
ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

УДК 547-128.4 + 544.47

КАРБОКАТИОННЫЙ КАТАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

© 2021 г. Г. И. Бородкин^{а, b,} *, И. Р. Еланов^а, В. Г. Шубин^а

^а ФГБУН «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения РАН», Россия, 630090 Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 9

*e-mail: gibor@nioch.nsc.ru

^b ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», Россия, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2

> Поступила в редакцию 14.09.2020 г. После доработки 29.09.2020 г. Принята к публикации 04.10.2020 г.

Обобщены и проанализированы данные по карбокатионному катализу органических реакций. Особое внимание уделено рассмотрению механизма реакций и проблеме селективности.

Ключевые слова: карбокатион, катализ, механизм реакции, селективность

DOI: 10.31857/S0514749221030010

СОДЕРЖАНИЕ

Введение

- 1. Стабильность карбокатионов
- 2. Реакции алкилирования
- 3. Реакции галогенирования
- 4. Реакции спиртов и диолов
- 5. Образование и трансформация циклов
- 5.1. Реакция Дильса-Альдера
- 5.2. Реакция Аза-Дильса–Альдера
- 5.3. Реакция Окса-Дильса-Альдера
- 5.4. Многокомпонентные реакции образования циклов
- 5.5. Трансформация цикла
- 6. Реакции метатезиса
- 7. Молекулярные перегруппировки
- 8. Фотокатализ

Выводы

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых высокоселективных каталитических органических реакций имеет важное значение для создания новых лекарств, полимеров и других материалов. Один из самых универсальных способов катализа – использование кислот Льюиса. По определению кислота Льюиса имеет низко расположенную нижнюю вакантную молекулярную орбиталь (НВМО), которая может принимать электронную пару. Самые распространенные кислоты Льюиса, используемые в катализе, имеют в своем составе металлы (Al, Ti, Fe, Mg, Cu и т.д.) или металлоиды (B, Si и др.) [1]. Однако одними из слабо изученных кислот Льюиса в области катализа выступают карбокатионы [2, 3]. Распространено мнение, что карбокатионы, как правило, нестабильны и неизолируемы промежуточными частицами, участвующими во многих фундаментальных процессах органической химии. Это верно лишь отчасти, поскольку карбокатионы, в которых положительный заряд делокализован, могут быть достаточно стабильными, чтобы их можно было изолировать и использовать без применения инертных условий и даже в водной среде. Льюисовская кислотность карбокатионов может быть изменена путем варьирования их структуры, и каталитическая активность карбокатиона может прямо определяться степенью стабилизации нижней вакантной орбитали. Отсюда возникает интригующая задача открытия новых экобезопасных и селективных реакций с участием карбокатионов, что не доступно при использовании традиционных кислот Льюиса в качестве катализаторов. В последнее время карбокатионы интенсивно используются в качестве катализаторов в области фотокатализа [4]. К настоящему времени опубликовано несколько обзоров, касающихся использования карбокатионов в катализе органических реакций [2-6]. Однако в них рассмотрены лишь отдельные аспекты карбокатионного катализа. Цель данного обзора – систематизация и анализ литературных данных, опубликованных за последние 5-10 лет по применению карбокатионов в катализе широкого круга органических реакций. Более ранние работы цитируются лишь в той степени, насколько они необходимы для понимания существа проблем и для выявления новых тенденций в рассматриваемой области. Особое внимание будет уделено рассмотрению механизма реакций и проблеме селективности.

1. СТАБИЛЬНОСТЬ КАРБОКАТИОНОВ

Стабильность карбокатионов – важный фактор, определяющий их использование в качестве катализаторов органических реакций. Для определения относительной устойчивости карбокатионов используются как экспериментальные, так и теоретические методы [7]. Измерение потенциалов ионизации или потенциалов появления при электронном ударе или фотоионизации дает сведения о теплотах образования катионов в газовой фазе.

$$R-X + hv$$
 или $e^- \rightarrow R^+ X^-$ (1)

Масс-спектрометрия высокого давления и ион-циклотронный резонанс позволяют определить константы равновесия и оценить относительную устойчивость карбокатионов в газовой фазе.

$$RCH=CH_2 + BH \rightarrow RCH^+ - CH_3 + B^-$$
(2)

$$R_{i}X + R^{+} \longrightarrow RX + R_{i}^{+} X = H, Cl, Br$$
(3)

Этими методами были получены многочисленные данные об относительной устойчивости карбокатионов в газовой фазе.

Большинство каталитических реакций с участием карбокатионов осуществлены в растворе. Одной из характеристик стабильности карбокатионов в растворе служат значения $pK_{\rm R}^+$, численно равные pH водного раствора, в котором данный катион на 50% превращается в соответствующий карбинол [8, 9] (рис. 1).

Ряд карбокатионов достаточно стабильны, имеют высокие значения pK_R^+ , что предоставляет уникальную возможность использования их в качестве катализаторов органических реакций. Соотношения между константами скорости и равновесия могут быть использованы для определения относительной стабильности карбокатионов. В ряде работ Г. Майра с сотрудниками на основе кинетических данных определены шкалы электрофильности карбокатионов [10–14]. Они могут служить ориентиром для определения относительной устойчивости карбокатионов при использовании их в качестве катализаторов органических реакций.

КАРБОКАТИОННЫЙ КАТАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ



Рис. 1. Относительная устойчивость карбокатионов, используемых в катализе

2. РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ

По аналогии с кислотами Льюиса карбокатион имеет низколежащую вакантную орбиталь и способен принимать электроны и тем самым активировать электрофил для атаки на нуклеофил (рис. 2).

Первая реакция алкилирования, катализируемая трифенилметильным катионом, была открыта Мукаяма с сотр. более 30 лет назад [15]. Они показали, что в присутствии тритилперхлората 1-О-бромацетил-β-D-глюкоза стереоселективно реагирует со спиртами, давая соответствующие α-глюкозиды с хорошими выходами. Впоследствии тритильные катионы широко использовались для катализа реакции алкилирования. Проведено эффективное алкилирование *N*-метилиндола с использованием проточной системы, катализируе-

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 57 № 3 2021

мое тритилтетрафторборатом, в различных растворителях (CH₂Cl₂, EtOAc, PhMe, MeCN, ТГФ, ДМФ, 1,4-диоксан) [16] (схема 1). Наибольший выход (86%) и конверсия (92%) достигнуты при использовании в качестве растворителя толуола.

Предположено, что тритильный катион атакует кетон с образованием промежуточного оксониевого катиона **A**, что приводит к понижению HBMO и увеличивает его электрофильность (схема 2).

По аналогичному механизму осуществляется алкилирование производных индола альде-



Рис. 2. Карбокатионная активация электрофила





гидами и кетонами, катализируемое катионами $(XC_6H_4)_3C^+$, включая получаемые *in situ* из соответствующих хлоридов [17] (схема 3). В большинстве случаев выходы продуктов превышают 90%.

Предложена новая концепция для асимметричного карбокатионного катализа при получении оптически активного производного индола 9, в которой хиральный фосфат 10 используется для образования оптически активного аддукта с тритильным катионом, с последующим участием его в активации карбонильного производного 8 [18] (схема 4, рис. 3).

Тритилхлорид выступает эффективным катализатором алкилирования 3-метил-1-фенил-1*H*-пиразол-5(4*H*)-она **11** ароматическими альдегидами **12** в условиях без использования растворителя, при этом образуются 4,4'-(арилметилен)бис(3-метил-1-фенил-1*H*-5-гидрокси)пиразолы **13** с высокими выходами [19] (схема 5). Участие тритил-катиона подтверждено методами ИК-, ЯМР-спектроскопии и ЭСП.

Мультикомпонентное превращение фенолов 14, ароматических альдегидов 15 и амидов 16 в присутствии каталитических количеств тритилхлорида дает амидо-алкилфенолы 17 с выходами 64–92% [20] (схема 6). Реакции проведены в отсутствии растворителя. Предположено, что тритильный катион образуется *in situ* из тритилхлорида и далее активирует альдегид (схема 7).

Разработан метод алкилирования по Фриделю– Крафтсу аренов, включая неактивные, первичными и вторичными бензиловыми спиртами с ис-









Схема 4



Ar = 4-PhC₆H₄; Y = H, Na, Ag; X = BF₄, ClO₄, Br, OH.

пользованием соли ферроценийбороновой кислоты [21] (схема 8). По сравнению с классическими катализаторами – кислотами Льюиса эта методология позволяет в мягких условиях синтезировать широкий спектр несимметричных диарилалкановых производных с высокими выходами (до 96%) и региоселективностью.

Эффективность нового катализатора подтверждена его способностью активировать первичные бензиловые спирты с акцепторными группами в ароматическом кольце.

Соли замещенных 3-бензилиден-2-метил-3*H*-индолия использованы в качестве катализаторов в реакции индолов **21** с кетонами **22** [22] (схема 9).

Соли тритилия $[Ph_3C][BAr_F]$, генерируемые из Ph_3CBr и $NaBAr_F$ *in situ*, проявляют высокую каталитическую активность в реакциях *N*-бензи-



Рис. 3. Катализ алкилирования индола тритильным катионом с участием хирального фосфата





R = 2-Ру, 2-нафтил, 2-тиенил, 2-фурил, 4-ХС₆Н₄, X = H, Me, Br, Cl, F, NO₂.

лирования и арилирования тетрагидроизохинолина **24** [23] (схема 10).

Предполагается, что тритильный катион взаимодействует с альдегидом с образованием катиона **B**, который атакует индол (схема 11).

Межмолекулярная реакция Раухута–Курье циклопентенона 28 с *n*-хинонометидами 29 катализируется бис(дипропиламино)циклопропенильным катионом 30 с образованием производных винилдиарилметанов 31 [24] (схема 12).

7,7-Дихлорциклогептатриен использован в качестве источника тропилий катиона в катализе реакции этерификации кислот RCOOH (R = Pr, PhCH₂ и др.) спиртами и фенолами R¹OH (R¹ = Et, Ph, XC₆H₄CH₂, X = H, MeO, CN и др.) [25].

3. РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ

Алкилзамещенные ароматические соединения подвергаются каталитическому бромированию *N*-бромсукцинимидом (NBS) с участием тритильного катиона как по ароматическому кольцу, так и по алкильной группе [26] (схема 13).

Предполагается, что активация NBS тритильным катионом в реакции электрофильного ароматического бромирования осуществляется через его взаимодействие по атому кислорода (схема 14), тогда как при бромировании по алкильному фрагменту роль тритильного катиона менее очевидна. Возможно, в последнем случае тритильный катион содействует генерации брома из HBr и NBS, что ускоряет процесс радикального фотобромирования (схема 15).

Аналогично осуществляется каталитическое бромирование метилзамещенных нафталина и флуорена.

Тритильный катион катализирует галогенирование 1,3-дикетонов *N*-галоидсукцинимидами в мягких условиях и с высокими выходами [6] (схема 16).

Разработан метод нуклеофильного замещения группы OH в спиртах на галоген с использованием $(COCl)_2$ и 2,3-бис(4-метоксифенил)циклопроп-2-енона в качестве катализатора [27] (схема 17).

Предполагается, что в каталитическом цикле участвует циклопропенильные катионы C, D (схема 18).

Подобное каталитическое превращение спиртов в хлориды или бромиды осуществлено с участием тропилий катиона [28] (схема 19).





R¹ = H, Bn, Br; R² = H, 4-Me, 3,6-MeO, 2-Br, 2-Cl, 2-NO₂, 3-NO₂; R³ = Me, Ph.



Y = Me, CF₃, Br, F, MeS, NMe₂, CN, NO₂, 2-нафтил.

Использование стехиометрических количеств ионных жидкостей имидазолиевого типа в качестве добавки приводит к ускорению фторирования 6-метилурацила, 1,3,6-триметилурацила, а также фенола, 1-нафтола и резорцина реагентом бис(тетрафторборат) 4-фтор-1-хлорметил-бицикло[2.2.2]октан-1,4-диазония [29, 30]. Однако механизм влияния ионной жидкости пока не изучен.

4. РЕАКЦИИ СПИРТОВ И ДИОЛОВ

Разработан эффективный метод замещения группы ОН в спиртах на мезилатную группу (Ms)

Схема 9



R = H, Me, Et, Ph, MeO, Br, Cl; $R^1 = Me$, t-Bu.



R = H, Et, CH₂CH₂CO₂Me; X = Cl, Br.

Ŕ

35

с использованием ангидрида метансульфокислоты и 2,3-дифенилциклопроп-2-енона в качестве катализатора [31] (схема 20).

Реакция осуществляется с инверсией конфигурации по механизму нуклеофильного замещения (схема 21).

В отличие от спиртов диолы **42** претерпевают циклизацию с участием производных циклопропенилий катиона [32] (схема 22).

5. ОБРАЗОВАНИЕ И ТРАНСФОРМАЦИЯ ЦИКЛОВ

5.1. РЕАКЦИЯ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА

Реакция Дильса–Альдера – один из самых важных методов построения полициклических систем, включая полициклические ароматиче-

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 57 № 3 2021

OH R^2 R^2 R^2 $R^1 = Ph, PhCH_2, PhCH_2CH_2, rt; PhCF_3, 80^{\circ}C$ R^1 R^2 $R^1 = Ph, PhCH_2, PhCH_2CH_2, PhCH=CH, 4-MeOC_6H_4, 3-Py; R^2 = H, Me, PhCH_2CH_2, CH_2CN, CN.$

ские соединения [33]. Обычно реакция осуществляется с высокими хемо-, регио- и стереоселективностью. Тетрафторборат трифенилметильного катиона – эффективный катализатор реакции Дильса–Альдера между акролеином, его производными и диенами, при этом соотношение *экзо/эндо* достигает 99:1 [3] (схема 23). Добавление всего 0.1–0.5 мол % приводит к полной конверсии реагентов при комнатной температуре менее чем за 1 ч. Показано, что в отсутствие катализатора реакция с циклогексадиеном или 2,3-диметилбутадиеном не осуществляется при этой температуре и выдерживании реагентов более 70 ч.





Схема 19





R¹ = Ph(CH₂)₂, BnO(CH₂)₆, Cl(CH₂)₄, PhS(CH₂)₄, PhthN; R² = Me, *i*-Pr.

Схема 21





43, 81–92%

Ж. Франзен с сотр. показали, что степень конверсии (η) в реакции акролеина с 1,3-циклогексадиеном уменьшается при увеличении значений pK_R^+ в ряду тритильных катионов **49–53** при введении донорных групп в фенильные кольца [34] (рис. 4).

42

Подобная картина наблюдается для реакции акролеина с 2,3-диметилбутадиеном.

Хиральные соли **54** тритильного катиона (рис. 5) использовали в качестве катализатора в реакции Дильса–Альдера замещенных акролеинов

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 57 № 3 2021

44 ($R^1 = R^3 = Ph$, $R^2 = H$; $R^1 = R^3 = H$, $R^2 = Me$) с 1,3-циклогексадиеном и 2,3-диметилбутадиеном, однако оптически активные аддукты получить не удалось [35].

В отличие от этого, соль **55** бис(сульфурил)амида (4-метоксифенил)дифенилметильного катиона катализирует реакцию Дильса–Альдера диенофила **44** ($R^1 = R^3$, $R^2 = Me$) с 2,3-диметилбутадиеном, давая аддукт с энантиомерным избытком 53% [36]. Использование соли **56** тритильного катиона с анионом, содержащим фосфор, в реакции антрацена





с диенофилом **44** ($R^1 = Ph$, $R^2 = H$, $R^3 = CO_2Me$) приводит к более высокой стереоселективности (*ee* 97%), однако выход аддукта мал (9%) [37].

Соль [Ph₃C⁺][(3,5-(CF₃)₂C₆H₃)₄B⁻] – эффективный катализатор реакции Дильса–Альдера между производными антрацена **57** и ненасыщенными карбонильными соединениями **58**, при этом образуются аддукты с высоким выходом и хорошей селективностью [38] (схема 24).

Установлено, что активность тритильного катиона, как катализатора реакции Дильса–Альдера акролеина с 1,3-циклогексадиеном, резко падает при образовании комплекса **59** [39] (рис. 6). Однако вовлечение аниона Br[–] из Ph₃CBr в полость бипиридиниевого кластера типа **60** позволяет провести эту реакцию с высоким выходом (82%) [40].

Среди металлоорганических катализаторов 61–63 наибольшую активность и селективность в

реакции Дильса–Альдера метакролеина **44** ($\mathbb{R}^1 = \mathbb{R}^3 = \mathbb{H}$, $\mathbb{R}^2 = \mathbb{M}e$) с циклопентадиеном **45** (n = 1) проявил катализатор **62** (схема 25) (конверсия 100%, соотношение *экзо/эндо* равно 9:1) [41].

Высокая селективность (эндо/экзо 99:1) достигнута в реакции производных акролеина 44 ($R^1 = R^2 = H, R^3 = Me; R^3 = Et; R^1 = Ph, R^2 = H, R^3 =$ Me; $R^1 = R^3 = Ph, R^2 = H$) с 1,3-циклогексадиеном 45 (n = 2) при использовании ферроценильного катализатора 66 и низких температур (-40, -78°C) [42]. Аналогично использование низкой температуры и кремниевого катализатора 67 в реакции диенофила 68 с 1,3-циклогексадиеном 45 (n = 2) дает аддукт с преобладанием эндо-изомера 69 (> 95%) [43] (схема 26).

5.2. РЕАКЦИЯ АЗА-ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА

В реакции аза-Дильса–Альдера имины и диены превращаются в пиперидиновые блоки, имеющие



Рис. 4. Влияние устойчивости карбокатионов на степень конверсии в реакции акролеина с 1,3-циклогексадиеном



Рис. 5. Хиральные соли тритильных катионов

несколько потенциальных применений в синтезе природных продуктов и фармацевтических препаратов [44, 45]. Имины относятся к электроно-обедненным диенофилам, и большинство ранее описанных реакций аза-Дильса–Альдера катализируются кислотами Льюиса и требуют использования высоко реакционноспособных диенов типа диена Данишевского, что ограничивает их применение в органическом синтезе. Соль **67** использована в качестве катализатора аза-Дильса–Альдера реакции, представленной на схеме 27 [2]. Бензилиден-2-метоксианилин и диен Данишевского в присутствии 10 мол % катализатора **67** при температуре –40°С дают рацемический аддукт с выходом 74% всего за 2 ч.

Тритилтетрафторборат в количестве 0.2 мол % эффективно катализирует реакцию аза-Дильса-

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 57 № 3 2021

Альдера *N*-тозилимина **73** и 2,3-диметилбутадиена, количественно приводя к аддукту **74** с соотношением *экзо/эндо* 5:1 [34] (схема 28).

Менее реакционноспособный 1,3-циклогексадиен в присутствии $TrBF_4$ не дал желаемый аддукт. Чтобы преодолеть низкую реакционную способность 1,3-циклогексадиена использовали более устойчивый катализатор тетрафторборат (4-метоксифенил)дифенилметильного катиона **52** и за счет повышения температуры реакции до 40°С и увеличения загрузки катализатора до 2.0 мол % получен аддукт **75** с хорошим выходом и соотношением *экзо/эндо* равным 5:1.

Аза-Дильса–Альдера реакция электронодефицитных 1,3-диенов 76 с неактивированными иминами 77 в присутствии катионного порфиринового

БОРОДКИН и др.

Схема 24



R¹, R² = H, Me; R³ = Me, Et, *i*-Pr; Ar = 3,4-Cl₂C₆H₃, 2-нафтил, 4-XC₆H₄, X = H, Me, CF₃, Br, Cl, F, Ph.



Рис. 6. Вовлечение тритильного катиона и аниона Вг- в комплексы

комплекса кобальта **78** осуществлена в мягких условиях, давая продукты **79** с хорошими выходами и высокой хемоселективностью [46] (схема 29).

Имидазолониевые, имидазолиниевые и пиримидиниевые соли **80–82** проявили высокую каталитическую эффективность в реакции аза-Дильса-Альдера диена Данишевского 71 с имином 83 [47, 48] (схема 30).

Экспериментальные данные по титрованию [47] и квантово-химические расчеты модельной реакции H₂C=NH с *цис*-1,3-бутадиеном [49] указывают на то, что активация аза-Дильса–Альдера

Схема 25





 $R^1 = XC_6H_4$, X = H, 4-MeO, 4-CF₃, 4-Cl, 4-NO₂; *t*-Bu, *цикло*-гексил, 1-нафтил, 2-нафтил; $R^2 = Ts$, Ns; $R^3 = Me$, Ph, 4-CF₃C₆H₄, 4-ClC₆H₄, 2-нафтил; $R^4 = H$, Ph; $R^5 = H$, Me; $R^6 = H$.





X = H, CF₃; R = Me, Et, *t*-Bu, 4-YC₆H₄CH₂, Y = H, 4-Me, 4-CN, 4-OH, 4-MeO.

реакции достигается благодаря образованию водородной связи между имином и галогеном имидазолиевого катализатора типа **80**.

N,*N*-дицианометил-4,4'-бипиридиний **85** индуцирует аза-Дильса–Альдера реакцию *N*-арилиминов **86** с *N*-винилпирролидиноном **87** с образованием тетрагидрохинолинов **88** с высокой *цис/ транс* селективностью (> 93:7) и хорошими выходами [50] (схема 31).

5.3. РЕАКЦИЯ ОКСА-ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА

В последние годы появилось множество синтетических методов синтеза функционализированных пиранов, и среди них реакция окса-Дильса–Альдера – наиболее важна. Обычно в этой реакции из-за высокого уровня НВМО связи С=О необходимо использовать высоко активированные диены, например, такие как диен Данишевского, а также альдегиды, содержащие электроноакцепторные группы. Разработаны методы карбокатионного катализа реакции окса-Дильса–Альдера и с неактивированными диенами. Так, при взаимодействии 2,3-диметилбутадиена с бензальдегидом **89** (X = H) при использовании малого количества катализатора TrBF₄ (1 и 5 мол %) в мягких условиях образуется пираны **90** с выходами более 80% (схема 32) [51]. Введение акцепторных заместителей в фенильное кольцо альдегида **89** (X = Cl, Br,





 $R^1 = H$, MeO, Br; $R^2 = Ph$, 4-MeOC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄, CO₂Et.



 $X = H, Cl, Br, F, NO_2, Me, CN, MeO.$

NO₂) обычно повышает выход продукта, тогда как в случае донорных заместителей X выход падает.

Предполагается, что тритильный катион активирует альдегид по схеме 33.

Возможен также вариант карбокатионного катализа путем активации карбокатионом имина. Примером может служить синтез бензодигидропиранов **91** с участием тетрафторбората тритильного катиона [52, 53] (схема 34).

Подтверждением предложенного механизма служат данные ЯМР ¹Н, показывающие смещение сигнала протона СН имина в слабое поле при последовательном увеличении количества TrBF₄ в растворе.

Катионные комплексы железа порфинов **93** и корролов **94** оказались эффективными катализаторами окса-Дильса–Альдера реакции альдегидов **95** с относительно неактивными диенами **96** [54, 55] (схема 35).

Реакции протекают селективно и во многих случаях с высокими выходами (> 80%).

5.4. МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ЦИКЛОВ

Многокомпонентные реакции играют важную роль в комбинаторной химии, поскольку позволяют синтезировать сложные молекулы в одну стадию из большого числа компонент с высокой эффективностью в варианте атом-экономии.

Симметричные и несимметричные фураны 97 синтезированы путем окислительного [2+2+1] аннелирования двух молекул инамидов 98, 99 окисью 2,3-дихлорхиноксалина 100 с использованием в качестве катализатора соли $Ph_3C^+B(C_6F_5)_4^-$ [56] (схема 36). Спектры ЯМР ¹³С смеси инамида 98 ($R^1 = Ts$, $Ar^1 = 4$ - $CF_3C_6H_4$), *N*-оксида 100 и соли $Ph_3C^+B(C_6F_5)_4^-$ указывают на образование енолониевого интермедиата **E**, что предполагает участие подобных интермедиатов в аннелировании.

Разработан эффективный метод синтеза 12арил-8,9,10,12-тетрагидробензо[*a*]ксантен-11онов путем трехкомпонентной конденсации 2-нафтола **101** с арилальдегидами **102** и димедо-







ном **103** в присутствии каталитических количеств тритилхлорида [57] (схема 37).

Реакции проведены без использования растворителя (solvent free) по механизму активации альдегида тритильным катионом, образующимся из тритилхлорида *in situ* (схема 38).

Предложен четырехкомпонентный метод синтеза 2,4,6-триарилпиридинов **105** и 3-(2,6-диарилпиридин-4-ил)-1*H*-индолов **106** через взаимодействие альдегидов **107**, **108** в условиях без растворителя и в присутствии каталитических количеств Ph₃CCl (схема 39). Механизм реакции включает участие *in situ* тритильного катиона [58].

Производные пиранопиразолов 110 синтезированы в условиях без использования раствори-

теля путем четырехкомпонентной конденсации арилальдегидов 111, этилацетоацетата 112, малонового нитрила 113 и гидразингидрата 114 в присутствии катализатора Ph₃CCl, из которого *in situ* генерируется тритильный катион [59] (схема 40).

Аналогично тритильный катион, генерируемый *in situ* из Ph₃CBr, выступает эффективным катализатором трехкомпонентной конденсации 2-гидроксинафталин-1,4-диона **115** и бензальдегидов **111** с образованием ксантенов **116** в условиях без использования растворителя [60] (схема 41).

Хлорангидрид щавелевой кислоты выступает активатором диарилциклопропенонов **117**, используемых в качестве катализатора реакции альдими-ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 57 № 3 2021



R = PhCH₂, Ph(CH₂)₂, *цикло*-пропил, *цикло*-гексил, XC₆H₄, X = H, Me, MeO, CN, F, Cl, Br; R¹–R⁴ = H, Me, *t*-Bu, XC₆H₄, X = H, MeO, Cl.



93

94

нов **118** с производными уксусной кислоты **119** с образованием β-лактамов **120** [61] (схема 42).

Трехкомпонентная реакция анилина, бензальдегида и диенофилов, таких как 2,3-дигидрофуран, 2,3-дигидропиран, циклопентадиен, катализируемая [Bmim][BF₄], приводит к образованию полициклов **121**, **122** [62] (рис. 7). Выходы и диастереоселективность существенно зависят от количества ионной жидкости и температуры.

5.5. ТРАНСФОРМАЦИЯ ЦИКЛА

Осуществлено внедрение СО₂ под давлением в эпоксиды **123** при каталитическом содей-

Схема 36



 R^1 , R^2 = Ts, Ms; Ar¹, Ar² = 4-XC₆H₄, 3,5-(CF₃)₂C₆H₃, Mes, 3-тиенил, 2-(6-метоксинафтил); X = H, Me, MeO, *t*-Bu, Ph, F, Cl.

БОРОДКИН и др.



ствии солей циклопропенильных катионов или замещенных тритильных катионов в сочетании с 1,1'-бис-2-нафтолом (БИНОЛ) [63, 64] (схема 43).

Тритилтетра(пентафторфенил)борат катализирует реакцию трансформации восьмичленного цикла трифлатов **125** в бициклические производные **126** (схема 44) [65].

6. РЕАКЦИИ МЕТАТЕЗИСА

Реакция метатезиса – один из наиболее эффективных и экологически приемлемых методов образования новых углерод–углеродных связей в органическом синтезе [66]. Обычно в качестве катализатора метатезиса используют традиционные кислоты Льюиса, содержащие металлы, а применение карбокатионов в качестве катализаторов весьма ограниченно. Ж. Франзен с сотр. разработали карбонил/олефин оксометатезис между арилальдегидами и неактивированными олефинами с использованием в качестве катализатора тритилтетрафторбората [67] (схема 45).





 R^1 = OH, Cl, PhCH₂O, PhCH=CHCH₂, 3-индолил; R^2 = H, Me, MeO, Cl.

Предположено, что активация оксометатезиса достигается взаимодействием тритильного катиона с арилальдегидом (схема 46).

Тетрафторборат (4-бифенил)дифенилметильного катиона оказался эффективным катализатором альдегид/олефин метатезиса с замыканием цикла [68] (схема 47). Подобная реакция метатезиса с образованием цикла осуществлена с использованием в качестве катализатора тропилий тетрафторбората [69] (схема 48).

7. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

Тритилий тетрафторборат катализирует 1,2-миграцию атома водорода в α-алкилдиазоацетатах



R = H, MeO, OH, Cl, Br, NO₂.





131 или получаемых *in situ* аддуктах альдегидов
132 с α-алкилдиазоацетатами 131 с образованием соответственно α,β-ненасыщенных эфиров
133 или 1,3-дикетонов 134 [70] (схема 49). Перегруппировка осуществляется в мягких условиях, с высокими выходами и региоселективностью.

Высокая региоселективность достигается благодаря взаимодействию тритильного катиона с диазосоединением по диазогруппе (схема 50).

Показано, что 1-хлор-2,3-дифенилциклопропенилий катион, генерируемый *in situ* из 1,2-дифенил-3,3-дихлорциклопропена **135**, является эффективным катализатором (< 3 мол %) перегруппировки Бекмана кетоксимов **136** в амиды **137** [71] (схема 51).

Возможный каталитический цикл перегруппировки представлен на схеме 52.

Квантово-химические расчеты методом DFT [M06-2X/6-31+G(d,p)] согласуются с механизмом участия 1-хлор-2,3-дифенилциклопропенилий катиона в перегруппировке Бекмана [72]. Для проведения подобной перегруппировки использован также 1,2-R-циклопропенон (R = Ph, Mes) **138** в



Рис. 7. Продукты трехкомпонентной реакции анилина, бензальдегида и диенофилов

сочетании с хлорангидридом щавелевой кислоты 139 [73].

Перегруппировка Мейнвальда (превращение эпоксидов в альдегиды) обычно осуществляется под действием кислоты. В работе [74] показано, что для этого типа перегруппировок можно использовать порфины. Монозамещенные эпоксиды 140 превращаются в кетоны 141 в присутствии катионного алюминиевого комплекса порфина 142 в мягких условиях и с высокими выходами (схема 53).

8. ФОТОКАТАЛИЗ

Карбокатионный фотокатализ – «зеленый метод» функционализации органических соедине-







R¹, R² = H, Me, Ph; X = H, MeO, EtO, 2-нафтил; R = Me, Ph, COPh, CO₂Et, CO₂(*i*-Pr), CO₂Bn.



R, R² = 3-тиенил, 3-индолил, XC₆H₄, X = H, Me, MeO, Cl, Br; R¹ = Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu, Bn.

Схема 50





137

ний, поскольку активация достигается действием фотона на карбокатион и в отличие от других каталитических методов не приводит к образованию вредных для окружающей среды отходов. В последнее время область фотокатализа весьма интенсивно развивается, свидетельством чему служит появление многочисленных обзоров [4, 75–89]. В качестве карбокатионных фотокатализаторов наиболее широко использовали азотсодержащие, рутениевые и иридиевые соли **143–147**.

С использованием *N*-хлорсукцинимида **148** в качестве источника хлора и акридиниевого фото-

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 57 № 3 2021

катализатора **143** (X = ClO₄) проведено хлорирование бензильных производных в мягких условиях и, как правило, с высокими выходами [90] (схема 54). Механизм хлорирования основан на способности радикала Acr⁻ к окислению.

Разработан эффективный метод разрезания C–C связи в циклических спиртах **151** с участием в качестве фотокатализатора акридиниевой соли **143** ($X = ClO_4$), приводящий к образованию арилкетонов **152** [91] (схема 55).

Акридиниевый фотокатализатор 154 использован для арилирования гетероароматических соеди-





Схема 53



140

141, 80–96%



Ar = 4-ClC₆H₄; R = Me, Et, Pr, Bu, *i*-Pr, *t*-Bu, *цикло*-гексил, BuOCH₂, CH₂=CH–CH₂CH₂, CH₂C₆H₄X, X = H, MeO.







145





146

 $X = Cl, BF_4, PF_6, ClO_4.$

Рис. 8. Структуры катионных фотокатализаторов

Схема 54



149

 $R^1 = H$, Ph, CN, CO₂Me, PhCO, NO₂; $R^2 = H$, Me, Ph, CH₂CO₂Me.







R = 4-бипиридил, 2-нафтил, 9-фенантрил, 3-F,4-MeOC₆H₃, 2-бензофурил, 2-бензотиофенил, XC₆H₄, X = *t*-Bu, *t*-BuO, PhO, *t*-BuMe₂SiO.

Схема 56



$$Ar = XC_6H_4$$
, $X = H$, MeO, Cl.

нений 155 тетрафторборатами арилдиазония 156 [92] (схема 56).

выводы

Карбокатионный катализ стремительно развивается и охватывает все более широкий круг органических реакций: окисление органических соединений [93-95], дегидрогенизация [96], гидроарилирование [97], ацетализация [98], гидратация алкинов [99], гидротиолирование алкенов [100], многокомпонентная конденсация нафтола с альдегидами и амидами [101]. Недавно получены данные о каталитическом эффекте ионных жидкостей имидазолиевого и тиазолиевого типов в синтезе ксантенов [102], имидазолов [103] и парабенов [104]. Использование карбокатионов вместо неорганических кислот Льюиса и Бренстеда дает ряд преимуществ: 1) льюисовская кислотность карбокатионов может быть тонко настроена путем варьирования их структуры; 2) возможность проведения реакций с субстратами, чувствительными к кислотам; 3) проведение реакций в мягких условиях и с высокой селективностью; 4) катализатор не затрагивает основные и электронодонорные функциональные группы субстрата. Использование карбокатионного катализа открывает возможность развития новых направлений органического синтеза сложных органических молекул.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Lewis Acids in Organic Synthesis*. Ed. H. Yamamoto. Weinheim: Wiley-VCH, **2000**.
- Sereda O., Tabassum S., Wilhelm R. Top. Curr. Chem. 2010, 291, 349–393. doi 10.1007/978-3-642-02815-1_17
- Bah J., Franzén J. Chem. Eur. J. 2014, 20, 1066–1072. doi 10.1002/chem.201304160

- Бородкин Г.И., Шубин В.Г. Усп. хим. 2019, 88, 160– 203. [Borodkin G.I., Shubin V.G. Russ. Chem. Rev. 2019, 88, 160–203.] doi 10.1070/RCR4833?locatt
- Bandar J.S., Lambert T.H. Synthesis. 2013, 45, 2485– 2498. doi 10.1055/s-0033-1338516
- Naidu V.R., Ni S., Franzén J. ChemCatChem. 2015, 7, 1896–1905. doi 10.1002/cctc.201500225
- Aue D.H. Wiley Interdisciplinary Reviews Computational Molecular Science. 2011, 1, 487–508. doi 10.1002/wcms.12
- O'Ferrall R.M. Adv. Phys. Org. Chem. 2010, 44, 19– 122. doi 10.1016/S0065-3160(08)44002-9
- Horn M., Mayr H. Chem. Eur. J. 2010, 16, 7478–7487. doi 10.1002/chem.200902670
- Mayer R.J., Hampel N., Mayer P., Ofial A.R., Mayr H. Eur. J. Org. Chem. 2019, 412–421. doi 10.1002/ ejoc.201800835
- Jangra H., Chen Q., Fuks E., Zenz I., Mayer P., Ofial A.R., Zipse H., Mayr H. J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 16758–16772. doi 10.1021/jacs.8b09995
- Mayr H., Ofial A.R. Pure Appl. Chem. 2017, 89, 729– 744. doi. 10.1515/pac-2017-0107
- Mayr H., Ofial A.R. Acc. Chem. Res. 2016, 49, 952– 965. doi 10.1021/acs.accounts.6b00071
- Mayr H., Ammer J., Baidya M., Maji B., Nigst T.A., Ofial A.R., Singer T. J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 2580–2599. doi 10.1021/ja511639b
- Mukaiyama T., Kobayashi S., Shoda S.-i., *Chem. Lett.* 1984, 13, 907–910. doi 10.1246/cl.1984.907
- Wan L., Zhu W., Qiao K., Sun X., Fang Z., Guo K. Asian J. Org. Chem. 2016, 5, 920–926. doi 10.1002/ ajoc.201600193
- Boekell N.G., Cerone D.J., Boucher M.M., Quach P.K., Tentchou W.B.N., Reavis C.G., Okoh I.I., Reid J.O.A., Berg H.E., Chang B.A., Brindle C.S. *SynOpen*. 2017, *1*, 97–102. doi 10.1055/s-0036-1588559
- Lv J., Zhang Q., Zhong X., Luo S. J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 15576–15583. doi 10.1021/jacs.5b11085
- Zare A., Merajoddin M., Moosavi-Zare A.R.M., Zarei M. *Chin. J. Cat.* 2014, *35*, 85–89. doi 10.1016/ S1872-2067(12)60728-1
- Moosavi-Zare A.R., Zolfigol M.A., Derakhshan-Panah F., Daraei M. *Canad. J. Chem.* 2015, *93*, 1245– 1248. doi 10.1139/cjc-2015-0230
- Mo X., Yakiwchuk J., Dansereau J., McCubbin J.A., Hall D.G. J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 9694–9703. doi 10.1021/jacs.5b05076
- Barbero M., Dughera S., Alberti S., Ghigo G. *Tetrahedron.* 2019, 75, 363–373. doi 10.1016/ j.tet.2018.11.073

- 23. Zhang Q., Lü J., Luo S. *Acta Chim. Sinica.* **2016**, *74*, 61–66. doi 10.6023/A15090587
- Goswami P., Sharma S., Singh G., Anand R.V. J. Org. Chem. 2018, 83, 4213–4220. doi 10.1021/ acs.joc.8b00225
- 25. Nguyen T.V., Lyons D.J.M. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3131–3134. doi 10.1039/c4cc09539a
- Ni S., El-Remaily M.A.A., Franzén J. Adv. Synth. Catal. 2018, 360, 4197–4204. doi 10.1002/adsc.201800788
- Vanos C.M., Lambert T.H. Angew. Chem., Int. Ed. 2011, 50, 12222–12226. doi 10.1002/anie.201104638
- Nguyen T.V., Bekensir A. Org. Lett. 2014, 16, 1720– 1723. doi 10.1021/ol5003972
- Borodkin G.I., Elanov I.R., Gatilov Y.V., Shubin V.G. RSC Adv. 2016, 6, 60556–60564. doi 10.1039/ c6ra10850d
- Borodkin G.I., Elanov I.R., Shubin V.G. Arkivoc. 2018, ii, 60–71. doi 10.24820/ark.5550190.p010.164
- 31. Nacsa E.D., Lambert T.H. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 38–41. doi 0.1021/ol302970c
- 32. Kelly B.D., Lambert T.H. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 740–743. doi 10.1021/ol102980t
- Dyan O.T., Borodkin G.I., Zaikin P.A. Eur. J. Org. Chem. 2019, 7271–7306. doi 10.1002/ejoc.201901254
- Bah J., Naidu V.R., Teske J., Franzén J. Adv. Synth. Catal. 2015, 357, 148–158. doi 10.1002/adsc.201400609
- Pommerening P., Mohr J., Friebel J., Oestreich M. *Eur. J. Org. Chem.* 2017, 2312–2316. doi 10.1002/ ejoc.201700239
- Ni S., Naidu V.R., Franzén J. Eur. J. Org. Chem. 2016, 1708–1713. doi 10.1002/ejoc.201501621
- Zhang Q., Lv J., Luo S. Beilstein J. Org. Chem. 2019, 15, 1304–1312. doi 10.3762/bjoc.15.129
- Zhang Q., Lv J., Li S., Luo S. Org. Lett. 2018, 20, 2269–2272. doi 10.1021/acs.orglett.8b00619
- Karim A., Schulz N., Andersson H., Nekoueishahraki B., Carlsson A.-C.C., Sarabi D., Valkonen A., Rissanen K., Gräfenstein J., Keller S., Erdélyi M. J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 17571–17579. doi 10.1021/ jacs.8b09367
- Marcos V., Stephens A.J., Jaramillo-Garcia J., Nussbaumer A.L., Woltering S.L., Valero A., Lemonnier J.-F., Vitorica-Yrezabal I.J., Leigh D.A. *Science*. 2016, *352*, 1555–1559. doi 10.1126/science.aaf3673
- Eloi A., Poizat M., Hautecoeur A., Panossian A., Rose-Munch F., Rose E. Organometallics. 2011, 30, 5564– 5567. doi 10.1021/om200905p
- Schmidt R.K., Müther K., Mück-Lichtenfeld C., Grimme S., Oestreich M. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 4421–4428. doi 10.1021/ja211856m

- Garcia-Garcia P. Science of Synthesis: Asymmetric Organocatalysis 1. Lewis Base and Acid Catalysts. Ed. B. List. Stuttgart: Thieme, 2012, 831–869. doi 10.1055/ sos-SD-204-00432
- 44. Masson G., Lalli C., Benohoud M., Dagousset G. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 902–923. doi 10.1039/c2cs35370a
- 45. Memeo M.G., Quadrelli P. Chem. Eur. J. 2012, 18, 12554–12582. doi 10.1002/chem.201201894
- 46. Wakabayashi R., Kurahashi T., Matsubara S. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4794–4797. doi 10.1021/ol3020946
- 47. Takeda Y., Hisakuni D., Lin C.-H., Minakata S. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 318–321. doi 10.1021/ol503426f
- Huang Y.-Q., Zhao Y., Wang P., Okamura T.-a., Laforteza B.N., Lu Y., Sun W.-Y., Yu J.-Q. *Dalton Trans.* 2017, 46, 12430–12433. doi 10.1039/c7dt02883k
- 49. Nziko V.P.N., Scheiner S. J. Org. Chem. 2016, 81, 2589–2597. doi 10.1021/acs.joc.6b00344
- Xue Z., Samanta A., Whittlesey B.R., Mayer M.F. *Tetrahedron Lett.* 2009, 50, 6064–6067. doi 10.1016/ j.tetlet.2009.08.058
- El-Remaily M.A.A., Naidu V.R., Ni S., Franzén J. Eur. J. Org. Chem. 2015, 6610–6614. doi 10.1002/ ejoc.201501112
- Liu J., Xu J., Li Z., Huang Y., Wang H., Gao Y., Guo T., Ouyang P., Guo K. *Eur. J. Org. Chem.* 2017, 3996–4003. doi 10.1002/ejoc.201700634
- Huang Y., Qiu C., Li Z., Feng W., Gan H., Liu J., Guo K. Sustainable Chem. Eng. 2016, 4, 47–52. doi 10.1021/acssuschemeng.5b01379
- 54. Fujiwara K., Kurahashi T., Matsubara S. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 5512–5515. doi 10.1021/ja300790x
- Kuwano T., Kurahashi T., Matsubara S. Chem. Lett. 2013, 42, 1241–1243. doi 10.1246/cl.130672
- Jin H., Rudolph M., Rominger F., Hashmi A.S.K. ACS Catal. 2019, 9, 11663–11668. doi 10.1021/ acscatal.9b03911
- Khazaei A., Zolfigol M.A., Moosavi-Zare A.R., Zare A., Khojasteh M., Asgari Z., Khakyzadeh V., Khalafi-Nezhad A. *Cat. Comm.* 2012, 20, 54–57. doi 10.1016/j.catcom.2012.01.001
- Moosavi-Zare A.R., Zolfigol M.A., Rezanejad Z. Can. J. Chem. 2016, 94, 626–630. doi 10.1139/cjc-2015-0629
- Moosavi-Zare A.R., Zolfigol M.A., Mousavi-Tashar A. Res. Chem. Intermed. 2016, 42, 7305–7312. doi 10.1007/s11164-016-2537-4
- Zarei M., Zolfigol M.A., Moosavi-Zare A.R., Noroozizadeh E. J. Iran Chem. Soc. 2017, 14, 2187–2198. doi 10.1007/s13738-017-1155-4

- Rai A., Singh P.K., Shukla P., Rai V.K. *Tetrahedron Lett.* 2016, 57, 5084–5088. doi 10.1016/j.tetlet.2016.10.012
- Mert-Balci F., Imrich H.-G., Conrad J., Beifuss U. Helv. Chim. Acta. 2013, 96, 1681–1692. doi 10.1002/ hlca.201200655
- Bandar J.S., Tanaset A., Lambert T.H. Chem. Eur. J. 2015, 21, 7365–7368. doi 10.1002/chem.201500124
- Rulev Y.A., Gugkaeva Z.T., Lokutova A.V., Maleev V.I., Peregudov A.S., Wu X., North M., Belokon Y.N. *ChemSusChem.* 2017, 10, 1152–1159. doi 10.1002/ cssc.201601246
- Wigman B., Popov S., Bagdasarian A.L., Shao B., Benton T.R., Williams C.G., Fisher S.P., Lavallo V., Houk K.N., Nelson H.M. J. Am. Chem. Soc. 2019, 141, 9140–9144. doi 10.1021/jacs.9b02110
- Das A., Sarkar S., Chakraborty B., Kar A., Jana U. *Curr. Green Chem.* 2020, 7, 5–39. doi 10.2174/ 2213346106666191105144019
- Naidu V.R., Bah J., Franzén J. Eur. J. Org. Chem. 2015, 1834–1839. doi 10.1002/ejoc.201403651
- Ni S., Franzén J. Chem. Commun. 2018, 54, 12982– 12985. doi 10.1039/c8cc06734a
- 69. Tran U.P.N., Oss G., Pace D.P., Ho J., Nguyen T.V. *Chem. Sci.* 2018, 9, 5145–5151. doi 10.1039/ c8sc00907d
- Shang W., Duan D., Liu Y., Lv J. Org. Lett. 2019, 21, 8013–8017. doi 10.1021/acs.orglett.9b03005
- Srivastava V.P., Patel R., Yadav G.L.D.S. Chem. Commun. 2010, 46, 5808–5810. doi 10.1039/ c0cc00815j
- Tian B.X., An N., Deng W.-P., Eriksson L.A. J. Org. Chem. 2013, 78, 6782–6785. doi /10.1021/jo4008817
- 73. Vanos C.M., Lambert T.H. *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 705–708. doi 10.1039/c0sc00421a
- Lamb J.R., Jung Y., Coates G.W. Org. Chem. Front. 2015, 2, 346–349. doi 10.1039/c4qo00324a
- Belhomme M.-C., Besset T., Poisson T., Pannecoucke X. *Chem. Eur. J.* 2015, *21*, 12836–12865. doi 10.1002/chem.201501475
- Wang S.-M., Han J.-B., Zhang C.-P., Qin H.-L., Xiao J.-C. *Tetrahedron*. 2015, 71, 7949–7976. doi 10.1016/j.tet.2015.06.056
- Barata-Vallejo S., Bonesi S.M., Postigo A. Org. Biomol. Chem. 2015, 13, 11153–11183. doi 10.1039/ C5OB01486G
- Akita M., Koike T. Compt. Rend. Chim. 2015, 18, 742– 751. doi 10.1016/j.crci.2015.01.013
- 79. Ghosh I., Marzo L., Das A., Shaikh R., König B. Acc. Chem. Res. 2016, 49, 1566–1577. doi 10.1021/ acs.accounts.6b00229
- ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 57 № 3 2021

- Jamison C.R., Overman L.E. Acc. Chem. Res. 2016, 49, 1578–1586. doi 10.1021/acs.accounts.6b00284
- Chen J., Cen J., Xu X., Li X. Catal. Sci. Tecnol. 2016, 6, 349–362. doi 10.1039/C5CY01289A
- Hernandez-Perez A.C., Collins S.K. Acc. Chem. Res. 2016, 49, 1557–1565. doi 10.1021/ acs.accounts.6b00250
- Ciriminna R., Delisi R., Xu Y.-J., Pagliaro M. Org. Proc. Res. Devel. 2016, 20, 403–408. doi 10.1021/ acs.oprd.5b00424
- Buzzetti L., Crisenza G.E.M., Melchiorre P. Angew. Chem., Int. Ed. 2019, 58, 3730–3747. doi 10.1002/ anie.201809984
- Cho E.J. Chem. Rec. 2016, 16, 47–63. doi 10.1002/ tcr.201500215
- Wei G., Basheer C., Tan C.-H., Jiang Z. *Tetrahedron Lett*. 2016, 57, 3801–3809. doi 10.1016/j.tetlet.2016.07.032
- Pan X., Xia H., Wu J. Org. Chem. Front. 2016, 3, 1163–1185. doi 10.1039/C6QO00153J
- Roslin S., Odell L.R. Eur. J. Org. Chem. 2017, 1993– 2007. doi 10.1002/ejoc.201601479
- Zhang C. Adv. Synth. Catal. 2017, 359, 372–383. doi 10.1002/adsc.201601011
- Xiang M., Zhou C., Yang X.-L., Chen B., Tung C.-H., Wu L.-Z. J. Org. Chem. 2020, 85, 9080–9087. doi 10.1021/acs.joc.0c01000
- Huang L., Ji T., Rueping M. J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 3532–3539. doi 10.1021/jacs.9b12490
- Mei L., Veleta J.M., Gianetti T.L. J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 12056–12061. doi 10.1021/jacs.0c05507

- 93. Nguyen T.V., Hall M. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 6895–6898. doi 10.1016/j.tetlet.2014.10.100
- 94. Oss G., de Vos S.D., Luc K.N.H., Harper J.B., Nguyen T.V. J. Org. Chem. 2018, 83, 1000–1010. doi 10.1021/acs.joc.7b02584
- McManus J.B., Griffin J.D., White A.R., Nicewicz D.A. J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 10325–10330. doi 10.1021/jacs.0c04422
- 96. Fraser C., Young R.D. J. Org. Chem. 2018, 83, 505–509. doi 10.1021/acs.joc.7b02668
- 97. Zhu W., Sun Q., Wang Y., Yuan D., Yao Y. Org. Lett. 2018, 20, 3101–3104. doi 10.1021/ acs.orglett.8b01158
- Lyons D.J.M., Crocker R.D., Enders D., Nguyen T.V. Green Chem. 2017, 19, 3993–3996. doi 10.1039/ c7gc01519d
- 99. Oss G., Ho J., Nguyen T.V. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 3974–3981. doi 10.1002/ejoc.201800579
- 100. Mosaferi E., Ripsman D., Stephan D.W. Chem. Commun. 2016, 52, 8291–8293. doi 10.1039/ c6cc03970g
- Khazaei A., Zolfigol M.A., Moosavi-Zare A.R., Abi F., Zare A., Kaveh H., Khakyzadeh V., Kazem-Rostami M., Parhami A., Torabi-Monfared H. *Tetrahedron*. 2013, 69, 212–218. doi 10.1016/j.tet.2012.10.042
- 102. Huynh C.C., Tran P.H., Le T.N. Russ. J. Org. Chem. 2020, 56, 504–508. doi 10.1134/S1070428020030215
- 103. Shekarchi M., Behbahani F.K. Russ. J. Org. Chem. 2020, 56, 894–900. doi 10.1134/S1070428020050243
- 104. Yin D., Sun J., Liu Y.B. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, *56*, 1476–1483. doi 10.1134/S1070428020050205

Carbocation Catalysis of Organic Reactions

G. I. Borodkin^{a, b, *}, I. R. Elanov^a, and V. G. Shubin^a

 ^a N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry of SB RAS, prosp. Acad. Lavrentieva, 9, Novosibirsk, 630090 Russia
 *e-mail: gibor@nioch.nsc.ru
 ^b Novosibirsk State University, ul. Pirogova, 2, Novosibirsk, 630090 Russia

Received September 14, 2020; revised September 29, 2020; accepted October 4, 2020

The data on carbocation catalysis of organic reactions have been summarized and analyzed. A special attention has been paid to the consideration of reaction mechanisms and the problem of selectivity.

Keywords: carbocation, catalysis, reaction mechanism, selectivity