

в результате дегидратации **1** бромметиленилбензициклононанон **A** подвергается гидратации по двойной связи с образованием геминального спирта **B**, который быстро «теряет» молекулу HBr с образованием карбальдегида **C**, который находится в равновесии со своей енольной формой **D**. Дальнейшее протонирование приводит к трансаннулярной циклизации в адамантановый каркас и образованию катиона **E**. Последующее взаимодействие с водой дает соответствующий триол **3**. Одновременно с этим происходит протонирование бромметиленилбензициклононанона **A** с образованием катиона **F**. Последующая трансаннулярная циклизация в адамантановый кар-

кас дает катион **G**, который стабилизируется бромид-анионом из HBr. HBr высвобождается на стадии получения триола. Последующее нуклеофильное замещение OH-группы на бром приводит к образованию трибромида **2**.

В пользу представленного механизма свидетельствуют литературные данные о получении 1,2,3-тризамещенных адамантанов посредством трансаннулярной циклизации биснепредельных бицикло[3.3.1]нонанов в кислых средах [2, 3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №20-73-00250).

Список литературы

1. Аверина Н.В., Зефиоров Н.С. // *Успехи химии*, 1976. – Т. 45. – №6. – С. 1077–1101.
2. Юрченко А.Г., Мурзинова З.Н., Степанов Ф.Н. // *Журн. орг. химии*, 1972. – Т. 8. – С. 2332–2339.
3. Юрченко А.Г., Мурзинова З.Н., Исаев С.Д. // *Журн. орг. химии*, 1975. – Т. 11. – №7. – С. 1427–1431.

АРИЛИРОВАНИЕ Р-НУКЛЕОФИЛОВ ИОДОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ

К.М. Изосимова

Научный руководитель – PhD, профессор ИШХБМТ А. Йошимура

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, ул. Ленина, 30, kmi2@tpu.ru

Соединения поливалентного иода (СПИ) – это экологически безопасные, селективные, универсальные реагенты в органическом синтезе, а также дешевые по сравнению с производными тяжелых металлов, поэтому их изучение и применение в различных химических трансформациях становится все более популярным. Самым обширным классом гипервалентного иода являются соединения диарилиодония из-за их хемоселективности и способности участвовать в реакциях в мягких условиях. Диарилиодониевые соли являются хорошо известными арилирующими реагентами и проявляют широкий спектр реакционной способности. Одной из таких реакций является образование арина. Среди соединений поливалентного иода известны фенилбензиодоксол, фенил[2-(триметилсилил)фенил]иодоний трифлат и другие диарилиодониевые соли, которые при высоких температурах (130–160 °С) или использовании сильных оснований способны генерировать арин [1].

Иодиларены с соответствующими заместителями в орто-положении ароматического кольца имеют псевдоциклическую структуру. Координирующий заместитель в орто-положении оказывает сильное влияние на улучшение физических свойств и улучшение реакционной способности соединений поливалентного иода [1]. В этой работе ключевую роль играют диарилиодониевые соли – арилбензиодоксоборолы, имеющие псевдоциклическую структуру. Важной особенностью данных соединений является их способность образовывать арин под действием воды (схема 1) [1, 2]:

Четвертичные фосфониевые соли представляют собой интересный класс элементоорганических соединений, которые ранее были известны благодаря их использованию в реакции Виттига. На сегодняшний день их применение в различных областях науки стало значительно шире. Так, например, четвертичные соли фосфония применяются в области органокатализа, как

хиральные катализаторы в энантиоселективных реакциях Манниха [3], энантиоселективных реакциях присоединения по Михаэлю [4]; как сокатализаторы в реакциях сополимеризации [5]; как активные кислотные катализаторы Бренстеда для реакции Фриделя-Крафтса [6]. Фосфониевые соли также нашли применение в области медицины и биологии [7–9] как химические модификаторы противогрибкового действия и антибактериальные агенты. Таким образом, интерес к усовершенствованию методов их получения существенно возрос.

В настоящее время существует несколько подходов к синтезу четвертичных фосфо-

ниевых солей, которые имеют некоторые недостатки, такие как использование сильных оснований [10, 11], дополнительной аппаратуры [12, 13]. Мы предлагаем новый удобный метод синтеза арилфосфониевых солей с участием псевдоциклических арилбензидоксобо-ролов в присутствии воды (схема 2):

Данный метод позволил синтезировать ранее неизвестные четвертичные фосфониевые соли с выходами до 83%. Также стоит отметить, что данный процесс соответствует некоторым принципам «зеленой химии».

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №21-73-20031).

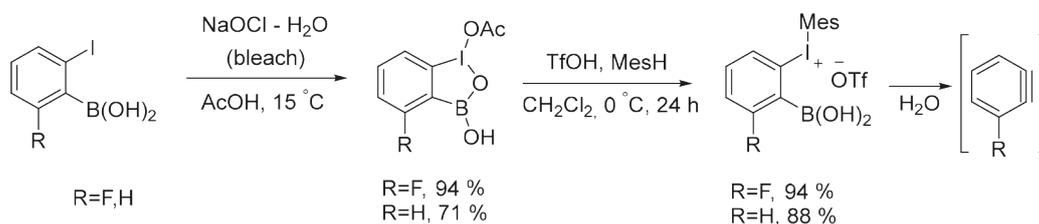


Схема 1.

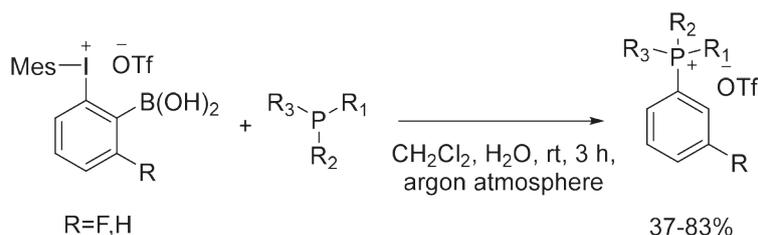


Схема 2.

Список литературы

1. Yoshimura A. Funchs J. et. al. // *Chem. Eur. J.*, 2017. 16738.
2. Nemykin N. Maskaev A. et. al. // *Inorg. Chem.*, 2011. 11263.
3. Xu L., Yu L. et. al. // *ASC*, 2020. 1851.
4. Hong H., Zheng C. et al. // *ASC*, 2020. 5765.
5. Veronese L., Brivio M. et. al. // *Organometal*, 2020. 2653.
6. Chen L., Xiao B.-X. et. al. // *Org. Lett.*, 2019. 5733.
7. Chen Y., Tan W. et. al. // *Int. J. Biol. Macromol.*, 2018. 1273.
8. Demir C., Suer N. et. al. // *Prog. Org. Coat.*, 2019. 299–305.
9. Fu Y., Wang F. et. al. // *Carbon*, 2020. 360–369.
10. Dhokale A., Mhaske S. et. al. // *Org. Lett.*, 2013. 2218.
11. Remond E., Tessier A. et al. // *Org. Lett.*, 2010. 1568.
12. Bugaenko I., Volkov A. et. al. // *Chem. Eur. J.*, 2019. 2502.
13. Arockiam P., Lennert U. et. al. // *Chem. Eur. J.*, 2020. 16374.