

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Национальный исследовательский Томский  
политехнический университет»

на правах рукописи

**КУТОНОВА КСЕНИЯ ВАЛЕНТИНОВНА**

Синтез, реакционная способность и новые области применения арендиазоний  
тозилатов и арендиазоний додецилбензолсульфонатов в органическом  
синтезе

02.00.03 – органическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

На соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Научный руководитель  
доктор химических наук,  
профессор Филимонов В.Д.

Томск 2015

## **Список используемых сокращений**

АДТ – арендиазоний тозилаты

АДБС – арендиазоний додецилбензолсульфонаты

АСД – ароматические соли диазония

МА – метилакрилат

ММА – метилметакрилат

ВФБК – винилтрифторборат калия

ВБП – пинаколовый эфир винилборной кислоты

ДБСК – 4-додецилбензолсульфо кислота

## Оглавление

Общая характеристика работы .....	5
Глава 1. Литературный обзор .....	10
1.1 Реакции дедиазонирования ароматических солей диазония с образованием связи углерод-гетероатом в условиях «зеленой химии» .....	12
1.2 Реакции дедиазонирования ароматических солей диазония с образованием новых С-С связей в условиях «зеленой химии» .....	25
Глава 2. Ароматические соли диазония алкилбензолсульфокислот и их реакционная способность в воде и органических растворителях .....	36
2.1 Новые превращения арендиазоний тозилатов в воде .....	36
2.1.1 Арендиазоний тозилаты как субстраты для получения ароматических азидов в условиях «зеленой химии» .....	36
2.1.2 Арендиазоний тозилаты как реагенты для арилирования олефинов в условиях реакции Матсуды-Хека в воде .....	45
2.1.3 Исследование реакционной способности арендиазоний тозилатов в реакции Сузуки-Миюары .....	55
2.1.4 Исследование хемоселективности взаимодействия арендиазоний тозилатов в условиях конкурирующих реакций Матсуды-Хека и Сузуки-Миюары .....	69
2.2 Синтез и превращения арендиазоний додецилбензолсульфонатов в воде и органических растворителях .....	84
2.2.1 Синтез арендиазоний додецилбензолсульфонатов .....	84
2.2.2 Бромодедиазонирование арендиазоний додецилбензолсульфонатов .....	90
2.2.3 Гидродедиазонирование арендиазоний додецилбензолсульфонатов .....	93

2.2.4 Реакции дediaзонирования арендиазоний додецилбензолсульфонатов в водных средах с образованием связей углерод-гетероатом.....	98
2.2.5 Реакции дediaзонирования арендиазоний додецилбензолсульфонатов в водных средах с образованием связей углерод-углерод.....	102
Глава 3. Экспериментальная часть.....	104
Выводы.....	132
Список литературы .....	134

## Общая характеристика работы

**Актуальность исследования.** Химия ароматических диазониевых солей является одной из наиболее обширных областей органической химии. Доступность исходных аминов и диазотирующих реагентов, а также высокая активность солей диазония в широком спектре реакций обеспечивают высокий и постоянный интерес к данному классу органических соединений.

Общеизвестные синтетические достоинства диазониевых солей сопряжены с рядом серьезных недостатков, среди которых низкая стабильность в сухом состоянии, плохая растворимость в воде (для наиболее распространенных арендиазоний тетрафторборатов), нерастворимость в неполярных средах. В то же время возрастающие требования к экологической безопасности и эффективности химических процессов стимулируют интенсивный поиск новых активных реагентов, применение которых удовлетворяет требованиям «зеленой химии».

Около десяти лет тому назад на кафедре БИОХ ТПУ был впервые получен и идентифицирован ряд арендиазоний тозилатов ( $\text{ArN}_2^+\text{OTs}$ , АДТ); показано, что эти соли диазония стабильны в сухом состоянии, хорошо растворимы в воде и в органических растворителях высокой и средней полярности, а также сочетают взрывобезопасность и высокую химическую активность. Таким образом, АДТ избавлены от известных пороков ароматических диазониевых солей, дешевы в получении и могут найти широкое применение в лабораторной практике и химической промышленности. Реализация этой актуальной задачи требует дальнейших исследований реакционной способности АДТ и расширения возможностей их синтетических применений, особенно в рамках «зеленой химии».

Традиционные ароматические диазониевые соли гидрофильны, за исключением редких примеров солей с липофильными алкоксильными группами в диазониевом фрагменте ( $\text{AlkOC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{BF}_4$ ) и комплексов диазоний-катионов с краун-эфирами или полиэтиленгликолями [1,2]. В связи с этим

химия diazonиевых солей до настоящего времени изучалась по большей части в полярных средах. Потенциально возможен иной, более простой способ придания липофильных свойств diazonиевым солям – использование выраженных липофильных противоионов, например, алкилбензолсульфонатов. Однако данный вариант до сих пор не реализован, и diazonиевые соли с алкилбензолсульфонатными противоионами не были выделены, идентифицированы и изучены. Таким образом, получение и определение свойств арендидазоний додецилбензолсульфонатов как первых потенциальных представителей липофильных diazonиевых солей представляет фундаментальный интерес для органической химии, расширит знания о химии diazonиевых солей и границы практического применения данного класса органических соединений.

Работа выполнялась при поддержке грантов РФФИ 12-03-31594 мол\_а, РФФИ 14-03-00743а, государственных контрактов № ГК 16.512.11.2127 ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007-2012 гг.», № ГК П33, П1296 «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», Государственных заданий «Наука» № 3.3060.2011 и № 2387, Государственного задания № 11.9179.2014 (грант ДААД).

#### **Цель работы.**

1. Разработать новые синтетические методы трансформации ароматических солей diaзония алкилбензолсульфокислот с образованием новых связей С-С и С-гетероатом, отвечающие требованиям «зеленой химии».
2. Получить, охарактеризовать и исследовать свойства первых представителей арендидазоний сульфонов с липофильными противоионами и оценить влияние алкильного заместителя в структуре аниона арендидазоний алкилбензолсульфонатов на их реакционную способность в важнейших превращениях.

### **Научная новизна.**

1. Впервые показана высокая реакционная способность арендиазоний алкилбензолсульфонатов в реакциях с олефинами, борными кислотами и их производными в условиях Pd-катализируемых реакций Матсуды-Хека и Сузуки-Миюары в водной среде.

2. Впервые обнаружено положительное влияние координирующих *орто*-заместителей в структуре АДТ на скорость протекания реакции Сузуки-Миюары.

3. Впервые изучены реакции АДТ с алкенилборными соединениями и предложены методы управления региоселективностью протекания этих реакций с образованием стиролов с высокими выходами.

4. Впервые в индивидуальном виде получены арендиазоний додецилбензолсульфонаты (АДБС), исследована их структура и реакционная способность. Обнаружено, что АДБС проявляют высокую реакционную способность в реакциях бромо- и гидро-дедиазонирования действием галоидметанов в отсутствие меди.

5. Впервые проведено изучение влияния алкильного заместителя в структуре аниона солей диазония на их реакционную способность в реакциях замещения диазо-группы. Показано, что увеличение длины алкильного заместителя противоиона (переход от АДТ к АДБС) снижает реакционную способность арендиазоний алкилбензолсульфонатов в водной среде, но обеспечивает высокую реакционную способность в неполярных средах.

### **Практическая значимость.**

- Разработан удобный и простой метод синтеза арилазидов с использованием взрывобезопасных АДТ в водной среде.

- Предложены мягкие синтетические методы проведения реакций Матсуды-Хека и Сузуки-Миюары на основе АДТ и АДБС в воде, отвечающие требованиям «зеленой химии».

- Подобраны условия для региоселективного взаимодействия АДТ с производными винилборной кислоты, приводящие к образованию замещенных стиролов.

- Разработан общий метод синтеза арендиазоний додецилбензолсульфонатов в индивидуальном виде, доказана их взрывобезопасность, предложены методы гидро- и бромодиазонирования полученных АДБС действием тригалоидметанов в отсутствие меди.

**Апробация работы.** Отдельные части работы докладывались и обсуждались на Всероссийских научно-практических конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск 2010, 2011, 2012 г.), Международных конференциях студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск 2010, 2012 г.), Молодежных школах-конференциях «Актуальные проблемы органической химии» (Новосибирск 2010, Екатеринбург 2011, Новосибирск 2012, Шерегеш 2015 г.), международном симпозиуме «Advanced Science in Organic Chemistry» (п. Кореиз, Украина 2010 г.), международной научно-практической конференции молодых ученых «Ресурсоэффективные технологии для будущих поколений» (Томск 2010 г.), I Международной Российско-Казахстанской конференции по химии и химической технологии (Томск 2011 г.), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград 2011 г.), Международном конгрессе по органической химии (Казань 2011 г.), Всероссийских научно-технических конференциях молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Высокие технологии в современной науке и технике» (Томск 2013, 2015 г.), Менделеевской конференции молодых ученых (Казань 2013 г.), XXVIII Международной научно-технической конференции «РЕАКТИВ-2013» (Иркутск 2013 г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 4 статьи, материалы 23 докладов, тезисы 2 докладов.

**Объем и структура работы.** Работа изложена на 153 страницах, содержит 3 рисунка, 30 схем и 19 таблиц. Состоит из 3 глав, выводов и списка литературы из 180 наименований.

Автор выражает искреннюю благодарность prof., Dr. S. Bräse и Dr. N. Jung (Технологический университет Карлсруэ, Германия), к.х.н. В. К. Ольховику и А. В. Станкевичу (Институт химии новых материалов НАН Беларуси), prof., Dr. J. Parello (Медицинский центр университета Вандербилт, США) за ценные консультации и помощь в проведении исследований. Автор выражает глубокую признательность научному руководителю д.х.н., проф. В. Д. Филимонову, а также к.х.н. М. Е. Трусовой и к.х.н. П. С. Постникову (Томский политехнический университет) за помощь и постоянное внимание к работе.

**Положения, выносимые на защиту.**

- Некаталитические и Pd-катализируемые реакции дediaзонирования арендиазоний сульфонатов и пути их эффективного использования в синтезе ароматических соединений в рамках концепции «зеленой химии».
- Первые представители взрывобезопасных арендиазоний сульфонатов с липофильным противоионом, методы их получения и химические свойства.

## Глава 1. Литературный обзор

За более чем 150-летнюю историю, ароматические соли диазония (АСД) были признаны одними из наиболее универсальных и ценных субстратов в органическом синтезе. Химия данных соединений достаточно хорошо изучена, однако не исчерпана и не теряет своей актуальности. Основные этапы развития «диазониевой» химии могут быть проиллюстрированы следующей схемой (Схема 1) [3]:

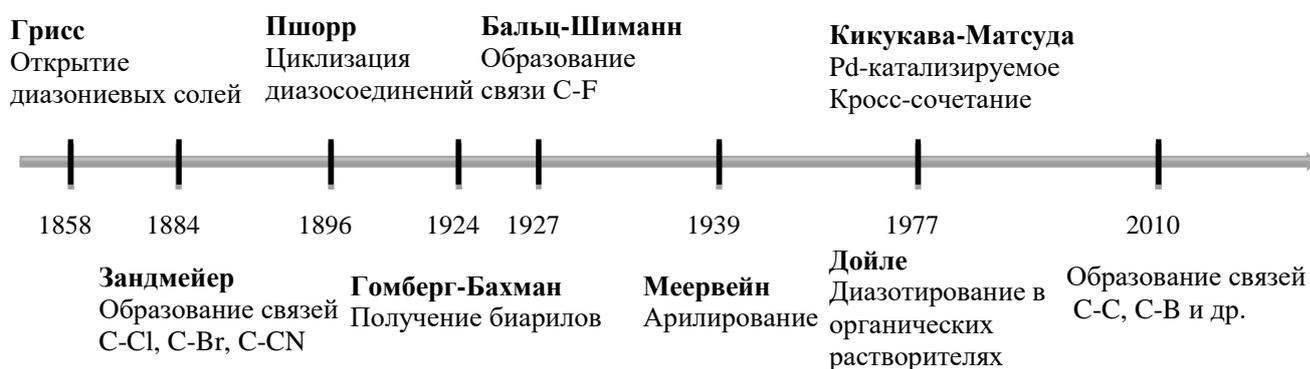


Схема 1. Основные этапы развития химии АСД

По данным поиска в базе Reaxys обнаружено более 15 тыс. работ, посвященных синтезу и реакциям диазониеских солей; из них около 30 % опубликовано за последние 15 лет. Появление большого количества статей в последние 10 лет во многом связано с разработкой новых синтетических методов и подходов с использованием АСД как реагентов, отвечающих принципам «зеленой химии».

В настоящее время «зеленая химия» является одним из наиболее бурно развивающихся научных направлений в органической химии. Данный инновационный подход предполагает усовершенствование химических процессов, которое положительно влияет на окружающую среду за счет сокращения или полного отказа от использования опасных и токсичных химических веществ [4]. Высокая реакционная способность АСД [3] и, в большинстве случаев, отсутствие вредных газообразных выбросов при их

использовании делает их применение в рамках концепции «зеленой химии» наиболее привлекательным.

В связи с этим данный литературный обзор будет посвящен ароматическим солям диазония в «зеленой химии». Наличие большого числа работ, посвященных данной тематике, не позволяет проанализировать все публикации в одном литературном обзоре, в связи с чем мы ограничимся рассмотрением только основных трендов и перспектив использования АСД в «зеленой химии», опубликованных за последние 15 лет.

АСД вступают в широкий спектр реакций (Схема 2) [5,6]. Мы же в своем обзоре ограничимся реакциями дедиазонирования АСД с образованием связи углерод-гетероатом (галоген, N, O, S, B) и Pd-катализируемыми реакциями образования новых углерод-углеродных связей в условиях «зеленой химии».

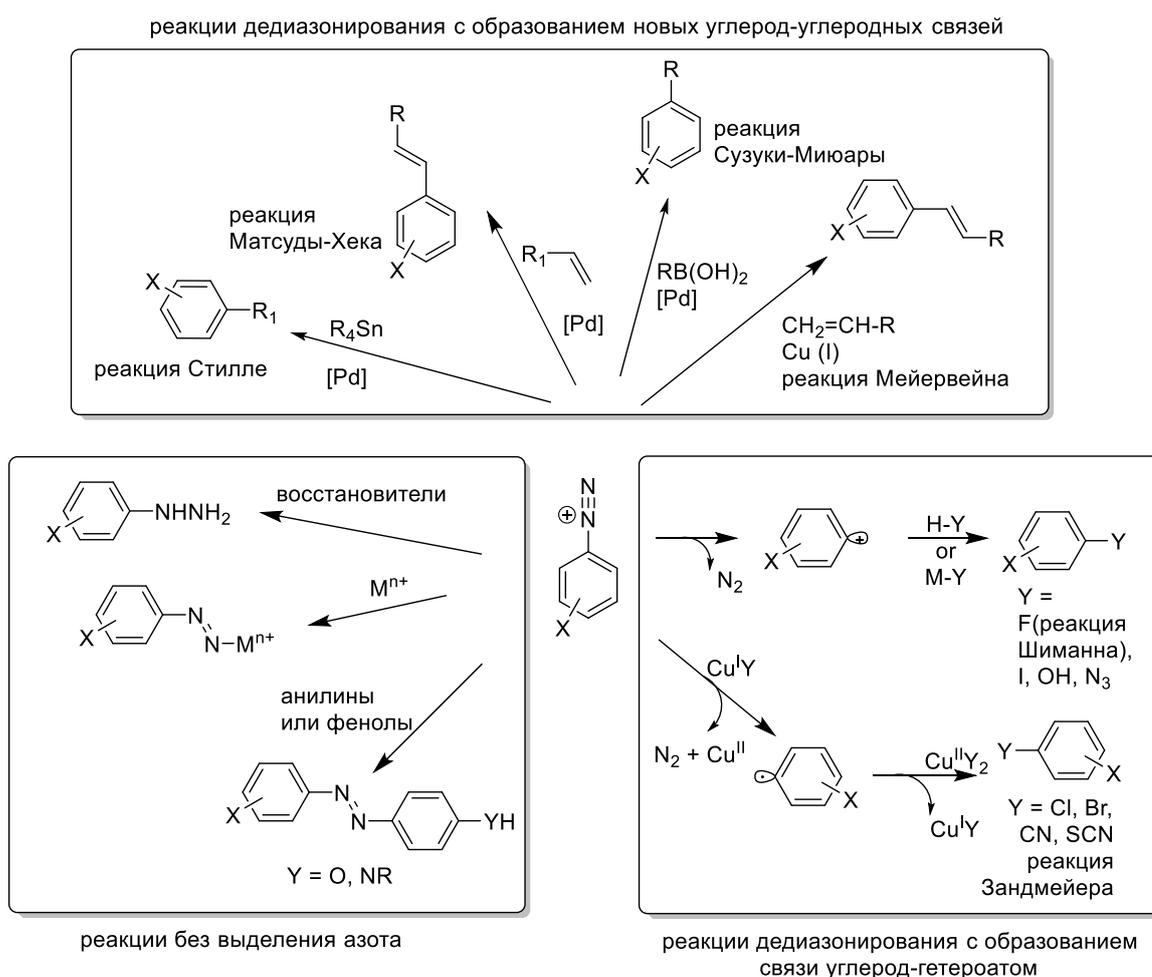


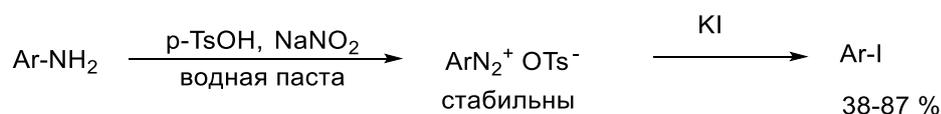
Схема 2. Основные химические превращения АСД

## 1.1 Реакции дediaзонирования ароматических солей диазония с образованием связи углерод-гетероатом в условиях «зеленой химии»

Реакции дediaзонирования АСД с образованием связи С-гетероатом занимают особое место в химии диазониевых солей. С открытия диазониевых солей Гриссом в 1858 г. [7], реакция замещения диазо-группы на иод является, наравне с азосочетанием, важнейшим превращением АСД. Типичные условия для данной реакции – диазотирование ароматических аминов нитритом натрия в присутствии сильной минеральной кислоты с последующим добавлением KI – во многом не удовлетворяют условиям «зеленой химии». В то же время, универсальность и селективность данного типа превращений определили наличие значительного количества работ, посвященных «зеленым» методам иодирования аренов с использованием АСД.

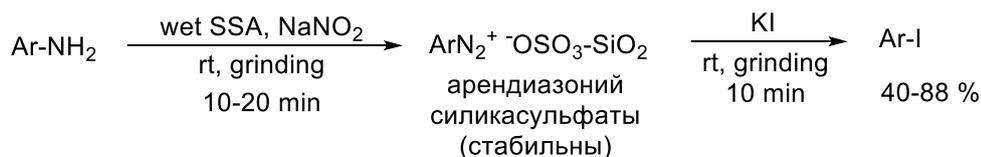
Новым трендом в развитии синтетических методов образования связи С-И через диазотирование стало использование стабильных солей диазония сульфокислот и их производных. Так, например, известны метод синтеза иодаренов из арендиазоний о-бензолдисульфоимидов в ацетонитриле действием  $Bu_4N^+I^-$  [8] и one-pot метод диазотирования-иодирования анилинов в ацетонитриле в присутствии p-TsOH с промежуточным образованием стабильных арендиазоний тозилатов [9]. Данные методы не вполне удовлетворяют требованиям «зеленой химии» в виду использования ацетонитрила, однако послужили основой для новых «зеленых» методов получения иодароматических соединений, появившихся в последние годы.

Так, Gorkushko и др. [10] был предложен метод синтеза иодаренов в водных пастах:



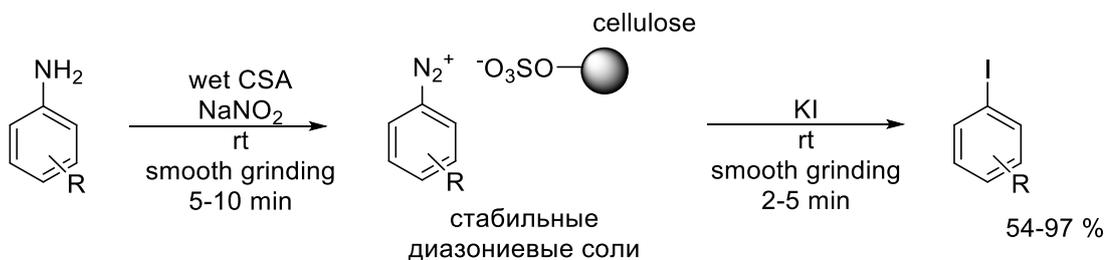
Диазотирование ароматического амина нитритом натрия в присутствии *p*-TsOH и небольшого количества воды с дальнейшим добавлением KI приводило к образованию соответствующих арилиодидов с выходами от умеренных до высоких. Авторам удалось полностью избежать использования органических растворителей и сильных минеральных кислот.

Описанный метод был использован группой Zarei, которые для диазотирования использовали силикасульфо кислоту [11]:



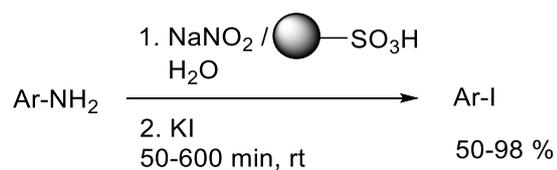
Этими же авторами также показано, что поэтапное проведение процесса является критичным, так как добавление KI к NaNO<sub>2</sub> и растирание амина с полученной смесью приводит к образованию смеси продуктов и существенному уменьшению выхода целевых иодаренов.

Позднее была также показана возможность использования биodeградируемой сульфированной целлюлозы в качестве кислоты в сходных условиях [12]:



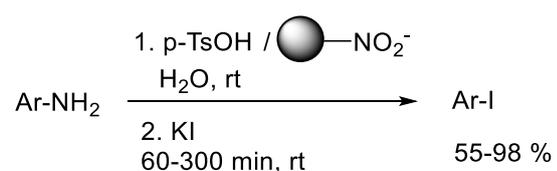
Важным преимуществом используемого реагента является возможность рециклизации.

Использование иммобилизованных кислот при диазотировании является очень привлекательным в соответствии с принципами «зеленой химии». Так, в работе [13] диазотирование ароматических аминов проводилось в присутствии сульфокатионита:



Используемый сульфокатионит после отделения может быть легко рециклизован без выраженной потери активности обработкой ацетоном, водой и соляной кислотой. Хотя использование подобной кислоты на полимерной подложке существенно увеличивает время реакции по сравнению с вышеописанными методами диазотирования-иодирования, простота ее отделения, рециклизуемость и отсутствие кислот-содержащих отходов делает данный метод одним из самых ярких примеров получения иодаренов в условиях «зеленой химии».

Диазотирование классическими реагентами – NaNO<sub>2</sub> или алкилнитритом в «зеленых» синтетических методах не всегда оправдано, поскольку реакция сопровождается выделением оксидов азота. Существуют примеры использования диазотирующих агентов, представляющих собой иммобилизованные на полимерной подложке нитрит-ионы. Так, Trusova и др. предложили новый «зеленый» синтетический метод диазотирования-иодирования с использованием полимерной ионообменной смолы, насыщенной нитрит-ионами [14]:



Использование данного диазотирующего агента имеет ряд существенных преимуществ – он может быть легко рециклизован; в отличие от алкилнитритов, он стабилен и не токсичен, в то же время при его использовании не наблюдается выделения NO<sub>2</sub>, что обычно сопровождает диазотирование нитритом натрия. Описанный метод обладает высокой селективностью и позволяет получать целевые иодарены с высокими выходами и чистотой, при этом как синтез, так и выделение и очистка иодидов не требует использования органических растворителей.



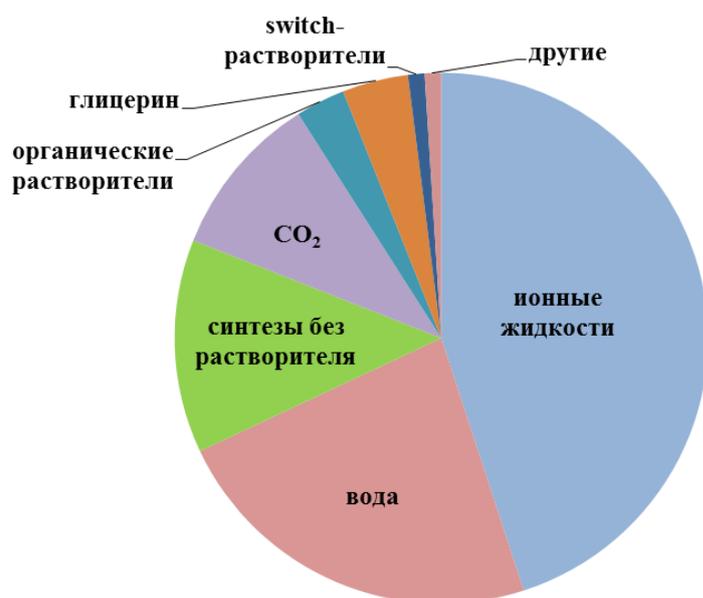
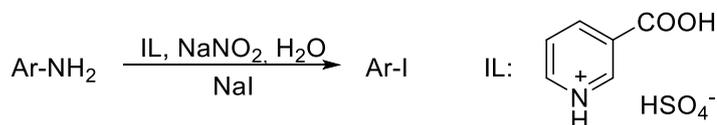


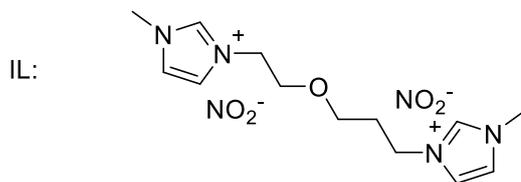
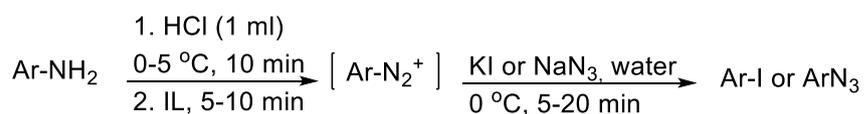
Рисунок 1. Соотношение количества статей, опубликованных в журнале Green Chemistry в 2010 г. и описывающих соответствующий класс растворителей [16]

Так, в работе [17] 3-карбоксопиридиний сульфат  $[\text{Hсру}]\text{HSO}_4$  был использован для диазотирования ароматических аминов в присутствии небольших количеств воды с последующим получением иодидов с выходами от умеренных до высоких:

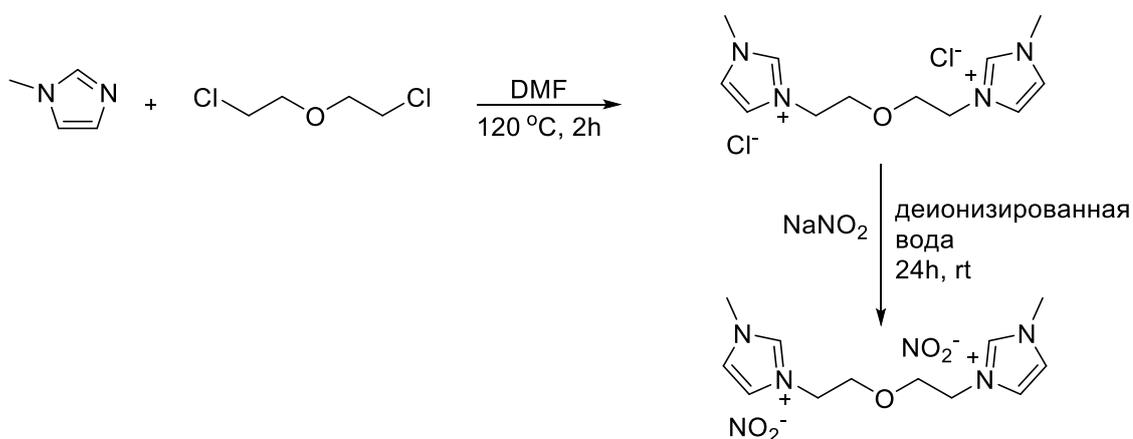


Данная ионная жидкость обладает достаточной для диазотирования кислотностью, что позволило авторам избежать использования сильных минеральных кислот.

В работе [18] нитрит-ионная жидкость использовалась в качестве диазотирующего агента при получении из ароматических аминов арилиодидов и азидов:



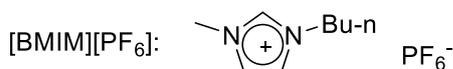
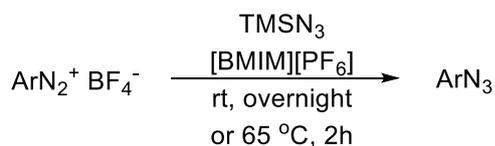
Данный подход позволил полностью исключить образование в ходе диазотирования окислов азота. Используемая ионная жидкость может быть легко получена из доступных реагентов в 2 стадии:



Наряду с арилидами, органические азиды являются ценными продуктами органического синтеза и находят широкое применение в биохимии [19], фармакологии [20] и органическом синтезе [21].

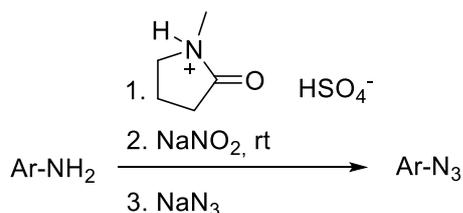
В то время как алифатические азиды могут быть сравнительно легко получены при взаимодействии азид-аниона с электрофилами [22], синтез ароматических азидов является более сложной задачей. При этом диазониевые соли являются наиболее перспективными субстратами, в том числе для «зеленых» методов получения арилазидов.

Реакция азидо-дедиазонирования АСД в среде ионной жидкости была описана в работе [23]. Арендизоний тетрафторбораты вступали в реакцию с  $\text{TMSN}_3$  в среде  $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$  по схеме:



Следует при этом отметить, что целевые продукты не выделялись препаративно, выходы определялись аналитически с использованием газовой хроматографии. Авторами не указана возможность рециклизации ионной жидкости, в отличие от выше описанных работ, где ионная жидкость использовалась от 3-5 раз. По аналогичному методу были получены иод- и бромарены действием TMSI и TMSBr соответственно.

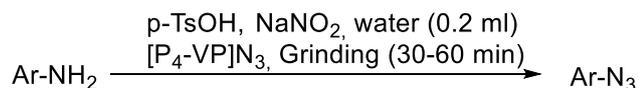
N-метил-2-пирролидон сульфат [H-NMP]HSO<sub>4</sub> был использован в качестве кислоты в двухстадийном методе получения арилазидов из аминов в водной пасте [24]:



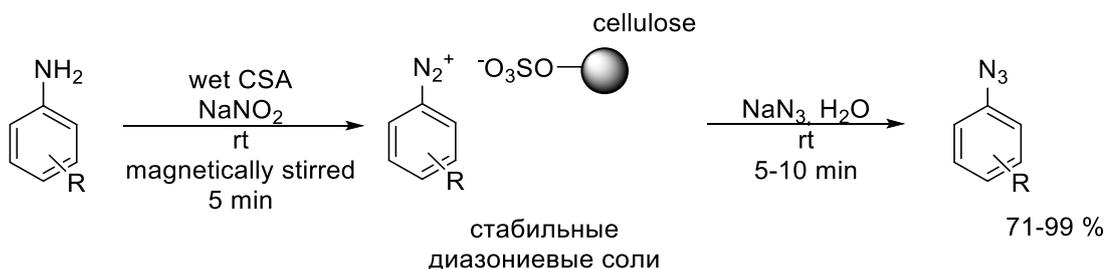
На первой стадии ароматический амин растирался с ионной жидкостью и небольшим количеством воды до полного растворения, а затем с нитритом натрия в течение 15-20 минут. На второй стадии к полученной соли диазония добавляли азид натрия и реакционную массу растирали в течение 10 минут, полученные азиды промывали водой. Авторы отмечают необходимость использования свежеприготовленной соли диазония, так как ее выдерживание при комнатной температуре в течение 1 часа существенно сказывалось на выходе и чистоте получаемых азидаренов.

Реагенты на носителе широко используются не только в реакциях иодо-дедиазонирования, как было показано выше [13, 14], но и в реакциях азидирования. Так, в работе [25] показана возможность использования полимерного азидирующего агента для получения арилазидов из анилинов

через промежуточное образование арендиазоний тозилатов в отсутствие растворителя:



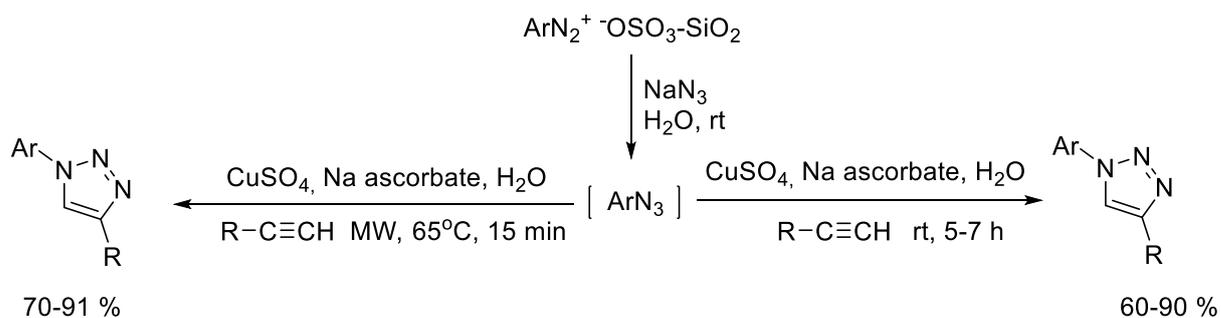
Применение сульфированной целлюлозы как альтернативы традиционным кислотам для диазотирования ароматических аминов с последующим азидо-дедиазонированием действием азид натрия было описано F. Nematti и A. Elhampour [26]:



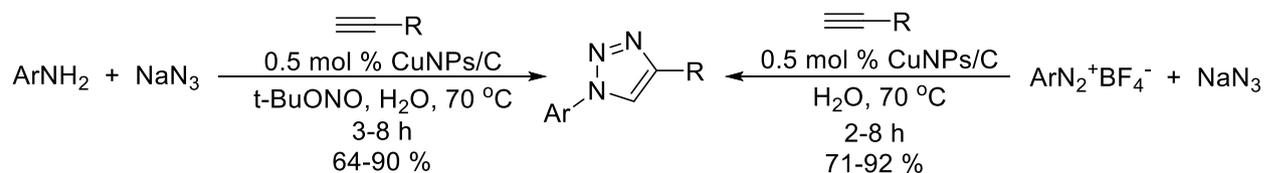
Сульфоцеллюлоза является не только биоразлагаемой, но и может быть рециклирована и использована как минимум 5 раз с незначительной потерей активности (снижение выхода целевого продукта около 5 % за цикл).

Арендиазоний силикасульфаты были использованы для получения азидов действием NaN<sub>3</sub> в воде в отсутствие органических растворителей в работе [27]. Полная конверсия диазониевой соли достигалась за 10-15 минут с образованием азидаренов с выходами 65-90 %. Недостатком метода является то, что, как и при получении арилиодидов [11], из-за использования нерастворимой в воде силикасульфоокислоты авторам не удалось полностью избежать использования органических растворителей - целевые азиды экстрагировали из реакционной массы этилацетатом.

В последствии, авторами были предложены one-pot методы проведения медь-катализируемой «click» реакции между ариламидами, получающимися из соответствующих арендиазоний силикасульфатов, и ацетиленами. Реакция проводилась в воде в присутствии аскорбата натрия как при комнатной температуре [28], так и в условиях микроволновой активации [29]:

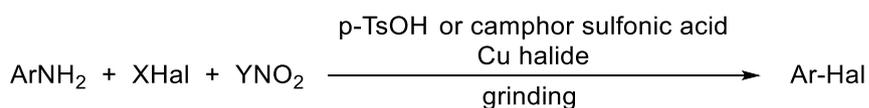


В работе [30] было описано использование *in situ* получаемых арилазидов в трехкомпонентной «click» реакции, катализируемой наноразмерной медью на активированном угле. При этом в качестве исходных реагентов могут быть использованы как предварительно синтезированные АСД, так и получаемые *in situ* из соответствующих аминов действием *t*-BuONO:



В то время как реакция иодо- и азидо-дедиазонирования протекает гладко в мягких условиях, для замещения диазониевой функции на другие галогены, а также кислород-, бор- и серусодержащие группы необходимы более жесткие условия. В связи с этим описано значительно меньшее количество примеров подобных превращений, удовлетворяющих критериям «зеленой химии».

Так, в работах [31, 32] описано использование стабильных ароматических солей диазония органических сульфокислот – арендиазоний тозилатов и камфорсульфатов - для получения арилбромидов и хлоридов в отсутствие растворителя. Галогенирование проводилось действием тетрабутиламмоний бромида или бензилтриэтиламмоний хлорида на анилина в присутствии органической сульфокислоты, нитрита натрия или алкилнитрита и каталитических количеств соответствующего галогенида меди (II):



XHal = Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>, BnEt<sub>3</sub>N<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>

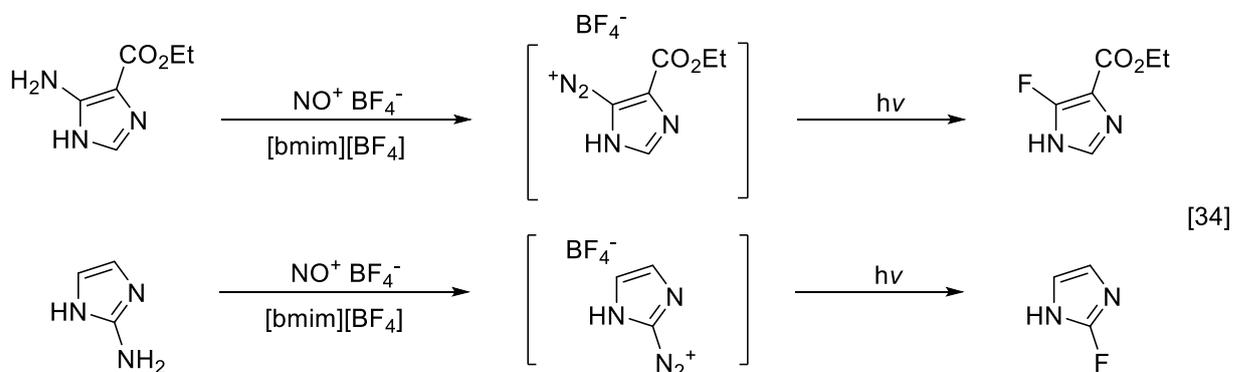
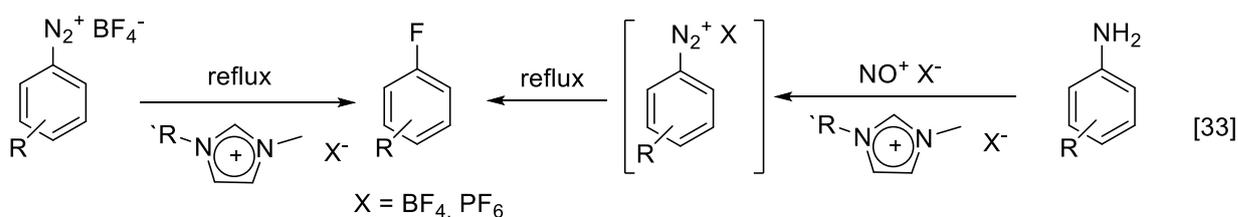
YNO<sub>2</sub> = t-BuONO, NaNO<sub>2</sub>

Cu halide = CuBr<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>

Возможность использования бромида натрия в присутствии CuBr<sub>2</sub> в качестве галогенирующего агента также была показана, однако при этом выходы соответствующих бромидов снижались в среднем на 20-40 %.

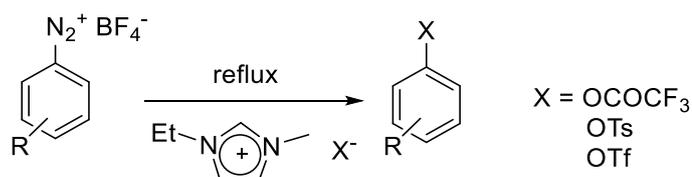
Реакция Бальца-Шиммана была одним из первых методов получения арилфторидов замещением диазо-группы на фтор. Типичными условиями реакции является нагревание арендиазоний тетрафторборатов в отсутствие растворителя [7]. Несмотря на отсутствие растворителя, метод имеет ряд недостатков, не позволяющих относить его к «зеленым» - взрывоопасность, низкие выходы целевых фтораренов и неполная конверсия соли диазония, образование побочных продуктов и осмоление реакционной массы, низкая толерантность к функциональным группам. Для преодоления этих недостатков были предложены новые синтетические методы проведения реакции Бальца-Шиммана, в том числе в «зеленых условиях».

Например, в работе Laali [33], а затем Kirk [34] показано, что разложение солей диазония, в том числе получаемых one-pot из соответствующих аминов действием NOBF<sub>4</sub>, в среде различных фторсодержащих ионных жидкостей позволяет получать фторарены и фторгетероарены с высокими выходами:



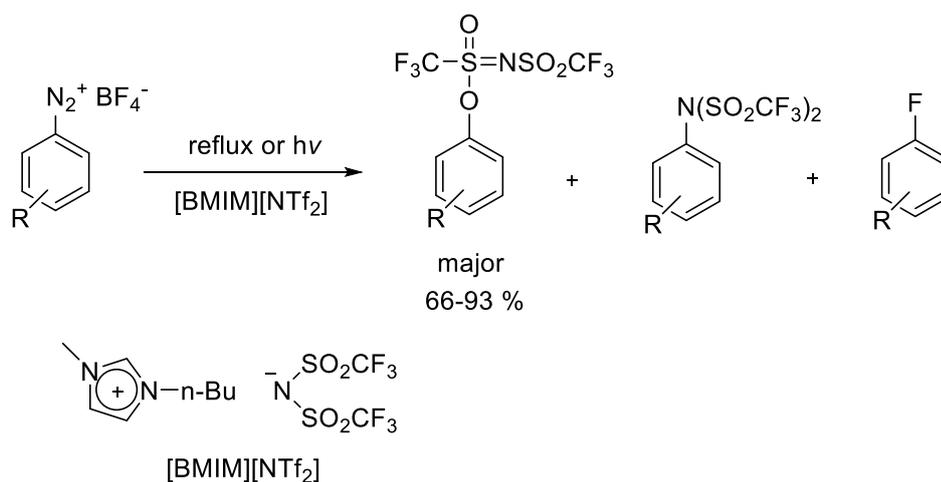
Реакции нестабильных ароматических диазониевых солей в воде часто приводят к образованию фенолов вследствие нуклеофильного замещения диазо-группы на гидроксильную. Подобные превращения, как один из примеров дediaзонирования с образованием связи С-О, описаны давно и не имеют высокой синтетической ценности, поэтому в нашем обзоре мы ограничимся синтезом функциональных производных фенолов.

Так, термическое разложение арендиазоний тетрафторборатов в ионных жидкостях использовалось в работе [33] для получения арилтрифлатов, тозилатов и трифторацетатов:

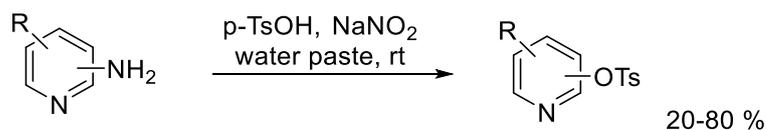


Реакция проходит селективно, методом <sup>1</sup>Н ЯМР в реакционной массе фиксировали образование только целевых продуктов.

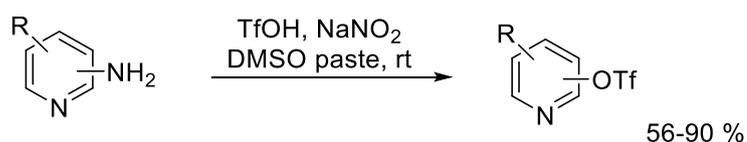
Той же группой авторов позднее было описано разложение тетрафторборатов диазония в среде [bmim][Tf<sub>2</sub>N] [35]. Данная реакция оказалась менее селективной и в большинстве случаев была получена смесь трех продуктов, основным из которых являются N-(трифторметилсульфонил)арилокситрифторметилсульфоксимы:



Синтез пиридилтозилатов и пиридилтрифлатов в отсутствие растворителя из соответствующих аминов через стадию диазотирования описан в работах [36, 37]. Показано, что диазотирование аминопиридинов в водной пасте в присутствии *p*-TsOH приводит не к стабильным диазоний тозилатам (как для карбоциклических аминов), а к продуктам спонтанного замещения диазо-группы на тозилат-анион:

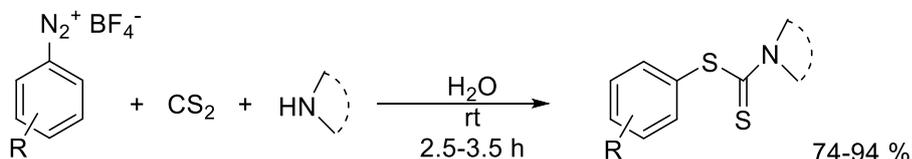


Этот метод оказался неприменим при использовании трифторметансульфокислоты для диазотирования в водной пасте, выходы соответствующих трифлатов не превышали 20 %, в качестве основного продукта был получен гидроксипиридин. Показано, что замена воды на ДМСО существенно меняет реакционную способность диазониевых солей и соответствующие пиридилтрифлаты были получены с выходами от умеренных до высоких:

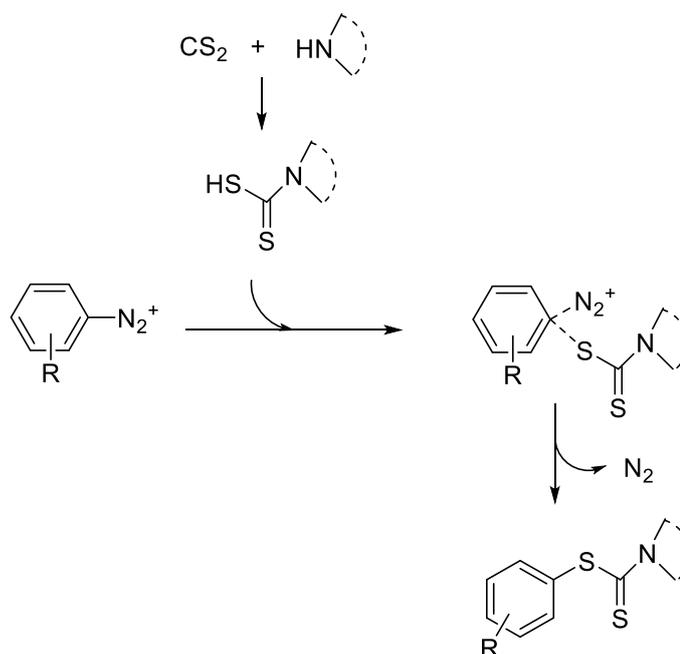


Серусодержащие соединения обладают высокой биологической активностью, а также часто применяются при получении новых композиционных материалов [38]. Ярким примером получения ароматических производных серы в условиях «зеленой химии» служит

работа Ranu [39]. One-pot конденсация арендиазоний тетрафторборатов, сероуглерода и амина в воде при комнатной температуре в отсутствие металлов приводит к образованию *S*-арилдителиокарбаматов с высокими выходами:



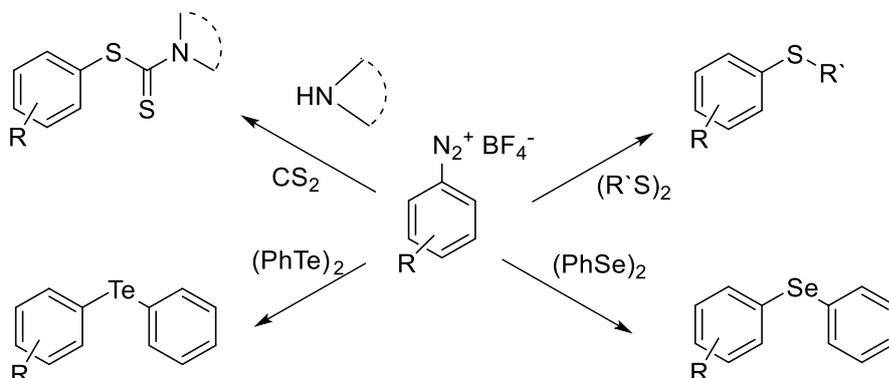
Дополнительные исследования позволили авторам также предположить механизм данной реакции. Так, взаимодействие сероуглерода с пиперидином дает пиперидин-1-дителиокарбаминую кислоту, которая может быть индивидуально выделена и охарактеризована. Дальнейшее взаимодействие кислоты с солью диазония по механизму  $S_N2Ar$  приводит к образованию целевого продукта:



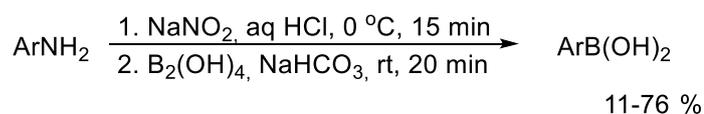
Данная методика использовалась затем в работе [40], в которой в качестве солей диазония использовались арендиазоний сульфаты на магнитных наночастицах  $\text{ArN}_2^+ \text{O}_3\text{S-SiO}_2 @ \text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Реакции образования связи между углеродом и халькогенидами с использованием солей диазония недавно были описаны в работе [41]. Реакция проводилась в шаровой мельнице без растворителя в присутствии

нейтрального оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{KOH}$ . Авторы показали, что метод имеет широкую применимость и может быть применен для синтеза широкого ряда арилхалькогенидов:



Одним из последних достижений в области «зеленых методов» является образование связи углерод-бор с использованием реакции дедиазонирования АСД в присутствии диборной кислоты [42]. При этом индивидуально выделенные соли диазония эффективно взаимодействуют с  $\text{B}_2(\text{OH})_4$  только в растворе ДМФА. Однако авторы показали, что диазотирование ароматических аминов в воде нитритом натрия в присутствии соляной кислоты и дальнейшее добавление к полученному раствору арендиазоний хлоридов диборной кислоты и карбоната натрия позволяет получать аренборные кислоты с умеренными и высокими выходами в условиях, удовлетворяющих требованиям «зеленой химии»:



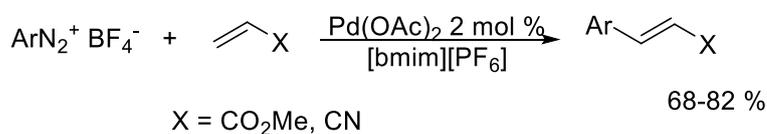
## 1.2 Реакции дедиазонирования ароматических солей диазония с образованием новых С-С связей в условиях «зеленой химии»

Реакции образования новых углерод-углеродных связей занимают центральное место в органическом синтезе. Важность данных превращений подтверждается тем, что к настоящему времени 5 Нобелевских премий по химии были вручены за разработку реакций образования новых С-С связей:

реакция Гриньяра (1912 г.), реакция Дильса-Альдера (1950 г.), реакция Виттига (1979 г.), олефиновый метатезис (2005 г.) и Pd-катализируемые реакции кросс-сочетания (2010 г.).

Интерес к диазониевым солям существенно возрос с открытия их высокой реакционной способности в палладий-катализируемых реакциях образования новых С-С связей группой Matsuda в 1977 г. [43]. Их «суперэлектрофильные» свойства позволили разработать новые мягкие методы проведения реакций Хека [44] и Сузуки [45]. Данные реакции с использованием АСД протекают в мягких условиях, в присутствии катализаторов без добавок фосфиновых лигандов и оснований. Также описаны отдельные примеры проведения реакций Стилле [46-48] и Хияма [49]. С точки зрения «зеленой химии» диазониевые соли являются наиболее перспективными в сравнении с традиционными галогенидами, тозилатами и трифлатами. Данный факт способствовал появлению в последние годы существенного количества работ по разработке «зеленых» методов образования С-С связей с использованием АСД.

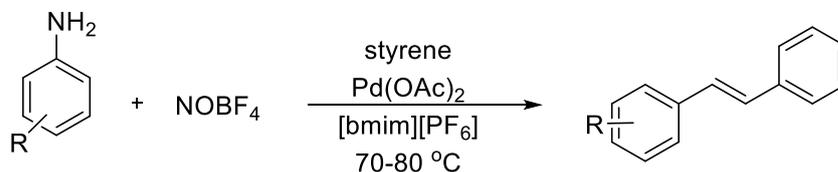
Впервые «зеленый метод» проведения реакции Матсуды-Хека был реализован в работе [50] и связан с использованием ионных жидкостей в качестве реакционной среды. Данная реакция является примером классического взаимодействия солей диазония с электронодефицитными олефинами (акрилонитрил и метилакрилат) и протекает в среде [bmim][PF<sub>6</sub>]:



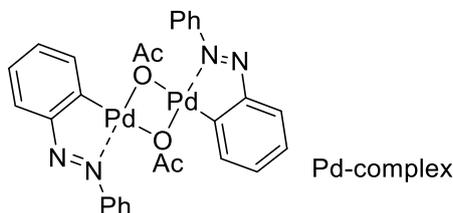
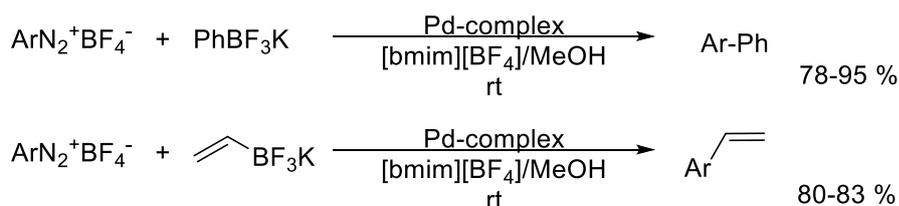
Авторы отмечают, что использование ионной жидкости позволило использовать катализатор как минимум 4 цикла без потери активности.

Препаративные возможности вышеописанного метода были существенно расширены группой Laali [51]. Авторами использован ряд олефинов – замещенные стиролы, метилметакрилат, этиловый эфир коричной кислоты. Этот метод показал универсальность и толерантность к

большому числу функциональных групп в ароматическом ядре АСД, включая галогены. Кроме того, была показана возможность использования соли диазония, генерируемой *in situ* действием нитрозилтетрафторбората  $\text{NOBF}_4$  на ароматические амины:



Mastrorilli и др. было проведено детальное исследование взаимодействия арендиазоний тетрафторборатов и фенилтрифторбората калия в ионных жидкостях [52]. В результате тщательного подбора ионной жидкости и соразтворителя, система  $[\text{bmim}][\text{BF}_4]/\text{MeOH}$  (1:1) была выбрана в качестве оптимальной. Авторами также исследовалась каталитическая активность 14 различных катализаторов на основе палладия, наибольшую активность из которых показал двухядерный палладиевый комплекс на основе азобензола. В результате был предложен синтетический метод проведения реакции Сузуки-Мияуры между фенил или винилтрифторборатами калия и арендиазоний тетрафторборатами по схеме:

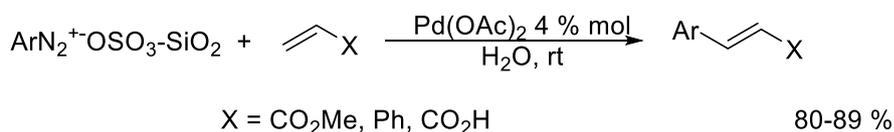


Реакция с винилтрифторборатом калия проходила селективно, и соответствующие стиролы были получены с высокими выходами.

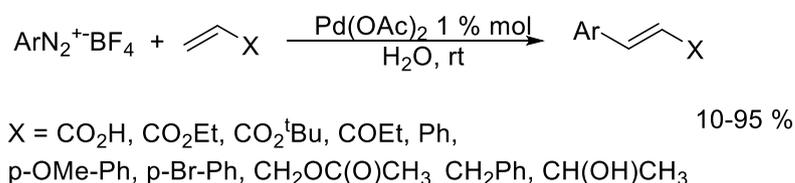
В целом, ионные жидкости представляют интерес для реакций кросс-сочетания в силу простой рециклизуемости палладиевого катализатора, в том

числе Pd(OAc)<sub>2</sub>, который является наиболее используемым в данных реакциях, однако в большинстве случаев не может быть рециклизован. [53] В то же время стоит отметить, что в настоящее время возникли споры об оправданности использования ионных жидкостей в «зеленой химии», появляются сообщения об их токсичности для окружающей среды и человека [16]. В связи с этим, использование в качестве растворителя воды, как наиболее доступного и «зеленого» растворителя, безусловно, более предпочтительно.

Первые примеры проведения реакций C-C сочетания с использованием АСД в воде без использования органических сорастворителей описаны в 2011 году. Группой Zarei было показано, что аренидазоний силикасульфаты могут выступать эффективными арилирующими агентами в катализируемых Pd(OAc)<sub>2</sub> реакциях с олефинами в воде [54]. Реакция проводилась при комнатной температуре в присутствии 4 % mol катализатора, при этом полная конверсия диазониевой соли достигалась за 25-100 минут, и целевые метилциннаматы, стильбены и коричные кислоты образовывались с высокими выходами:



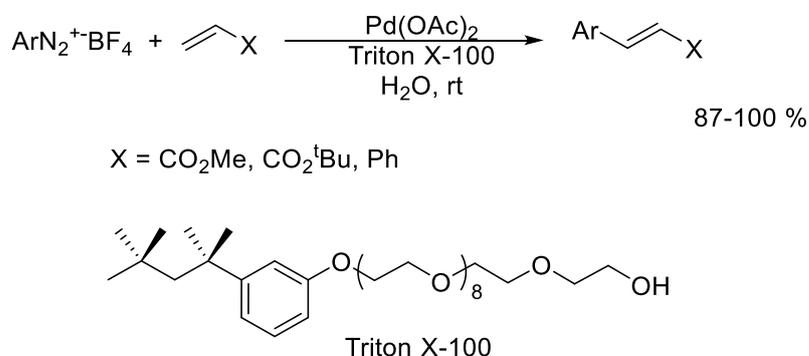
Позднее группе Valrbera удалось существенно уменьшить количество катализатора Pd(OAc)<sub>2</sub> до 1 % mol, используя в качестве электрофильного реагента аренидазоний тетрафторбораты [55]:



Однако, несмотря на широкий ряд использованных олефинов, лишь этилакрилат и винилэтилкетон проявили высокую активность. Продукты арилирования других алкенов (акриловой кислоты и *трет*-бутилакрилата, стирола и его производных, аллилацетата, аллилбензола, 3-бутен-2-ола)

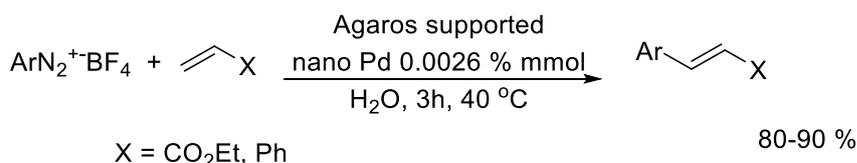
образовывались с низкими и умеренными выходами. В реакции использовались аренидазоний тетрафторбораты только с электронодонорными заместителями, за исключением 4-хлорбензолдиазоний тетрафторбората.

Использование наноразмерных катализаторов на основе палладия является актуальным трендом в органическом синтезе благодаря легкости рециклизации катализатора, что является важным для «зеленой химии» [56]. Впервые возможность использования в качестве катализатора *in situ* образующихся наночастиц палладия, стабилизированных Triton X была описана в работе [57].



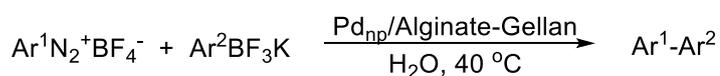
Как и в вышеописанных примерах, в качестве модельных субстратов авторами использовались «классические» олефины – алкилакрилаты и стирол. Стоит отметить, что наличие в реакционной массе стабилизированных ПАВ наночастиц затрудняет выделение и очистку целевых продуктов.

Наночастицы палладия, иммобилизованные на агарозе, были использованы в реакциях Матсуды-Хека и Сузуки-Миюары группой Gholinejad [58]. С высокими выходами в присутствии 0.0026 % mol Pd в воде при температуре 40 °С были получены этилциннаматы и стильбены:



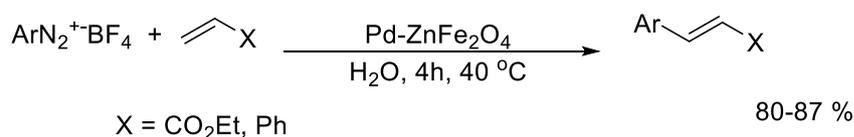
Было показано, что использование в реакции Матсуды-Хека органических (толуол, ацетонитрил, метанол) и водно-органических (метанол-вода) растворителей существенно снижает выход целевых продуктов. Напротив, только система метанол-вода (1:1) оказалась оптимальной для проведения реакции Сузуки-Миюары в присутствии нанесенных на агарозу наночастиц палладия.

Метод проведения реакции Сузуки-Миюары с использованием арендиазоний тетрафторборатов и арентрифторборатов калия в воде описан в работе [59].



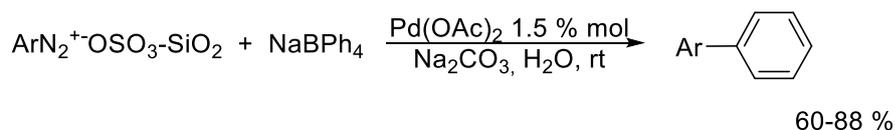
В качестве катализатора использовался композит на основе наночастиц палладия, распределенных в полисахаридной матрице, что позволило достичь высокой каталитической активности и возможности рециклизации (как минимум 8 циклов без потери активности). В результате был получен широкий ряд моно- и дизамещенных бифенилов с выходами от умеренных до высоких. Полная конверсия реагентов достигалась за 24-48 часов. Авторами показано, что метод применим, в том числе, и для синтеза *орто*-замещенных бифенилов, хотя их выходы существенно ниже, чем для соответствующих *пара*-производных, например, - 2-хлор-2'-бромбифенил образовывался только в следовых количествах.

В работе [60] в качестве катализатора для ряда реакций С-С и С-О сочетания был использован палладий, нанесенный на цинково-ферритные наночастицы Pd-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Авторы показали, что подобный наноразмерный катализатор проявляет высокую активность в реакциях Соногашира и Сузуки с арилгалогенидами, С-О сочетании арилиодидов, бромидов и хлоридов с фенолами, а также в реакции Матсуды-Хека между арендиазоний тетрафторборатами и олефинами (этилакрилат, стирол):



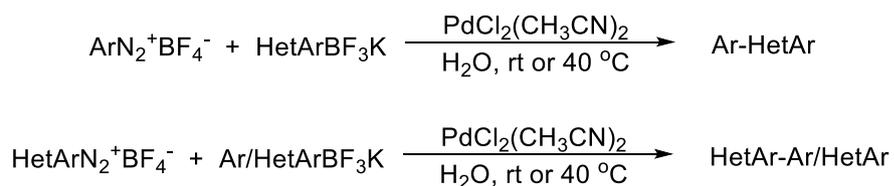
При этом только реакция с диазониевыми солями успешно проходила в воде, что в очередной раз подчеркивает ценность данного типа субстратов для «зеленой химии». Суперпарамагнитные свойства наночастиц позволили существенно облегчить процедуру выделения и очистки целевых продуктов. Кроме того, показана возможность использования катализатора повторно в течение 3 циклов без видимой потери активности и изменения морфологии наноматериала.

Реакционная способность арендиазоний силикасульфатов в реакции Сузуки-Миюары описана в работе [61]. Целевые бифенилы были получены с выходами от умеренных до высоких при взаимодействии солей диазония с тетрафенилборидом натрия в воде в присутствии 1,5 % mol Pd(OAc)<sub>2</sub>:



К сожалению, авторами были получены только монозамещенные бифенилы. Существенным недостатком использования NaBPh<sub>4</sub> с точки зрения «зеленой химии» является низкая атомная эффективность. Кроме того, предложенный метод оказался неприменим к диазониевым солям, содержащим сильные электронодонорные группы (4-OMeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>OSO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, 2-OMeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>OSO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) и удовлетворительный результат был получен только при интенсификации процесса микроволновым излучением при 60 °С.

Группой Roglands описано получение бисгетероаренов и арилированных гетероциклов в результате реакции Сузуки-Миюары между трифторборатами калия и тетрафторборатами диазония в водной среде в присутствии PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> [62]:



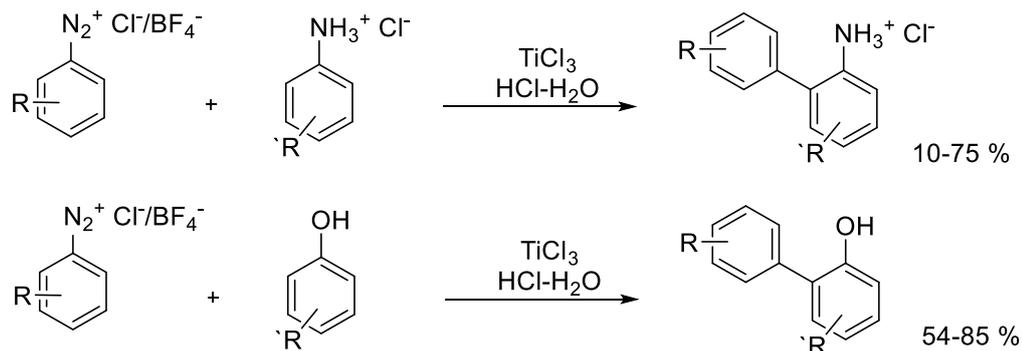
Так, был получен ряд арилированных производных тиофена, бензотиофена и бензофурана. Недостатком метода является необходимость использования существенных количеств катализатора (5-10 % mol) для достижения полной конверсии субстратов. Целевые продукты образовывались с выходами от умеренных до высоких. На примере *трет*-бутилакрилата и стирола было показано, что данная каталитическая система также проявляет умеренную активность в реакции Матсуды-Хека.

Как видно из приведенного выше обзора, арирование непредельных соединений солями диазония успешно проводится в условиях палладий-катализируемых реакций. В то же время исторически первым является применение АСД для радикального арирования карбо- и гетероциклических соединений по  $sp^2$ -гибризованному атому углерода (реакции Пшорра, Гомберга-Бахмана-Хея и Меервейна). Данные превращения были открыты за более чем 40 лет до работ Матсуды и широко использовались в органическом синтезе [63]. Однако классические методы (генерация арилрадикалов из арендиазоний хлоридов действием солей меди или других переходных металлов) обладают рядом существенных недостатков – ограниченный ряд субстратов вследствие низкой толерантности к функциональным группам, необходимость строгого температурного контроля из-за нестабильности арендиазоний хлоридов, большое число побочных реакций и, как следствие, низкие выходы целевых продуктов [64]. В связи с этим, с открытием палладий-катализируемых превращений, данные методы отошли на второй план.

В последние годы интерес к данным превращениям вернулся, и были разработаны новые, более эффективные, мягкие и «зеленые» синтетические

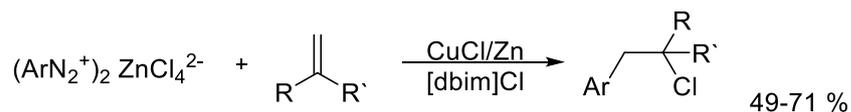
методы радикального арилирования непредельных соединений с использованием АСД.

В 2008 году группой Heinrich был предложен новый метод проведения реакции Гомберга-Бахмана в водной среде с использованием арендиазоний хлоридов, генерируемых *in situ* [65]. В качестве субстратов использовались растворимые в водном растворе соляной кислоты анилины и гидрохиноны, в качестве инициатора радикальной реакции выступал  $\text{TiCl}_3$ :



В результате был получен широкий ряд бифенилов с выходами от низких до высоких. Было показано, что замена арендиазоний хлоридов на тетрафторбораты существенно снижает выход целевых продуктов. Стоит также отметить, что электронообогащенные анилины проявили большую активность, чем электронодефицитные, что позволило авторам сделать вывод о протекании реакции по  $\text{S}_{\text{RN}}1$  механизму.

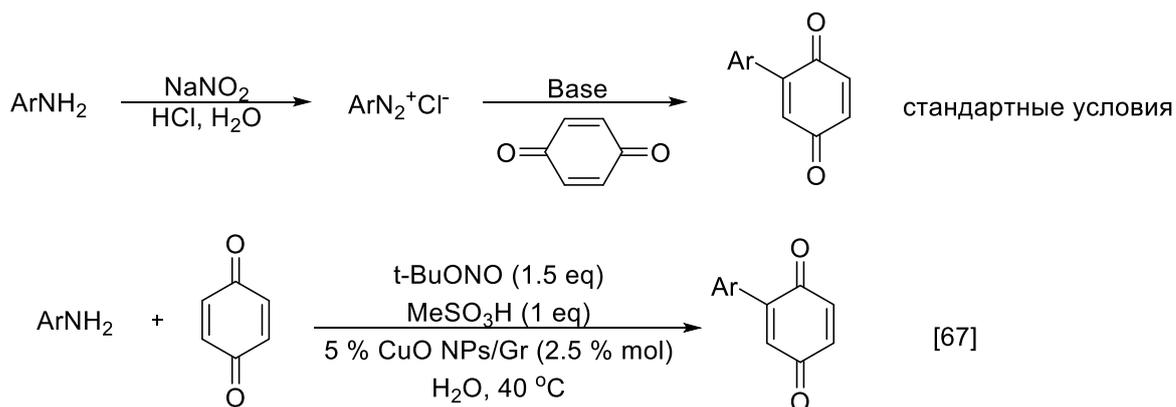
Хлороарилрование по Меервейну в среде ионной жидкости описано в работе [66]. Взаимодействие комплексных диазониевых солей  $\text{ArN}_2^+ \frac{1}{2} \text{ZnCl}_4^{2-}$  с рядом олефинов (метилакрилатом, стиролом, акрилонитрилом и этилметакрилатом) в среде хлорсодержащих ионных жидкостей приводило к образованию продуктов с умеренными выходами:



В качестве катализатора использовался хлорид меди с добавлением цинковой пыли. При этом все использованные олефины проявили сходную реакционную способность. Природа заместителя в ароматическом ядре

арендиазоний тетрагидроцинклатов также не влияет на протекание реакции, что позволило успешно арилировать олефины электроноизбыточными диазониевыми солями, которые традиционно считаются малоактивными в реакции Меервейна.

Недавно группой Felrin существенно модифицирован классический метод проведения реакции Меервейна [67]:



Авторами показано, что метансульфонаты диазония проявляют высокую активность в реакции арирования бензохинона в воде без добавок органических сорастворителей. В той же работе описан метод получения нового катализатора на основе наночастиц оксида меди, иммобилизованных на графите и показано, что он обладает более высокой каталитической активностью, чем коммерчески доступные медь-содержащие катализаторы, а также может быть использован не менее 5 раз без потери активности. При этом удалось достигнуть высоких выходов целевых арилбензохинонов (56-91 %). Проведение процесса в отсутствие сильных минеральных кислот в воде, использование рециклизуемого и легкоотделяемого от продуктов реакции катализатора делают данный метод одним из наиболее ярких примеров образования новых С-С связей в условиях «зеленой химии».

Таким образом, из проведенного литературного обзора видно, что в настоящее время разработка новых синтетических методов, удовлетворяющих требованиям «зеленой химии» является актуальной задачей. Основными направлениями является использование реагентов на носителях, проведение реакций в среде ионных жидкостей, solvent-free

процессы. Однако наиболее используемым подходом является проведение реакций в воде в отсутствие органических со-растворителей, так как данные методы являются наиболее мягкими, экономичными и толерантными к функциональным группам.

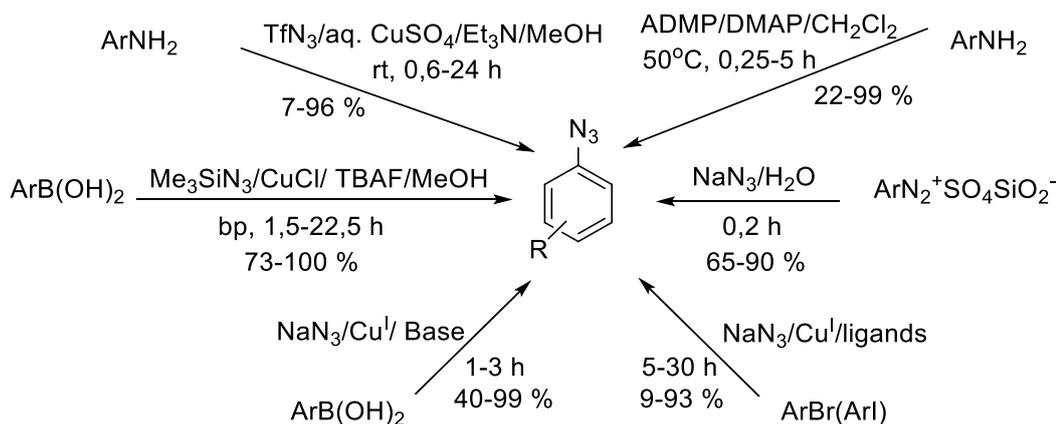
## **Глава 2. Ароматические соли диазония алкилбензолсульфокислот и их реакционная способность в воде и органических растворителях**

### **2.1 Новые превращения арендиазоний тозилатов в воде**

#### **2.1.1 Арендиазоний тозилаты как субстраты для получения ароматических азидов в условиях «зеленой химии»**

Органические азиды представляют ценность для многих областей химии и молекулярной биологии [21, 68-70]. Они используются как эквиваленты первичных аминов в реакции Штаудингера [71, 72]; особо ценными для органического синтеза являются реакции циклоприсоединения азидов к ацетиленам под действием солей меди с образованием 1,4- или 1,5-дизамещенных 1,2,3-триазолов [73], и к цианидам с образованием тетразолов [74]. Для молекулярной биологии принципиальную важность имеет их способность подвергаться фотолизу и фотохимическим трансформациям [75], в связи с чем азиды представляют интерес как реагенты для фотоаффинного мечения [76]. Кроме того, недавно было показано, что фотореакции ароматических азидов приводят к иммобилизации органических радикалов к углеродным поверхностям [77].

Разнообразие синтетических методов превращений азидов и широкий спрос на методы азидирования со стороны молекулярной биологии вызвал всплеск интереса к новым мягким методам образования связи C-N<sub>3</sub>. Принципиальные подходы к образованию связи C-N<sub>3</sub> описаны в ряде обзоров [21, 68-70]. Эти методы могут быть проиллюстрированы схемой:



К наиболее общим методам синтеза ароматических азидов относятся реакции диазониевых солей с источниками азид-иона [23, 27]. Кроме того, арилазиды могут быть получены и непосредственно из аминов через реакцию диазотирования без выделения диазониевых солей [78-80], в том числе в проточном режиме [81] (Схема 3).

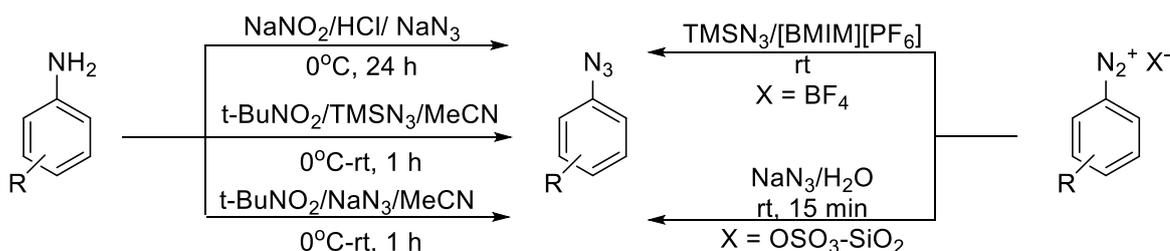


Схема 3. Получение арилазидов из АСД

Недостатки этих методов связаны с нестабильностью диазониевых солей, взрывоопасностью и плохой растворимостью (тетрафторбораты, гексафторфосфаты), использованием органических растворителей, а в ряде случаев – использованием высоко токсичного и нестабильного  $\text{TMSN}_3$ , используемого в качестве источника для генерации нуклеофильного азид-аниона. Именно поэтому, разработка новых мягких и «зеленых» методов синтеза арилазидов является актуальным.

Полученные ранее арендиазоний тозилаты  $\text{ArN}_2^+\text{OTs}$  [82] обладают высокой активностью, и в то же время в отличие от большинства известных диазониевых солей стабильны при хранении, взрывобезопасны и хорошо растворимы как в воде, так и многих органических растворителях.

Совместно с коллегами из медицинского центра университета Вандербилт, США (проф. J. Parello), мы решили исследовать возможность получения арилазидов из АДТ. Уникальные свойства АДТ могут существенно упростить синтез арилазидов и преодолеть недостатки использования АСД в реакциях данного типа.

В 1921 году было показано, что действие ароматических сульфонамидов на растворы арендиазоний хлоридов в концентрированных щелочных растворах при комнатной температуре приводят к образованию арилазидов с выходами от умеренных до высоких [83]. Достоинствами данного метода являются использование доступного и малотоксичного сульфонамида, а также проведение реакции в водной среде без органических растворителей при комнатной температуре. К сожалению, данный метод был незаслуженно забыт. Мы предположили, что замена арендиазоний хлоридов на стабильные арендиазоний тозилаты позволит усовершенствовать этот метод.

В качестве модельных субстратов были выбраны 4-нитробензолдиазоний тозилат **1** и бензолсульфонамид. Оказалось, что взаимодействие АДТ с щелочным раствором сульфонамида приводило к полному превращению соли диазония за 5 минут. Однако образующийся в ходе реакции осадок представлял собой смесь целевого 4-нитроазидобензола **1a**, нитробензола **1b**, дифенилсульфона и 4-нитродифенилсульфона (Схема 4). Кроме того, в реакционной массе было зафиксировано наличие исходного бензолсульфонамида.

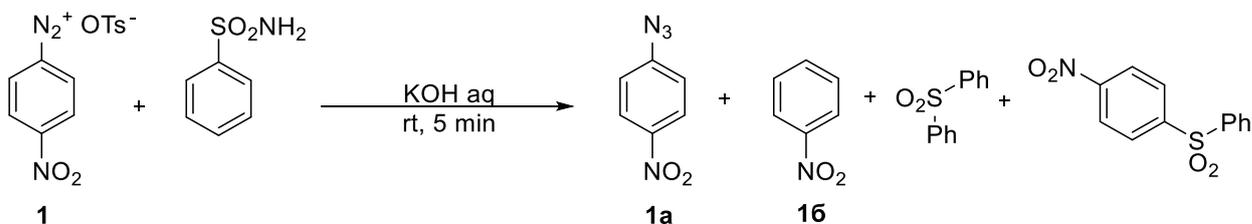


Схема 4. Взаимодействие АДТ **1** с бензолсульфонамидом

В попытках добиться селективности протекания реакции мы увеличили количество используемого KOH, однако нам не удалось добиться

желаемого результата – процесс протекал аналогичным образом, состав продуктов качественно и количественно не изменялся. Несмотря на сложный состав продуктов, нам удалось хроматографическими методами препаративно выделить целевой 4-нитроазидобензол **1a** с выходом 38 %.

Известно, что азид натрия является самым активным и дешевым источником азид-анионов. В связи с этим, оправданным является разработка метода получения арилазидов из АДТ действием  $\text{NaN}_3$ .

Мы показали, что АДТ в водных растворах без добавок органических растворителей мгновенно взаимодействуют с азидом натрия с бурным выделением азота и образованием целевых арилазидов (Схема 5):

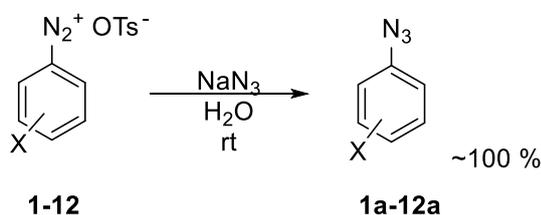
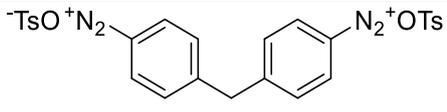
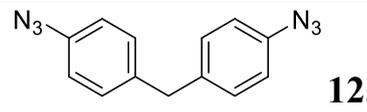


Схема 5. Синтез арилазидов из АДТ в воде

Полная конверсия соли диазония достигалась за несколько секунд даже при использовании реагентов в соотношении АДТ: $\text{NaN}_3$  1:1. Ход реакции и состав продуктов анализировались с использованием ГХ-МС и ВЭЖХ, результаты представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Результаты азидо-дедиазонирования АДТ действием  $\text{NaN}_3$

№ п/п	АДТ, X	Продукт	Выход, % <sup>a</sup>
1	4-NO <sub>2</sub> <b>1</b>	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> <b>1a</b>	100
2	2-NO <sub>2</sub> <b>2</b>	2-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> <b>2a</b>	100
3	4-MeO <b>3</b>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> <b>3a</b>	100
4	4-COOH <b>4</b>	4-HOCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> <b>4a</b>	100
5	4-CN <b>5</b>	4-NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> <b>5a</b>	100
6	4-N=N-Ph <b>6</b>	 <b>6a</b>	100

7	3-COOH <b>7</b>	3-HOCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> <b>7a</b>	100
8	-H <b>8</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> <b>8a</b>	100
9	2-COOH <b>9</b>	2-HOCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> <b>9a</b>	100
10	4-Ph <b>10</b>	4-PhC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> <b>10a</b>	100
11	4-NH <sub>2</sub> <b>11</b>	4-H <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> <b>11a</b>	69 <sup>б</sup>
12	 <b>12</b>	 <b>12a</b>	100

<sup>а</sup> Выходы определены с использованием метода ГХ-МС и ВЭЖХ; <sup>б</sup> препаративный выход

Показано, что АДТ количественно превращаются в целевые азиды при полном отсутствии фенолов, триазенов и бифенилов. Исключение составляет азид **11a** – полная конверсия АДТ **11** достигалась при использовании только 3 эквивалентов NaN<sub>3</sub>. В то же время при анализе состава продуктов методом ГХ-МС кроме целевого азиды было обнаружено большое количество неидентифицированных продуктов. Тем не менее, целевой азид **11a** удалось препаративно выделить с выходом 69 %.

Проведение процессов one-pot позволяет сократить количество стадий выделения и очистки, а также уменьшить количество используемых растворителей и реагентов. Ранее было показано, что арилиодиды могут быть получены с высокими выходами из ароматических аминов в среде AcOH или H<sub>2</sub>O через стадию получения АДТ без их выделения [14]. При этом выходы целевых продуктов практически не отличались от выходов иодаренов, полученных из предварительно выделенных АДТ [82]. Так как предварительный скрининг с использованием аналитических методов показал высокую активность АДТ (таблица 1) в реакциях с азидом натрия, нами была исследована возможность проведения one-pot процесса получения азидаренов из анилинов через образование АДТ.

Ароматические амины диазотировали при комнатной температуре в присутствии p-TsOH в воде с использованием нитрита натрия. Затем к полученным растворам АДТ добавляли NaN<sub>3</sub> (Схема 6).

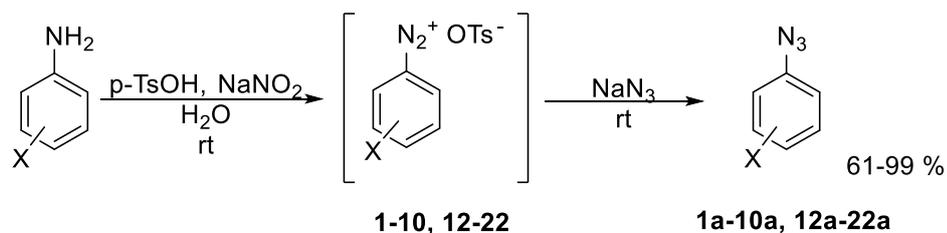
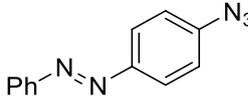
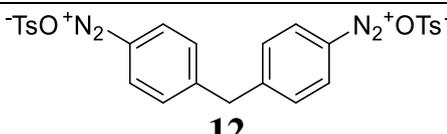
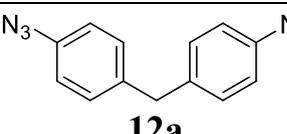
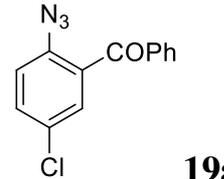
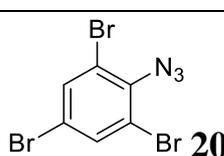
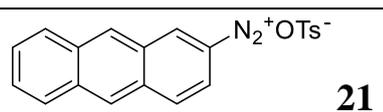
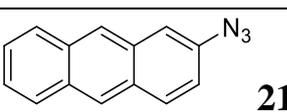
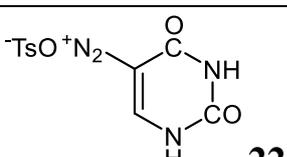
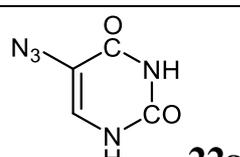


Схема 6. One-pot метод получения арилазидов из анилинов в воде

Добавление  $\text{NaN}_3$  к растворам АДТ приводило к бурному выделению азота, полная конверсия соли диазония достигалась менее чем за 1 минуту. Процедура выделения продуктов проста и заключалась в отфильтровании азидов с последующей промывкой водой (для твердых азидов **1a**, **2a**, **4a-7a**, **9a**, **10a**, **12a**, **13a**, **15a**, **18a-22a**) или экстракции этилацетатом (для маслообразных азидов **3a**, **8a**, **14a**, **16a**, **17a**). Во всех случаях целевые азиды образовывались с высокой чистотой (согласно данным ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ; ГХ-МС) и не требовали дальнейшей очистки. Выходы целевых азидов и условия протекания реакции представлены в Таблице 2.

Таблица 2. Результаты синтеза ароматических азидов из анилинов в воде

№ п/п	АДТ, X	Продукт	Время реакции диазотиро- вания, мин	Выход, % <sup>a</sup>
1	4-NO <sub>2</sub> <b>1</b>	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> <b>1a</b>	5	64 <sup>b</sup>
2	4-NO <sub>2</sub> <b>1</b>	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> <b>1a</b>	20	99
3	2-NO <sub>2</sub> <b>2</b>	2-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> <b>2a</b>	20	94
4	3-NO <sub>2</sub> <b>13</b>	3-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> <b>13a</b>	20	93
5	4-MeO <b>3</b>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> <b>3a</b>	70	95
6	4-COOH <b>4</b>	4-HOOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> <b>4a</b>	20	98
7	4-CN <b>5</b>	4-NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> <b>5a</b>	20	97
8	4-N=N-Ph <b>6</b>	 <b>6a</b>	25	98

9	4-Me <b>14</b>	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> <b>14a</b>	20	72
10	4-Br <b>15</b>	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> <b>15a</b>	60	97
11	3-COOH <b>7</b>	3-HOOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> <b>7a</b>	20	87
12	-H <b>8</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> <b>8a</b>	40	67 <sup>B</sup>
13	4-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> <b>16</b>	4-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> <b>16a</b>	30	61
14	4-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> <b>17</b>	4-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> <b>17a</b>	40	89
15	2-COOH <b>9</b>	2-HOOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> <b>9a</b>	20	92
16	4-I <b>18</b>	4-IC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> <b>18a</b>	60	80 <sup>Г</sup>
17	4-Ph <b>10</b>	4-PhC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> <b>10a</b>	20	85
18	 <b>12</b>	 <b>12a</b>	40	96
19	4-Cl-2-COPh <b>19</b>	 <b>19a</b>	45	98
20	2,4,6-Br <b>20</b>	 <b>20a</b>	60	93
21	 <b>21</b>	 <b>21a</b>	60	97
22	 <b>22</b>	 <b>22a</b>	40	83

<sup>a</sup> Условия реакции: AgNH<sub>2</sub> (1 ммоль), NaNO<sub>2</sub> (9 ммоль), *p*-TsOH (9 ммоль), NaN<sub>3</sub> (1.6 ммоль). Preparативные выходы чистых продуктов; <sup>b</sup> реакция проводилась в среде уксусной кислоты; <sup>B</sup> при 5 °C; <sup>Г</sup> условия реакции: AgNH<sub>2</sub> (1 ммоль), NaNO<sub>2</sub> (27 ммоль), *p*-TsOH (27 ммоль), NaN<sub>3</sub> (9 ммоль).

Предложенный метод проведения реакции в воде при комнатной температуре без добавок органических растворителей является наиболее

мягким и безопасным из известных методов. Метод показал общую применимость. Так, с высокими выходами были получены арилазиды как с акцепторными (**1a**, **2a**, **4a-7a**, **9a**, **13a**, **15a**, **18a-20a**), так и донорными заместителями (**3a**, **14a**, **16a**, **17a**). Положение заместителей в ароматическом ядре также мало влияет на выходы продуктов и скорость реакции (**1a**, **2a**, **13a**; **4a**, **7a**, **9a**). Кроме того, с высокими выходами были получены стерически затрудненный азид **20a** и полициклический азид **21a**. При использовании двухкратного избытка реагентов с количественным выходом был получен азид **12a**.

Обе стадии процесса протекают при комнатной температуре. Однако при попытке получения азида **8a** в данных условиях наблюдалось осмоление реакционной массы и снижение выхода продукта. Проведение диазотирования и последующего азидирования при 5 °С позволило избежать образования побочных продуктов и получить целевой фенилазид **8a** с выходом 67 %.

В то же время метод имеет ряд ограничений. Так, синтез 4-аминоарилазида **11a** из 4-диаминобензола протекает с образованием большого количества побочных продуктов, и выделить целевой азид в чистом виде нам не удалось. Попытки получить 3-азидопиридин из соответствующего амина также не увенчались успехом – после окончания реакции методом ГХ-МС в качестве основного продукта был зафиксирован 3-тозилоксипиридин, в то время как 3-азидопиридин образовывался лишь в следовых количествах. Данный факт объясняется известной низкой стабильностью пиридиновых диазониевых солей по сравнению с карбоароматическими солями [84]. Сходное образование тозилоксипиридинов наблюдалось при диазотировании аминопиридинов в присутствии *p*-TsOH [36].

Важным достоинством метода является использование в большинстве случаев небольших избытков NaN<sub>3</sub> по отношению к АДГ, что снижает риск образования токсичной азидоводородной кислоты. Исключением является

реакция с 4-иоданилином, в которой приемлемый выход 4-азидоидбензола **18a** достигается только при больших избытках *p*-толуолсульфокислоты, нитрита натрия и азиды натрия (оптимальное соотношение 4-иоданилин/ $\text{NaNO}_2$ /*p*-TsOH/ $\text{NaN}_3 = 1/27/27/9$ ).

Мы показали на примере синтеза азиды **1a**, что замена воды на уксусную кислоту, а также использование в качестве диазотирующего агента *трет*-бутилнитрита вместо нитрита натрия существенно сокращает время диазотирования (с 20 до 5 минут), однако выход целевого азиды **1a** снижается с 99 до 64 %.

Особого внимания заслуживают азиды **21a** и **22a**. 2-азидоантрацен **21a** представляет большой интерес в связи с известными флуоресцентными свойствами антрацена и его производных. Более того, было показано, что взаимодействие азидоантрацена с ацетиленами («click» реакция) позволяет получать антрацентриазолы, эмиссия которых существенно возрастает по сравнению с исходным азидоантраценом [85]. В то же время получение азиды **21a** описано только в двух работах, при этом выходы составляют 51 и 78 % [85, 86].

Впервые полученный 5-азидоурацил **22a** открывает новые возможности в синтезе производных полинуклеотидов. Благодаря структуре, он может быть включен в структуру РНК, и в дальнейшем данный фрагмент может использоваться как в качестве фотоактивной метки, так и для модификации нуклеотидной последовательности через реакцию Шарплесса.

Для оценки преимуществ предложенного нами синтетического метода, нами проведено сравнение условий реакции и выходов продуктов с ранее опубликованными данными (Таблица 3).

Таблица 3. Сравнение разработанного метода с литературными

№ п/п	Условия реакции	Время реакции, ч.	Выход продуктов, %	Источник
1	$\text{NaNO}_2$ , $\text{NaN}_3$ , $\text{H}_2\text{O}$ , комн. темп.	0.3-1	61-99	Наст.

				работа
2	t-BuONO, TMSN <sub>3</sub> , MeCN, комн. темп.	1-2	65-96	[78]
3	t-BuONO, NaN <sub>3</sub> , DMF, Δ	0.25-6	50-92	[79]

Как видно из таблицы 3, предложенный новый общий метод получения ароматических азидов через арендиазоний тозилаты является наиболее мягким, обеспечивает высокие выходы целевых продуктов, удовлетворяет требованиям «зеленой химии». Кроме того, метод экспериментально прост, безопасен, практически исключает использование органических растворителей, обеспечивает высокую чистоту целевых продуктов.

### **2.1.2 Арендиазоний тозилаты как реагенты для арилирования олефинов в условиях реакции Матсуды-Хека в воде**

Как было продемонстрировано в литературном обзоре, АСД являются удобными и эффективными реагентами для арилирования широкого ряда непредельных соединений [5]. Их «суперэлектрофильные» свойства позволили разработать новые мягкие синтетические методы образования  $sp^2$ - $sp^2$  и  $sp^2$ - $sp^3$  С-С связей [44-45]. Типичные реакции с использованием АСД протекают в мягких условиях в присутствии солей переходных металлов (Cu, Pd, Ni, Fe и тд). Синтетическую ценность АСД обуславливает исключительно высокая реакционная способность по сравнению с традиционными электрофилами (арилгалогениды, трифлаты и тозилаты), что позволяет зачастую проводить превращения данного типа в отсутствие органических лигандов сложной структуры [44-45]. Однако вследствие низкой стабильности их водных растворов, а в случае тетрафторборатов диазония – очень малой растворимости в воде, данные реакции проводят в

органических и, реже, водно-органических средах, что существенно снижает их применимость в «зеленых» технологиях.

Ранее показано, что АДТ проявляют существенно более высокую активность в реакциях образования связей С-гетероатом (С-галоген, С-N), чем традиционные арендиазоний тетрафторбораты [10, 11, 13, 82; глава 2, раздел 2.1.1]. В связи с этим логично было предположить, что реакционная способность АДТ в реакциях образования новых С-С связей также окажется высокой. Впервые принципиальная возможность арилирования олефинов с использованием АДТ на примере реакции со стиролом в этаноле в присутствии  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  была показана в работе [82]. Оказалось, что скорость реакции Матсуды-Хека при использовании АДТ в классических условиях существенно выше, чем при использовании арендиазоний тетрафторборатов.

В то же время стоит отметить, что описанный метод не отвечает современным требованиям, предъявляемым к Pd-катализируемым методам образования С-С связей. Существенными недостатками является использование достаточно больших количеств катализатора (5 % mol), проведение реакции в среде этанола. Как показано в литературном обзоре, актуальной и современной тенденцией является разработка новых синтетических методов проведения реакции Матсуды-Хека в воде в присутствии минимальных количеств катализатора (глава 1).

Так как сочетание высокой активности и уникальной стабильности АДТ делает их наиболее удобными субстратами для Pd-катализируемых превращений, мы решили исследовать их реакционную способность в реакциях арилирования олефинов в водной среде и, в перспективе, разработать новый «зеленый» синтетический метод проведения реакции Матсуды-Хека.

Для анализа реакционной способности АДТ нами были проведены ряд превращений с использованием 4-нитробензолдиазоний тозилата **1** и метилакрилата (МА) в качестве модельных соединений. Известно, что МА является типичным и наиболее активным субстратом для проведения

реакций Матсуды-Хека, в том числе в водной среде [54, 55, 57, 58]. Оказалось, что реакция между АДТ **1** и МА (соотношение АДТ:МА 1:1.2) в присутствии 1 % mol Pd(OAc)<sub>2</sub> в воде при комнатной температуре приводит к полной конверсии соли диазония **1** за 80 минут с образованием кристаллического осадка (Схема 7). Простое фильтрование полученного осадка и его тщательное промывание водой для удаления палладия позволило получить целевой метиловый эфир 4-нитрокоричной кислоты **1в** с выходом 96 %.

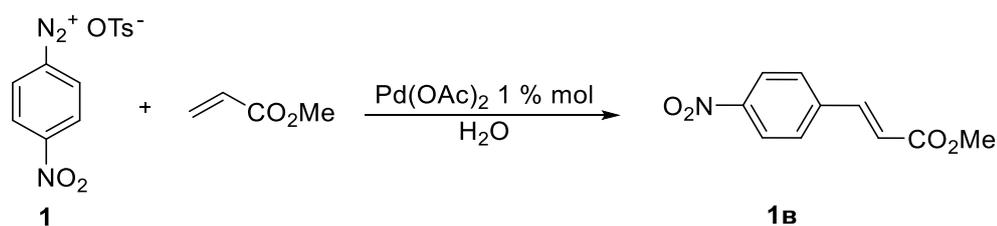


Схема 7. Арилирование МА в воде с использованием АДТ **1**

Время реакции оказалось достаточно длительным, поэтому мы решили для ускорения реакции провести процесс при повышенной температуре. Известно, что нагревание водных растворов аренидазоний хлоридов и сульфатов приводит к разложению АСД и образованию соответствующих фенолов [7]. Оказалось, что увеличение температуры до 75 °С существенно сокращает время реакции, и полная конверсия АДТ **1** достигалась за 20 минут. При этом стоит отметить, что, так как АДТ отличается от других диазониеских солей высокой стабильностью не только в индивидуальном виде, но и в растворах, нами не было обнаружено методами ВЭЖХ и ГХ-МС продуктов, связанных с термическим разложением АДТ. Выход продукта **1в** оставался близким к количественному (94 %), что в очередной раз подчеркивает высокую стабильность АДТ в растворах.

Одним из наиболее притягательных методов интенсификации химических процессов является микроволновое облучение. Особенно это касается Pd-катализируемых реакций образования новых С-С связей [87]. Однако известно лишь ограниченное число примеров проведения реакций с использованием АСД в условиях микроволновой активации. Мы впервые

провели реакцию Матсуды-Хека в микроволновом реакторе и показали, что использование микроволнового облучения позволяет существенно сократить время реакции. Полная конверсия соли **1** достигалась всего за 1 минуту, выход продукта **1в** составил 97 %. Результаты модельных экспериментов представлены в таблице 4.

Таблица 4. Оптимизация метода проведения реакции Матсуды-Хека в воде с использованием АДТ **1** и МА

№ п/п	Температура, °С	Время реакции, мин	Выход продукта <b>1в</b> , %
1	rt	80	96
2	75	20	94
3	75 (микроволновой нагрев, P = 60 Вт)	1	97

В настоящее время нет единого мнения о природе действия микроволнового облучения на скорость протекания реакций. Так, в литературе в большинстве случаев влияние на скорость реакции микроволнового нагрева связывали с действием термических факторов (быстрый и равномерный нагрев) [88-92]. С другой стороны, позже появились мнения о влиянии специфических (нетермических) факторов, связанных с уникальным механизмом нагрева (образование зон перегрева как в гетерогенных, так и в гомогенных системах за счет разницы диэлектрической проницаемости компонентов среды, стабилизация переходных состояний или возбуждение вращательных моментов молекул за счет наличия внешнего электромагнитного поля и др.) [93, 94]. В то же время недавно было опубликовано тщательное исследование реакций, протекающих в режиме традиционного и микроволнового нагрева, в результате которого авторы показали, что на скорость протекания реакции влияет не способ нагрева, а только температурный профиль реакции [95].

Несмотря на отсутствие единой теории воздействия микроволнового поля на химические процессы, микроволновой нагрев признан одним из наиболее эффективных способов интенсификации химических процессов. Мы предполагаем, что в нашем случае существенная интенсификация процесса микроволновым облучением достигается за счет высокой полярности водной среды и АДТ, которые придают системе высокую чувствительность к внешнему электромагнитному полю. Вследствие этого нагрев реакционной массы микроволновым полем протекает значительно быстрее и равномернее, чем при традиционном нагреве.

Основываясь на полученных результатах, был разработан новый «зеленый» метод проведения реакции Матсуды-Хека с использованием АДТ (Схема 8, Таблица 5):

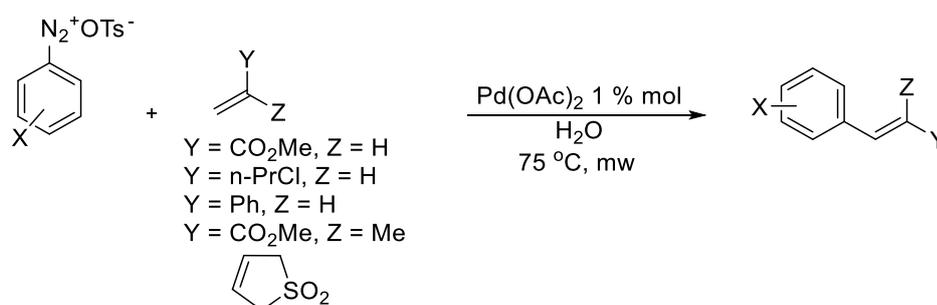
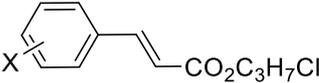
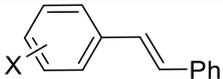
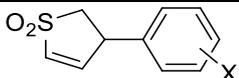


Схема 8. Арилирование олефинов с использованием АДТ в воде в условиях микроволновой активации

Таблица 5. Результаты арилирования олефинов с использованием АДТ в воде в условиях микроволновой активации

№ п/п	АДТ, X	Продукт	Время реакции, мин	Выход продукта, %
1	4-NO <sub>2</sub> <b>1</b>	<b>1в</b>	1	97
2	3-NO <sub>2</sub> <b>13</b>	<b>13в</b>	1	92
3	2-NO <sub>2</sub> <b>2</b>	<b>2в</b>	1	92
4	-H <b>8</b>	<b>8в</b>	1	86

5	4-MeO <b>3</b>	<b>3B</b>	2	96
6	4-COOMe <b>23</b>	<b>23B</b>	1	92
7	4-CN <b>5</b>	<b>5B</b>	2	94
8	4-Br <b>15</b>	<b>15B</b>	5	88 <sup>a</sup>
9	2-OMe <b>24</b>	<b>24B</b>	6	93 <sup>a</sup>
				
10	4-NO <sub>2</sub> <b>1</b>	<b>1Г</b>	1	90
11	3-NO <sub>2</sub> <b>13</b>	<b>13Г</b>	2	72
12	4-CN <b>5</b>	<b>5Г</b>	3	69
				
13	4-NO <sub>2</sub> <b>1</b>	<b>1д</b>	10	67
14	3-NO <sub>2</sub> <b>13</b>	<b>13д</b>	10	52
15	4-MeO <b>3</b>	<b>3д</b>	50	50
16	4-CN <b>5</b>	<b>5д</b>	15	65
				
17	4-NO <sub>2</sub> <b>1</b>	<b>1e + 1e'</b>	2	83 (1:1.5)
18	2-NO <sub>2</sub> <b>2</b>	<b>2e + 2e'</b>	1	71 (1:1)
				
19	4-NO <sub>2</sub> <b>1</b>	<b>1ж</b>	10	55 <sup>б</sup>
20	4-MeO <b>3</b>	<b>3ж</b>	40	50 <sup>б</sup>
21	4-CN <b>5</b>	<b>5ж</b>	10	52 <sup>б</sup>

<sup>a</sup> Pd(OAc)<sub>2</sub> 2 % mol; <sup>б</sup> Pd(OAc)<sub>2</sub> 5 % mol.

Разработанный «зеленый» синтетический метод показал высокую универсальность по отношению к структуре АДТ. Арилирование МА

проходило гладко, полная конверсия АДТ достигалась за 1-6 минут. С выходами, близкими к количественным, были получены метилциннаматы с донорными (**3в**, **24в**) и акцепторными (**1в**, **2в**, **5в**, **13в**, **15в**, **23в**) заместителями в бензольном кольце. Достоинством метода также является возможность легкого отделения твердых продуктов от реакционной массы фильтрованием и возможность их дальнейшего использования без дополнительной очистки. Маслообразные метилциннаматы **8в** и **24в** экстрагировались этилацетатом.

Реакция АДТ с 3-хлорпропилакрилатом в предложенных условиях позволила впервые получить 3-хлорпропилциннаматы **1г**, **5г**, **13г**<sup>1</sup>. Как и с МА, реакция с 3-хлорпропилакрилатом проходила гладко в присутствии 1 % mol Pd(OAc)<sub>2</sub>, целевые продукты были получены с выходами от умеренных до высоких. Галоидалкилциннаматы являются важными строительными блоками в синтезе лекарственных средств для лечения сердечно-сосудистых и раковых заболеваний [96-99]. В то же время их синтез является нетривиальной задачей. Ранее их получали с умеренными выходами реакцией O-алкилирования коричных кислот дигалоидалканами [96-98, 100], а также реакцией тетрагидрофурана с ангидридами коричных кислот в присутствии трихлорида иттрия [101] или бромида самария [102] в жестких условиях. Предложенный метод позволил в мягких условиях получить 3-хлорпропилциннаматы **1г**, **5г**, **13г**, которые ранее не были описаны в литературе.

Стирол проявил меньшую активность в реакции Матсуды-Хека с АДТ по сравнению с эфирами акриловой кислоты. Подобная закономерность при проведении арилирования олефинов в воде с солями диазония известна и неоднократно отмечалась в литературе [54, 55, 57, 58]. Для полной конверсии АДТ **1**, **5**, **13**, содержащих электроноакцепторные группы, требовалось нагревание в течение 10-15 минут, в то время как электроноизбыточный АДТ

---

<sup>1</sup> Работа выполнена совместно с аспирантом лаборатории материалов и технологий ЖК-устройств ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси» А.В. Станкевичем

**3** полностью реагировал только за 50 минут. Целевые стильбены **1д**, **13д**, **3д**, **5д** были получены с умеренными выходами (50-67 %).

Мы показали, что метилметакрилат (ММА) взаимодействует с АДТ так же активно, как и МА, полная конверсия АДТ достигалась за 1-2 минуты. Однако образующийся в ходе реакции осадок представлял собой смесь, как целевых соединений **1е**, **2е**, так и терминальных олефинов **1е'**, **2е'** (Схема 9). Из-за сходной полярности и растворимости, данные смеси не удалось разделить перекристаллизацией или хроматографированием. Соотношение двух изомеров было определено с помощью <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии.

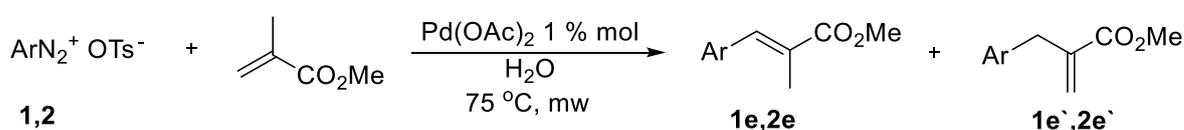


Схема 9. Арилирование ММА с использованием АДТ в воде

Стоит отметить, что подобное поведение ММА в реакции Хека ожидаемо и неоднократно описано в литературе [103-105].

Отдельного внимания заслуживает взаимодействие АДТ с сульфолоном. Известно, что арилирование циклических олефинов, содержащих гетероатомы (O, N, S) протекает в жестких условиях и в большинстве случаев приводит к образованию нескольких изомерных продуктов вследствие миграции двойной связи [106, 107].

Мы обнаружили, что АДТ **1,3,5** в мягких условиях взаимодействуют с сульфолоном с образованием 3-арил-2,3-дигидротиофен 1,1-диоксидов **1ж**, **3ж**, **5ж** с умеренными выходами (Схема 10). Для реакций арилирования гетероциклических субстратов характерны большие количества палладиевого катализатора (10-20 %) [108, 109]. В нашем случае полная конверсия АДТ была достигнута при использовании 5 % mol ацетата палладия за 10-40 мин.

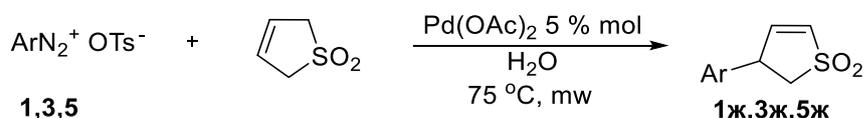


Схема 10. Арилирование сульфолона с использованием АДТ в воде

Структура полученных продуктов однозначно доказана ЯМР-спектроскопией. В то же время, полученные с использованием метода ГХ-МС масс-спектры продуктов соответствовали не целевым арилсульфоленам **1ж**, **3ж**, **5ж**, а арилбутадиенам (Рисунок 2):

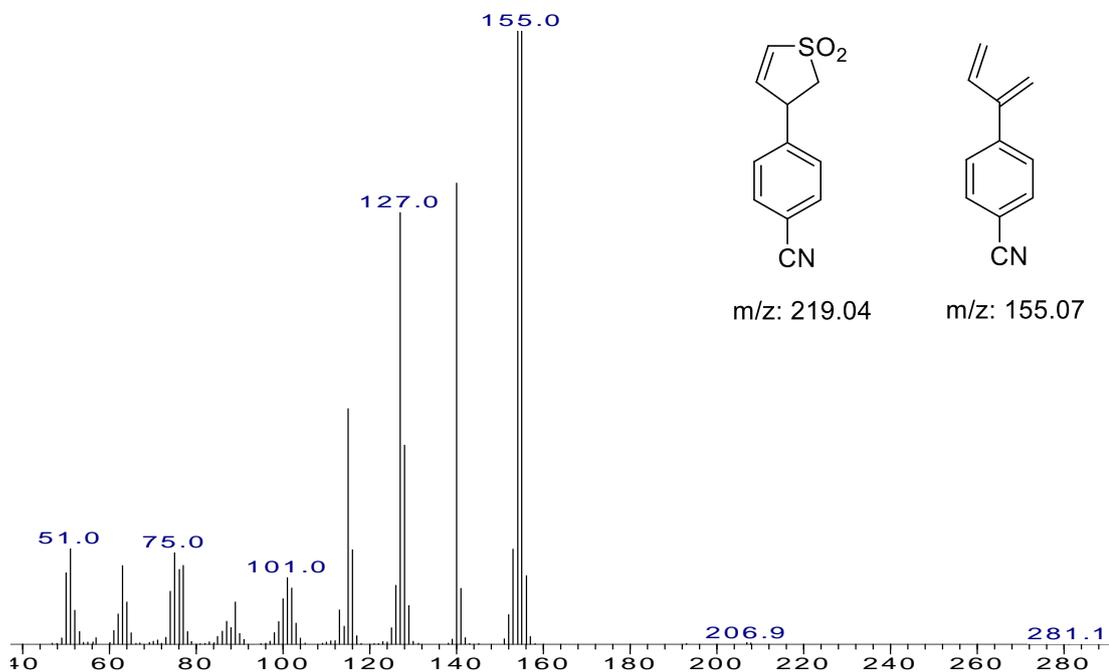


Рисунок 2. Масс-спектр арилсульфолена **5ж**

Ранее было описано, что арилсульфолены способны подвергаться изомеризации и последующему термолизу с выделением оксида серы при кипячении в среде высококипящих растворителей [110]. По всей видимости, данный процесс также может проходить в условиях газовой хроматографии (ионизация электронным ударом, температура лайнера 250 °С). Арилбутадиены являются ценными субстратами в органическом синтезе, и разработка новых методов получения данного класса веществ и их прекурсоров – арилсульфоленов – является актуальным направлением в органической химии.

В целом из данных таблицы 5 видно, что электронодефицитные АДТ проявляют более высокую активность в реакции Матсуды-Хека, чем электроноизбыточные. Стоит отметить также высокую регио- и хемоселективность предложенного синтетического метода. Так, в качестве продуктов арилирования образовывались только транс-изомеры. Проведение

реакции МА с 4-бромарендиазоний тозилатом **15** приводило к образованию только целевого 4-бромметилциннамата **15в** без примесей 1,4-фенилендиметилакрилата. Этот факт в очередной раз доказывает более высокую активность диазо-группы по сравнению с Br- в данном типе превращений.

Различия в активности олефинов могут быть объяснены электронными эффектами заместителей при двойной связи. Так, известно, что введение в структуру олефина электроно-акцепторных групп, сопряженных с двойной связью, значительно увеличивает их активность как субстратов в реакциях С-С сочетания [87]. С другой стороны, более высокая активность МА и ММА, чем стирола, может быть связана и с различной растворимостью субстратов в воде (растворимость МА и ММА в воде при н.у. составляет 5г/100мл и 1,5г/100мл соответственно, растворимость стирола в воде при тех же условиях равна 0,029г/100мл [111]). Мы предполагаем, что именно сочетание обоих факторов обуславливает вышеописанные закономерности в реакционной способности олефинов.

Основные преимущества предложенного «зеленого» метода проведения реакции Матсуды-Хека перед описанными ранее в наиболее близких работах представлены в таблице 6. Для сравнения использованы результаты арилирования алкилакрилатов (МА и этилакрилата) с использованием АСД в воде.

Таблица 6. Сравнение разработанного метода с известными методами

№ п/п	Условия реакции	Время реакции, мин.	Выход продуктов, %	Источник
1	АДТ, Pd(OAc) <sub>2</sub> 1 % mol, H <sub>2</sub> O, 75 °С, микроволновое излучение	1-6	86-97	Наст. работа
2	ArN <sub>2</sub> <sup>+</sup> OSO <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> , Pd(OAc) <sub>2</sub> 4 % mol, H <sub>2</sub> O, комн. темп.	25-35	80-87	[54]

3	ArN <sub>2</sub> <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Pd(OAc) <sub>2</sub> 1 % mol, H <sub>2</sub> O, комн. темп.	16 ч.	80-95	[55]
---	---	-------	-------	------

Как видно из данных таблицы 6, АДТ проявили наибольшую активность в реакции Матсуды-Хека с алкилакрилатами в воде. Кроме того, основным преимуществом использования АДТ является их стабильность в индивидуальном виде и в растворах, хорошая растворимость в воде. Данные особенности АДТ позволили существенно сократить время реакции за счет микроволнового облучения, практически исключить использование органических растворителей, избежать стадий очистки целевых продуктов и увеличить их выходы.

### 2.1.3 Исследование реакционной способности арендиазоний тозилатов в реакции Сузуки-Миюары <sup>2</sup>

Реакция органических электрофилов с борорганическими соединениями в присутствии палладиевого катализатора – реакция Сузуки-Миюары – является одним из универсальных методов построения углеродного скелета. Данная реакция занимает центральное место в синтезе биологически-активных и лекарственных веществ, флуорофоров, люминофоров и других ценных продуктов органического синтеза [112-117].

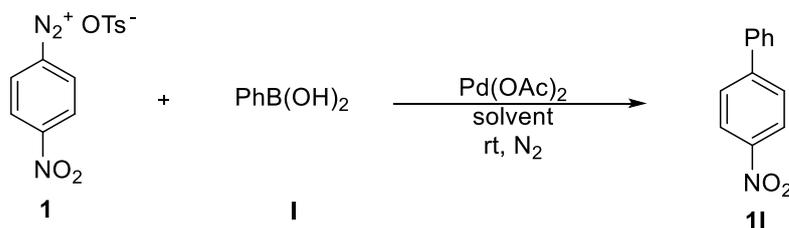
В реакции Сузуки-Миюары, как и в реакции Матсуды-Хека, АСД проявляют большую активность, чем другие электрофилы. [118]. Их использование не требует добавок лигандов и оснований, реакции проходят в мягких условиях и отличаются высокой хемоселективностью. Так, группой Fel'rin было показано, что диазо-группа является более активной в данном типе превращений, чем бром [45].

<sup>2</sup> Работа выполнена совместно с группой проф. S. Bräse в лаборатории ComPlat, Технологический институт Карлсруэ, г. Карлсруэ, Германия

Плохая растворимость «типичных» для реакций кросс-сочетания арендиазоний тетрафторборатов в воде приводит к тому, что данные превращения традиционно проводятся в органических растворителях. Как было показано в настоящем литературном обзоре, к настоящему времени известно лишь 3 примера проведения реакции Сузуки-Миюары с АСД в воде – наиболее «зеленом» растворителе [59, 61, 62].

Ранее полученные АДТ [82] отличаются от известных солей хорошей растворимостью в воде, стабильностью и взрывобезопасностью, что делает их наиболее привлекательными субстратами для данного типа превращений. Нами была показана высокая реакционная способность АДТ в реакции Матсуды-Хека и предложен новый эффективный и мягкий метод арилирования олефинов с использованием АДТ в условиях, удовлетворяющих принципам «зеленой химии» (глава 2, раздел 2.1.2). Дальнейшим шагом стало исследование реакционной активности АДТ в реакции Сузуки-Миюары.

Реакционная способность АДТ в реакции Сузуки-Миюары исследовалась на примере взаимодействия 4-нитробензолдиазоний тозилата **1** и фенилборной кислоты **I**<sup>3</sup> (в соотношении 1:1.2 соответственно). Реакция проводилась в среде различных растворителей, также варьировались тип и количество катализатора и температура процесса (Таблица 7).



<sup>3</sup> для удобства восприятия в данной главе мы вводим дополнительную нумерацию для арилборных кислот и их производных

Таблица 7. Арилирование фенолборной кислоты **I** с использованием АДТ **1**.  
Исследование влияния условий реакции

№ п/п	Время, ч	Растворитель	Катализатор	Выход бифенила <b>II</b> , % <sup>a</sup>
1	48	H <sub>2</sub> O	Pd(OAc) <sub>2</sub> , 2 % mol	38 <sup>b</sup>
2	48	H <sub>2</sub> O	Pd(OAc) <sub>2</sub> , 2 % mol	61 <sup>b</sup>
3	24	ТГФ	Pd(OAc) <sub>2</sub> , 2 % mol	16
4	38	1,4-диоксан	Pd(OAc) <sub>2</sub> , 2 % mol	46
5	120	MeCN	Pd(OAc) <sub>2</sub> , 2 % mol	- <sup>г</sup>
6	0.5	MeOH	Pd(OAc) <sub>2</sub> , 2 % mol	17
7	48	H <sub>2</sub> O	Pd(OAc) <sub>2</sub> , 2 % mol	28 <sup>д</sup>
8	48	H <sub>2</sub> O	Pd/C, 2 % mol	-
9	40	MeOH	Pd/C, 2 % mol	43
10	120	H <sub>2</sub> O	PdCl <sub>2</sub> , 2 % mol	53
11	120	H <sub>2</sub> O	Pd(TFA) <sub>2</sub> , 2 % mol	61
12	72	H <sub>2</sub> O	Pd(OAc) <sub>2</sub> , 1 % mol	60
13	120	H <sub>2</sub> O	Pd(OAc) <sub>2</sub> , 0.8 % mol	59
14	120	H <sub>2</sub> O	Pd(OAc) <sub>2</sub> , 0.6 % mol	57

<sup>a</sup> Выход определен с использованием ГХ с внутренним стандартом (*n*-додекан); <sup>b</sup> реакция проводилась в атмосфере воздуха; <sup>в</sup> препаративный выход; <sup>г</sup> неполная конверсия АДТ; <sup>д</sup> реакция проводилась при температуре 50 °С.

Оказалось, что использование инертной атмосферы является необходимым условием для протекания реакции. Так, проведение процесса в присутствии кислорода воздуха приводило к образованию значительного количества бифенила **8I** (продукта гомо-сочетания фенолборной кислоты), и выход целевого бифенила **II** составил только 38 %. Инертная атмосфера (азот) позволила существенно увеличить выход 4-нитробифенила **II**, в то время как бифенил **8I** фиксировался лишь в следовых количествах. Нами обнаружено, что на хемоселективность реакции влияет также растворитель.

Так, например, существенные количества бифенила **8I** фиксировались при использовании органических растворителей - ТГФ, 1,4-диоксана или метанола. Реакционная способность АДТ **1** в реакции с фенилборной кислотой **I** в среде ацетонитрила оказалась низкой, даже через 5 дней полная конверсия АДТ не была достигнута. Попытки ускорения реакции в воде нагреванием реакционной массы до 50 °С не привели к желаемому результату.

Известно, что характер катализатора оказывает существенное влияние на реакции образования новых С-С связей, в том числе на реакции Сузуки-Миюары [118]. Поэтому был проведен поиск оптимальной каталитической системы для достижения максимальной скорости реакции при отсутствии побочных продуктов. Как видно из таблицы 7, Pd/C и PdCl<sub>2</sub> оказались менее активными катализаторами как в воде, так и в метаноле, в то время как Pd(TFA)<sub>2</sub> проявил сходную с Pd(OAc)<sub>2</sub> активность.

Как видно из данных таблицы 7, наибольшая активность АДТ наблюдалась при использовании воды в качестве растворителя в присутствии Pd(OAc)<sub>2</sub>. Одним из требований «зеленой химии» и наиболее актуальным трендом в реакциях палладий-катализируемого кросс-сочетания является использование меньших количеств катализатора. Оказалось, что полная конверсия АДТ **1** достигается даже при использовании 0.6 % mol ацетата палладия, однако время реакции существенно увеличивается. В результате, проведение реакции в присутствии 1 % mol Pd(OAc)<sub>2</sub> в воде было выбрано оптимальным решением по соотношению количество катализатора/время реакции.

Как было показано в литературном обзоре, современные методы проведения реакции Сузуки-Миюары в воде с АСД связаны с использованием арентрифторборатов калия [59, 62] или тетрафенилборидов натрия [61] как субстратов, а также труднодоступных каталитических систем [59]. К преимуществам разработанного нами подхода с участием АДТ стоит отнести использование коммерчески доступного ацетата палладия, дешевых

и распространенных фенилборных кислот. Кроме того, замена тетрафторборатов диазония на АДТ позволила избежать образования галоген-содержащих отходов, что является перспективным с точки зрения «зеленой химии».

Для определения границ применимости предложенного метода, изучено влияние структуры АДТ и производных фенилборной кислоты на выход целевых продуктов и время протекания реакции (Схема 11, Таблица 8).

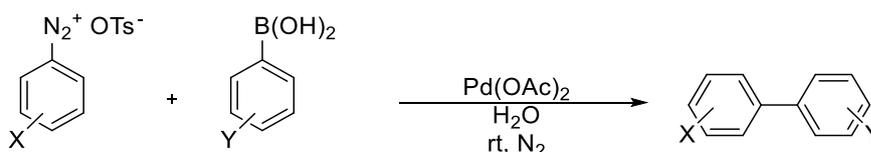
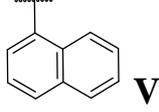


Схема 11. Арилирование борных кислот с использованием АДТ в реакции Сузуки-Миюары

Таблица 8. Результаты реакции Сузуки-Миюары между АДТ и борными кислотами

№ п/п	АДТ, X	ArB(OH) <sub>2</sub> , Y	количество Pd(OAc) <sub>2</sub> , % mol	Время реакции, ч	Продукт	Выход, %
1	4-NO <sub>2</sub> <b>1</b>	-H <b>I</b>	1	72	<b>1I</b>	60
2	4-NO <sub>2</sub> <b>1</b>	-H <b>I</b>	1	72	<b>1I</b>	72 <sup>a</sup>
3	2-NO <sub>2</sub> <b>2</b>	-H <b>I</b>	1	12	<b>2I</b>	76
4	-H <b>8</b>	-H <b>I</b>	1	48	<b>8I</b>	81
5	4-COOEt <b>25</b>	-H <b>I</b>	1	48	<b>25I</b>	54
6	2-COOMe <b>26</b>	-H <b>I</b>	1	16	<b>26I</b>	58
7	2-Br <b>27</b>	-H <b>I</b>	2	24	<b>27I</b>	65
8	2-OMe <b>24</b>	-H <b>I</b>	2	72	<b>24I</b>	88
9	4-Br-2-F <b>28</b>	-H <b>I</b>	1	72	<b>28I</b>	24 <sup>b</sup>
10	4-F-2-Br <b>29</b>	-H <b>I</b>	1	36	<b>29I</b>	30
11	4-NO <sub>2</sub> <b>1</b>	4-OMe <b>II</b>	1	20	<b>1II</b>	67

12	4-NO <sub>2</sub> <b>1</b>	4-CHO <b>III</b>	1	240	<b>1III</b>	42 <sup>б</sup>
13	4-NO <sub>2</sub> <b>1</b>	2-CHO <b>IV</b>	1	72	<b>1IV</b>	68
14	4-NO <sub>2</sub> <b>1</b>	2-CHO <b>IV</b>	1	72	<b>1IV</b>	81 <sup>в</sup>
15	4-NO <sub>2</sub> <b>1</b>	2-CHO <b>IV</b>	1	72	<b>1IV</b>	91 <sup>г</sup>
16	4-NO <sub>2</sub> <b>1</b>	 <b>V</b>	1	20	<b>1V</b>	60
17	4-NO <sub>2</sub> <b>1</b>	2-Me <b>VI</b>	1	16	<b>1VI</b>	86

<sup>а</sup> использовалось 10 mmol АДТ; <sup>б</sup> неполная конверсия АДТ; <sup>в</sup> использовалось 20 mmol АДТ; <sup>г</sup> использовалось 50 mmol АДТ.

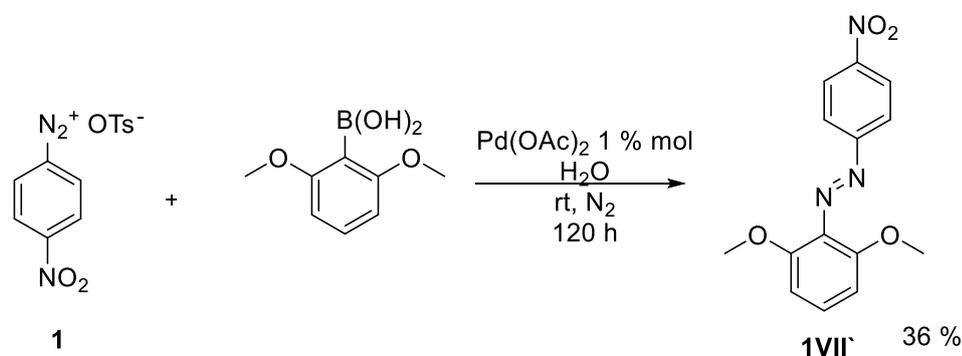
Разработанный метод показал общую применимость – арендиазоний тозилаты как с электронодонорными (**24**), так и с электроноакцепторными (**1**, **2**, **25-29**) заместителями в арильном ядре успешно вступают в реакцию Сузуки с различными борными кислотами (**I-VI**), при этом целевые бифенилы образуются с выходами от умеренных до высоких.

В то же время можно выделить определенные закономерности в реакционной способности различных АДТ и арилборных кислот. Так, электронодефицитные АДТ (**1**, **2**, **25-29**) показывают несколько большую активность, чем электроноизбыточные АДТ (**24**), что хорошо коррелирует с закономерностями, обнаруженными при изучении реакции Матсуды-Хека эффектами (глава 2, раздел 2.1.2). Напротив, введение электронодонорных заместителей в структуру аренборной кислоты (**II**, **V**, **VI**) существенно увеличивает ее реакционную способность. Данные закономерности характерны для реакций Сузуки-Мияуры и неоднократно описаны в литературе [119-121].

Уникальная стабильность и взрывобезопасность АДТ позволила получить целевые бифенилы **II** и **1IV** в мультиграммовых количествах при простом увеличении объема реакционного сосуда (загрузки 10, 20 и 50 ммоль исходного АДТ **1**). При этом наблюдалось значительное увеличение выходов целевых продуктов (таблица 8), что является перспективным с точки зрения

практического применения. Важно отметить, что образующиеся продукты осаждаются в ходе реакции из реакционной массы, по окончании реакции отфильтровываются и очищаются простой перекристаллизацией из водного метанола. Таким образом, мы разработали удобный и мягкий метод получения мультиграммовых количеств замещенных бифенилов, исключая использование токсичных растворителей как в процессе синтеза, так и выделения и очистки продуктов, что удовлетворяет требованиям «зеленой химии». Особый интерес заслуживает 4-нитро-2'-формилбифенил **1IV**, который является промежуточным продуктом в синтезе бензаннелированных гетероциклов [122], биологически-активных веществ [123, 124] и макроциклических молекул [125].

Стоит отметить, что при попытках получить 2,6-диметокси-4'-нитробифенил из 2,6-диметоксибензолборной кислоты **VII** и АДТ **1** нами неожиданно был получен не целевой бифенил **1VII**, а продукт азосочетания **1VII'** с выходом 36 %:

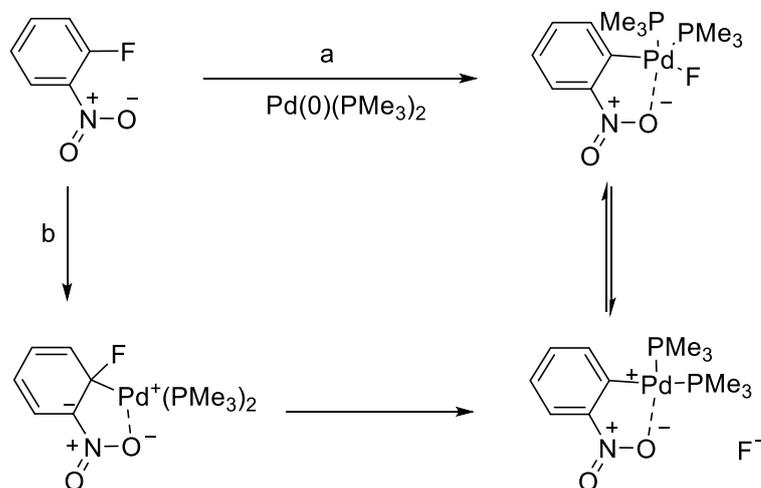


Показали, что данная реакция протекает и без Pd-катализатора, что позволяет говорить о том, что нами был обнаружен уникальный вариант *ipso*-замещения бора на диазо-катион. Вероятно, наличие двух активирующих заместителей в структуре борной кислоты в сочетании со стерическими затруднениями активируют субстрат к электрофильной атаке АДТ **1** по механизму азосочетания и делают данный путь реакции более предпочтительным, чем палладий-катализируемое кросс-сочетание.

При анализе полученных результатов, мы обнаружили уникальный для реакций Сузуки-Мияуры эффект заместителя в структуре АДТ. Так,

известно, что заместители в *орто*-положении как диазониевой соли, так и аренборной кислоты либо не влияют на ход реакции, либо приводят к уменьшению выходов целевых бифенилов и увеличению времени реакции [61, 119, 120, 126, 127]. Для предложенного нами метода наблюдается обратная тенденция. Как показано в Таблице 8, реакция Сузуки-Миюары с *орто*-замещенными АДТ (**2**, **26**) проходит быстрее и с более высокими выходами целевых продуктов, чем с соответствующими *пара*-замещенными АДТ (**1**, **25**).

В литературе описан лишь один пример подобного влияния *орто*-заместителя на скорость реакции Сузуки-Миюары [128]. Так, было показано, что 2-нитрофторбензол вступает в реакцию с фенилборной кислотой с образованием 2-нитробифенила с выходом 26 %, в то время как при использовании 4-нитрофторбензола целевой бифенил не был зафиксирован даже в следовых количествах. Авторы объясняют данный эффект возможностью координации Pd с образованием циклического интермедиата на стадии окислительного присоединения по связи C-F:



Нами не найдено примеров подобного *орто*-эффекта для других электрофилов в реакции Сузуки-Миюары – галогенидов (иодидов, бромидов, хлоридов), трифлатов, тозилатов или диазониевых солей.

Очевидно, что положительный *орто*-эффект проявляется за счет взаимодействий на скорость-определяющей стадии. Мы нашли, что ранее положительное влияние координирующего *орто*-заместителя наблюдалось в

реакции Матсуды-Хека с использованием арендиазоний метансульфонатов в качестве арилирующих агентов [129] (Схема 12):

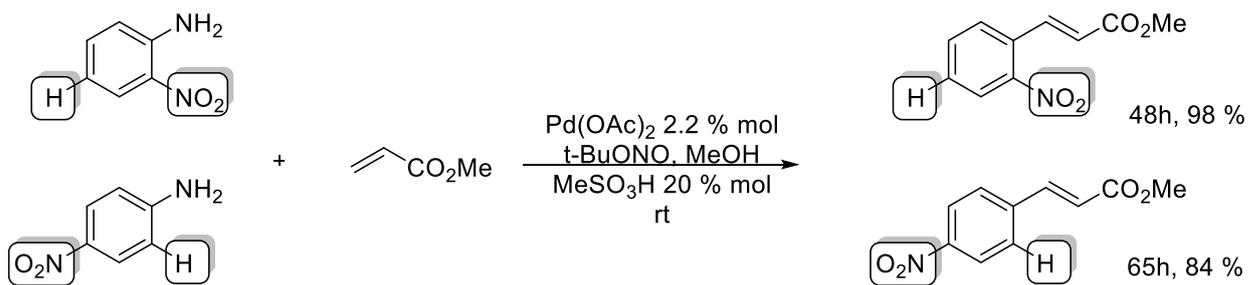


Схема 12. Влияние координирующих групп в *орто*-положении субстрата на выход продукта и скорость протекания реакции Матсуды-Хека

Ароматические амины диазотировали в присутствии *трет*-бутилнитрита и каталитических количеств метансульфокислоты, образующиеся *in situ* соли диазония вступали в реакцию Матсуды-Хека с МА (Схема 12). Детальное изучение обнаруженного авторами [129] *орто*-эффекта с использованием квантово-химических расчетов показало, что в случае *орто*-нитробензолдиазоний мезилата процесс превращения интермедиата Int.1 в интермедиат Int.2 характеризуется отрицательной энтальпией активации (-20 ккал/моль), в то время как для *пара*-нитробензолдиазоний мезилата энтальпия активации положительна и составляет 7.8 ккал/моль. В целом интермедиаты (Int. 1-5) обладают меньшей энергией Гиббса в случае *орто*-замещенных арендиазоний мезилатов, чем соответствующих *пара*-замещенных арендиазоний мезилатов (Рисунок 3).

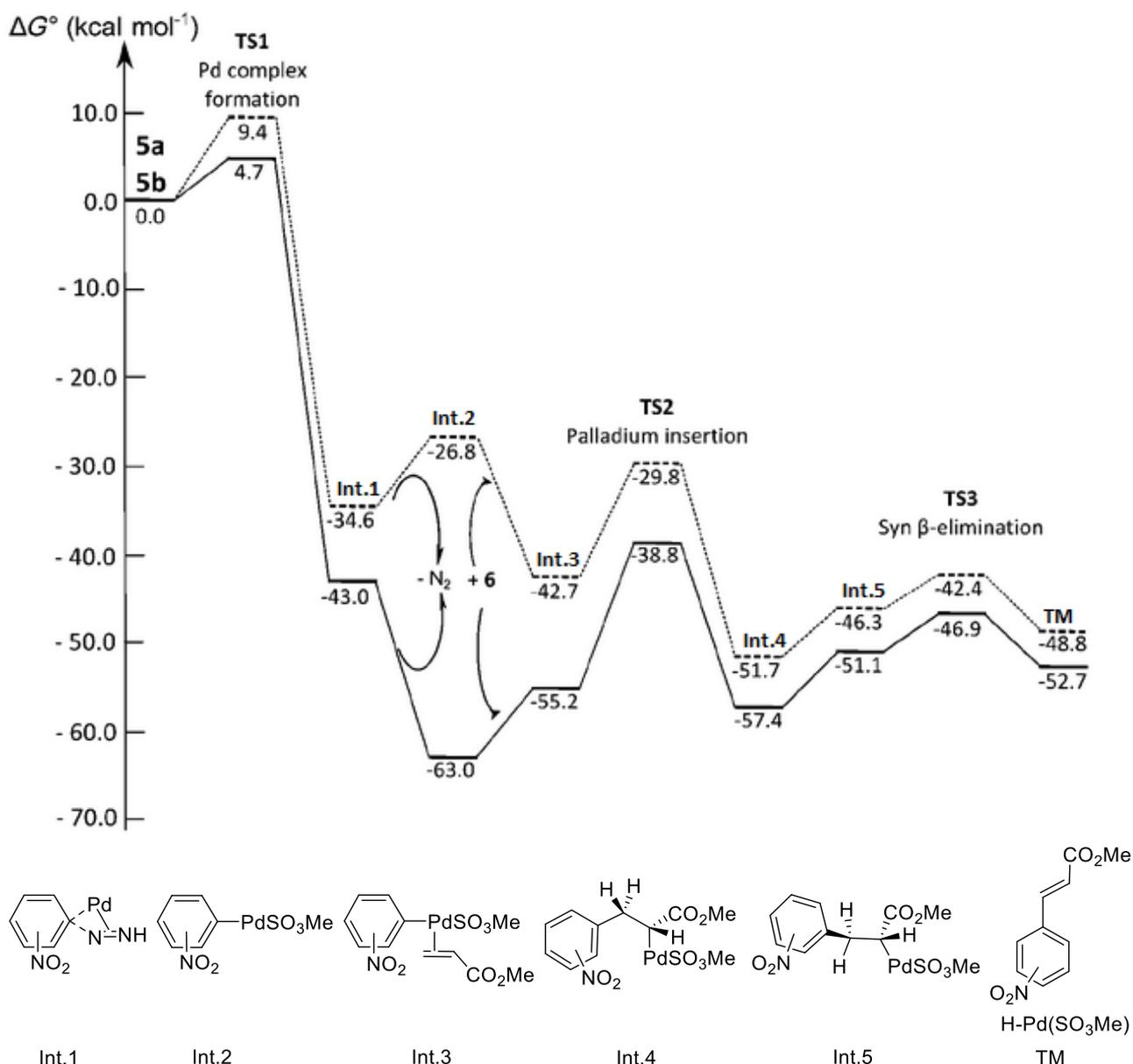


Рисунок 3. Расчетный профиль реакции *орто*-нитро (сплошная линия) и *пара*-нитро (пунктирная линия) ареназаний мезилатов в реакции с МА [129].

Известно, что механизм всех палладий-катализируемых реакций кросс-сочетания является сходным (исключение составляет реакция Соногаширы) и лимитирующей стадией является взаимодействие Pd с электрофилом (окислительное присоединение). Это позволяет предположить, что тозилат-анион, сходный по структуре с мезилат-анионом, может участвовать в

образовании палладиевого интермедиата в лимитирующей стадии реакции АДТ с аренборными кислотами аналогично реакции арендиазоний мезилатов с МА (Схема 13). При этом стоит отметить, что данный эффект не обнаруживался в Pd-катализируемых реакциях арендиазоний тетрафторборатов. Именно поэтому мы связываем описанный эффект с влиянием противоиона диазониевой соли.

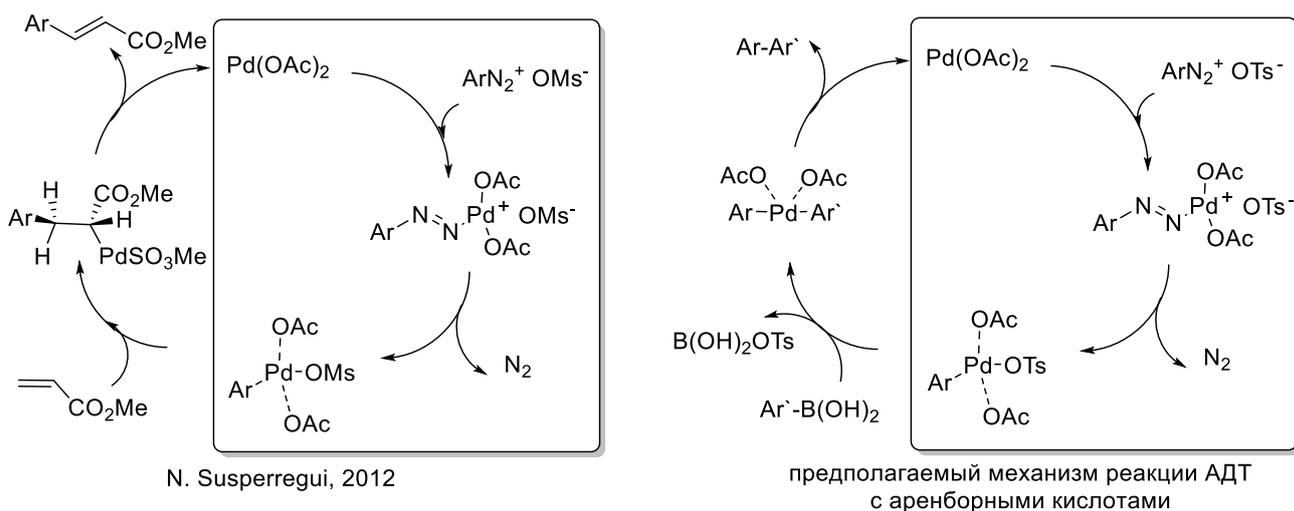


Схема 13. Предположительный механизм реакции Сузуки-Миюара между АДТ и борными кислотами в присутствии Pd(OAc)<sub>2</sub>

Мы полагаем, что координационные взаимодействия между Pd и заместителем в *орто*-положении ароматического ядра приводят к стабилизации интермедиата и тем самым обеспечивают наблюдаемое нами положительное влияние координирующих групп в *орто*-положении АДТ в реакции Сузуки-Миюары.

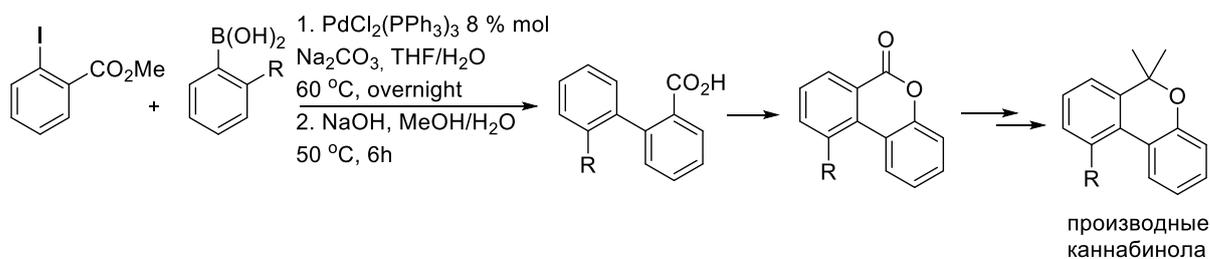
Ранее было опубликовано лишь незначительное число примеров кросс-сочетания с *орто*-замещенными АСД и фенилборными кислотами [120, 121, 130]. Ди-*орто*-замещенные бифенилы находят широкое применение в качестве полупродуктов в синтезе биологически активных и лекарственных веществ [131], лигандов [132, 133] и красителей [134], в получении новых материалов [135]. Поэтому мы применили разработанный метод для синтеза труднодоступных ди-*орто*-замещенные бифенилов (Таблица 9).

Таблица 9. Получение 2,2'-замещенных бифенилов

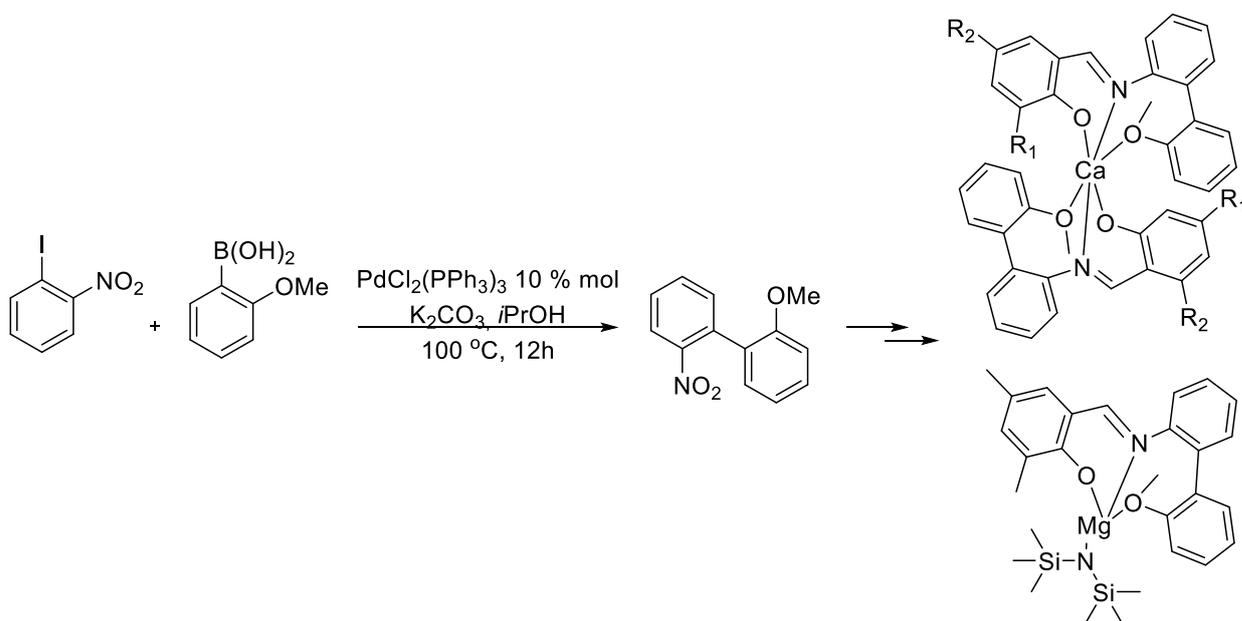
№ п/п	АДТ, X	ArB(OH) <sub>2</sub> , Y	Количество Pd(OAc) <sub>2</sub> , % mol	Время реакции, ч	Продукт	Выход, %
1	2-NO <sub>2</sub> <b>2</b>	2-F <b>VIII</b>	3	5	<b>2VIII</b>	92
2	2-NO <sub>2</sub> <b>2</b>	2-Cl <b>IX</b>	2	16	<b>2IX</b>	58
3	2-NO <sub>2</sub> <b>2</b>	2,4-OMe <b>X</b>	2	4	<b>2X</b>	83
4	2-NO <sub>2</sub> <b>2</b>	2-OMe <b>XI</b>	3	16	<b>2XI</b>	89
5	2-COOMe <b>26</b>	2-F <b>VIII</b>	3	16	<b>26VIII</b>	72
6	2-Br <b>27</b>	2-F <b>VIII</b>	3	16	<b>27VIII</b>	36
7	4-Br-2-F <b>28</b>	2-F <b>VIII</b>	3	120	<b>28VIII</b>	24
8	2-Br <b>27</b>	2-Cl <b>IX</b>	3	96	<b>27IX</b>	58
9	2-Br <b>27</b>	2-OMe <b>XI</b>	3	96	<b>27XI</b>	73
10	2-NO <sub>2</sub> <b>2</b>	2-OCF <sub>3</sub> <b>XII</b>	3	48	<b>2XII</b>	72
11	4-Br-2-F <b>28</b>	2,4-OMe <b>X</b>	2	96	<b>28X</b>	36
12	2-Br-4-F <b>29</b>	2,4-OMe <b>X</b>	2	96	<b>29X</b>	32

С выходами от умеренных до высоких в мягких «зеленых» условиях были получены труднодоступные ди-орто-замещенные бифенилы. Продукты **28X** и **29X** ранее не описаны в литературе и были получены и охарактеризованы впервые.

Ди-орто-замещенные бифенильные фрагменты служат исходными реагентами и полупродуктами в синтезе многих биологически активных веществ и лекарственных субстанций. Так, биариллактоновый фрагмент входит в структуру широкого ряда антибиотиков и психоактивных веществ. Ключевой стадией в получении подобных соединений является получение 2-арилбензойных кислот и их дальнейшая циклизация [136]:



2,2'-Замещенные бифенилы, содержащие в структуре нитрогруппу являются исходными веществами для получения функционализированных карбазолов, азот-содержащих лигандов для переходных металлов [137-139]. Например, синтез магниевых и кальциевых каталитических комплексов на основе иминофенолатных лигандов осуществлялся через стадию получения 2-метокси-2'-нитробифенила **2XI** [140]



Для расширения границ применимости разработанного метода мы также исследовали возможность использования фенилтрифторборатов калия как альтернативы фенилборной кислоте (Схема 14, Таблица 10).

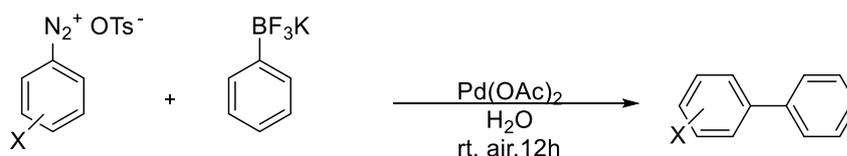


Схема 14. Реакция Сузуки между АДТ и фенилтрифторборатом калия

Таблица 10. Реакция Сузуки между АДТ и фенилтрифторборатом калия

№ п/п	АДТ, X	Количество Pd(OAc) <sub>2</sub> , % mol	Продукт	Выход, %
1	4-NO <sub>2</sub> <b>1</b>	1	<b>1I</b>	86 <sup>a</sup>
2	4-NO <sub>2</sub> <b>1</b>	1	<b>1I</b>	84
3	2-NO <sub>2</sub> <b>2</b>	1	<b>2I</b>	89
4	3-NO <sub>2</sub> <b>13</b>	1	<b>13I</b>	93
5	2-Br <b>27</b>	2	<b>27I</b>	69
6	2-OMe <b>24</b>	2	<b>24I</b>	85

<sup>a</sup> реакция проводилась в атмосфере азота

Оказалось, что реакция Сузуки-Миюары с PhBF<sub>3</sub>K может успешно проводится в стандартных условиях без использования инертной атмосферы. Кроме того, соответствующие бифенилы образовывались быстрее и с более высокими выходами, чем при реакции с фенилборной кислотой (Таблица 8).

Эти закономерности коррелируют с описанными ранее данными. Известно, что арилтрифторбораты калия являются более активными в реакции Сузуки-Миюары, чем соответствующие борные кислоты [141]. Кроме того, они более стабильны при хранении, а также менее склонны к гомосочетанию [142].

Данный метод также показал общую применимость, наблюдались такие же закономерности протекания реакции, как и в случае фенилборных кислот. Однако стоит отметить, что арилтрифторбораты калия существенно дороже (в среднем в 6 раз [143]) чем борные кислоты, что несколько снижает синтетическую ценность метода. Кроме того, ценность арилтрифторборатов калия как реагентов в «зеленой химии» ниже, чем соответствующих борных кислот – фтор, входящий в их состав, не входит в структуру конечных продуктов, и в ходе реакции образуются галоген-содержащие отходы. Несмотря на это, разработанный метод может являться удобной альтернативой методу с использованием арилбороновых кислот за счет

существенного сокращения время реакции и возможности проводить процесс в воздушной атмосфере.

Таким образом, нами предложен новый мягкий синтетический метод проведения реакции Сузуки в воде при комнатной температуре, отвечающий требованиям «зеленой химии». Данный метод не требует использования органических растворителей, нестабильных и потенциально взрывоопасных реагентов, а также исключает образование галогенсодержащих отходов. Обнаруженный уникальный для реакции Сузуки-Миюары положительный *орто*-эффект координирующих заместителей впервые позволил синтезировать широкий ряд труднодоступных *ди-орто*-замещенных бифенилов в мягких «зеленых» условиях.

#### **2.1.4 Исследование хемоселективности взаимодействия арендиазоний тозилатов в условиях конкурирующих реакций Матсуды-Хека и Сузуки-Миюары <sup>4</sup>**

Вопросы селективности протекания реакций играют большую роль в синтетической органической химии. Исследование селективности позволяет найти эффективные пути для ее повышения и, как следствие, более экономного использования субстратов, реагентов и энергии, снижения затрат и количества образующихся отходов.

Согласно ИЮПАК, хемоселективность – это селективность протекания реакции с участием определенной функциональной группы в присутствии других групп [144]. Хемоселективность играет большую роль в Pd-катализируемых превращениях. Так, использование бифункциональных электрофилов позволяет проводить постепенное и контролируемое наращивание углеродного скелета. К настоящему времени поведение электрофилов в Pd-катализируемых реакциях является хорошо изученным,

---

<sup>4</sup> Работа выполнена совместно с группой проф. S. Bräse в лаборатории ComPlat, Технологический институт Карлсруэ, г. Карлсруэ, Германия

что позволяет построить ряд их активности ( $N_2^+ > I, OTf > Br, OTs \gg Cl$ ). Как нами неоднократно отмечалось, диазо-группа является наиболее активной в Pd-катализируемых реакциях. Это позволяет успешно реализовывать хемоселективные последовательные реакции кросс-сочетания с использованием галоген-замещенных АСД [145].

С другой стороны, хемоселективность Pd-катализируемых реакций диазониевых солей с бифункциональными нуклеофилами является практически неисследованной областью. Винилтрифторборат калия (ВФБК) является бифункциональным субстратом в реакциях кросс-сочетания. Он может вступать как в реакцию Матсуды-Хека с образованием стирилбортрифторидов калия, так и в реакцию Сузуки-Миюары, в результате чего образуются стиролы. Кроме того, возможно протекание обоих процессов и образование симметричных стильбенов (Схема 15).

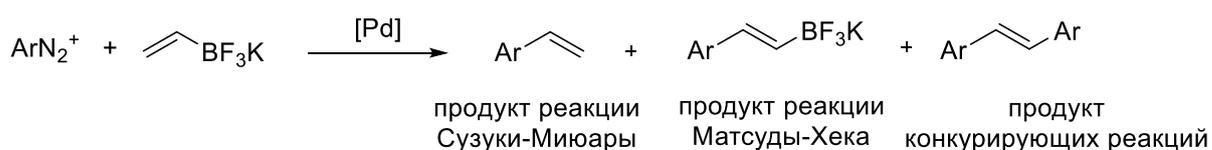


Схема 15. Возможные продукты взаимодействия АСД и винилтрифторборатом калия

Известно лишь небольшое число работ, посвященных подобным превращениям [52, 146-148]. Было показано, что аренидазоний тетрафторбораты реагируют по механизму реакции Сузуки-Миюары с ВФБК в присутствии палладиевых катализаторов сложной структуры с образованием стиролов с умеренными выходами (Схема 16). Однако в некоторых случаях наблюдалось также образование стильбенов как продуктов двойного арилирования.

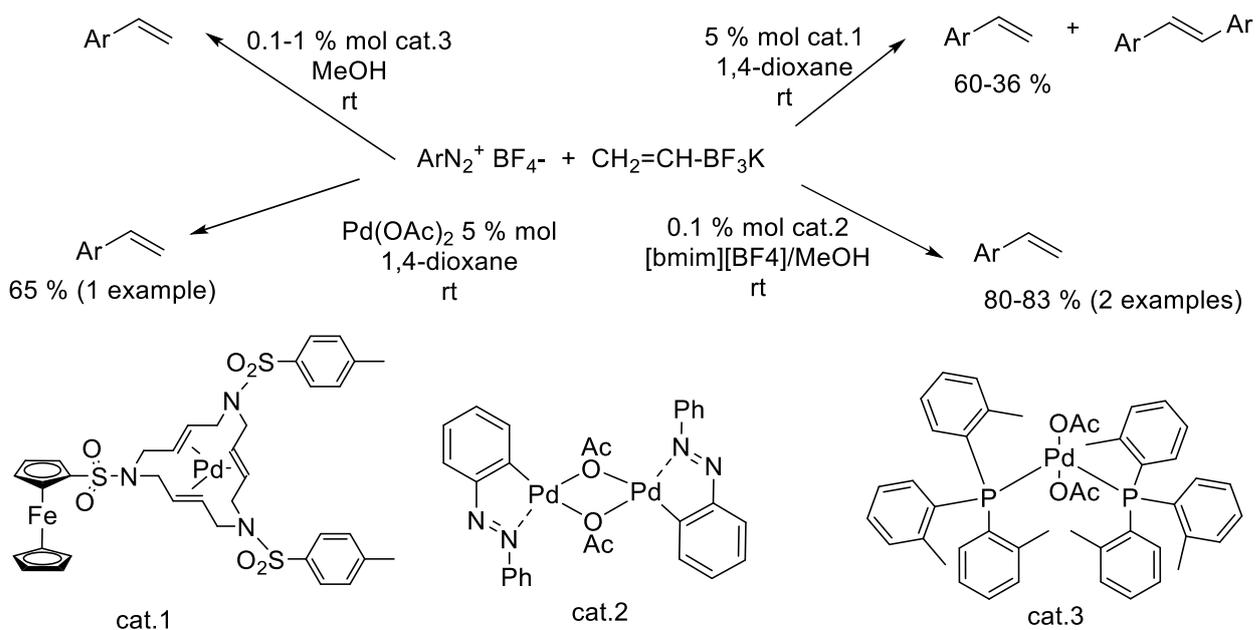


Схема 16. Взаимодействие арендиазоний тетрафторборатов и винилтрифторбората калия в условиях палладий-катализируемых реакций

Выше мы показали, что АДТ проявляют высокую активность как в реакции Матсуды-Хека с различными алкенами, так и в реакции Сузуки-Мияуры с борными кислотами и их трифторкалиевыми производными. Высокая реакционная способность АДТ и хорошая растворимость в воде позволили впервые провести данные реакции в условиях, удовлетворяющих требованиям «зеленой химии», в присутствии Pd(OAc)<sub>2</sub> без добавок органических растворителей, оснований и лигандов сложной структуры. В связи с этим мы решили исследовать хемоселективность взаимодействия АДТ в воде с винилборными производными и, в перспективе, разработать новый хемоселективный метод получения целевых продуктов, соответствующий принципам «зеленой химии».

В качестве модельных субстратов нами выбраны АДТ **1** и винилборпинаколат (ВБП), реакционная способность которого ранее в реакциях с АСД не исследовалась. Оказалось, что добавление 2 % mol Pd(OAc)<sub>2</sub> и 1.2 эквивалентов ВБП к водному раствору АДТ **1** приводит к полной конверсии АДТ **1** за 26 часов и образованию смеси 4-нитростирола **1з** и 4,4'-динитростильбена **1и** (Схема 17). Полученная смесь была разделена

хроматографическими методами, что позволило выделить стирол **1з** и стильбен **1и** с выходами 42 и 30 % соответственно.

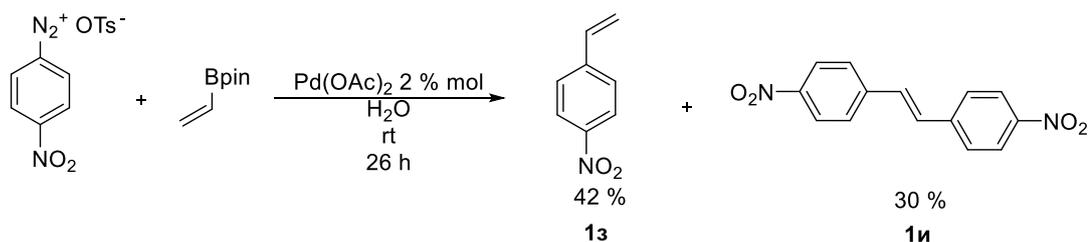
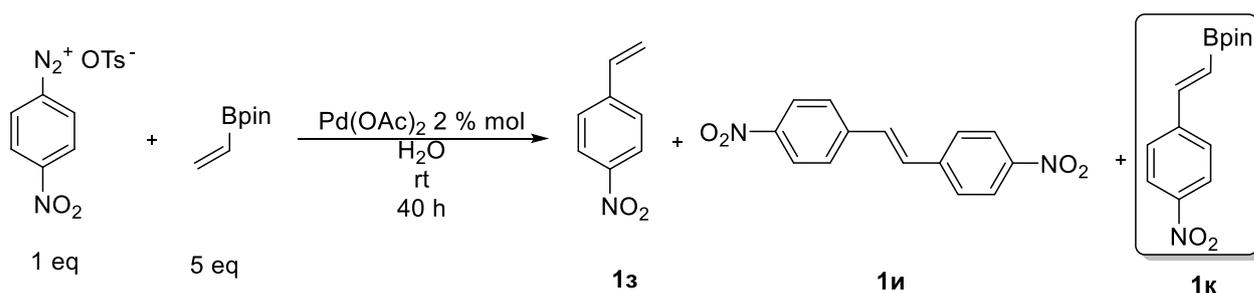


Схема 17. Взаимодействие АДТ **1** и винилборпинаколата

Для увеличения хемоселективности реакции нами изменены кинетические параметры процесса и проведены эксперименты с измененными соотношениями АДТ **1** и ВБП. Мы предположили, что проведение процесса в избытке АДТ позволит изменить соотношение продуктов и увеличить выход стильбена, в то время как увеличение количества ВБП по отношению к АДТ позволит увеличить выход стирола **1з**. Однако оказалось, что при пятикратном избытке одного из реагентов в обоих случаях продолжительность реакции увеличивается до 40 часов. В реакционной массе методом ТСХ нами фиксировалось образование по меньшей мере 4 продуктов, в том числе стирола **1з** и стильбена **1и**. Кроме того, при увеличении количества ВБП методом ГХ-МС был в значительных количествах зафиксирован 4-нитрофенилборпинаколат **1к**:



Исходя из выявленных нами ранее закономерностей протекания Pd-катализируемых превращений с АДТ, мы решили оценить влияние заместителя в ароматическом ядре диазониевой соли на скорость протекания реакции и состав продуктов (Схема 18, Таблица 11).



АДТ **2** и **24** нами в реакционной массе не обнаружено стильбенов **2и** и **24и**. Данный факт может быть объяснен влиянием стерических факторов. В пользу этого говорит и тот факт, что в случае менее стерически нагруженного АДТ **30** в продуктах реакции нами наряду со стиролом **30з** и стирилборпинаколатом **30к** был зафиксирован соответствующий стильбен **30и**.

Мы связываем подобное неселективное взаимодействие ВБП и АДТ с низкой активностью пинаколовых эфиров борных кислот в реакциях Сузуки-Миюары с одной стороны, и с дезактивацией субстрата к реакции Матсуды-Хека влиянием борпинаколовой группы с другой. Известно, что трифторборатные калиевые соли являются значительно более активными субстратами в реакции Сузуки-Миюары. Поэтому наши дальнейшие исследования были направлены на изучение реакции АДТ с ВФБК.

Оказалось, что при добавлении 1 % mol Pd(OAc)<sub>2</sub> к водному раствору АДТ **1** и ВФБК (соотношение 1:ВФБК 1:1.2) при комнатной температуре происходит бурное выделение азота, при этом полная конверсия АДТ **1** достигалась за 1 час. Анализ реакционной массы по окончании процесса показал наличие двух продуктов - стирола **1з** и стильбена **1и**, которые нам удалось препаративно выделить с выходами 38 и 50 % соответственно (Схема 19).

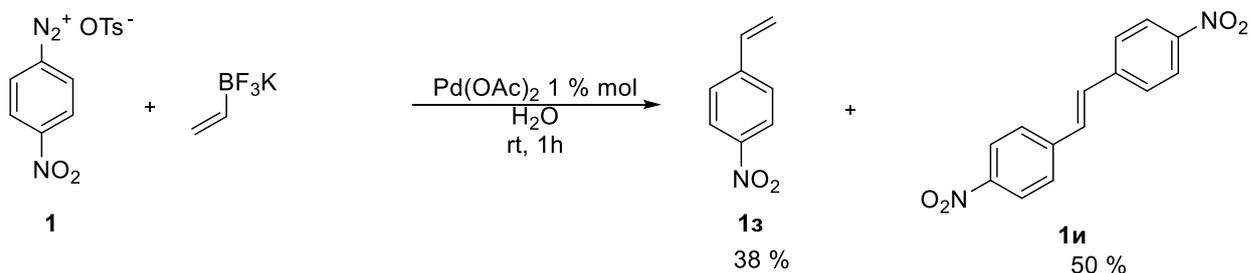


Схема 19. Взаимодействие АДТ **1** и ВФБК в воде в присутствии 1 % mol Pd(OAc)<sub>2</sub>

Несмотря на то, что замена ВБП на ВФБК практически не повлияла на хемоселективность взаимодействия с АДТ, скорость реакции была заметно выше. Именно поэтому мы сосредоточили усилия на поиске оптимальных

условий для хемоселективного проведения реакции АДТ и ВФБК. Результаты экспериментов представлены в таблице 12.

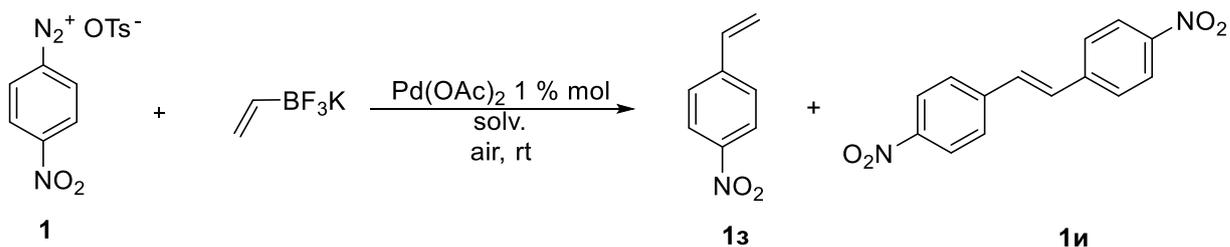


Таблица 12. Оптимизация условий проведения реакции Pd-катализируемого кросс-сочетания АДТ **1** и ВФБК

№ п/п	Растворитель	Время реакции, ч	Соотношение АДТ:ВФБК	Выход продукта, % <sup>а</sup>	
				<b>13</b>	<b>1и</b>
1	H <sub>2</sub> O	1	1:1.2	38	50
2	H <sub>2</sub> O	1 <sup>б</sup>	1:1.2	36	40
3	H <sub>2</sub> O	96 <sup>в</sup>	1:1.2	14	12
4	H <sub>2</sub> O	0.01	1:5	69	-
5	H <sub>2</sub> O	1 <sup>г</sup>	1:1.2	20	16
6	H <sub>2</sub> O	6	5:1	14	10
7	ацетатный буфер pH = 5	96	1:1.2	40	10
8	TRIS-буфер pH=9	1	1:1.2	27	8
9	H <sub>2</sub> O:Et <sub>2</sub> O 1:1	1	1:1.2	43	16
10	H <sub>2</sub> O:Et <sub>2</sub> O 1:10	1	1:1.2	43	14

<sup>а</sup> препаративный выход; <sup>б</sup> реакция проводилась в атмосфере азота; <sup>в</sup> реакция проводилась при 5 °С; <sup>г</sup> реакция проводилась с использованием 0.2 mol % Pd(OAc)<sub>2</sub>

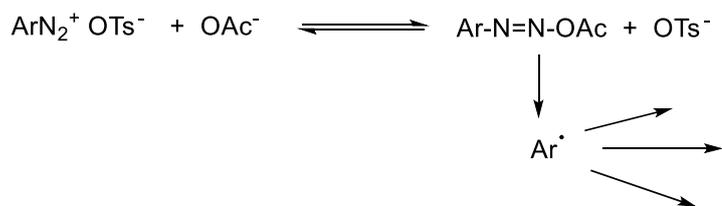
Нами показано, что реакция может проводиться как в инертной атмосфере, так и в атмосфере воздуха, при этом направление реакции и

выходы продуктов практически не изменяются. Мы провели реакцию при пониженной температуре, однако добиться положительного результата нам не удалось. При 5 °С даже за 96 часов полная конверсия АДТ **1** не была достигнута, а продукты **1з** и **1и** были выделены с выходами 14 и 12 % соответственно. Кроме того, нами были изменены соотношения АДТ **1** и ВФБК. Оказалось, что при использовании пятикратного избытка ВФБК реакция протекала с бурным выделением азота, и через несколько секунд наблюдалась полная конверсия АДТ. При этом в реакционной массе обнаружены только следовые количества стильбена **1и**, а стирол **1з** был выделен с выходом 69 %.

Таким образом, изменение соотношения АДТ **1**:ВФБК позволило существенно увеличить хемоселективность процесса, однако использование больших избытков ВФБК существенно снижает синтетическую ценность подобного подхода, в том числе и для «зеленой химии».

Нами также исследовался состав продуктов реакции при использовании пятикратного избытка АДТ **1**. Мы обнаружили, что при этом существенно снижается выход стирола **1з**, однако выход стильбена **1и** также оказался низким.

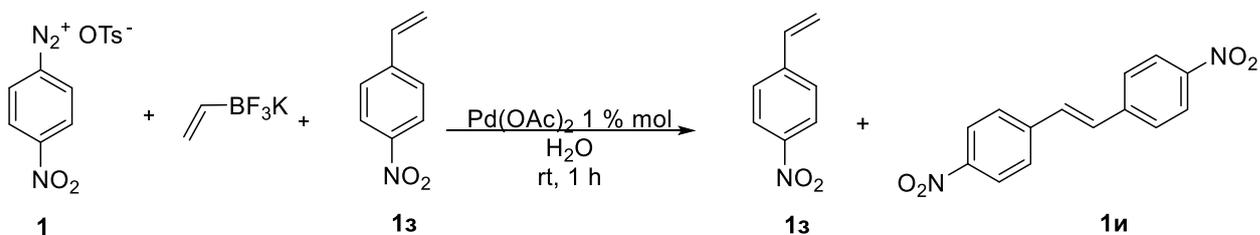
pH среды существенно влияет на скорость и направление реакций Pd-катализируемого кросс-сочетания [149]. Нами проведены эксперименты в двух буферных средах – ацетатном буфере (pH = 5) и TRIS-буфере (pH = 9). Мы обнаружили, что замена воды на ацетатный буфер существенно снижает скорость протекания реакции и выходы продуктов. Кроме того, в реакционной массе также обнаруживался 4-нитрофенол и нитробензол. Подобное поведение АДТ, вероятно, связано с образованием диазоацетатов, которые склонны к гомолитическому распаду с образованием высоко реакционноспособных арилрадикалов:



Увеличение рН среды не влияло на скорость протекания реакции, однако выход продуктов также снижался.

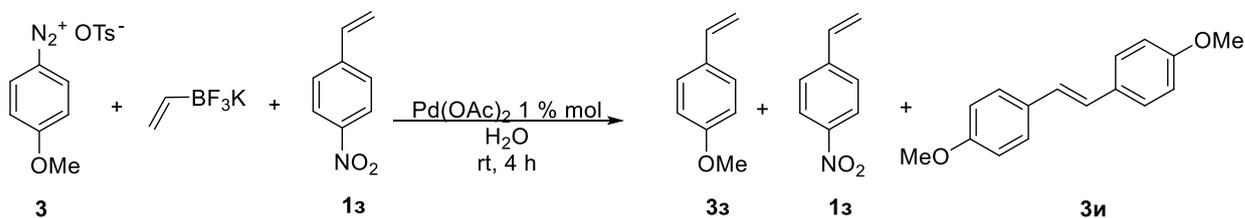
Ранее было описано, что реакции кросс-сочетания с АСД могут успешно проводиться в бифазных системах [52]. Мы предположили, что добавление к реакционным массам диэтилового эфира позволит увеличить хемоселективность протекания реакции. Оказалось, что при проведении реакции в водно-эфирной среде выход стильбена **1и** существенно снижается по сравнению с реакцией в воде без добавок органического растворителя и несколько повышается выход стирола **1з**. Мы предположили, что на первой стадии АДТ **1** и ВФБК реагируют с образованием стирола **1и** по механизму реакции Сузуки-Миюары, который в свою очередь вступает с реакцией Матсуды-Хека с АДТ **1**. В таком случае реакции протекают в водной фазе, а добавление диэтилового эфира к реакционной массе способствует удалению образующегося стирола из реакционной среды и препятствует его повторному арилированию с АДТ **1**:





Оказалось, что добавление стирола не влияет на скорость протекания реакции, полная конверсия АДТ **1** достигалась за 1 час, как и в отсутствие стирола **13**.

Для более детального понимания данной реакции мы провели процесс с использованием АДТ **3**, ВФБК и стирола **13**:



Методом ГХ-МС в продуктах реакции были идентифицированы 4-метоксистирол **3з**, 4-нитrostирол **13** и 4,4'-диметоксистильбен **3и**. В то же время нами не найдено продуктов взаимодействия АДТ **3** и стирола **13**.

Полученные результаты не подтверждают выдвинутую нами гипотезу. Таким образом, вопрос о механизме данного превращения остается открытым. Очевидно, что его детальное изучение требует отдельного исследования, что не являлось целью данной работы.

Для оценки влияния заместителей в ядре АДТ нами проведена реакция ряда АДТ с ВФБК (соотношение АДТ:ВФБК 1:1.2) в воде при комнатной температуре в присутствии 1 % mol Pd(OAc)<sub>2</sub> (Схема 20, Таблица 13).

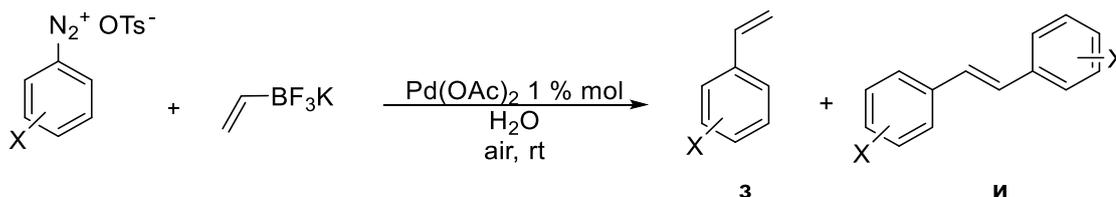


Схема 20. Взаимодействие АДТ и ВФБК в воде присутствии 1 % mol



Таблица 13. Результаты реакции АДТ и ВФБК в воде в присутствии 1 % mol Pd(OAc)<sub>2</sub>

№ п/п	АДТ, X	Время реакции, ч	Выход продукта, % <sup>a</sup>	
			з	и
1	4-NO <sub>2</sub> <b>1</b>	1	38	50
2	3-NO <sub>2</sub> <b>13</b>	1	5	74
3	2-NO <sub>2</sub> <b>2</b>	0.25	55	- <sup>b</sup>
4	4-Br <b>15</b>	1	29	- <sup>b</sup>
5	3-Br <b>31</b>	0.25	26	- <sup>b</sup>
6	2- Br <b>27</b>	0.25	35	- <sup>b</sup>
7	4-OMe <b>3</b>	1	- <sup>b</sup>	20
8	2-OMe <b>24</b>	0.5	62	- <sup>b</sup>

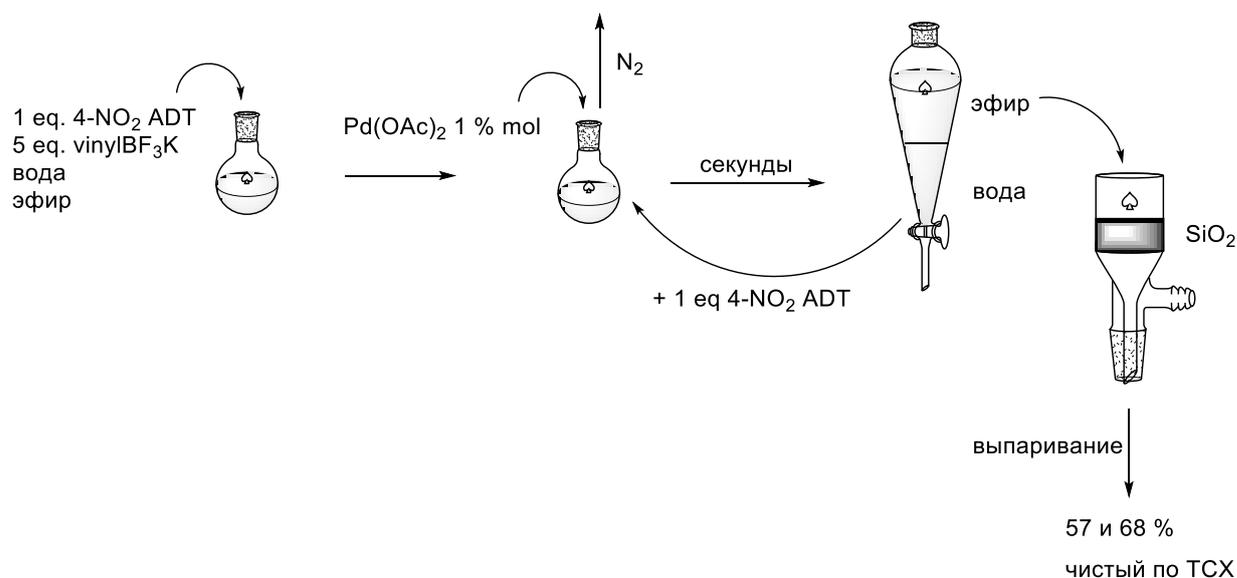
<sup>a</sup> препаративный выход; <sup>b</sup> продукт не был обнаружен в реакционной массе; <sup>b</sup> продукт препаративно не выделялся, однако был обнаружен в реакционной массе

Как видно из данных таблицы 13, электронодефицитные АДТ (**1, 2, 13, 15, 27, 31**) проявляют сходную с электроноизбыточными АДТ (**3, 24**) реакционную способность. При этом скорость реакции с *орто*-замещенными АДТ (**2, 24, 27**) оказалась выше, чем для соответствующих *мета*- и *пара*-замещенных АДТ, что согласуется с описанными нами ранее закономерностями для реакции Сузуки-Мияуры (глава 2, раздел 2.1.3).

Также стоит отметить, что в случае *орто*-замещенных АДТ взаимодействие с ВФБК протекало селективно, в реакционных массах обнаруживались только следы соответствующих стильбенов. В то же время нами не обнаружено строгих закономерностей влияния характера заместителя в ароматическом ядре АДТ на состав продуктов. Стоит отметить, что в случае бром-замещенных АДТ (**15, 27, 31**) нами не обнаружены даже в следовых количествах продуктов замещения брома, что в

очередной раз подтверждает более высокую реакционную способность диазо-группы в данном типе превращений.

Мы показали, что наиболее хемоселективно реакция АДТ и ВФБК может проводиться в двухфазной системе вода/диэтиловый эфир, либо при использовании большого избытка ВФБК в воде. На основании этого мы предположили, что объединение данных двух подходов позволит нам достичь максимальной эффективности и селективности процесса. Эксперимент проводился с использованием АДТ **1** и ВФБК в соотношении 1:5 в присутствии 1 % mol Pd(OAc)<sub>2</sub> в смеси вода/диэтиловый эфир 1:1. Реакция сопровождалась бурным выделением азота, полная конверсия АДТ достигалась за несколько секунд. Анализ реакционной массы показал наличие только стирола **13**. По окончании реакции эфирный слой отделялся с использованием делительной воронки и промывался насыщенным соевым раствором. Затем эфирный слой пропускался через тонкий слой силикагеля и удалялся, в результате чего был получен 4-нитростирол **13** с выходом 57 %. Мы показали, что ВФБК может быть использован повторно - к водной фазе после отделения органического слоя повторно добавляли 1 эквивалент АДТ **1**. Реакция протекала так же бурно, как и в первом цикле. С использованием той же процедуры выделения был получен 4-нитростирол **13** с выходом 68 %. Только на 3 цикле реакция протекала медленнее, в реакционной массе был зафиксирован 4,4'-нитростильбен. В целом данный подход может быть проиллюстрирован схемой:



Нами было показано, что данный подход может быть успешно реализован для различных АДТ как с донорными, так и с акцепторными заместителями в бензольном кольце (Схема 21, Таблица 14).

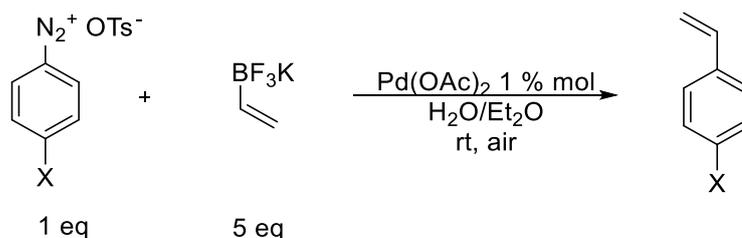


Схема 21. Арилирование ВФБК с использованием АДТ в бифазной системе H<sub>2</sub>O/Et<sub>2</sub>O

Таблица 14. Результаты реакции АДТ и ВФБК в бифазной системе H<sub>2</sub>O/Et<sub>2</sub>O

№ п/п	АДТ, X	Продукт	Выход, %		
			1 цикл	2 цикл	3 цикл
1	4-NO <sub>2</sub> <b>1</b>	<b>1з</b>	57	68	-
2	4-CN <b>5</b>	<b>5з</b>	69	70	73
3	4-Me <b>14</b>	<b>14з</b>	56	51	59

Кроме того мы обнаружили, что добавление в реакционный сосуд не только 1 эквивалента АДТ, но и 1 эквивалента ВФБК для поддержания постоянного избытка ВФБК в реакционной массе позволяет проводить

процесс в течение как минимум 4 циклов без видимого изменения выхода целевого стирола 1з (58, 61, 60, 65 %).

Таким образом, нами впервые продемонстрированы химические свойства АДТ в реакциях с бифункциональными субстратами – ВБП и ВФБК, а также разработан новый уникальный подход для хемоселективного проведения реакции АДТ с ВФБК для получения труднодоступных замещенных стиролов. Хорошая растворимость АДТ и ВФБК в воде позволила впервые реализовать хемоселективное арилирование по механизму Сузуки-Мияуры в бифазной системе вода:диэтиловый эфир. Несмотря на присутствие органического соразтворителя, использование простой процедуры выделения и очистки целевых продуктов, а также показанная нами возможность рециклизации позволяет говорить о соответствии разработанного метода требованиям «зеленой химии».

## 2.2 Синтез и превращения арендиазоний додецилбензолсульфонатов в воде и органических растворителях

### 2.2.1 Синтез арендиазоний додецилбензолсульфонатов<sup>5</sup>

Известные ранее diaзониевые соли обладают рядом принципиальных недостатков, среди которых главными является низкая стабильность и нерастворимость в неполярных средах, из-за чего химическое поведение солей диазония в неполярных растворителях практически не изучено. Ранее синтезированные арендиазоний тозилаты АДТ [82] лишены первого недостатка. Они обладают уникальной для diaзониевых солей стабильностью и могут храниться в темноте при комнатной температуре более года без изменений, а некоторые АДТ - и при выдерживании на прямом солнечном свете в течение 2 недель. В главе 2 мы показали, что АДТ являются ценными субстратами при проведении реакций в водных средах благодаря их высокой растворимости в воде. В то же время они практически нерастворимы в неполярных средах, таких как алканы, алкилгалогениды, бензол, толуол и др.

Ранее нашими коллегами diaзотированием анилинов в присутствии 4-додецилбензолсульфокислоты (ДБСК) был получен новый тип diaзониевых солей – арендиазоний додецилбензолсульфонаты (АДБС), отличающиеся от ранее известных солей способностью растворяться в слабополярных и неполярных растворителях [150]. Данное свойство позволяет проводить реакции в неполярных средах без использования катализаторов межфазного переноса, что в практическом отношении может открыть новые перспективы diaзониевой химии в органическом синтезе, получении красителей, лекарственных веществ и многих других органических продуктов. Благодаря хорошей растворимости АДБС в неполярных средах были впервые

---

<sup>5</sup> Работа выполнена совместно со студентом каф. БИОХ О.А. Гусельниковой

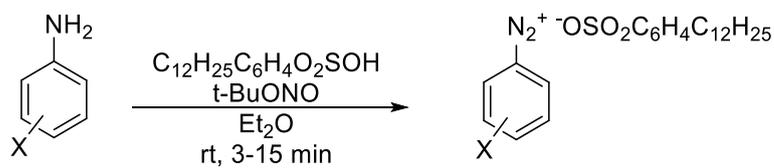
обнаружены уникальные для diazonиевых солей реакции с гексаном и четыреххлористым углеродом [150]. Это стимулировало нас продолжить исследования химических свойств АДБС в неполярных средах.

Однако, как было показано ранее, выделение АДБС в индивидуальном виде представляло нетривиальную задачу. Все полученные ранее АДБС представляли собой некристаллизующиеся и малостабильные масла с нестехиометрическими соотношениями катионов к анионам и загрязненные примесями в продажной ДБСК. В то же время для детального понимания процессов необходим синтез индивидуальных АДБС и исследование их физико-химических и химических свойств.

При диазотировании ранее использовалась товарная ДБСК марки «Aldrich» (CAS Number 121-65-3) с чистотой  $\geq 90\%$ . Анализ данной кислоты методом ТСХ показал наличие двух основных соединений - целевой кислоты ( $R_f = 0.1$ , элюент бензол-этанол 9:1) и менее полярных примесей ( $R_f = 0.9$ , элюент бензол-этанол 9:1). Отсутствие реакции примесей при опрыскивании пластин ТСХ хлорфеноловым синим, а также данные ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  позволяют идентифицировать примеси как смесь алкилбензолов с углеводородными заместителями различного строения. Стало очевидным, что для получения чистых образцов АДБС в первую очередь было необходимо провести очистку ДБСК.

Нам удалось провести очистку товарной смеси ДБСК методом флеш-хроматографии (элюенты: гексан для хроматографирования примесей, этилацетат для хроматографирования ДБСК) и получить хроматографически чистую ДБСК в виде бесцветного некристаллизующегося вязкого масла с выходом 92 %. Отсутствие посторонних примесей в полученном образце также было доказано методами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии.

Диазотирование ароматических аминов проводили по разработанной ранее методике [150] – к раствору ДБСК в диэтиловом эфире при комнатной температуре добавляли *трет*-бутилнитрит и затем в течение 1 минуты при интенсивном перемешивании добавляли ароматический амин (Схема 22).



**32, 33, 36-43**

## Схема 22. Диазотирование ароматических аминов в присутствии ДБСК

Полная конверсия ароматического амина достигалась за 3-15 минут, при этом, в отличие от ранее описанных экспериментов с использованием товарной ДБСК, в ходе диазотирования образующиеся АДБС **32,33,36-43** осаждались из реакционной массы в виде кристаллов. Стоит отметить, что при фильтровании осадка непосредственно после окончания реакции диазотирования выход АДБС **32** составил только 42 %. Мы обнаружили, что только при выдерживании реакционных масс в течение как минимум 2 суток при температуре  $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$  АДБС могут быть выделены с высокими выходами. Целевые АДБС отфильтровывались, промывались охлажденным диэтиловым эфиром и высушивались на воздухе. Время реакции диазотирования ароматических аминов в присутствии ДБСК и выходы полученных АДБС в сравнении с выходами соответствующих АДТ приведены в таблице 15.

Таблица 15. Результаты диазотирования ароматических аминов в диэтиловом эфире в присутствии ДБСК

№ п/п	АДБС, X	Время диазотирования, мин	Выход, %	Выход АДТ, %
1	4-NO <sub>2</sub> <b>32</b>	8	42 <sup>a</sup>	84 <sup>a</sup>
2	4-NO <sub>2</sub> <b>32</b>	8	90	84 <sup>a</sup>
3	4-OMe <b>33</b>	12	73	89 <sup>b</sup>
4	2-NO <sub>2</sub> <b>36</b>	5	85	95 <sup>a</sup>
5	3-NO <sub>2</sub> <b>37</b>	14	80	85 <sup>a</sup>
6	2-Br-4-NO <sub>2</sub> <b>38</b>	8	42	-
7	-H <b>39</b>	11	56	91 <sup>b</sup>

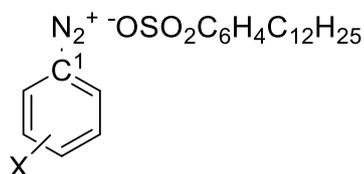
8	4-CO <sub>2</sub> Me <b>40</b>	6	47	-
9	2-Cl <b>41</b>	3	90	-
10	2-Me <b>42</b>	12	58	-
11	4-Br <b>43</b>	14	67	-

<sup>a</sup>Источник [82], <sup>b</sup>Источник [151]

Как видно из таблицы 15, успешно получен широкий ряд АДБС с выходами от хороших до умеренных, содержащих как электроноакцепторные (**32**, **36-38**, **40**, **41**, **43**), так и электронодонорные (**33**, **42**) заместители в ароматическом ядре, что указывает на общий характер реакции. Мы также показали, что положение заместителя не оказывает выраженного влияния на ход diazотирования и выходы целевых АДБС (**32**, **36**, **37**). Более низкие выходы АДБС по сравнению с АДТ мы связываем с большей растворимостью АДБС в диэтиловом эфире. Это подтверждает их липофильную природу и является уникальным свойством для АСД.

Нами исследованы ключевые физико-химические и спектральные параметры полученных АДБС – характеристические частоты колебаний связи N≡N в ИК спектрах и химические сдвиги четвертичных углеродных атомов, связанных с диазо-группой C<sup>1</sup>. Кроме того, для оценки степени взрывобезопасности методами совмещенного термического анализа определены их температуры и энергии разложения. Полученные данные приведены в таблице 16 в сравнении с соответствующими АДТ.

Таблица 16. Данные физико-химических исследований АДБС **32**, **33**, **36-43**



№ п/п	АДБС, X	ν N≡N (KBr), см <sup>-1</sup>		δ C <sup>1</sup> (ДМСО d <sub>6</sub> ), м.д.		T <sub>разл.</sub> , °C		E <sub>разл.</sub> , Дж/г	
		АДБС	АДТ <sup>a</sup>	АДБС	АДТ <sup>a</sup>	АДБС	АДТ <sup>a</sup>	АДБС	АДТ <sup>a</sup>
1	4-NO <sub>2</sub> <b>32</b>	2310	2308	123,0	122,0	114	137	352	339,9

2	4-OMe <b>33</b>	2239	2243	103,4	103,3	131,8	-	118	-
3	2-NO <sub>2</sub> <b>36</b>	2313	2303	111,2	111,1	112	144	440	323,0
4	3-NO <sub>2</sub> <b>37</b>	2316	2307	118,5	118,3	112	140	313	389,8
5	2-Br-4-NO <sub>2</sub> <b>38</b>	2309	-	125,6	-	106,8	-	458	-
6	-H <b>39</b>	2289	2291	114,9	115,6	112	67	410	245,5
7	4-CO <sub>2</sub> Me <b>40</b>	2301	-	115,3	-	77,8	-	306	-
8	2-Cl <b>41</b>	2301	-	117,9	-	96	-	561	-
9	2-Me <b>42</b>	2282	-	115,2	-	124	-	205	-
10	4-Br <b>43</b>	2292	-	119,3	-	97	-	319	-

<sup>a</sup>Источник [151]

Оказалось, что ключевые физико-химические параметры АДБС являются типичными для diazonиевых солей. Характеристические частоты колебаний связи N≡N в ИК спектрах АДБС находятся в пределах, типичных для diazonиевых солей. В <sup>13</sup>C ЯМР спектрах сигналы четвертичных C<sup>1</sup> углеродных атомов ожидаемо наблюдаются в области относительно сильных полей, характерных для diazonиевых солей, из-за диамагнитного экранирования ароматического атома углерода электронами тройной связи N≡N.

В большинстве случаев температуры и энергии разложения АДБС оказались ниже, чем для соответствующих АДТ. При этом тепловые эффекты разложения всех исследованных АДБС оказались существенно ниже 800 Дж/г (118-561 Дж/г), что позволяет отнести АДБС к классу невзрывоопасных соединений по международному стандарту UNECE [152].

Полученные АДБС отличаются необычной для diazonиевых солей стабильностью, могут храниться без изменений в темноте при комнатной температуре в течение нескольких недель и сходны в этом отношении с АДТ, однако, в отличие от АДТ, они показали хорошую растворимость в

неполярных растворителях (бензоле,  $\text{CCl}_4$ , хлороформе, алканах), а также в воде, ацетоне, уксусной кислоте, спиртах, ДМСО.

Дальнейшим нашим шагом стало сравнение химических свойств кристаллических АДБС (полученных с использованием очищенной ДБСК) и маслообразных АДБС (полученных с использованием товарной ДБСК) на примере АДБС **32** (кристаллический) и **32'** (маслообразный). В качестве модельной реакции нами было выбрано хлоро-дедиазонирование АДБС в среде тетрахлорметана. Оказалось, что АДБС **32** взаимодействует с  $\text{CCl}_4$  в присутствии триэтиламина по аналогичному пути, ранее описанному для АДБС **32'** в работе [150] (Схема 23).

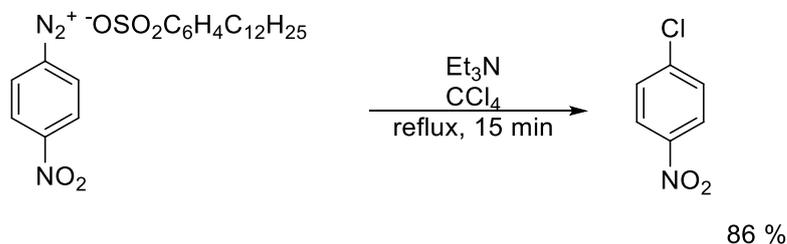


Схема 23 Хлоро-дедиазонирование АДБС действием  $\text{CCl}_4$  в присутствии  $\text{Et}_3\text{N}$

Полная конверсия АДБС **32** достигалась за 15 минут с препаративным выходом 4-хлорнитробензола 86 % (83 % для АДБС **32'** [150]). Отдельно стоит отметить, что несмотря на уменьшение количества ДБСК в реакционной массе, упростить процедуру выделения и очистки целевых продуктов нам не удалось – реакционные массы представляли из себя вязкие растворы, образующие стойкие эмульсии с водой, что не позволяло отделить целевой продукт экстракцией. Удовлетворительные выход и чистота 4-хлорнитробензола были достигнуты только после отделения ДБСК методом колоночной хроматографии с использованием оксида алюминия и последующим удалением растворителя вакуумной отгонкой с дефлегматором.

Таким образом, мы впервые получили АДБС в индивидуальном виде, провели сравнительный анализ основных физико-химических дескрипторов для двух типов солей и показали, что замена противоиона слабо влияет на

структуру и физико-химические характеристики получаемых диазониевых солей. Мы также показали на примере реакции хлоро-дедиазонирования в  $CCl_4$ , что химические свойства АДБС, как полученных из товарной ДБСК, так и предварительно очищенной, являются сходными. Учитывая тот факт, что очистка ДБСК и синтез кристаллических АДБС являются продолжительными процедурами, дальнейшие исследования химических свойств АДБС были исследованы с использованием АДБС, полученных из товарной ДБСК.

### 2.2.2 Бром-дедиазонирование арендиазоний додецилбензолсульфонатов

Одной из важнейших реакций диазониевых солей является бром-дедиазонирование, приводящее к получению ценных бромпроизводных аренов (реакция Зандмейера) [7]. Вместе с тем, традиционно для получения бромидов используются катализаторы на основе переходных металлов, например меди [7, 32].

Предварительные эксперименты показали, что АДБС способны взаимодействовать с алкилбромидами (на примере 4-нитробензолдиазоний додецилбензолсульфоната **32** и бутилбромида в присутствии триэтиламина) с образованием 4-бромнитробензола **32л**, но в этом случае реакция сопровождается и гидро-дедиазонированием, в результате 4-бромнитробензол и нитробензол **16** образуются с близкими выходами (48 % и 52 % соответственно) [150].

Разработка мягких и селективных методов получения бромидов в отсутствие металлов является актуальной задачей, а исследование уникальных химических свойств АДБС представляет большую ценность для фундаментальной органической химии. Поэтому нами проведены дальнейшие исследования в данной области.

Так как реакция с бутилбромидом оказалась малоселективной для получения арилбромидов, нами в качестве альтернативного источника брома был использован бромформ. К раствору ДБСК в бромформе при комнатной температуре добавляли исходный ароматический амин и нитрит натрия. Диазотирование успешно протекало за 2-3 часа, после чего к реакционной массе добавляли 1 экв. триэтиламина. В течение 30-40 минут при кипячении реакционной массы достигалась полная конверсия соли диазония с образованием соответствующих арилбромидов с высокими выходами (схема 24, таблица 17):

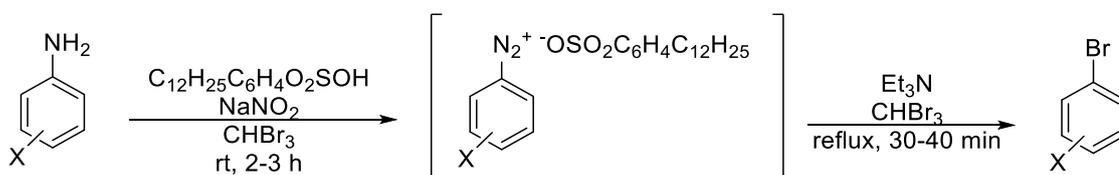


Схема 24 Бром-деаминация ароматических аминов действием  $\text{CHBr}_3$  с использованием нитрита натрия

Таблица 17. Результаты бром-дедиазонирования ароматических аминов в среде  $\text{CHBr}_3$  в присутствии  $\text{Et}_3\text{N}$

№ п/п	АДБС, X	Продукт	Выход, %
1	4-NO <sub>2</sub> <b>32</b> '	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br <b>32л</b>	78
2	4-MeO <b>33</b> '	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br <b>33л</b>	72
3	4-CN <b>34</b> '	4-NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br <b>34л</b>	66
4	4-N=N-Ph <b>35</b> '	4-Br-4'-N=N-Ph-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <b>35л</b>	83

Как видно из данных Таблицы 17, высокую активность в реакции бром-дедиазонирования проявляют АДБС как с электроноакцепторными (**32**', **34**', **35**'), так и с электронодонорными (**33**') заместителями в ароматическом ядре. Реакция протекает с высокой хемоселективностью – в реакционных массах не обнаружено даже следовых количеств продуктов гидро-дедиазонирования.

В связи с малой растворимостью  $\text{NaNO}_2$  в неполярных растворителях, он проявляет слабую диазотирующую активность в данных условиях. Поэтому в качестве альтернативного диазотирующего агента нами был использован *трет*-бутилнитрит, хорошо растворимый в алкилгалогенидах (Схема 25). Результаты экспериментов приведены в таблице 18.

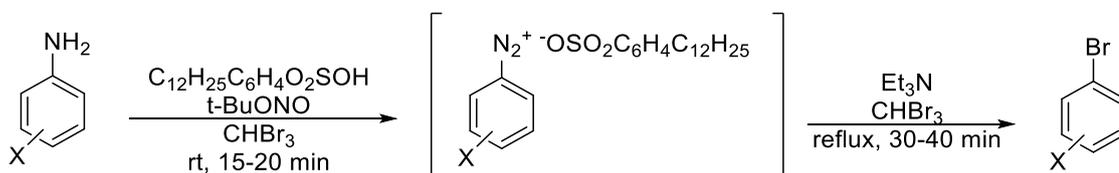


Схема 25 Бром-деаминация ароматических аминов действием  $\text{CHBr}_3$  с использованием *трет*-бутилнитрита

Таблица 18. Результаты экспериментов с использованием различных диазотирующих агентов в реакции бром-деаминации

№ п/п	АДБС, X	$\text{NaNO}_2$		<i>t</i> -BuONO	
		Выход, %	Время, мин	Выход, %	Время, мин
1	4- $\text{NO}_2$ 32'	78 1л	180	80 1л	60
2	4- $\text{MeO}$ 33'	72 3л	210	66 3л	55

Мы обнаружили, что замена нитрита натрия на *трет*-бутилнитрит позволила в 5 раз уменьшить количество диазотирующего агента (до 1.2 экв. по отношению к ароматическому амину), а также существенно сократить время реакции диазотирования. Очевидно, что большая активность *трет*-бутилнитрита в данной реакции является следствием его хорошей растворимости в  $\text{CHBr}_3$ .

Таким образом, мы подтвердили, что в присутствии триэтиламина АДБС вступают в реакции дediaзонирования в неполярных средах, в том числе в реакции бром-деаминации в бромформе. Нами разработан мягкий и универсальный метод получения арилбромидов из ароматических аминов. Эти реакции являются первыми примерами прямого замещения аминогруппы на бром через диазотирование с участием бромформа и могут

быть «зеленой» синтетической альтернативой реакциям бромо-дедиазонирования в присутствии солей меди (реакция Зандмейера).

### 2.2.3 Гидро-дедиазонирование арендиазоний додецилбензолсульфонатов

Как указано выше, АДБС хорошо растворяются в алкилгалогенидах, что само по себе является уникальным свойством для ароматических диазониевых солей. Еще более необычным оказалось то, что в растворах тетрахлорметана и бромформа АДБС быстро разлагаются с выделением азота и образованием арилгалогенидов. Однако крайне высокая токсичность  $CCl_4$ , а также его высокая стоимость направила нас на поиск альтернативных реагентов для хлоро-дедиазонирования.

В литературе имеются данные о возможности протекания реакции термического разложения АСД на примере тетрафторборатов диазония в хлороформе в присутствии оснований с добавками катализаторов межфазного переноса с образованием хлораренов [153, 154]. В то же время имеется одно упоминание о протекании процесса гидро-дедиазонирования в хлороформе, однако структура продуктов однозначно не доказывалась [155].

Мы показали, что реакция диазотирования успешно протекает и в среде  $CHCl_3$  как в присутствии нитрита натрия, так и с использованием *трет*-бутилнитрита. Однако последующее разложение промежуточных АДБС **32`-35`** идет по иному направлению, чем в  $CCl_4$  и  $CHBr_3$  – за 30-40 мин происходит полное гидро-дедиазонирование с образованием соответствующих аренов **16**, **33-35б** в качестве единственных продуктов (Схема 26):

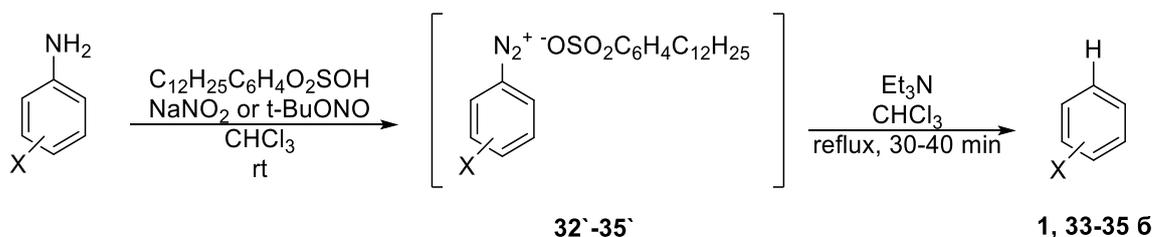


Схема 26 Общая схема гидро-дедиазонирования ароматических аминов в среде хлороформа

Реакция гидро-дедиазонирования в хлороформе протекает с высокой селективностью, поскольку в продуктах не обнаруживается даже следовых количеств соответствующих хлораренов. Как и в случае использования  $\text{CCl}_4$ , разложение АДБС в хлороформе эффективно протекает лишь в присутствии триэтиламина.

Известно, что товарный х.ч. хлороформ содержит некоторые количества  $\text{EtOH}$  в качестве стабилизатора. Восстановление АСД спиртами хорошо известно и успешно применяется в органическом синтезе. Возможно, что именно наличие этанола обуславливает селективное гидро-дедиазонирование АДБС в среде хлороформа в присутствии  $\text{Et}_3\text{N}$ . Для подтверждения данной гипотезы мы провели one-pot диазотирование 4-нитроанилина в свежоочищенном хлороформе (товарный хлороформ перемешивали с 12 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в течение часа, промывали водой и насыщенным раствором  $\text{NaHCO}_3$ , затем сушили над  $\text{CaCl}_2$  и перегоняли над  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; отсутствие примесей этанола контролировалось методом ГХ-МС) [156]. Последующее нагревание реакционной массы и добавление  $\text{Et}_3\text{N}$  приводило к бурному выделению азота, полная конверсия АДБС **32'** достигалась за 30 минут. Согласно данным ГХ-МС, основным продуктом являлся нитробензол **16**, однако в реакционной массе также был обнаружен 4-хлорнитробензол **32м** (процентное соотношение продуктов **16:32м** = 84:16 %). Подобная картина наблюдалась и при проведении реакции с АДБС **33'** – анизол **33б** и 4-хлоранизол **33м** образовывались в соотношении 87:13. В обоих случаях в



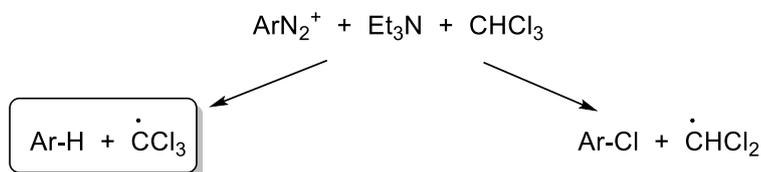
По всей вероятности, различия в направлениях реакций АДБС с  $\text{CHBr}_3$  и  $\text{CHCl}_3$  могут определяться различной стабильностью ключевых интермедиатов  $\cdot\text{CHBr}_2$  и  $\cdot\text{CCl}_3$ .

Стабильность радикалов характеризуется величиной RSE – энергией стабилизации радикала. Известно, что в ряду  $\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\cdot\text{CHCl}_2$ ,  $\cdot\text{CCl}_3$  RSE возрастает, что говорит об увеличении стабильности радикалов с увеличением количества замещенных атомов водорода на атомы хлора [157]. Количественные значения RSE для данных радикалов приведены в таблице 19.

Таблица 19. Величина RSE для хлор-замещенных метильных радикалов

№ п/п	Радикал	RSE при 298.15 К, кДж/моль [157]
1	$\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$	+ 20.3
2	$\cdot\text{CHCl}_2$	+ 32.2
3	$\cdot\text{CCl}_3$	+ 46.8

Из приведенных данных следует, что реакции, протекающие с образованием трихлорметильных радикалов являются более предпочтительными, чем реакции с образованием дихлор- или монохлорметильных радикалов. В нашем случае, это объясняет направление реакции АДБС в хлороформе и образование продуктов гидро-дедиазонирования:



К сожалению, в литературе нами не найдены данные о стабильности бром-замещенных метильных радикалов. Исключение составляет радикал  $\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ , RSE которого известна и равна + 14.2 кДж/моль. Сравнивая это значение с величиной RSE  $\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$  (+ 20.3 кДж/моль, таблица 19), видно, что  $\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$  является более стабильным, чем  $\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ . Исходя из этих данных

можно предположить, что в целом хлор-замещенные метильные радикалы являются более устойчивыми, чем соответствующие бром-замещенные радикалы.

Нами также проведены дополнительные исследования продуктов реакции АДБС **32'** в 1-бром-3-хлорпропане. Оказалось, что наряду с преобладающим в реакционной смеси нитробензолом **16**, как продуктом гидро-дедиазонирования, также фиксируется наличие значительных количеств 4-бромнитробензола **32л** (соотношение **16**:**32л** = 67:33 % по данным ГХ-МС) (Схема 28). В то же время 4-хлорнитробензол не был обнаружен даже в следовых количествах.

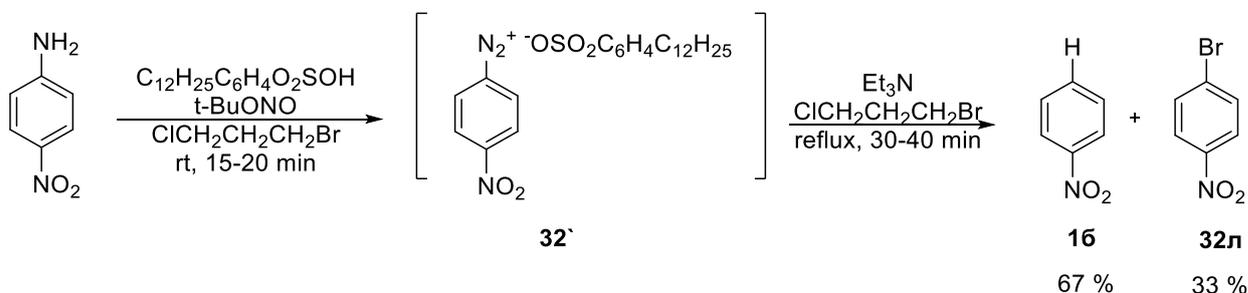


Схема 28. Разложение АДБС **32'** в 1-бром-3-хлорпропане в присутствии триэтиламина

Очевидно, что в случае подобных, более сложных галогеналканов результаты экспериментов не могут быть объяснены с позиции стабильности образующихся радикалов. Однако полученные результаты хорошо согласуются с общими представлениями об энергиях связей C-H, C-Cl и C-Br. Наименьшей энергией обладают связи C-Br, что делает протекание реакции бром-дедиазонирования более предпочтительным. Значительный вклад реакции гидро-дедиазонирования мы связываем со статистическим фактором.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что селективность дедиазонирования АДБС в неочищенном хлороформе обусловлена присутствием этанола. Однако и в очищенном хлороформе реакция протекала преимущественно по пути гидро-дедиазонирования, что подтверждает выдвинутое нами предположение о влиянии стабильности

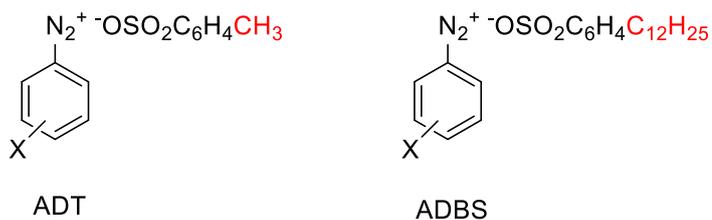
радикалов на состав продуктов реакции АДБС в алкилгалогенидах. В целом реакции восстановления диазониевых солей представляют большой интерес для синтетической органической химии как мягкий метод дезаминирования ароматических аминов. Поэтому разработанный нами метод обладает высокой практической значимостью.

#### **2.2.4 Реакции дедиазонирования арендиазоний додецилбензолсульфонатов в водных средах с образованием связей углерод-гетероатом**

Как было показано в литературном обзоре, в настоящее время перспективным является разработка новых мягких синтетических методов, удовлетворяющих концепции «зеленой химии» и основанных на использовании воды в качестве среды для проведения реакций. С этой точки зрения АСД являются удобными и эффективными реагентами, способными вступать в широкий спектр органических превращений. Нами были предложены новые мягкие синтетические методы проведения реакций азидо-дедиазонирования и С-С сочетания в воде с использованием АДТ, удовлетворяющие требованиям «зеленой химии» (глава 2).

Нами были также синтезированы новые соли диазония – АДБС, и показаны их химические свойства в неполярных растворителях. Однако их исследование было бы неполным без рассмотрения их химических свойств в водных средах. Более того, подобие химической структуры АДТ и АДБС позволит нам провести сравнение данных двух типов солей и определить основные закономерности влияния структуры аниона на свойства и реакционную способность АСД. Так как АДТ нерастворимы в неполярных растворителях и проявляют полную инертность в средах галоидалканов в присутствии органических оснований [150], именно реакции в воде выбраны нами в качестве модели для сравнения химических свойств АДТ и АДБС и

оценки влияния длины алкильного заместителя противоиона на реакционную способность аренидазоний алкилбензолсульфонатов.



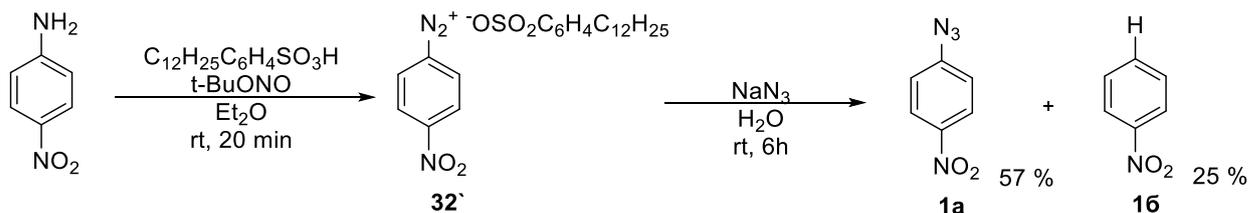
Ранее было показано влияние ПАВ на скорость и направление протекания реакций АСД в водных средах на примере аренидазоний тетрафторборатов. Так, например, добавки додецилсульфата натрия не только увеличивают стабильность водных растворов тетрафторборатов диазония и уменьшают скорость образования фенолов, но также могут изменять механизм протекания реакций [158-161].

Водные растворы синтезированных нами АДБС могут рассматриваться как крайний случай систем АСД/ПАВ в воде. Поэтому логичным было предположить, что проведение превращений, описанных нами для АДТ в главе 2, с использованием АДБС позволят обнаружить новые уникальные свойства данных диазониевых солей.

Как было описано в главе 2, раздел 2.1.1, АДТ проявляют высокую активность при взаимодействии с азидом натрия с образованием арилазидов с выходами, близкими к количественным. Для демонстрации синтетических возможностей АДБС и сравнения их реакционной способности с АДТ нами было впервые исследовано взаимодействие АДБС с NaN<sub>3</sub> в воде.

Оказалось, что 4-нитробензолдиазоний додецилбензолсульфонат **32'**, предварительно синтезированный и выделенный согласно методике [150], так же как и АДТ **1**, вступает в реакцию с азидом натрия в водной среде. Однако мы обнаружили, что реакция с АДБС протекает существенно медленнее – качественная проба на наличие диазониевой соли оставалась положительной в течение 6 часов, а для достижения полной конверсии требовалось большее количество азиды натрия. Кроме того, в реакционной массе был обнаружен не только целевой 4-нитроазидобензол **1a**, но и

нитробензол **16**, которые удалось препаративно выделить с выходом 57 и 25 % соответственно:



Увеличение времени реакции и образование продукта гидро-дедiazонирования – нитробензола **16** – согласуется с описанными в литературе эффектами влияния добавок додецилсульфата натрия на реакционную способность и направление реакции АСД с нуклеофилами (Схема 29). Было показано, что направление реакции разложения АСД, которая в водных средах может протекать по двум механизмам (Схема 29), может изменяться добавками ПАВ [158]. Первый механизм реализуется в кислых растворах, второй – в присутствии оснований - доноров электронов, при этом происходит гомолитический разрыв связи С-Н с образованием арильного радикала и дальнейшей реализацией радикальных превращений. Однако при добавлении додецилсульфата натрия к солянокислым растворам соли диазония в результате разложения образуется значительное количество продукта гидро-дедiazонирования ArH, что свидетельствует об увеличении роли гомолитического механизма в процессе разложения. По всей видимости, в случае АДБС нами наблюдаются аналогичные закономерности.

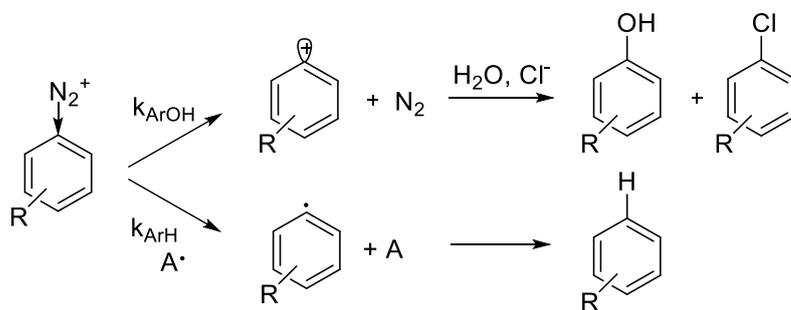
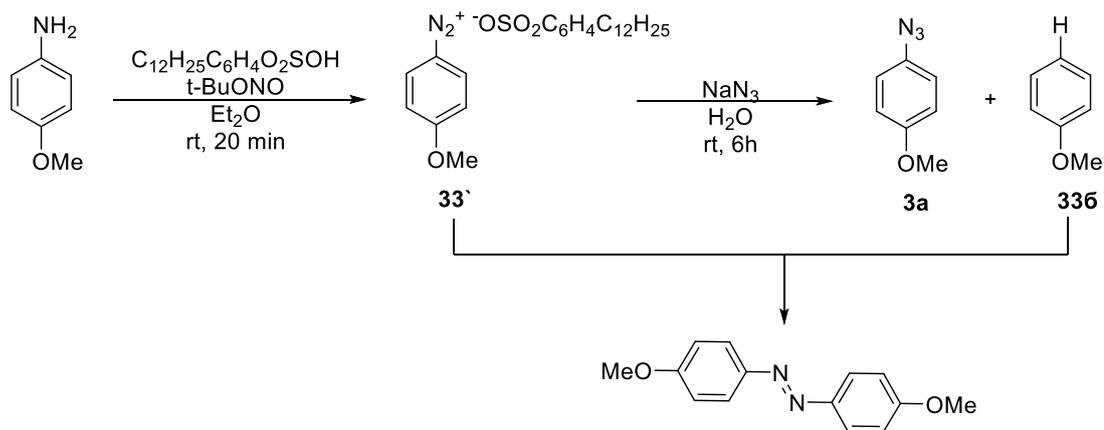


Схема 29. Возможные пути разложения АСД [158]

Для оценки влияния электронных эффектов заместителей в ароматическом ядре, нами были проведены эксперименты с использованием 4-метоксибензолдiazоний додецилбензолсульфоната **33**. В целом

наблюдаемая картина была идентична реакции с АДБС **32'**, реакция протекала медленнее, чем для соответствующего АДТ **3** с образованием смеси продуктов, среди которых аналитическими методами были идентифицированы 4-метоксиазидобензол **3а**, анизол **33б** и 4,4'-азодианизол. Последний, более вероятно, образуется при взаимодействии исходного АДБС **33'** и образующегося в ходе реакции анизола **33б**, активного в реакциях азосочетания:



Попытки проведения диазотирования и азидо-дедиазонирования опорт не увенчались успехом – первая стадия процесса сопровождалась сильным пенообразованием, что существенно затрудняло диазотирование. Даже при проведении реакции с предварительно синтезированными АДБС, процедура выделения продуктов существенно усложнялась по сравнению с методом при использовании АДТ из-за наличия большого количества ПАВ в растворе.

Таким образом, нами было показано, что АДБС проявляют более низкую активность в реакции азидо-дедиазонирования в водной среде действием азиды натрия по сравнению с АДТ. Кроме того, АДБС более склонны к гомолитическому распаду, приводящему к образованию продуктов гидро-дедиазонирования.

## 2.2.5 Реакции дediaзонирования аренидазоний додецилбензолсульфонатов в водных средах с образованием связей углерод-углерод

В предыдущем разделе нами была исследована реакционная способность АДБС и проведено сравнение реакционной способности АДТ и АДБС в реакциях с нуклеофилами с образованием связи С-гетероатом на примере реакции азидо-дediaзонирования действием азиды натрия. В настоящем разделе мы обсудим активность АДБС в Pd-катализируемых реакциях образования новых С-С связей, в частности, реакции Матсуды-Хека и оценим влияние противоиона на скорость и путь протекания данной реакции.

Реакция Матсуды-Хека проводилась по методу, описанному выше (глава 2, раздел 2.1.2) с использованием в качестве субстрата 4-нитробензолдидазоний додецилбензолсульфоната **32'**. В качестве олефина нами был выбран МА, показавший наибольшую активность в данном типе превращений.

Оказалось, что реакция с АДБС также протекает успешно в воде в присутствии 1 % mol Pd(OAc)<sub>2</sub> в условиях микроволнового нагрева (Схема 30).

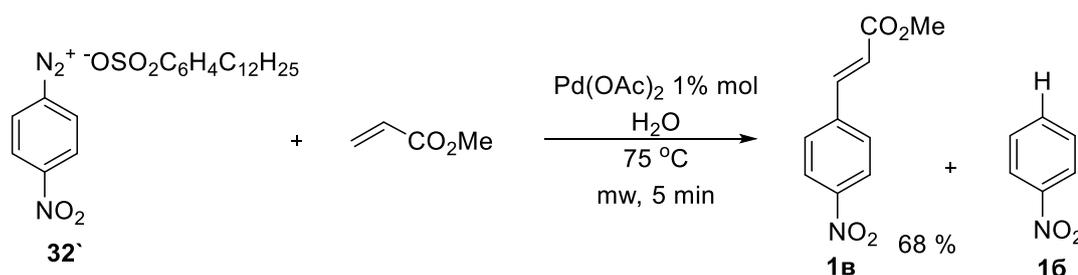


Схема 30. Арилирование МА с использованием АДБС в условиях реакции Матсуды-Хека

Полная конверсия АДБС **32'** достигалась за 5 минут. Анализ реакционной массы показал наличие целевого метилового эфира 4-нитрокоричной кислоты **1b**, а также следовые количества нитробензола **16**. Из-за наличия в реакционной массе ДБСК осаждения целевого продукта **1b**

из реакционной массы не происходило. Экстракция этилацетатом с последующей очисткой флеш-хроматографией позволили выделить продукт **1в** с выходом 68 %.

АДБС **33`** с электронодонорным заместителем закономерно проявил более низкую реакционную способность, чем АДБС **32`** с электроноакцепторной группой в ароматическом ядре. Полная конверсия субстрата достигалась в присутствии 2 % mol Pd(OAc)<sub>2</sub> при нагревании реакционной массы в микроволновом реакторе в течение 25 минут. Наряду с целевым метиловым эфиром 4-метоксикоричной кислоты **3в** (выход 52 %) из реакционной массы нами был выделен анизол **33б** с выходом 22 %.

Снижение выходов продуктов **1в** и **3в** в данных реакциях по сравнению с реакциями АДТ (97 % и 96 % соответственно, глава 2, раздел 2.1.2) мы связываем не только с усложнением процедуры выделения и очистки продукта. Очевидно, что наблюдается и влияние ПАВ на механизм протекания реакции, о чем свидетельствует присутствие в реакционных массах продуктов гидро-дедиазонирования, которые в случае АДТ не фиксировались.

В результате мы показали, что АДБС являются менее активными субстратами в реакции Матсуды-Хека, чем соответствующие АДТ. В целом, как было показано на примере реакции образования связи С-N (азидо-дедиазонирование) и С-С (реакция Матсуды-Хека), при переходе от АДТ к АДБС реакционная способность арендиазоний алкилбензолсульфонатов в воде снижается.

Увеличение времени реакции, а также усложнение процедуры выделения и очистки целевых продуктов из-за присутствия в реакционной массе додецилбензолсульфокислоты снижают синтетическую ценность АДБС для реакций в воде. Однако обнаруженные нами уникальные превращения АДБС в неполярных средах позволяют с уверенностью говорить об их перспективности и высокой ценности для органического синтеза.

### Глава 3. Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$  записывали на спектрометрах Bruker AM 250, Bruker AC 300 и Bruker AM 400 (частоты регистрации спектров ЯМР указаны в тексте) внутренний стандарт – ТМС, растворитель указан в тексте, химические сдвиги приведены в м.д. Температура плавления определялась на приборе для определения температуры плавления MP50 (Mettler Toledo). Хромато-масс-спектры регистрировали на газовых хроматографах Agilent 7890A с масс-селективным детектором Agilent 5975C (70 эВ) и Finnigan MAT 90 (70 эВ), газ-носитель – гелий. HRMS-спектры регистрировали на приборе Thermo Scientific DFS High Resolution GC-MS (70 эВ). ИК спектры сняты на ИК-Фурье спектрометрах Perkin Elmer Spectrum BXII (KBr) и Bruker ALPHA-IR (на приставке НПВО на кристалле алмаза). Элементный анализ проводили с использованием Vario MACRO CHNS анализатора. Микроволновый реактор SEM Discover 908010 MATTHEWS, NC (USA), параметры метода – частота облучения 2455 МГц, мощность 60 Вт, температура 75 °С.

ВЭЖХ анализ проводили на приборе Agilent Technologies 1200 Compact LC на колонке Eclipse plus C18 5мкм 4.5x150 мм в градиентном режиме  $\text{H}_2\text{O} + 0,1\% \text{CF}_3\text{COOH}$ :ацетонитрил + 0,1 %  $\text{CF}_3\text{COOH}$  со скоростью подачи элюента 1мл/мин при длине волны 320 нм. От 0 до 10 мин  $\text{H}_2\text{O}$ -ацетонитрил от 0 до 100 %, с 10 до 12 мин 100 % ацетонитрил. Объем вводимой пробы 20 мкл.

Термический анализ проводился с использованием совмещенного ТГА/ДСК/ДТА анализатора SDT Q600 в открытом бюксе в атмосфере аргона, скорость нагрева 10 °С/мин.

Контроль за ходом реакции и чистотой полученных продуктов вели методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 и Merck, silica gel 60, F254. Детектирование пятен проводили УФ-светом при длине волны 254 нм, а также качественными реакциями на раствор 2-нафтола и реактив Эрлиха.

## Характеристика использованных веществ

Ледяную уксусную кислоту, диэтиловый эфир, этилацетат, гексан, бензол, этанол, ацетонитрил, тетрахлорметан, хлороформ, бромистый бутил использовали марки «хч», без предварительной очистки. Бромформ очищали от избытка Br<sub>2</sub> хроматографией на сухой колонке. Ароматические амины использовали марки «хч», при необходимости перекристаллизовывали из подходящего растворителя [156]. p-TsOH·H<sub>2</sub>O чистота 98 % «Aldrich», 4-додецилбензолсульфо кислота марки «techn., mixture of isomers» активность не менее 90 % «Fluka», сульфониламид, NaNO<sub>2</sub> и NaN<sub>3</sub> марки «чда», *трет*-бутилнитрит чистота 96 % «Aldrich», триэтиламин чистота 99,5 % «Fluka», 2-нафтол марки «ч». МА, ММА, 3-хлорпропилакрилат использовали марки «хч» без предварительной очистки. Стирол очищали по методу [156]. Использованы сульфолен чистота 98 % «Aldrich»; Pd(OAc)<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>, Pd/C, Pd(TFA)<sub>2</sub> «Aldrich»; аренборные кислоты и арентрифторбораты калия «Aldrich», «Fluka», Alfa Aesar, ABCR и VWR. ВБФК и ВБП чистота 95 % «Aldrich».

**Методика получения 1-азидо-4-нитробензол 1a из АДТ 1 действием бензолсульфамида** К раствору АДТ (1 ммоль) в 10 мл воды при комнатной температуре добавляли раствор бензолсульфамида (3 ммоль, 0.471 г) в 2 Н КОН (10 мл) при постоянном перемешивании. Наблюдалось выделение азота, полная конверсия АДТ 1 достигалась за 5 минут. Выпавший по окончании реакции осадок отфильтровывали, промывали водой (20 мл), сушили на воздухе. Технический продукт очищали методом колоночной хроматографии (элюент гексан-этилацетат 25:1). Получен 1-азидо-4-нитробензол 1a с выходом 38 %.

**Типовая методика получения ароматических азидов из АДТ** К раствору АДТ (1 ммоль) в 10 мл воды при комнатной температуре добавляли NaN<sub>3</sub> (1 ммоль, 0.065 г) при постоянном перемешивании. Наблюдалось бурное выделение азота, время реакции не превышало нескольких секунд. При

получении азида **11a** выпавший по окончании реакции осадок отфильтровывали, промывали водой (20 мл), сушили на воздухе. При получении азидов **1a-10a**, **12a** из реакционной массы отбирали пробу (1 мл), экстрагировали этилацетатом (3 мл), анализировали методом ГХ-МС.

**4-азидобензамин 11a.** Выход 69 %, Тпл 60 °С (лит. 60-62 °С [162]). <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО d<sub>6</sub>) δ: 6.77 (д, *J* = 6.0 Гц, 2 Н), 6.59 (д, *J* = 6.0 Гц, 2 Н), 5.14 (с, 2 Н). <sup>13</sup>С ЯМР (300 МГц, ДМСО d<sub>6</sub>) δ: 146.5, 126.0, 119.7, 115.0. ИК (KBr):  $\nu = 2112 \text{ см}^{-1}$ . МС (ЭУ): *m/z* = 134 ([M]<sup>+</sup>).

**Типовая методика получения ароматических азидов из аминов** К раствору *p*-TsOH (9 ммоль, 1.71 г) в воде (10 мл) добавляли ArNH<sub>2</sub> (1 ммоль); после перемешивания 1 минуту порциями в течение 5 минут добавляли NaNO<sub>2</sub> (9 ммоль, 0.621 г). Полученный раствор перемешивали до полной конверсии субстрата (контроль методом ТСХ, элюент бензол-этанол 9:1). К раствору добавляли NaN<sub>3</sub> (1.6 ммоль, 0.104 г). Наблюдалось бурное выделение N<sub>2</sub>. Кристаллические арилазиды отфильтровывали, промывали водой (20 мл), сушили на воздухе. Маслообразные азиды экстрагировали этилацетатом, сушили безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в течение 4 часов, осушитель отфильтровывали, растворитель упаривали на ротаторном испарителе при пониженном давлении.

**1-азидо-4-нитробензол 1a.** Выход 100 %, Тпл 72 °С (лит. 71-72 °С [162]). <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО d<sub>6</sub>) δ: 8.25 (д, *J* = 9.0 Гц, 2 Н), 7.35 (д, *J* = 9.0 Гц, 2 Н). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО d<sub>6</sub>) δ: 146.7, 144.0, 125.5, 120.1. ИК (KBr):  $\nu = 2125 \text{ см}^{-1}$ . МС (ЭУ): *m/z* = 164 ([M]<sup>+</sup>).

**1-азидо-2-нитробензол 2a.** Выход 94 %, Тпл 52 °С (лит. 51-52 °С [163]). <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО d<sub>6</sub>) δ: 8.01 (д, *J* = 9.6 Гц, 1 Н), 7.74 (м, 1 Н), 7.59 (м, 1 Н), 7.36 (д, *J* = 9.6 Гц, 1 Н). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО d<sub>6</sub>) δ: 140.5, 134.4, 133.6, 125.4, 121.7. ИК (KBr):  $\nu = 2123 \text{ см}^{-1}$ . МС (ЭУ): *m/z* = 164 ([M]<sup>+</sup>).

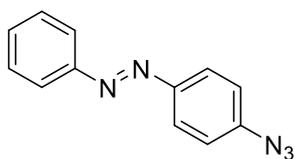
**1-азидо-3-нитробензол 13a.** Выход 93 %, Тпл 53 °С (лит. 54 °С [164]). <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО d<sub>6</sub>) δ: 7.99 (д, *J* = 6.9 Гц, 1 Н), 7.82 (с, 1 Н), 7.68 (м, 1 Н), 7.59 (д, *J* = 6.9 Гц, 1 Н). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО d<sub>6</sub>) δ: 148.5, 141.2,

131.2, 125.7, 119.6, 113.7. ИК (KBr):  $\nu = 2124, 2105 \text{ cm}^{-1}$ . МС (ЭУ):  $m/z = 164$  ( $[M]^+$ ).

**1-азидо-4-метоксибензол 3а.** Выход 95 %, масло.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 7.05 (д,  $J = 9.0$  Гц, 2 H), 6.98 (д,  $J = 9.0$  Гц, 2 H), 3.39 (с, 3 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 156.8, 131.4, 120.9, 115.3, 55.4. ИК (KBr):  $\nu = 2106 \text{ cm}^{-1}$ . МС (ЭУ):  $m/z = 149$  ( $[M]^+$ ).

**4-азидобензойная кислота 4а.** Выход 98 %, Тпл 178 °С (лит. 180 °С [164]).  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 7.95 (д,  $J = 8.4$  Гц, 2 H), 7.20 (д,  $J = 8.4$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 166.8, 144.0, 131.4, 127.6, 119.3. ИК (KBr):  $\nu = 2108 \text{ cm}^{-1}$ .

**4-азидобензонитрил 5а.** Выход 97%, Тпл 66°С (лит. 66 °С [162]).  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 7.85 (д,  $J = 8.4$  Гц, 2 H), 7.29 (д,  $J = 8.4$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 144.5, 134.1, 120.2, 118.5, 107.1. ИК (KBr):  $\nu = 2111 \text{ cm}^{-1}$ . МС (ЭУ):  $m/z = 144$  ( $[M]^+$ ).



**(E)-1-(4-азидофенил)-2-фенилдиазен 6а.** Выход 98 %, Тпл 90 °С (лит. 89-90 °С [165]).  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 7.96 (д,  $J = 8.7$  Гц, 2 H), 7.89-7.87 (м, 2 H), 7.62-7.58 (м, 1 H), 7.50 (д,  $J = 7.8$  Гц, 2 H), 7.13 (д,  $J = 7.8$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 151.6, 148.8, 145.3, 142.3, 137.7, 129.7, 128.0, 125.4. ИК (KBr):  $\nu = 2118 \text{ cm}^{-1}$ .

**1-азидо-4-метилбензол 14а.** Выход 72 %, масло.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 7.22 (д,  $J = 8.4$  Гц, 2 H), 7.00 (д,  $J = 8.4$  Гц, 2 H), 2.28 (с, 3 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 136.4, 134.4, 130.4, 118.9, 20.4. ИК (KBr):  $\nu = 2139, 2106 \text{ cm}^{-1}$ . МС (ЭУ):  $m/z = 133$  ( $[M]^+$ ).

**1-азидо-4-бромбензол 15а.** Выход 97 %, масло.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 7.58 (д,  $J = 8.7$  Гц, 2 H), 7.09 (д,  $J = 8.7$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 138.9, 132.7, 121.3, 117.0. ИК (KBr):  $\nu = 2113 \text{ cm}^{-1}$ . МС (ЭУ):  $m/z = 197$  ( $[M]^+$ ).

**3-азидобензойная кислота 7а.** Выход 92 %, Тпл 164 °С (лит. 163-165 °С [166]).  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 7.72 (д,  $J = 7.5$  Гц, 1 H), 7.58 (с, 1 H),

7.39 (м, 1 Н), 7.14 (д,  $J = 7.5$  Гц, 1 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 166.6, 139.6, 1312.4, 129.3, 125.6, 122.6, 119.3. ИК (KBr):  $\nu = 2134 \text{ см}^{-1}$ .

**азидобензол 8а.** Выход 67 %, масло.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 7.39 (м, 2 Н), 7.17 (м, 1 Н), 7.07 (д,  $J = 7.8$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 139.3, 130.0, 125.6, 119.0. ИК (KBr):  $\nu = 2122, 2090 \text{ см}^{-1}$ . МС (ЭУ):  $m/z = 119$  ( $[\text{M}]^+$ ).

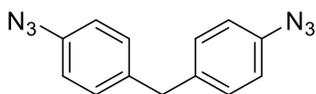
**1-азидо-4-гексилбензол 16а.** Выход 61 %, масло.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 7.23 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н), 7.02 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н), 2.57 (м, 2 Н), 1.55 (м, 2 Н), 1.25 (м, 6 Н), 0.87 (м, 3 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 139.3, 136.5, 129.7, 118.8, 34.4, 31.0, 30.8, 28.1, 22.0, 13.8. ИК (KBr):  $\nu = 2110 \text{ см}^{-1}$ . МС (ЭУ):  $m/z = 203$  ( $[\text{M}]^+$ ).

**1-азидо-4-децилбензол 17а.** Выход 89 %, масло.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 7.23 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н), 7.02 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н), 2.56 (м, 2 Н), 1.52 (м, 3 Н), 1.22 (м, 7 Н), 1.03 (м, 5 Н), 0.84 (м, 4 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 139.3, 136.5, 129.8, 118.8, 34.4, 31.2, 30.9, 28.9, 28.6, 28.4, 22.0, 13.9. ИК (KBr):  $\nu = 2109 \text{ см}^{-1}$ .

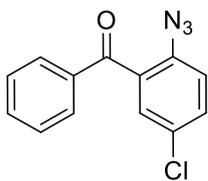
**2-азидобензойная кислота 9а.** Выход 92 %, Тпл 146 °С (лит. 148 °С [167]).  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 7.78 (д,  $J = 7.5$  Гц, 1 Н), 7.62 (м, 1 Н), 7.37 (д,  $J = 7.5$  Гц, 1 Н), 7.29 (м, 1 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 166.4, 138.6, 133.1, 131.1, 125.0, 123.9, 120.8. ИК (KBr):  $\nu = 2127, 2107 \text{ см}^{-1}$ .

**1-азидо-4-иодбензол 18а.** Выход 80 %, Тпл 31 °С (лит. 31-32 °С [168]).  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 7.74 (с, 2 Н), 6.95 (с, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 139.4, 138.5, 121.5, 89.1. ИК (KBr):  $\nu = 2126, 2084 \text{ см}^{-1}$ . МС (ЭУ):  $m/z = 245$  ( $[\text{M}]^+$ ).

**4-азидобифенил 11а.** Выход 63 %, Тпл 72 °С (лит. 70-72 °С [167]).  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 7.69 (д,  $J = 8.4$  Гц, 2 Н), 7.63 (д,  $J = 7.2$  Гц, 2 Н), 7.47-7.42 (м, 2 Н), 7.37-7.32 (м, 1 Н), 7.19 (д,  $J = 8.4$ , 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 139.1, 138.6, 137.0, 129.0, 128.2, 127.5, 126.4, 119.6. ИК (KBr):  $\nu = 2137, 2099 \text{ см}^{-1}$ . МС (ЭУ):  $m/z = 195$  ( $[\text{M}]^+$ ).



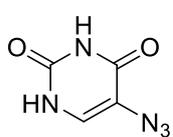
**бис(4-Азидофенил)метан 12а.** Выход 96 %, Тпл 110-113 °С.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 7.25 (д,  $J = 6.0$  Гц, 4 Н), 7.03 (д,  $J = 6.0$  Гц, 4 Н), 3.90 (с, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 138.1, 137.1, 130.2, 119.1, 40.1. ИК (KBr):  $\nu = 2127, 2087 \text{ см}^{-1}$ .



**(2-азидо-5-хлорфенил)фенилметанон 19а.** Выход 98 %, Тпл 82 °С (лит. 83-84 °С [169]).  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 7.74-7.67 (м, 4 Н), 7.57-7.48 (м, 4 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 193.2, 136.1, 135.9, 134.1, 132.3, 131.4, 129.6, 128.9, 128.4, 121.6. ИК (KBr):  $\nu = 2136, 2108 \text{ см}^{-1}$ . МС (ЭУ):  $m/z = 257$  ([M]<sup>+</sup>).

**2-азидо-1,3,5-трибромбензол 20а.** Выход 93 %, Тпл 74 °С (лит. 72 °С [170]).  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 7.97 (с, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 135.5, 134.9, 119.2, 107.9. ИК (KBr):  $\nu = 2145, 2107 \text{ см}^{-1}$ . МС (ЭУ):  $m/z = 355$  ([M]<sup>+</sup>).

**2-азидоантрацен 21а.** Выход 97 %, Тпл 160-172 °С (лит. 174 °С [171]).  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 8.58 (с, 1 Н), 8.52 (с, 1 Н), 8.17 (д,  $J = 8.7$  Гц, 3 Н), 7.79 (с, 1 Н), 7.52 (д,  $J = 6.9$  Гц, 1 Н), 7.28 (д,  $J = 9.0$  Гц, 1 Н), 7.13 (д,  $J = 7.2$  Гц, 1 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 145.6, 137.6, 136.4, 131.8, 131.3, 130.6, 129.0, 128.0, 126.4, 126.1, 125.5, 124.9, 119.3, 115.0. ИК (KBr):  $\nu = 2108 \text{ см}^{-1}$ .



**5-азидоурацил 22а.** Выход 83 %, Тпл 160-162 °С.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 7.28 (с).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 160.9, 150.2, 130.2, 112.2. ИК (KBr):  $\nu = 2158, 2116 \text{ см}^{-1}$ . ЭА ( $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_5\text{O}_2$ ): выч. С, 31.38; Н, 1.98; N, 45.74; эксп. С, 31.42; Н, 1.97; N, 45.79.

**Типовая методика арилирования олефинов с использованием АДТ** К раствору АДТ (1 ммоль) в воде (10 мл) при перемешивании добавляли олефин (1.2 ммоль) и  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (1 % mol, 0.01 ммоль, 2.4 мг). Синтез проводили в микроволновом реакторе SEM Discover в открытом сосуде, параметры метода: температура 75 °С, интенсивное перемешивание, время реакции указано в таблице 5. Контроль за ходом реакции осуществлялся

через каждые 2 минуты по качественной реакции на 2-нафтол. По достижении полной конверсии реакцию массу охлаждали до комнатной температуры. В случае метиловых эфиров коричневых кислот **1в-3в, 5в, 8в, 13в, 15в, 23в** и 3-хлорпропилциннаматов **1г, 3г, 5г, 13г** осадок отфильтровывали, трижды промывали 15 мл воды, сушили на воздухе. Остальные продукты экстрагировали из реакционной массы этилацетатом (3×15 мл). Органические фракции объединяли, промывали насыщенным раствором NaCl (3×15 мл), сушили безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в течение 4 часов, осушитель отфильтровывали. Растворитель упаривали в вакууме, технический продукт очищали методом флеш-хроматографии на SiO<sub>2</sub> (элюент гексан-этилацетат 20:1).

**(Е)-метил 3-(4-нитрофенил) акрилат 1в.** Выход 94 %, Тпл 138 °С (лит. 138 °С [172]). <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО d<sub>6</sub>) δ: 8.24 (д, *J* = 8.4 Гц, 2 Н), 7.74-7.65 (м, 3 Н), 6.56 (д, *J* = 16.2 Гц, 1 Н), 3.83 (с, 3 Н). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, CDCl<sub>3</sub>), м.д.166.5, 148.4, 141.9, 140.4, 128.7, 124.2, 122.0, 52.0. МС (ЭУ): *m/z* = 207 ([M]<sup>+</sup>).

**(Е)-метил 3-(3-нитрофенил) акрилат 13в.** Выход 89 %, Тпл 124 °С (лит. 122 °С [173]). <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО d<sub>6</sub>) δ: 8.34 (с, 1 Н), 8.20 (д, *J* = 8.1 Гц, 1 Н), 7.80 (д, *J* = 8.1 Гц, 1 Н), 7.69 (д, *J* = 15.9 Гц, 1 Н), 7.57 (м, 1 Н), 6.53 (д, *J* = 15.9 Гц, 1 Н), 3.80 (с, 3 Н). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ: 166.2, 148.3, 141.6, 135.7, 133.4, 129.8, 124.3, 122.1, 120.6, 51.8. МС (ЭУ): *m/z* = 207 ([M]<sup>+</sup>).

**(Е)-метил 3-(2-нитрофенил) акрилат 2в.** Выход 92 %, Тпл 72 °С (лит. 72 °С [174]). <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО d<sub>6</sub>) δ: 8.09 (д, *J* = 15.6 Гц, 1 Н), 8.02 (д, *J* = 8.4 Гц, 1 Н), 7.67-7.60 (м, 2 Н), 7.56-7.50 (м, 1 Н), 6.35 (д, *J* = 15.6 Гц, 1 Н), 3.80 (с, 3 Н). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ: 166.1, 148.1, 140.0, 133.5, 130.3, 129.0, 124.8, 122.7, 51.9. МС (ЭУ): *m/z* = 207 ([M]<sup>+</sup>).

**(Е)-метил 3-фенил акрилат 8в.** Выход 86 %, Тпл 39 °С (лит. 37-39 °С [173]). <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО d<sub>6</sub>) δ: 7.70 (д, *J* = 16.2 Гц, 1 Н), 7.53-7.50 (м, 2 Н), 7.39-7.36 (м, 3 Н), 6.44 (д, *J* = 16.2 Гц, 1 Н), 3.80 (с, 3 Н). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц,

$\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 167.4, 144.8, 134.3, 130.3, 128.8, 128.0, 117.7, 51.7. МС (ЭУ):  $m/z=162$  ( $[\text{M}]^+$ ).

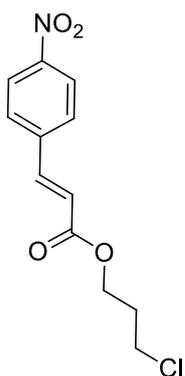
**(Е)-метил 3-(4-метоксифенил) акрилат 3в.** Выход 94 %, Тпл 90 °С (лит. 89 °С [175]).  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 7.64 (д,  $J = 15.9$  Гц, 1 Н), 7.46 (д,  $J = 8.4$  Гц, 2 Н), 6.88 (д,  $J = 8.4$  Гц, 2 Н), 6.30 (д,  $J = 15.9$  Гц, 1 Н), 3.81 (с, 3 Н), 3.77 (с, 3 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 167.7, 161.3, 144.5, 129.7, 127.0, 115.2, 114.3, 55.3, 51.6. МС (ЭУ):  $m/z=192$  ( $[\text{M}]^+$ ).

**(Е)-метил 4-(3-метокси-3-оксипроп-1-ен-1-ил)бензоат 23в.** Выход 92 %, Тпл 125 °С.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.03 (д,  $J = 8.4$  Гц, 2 Н), 7.70 (д,  $J = 16.2$  Гц, 1 Н), 7.57 (д,  $J = 8.4$  Гц, 2 Н), 6.51 (д,  $J = 16.2$  Гц, 1 Н), 3.92 (с, 3 Н), 3.81 (с, 3 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 167.0, 166.5, 143.5, 138.6, 131.4, 130.1, 128.0, 120.2, 52.4, 52.0. МС (ЭУ):  $m/z=220$  ( $[\text{M}]^+$ ).

**(Е)-метил 3-(4-цианофенил) акрилат 5в.** Выход 96 %, Тпл 138 °С (лит. 138 °С [174]).  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 7.67 (м, 3 Н), 7.61 (м, 2 Н), 6.51 (д,  $J = 15.9$  Гц, 1 Н), 3.81 (с, 3 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 166.6, 142.4, 138.6, 132.7, 128.4, 121.4, 118.4, 113.4, 52.1. МС (ЭУ):  $m/z=187$  ( $[\text{M}]^+$ ).

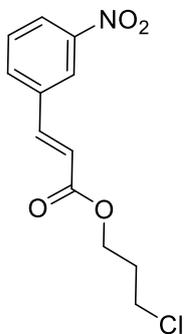
**(Е)-метил 3-(4-бромфенил) акрилат 15в.** Выход 86 %, Тпл 89 °С (лит. 89-90 °С [172]).  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 7.61 (д,  $J = 16.2$  Гц, 1 Н), 7.50 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н), 7.36 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н), 6.41 (д,  $J = 16.2$  Гц, 1 Н), 3.80 (с, 3 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 167.1, 143.4, 133.1, 132.1, 129.4, 124.5, 118.4, 51.8. МС (ЭУ):  $m/z=240$  ( $[\text{M}]^+$ ).

**(Е)-метил 3-(2-метоксифенил) акрилат 24в.** Выход 86 %, масло.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 7.99 (д,  $J = 16.2$  Гц, 1 Н), 7.47 (д,  $J = 8.1$  Гц, 1 Н), 7.31 (м, 1 Н), 6.95-6.86 (м, 2 Н), 6.97 (м, 1 Н), 6.51 (д,  $J = 16.2$  Гц, 1 Н), 3.83 (с, 3 Н), 3.77 (м, 3 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 167.6, 158.0, 140.0, 131.3, 128.6, 123.0, 120.4, 117.9, 110.9, 55.2, 51.3. МС (ЭУ):  $m/z=192$  ( $[\text{M}]^+$ ).



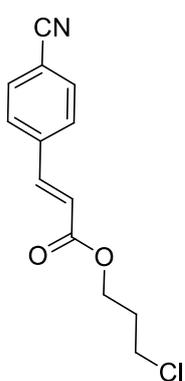
**(Е)-3-хлорпропил 3-(4-нитрофенил) акрилат 1г.** Выход 90 %, Тпл 86 °С.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 8.23 (д,  $J = 8.7$  Гц, 2

H), 8.00 (д,  $J = 8.7$  Гц, 2 H), 7.77 (д,  $J = 16.2$  Гц, 1 H), 6.84 (д,  $J = 16.2$  Гц, 1 H), 4.28 (т, 2 H), 3.76 (т, 2 H), 2.11 (м, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 165.6, 148.0, 142.4, 140.4, 129.5, 123.9, 122.2, 61.4, 41.9, 31.1. МС (ЭУ):  $m/z = 269$  ( $[\text{M}]^+$ ). HRMS ( $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NO}_4\text{Cl}$ ): выч. 269.0449, эксп. 269.0452.



**(E)-3-хлорпропил 3-(3-нитрофенил) акрилат 13г.** Выход 72 %, Тпл 75 °С.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 8.54 (с, 1 H), 8.24-8.17 (м, 2 H), 7.80 (д,  $J = 16.2$  Гц, 1 H), 7.69 (м, 1 H), 6.84 (д,  $J = 16.2$  Гц, 1 H), 4.27 (т, 2 H), 3.77 (т, 2 H), 2.11 (м, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 165.7, 148.2, 142.2, 135.9, 134.1, 130.4, 124.6, 123.0, 120.9, 61.3, 41.9, 31.2. HRMS ( $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NO}_4\text{Cl}$ ): выч.

269.0449, эксп. 269.0456.



**(E)-3-хлорпропил 3-(4-цианофенил)акрилат 5г.** Выход 69 %, Тпл 58 °С.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 7.93-7.85 (м, 4 H), 7.74 (д,  $J = 16.2$  Гц, 1 H), 6.80 (д,  $J = 16.2$  Гц, 1 H), 4.27 (т, 2 H), 3.75 (т, 2 H), 2.11 (м, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 165.6, 142.6, 138.5, 132.7, 129.0, 121.4, 118.5, 112.3, 61.3, 41.8, 31.1. HRMS ( $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{NO}_2\text{Cl}$ ): выч. 249.0551, эксп. 249.0548.

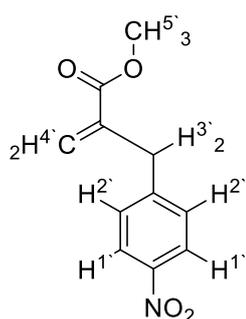
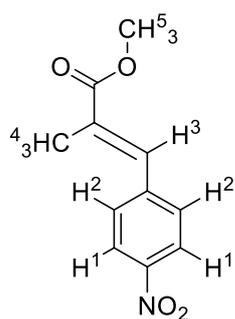
**(E)-4-нитростильбен 1д.** Выход 98 %, Тпл 154 °С (лит. 155 °С [176]).  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 7.13 (д,  $J = 13.5$  Гц, 1 H), 7.24 (с, 1 H), 7.30-7.43 (м, 3 H), 7.54-7.57 (м, 2 H), 7.61-7.64 (м, 2 H), 8.20-8.23 (м, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО  $d_6$ ) м.д. 124.08, 126.20, 126.80, 126.97, 128.80, 128.84, 133.25, 136.11, 143.79, 146.69.

**(E)-3-нитростильбен 13д.** Выход 95 %, Тпл 93 °С (лит. 94-95 °С [177]).  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 7.05 (д,  $J = 16.5$  Гц, 1 H), 7.17 (д,  $J = 16.5$  Гц, 1 H), 7.26-7.39 (м, 3 H), 7.42-7.51 (м, 3 H), 7.72(д,  $J = 8.4$  Гц, 1 H), 8.02-8.05 (м, 1 H), 8.28-8.29 (м, 1 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО  $d_6$ ) м.д. 120.71, 121.83, 125.89, 126.71, 128.39, 128.71, 129.39, 131.56, 132.09, 136.11, 138.97, 148.54.

**(E)-4-метоксистильбен 3д.** Выход 89 %, Тпл 140 °С (лит. 139 °С [176]).  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 3.83 (с, 3 H), 6.90 (д,  $J = 8.5$  Гц, 2 H), 6.97 (д,  $J = 16.2$  Гц), 1H, 7.06 (д,  $J = 16.2$  Гц, 1H), 7.23-7.36 (м, 3 H), 7.45 (д,  $J = 8.7$  Гц,

2H), 7.48 (д,  $J = 7.5$  Гц, 2H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО  $d_6$ ) м.д. 55.8, 114.6, 126.7, 127.0, 127.6, 128.1, 128.6, 129.1, 130.6, 138.1, 159.7.

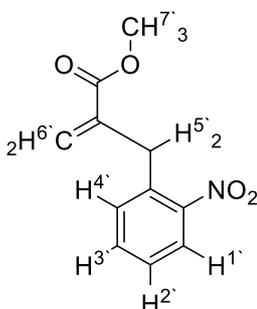
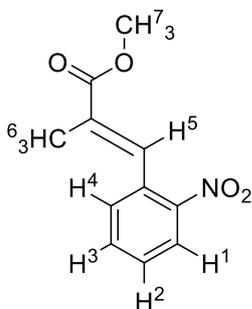
**(E)-4-цианостильбен 5д.** Выход 96 %, Тпл 118 °С (лит. 117 °С [176]).  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 7.13 (д,  $J = 13.5$  Гц, 1 H), 7.24 (с, 1 H), 7.30-7.43 (м, 3 H), 7.54-7.57 (м, 2 H), 7.61-7.64 (м, 2 H), 8.20-8.23 (м, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО  $d_6$ ) м.д. 124.08, 126.20, 126.80, 126.97, 128.80, 128.84, 133.25, 136.11, 143.79, 146.69.



метил **(E)-2-метил-3-(4-нитрофенил) акрилат 1e** и метил **2-(4-нитробензил) акрилат 1e'** (смесь продуктов).

Суммарный выход 83 %, соотношение **1e**: **1e'** = 1:1.5.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 8.25 (д,  $J = 8.4$  Гц, 2 H,  $\text{H}^1$ ), 8.15 (д',  $J = 8.4$

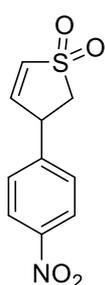
Гц,  $2 \times 1.5$  H,  $\text{H}^1$ ), 7.72 (д,  $J = 8.4$  Гц, 2 H,  $\text{H}^2$ ), 7.68 (д,  $J = 13.2$  Гц, 1 H,  $\text{H}^3$ ), 7.47 (д',  $J = 8.4$  Гц,  $2 \times 1.5$  H,  $\text{H}^2$ ), 6.22 (с,  $\text{H}^4$ ,  $1 \times 1.5$  H), 5.77 (с,  $\text{H}^4$ ,  $1 \times 1.5$  H), 3.76 (с, 3 H,  $\text{H}^5$ ), 3.73 (с, 2 H,  $\text{H}^{5'}$ ), 3.64 (с, 3 H,  $\text{H}^{3'}$ ), 2.05 (с, 3 H,  $\text{H}^4$ ).



метил **(E)-2-метил-3-(2-нитрофенил) акрилат 2e** и метил **2-(2-нитробензил) акрилат 2e'** (смесь продуктов).

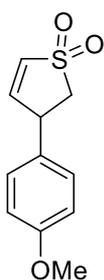
Суммарный выход 71 %, соотношение **2e**: **2e'** = 1:1.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 8.14 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H,  $\text{H}^1$ ), 7.94 (д,  $J = 8.1$

Гц, 2 H,  $\text{H}^{1'}$ ), 7.77-7.79 (м, 2 H,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^{3'}$ ), 7.43-7.68 (м, 5 H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^{2'}$ ,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^{4'}$ ,  $\text{H}^5$ ), 6.15 (с,  $\text{H}^6$ , 1 H), 5.41 (с,  $\text{H}^6$ , 1 H), 3.88 (с, 2 H,  $\text{H}^{5'}$ ), 3.79 (с, 3 H,  $\text{H}^7$ ), 3.65 (с, 3 H,  $\text{H}^{7'}$ ), 1.83 (с, 3 H,  $\text{H}^6$ ).

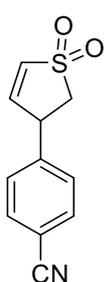


**3-(4-нитрофенил)-2,3-дигидротиофен 1,1-диоксид 1ж.** Выход 55 %, Тпл 145 °С (лит. 145 - 146 °С [178]).  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 8.23 (д,  $J = 8.7$  Гц, 2 H), 7.55 (д,  $J = 8.7$  Гц, 2 H), 7.29-7.32 (м, 1 H), 7.01-7.05 (м, 1 H), 4.71-4.72 (м, 1 H), 3.79-3.89 (м, 1 H), 3.20-3.26 (м, 1

H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО  $d_6$ ) м.д. 147.4, 146.8, 141.8, 132.4, 128.9, 126.8, 124.0, 54.5, 43.6.



**3-(4-метоксифенил)-2,3-дигидротиофен 1,1-диоксид 3ж.** Выход 50 %, Тпл 118 °С (лит. 118 - 119 °С [178]).  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 7,18 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H), 6,93 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H), 4,44 (м, 1 H), 3,73 (с, 3 H), 3.35 (м, 1 H), 3.02-3.09 (м, 1 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО  $d_6$ ) м.д. 158.6, 143.3, 131.8, 131.3, 128.5, 114.3, 55.4, 55.2, 43.2.



**3-(4-нитрилфенил)-2,3-дигидротиофен 1,1-диоксид 5ж.** Выход 52 %, Тпл 131 °С.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ )  $\delta$ : 7.85 (д,  $J = 8.4$  Гц, 2 H), 7.48 (д,  $J = 8.4$  Гц, 2 H), 7.26-7.29 (м, 1 H), 6.99-7.02 (м, 1 H), 4.63-4.65 (м, 1 H), 3.79-3.86 (м, 1 H), 3.18-3.25 (м, 1 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО  $d_6$ ) м.д. 145.4, 142.0, 132.9, 132.3, 128.6, 118.6, 110.4, 54.6,

43.8.

**Типовая методика арилирования аренборных кислот с использованием АДТ К смеси АДТ (1 ммоль), аренборной кислоты (1.2 ммоль) и  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (1 % mol, 0.01 ммоль, 2.4 мг) в атмосфере азота добавляли при перемешивании 10 мл предварительно дегазированной воды. Синтез проводили при комнатной температуре и интенсивном перемешивании, время реакции указано в таблице 8. Контроль за ходом реакции осуществлялся по качественной реакции на 2-нафтол. По достижении полной конверсии продукты экстрагировали из реакционной массы этилацетатом (3×15 мл). Органические фракции объединяли, промывали насыщенным раствором NaCl (3×15 мл), сушили безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в течение 4 часов, осушитель отфильтровывали. Растворитель упаривали в вакууме, технический продукт очищали методом флеш-хроматографии на  $\text{SiO}_2$  (элюент гексан-этилацетат 20:1).**

**Типовая методика арилирования фенилтрифторбората калия с использованием АДТ К раствору АДТ (1 ммоль) в воде (10 мл) добавляли при перемешивании фенилтрифторборат калия (1.2 ммоль, 0.221 г) и  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (1 % mol, 0.01 ммоль, 2.4 мг). Синтез проводили при комнатной**

температуре и интенсивном перемешивании, время реакции указано в таблице 10. Контроль за ходом реакции осуществлялся по качественной реакции на 2-нафтол. По достижении полной конверсии продукты экстрагировали из реакционной массы этилацетатом (3×15 мл). Органические фракции объединяли, промывали насыщенным раствором NaCl (3×15 мл), сушили безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в течение 4 часов, осушитель отфильтровывали. Растворитель упаривали в вакууме, технический продукт очищали методом флеш-хроматографии на SiO<sub>2</sub> (элюент гексан-этилацетат 20:1).

**4-нитробифенил 1I.** Выход 60 %. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ = 8.31 (д, J = 8.7 Гц, 2 H), 7.75 (д, J = 8.9 Гц, 2 H), 7.68 - 7.60 (м, 2 H), 7.55 - 7.43 (м, 3 H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ = 147.6, 147.1, 138.8, 129.1, 128.9, 127.8, 127.4, 124.1. ИК (НПВО) ν = 1928.7, 1592.9, 1574.1, 1505.8, 1477.2, 1402.7, 1337.2, 1156.9, 1102.2, 1 77.3, 1004.9, 924.8, 850.7, 772.9, 737.0, 691.6, 531.2, 474.9, 463.8, 401.2, 386.3 см<sup>-1</sup>. МС (ЭУ): m/z = 199 (M+). HRMS (C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>1</sub>): выч. 199.0627, эксп. 199.0628.

**2- нитробифенил 2I.** Выход 76 %. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ = 7.87 (д, J = 7.7 Гц, 1 H), 7.68 - 7.58 (м, 1 H), 7.55 - 7.39 (м, 5 H), 7.38 - 7.30 (м, 2 H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ = 149.2, 137.3, 136.3, 132.2, 131.9, 128.6, 128.2, 128.1, 127.8, 124.0. ИК (НПВО) ν = 3061.1, 1604.2, 1568.0, 1520.3, 1471.5, 1450.9, 1351.0, 1074.5, 1008.3, 851.9, 769.7, 738.7, 697.5, 666.0, 612.1, 577.7, 514.8, 401.7 см<sup>-1</sup>. МС (ЭУ): m/z = 199 (M+). HRMS (C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>1</sub>): выч. 199.0626, эксп. 199.0628.

**бифенил 8I.** Выход 81 %. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ = 7.75 - 7.66 (м, 4 H), 7.60 - 7.50 (м, 4 H), 7.49 - 7.41 (м, 2 H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ = 141.3, 128.7, 127.2, 127.1. ИК (НПВО) ν = 3031.4, 1567.9, 1476.3, 1427.6, 1343.5, 1169.1, 1089.9, 1040.2, 1004.5, 901.9, 724.5, 692.3, 608.7, 454.9 см<sup>-1</sup>. МС (ЭУ): m/z = 154 (M+).

**этил 4-фенилбензоат 25I.** Выход 54 %. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ = 8.18 - 8.15 (м, 1 H), 8.14 - 8.11 (м, 1 H), 7.73 - 7.61 (м, 4 H), 7.53 - 7.37 (м, 3 H), 4.54 -

4.30 (м, 2 H), 1.50 - 1.33 (м, 3 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 166.4, 145.5, 140.0, 130.0, 129.3, 128.8, 128.0, 127.2, 126.9, 60.9, 14.3$ . ИК (НПВО)  $\nu = 2982.0, 1703.9, 1605.2, 1472.3, 1448.4, 1404.0, 1364.4, 1312.9, 1267.9, 1200.0, 1178.1, 1111.5, 1024.1, 1004.0, 856.2, 743.6, 696.8, 509.7, 4670, 444.3 \text{ см}^{-1}$ . МС (ЭУ):  $m/z = 226$  (M+). HRMS ( $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$ ): выч. 226.0989, эксп. 226.0988.

**метил 2-фенилбензоат 26I.** Выход 58 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 7.85$  (дд,  $J = 0.8, 7.6$  Гц, 1 H), 7.60 - 7.49 (м, 1 H), 7.47 - 7.32 (м, 7 H), 3.66 (с, 3 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 169.1, 142.4, 141.3, 131.2, 130.8, 130.7, 129.7, 128.3, 128.0, 127.2, 127.1, 51.9$ . ИК (НПВО)  $\nu = 2948.1, 1717.7, 1597.0, 1476.3, 1429.3, 1279.3, 1244.2, 1188.2, 1123.8, 1087.2, 1048.1, 1007.6, 962.0, 827.3, 793.9, 775.5, 744.4, 698.8, 663.8, 615.4, 565.2, 534.9 \text{ см}^{-1}$ .

**2-бромбифенил 27I.** Выход 65 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 7.69$  (д,  $J = 8.1$  Гц, 1 H), 7.62 (д,  $J = 7.2$  Гц, 1 H), 7.45 - 7.34 (м, 6 H), 7.26 - 7.18 (м, 1 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 142.6, 141.1, 133.1, 131.2, 129.3, 128.7, 128.7, 127.9, 127.6, 127.3, 127.2, 127.1$ . ИК (НПВО)  $\nu = 3053.7, 1577.5, 1481.1, 1463.0, 1446.3, 1420.2, 1118.6, 1067.7, 1025.8, 1005.4, 768.3, 745.4, 697.9, 660.2, 611.5, 551.8, 449.9 \text{ см}^{-1}$ . МС (ЭУ):  $m/z = 232$  (M+). HRMS ( $\text{C}_{12}\text{H}_9^{79}\text{Br}_1$ ): выч. 231.9886, эксп. 213.9882.

**2-метоксибифенил 24I.** Выход 88 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 7.65 - 7.54$  (м, 2 H), 7.52 - 7.44 (м, 2 H), 7.42 - 7.33 (м, 3 H), 7.15 - 7.00 (м, 2 H), 3.86 (с, 3 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 156.4, 138.5, 130.8, 130.7, 129.5, 128.6, 127.9, 126.9, 120.8, 111.2, 55.5$ . ИК (НПВО)  $\nu = 3060.2, 1598.2, 1568.2, 1522.1, 1471.8, 1429.7, 1351.5, 1258.0, 1235.1, 1121.7, 1074.2, 1026.0, 1008.2, 851.9, 769.6, 738.7, 697.5, 666.1, 611.8, 541.1, 401.0 \text{ см}^{-1}$ . МС (ЭУ):  $m/z = 184$  (M+). HRMS ( $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_1$ ): выч. 184.0883, эксп. 184.0884.

**4-метокси-4'-нитробифенил 25I.** Выход 54 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 8.32 - 8.21$  (д,  $J = 8.9$  Гц, 2 H), 7.74 - 7.65 (д,  $J = 8.7$  Гц, 2 H), 7.63 - 7.54 (д,  $J = 8.9$  Гц, 2 H), 7.08 - 6.97 (д,  $J = 8.7$  Гц, 2 H), 3.88 (с, 3 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 160.4, 147.2, 146.5, 131.0, 128.5, 127.0, 124.1, 114.6, 55.4$ . ИК

(НПВО)  $\nu = 2927.5, 2834.3, 1598.5, 1504.5, 1340.5, 1300.1, 1272.9, 1249.4, 1180.9, 1105.8, 1032.2, 1014.5, 861.5, 828.7, 814.3, 755.0, 721.3, 695.2, 603.4, 549.8, 529.1, 492.1, 431.1 \text{ см}^{-1}$ . МС (ЭУ):  $m/z = 229 \text{ (M+)}$ . HRMS ( $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_1$ ): выч. 229.0732, эксп. 229.0733.

**4-бром-2-фторбифенил 28I.** Выход 24 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 7.53\text{-}7.25 \text{ (м)}$ .  $^{13}\text{C}$  ЯМР (63 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 159.5 \text{ (д, } J = 252 \text{ Гц)}$ , 134.8, 131.7 (д,  $J = 3.7 \text{ Гц}$ ), 128.8, 128.5, 128.4, 128.1, 128.0, 127.7 (д,  $J = 3.7 \text{ Гц}$ ), 121.3 (д,  $J = 10.1 \text{ Гц}$ ), 119.7 (д,  $J = 26.5 \text{ Гц}$ ).

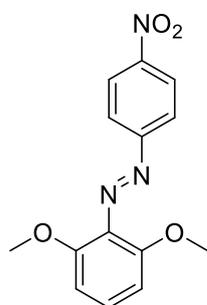
**2-бром-4- фторбифенил 29I.** Выход 30 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 7.49 - 7.36 \text{ (м, 6 H)}$ , 7.32 (дд,  $J = 6.1, 8.6 \text{ Гц}$ , 1 H), 7.10 (дт,  $J = 2.7 \text{ Гц}$ ,  $J = 8.3 \text{ Гц}$ , 1 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (63 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 161.6 \text{ (д, } J = 252 \text{ Гц)}$ , 140.2, 138.9 (д,  $J = 3.7 \text{ Гц}$ ), 132.0 (д,  $J = 7.9 \text{ Гц}$ ), 129.4, 128.0, 127.7, 122.7 (д,  $J = 9.8 \text{ Гц}$ ), 120.2 (д,  $J = 24.6 \text{ Гц}$ ), 114.5 (д,  $J = 20.8 \text{ Гц}$ ).  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = -113.5 \text{ (ш. с)}$ .

**4-(4-нитрофенил)бензальдегид 1III.** Выход 42 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 10.10 \text{ (с, 1 H)}$ , 8.37 - 8.28 (м, 2 H), 8.05 - 7.98 (м, 2 H), 7.80 (д,  $J = 8.5 \text{ Гц}$ , 4 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 191.6, 147.7, 146.0, 144.4, 136.2, 130.4, 128.2, 128.0, 124.2$ . ИК (НПВО)  $\nu = 3070.2, 2820.6, 1691.3, 1597.0, 1567.2, 1503.4, 1425.7, 1385.0, 1337.4, 1203.8, 1169.9, 1107.4, 1002.6, 855.5, 817.0, 752.0, 718.9, 691.0, 665.0, 534.7, 476.8, 395.2 \text{ см}^{-1}$ . МС (ЭУ):  $m/z = 227 \text{ (M+)}$ . HRMS ( $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_1$ ): выч. 227.0578, эксп. 227.0577.

**2-(4-нитрофенил)бензальдегид 1IV.** Выход 68 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 9.97 \text{ (с, 1 H)}$ , 8.35 (д,  $J = 8.7 \text{ Гц}$ , 2 H), 8.07 (д,  $J = 7.7 \text{ Гц}$ , 1 H), 7.77 - 7.67 (м, 1 H), 7.65 - 7.54 (м, 3 H), 7.44 (д,  $J = 7.6 \text{ Гц}$ , 1 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 191.0, 147.7, 144.8, 142.9, 133.9, 133.6, 130.8, 130.6, 129.1, 128.9, 123.6$ . ИК (НПВО)  $\nu = 3076.5, 2921.0, 2850.2, 1681.7, 1589.9, 1509.5, 1471.4, 1397.0, 1346.8, 1316.4, 1298.6, 1250.8, 1193.7, 1158.0, 1106.9, 1003.4, 863.5, 826.1, 770.5, 747.1, 699.1, 665.2, 636.6, 624.5, 548.4, 510.8, 435.8 \text{ см}^{-1}$ . МС (ЭУ):  $m/z = 227 \text{ (M+)}$ . HRMS ( $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_1$ ): выч. 227.0576, эксп. 227.0577.

**1-(4-нитрофенил)нафталин 1V.** Выход 60 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 8.38$  (д,  $J = 8.7$  Гц, 2 H), 7.95 (дд,  $J = 1.1$  Гц,  $J = 8.3$  Гц, 2 H), 7.80 (д,  $J = 8.3$  Гц, 1 H), 7.73 - 7.65 (м, 2 H), 7.61 - 7.41 (м, 4 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 130.9, 129.0, 128.6, 127.1, 126.7, 126.2, 125.3, 125.1, 123.6$ . ИК (НПВО)  $\nu = 2921.9, 1595.7, 1510.5, 1394.8, 1345.3, 1249.2, 1103.1, 1014.9, 959.5, 857.3, 823.1, 801.2, 777.4, 753.4, 715.1, 698.1, 643.7, 570.4, 555.9, 494.0, 435.5, 405.0$   $\text{cm}^{-1}$ . МС (ЭУ):  $m/z = 249$  (M+). HRMS ( $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_1$ ): выч. 249.0785, эксп. 249.0784.

**2-метил-4'-нитробифенил 1VI.** Выход 86 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 8.40 - 8.25$  (м, 2 H), 7.61 - 7.51 (м, 2 H), 7.41 - 7.24 (м, 4 H), 2.34 (с, 3 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 148.8, 146.9, 139.6, 135.0, 130.7, 130.1, 129.4, 128.4, 126.1, 123.4, 20.2$ . ИК (НПВО)  $\nu = 2922.7, 1594.0, 1508.1, 1478.2, 1454.4, 1401.5, 1384.9, 1342.5, 1197.5, 1103.8, 1030.9, 1005.1, 875.9, 854.1, 832.2, 804.1, 773.2, 750.5, 726.7, 697.8, 560.3, 532.7, 505.9, 464.2, 450.6, 399.2$   $\text{cm}^{-1}$ . МС (ЭУ):  $m/z = 213$  (M+). HRMS ( $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_1$ ): выч. 213.0785, эксп. 213.0784.



**(E)-1-(2,6-диметоксифенил)-2-(4-нитофенил)диазен 1VII.**

Выход 36 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 8.36 - 8.28$  (м, 2 H), 7.99 - 7.89 (м, 2 H), 7.80 (д,  $J = 8.9$  Гц, 1 H), 6.62 - 6.52 (м, 2 H), 4.03 (с, 3 H), 3.91 (с, 3 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 165.2, 159.8, 155.9, 147.5, 136.0, 124.9, 122.9, 117.6, 106.8, 99.0, 56.2, 55.8$ . МС (ЭУ):  $m/z = 287$  (M+).

**2-нитро-2'-фторбифенил 2VIII.** Выход 92 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 8.05$  (дд,  $J = 1.3$  Гц,  $J = 8.1$  Гц, 1 H), 7.72 - 7.65 (м, 12 H), 7.56 (дт,  $J = 1.5$ ,  $J = 7.8$  Гц, 12 H), 7.46 (дд,  $J = 1.3$  Гц,  $J = 7.6$  Гц, 11 H), 7.44 - 7.38 (м, 1 H), 7.36 (дт,  $J = 1.8$  Гц,  $J = 7.6$  Гц, 1 H), 7.26 (дт,  $J = 1.0$  Гц,  $J = 7.6$  Гц, 12 H), 7.13 (ддд,  $J = 1.0$  Гц,  $J = 8.3$  Гц,  $J = 9.9$  Гц, 12 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 159.6$  (д,  $J = 245.0$  Гц), 149.3, 133.2, 132.8, 130.9, 130.5 (д,  $J = 8.8$  Гц), 130.3 (д,  $J = 2.9$  Гц), 129.2, 125.9 (д,  $J = 16.1$  Гц), 124.9 (д,  $J = 3.7$  Гц), 124.8, 115.8 (д,  $J = 21.0$  Гц).  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = -116.0$  (с). ИК (НПВО)  $\nu = 2924.7,$

1606.8, 1580.7, 1519.2, 1497.7, 1470.9, 1449.5, 1434.8, 1351.0, 1280.3, 1243.1, 1202.6, 1109.2, 1087.7, 1004.9, 956.6, 908.2, 854.6, 820.3, 784.1, 762.6, 746.9, 722.2, 701.0, 662.6, 611.2, 582.1, 564.3, 519.6, 486.6, 444.1, 396.6  $\text{cm}^{-1}$ . МС (ЭУ):  $m/z = 217$  ( $M^+$ ). HRMS ( $C_{12}H_8O_2N_1F_1$ ): выч. 217.0533, эксп. 217.0534.

**2-нитро-2'-хлорбифенил 2IX.** Выход 58 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 8.07$  (дд,  $J = 1.4$  Гц,  $J = 8.1$  Гц, 1 H), 7.71 - 7.62 (м, 1 H), 7.59 - 7.50 (м, 1 H), 7.48 - 7.39 (м, 1 H), 7.37 - 7.23 (м, 4 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 148.6$ , 137.1, 134.3, 133.0, 132.6, 132.3, 129.8, 129.4, 129.0, 126.9, 124.3.

**2,4-метокси-2'-нитробифенил 2X.** Выход 83 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 7.90$  (дд,  $J = 1.2$  Гц,  $J = 7.9$  Гц, 1 H), 7.65 - 7.58 (м, 1 H), 7.47 - 7.38 (м, 2 H), 7.25 (д,  $J = 8.2$  Гц, 1 H), 6.62 (дд,  $J = 2.3$  Гц,  $J = 8.4$  Гц, 1 H), 6.49 (д,  $J = 2.1$  Гц, 1 H), 3.86 (с, 3 H), 3.69 (с, 3 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 161.4$ , 157.0, 149.8, 132.9, 132.5, 130.2, 127.6, 123.8, 119.7, 105.2, 98.7, 55.4, 55.1. ИК (НПВО)  $\nu = 2831.7$ , 1613.4, 1584.7, 1508.8, 1452.4, 1414.9, 1344.9, 1306.4, 1277.5, 1258.5, 1238.2, 1205.4, 1158.0, 1133.0, 1085.2, 1054.1, 1023.1, 966.6, 915.0, 854.5, 840.5, 810.3, 789.2, 758.7, 703.5, 657.0, 634.6, 602.1, 568.6, 469.3  $\text{cm}^{-1}$ . МС (ЭУ):  $m/z = 259$  ( $M^+$ ). HRMS ( $C_{14}H_{13}O_4N_1$ ): выч. 259.0841, эксп. 259.0839.

**2-метокси-2'-нитробифенил 2XI.** Выход 89 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 8.00$  (дд,  $J = 1.4$  Гц,  $J = 8.1$  Гц, 1 H), 7.73 - 7.66 (м, 1 H), 7.56 - 7.38 (м, 4 H), 7.19 - 7.13 (м, 1 H), 6.99 (д,  $J = 8.2$  Гц, 1 H), 3.77 (с, 3 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 156.4$ , 150.2, 133.6, 133.1, 132.9, 130.2, 130.1, 128.4, 127.5, 124.3, 121.6, 111.1, 55.6. ИК (НПВО)  $\nu = 3065.0$ , 2934.3, 2835.8, 1607.5, 1583.7, 1523.0, 1497.3, 1460.7, 1429.8, 1354.7, 1284.3, 1247.6, 1179.9, 1161.9, 1121.9, 1088.8, 1052.6, 1024.0, 853.7, 800.7, 784.8, 753.5, 740.3, 704.6, 665.1, 613.1, 560.8, 403.7  $\text{cm}^{-1}$ . МС (ЭУ):  $m/z = 229$  ( $M^+$ ). HRMS ( $C_{13}H_{11}O_3N_1$ ): выч. 229.0733, эксп. 229.0733.

**метил 2-фторбифенил-2'-карбоксилат 26VIII.** Выход 72 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 8.02$  (дд,  $J = 1.0$  Гц,  $J = 7.6$  Гц, 1 H), 7.63 - 7.56 (м, 1 H), 7.48

(дт,  $J = 1.1$  Гц,  $J = 7.6$  Гц, 1 Н), 7.41 - 7.30 (м, 3 Н), 7.26 - 7.21 (м, 1 Н), 7.16 - 7.10 (м, 1 Н), 3.73 (с, 3 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 167.7, 159.4$  (д,  $J = 245.0$  Гц), 136.4, 131.7, 131.3, 130.6, 130.4 (д,  $J = 2.9$  Гц), 130.0, 129.1 (д,  $J = 8.1$  Гц), 127.8, 123.9 (д,  $J = 3.7$  Гц), 114.9 (д,  $J = 22.0$  Гц), 51.8.  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = -116.6$  (с). ИК (НПВО)  $\nu = 2949.4, 1722.5, 1597.5, 1583.4, 1500.5, 1480.2, 1431.4, 1287.7, 1258.2, 1207.2, 1126.7, 1107.9, 1084.9, 1049.1, 1006.9, 962.6, 830.1, 818.3, 798.3, 753.3, 728.9, 708.6, 661.6, 615.6, 567.0, 520.2, 444.4$   $\text{cm}^{-1}$ .

**2-бром-2'-фторбифенил 27VIII.** Выход 36 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 7.71$  (кв,  $J = 1.6$  Гц, 1 Н), 7.54 - 7.47 (м, 2 Н), 7.42 (дт,  $J = 1.8, 7.7$  Гц, 1 Н), 7.39 - 7.30 (м, 2 Н), 7.26 - 7.20 (м, 1 Н), 7.17 (ддд,  $J = 1.3$  Гц,  $J = 8.2$  Гц,  $J = 10.7$  Гц, 1 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 159.6$  (д,  $J = 247.0$  Гц), 137.8, 131.9 (д,  $J = 2.9$  Гц), 130.6, 130.6 (д,  $J = 2.9$  Гц), 129.9, 129.6, 129.6, 127.7 (д,  $J = 3.7$  Гц), 124.5 (д,  $J = 3.7$  Гц), 122.4, 116.2 (д,  $J = 23.0$  Гц).  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = -117.8$  (с). ИК (НПВО)  $\nu = 3063.0, 1581.0, 1554.9, 1496.9, 1463.0, 1405.8, 1246.3, 1208.9, 1109.0, 1073.7, 1041.7, 1021.2, 996.0, 884.9, 827.4, 784.8, 751.0, 728.4, 689.3, 662.5, 614.4, 522.0, 492.4, 456.0, 427.0$   $\text{cm}^{-1}$ . МС (ЭУ):  $m/z = 252$  (М+). HRMS ( $\text{C}_{12}\text{H}_8^{79}\text{Br}_1\text{F}_1$ ): выч. 249.9786, эксп. 249.9788.

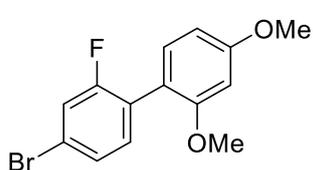
**4-бром-2,2'-дифторбифенил 28VIII.** Выход 24 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 7.40$ -7.31 (м, 4 Н), 7.24-7.11 (м, 3 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 159.7$  (д,  $J = 249$  Гц), 159.6 (д,  $J = 252$  Гц), 132.6 (дд,  $J = 3.8, 2.2$  Гц), 131.4 - 131.3, 130.1 (д,  $J = 8.2$  Гц), 127.5 (д,  $J = 3.8$  Гц), 124.2 (д,  $J = 3.8$  Гц), 122.6 (д,  $J = 2.7$  Гц), 122.6 (д,  $J = 28.7$  Гц), 122.2 (д,  $J = 9.3$  Гц), 119.5 (д,  $J = 24.9$  Гц), 115.8-116.0 (д,  $J = 21.9$  Гц).  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = -114.6$ -114.7 (м), -111.7-111.8 (м).

**2-бром-2'-хлорбифенил 27IX.** Выход 58 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 7.75$  - 7.70 (м, 1 Н), 7.56 - 7.51 (м, 1 Н), 7.44 - 7.36 (м, 3 Н), 7.35 - 7.27 (м, 3 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 140.5, 140.1, 138.4, 133.6, 133.4, 132.6, 131.1, 129.4, 129.2, 127.1, 126.5, 123.6$ .

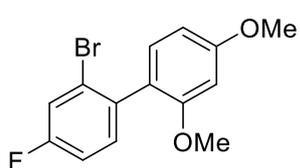
**2-бром-2'-метоксибифенил 27XI.** Выход 73 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 7.66 - 7.59$  (м, 1 H),  $7.40 - 7.23$  (м, 3 H),  $7.21 - 7.11$  (м, 2 H),  $7.04 - 6.91$  (м, 2 H),  $3.75$  (с, 3 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 156.5, 139.8, 132.4, 131.5, 130.8, 130.2, 129.3, 128.6, 127.0, 124.2, 120.3, 110.9, 55.5$

**2-нитро-2'-(трифторметокси)бифенил 2XII.** Выход 72 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 8.08$  (дд,  $J = 1.1$  Гц,  $J = 8.2$  Гц, 1 H),  $7.69$  (дт,  $J = 1.3$  Гц,  $J = 7.6$  Гц, 1 H),  $7.57$  (дт,  $J = 1.5$  Гц,  $J = 7.8$  Гц, 1 H),  $7.50 - 7.37$  (м, 4 H),  $7.36 - 7.31$  (м, 1 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 148.8, 146.0, 132.9, 132.5, 131.5$  (д,  $J = 9.5$  Гц),  $130.3, 129.7, 129.0, 127.1, 124.4, 120.5$  (д,  $J = 1.5$  Гц),  $120.2$  (кв,  $J = 259.1$  Гц).  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = -57.6$  (с). ИК (НПВО)  $\nu = 1611.4, 1572.2, 1525.1, 1501.2, 1472.7, 1449.2, 1351.1, 1244.6, 1215.2, 1166.2, 1114.2, 1008.2, 923.2, 853.3, 820.0, 786.0, 761.9, 742.2, 703.2, 665.9, 631.0, 609.6, 578.9, 555.2, 410.4$   $\text{cm}^{-1}$ . МС (ЭУ):  $m/z = 283$  (M+). HRMS ( $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_1\text{F}_3$ ): выч. 283.0450, эксп. 283.0451.

**4-бром-2-фтор-2',4'-диметоксибифенил 28X.** Выход 36 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 7.34 - 7.30$  (м, 2 H),  $7.25 - 7.21$  (м, 1 H),  $7.18 - 7.16$  (м, 1 H),  $6.60 - 6.57$  (м, 2 H),  $3.87$  (с, 3 H),  $3.80$  (с, 3 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 161.1, 159.4$  (д,  $J = 248$  Гц),  $158.7, 133.0$  (д,  $J = 3$  Гц),  $131.5, 127.0$  (д,  $J = 3$  Гц),  $125.0$  (д,  $J = 16$  Гц),  $120.7$  (д,  $J = 9.5$  Гц),  $119.1$  (д,  $J = 19.5$  Гц),  $116.5, 104.5, 98.8, 55.6, 55.4$ .  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = -111.3$  (с).



**2-бром-4-фтор-2',4'-диметоксибифенил 29X.** Выход 32 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 7.46 - 7.42$  (м, 1 H),  $7.32 - 7.29$  (м, 1 H),  $7.13 - 7.08$  (м, 2 H),  $6.63 - 6.60$  (м, 2 H),  $3.93 - 3.91$  (м, 3 H),  $3.83 - 3.82$  (м, 3 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 161.5$  (д,  $J = 248$  Гц),  $160.9, 157.7, 135.7, 132.6$  (д,  $J = 9$  Гц),  $131.4, 124.8$  (д,  $J = 9$  Гц),  $122.2, 119.6$  (д,  $J = 25$  Гц),  $114.1$  (д,  $J = 21$  Гц),  $104.1, 98.8, 55.6, 55.4$ .  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = -114.0$  (с). ИК (НПВО)  $\nu = 2936.5, 2834.1, 1593.6, 1513.9, 1477.7, 1435.9, 1415.2, 1306.0, 1281.1, 1263.7, 1206.6, 1150.2,$



1033.1, 1002.2, 933.2, 866.4, 821.2, 761.9, 686.4, 635.4, 577.4, 528.0, 448.1  $\text{cm}^{-1}$ .  
МС (ЭУ):  $m/z = 310$  ( $M^+$ ). HRMS ( $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2^{79}\text{Br}_1\text{F}_1$ ): выч. 309.9998, эксп. 309.9999.

**3-нитробифенил 13I.** Выход 93 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 8.47$  (с, 1 Н), 8.21 (дд,  $J = 1.1$  Гц,  $J = 8.1$  Гц, 1 Н), 7.93 (д,  $J = 7.7$  Гц, 1 Н), 7.68 - 7.57 (м, 3 Н), 7.55 - 7.41 (м, 3 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 148.7, 142.9, 138.6, 133.0, 129.7, 129.1, 128.5, 127.1, 122.0, 121.9$ . ИК (НПВО)  $\nu = 2920.6, 2851.1, 1521.3, 1498.9, 1453.1, 1347.2, 1291.6, 1079.7, 1043.2, 895.8, 874.5, 811.0, 764.7, 728.9, 693.6, 680.1, 671.3, 609.0, 474.8, 411.0$   $\text{cm}^{-1}$ . МС (ЭУ):  $m/z = 199$  ( $M^+$ ).

**Типовая методика арилирования винилборпинаколата с использованием АДТ К раствору АДТ (1 ммоль) в воде (10 мл) добавляли при перемешивании винилборпинаколат (1.2 ммоль, 0.185 г, 0.203 мл) и  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (2 % mol, 0.02 ммоль, 4.8 мг). Синтез проводили при комнатной температуре и интенсивном перемешивании, время реакции указано в таблице 11. Контроль за ходом реакции осуществлялся по качественной реакции на 2-нафтол. По достижении полной конверсии продукты экстрагировали из реакционной массы этилацетатом (3×15 мл). Органические фракции объединяли, промывали насыщенным раствором  $\text{NaCl}$  (3×15 мл), сушили безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в течение 4 часов, осушитель отфильтровывали. Растворитель упаривали в вакууме, технический продукт очищали методом флеш-хроматографии на  $\text{SiO}_2$  (элюент гексан для элюирования стиролов, гексан-этилацетат 10:1 для элюирования стильбенов).**

**(E)-4,4'-динитrostильбен 1и.** Выход 30 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 8.3$  (д,  $J=8.7$  Гц, 4 Н), 7.9 (д,  $J=8.7$  Гц, 4 Н), 7.7 (с, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 146.1, 142.0, 131.1, 127.9, 124.0$ . ИК (НПВО)  $\nu = 3103.7, 2917.2, 1590.4, 1501.7, 1333.9, 1107.2, 956.2, 850.1, 754.4, 692.4, 635.8, 514.8$   $\text{cm}^{-1}$ . МС (ЭУ):  $m/z = 270$  ( $M^+$ ). HRMS ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ ): выч. 270.0635, эксп. 270.0636.

**2-нитростирол 2з.** Выход 54 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 7.9$  (д,  $J=8.1$  Гц, 1 Н), 7.5 - 7.7 (м, 1 Н), 7.4 - 7.5 (м, 1 Н), 7.2 (дд,  $J=17.2, 11.0$  Гц, 1 Н), 5.8 (д,  $J=17.2$  Гц, 1 Н), 5.5 (д,  $J=11.0$  Гц, 1 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 133.3, 133.1, 132.4, 128.5, 128.3, 124.4, 118.9$ . ИК (НПВО)  $\nu = 2922.4, 2851.7, 1734.1, 1605.7, 1516.9, 1347.7, 1142.5, 960.9, 858.0, 815.9, 776.3, 743.5, 704.6, 536.0, 500.5$   $\text{cm}^{-1}$ . HRMS ( $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_1$ ): выч. 149.0471, эксп. 149.0472.

**3-нитростирол 13з.** Выход 41 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 8.30 - 8.22$  (м, 1 Н), 8.11 (м, 1 Н), 7.76 - 7.66 (м, 1 Н), 7.55 - 7.44 (м, 1 Н), 6.78 (дд,  $J = 10.8, 17.5$  Гц, 1 Н), 5.90 (д,  $J = 17.7$  Гц, 1 Н), 5.45 (д,  $J = 11.0$  Гц, 1 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 148.7, 139.3, 134.8, 132.0, 129.4, 122.4, 120.9, 117.1$ . ИК (НПВО)  $\nu = 2919.6, 2850.1, 1719.1, 1529.9, 1461.2, 1347.3, 1274.0, 1097.0, 986.3, 916.4, 899.1, 805.6, 793.4, 746.2, 699.7, 671.6$   $\text{cm}^{-1}$ . МС (ЭУ):  $m/z = 149$  (M+). HRMS ( $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_1$ ): выч. 149.0471, эксп. 149.0473.

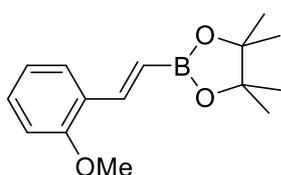
**2-метилстирол 30з.** Выход 42 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 7.48-7.45$  (м, 1 Н), 7.17-7.13 (м, 3 Н), 6.90 (дд,  $J = 17.5, 11.0$  Гц, 1 Н), 5.60 (д,  $J = 17.5$  Гц, 1 Н), 5.26 (д,  $J = 11.0$  Гц, 1 Н), 2.34 (с, 3 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 139.4, 135.6, 135.4, 130.2, 127.8, 126.4, 125.3, 115.2, 20.0$ .

**4-метоксистирол 3з.** Выход 20 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 7.42 - 7.34$  (м, 2 Н), 6.93 - 6.85 (м, 2 Н), 6.68 (дд,  $J = 11.0, 17.7$  Гц, 1 Н), 5.63 (дд,  $J = 0.9, 17.7$  Гц, 1 Н), 5.14 (дд,  $J = 0.9, 11.0$  Гц, 1 Н), 3.82 (с, 3 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 159.4, 136.3, 130.5, 127.4, 114.0, 111.5, 55.3$ .

**(Е)-4,4'-диметоксистильбен 3и.** Выход 52 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 7.44$  (д,  $J = 8.7$  Гц, 4 Н), 6.94 (с, 2 Н), 6.90 (д,  $J = 8.7$  Гц, 4 Н), 3.84 (с, 6 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 159.0, 130.5, 127.4, 126.2, 114.1, 55.3$ .

**этил 4-винилбензоат 25з.** Выход 23 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 8.01$  (д,  $J = 8.3$  Гц, 2 Н), 7.47 (д,  $J = 8.3$  Гц, 2 Н), 6.76 (дд,  $J = 10.8, 17.7$  Гц, 1 Н), 5.87 (д,  $J = 8.3$  Гц, 17.7 Н), 5.39 (д,  $J = 10.8$  Гц, 1 Н), 4.45 - 4.33 (кв, 2 Н), 1.41 (т, 3 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 166.4, 141.8, 136.0, 129.8, 126.0, 116.3,$

60.9, 14.3. МС (ЭУ):  $m/z = 176$  ( $M^+$ ). HRMS ( $C_{11}H_{12}O_2$ ): выч. 176.0832, эксп. 176.0831.



**(E)-2-метоксистирилборпинаколат 24к.** Выход 39 %.  $^1H$  ЯМР (300 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta = 7.78$  (д,  $J = 18.7$  Гц, 1 H), 7.56 (д,  $J = 7.7$  Гц, 1 H), 6.99 - 6.83 (м, 3 H), 6.19 (д,  $J = 18.5$  Гц, 1 H), 3.86 (с, 3 H), 1.32 (с, 12 H).

**Типовая методика арилирования винилтрифторбората калия с использованием АДТ** К раствору АДТ (1 ммоль) в воде (10 мл) добавляли при перемешивании винилтрифторборат калия (1.2 ммоль, 0.161 г) и  $Pd(OAc)_2$  (1 % mol, 0.01 ммоль, 2.4 мг). Синтез проводили при комнатной температуре и интенсивном перемешивании, время реакции указано в таблице 13. Контроль за ходом реакции осуществлялся по качественной реакции на 2-нафтол. По достижении полной конверсии продукты экстрагировали из реакционной массы этилацетатом ( $3 \times 15$  мл). Органические фракции объединяли, промывали насыщенным раствором  $NaCl$  ( $3 \times 15$  мл), сушили безводным  $Na_2SO_4$  в течение 4 часов, осушитель отфильтровывали. Растворитель упаривали в вакууме, технический продукт очищали методом флеш-хроматографии на  $SiO_2$  (элюент гексан для элюирования стиролов, гексан-этилацетат 10:1 для элюирования стильбенов).

**4-нитростирол 1з.** Выход 38 %.  $^1H$  ЯМР (300 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta = 8.24 - 8.15$  (м, 2 H), 7.58 - 7.49 (м, 2 H), 6.79 (дд,  $J = 11.0, 17.7$  Гц, 1 H), 5.94 (д,  $J = 17.7$  Гц, 1 H), 5.51 (д,  $J = 11.0$  Гц, 1 H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta = 147.3, 143.8, 135.0, 126.8, 123.9, 118.5$ . ИК (НПВО)  $\nu = 2919.4, 2850.8, 1599.0, 1515.8, 1458.0, 1344.3, 1185.4, 1080.2, 852.6, 720.4$   $cm^{-1}$ . HRMS ( $C_8H_7O_2N_1$ ): выч. 149.0471, эксп. 149.0470.

**(E)-3,3-динитростильбен 13и.** Выход 52 %.  $^1H$  ЯМР (300 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta = 8.43$  (с, 2 H), 8.21 - 8.14 (м, 2 H), 7.85 (д,  $J = 7.7$  Гц, 2 H), 7.63 - 7.54 (м, 2 H), 7.29 (с, 2 H). ИК (НПВО)  $\nu = 3389.6, 3082.5, 1519.5, 1346.8, 1255.4, 1093.8, 1023.6, 999.9, 966.4, 929.2, 894.8, 811.8, 799.9, 761.8, 735.7, 674.3, 548.3, 529.5,$

451.8, 389.9  $\text{cm}^{-1}$ . МС (ЭУ):  $m/z = 270$  ( $M^+$ ). HRMS ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ ):  
выч. 270.0635, эксп. 270.0633.

**4-бромстирол 15з.** Выход 29 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 7.44 - 7.33$  (м, 2 Н), 7.26 - 7.16 (м, 2 Н), 6.66 - 6.51 (м, 1 Н), 5.75 - 5.61 (м, 1 Н), 5.27 - 5.16 (м, 1 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 136.4, 135.7, 131.6, 127.7, 121.6, 114.6$ .

**3-бромстирол 31з.** Выход 26 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 7.55$  (с, 1 Н), 7.39 - 7.19 (м, 3 Н), 6.74 - 6.57 (м, 1 Н), 5.83 - 5.70 (м, 1 Н), 5.37 - 5.25 (м, 1 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 139.6, 135.5, 130.6, 130.0, 129.1, 124.9, 122.7, 115.4$ .

**2-бромстирол 27з.** Выход 35 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 7.54 - 7.46$  (м, 3 Н), 7.12 - 7.16 (м, 1 Н), 7.03 - 6.91 (м, 1 Н), 5.75 - 5.63 (м, 1 Н), 5.37 - 5.27 (м, 1 Н).

**2-метоксистирол 24з.** Выход 62 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 77.49$  (дд,  $J = 1.5, 7.6$  Гц, 1 Н), 7.27 - 7.21 (м, 1 Н), 7.06 (дд,  $J = 11.1, 17.8$  Гц, 1 Н), 6.98 - 6.85 (м, 2 Н), 5.75 (дд,  $J = 1.5, 17.8$  Гц, 1 Н), 5.28 (дд,  $J = 1.3, 11.1$  Гц, 1 Н), 3.86 (с, 3 Н).

**Типовая методика арилирования винилтрифторбората калия с использованием АДТ в бифазной системе  $\text{H}_2\text{O}/\text{Et}_2\text{O}$**  К раствору АДТ (1 ммоль) в воде (10 мл) добавляли при перемешивании винилтрифторборат калия (5 ммоль, 0.670 г). К полученному раствору добавляли диэтиловый эфир (10 мл) и перемешивали в течение 1 мин. Затем добавляли  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (1 % mol, 0.01 ммоль, 2.4 мг). Синтез проводили при комнатной температуре и интенсивном перемешивании, реакция сопровождалась бурным выделением азота, полная конверсия АДТ достигалась за несколько секунд (контроль за ходом реакции осуществлялся по качественной реакции на 2-нафтол). По достижении полной конверсии эфирный слой отделяли, промывали насыщенным раствором  $\text{NaCl}$  ( $3 \times 15$  мл), сушили безв.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , пропускали через тонкий слой силикагеля, затем эфир отгоняли в вакууме. В результате были получены стиролы **1з**, **5з** и **14з**. К водной фракции повторно добавляли

диэтиловый эфир (10 мл), перемешивали в течение 1 мин, затем добавляли  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (1 % mol, 0.01 ммоль, 2.4 мг). Ход реакции и процедуры выделения продуктов аналогичны описанным выше.

**4-цианостирол 5з.** Выход 69 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 8.23 - 8.15$  (м, 2 Н), 7.59 - 7.49 (м, 2 Н), 6.79 (дд,  $J = 11.0, 17.6$  Гц, 1 Н), 5.94 (д,  $J = 17.6$  Гц, 1 Н), 5.51 (д,  $J = 11.0$  Гц, 1 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 147.2, 143.8, 135.0, 126.8, 123.9, 118.6$ .

**4-метилстирол 14з.** Выход 56 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 7.33$  (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н), 7.15 (д,  $J = 7.9$  Гц, 2 Н), 6.71 (дд,  $J = 11.0, 17.6$  Гц, 1 Н), 5.71 (д,  $J = 17.6$  Гц, 1 Н), 5.20 (д,  $J = 10.8$  Гц, 1 Н), 2.36 (с, 3 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 138.0, 137.1, 135.2, 129.6, 126.5, 113.2, 30.1$ .

**Методика очистки додецилбензолсульфокислоты** Товарную ДБСК марки «Aldrich» CAS номер 121-65-3 с чистотой  $\geq 90\%$  (2 г) растворяли в гексане (5 мл), полученный раствор очищали методом флеш-хроматографии на сорбенте Silicagel L (40/100 $\mu$ ) (элюенты: гексан для элюирования примесей, этилацетат для элюирования ДБСК). За ходом разделения следили методом ТСХ (элюент бензол-этанол 9:1, детектирование УФ светом и водным раствором хлорфенолового синего). Этилацетат отгоняли в вакууме. Получена ДБСК (5.6 ммоль, 1.84 г) в виде бесцветного некристаллизующегося масла. Выход 92 %.

**4-додецилбензолсульфокислота ДБСК.** Выход 92 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{DMSO } d_6$ ),  $\delta = 9.90$  (с, 1 Н), 7.56 (д,  $J = 7.2$  Гц, 2 Н), 7.09-7.15 (м, 2 Н), 2.49-2.61 (м, 1Н), 1.48 (с, 4 Н), 1.17 (с, 14 Н), 0.77 (с, 6 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 147.4, 144.3, 126.6, 125.9, 47.2, 45.3, 38.0, 36.6, 36.3, 31.7, 29.4, 29.1, 27.4, 22.4, 14.2$ .

**Типовая методика diazотирования ароматических аминов в присутствии ДБСК** К раствору ДБСК (1.2 ммоль, 0.392 г) и *tert*-BuONO (1.2 ммоль, 0.143 мл) в 10 мл  $\text{Et}_2\text{O}$  в затемненных условиях при перемешивании прибавляли ароматический амин (1.0 ммоль) в четыре

приема в течение 1 мин. Синтез проводили при комнатной температуре, время реакции указано в таблице 15. Контроль за ходом реакции осуществлялся методом ТСХ (элюент бензол-этанол 9:1) и по качественной реакции на реактив Эрлиха. После достижения полной конверсии ароматического амина, реакционные массы выдерживали 2 суток без перемешивания при температуре -38 °С. Целевые АДБС выпадали в осадок и были выделены фильтрованием с последующей промывкой охлажденным до температуры -38 °С диэтиловым эфиром (3×5 мл) и высушиванием на воздухе при комнатной температуре.

**4-нитробензолдiazоний додецилбензолсульфонат 32.** Выход 90 %, T<sub>пл</sub> = 114 °С. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО d<sub>6</sub>), δ = 8.96 (д, J = 9.0 Гц, 2 H), 8.71 (д, J = 9.0 Гц, 2 H), 7.49 (д, J = 8.1 Гц, 2 H), 7.07-7.13 (м, 2 H), 2.49-2.61 (м, 1H), 1.48 (с, 4 H), 1.17 (с, 14 H), 0.77 (с, 6 H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ = 153.1, 146.1, 136.1, 134.5, 126.6, 126.1, 125.8, 123.0, 47.2, 44.3, 38.6, 37.6, 36.2, 31.2, 28.9, 28.6, 27.0, 22.0, 13.9. ИК (KBr): ν = 2310 см<sup>-1</sup>.

**4-метоксибензолдiazоний додецилбензолсульфонат 33.** Выход 73 %, T<sub>пл</sub> = 128 °С. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО d<sub>6</sub>), δ = 8.66 (д, J = 9.0 Гц, 2 H), 7.48 (д, J = 8.1 Гц, 2 H), 7.36 (д, J = 9.0 Гц, 2 H), 7.07-7.13 (м, 2 H), 2.50-2.61 (м, 1H), 1.48 (с, 4 H), 1.18 (с, 14 H), 0.77 (с, 6 H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ = 168.7, 146.1, 137.1, 136.1, 117.2, 126.1, 125.5, 103.4, 57.5, 47.2, 44.3, 38.6, 37.6, 36.2, 31.2, 28.9, 28.6, 27.0, 22.0, 13.9. ИК (KBr): ν = 2239 см<sup>-1</sup>.

**2-нитробензолдiazоний додецилбензолсульфонат 36.** Выход 85 %, T<sub>пл</sub> = 112 °С. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО d<sub>6</sub>), δ = 9.15 (д, J = 8.1 Гц, 1 H), 8.77 (д, J = 8.1 Гц, 1 H), 8.52 (м, 1 H), 8.40 (м, 1 H), 7.49 (д, J = 8.1 Гц, 2 H), 7.07-7.13 (м, 2 H), 2.38-2.64 (м, 1H), 1.50 (с, 4 H), 1.15 (с, 14 H), 0.79 (с, 6 H). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ = 147.8, 146.1, 145.6, 142.2, 136.5, 127.9, 126.7, 126.0, 125.5, 111.2, 47.2, 44.3, 38.6, 37.6, 36.2, 31.2, 28.9, 28.6, 27.0, 22.0, 13.9. ИК (KBr): ν = 2313 см<sup>-1</sup>.

**3-нитробензолдиазоний додецилбензолсульфонат 37.** Выход 80 %,  $T_{пл} = 112\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ ),  $\delta = 9.62$  (с, 1 Н), 9.04 (д,  $J = 8.4$  Гц, 1 Н), 8.97 (д,  $J = 8.4$  Гц, 1 Н), 8.24 (м, 1 Н), 7.49 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н), 7.07-7.13 (м, 2 Н), 2.64-2.68 (м, 1Н), 1.50 (с, 4 Н), 1.17 (с, 14 Н), 0.82 (с, 6 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 147.8, 146.1, 137.6, 135.0, 132.9, 127.4, 126.8, 126.0, 125.5, 118.5, 47.2, 44.3, 38.6, 37.6, 36.2, 31.2, 28.9, 28.6, 27.0, 22.0, 13.9$ . ИК (KBr):  $\nu = 2316\text{ cm}^{-1}$ .

**2-бром-4-нитробензолдиазоний додецилбензолсульфонат 38.** Выход 42 %,  $T_{пл} = 101\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ ),  $\delta = 8.49$  (с, 1 Н), 8.34 (м, 1 Н), 8.00-8.20 (м, 1 Н), 7.54 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н), 7.09-7.16 (м, 2 Н), 2.64-2.68 (м, 1Н), 1.50 (с, 4 Н), 1.17 (с, 14 Н), 0.82 (с, 6 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 153.1, 148.4, 146.5, 144.8, 138.1, 131.9, 127.0, 126.3, 125.6, 122.6, 46.9, 38.7, 37.7, 35.9, 31.4, 28.8, 27.2, 22.2, 13.9, 12.0$ . ИК (KBr):  $\nu = 2309\text{ cm}^{-1}$ .

**бензолдиазоний додецилбензолсульфонат 39.** Выход 56 %,  $T_{пл} = 107\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ ),  $\delta = 8.69$  (д,  $J = 7.8$  Гц, 2 Н), 8.25 (м, 1 Н), 7.95 (м, 2 Н), 7.49 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н), 7.07-7.13 (м, 2 Н), 2.64-2.68 (м, 1Н), 1.50 (с, 4 Н), 1.17 (с, 14 Н), 0.82 (с, 6 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 157.7, 146.1, 137.6, 131.8, 129.6, 126.0, 125.5, 114.9, 47.2, 44.3, 38.6, 37.6, 36.2, 31.2, 28.9, 28.6, 27.0, 22.0, 13.9$ . ИК (KBr):  $\nu = 2289\text{ cm}^{-1}$ .

**4-метоксикарбонилбензолдиазоний додецилбензолсульфонат 40.** Выход 47 %,  $T_{пл} = 78\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ ),  $\delta = 8.83$  (д,  $J = 8.7$  Гц, 2 Н), 8.38 (д,  $J = 8.7$  Гц, 2 Н), 7.52 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н), 7.07-7.14 (м, 2 Н), 3.93 (с, 3 Н), 2.49-2.61 (м, 1 Н), 1.48 (с, 4 Н), 1.17 (с, 14 Н), 0.77 (с, 6 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 163.8, 146.2, 145.2, 139.1, 133.2, 126.8, 126.1, 125.5, 115.3, 53.4, 46.7, 38.7, 37.7, 35.9, 31.2, 29.0, 28.7, 27.0, 22.1, 13.9$ . ИК (KBr):  $\nu = 2301\text{ cm}^{-1}$ .

**2-хлорбензолдиазоний додецилбензолсульфонат 41.** Выход 90 %,  $T_{пл} = 96\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ ),  $\delta = 8.89$  (д,  $J = 8.4$  Гц, 1 Н), 8.27 (м, 1 Н), 8.18 (д,  $J = 8.1$  Гц, 1 Н), 7.95 (м, 1 Н), 7.49 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н), 7.07-7.14 (м, 2

H), 3.34-3.42 (м, 1 H), 2.38-2.64 (м, 1 H), 1.50 (с, 4 H), 1.15 (с, 14 H), 0.79 (с, 5 H). ИК (KBr):  $\nu = 2301 \text{ см}^{-1}$ .

**2-метилбензолдiazоний додецилбензолсульфонат 42.** Выход 58 %,  $T_{\text{пл}} = 122 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ ),  $\delta = 8.69$  (д,  $J = 8.1$  Гц, 1 H), 8.14 (м, 1 H), 7.91 (м, 1 H), 7.49 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H), 7.07-7.14 (м, 2 H), 3.34-3.42 (м, 1 H), 2.77 (с, 3 H), 2.38-2.64 (м, 1 H), 1.50 (с, 4 H), 1.15 (с, 14 H), 0.79 (с, 5 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 150.2, 146.2, 140.9, 139.1, 133.0, 128.8, 126.1, 125.5, 115.2, 18.2, 46.7, 38.7, 37.7, 35.9, 31.2, 29.0, 28.7, 27.0, 22.1, 13.9$ . ИК (KBr):  $\nu = 2282 \text{ см}^{-1}$ .

**4-бромбензолдiazоний додецилбензолсульфонат 43.** Выход 67 %,  $T_{\text{пл}} = 89 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО  $d_6$ ),  $\delta = 8.54$  (д,  $J = 8.7$  Гц, 2 H), 8.25 (д,  $J = 8.7$  Гц, 2 H), 7.49 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H), 7.07-7.13 (м, 2 H), 2.49-2.61 (м, 1 H), 1.48 (с, 4 H), 1.17 (с, 14 H), 0.77 (с, 6 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 145.1, 132.9, 132.4, 126.6, 126.0, 125.4, 124.4, 119.3, 47.2, 44.3, 38.6, 37.6, 36.2, 31.2, 28.9, 28.6, 27.0, 22.0, 13.9$ . ИК (KBr):  $\nu = 2292 \text{ см}^{-1}$ .

**Типовая методика one-pot diazотирования - bromo-дediaзонирования ароматических аминов в присутствии ДБСК** К раствору ДБСК (1.1 ммоль, 0.359 г) в 10 мл  $\text{CHBr}_3$  добавляли ароматический амин (1 ммоль) и  $\text{NaNO}_2$  (6 ммоль, 0.414 г) или *трет*-бутилнитрит (1.2 ммоль, 0.143 мл). Синтез проводили при комнатной температуре до полной конверсии исходного ароматического амина, контроль за ходом реакции осуществлялся методом ТСХ (элюент бензол-этанол 9:1) и по качественной реакции на реактив Эрлиха. После окончания реакции diazотирования реакционную массу нагревали до температуры кипения ( $149 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и добавляли  $\text{Et}_3\text{N}$  (1 ммоль, 0.139 мл). Реакция сопровождалась бурным выделением азота и изменением цвета реакционной массы. Контроль за ходом реакции осуществлялся методом ТСХ (элюент бензол-этанол 9:1) и по качественной реакции на 2-нафтол. После достижения полной конверсии АДБС к реакционной массе добавляли  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0.3 г) и перемешивали без нагревания в

течение 15 минут. Отработанный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  отфильтровывали, промывали  $\text{CHBr}_3$  ( $3 \times 5$  мл). Растворы  $\text{CHBr}_3$  объединяли и пропускали через колонку, наполненную  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (элюент  $\text{CHBr}_3$ ). Растворитель отгоняли в виде азеотропа с  $\text{AcOH}$  (1:1 масс.) в вакууме.

**4-бромнитробензол 32л.** Выход 78 %,  $T_{\text{пл}} = 124$  °C (лит. 123-124 °C [179]).

$^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{DMCO } d_6$ ),  $\delta = 8.14$  (д,  $J = 8.4$  Гц, 2 H), 7.88 (д,  $J = 8.4$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 146.7, 132.8, 129.3, 125.3$ .

**4-броманизол 33л.** Выход 72 %, масло.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{DMCO } d_6$ ),  $\delta = 7.42$  (д,  $J = 8.5$  Гц, 2 H), 6.95 (д,  $J = 8.5$  Гц, 2 H), 3.74 (с, 3 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 148.90, 134.36, 115.19, 111.1, 55.29$ .

**4-бромбензонитрил 34л.** Выход 66 %,  $T_{\text{пл}} = 110$  °C (лит. 109-111 °C [179]).

$^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{DMCO } d_6$ ),  $\delta = 7.87$  (м, 4 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 134.1, 132.6, 127.6, 118.1, 110.6$ .

**4-бромазобензол 35л.** Выход 83 %,  $T_{\text{пл}} = 89$  °C (лит. 89-90 °C [180]).  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{DMCO } d_6$ ),  $\delta = 7.86$  (м, 2 H), 7.73-7.80 (м, 4 H), 7.56 (м, 3 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 151.6, 150.6, 132.4, 131.7, 129.4, 124.8, 124.3, 122.6$ .

**Типовая методика one-pot диазотирования - гидро-дедиазонирования ароматических аминов в присутствии ДБСК** К раствору ДБСК (1.1 ммоль, 0.359 г) в 10 мл  $\text{CHCl}_3$  добавляли ароматический амин (1 ммоль) и  $\text{NaNO}_2$  (6 ммоль, 0.414 г) или *трет*-бутилнитрит (1.2 ммоль, 0.143 мл). Синтез проводили при комнатной температуре до полной конверсии исходного ароматического амина, контроль за ходом реакции осуществлялся методом ТСХ (элюент бензол-этанол 9:1) и по качественной реакции на реактив Эрлиха. После окончания реакции диазотирования реакционную массу нагревали до температуры кипения (61 °C) и добавляли  $\text{Et}_3\text{N}$  (1 ммоль, 0.139 мл). Реакция сопровождалась бурным выделением азота и изменением цвета реакционной массы. Контроль за ходом реакции осуществлялся методом ТСХ (элюент бензол-этанол 9:1) и по качественной реакции на 2-нафтол. После достижения полной конверсии АДБС из реакционной массы

отбирали пробу 1 мл, добавляли 5 мл воды, продукты экстрагировали этилацетатом (2 мл) и анализировали методом ГХ-МС.

**нитробензол 1б.** МС (ЭУ):  $m/z = 123$  (53), 93 (11), 77 (100), 65 (12), 51 (43), 39 (5), 30 (7).

**анизол 33б.** МС (ЭУ):  $m/z = 108$  (100), 93 (14), 78 (52), 65 (54), 51 (11), 39 (20).

**бензонитрил 34б.** МС (ЭУ):  $m/z = 103$  (100), 76 (29), 50 (10), 39 (3).

**азобензол 35б.** МС (ЭУ):  $m/z = 182$  (57), 152 (7), 105 (20), 77 (100), 51 (18).

## Выводы

1. Разработаны новые направления использования хорошо растворимых и безопасных арендиазоний тозилатов (АДТ) в органическом синтезе в водных средах, удовлетворяющие требованиям «зеленой химии»:

а) общий и эффективный синтез арилазидов из АДТ и  $\text{NaN}_3$  или через диазотирование ароматических аминов в водной среде в присутствии  $p\text{-TsOH}$  с последующей реакцией с  $\text{NaN}_3$ .

б) Pd-катализируемые синтезы алкениларенов и бифенилов конденсацией АДТ с алкенами и аренборными кислотами;

2. Обнаружено, что скорость реакции АДТ, содержащих *орто*-заместители, с аренборными кислотами и их трифторкалиевыми производными существенно выше, чем реакции с *пара*- и *мета*-замещенными АДТ.

3. Установлено, что АДТ проявляют высокую реакционную способность в реакциях с производными винилборной кислоты с образованием смеси продуктов. Тем не менее, найдено, что реакция между АДТ и винитрифторборатом калия (ВФБК) протекает селективно при использовании 2.5 кратного избытка ВФБК в бифазной системе  $\text{H}_2\text{O}/\text{Et}_2\text{O}$  с образованием труднодоступных замещенных стиролов с выходами 57-73 %.

4. Впервые получены в индивидуальном виде ароматические соли диазония с липофильным противоионом – арендиазоний додецилбензолсульфонаты (АДБС), доказана их структура и взрывобезопасность.

5. Впервые показано, что АДБС способны вступать в реакции гидро- и бромодиазонирования в среде хлороформа и бромформа в присутствии триэтиламина

6. Было проведено сравнение реакционной способности АДТ и АДБС в реакциях образования новых связей C-N и C-C в водных средах и показано,

что при увеличении длины алкильного заместителя противоиона увеличивается время реакции, и снижаются выходы целевых продуктов.

## Список литературы

1. Korzeniowski, S. H.; Leopold, A.; Beadle, J. R.; Ahern, M. F.; Sheppard, W. A.; Khanna, R. K.; Gokel, G. W. Crown cation complex effects. 12. Dissolution and complexation of arenediazonium cations in nonpolar media. An assessment of solvent effects and reactivity by infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopy. // *J. Org. Chem.* - 1981. - 46. - 10. - 2153–2159.
2. Bartsch, R. A.; Juri, P. N. Complexation of arenediazonium ions by macrocyclic multidentate compounds. // *J. Org. Chem.* - 1980. - 45. - 6. - 1011–1014.
3. Mo, F.; Dong, G.; Zhang, Y.; Wang, J. Recent applications of arene diazonium salts in organic synthesis. // *Org. Biomol. Chem.* - 2013. - 11. - 10. - 1582–1593.
4. Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice.* // Oxford University Press: New York. – 1998.
5. Roglans, A.; Roglans, A.; Pla-Quintana, A.; Pla-Quintana, A.; Moreno-Mañas, M.; Moreno-Mañas, M. Diazonium salts as substrates in palladium-catalyzed cross-coupling reactions. // *Chem. Rev.* - 2006. - 106. - 1. - 4622–43.
6. Oger, N.; Le Grogne, E.; Felpin, F.-X. Handling diazonium salts in flow for organic and material chemistry. // *Org. Chem. Front.* - 2015. – 2. – 590–614.
7. Zollinger H. *Diazo Chemistry.* // Weinheim. New York. Basel. Cambridge. Tokyo. – 1994.
8. Barbero, M.; Degani, I.; Dughera, S.; Fochi, R. Halodediazoniations of Dry Arenediazonium o -Benzenedisulfonimides in the Presence or Absence of an Electron Transfer Catalyst. Easy General Procedures To Prepare Aryl Chlorides, Bromides, and Iodides // *J. Org. Chem.* - 1999. - 64. - 10. - 3448–3453.
9. Krasnokutskaya, E. A.; Semenischeva, N. I.; Filimonov, V. D.; Knochel, P. A new, one-step, effective protocol for the iodination of aromatic and

heterocyclic compounds via aprotic diazotization of amines. // *Synthesis* - 2007. - 1. - 81–84.

10. Gorkushko, D. A.; Filimonov, V. D.; Krasnokutskaya, E. A.; Semenischeva, N. I.; Go, B. S.; Hwang, H. Y.; Chi, K.-W. Iodination of aryl amines in a water-paste form via stable aryl diazonium tosylates. // *Tetrahedron Lett.* - 2008. - 49. - 6. - 1080–1082.

11. Zarei, A.; Hajipour, A. R.; Khazdoozd, L. A one-pot method for the iodination of aryl amines via stable aryl diazonium silica sulfates under solvent-free conditions. // *Synthesis* - 2009. - 6. - 941–944.

12. Nemati, F.; Elhampour, a. Green and efficient diazotization-iodination of aryl amines using cellulose sulfuric acid as a biodegradable and recyclable proton source under solvent-free condition. // *Sci. Iran.* - 2012. - 19. - 6. - 1594–1596.

13. Filimonov, V.; Semenischeva, N.; Krasnokutskaya, E.; Tretyakov, A.; Hwang, H.; Chi, K.-W. Sulfonic Acid Based Cation-Exchange Resin: A Novel Proton Source for One-Pot Diazotization-Iodination of Aromatic Amines in Water. // *Synthesis* - 2008. - 2. - 185–187.

14. Trusova, M.; Krasnokutskaya, E.; Postnikov, P.; Choi, Y.; Chi, K.-W.; Filimonov, V. A Green Procedure for the Diazotization-Iodination of Aromatic Amines under Aqueous, Strong-Acid-Free Conditions. // *Synthesis* - 2011. - 13. - 2154–2158.

15. Tundo, P.; Loris, A.; Selva, M. Formation and reaction of diazonium salts in a CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O system. // *Green Chem.* - 2007. - 9. - 7. – 777-780.

16. Jessop, P. G. Searching for green solvents. // *Green Chem.* - 2011. - 13. - 6. – 1391-1420.

17. Hajipour, A. R.; Seddighi, M. Application of [Hcpy]HSO<sub>4</sub> Bronsted Acidic Ionic Liquid for the Synthesis of Aryl Iodides from Aromatic Amines. // *Org. Prep. Proced. Int.* - 2011. - 43. - 3. - 292–296.

18. Eshghi, H.; Bakavoli, M.; Ghasemzadeh, M. Nitrite ionic liquid as a new reagent for in situ synthesis of aryl iodides and azides. // *Res. Chem. Intermed.* - 2013. -13. - 15-19.
19. Best, M. D. Click Chemistry and Bioorthogonal Reactions: Unprecedented Selectivity in the Labeling of Biological Molecules. // *Biochemistry* – 2009. – 48. –6571-6584.
20. Piantadosi, C.; Marasco, Jr. C. J.; Morris-Natschke, S. L.; Meyer, K. L.; Gumus, F.; Surles, J. R.; Ishaq, K. S.; Kucera, L. S. Synthesis and evaluation of novel ether lipid nucleoside conjugates for anti-HIV-1 activity. // *J. Med. Chem.* – 1991. – 34. – 1408-1414.
21. Bräse, S.; Gil, C.; Knepper, K.; Zimmermann, V. Organic azides: An exploding diversity of a unique class of compounds. // *Angew. Chemie - Int. Ed.* - 2005. - 44. - 33. - 5188–5240.
22. Blass, B. E.; Coburn, K. R.; Faulkner, A. L.; Seibela, W. L.; Srivastava A. Applications of solid supported azide anion: a one-pot preparation of functionalized 1,2,3-triazoles. // *Tetrahedron Lett.* – 2003. – 44. – 2153-2155.
23. Hubbard, A.; Okazaki, T.; Laali, K. K. Halo- and Azidodediazoni- ation of Arenediazonium Tetrafluoroborates with Trimethylsilyl Halides and Trimethylsilyl Azide and Sandmeyer-Type Bromodediazoni- ation with Cu(I)Br in [BMIM][PF<sub>6</sub>] Ionic Liquid. // *J. Org. Chem.* - 2008. - 73. - 1. - 316–319.
24. Hajipour, A. R.; Mohammadsaleh, F. Preparation of Aryl Azides from Aromatic Amines in N -Methyl-2-Pyrrolidonium Bisulfate. // *Org. Prep. Proced. Int.* - 2011. - 43. - 5. - 451–455.
25. Zarchi, M. A. K.; Nabaie R. Solvent-Free Diazotization–Azidation of Aryl Amine Using a Polymer-Supported Azide Ion. // *J. Appl. Polymer Sci.* – 2012. – 124. – 2362-2369.
26. Nemati, F.; Elhampour, A. Cellulose sulphuric acid as a biodegradable catalyst for conversion of aryl amines into azides at room temperature under mild conditions. // *J. Chem. Sci.* - 2012. - 124. - 4. - 889–892.

27. Zarei, A.; Hajipour, A. R.; Khazdooz, L.; Aghaei, H. A fast and efficient method for the preparation of aryl azides using stable aryl diazonium silica sulfates under mild conditions. // *Tetrahedron Lett.* - 2009. - 50. - 31. - 4443–4445.
28. Zarei, A. One-pot, efficient, and regioselective syntheses of 1,4-disubstituted 1,2,3-triazoles using aryldiazonium silica sulfates in water. // *Tetrahedron Lett.* - 2012. - 53. - 38. - 5176–5179.
29. Zarei, A.; Khazdooz, L.; Hajipour, A. R.; Aghaei, H.; Azizi, G. Microwave-assisted click chemistry synthesis of 1,2,3-triazoles from aryldiazonium silica sulfates in water. // *Synthesis* - 2012. - 44. - 21. - 3353–3360.
30. Alonso, F.; Moglie, Y.; Radivoy, G.; Yus, M. Click chemistry from organic halides, diazonium salts and anilines in water catalysed by copper nanoparticles on activated carbon. // *Org. Biomol. Chem.* - 2011. - 9. - 18. – 6385-6388.
31. Vajpayee, V.; Moon, M. E.; Lee, S.; Ravikumar, S.; Kim, H.; Ahn, B.; Chi, K. W. Halogenation and DNA cleavage via thermally stable arenediazonium camphorsulfonate salts. // *Tetrahedron* - 2013. - 69. - 16. - 3511–3517.
32. Moon, M. E.; Choi, Y.; Lee, Y. M.; Vajpayee, V.; Trusova, M.; Filimonov, V. D.; Chi, K. W. An expeditious and environmentally benign preparation of aryl halides from aryl amines by solvent-free grinding. // *Tetrahedron Lett.* - 2010. - 51. - 51. - 6769–6771.
33. Laali, K. K.; Gettwert, V. J. Fluorodediazoniating in ionic liquid solvents: new life for the Balz–Schiemann reaction. // *J. Fluor. Chem.* - 2001. - 107. - 1. - 31–34.
34. Heredia-Moya, J.; Kirk, K. L. Photochemical Schiemann reaction in ionic liquids. // *J. Fluor. Chem.* - 2007. - 128. - 6. - 674–678.
35. Laali, K. K.; Okazaki, T.; Bunge, S. D. [ArO-SO(CF<sub>3</sub>)dNTf ] and N-Aryltriflimides Ar-N(Tf)<sub>2</sub> by Thermal and Photolytic Dediazoniating of [ArN<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] in [BMIM][Tf<sub>2</sub>N] Ionic Liquid: Exploiting the Ambident

Nucleophilic Character of a “ Nonnucleophilic ” Anion. // J. Org. Chem. - 2007. - 2. - 6758–6762.

36. Tretyakov, A. N.; Krasnokutskaya, E. A.; Gorlushko, D. A.; Ogorodnikov, V. D.; Filimonov, V. D. A new one-pot solvent-free synthesis of pyridinyl tosylates via diazotization of aminopyridines. // Tetrahedron Lett. - 2011. - 52. - 1. - 85–87.

37. Krasnokutskaya, E. A.; Kassanova, A. Z.; Estaeva, M. T.; Filimonov, V. D. A new synthesis of pyridinyl trifluoromethanesulfonates via one-pot diazotization of aminopyridines in the presence of trifluoromethanesulfonic acid. // Tetrahedron Lett. - 2014. - 55. - 28. - 3771–3773.

38. Kondo, T.; Mitsudo, T. Metal-Catalyzed Carbon–Sulfur Bond Formation. // Chem. Rev. - 2000. - 100. - 8. - 3205–3220.

39. Chatterjee, T.; Bhadra, S.; Ranu, B. C. Transition metal-free procedure for the synthesis of S-aryl dithiocarbamates using aryl diazonium fluoroborate in water at room temperature. // Green Chem. - 2011. - 13. - 7. - 1837.

40. Nemati, F.; Elhampour, A.; Zulfaghari, S. Transition-Metal-Free C–S Bond Formation: Aqueous Synthesis of S-Aryl Dithiocarbamates by The use of Stable Arenediazonium Salts Mediated by Nano-Magnetic Supported Silica Sulfonic Acid. // Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem. - 2015. - 190. - 10. - 1692–1702.

41. Mukherjee, N.; Chatterjee, T.; Ranu, B. C. Reaction under Ball-Milling: Solvent-, Ligand-, and Metal-Free Synthesis of Unsymmetrical Diaryl Chalcogenides. // J. Org. Chem. - 2013. - 78. - 21. - 11110–11114.

42. Erb, W.; Hellal, A.; Albini, M.; Rouden, J.; Blanchet, J. An Easy Route to (Hetero)arylboronic Acids. // Chem. - A Eur. J. - 2014. - 20. - 22. - 6608–6612.

43. Kikukawa, K.; Matsuda, T. Reaction of diazonium salts with transition metals. I. Arylation of olefins with arenediazonium salts catalyzed by zero valent palladium. // Chem. Lett. - 1977. - 2. - 159–162.

44. Taylor, J. G.; Moro, A. V.; Correia, C. R. D. Evolution and synthetic applications of the Heck-Matsuda reaction: The return of arenediazonium salts to prominence. // *European J. Org. Chem.* - 2011. - 8. - 1403–1428.

45. Bonin, H.; Fouquet, E.; Felpin, F. X. Aryl diazonium versus iodonium salts: Preparation, applications and mechanisms for the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction. // *Adv. Synth. Catal.* - 2011. - 353. - 17. - 3063–3084.

46. Kikukawa, K.; Kono, K.; Wada, F.; Matsuda, T. Reaction of diazonium salts with transition metals. 8. Palladium-catalyzed carbon-carbon coupling of arenediazonium salts with organotin compounds. // *J. Org. Chem.* - 1983. - 48. - 8. - 1333–1336.

47. Bumagin, N. A.; Sukhomlinova, L. I.; Tolstaya, T. P.; Vanchikov, A. N.; Beletskaya, I. P. Palladium-catalyzed cross-coupling of aryldiazonium salts with tetramethyltin in aqueous medium. // *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* - 1990. - 39. - 11. - 2419–2419.

48. Dughera, S. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of dry arenediazonium *o*-benzenedisulfonimides with aryltin compounds. // *Synthesis* - 2006. - 7. - 1117–1122.

49. Ikenaga, K.; Kikukawa, K.; Matsuda, T. Reaction of diazonium salts with transition metals. Part 11. Palladium-catalyzed aryldesilylation of alkenylsilanes by arenediazonium salts. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* - 1986. - 1959–1964.

50. Kabalka, G. W.; Dong, G.; Venkataiah, B. Investigation of the behavior of arenediazonium salts with olefins in BmimPF<sub>6</sub>. // *Tetrahedron Lett.* - 2004. - 45. - 13. - 2775–2777.

51. Kalkhambkar, R. G.; Laali, K. K. Arenediazonium salts immobilized in imidazolium ionic liquids as electrophilic partners in the Pd(OAc)<sub>2</sub>-catalyzed Matsuda-Heck arylation. // *Tetrahedron Lett.* - 2011. - 52. - 15. - 1733–1737.

52. Gallo, V.; Mastroilli, P.; Nobile, C. F.; Paolillo, R.; Taccardi, N. Ionic Liquids as Reaction Media for Palladium-Catalysed Cross-Coupling of

Aryldiazonium Tetrafluoroborates with Potassium Organotrifluoroborates. // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2005. - 3. - 582–588.

53. Calò, V.; Nacci, A.; Monopoli, A. Effects of ionic liquids on Pd-catalysed carbon-carbon bond formation. // *European J. Org. Chem.* - 2006. - 17. - 3791–3802.

54. Zarei, A.; Khazdooz, L.; Pirisedigh, A.; Hajipour, A. R.; Seyedjamali, H.; Aghaei, H. Aryldiazonium silica sulfates as efficient reagents for Heck-type arylation reactions under mild conditions. // *Tetrahedron Lett.* - 2011. - 52. - 35. - 4554–4557.

55. Salabert, J.; Sebastián, R. M.; Vallribera, A.; Cívicos, J. F.; Nájera, C. Heck–Matsuda reaction of arenediazonium salts in water. // *Tetrahedron* - 2013. - 69. - 12. - 2655–2659.

56. Molnar, A. Efficient, Selective, and Recyclable Palladium Catalysts in Carbon-Carbon Coupling Reactions. // *Chem. Rev.* - 2011. - 2251–2320.

57. Gaikwad, D. S.; Pore, D. M. Palladium-nanoparticle-catalyzed Matsuda-Heck reaction in water. // *Synlett* - 2012. - 23. - i. - 2631–2634.

58. Gholinejad, M. Palladium nanoparticles supported on agarose-catalyzed Heck-Matsuda and Suzuki-Miyaura coupling reactions using aryl diazonium salts. // *Appl. Organomet. Chem.* - 2013. - 27. - 1. - 19–22.

59. Cacchi, S.; Caponetti, E.; Casadei, M. A.; Di Giulio, A.; Fabrizi, G.; Forte, G.; Saladino, M. L. Suzuki-Miyaura cross-coupling of arenediazonium salts catalyzed by alginate/gellan-stabilized palladium nanoparticles under aerobic conditions in water. // *Green Chem.* - 2012. - 14. - 2. - 317–320.

60. Singh, A. S.; Shendage, S. S.; Nagarkar, J. M. Palladium supported on zinc ferrite: An efficient catalyst for ligand free C-C and C-O cross coupling reactions. // *Tetrahedron Lett.* - 2013. - 54. - 47. - 6319–6323.

61. Zarei, A.; Khazdooz, L.; Hajipour, A. R.; Rafiee, F.; Azizi, G.; Abrishami, F. Suzuki-Miyaura cross-coupling of aryl diazonium silica sulfates under mild and heterogeneous conditions. // *Tetrahedron Lett.* - 2012. - 53. - 4. - 406–408.

62. El Bakouri, O.; Fernández, M.; Brun, S.; Pla-Quintana, A.; Roglans, A. A simple catalytic system based on  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  in water for cross-coupling reactions using diazonium salts. // *Tetrahedron* - 2013. - 69. - 9761–9765.
63. Galli, C. Radical reactions of arenediazonium ions: An easy entry into the chemistry of the aryl radical. // *Chem. Rev.* - 1988. - 88. - 5. - 765–792.
64. Walters, W.A. The chemistry of free radicals. // Wiley, Boca Raton. – 1967.
65. Wetzel, A.; Ehrhardt, V.; Heinrich, M. R. Synthesis of Amino- and Hydroxybiphenyls by Radical Chain Reaction of Arenediazonium Salts. // *Angew. Chemie Int. Ed.* - 2008. - 47. - 47. - 9130–9133.
66. Mastrorilli, P.; Nobile, C. F.; Taccardi, N. Chloride based ionic liquids as promoting agents for Meerwein reaction in solventless conditions. // *Tetrahedron Lett.* - 2006. - 47. - 27. - 4759–4762.
67. Honraedt, A.; Le Callonnec, F.; Le Grogne, E.; Fernandez, V.; Felpin, F.-X. C–H Arylation of Benzoquinone in Water through Aniline Activation: Synergistic Effect of Graphite-Supported Copper Oxide Nanoparticles. // *J. Org. Chem.* - 2013. - 78. - 9. - 4604–4609.
68. Scriven, E. F. V; Turnbull, K. Azides: their preparation and synthetic uses. // *Chem. Rev.* - 1988. - 88. - 2. - 297–368.
69. Bräse, S.; Banert, K. Organic Azides. // Wiley, Wiltshire – 2010.
70. Chiba, S. Application of Organic Azides for the Synthesis of Nitrogen-Containing Molecules. // *Synlett.* – 2012. – 21-44.
71. Köhn, M.; Breinbauer, R. The Staudinger ligation - A gift to chemical biology. // *Angew. Chemie - Int. Ed.* - 2004. - 43. - 24. - 3106–3116.
72. Saxon, E.; Bertozzi, C.R. Cell Surface Engineering by a Modified Staudinger Reaction. // *Science.* – 2007. – 287. – 2007-2010.
73. Wilkening, I.; Signore, G. del; Hackenberger, C. P. R. Synthesis of phosphoramidate peptides by Staudinger reactions of silylated phosphinic acids and esters. // *Chem. Commun.* - 2011. - 47. - 1. - 349–351.

74. Himo, F.; Demko, Z.P.; Noodleman, L.; Sharpless, K.B. Why Is Tetrazole Formation by Addition of Azide to Organic Nitriles Catalyzed by Zinc(II) Salts // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – 125. – 9983-9987.
75. Gritsan, N.P.; Platz, M.S.; Borden, W.T. The Study of Nitrenes by Theoretical Methods. // *Theoretical Methods in Photochemistry*, Taylor and Francis: Boca Raton, FL. – 2005. – 235-356.
76. Robinette, D.; Neamati, N.; Tomer, K. B.; Borchers, C. H. Photoaffinity labeling combined with mass spectrometric approaches as a tool for structural proteomics. // *Expert Rev. Proteomics* - 2006. - 3. - 4. - 399–408.
77. Azagarsamy, M. A.; Anseth, K. S. Bioorthogonal Click Chemistry: An Indispensable Tool to Create Multifaceted Cell Culture Scaffolds. // *ACS Macro Lett.* - 2013. - 2. - 1. - 5–9.
78. Barral, K.; Moorhouse, A. D.; Moses, J. E. Efficient conversion of aromatic amines into azides: A one-pot synthesis of triazole linkages. // *Org. Lett.* - 2007. - 9. - 9. - 1809–1811.
79. Das, J.; Patil, S. N.; Awasthi, R.; Narasimhulu, C. P.; Trehan, S. An easy access to aryl azides from aryl amines under neutral conditions. // *Synthesis* - 2005. - 11. - 1801–1806.
80. Moorhouse, A. D.; Moses, J. E. Microwave enhancement of a “one-pot” tandem azidation-’click’ cycloaddition of anilines. // *Synlett* - 2008. - 14. - 2089–2092.
81. Stazi, F.; Cancogni, D.; Turco, L.; Westerduin, P.; Bacchi, S. Highly efficient and safe procedure for the synthesis of aryl 1,2,3-triazoles from aromatic amine in a continuous flow reactor. // *Tetrahedron Lett.* - 2010. - 51. - 41. - 5385–5387.
82. Filimonov, V. D.; Trusova, M.; Postnikov, P.; Krasnokutskaya, E. A.; Lee, Y. M.; Hwang, H. Y.; Chi, K. W. Unusually stable, versatile, and pure arenediazonium tosylates: Their preparation, structures, and synthetic applicability. // *Org. Lett.* - 2008. - 10. - 18. - 3961–3964.

83. P.K. Dutt, H.R. Whitehead, A. Wormall. The action of diazo-salts on aromatic sulphonamides. Part 1. // *J. Chem. Soc.* – 1921. – 119. – 2088-2094.
84. Butler, R. N. Diazotization of heterocyclic primary amines. // *Chem. Rev.* - 1975. - 75. - 2. - 241–257.
85. Xie, F.; Sivakumar, K.; Zeng, Q.; Bruckman, M. A.; Hodges, B.; Wang, Q. A fluorogenic “click” reaction of azidoanthracene derivatives. // *Tetrahedron* - 2008. - 64. - 13. - 2906–2914.
86. Liu, Q.; Tor, Y. Simple Conversion of Aromatic Amines into Azides. // *Org. Lett.* - 2003. - 5. - 14. - 2571–2572.
87. Alonso, F.; Beletskaya, I. P.; Yus, M. Non-conventional methodologies for transition-metal catalysed carbon–carbon coupling: a critical overview. Part 1: The Heck reaction. // *Tetrahedron* - 2005. - 61. - 50. - 11771–11835.
88. Perreux, L.; Loupy, A. A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations. // *Tetrahedron* - 2001. - 57. - 45. - 9199–9223.
89. De la Hoz, A.; Diaz-Ortiz, A.; Moreno, A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. // *Chem. Soc. Rev.* - 2005. - 34. - 2. - 164–178.
90. Perreux, L.; Loupy, A. Chapter 4. Nonthermal Effects of Microwaves in Organic Synthesis. // *Microwaves in Organic Synthesis*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim. – 2006.
91. De La Hoz, A.; Diaz-Ortiz, A.; Moreno, A. Chapter 5. Selectivity Under the Action of Microwave Irradiation. // *Microwaves in Organic Synthesis*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim. – 2006.
92. Stuegra, D. Chapter 1. Microwave-Material Interactions and Dielectric Properties, Key Ingredients for Mastery of Chemical Microwave Processes. // *Microwaves in Organic Synthesis*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim. – 2006.
93. Kappe, C. O. Controlled Microwave Heating in Modern Organic synthesis. // *Angew. Chemie-International Ed.* - 2004. - 43. - 6250–6284.

94. Loupy, A.; Petit, A.; Bogdal, D. Chapter 6. Microwaves and Phase-transfer Catalysis. // *Microwaves in Organic Synthesis*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim. – 2006.

95. Kappe, C. O.; Pieber, B.; Dallinger, D. Microwave effects in organic synthesis: Myth or reality? // *Angew. Chemie - Int. Ed.* - 2013. - 52. - 4. - 1088–1094.

96. Chen, L.; Zhang, Y.; Kong, X.; Peng, S.; Tian, J. Synthesis and biological evaluation of nitric oxide-releasing derivatives of oleanolic acid as inhibitors of HepG2 cell apoptosis. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* - 2007. - 17. - 11. - 2979–2982.

97. Li, N.-G.; Wang, R.; Shi, Z.-H.; Tang, Y.-P.; Li, B.-Q.; Wang, Z.-J.; Duan, J.-A. Design and synthesis of novel NO-donor-ferulic acid hybrids as potential antiatherosclerotic drug candidates. // *Drug Dev. Res.* - 2011. – 5. – 405–415.

98. Li, W.; Li, N.; Tang, Y.; Li, B.; Liu, L.; Zhang, X.; Duan, J. Biological activity evaluation and structure–activity relationships analysis of ferulic acid and caffeic acid derivatives for anticancer. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* - 2012. - 22. - 19. - 6085–6088.

99. Wang, X.; Li, Y.; Zhao, Q.; Min, Z.; Zhang, C.; Lai, Y.; Zhang, Y. Design, synthesis and evaluation of nitric oxide releasing derivatives of 3-n-butylphthalide as antiplatelet and antithrombotic agents. // *Org. Biomol. Chem.* - 2011. - 9. - 16. - 5670–5681.

100. Teodori, E.; Dei, S.; Garnier-Suillerot, A.; Gualtieri, F.; Manetti, D.; Martelli, C.; ... Salerno, M. Exploratory chemistry toward the identification of a new class of multidrug resistance reverters inspired by pervilleine and verapamil models. // *J. Med. Chem.* - 2005. - 48. - 23. - 7426–7436.

101. Qian, C.; Qiu, A.; Huang, Y.; Chen, W. Studies on organolanthanide complexes. // *J. Organomet. Chem.* - 1991. - 412. - 1. - 53–59.

102. Liu, Y.; Zhang, Y. Tetrahydrofuran ring opening with acyloxyphosphonium bromide catalysed by allylsamarium bromide: a novel and

effective method for the preparation of 4-bromobutyl esters. // J. Chem. Res. - 2002. - 15–16.

103. Heck, R. F. The Mechanism of Arylation and Carbomethoxylation. // J. Am. Chem. Soc. - 1968. - 5518. - 1. - 6707–6714.

104. Caló, V.; Nacci, A.; Monopoli, A.; Detomaso, A.; Iliade, P. Pd nanoparticle catalyzed Heck arylation of 1,1-disubstituted alkenes in ionic liquids. Study on factors affecting the regioselectivity of the coupling process. // Organometallics - 2003. - 22. - 21. - 4193–4197.

105. Li, J.; Liu, L.; Zhou, Y.; Xu, S. Palladium-catalyzed heck-type arylation of acrylate with diaryliodonium salts. // RSC Adv. - 2012. - 2. - 8. - 3207-3211.

106. Severino, E. A; Roque D Correia, C. Heck arylation of endocyclic enecarbamates with diazonium salts. Improvements and a concise enantioselective synthesis of (-)-codonopsinine. // Org. Lett. - 2000. - 2. - 20. - 3039–3042.

107. Pastre, J. C.; Correia, C. R. D. Efficient Heck arylations of cyclic and acyclic acrylate derivatives using arenediazonium tetrafluoroborates. A new synthesis of the antidepressant drug paroxetine. // Org. Lett. - 2006. - 8. - 8. - 1657–1660.

108. Barancelli, D. A.; Salles, A. G.; Taylor, J. G.; Correia, C. R. D. Coumarins from free ortho -hydroxy cinnamates by Heck-Matsuda arylations: A scalable total synthesis of (R)-tolterodine. // Org. Lett. - 2012. - 14. - 23. - 6036–6039.

109. Finelli, F. G.; Godoi, M. N.; Correia, C. R. D. Microwave-Assisted Heck Arylations of Non-Activated N-Acyl-3-pyrrolines with arenediazonium tetrafluoroborates. // J. Braz. Chem. Soc. - 2015. - 26. - 5. - 910–915.

110. Sengupta, S.; Bhattacharyya, S. A Facile Synthesis of 3-Arylbutadiene Sulfones. // Synth. Commun. - 1996. - 26. - 231–236.

111. NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards [Электронный ресурс]: Режим доступа: <http://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0571.html> - Загл. с экрана.

112. Heravi, M. M.; Hashemi, E. Recent applications of the Suzuki reaction in total synthesis. // *Tetrahedron* - 2012. - 68. - 45. - 9145–9178.

113. James, C. A.; Snieckus, V. Combined directed remote metalation-transition metal catalyzed cross coupling strategies: The total synthesis of the aglycones of the gilvocarcins V, M, and E and arnottin I. // *J. Org. Chem.* - 2009. - 74. - 11. - 4080–4093.

114. Huang, S.; Petersen, T. B.; Lipshutz, B. H. Total synthesis of (+)-korupensamine B via an atropselective intermolecular biaryl coupling. // *J. Am. Chem. Soc.* - 2010. - 132. - 40. - 14021–14023.

115. Ekebergh, A.; Karlsson, I.; Mete, R.; Pan, Y.; Börje, A.; Mårtensson, J. Oxidative coupling as a biomimetic approach to the synthesis of scytonemin. // *Org. Lett.* - 2011. - 13. - 16. - 4458–4461.

116. Li, C. S.; Tsai, Y. H.; Lee, W. C.; Kuo, W. J. Synthesis and photophysical properties of pyrrole/polycyclic aromatic units hybrid fluorophores. // *J. Org. Chem.* - 2010. - 75. - 12. - 4004–4013.

117. Liu, Z.; Thacker, S. G.; Fernandez-Castillejo, S.; Neufeld, E. B.; Remaley, A. T.; Bittman, R. Synthesis of Cholesterol Analogues Bearing BODIPY Fluorophores by Suzuki or Liebeskind-Srogl Cross-Coupling and Evaluation of Their Potential for Visualization of Cholesterol Pools. // *ChemBioChem* - 2014. - 15. - 14. - 2087–2096.

118. Alonso, F.; Beletskaya, I. P.; Yus, M. Non-conventional methodologies for transition-metal catalysed carbon–carbon coupling: a critical overview. Part 2: The Suzuki reaction. // *Tetrahedron* - 2008. - 64. - 14. - 3047–3101.

119. Li, X.; Yan, X.-Y.; Chang, H.-H.; Wang, L.-C.; Zhang, Y.; Chen, W.-W.; Wei, W.-L. Suzuki–Miyaura cross-couplings of arenediazonium tetrafluoroborate salts with arylboronic acids catalyzed by aluminium hydroxide-supported palladium nanoparticles. // *Org. Biomol. Chem.* - 2012. - 10. - 495.

120. Felpin, F.-X.; Fouquet, E.; Zakri, C. Improved Suzuki–Miyaura Reactions of Aryldiazonium Salts with Boronic Acids by Tuning Palladium on Charcoal Catalyst Properties. // *Adv. Synth. Catal.* - 2009. - 351. - 4. - 649–655.

121. Varnedoe, L. S.; Angel, B. D.; McClellan, J. L.; Hanna Jr., J. M. Pd/C-Catalyzed Cross-Coupling of Arenediazonium Salts with Potassium Aryltrifluoroborates. // *Lett. Org. Chem.* - 2010. - 7. - 1–6.

122. Mehta, V. P.; Modha, S. G.; Ruijter, E.; Van Hecke, K.; Van Meervelt, L.; Pannecouque, C.; Van der Eycken, E. A microwave-assisted diastereoselective multicomponent reaction to access dibenzo[c,e]azepinones: synthesis and biological evaluation. // *J. Org. Chem.* - 2011. - 76. - 8. - 2828–2839.

123. Zhao, J.; Yue, D.; Campo, M. a.; Larock, R. C. An aryl to imidoyl palladium migration process involving intramolecular C-H activation. // *J. Am. Chem. Soc.* - 2007. - 129. - 16. - 5288–5295.

124. Kim, Y.; Kim, J.; Tae, J.; Roth, B. L.; Rhim, H.; Keum, G.; Choo, H. Discovery of aryl-biphenyl-2-ylmethylpiperazines as novel scaffolds for 5-HT7 ligands and role of the aromatic substituents in binding to the target receptor. // *Bioorganic Med. Chem.* - 2013. - 21. - 9. - 2568–2576.

125. Korich, A. L.; Hughes, T. S. Arylene imine macrocycles of C<sub>3h</sub> and C<sub>3</sub> symmetry from reductive imination of nitroformylarenes. // *Org. Lett.* - 2008. - 10. - 23. - 5405–5408.

126. Qin, Y.; Wei, W.; Luo, M. Suzuki-Miyaura Cross-Coupling of Arenediazonium Salts with Arylboronic Acids Catalyzed by a Recyclable Polymer-Supported N-Heterocyclic Carbene-Palladium Catalyst. // *Synlett* - 2007. - 15. - 2410–2414.

127. Andrus, M. B.; Chun, S. Palladium–Imidazolium Carbene Catalyzed Aryl, Vinyl, and Alkyl Suzuki–Miyaura Cross Coupling. // *Org. Lett.* - 2001. - 3. - 23. - 3761–3764.

128. Widdowson, D. A; Wilhelm, R. Palladium catalysed Suzuki reactions of fluoroarenes. // *Chem. Commun.* - 2003. - 578–579.

129. Susperregui, N.; Miqueu, K.; Sotiropoulos, J.-M.; Le Callonnec, F.; Fouquet, E.; Felpin, F.-X. Sustainable Heck–Matsuda Reaction with Catalytic Amounts of Diazonium Salts: An Experimental and Theoretical Study. // *Chem. – A Eur. J.* - 2012. - 18. - 23. - 7210–7218.

130. Kuethe, J. T.; Childers, K. G. Suzuki-Miyaura cross-coupling of 2-nitroarene diazonium tetrafluoroborates: Synthesis of unsymmetrical 2-nitrobiphenyls and highly functionalized carbazoles. // *Adv. Synth. Catal.* - 2008. - 350. - 1577–1586.

131. Hilton, L.; Osborne, R.; Kenyon, A. S.; Baldock, H.; Bunnage, M. E.; Burrows, J.; Jones, L. H. Optimized glucuronidation of dual pharmacology [small beta]-2 agonists/M3 antagonists for the treatment of COPD. // *Medchemcomm* - 2011. - 2. - 9. - 870–876.

132. Guo, Y. L.; Dou, W.; Wang, Y. W.; Liu, W. S.; Wang, D. Q. Preparation, luminescent properties of N-phenyl-2-{2-[(phenyl-ethyl-carbamoyl)-methoxy]-biphenyl-2-yloxy}-N-ethyl-acetamide (L) lanthanide complexes and the supramolecular structures of [La(pic)<sub>3</sub>L] and 2[La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>L(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O·0.5C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. // *Polyhedron* - 2007. - 26. - 8. - 1699–1710.

133. Malachowski, M. R.; Kasto, A. S.; Adams, M. E.; Rheingold, A. L.; Zakharov, L. N.; Margerum, L. D.; Greaney, M. Copper(II) complexes of a biphenyl-based ligand: Tuning the needs of the metal with those of the ligand. // *Polyhedron* - 2009. - 28. - 2. - 393–397.

134. Lee, N.-J.; Lee, D.-H.; Kim, D.-W.; Lee, J.-H.; Cho, S. H.; Jeon, W. S.; Suh, M. C. Highly efficient soluble materials for blue phosphorescent organic light-emitting diode. // *Dye. Pigment.* - 2012. - 95. - 2. - 221–228.

135. Carriedo, G. A.; García Alonso, F. J.; González, P. A.; Díaz Valenzuela, C.; Yutronic Sáez, N. Synthesis and spectroscopic characterization of cyclic and polymeric phosphazenes bearing phosphine complexes. // *Polyhedron* - 2002. - 21. - 25. - 2579–2586.

136. Li, Y.; Ding, Y. J.; Wang, J. Y.; Su, Y. M.; Wang, X. S. Pd-catalyzed C-H lactonization for expedient synthesis of biaryl lactones and total synthesis of cannabiniol. // *Org. Lett.* - 2013. - 15. - 11. - 2574–2577.

137. Roy, J.; Jana, A. K.; Mal, D. Recent trends in the synthesis of carbazoles: an update. // *Tetrahedron* - 2012. - 68. - 31. - 6099–6121.

138. Jiang, H.; Sun, J.; Zhang, J. A Review on Synthesis of Carbazole-based Chromophores as Organic Light-emitting Materials. // *Curr. Org. Chem.* – 2012. - 16. - 17. - 2014–2025.

139. Suarez, A. I. O.; Lyaskovskyy, V.; Reek, J. N. H.; Van Der Vlugt, J. I.; De Bruin, B. Complexes with nitrogen-centered radical ligands: Classification, spectroscopic features, reactivity, and catalytic applications. // *Angew. Chemie - Int. Ed.* - 2013. - 52. - 48. - 12510–12529.

140. Yi, W.; Ma, H. Magnesium and calcium complexes containing biphenyl-based tridentate iminophenolate ligands for ring-opening polymerization of rac -lactide. // *Inorg. Chem.* - 2013. - 52. - 20. - 11821–11835.

141. Lennox, A. J. J.; Lloyd-Jones, G. C. Selection of boron reagents for Suzuki-Miyaura coupling. // *Chem. Soc. Rev.* - 2014. - 43. - 1. - 412–43.

142. Darses, S.; Michaud, G.; Genet, J. P. Potassium organotrifluoroborates: New partners in palladium-catalysed cross-coupling reactions. // *European J. Org. Chem.* - 1999. - 1875–1883.

143. Sigma-Aldrich [Электронный ресурс]: Режим доступа: <http://www.sigmaaldrich.com/russian-federation.html> - Загл. с экрана.

144. IUPAC Nomenclature [Электронный ресурс]: Режим доступа: <http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/> - Загл. с экрана.

145. Taylor, R.; Felpin, F.-X. Suzuki – Miyaura Reactions of Arenediazonium Salts Catalyzed by Pd (0)/ C . One-Pot Chemoselective Double cross-coupling reaction. // *Org. Lett.* - 2007. - 9. - 15. - 163–164.

146. Darses, S.; Genêt, J. P.; Brayer, J. L.; Demoute, J. P. Cross-coupling reactions of arenediazonium tetrafluoroborates with potassium aryl- or alkenyltrifluoroborates catalyzed by palladium. // *Tetrahedron Lett.* - 1997. - 38. - 25. - 4393–4396.

147. Masllorens, J.; González, I.; Roglans, A. Recoverable Homogeneous Palladium(0) Catalyst for Cross-Coupling Reactions of Arenediazonium Salts with Potassium Organotrifluoroborates: Detection of Catalytic Intermediates by

Electrospray Ionization Mass Spectrometry. // European J. Org. Chem. - 2007. - 2007. - 1. - 158–166.

148. Darses, S.; Michaud, G.; Genêt, J. P. Potassium vinyltrifluoroborate: A stable and efficient vinylating agent of arenediazonium salts using palladium catalysts. // Tetrahedron Lett. - 1998. - 39. - 33. - 5045–5048.

149. Wallow, T. I.; Novak, B. M. Highly Efficient and Accelerated Suzuki Aryl Couplings Mediated by Phosphine-Free Palladium Sources. // J. Org. Chem. - 1994. - 59. - 17. - 5034–5037.

150. Постников, П.С. Синтез и свойства новых арендиазоний алкилбензолсульфонатов, их использование в органическом синтезе и получении современных органо-модифицированных композитных материалов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03 / Постников Павел Сергеевич. – Томск, 2011. – 146 с.

151. Трусова, М.Е. Иодирование и диазотирование-иодирование ароматических соединений. Синтез, строение и свойства стабильных арендиазоний тозилатов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03 / Трусова Марина Евгеньевна. – Томск, 2009. – 162 с.

152. United Nations Economic Commission for Europe. Introducing Dangerous Goods. [Электронный ресурс]: Режим доступа: <http://www.unece.org/trans/danger/danger.htm> - Загл. с экрана.

153. Bartsch, R. A.; Yang, I. W. Polyethylene glycol as a phase transfer catalyst for aryldiazonium salt reactions. // Tetrahedron Lett. – 1979. – 27. - 2503-2504.

154. Gokel, G.W.; Korzeniowski, S.H.; Blum, L. Crown-cation complex effects. IV. Crown ether and quaternary ion mediated displacement in aryldiazonium compounds. // Tetrahedron Lett. – 1977. - 19. – 1633-1636.

155. Korzeniowski, S.H.; Gokel, G.W. Crown-cation complex effects. V. Reaction of aryldiazonium ions in nonpolar media. // Tetrahedron Lett. – 1977. - 19. – 1637-1640.

156. Armarego, W.L.F.; Chai, C.L.L. Purification of laboratory chemicals. // Elsevier Science, 5th edition. - 2003. – 609.
157. Coote, M. L.; Lin, C. Y.; Zipse, H. The Stability of Carbon-Centered Radicals. // Carbon-Centered Free Radicals and Radical Cations: Structure, Reactivity, and Dynamics, John Wiley & Sons, Inc. - 2010.
158. Bravo-Diaz, C.; Romero-Nieto, M.E.; Gonzalez-Romero, E. Micellar-promoted homolytic dediazonation of p-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate. // Langmuir – 2000. – 16. – 42-48.
159. Bravo-Diaz, C.; Soengas-Fernandez, M.; Rodriguez-Sarabia, M.J.; Gonzalez-Romero, E. Effect of monovalent and divalent anionic dodecyl sulfate on the dediazonation of 2-, 3-, and 4-methoxybenzenediazonium tetrafluoroborate. // Langmuir – 1998. – 14. – 5098-5105.
160. Bravo-Diaz, C.; Gonzalez-Romero, E. Inhibition of the  $\beta$ -cyclodextrin catalyzed dediazonation of 4-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate. Blocking effect of sodium dodecyl sulfate. // Langmuir – 2005. – 21. – 4888-4895.
161. Das, P.K.; Chaudhuri, A. Are the interfacial basicities of aqueous cationic micelles and cationic reverse microemulsion different by orders of magnitude? // Langmuir – 1999. – 15. – 26. – 8771-8775.
162. Maddani, M.R.; Saravana, M.K.; Kandikere, P.R. Chemoselective reduction of azides catalyzed by molybdenum xanthate by using phenylsilane as the hydride source. // Tetrahedron. – 2010. – 66. – 1. – 329-333.
163. Kauer, C.; Carboni, R.A. Aromatic azapentalenes. III. 1,3a,6,6a-Tetraazapentalenes. // J. Am. Chem. Soc. – 1967. – 89. – 2633-2637.
164. Leffler, J.E.; Temple, R.D. Staudinger reaction between triarylphosphines and azides. Mechanism. // J. Am. Chem. Soc. – 1967. – 89. – 5235-5246.
165. Griffiths, J.; McDarmaid, R.I. Azide Reactive Dyes Part II - Transfer-printing Properties of Sulphonyl- and Aryl-azide Dyes on Nylon 6.6. // J. Soc. Dyers and Colourists. – 1978. – 94. – 65-66.

166. Loner, C.M.; Demuth, D.R.; Luzzio, F.A. Preparation of azidoaryl- and azidoalkyloxazoles for click chemistry. // *Tetrahedron Lett.* – 2012. – 53. – 5641-5644.
167. Bose, D.S.; Chary, M.V. First total synthesis of (-)-Circumdatin H, a novel mitochondrial NADH Oxidase inhibitor. // *Synthesis.* – 2010. – 4. – 643-650.
168. Chun, J.-H.; Pike, V.W. Single-step radiosynthesis of "18F-labeled click synthons" from azide-functionalized diaryliodonium salts. // *Eur. J. Org. Chem.* – 2012. – 24. – 4541-4547.
169. Coffen, D.L.; Fryer, R.I.; Katonak, D.A.; Wong, F. Quinazolines and 1,4-benzodiazepines. LXX. Triazolo[1,4]benzodiazepines. // *J. Org. Chem.* – 1975. – 40. – 7. – 894-897.
170. Liu, C.-Y.; Knochel, P. Preparation of Polyfunctional Aryl Azides from Aryl Triazenes. A New Synthesis of Ellipticine, 9-Methoxyellipticine, Isoellipticine, and 7-Carbethoxyisoellipticine. // *J. Org. Chem.* – 2007. – 72. – 19. – 7106-7115.
171. Rigaudy, J.; Igier, C.; Barcelo, J. Directing effect of bases on the photo-reactions of polycyclic aromatic azides. Synthesis of "ortho-fused" azepines in the anthracene and naphthalene series // *Tetrahedron Lett.* – 1975. – 3845-3848.
172. X. Liu, K. Yao, Y.-L. Hu. An efficient and recyclable ligand-free PEG1000-DIL/toluene temperature-dependent biphasic system for palladium catalysed Heck reactions. // *J. Chem. Res.* – 2011. – 35. – 12. – 731-733.
173. Yuan, Y.-Q.; Guo, S.-R. Remarkably Facile Heck Reactions in Aqueous Two-Phase System Catalyzed by Reusable Pd/C under Ligand-Free Conditions. // *Synth. Commun.* – 2012. – 42. – 7. – 1059-1069.
174. Schmidt, B.; Berger, R. A Deacetylation–Diazotation–Coupling Sequence: Palladium- Catalyzed CC Bond Formation with Acetanilides as Formal Leaving Groups. // *Adv. Synth. Catal.* – 2013. – 355. – 2-3. – 463-476.

175. Du, Z.; Zhou, W.; Fen, W.; Wang, J.-X. In Situ Generation of Palladium Nanoparticles: Reusable, Ligand-Free Heck Reaction in PEG-400 Assisted by Focused Microwave Irradiation // *Synlett.* – 2011. – 3. – 369-372.

176. McNulty, J.; McLeod, D. Amine- and Sulfonamide-Promoted Wittig Olefination Reactions in Water. // *Chem. Eur. J.* – 2011. – 17. – 32. – 8794-8798.

177. Rodrigues, T.; Lopes, F.; Moreira, R. Microwave-Assisted Wittig Reaction of Semistabilized Nitro-Substituted Benzyltriphenyl-Phosphorous Ylides with Aldehydes in Phase-Transfer Conditions. // *Synth. Commun.* – 2012. – 42. – 5. – 747-755;

178. Bezmenova, T. É.; Lukashov, S. M.; Tantsyura, V. P.; Lutsii, T. S.; Rekasheva, A. F.; Zaika, T. D. Isomerization of 3-aryl-4-sulfolenes and their reaction with some nucleophilic reagents. // *Chem. Heterocycl. Compd.* - 1975. - 11. - 8. - 935–940.

179. Lee, Y. M.; Moon, M. E.; Vajpayee, V.; Filimonov, V. D.; Chi, K.-W. Efficient and economic halogenation of aryl amines via arenediazonium tosylate salts. // *Tetrahedron* - 2010. - 66. - 37. - 7418–7422.

180. Ayyangar, N. R.; Naik, S. N.; Srinivasan, K. V. A novel synthesis of unsymmetrical azo aromatics inaccessible by diazo-coupling reaction. // *Tetrahedron Lett.* - 1989. - 30. - 51. - 7253–7256.