

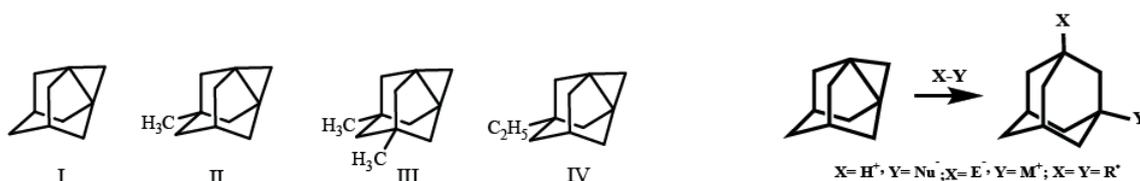
ТРАНСФОРМАЦИЯ ПРОПЕЛЛАНОВОЙ СВЯЗИ В 1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ НУКЛЕОФИЛОВ И ЭЛЕКТРОФИЛОВ

Мохов В.М.^а, Бутов Г.М.^б

^аВолгоградский государственный технический университет,
400131, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, tons@vstu.ru

^бВолжский политехнический институт (филиал) ВолГТУ,
404121, г. Волжский, ул.Энгельса, д.42а, butov@volpi.ru.

Исследованы превращения пропеллановой связи в мостиковом [3.3.1]пропеллане I (тетрацикло[3.3.1.1.1^{3,7}0.1³]декан, 1,3-дегидроадамantan, 1,3-ДГА) и его алкильных гомологах II-IV в реакциях с электрофильными и нуклеофильными реагентами.



Осуществлены реакции 1,3-ДГА с субстратами различной природы: С-Н, N-Н, О-Н и S-Н – кислотами, алкилгалогенидами, хлорангидридами карбоновых кислот, аминами, реактивами Гриньяра, диарилдиселенидами, ди- и трисульфидами и другими. Найдено, что основной реакцией 1,3-ДГА является раскрытие пропеллановой связи между инвертированными атомами углерода C¹ и C³, приводящая к восстановлению адамантановой структуры. Установлена зависимость скорости реакции от строения и протоноподвижности субстратов.

Показано, что в зависимости от условий реакции и используемого субстрата, 1,3-ДГА может генерировать различные интермедиаты (катион, бирадикал, катион-радикал), что приводит к изменению хемо- или региоселективности протекающих реакций. Впервые методом радиолиза 1,3-ДГА во фреоновой матрице при низких температурах был зарегистрирован ЭПР-спектр катион-радикала 1,3-ДГА. Обнаружена необычная способность 1,3-ДГА вступать в реакцию с алкильной группой жирноароматических углеводородов.

Установлена легкость генерирования адамантил-катиона из 1,3-ДГА в присутствии кислотных катализаторов и дальнейших реакций с ароматическими и гетероциклическими соединениями его участием.

Показана перспективность использования 1,3-ДГА для получения труднодоступных производных адамантана, особенно при использовании субстратов, неустойчивых при повышенных температурах: гидропероксидов, нитросоединений, а также для получения соединений, которые невозможно синтезировать методами комбинаторной химии.