7.2 Гц), 2.34 м (1H), 4.51 д (1H, J=3.6 Гц), 6.03 с (1H), 7.49 т (2H, J=7.2 Гц), 7.56 т (1H, J=7.2 Гц), 7.83 д (2H, J=7.2 Гц). **¹³C ЯМР** (100 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 15.6, 19.0, 26.3, 29.8, 31.1, 90.5, 101.9, 127.2, 129.0, 129.1, 132.8, 185.9, 204.3. **HRMS (ESI)** вычислено C₁₃H₁₄O₂Na [M+Na]⁺ 225.0891, найдено 225.0884.



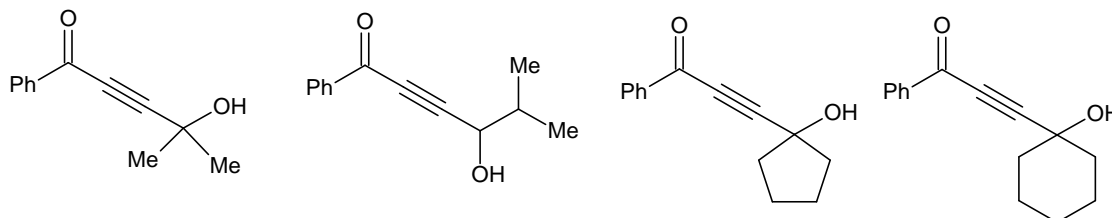
2-(1-оксаспиро[2.5]октан-2-илиден)-1-фенилэтан-1-он (6d).

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 1.67-1.87 м (10 H), 5.99 с (1H), 7.49

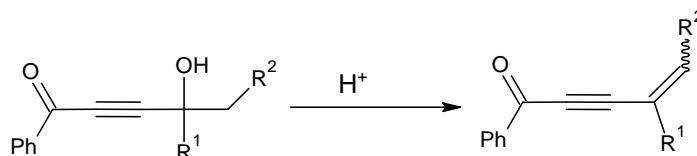
т (2H, J=4 Гц), 7.56 т (1H, J=4 Гц), 7.86 д (2H, J=4 Гц). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 22.1, 24.7, 32.0, 91.0, 99.4, 127.3, 128.4, 129.5, 132.6, 183.6, 207.1. **HRMS (ESI)** вычислено C₁₅H₁₆O₂Na [M+Na]⁺ 251.1048, найдено 251.1042.

Выводы и результаты работы

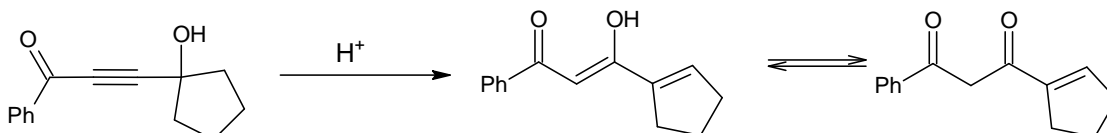
1. Получена серия исходных 1-фенил-4-гидроксибут-2-ин-1-онов (ацетиленовых гидроксикетонов пропаргильного типа) по реакции Соногаширы бензоилхлорида с терминальными ацетиленовыми пропаргильными спиртами.



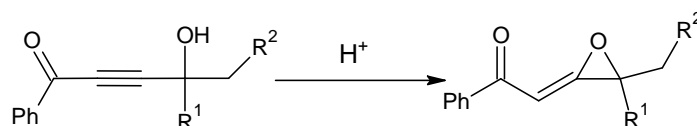
2. Обнаружено, что под действием кислотных реагентов, таких как серная кислота, трифторметансульфоновая кислота, кислотные HUSY цеолиты CBV-720, CBV-500, 1-фенил-4-гидроксибут-2-ин-1-оны способны превращаться в продукты дегидратации – енины (1-фенилпент-4-ен-3-ин-1-оны).



3. Найдено, что в серной кислоте и под действием HUSY цеолита CBV-720 3-(циклопент-1-ен-1-ил)-1-фенилпроп-2-ин-1-он подвергается перегруппировке Рупе, в результате которой образуется таутомерная смесь енола и дикетона.



4. Найдено, что под действием трифторметансульфоновой кислоты, серной кислоты, кислотного HUSY цеолита CBV-720, 1-фенил-4-гидроксибут-2-ин-1-оны дают оксирановые структуры.



5. С помощью квантовохимических расчётов методом теории функционала плотности (DFT) были оценены электронные и орбитальные свойства дикатионных частиц, генерируемых в результате протонирования ацетиленовых гидроксикетонов пропаргильного типа.

Список литературы

- [1] – Anokhin, M. V.; Klumpp, D. A. Superelectrophiles: Recent Advances. *Molecules*, **2020**, 25, 3281.
- [2] – Olah, G. A.; Klumpp, D. A. Superelectrophiles and their chemistry. New York: “Wiley & Sons”, **2007**, 301 p.
- [3] – Olah, G. A.; Klumpp, D. A. Superelectrophilic Solvation. *Acc. Chem. Res.*, **2004**, 37, 211-220.
- [4] – Olah, G. A.; Germain, A.; Lin, H. C.; Forsyth, D. A. Electrophilic Reactions at Single Bonds. XVIII: Indication of Protosolvated de facto Substituting Agents in the Reactions of Alkanes with Acylium and Nitronium Ions in Superacidic Media. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 2928-2929.
- [5] – Nursahedova, S. K.; Ryabukhin, D. S.; Muzalevskiy, V. M.; Iakovenko, R. O.; Boyarskaya, I. A.; Starova, G. L.; Nenajdenko, V. G.; Vasilyev, A. V. Reactions of Trifluoroacetyl Alkynes Under Electrophilic Activation with Brønsted Acids or Acidic Zeolites. *Eur. J. Org. Chem.*, **2019**, 6, 1293-1300.
- [6] – Nursahedova, S. K.; Zerov, A. V.; Boyarskaya, I. A.; Grinenko, E. V.; Nenajdenko, V. G.; Vasilyev, A. V. HUSY zeolite-promoted reactions of trifluoromethylated propargyl alcohols with arenes: synthesis of CF₃-indenes and DFT study of intermediate carbocations. *Org. Biomol. Chem.*, **2019**, 17, 1215-1224.
- [7] – Vasilyev, A. V.; Walspurger, S.; Haouas, M.; Sommer, J.; Pale, P.; Rudenko, A. P. Chemistry of 1,3-diarylpropynones in superacids. *Org. Biomol. Chem.*, **2004**, 2, 3483-3489.
- [8] – Taylor, C.; Bolshan, Y. Metal-free methodology for the preparation of sterically hindered alkynoylphenols and its application to the synthesis of flavones and aurones. *Tetrahedron Letters*, **2015**, 56, 4392-4396.
- [9] – Yoshida, M.; Fujino, Y.; Doi, T. Synthesis of γ -Benzopyranone by TfOH-Promoted Regioselective Cyclization of o-Alkynoylphenols. *Org. Lett.*, **2011**, 13, 4526-4529.

[10] – Gurskaya, L. Y.; Belyanskaya, D. S.; Ryabukhin, D. S.; Nilov, D. I.; Boyarskaya, I. A.; Vasilyev, A. V. Reactions of N,3-diarylpropiolamides with arenes under superelectrophilic activation: synthesis of 4,4-diaryl-3,4-dihydroquinolin-2(1H)-ones and their derivatives. *Beilstein J. Org. Chem.*, **2016**, 12, 950-956.

[11] – Ryabukhin, D. S.; Fukin, G. K.; Vasilyev, A. V. Multi-channel transformations of 1,3-diarylpropynones under superelectrophilic activation conditions: concurrence of intra- and intermolecular reactions. Experimental and theoretical study. *Tetrahedron*, **2014**, 70, 7865-7873.

[12] – Aristov, S. A.; Vasil'ev, A. V.; Fukin, G. K.; Rudenko, A. P. Reactions of Acetylene Ketones in Superacids. *Russ. J. Org. Chem.*, **2007**, 43, 691-705.

[13] – Shchukin, A. O.; Vasil'ev, A. V.; Grinenko, E. V. Reactions of Arylacetylenic Compounds with Arenes in the Presence of Aluminum Halides. *Russ. J. Org. Chem.*, **2010**, 46, 82-97.

[14] – Ryabukhin, D. S.; Vasilyev, A. V. HUSY zeolite promoted hydrophenylation of alkynes conjugated with electron-withdrawing substituents. *Mendeleev Commun.*, **2016**, 26, 500-501.

[15] – Xu, X.; Zhang, X.; Wang, Z.; Kong, M. HOTf-catalyzed intermolecular hydroamination reactions of alkenes and alkynes with anilines. *RSC Adv.*, **2015**, 5, 40950-40952.

[16] – Mandal, M.; Sakthivel, S.; Balamurugan, R. Brønsted/Lewis Acid-Promoted Site-Selective Intramolecular Cycloisomerizations of Aryl-Fused 1,6-Diyn-3-ones for Diversity-Oriented Synthesis of Benzo-Fused Fluorenes and Fluorenones and Naphthyl Ketones. *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 333-351.

[17] – Shchukin, A. O.; Vasilyev, A. V. Different reactivities of acetylene carbonyl compounds under the catalysis by Bronsted superacids and Lewis acids. *Applied Catalysis A: General*, **2008**, 336, 140-147.

[18] – Zerov, A. V.; Kazakova, A. N.; Boyarskaya, I. A.; Panikorovskii, T. L.; Suslonov, V. V.; Khoroshilova, O. V.; Vasilyev, A. V. TfOH-Promoted Reaction of 2,4-

Diaryl-1,1,1-Trifluorobut-3-yn-2-oles with Arenes: Synthesis of 1,3-Diaryl-1-CF₃-Indenes and Versatility of the Reaction Mechanisms. *Molecules*, **2018**, 23, 3079

[19] – Нурсахатова, С. К.; Зеров, А. В.; Васильев, А. В. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИАРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ТРИФТОРМЕТИЛПРОПАРГИЛОВЫХ СПИРТОВ С БЕНЗОЛОМ, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ КИСЛОТНЫМ ЦЕОЛИТОМ, – НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 1,3-ДИАРИЛ-1-ТРИФТОРМЕТИЛИНДЕНОВ. *Журнал органической химии*, **2018**. Т. 54. Вып. 12, 1750-1757.

[20] – Zhang, L.; Zhu, Y.; Yin, G.; Lu, P.; Wang, Y. 3-Alkenylation or 3-Alkylation of Indole with Propargylic Alcohols: Construction of 3,4-Dihydrocyclopenta[b]indole and 1,4-Dihydrocyclopenta[b]indole in the Presence of Different Catalysts. *J. Org. Chem.*, **2012**, 77, 9510-9520.

[21] – Devleshova, N. A.; Lozovskiy, S. V.; Vasilyev, A. V. Reactions of alkyl 4-hydroxybut-2-ynoates with arenes under superelectrophilic activation with triflic acid or HUSY zeolite: Alternative propargylation or allenylation of arenes, and synthesis of furan-2-ones. *Tetrahedron*, **2019**, 75, [130517].

[22] – Zеров, А. В.; Boyarskaya, I. A.; Khoroshilova, O. V.; Lavrentieva, I. N.; Slita, A. V.; Sinegubova, E. O.; Zarubaev, V. V.; Vasilyev, A. V. TfOH-Promoted Reactions of TMS-Ethers of CF₃-Pentynoles with Arenes. Synthesis of CF₃-Substituted Pentenyne, Indenes, and Other Carbocyclic Structures. *J. Org. Chem.*, **2021**, 86, 1489-1504

[23] – Mayr, H.; Bäuml, E. [2+2]-CYCLOADDITIONS OF ALKENES WITH THE TRIPHENYLALLENYL CATION. *Tetrahedron Letters*, **1984**, 25, 1127-1130.

[24] – Sartori, G.; Pastorio, A.; Maggi, R.; Bigi, F. Dehydration-Hydration of α -Alkynols over Zeolite Catalyst. Selective Synthesis of Conjugated Enynes and α,β -Unsaturated Ketones. *Tetrahedron*, **1996**, 52, 8287-8296.

[25] – Tharra, P.; Baire, B. Mild Approach to 2-Acyfurans via Intercepted Meyer-Schuster Rearrangement of 6-Hydroxyhex-2-en-4-ynals. *J. Org. Chem.*, **2015**, 80, 8314-8328.

[26] – Bigi, F.; Carloni, S.; Maggi, R.; Muchetti, C.; Sartori, G. Zeolite-Induced Heterodomino Reaction. Regioselective Synthesis of 2H-1-Benzopyrans from Phenols and α -Alkynols. *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 7024-7027.

[27] – Kuang, Z.; Chen, H.; Yan, J.; Yang, K.; Lan, Y.; Song, Q. Base-Catalyzed Borylation/B–O Elimination of Propynols and B2pin2 Delivering Tetrasubstituted Alkenylboronates. *Organic Letters*, **2018**, 20, 5153-5157.

[28] – Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. GAUSSIAN 03, Revision D.02; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.

[29] – Egi, M.; Azechi, K.; Saneto, M.; Shimizu, K.; Akai, S. Cationic Gold(I)-Catalyzed Intramolecular Cyclization of γ -Hydroxyalkynones into 3(2H)-Furanones. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 2123–2126.

[30] – Yang, F.; Jin, T.; Bao, M.; Yamamoto, Y. Facile synthesis of 3,4-dihalofurans via electrophilic iodocyclization. *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 4541-4543.

[31] – Баданян, Ш. О.; Минасян, Т.Т. Реакции непредельных соединений XLIX. Синтез винилацетиленовых кетонов. *Армянский Химический Журнал*, **1978**, 31(6), 452-454.

[32] – Bai, C.; Jian, S.; Yao, X.; Li, Y. Carbonylative Sonogashira coupling of terminal alkynes with aryl iodides under atmospheric pressure of CO using Pd(2)@MOF as the catalyst. *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, 4, p.3261-3267