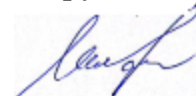


**Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический
университет»**

на правах рукописи



ТРУСОВА МАРИНА ЕВГЕНЬЕВНА

**Синтез арендиазониевых солей алкилбензолсульфокислот,
исследование их структуры и реакционной способности в
важнейших органических превращениях**

Специальность: 02.00.03 - Органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
доктора химических наук

Томск - 2016

Список используемых сокращений

АСД – ароматические соли диазония

АДТ – арендиазоний тозилаты

АДБС – арендиазоний додецилбензолсульфонаты

АДХ – арендиазоний хлориды

АДФБ – арендиазоний тетрафторбораты

ДБСК - додецилбензолсульфокислота

ЯМР – ядерно-магнитный резонанс

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

X-ray – рентгеноструктурный анализ

ГХ/МС – газовая хроматограмма с масс-детектором

МА – метилакрилат

ММА – метилметакрилат

ДСС - дициклогексилкарбодиимид

Оглавление

Общая характеристика работы	5
Глава 1. Литературный обзор.....	10
Химия ароматических солей диазония в XXI веке: свершения и перспективы	10
1.1. Краткий обзор типов ароматических диазониевых солей в зависимости от структуры аниона	11
1.2. Ароматические соли диазония как синтетические эквиваленты N-электрофилов в реакциях образования новых N-C связей	16
1.3. Ароматические соли диазония как синтетические эквиваленты C-электрофилов в реакциях образования новых C-Hal, C-Het, C-C связей.....	30
Глава 2. Синтез и исследование структуры арендиазоний алкилбензолсульфонатов.....	57
<i>Синтез арендиазоний алкилбензолсульфонатов</i>	<i>57</i>
<i>Исследование структуры арендиазоний алкилбензолсульфонатов</i>	<i>76</i>
Экспериментальная часть.....	89
Глава 3. Исследование реакционной способности арендиазониевых солей алкилбензолсульфокислот.....	103
3.1. Арендиазоний алкилбензолсульфонаты как N-электрофилы в реакциях формирования новых N-C связей	103
3.1.1 Реакция азосочетания арендиазоний алкилбензолсульфонатов с 2-нафтолом	103
3.1.2. Реакция взаимодействия арендиазоний алкилбензолсульфонатов с вторичными аминами.....	106
3.1.3. Исследование реакционной способности арендиазоний тозилатов в реакции с C-нуклеофилами: синтез 3-нитроформазанов.....	109
Экспериментальная часть.....	123
3.2. Арендиазоний алкилбензолсульфонаты как C-электрофилы в реакциях образования новых связей C-гетероатом и C-C.....	132

3.2.1. Реакции замещения диазо-группы на галогены.....	133
<i>Иодо-дедиазонирование арендиазоний алкилбензолсульфонатов</i>	<i>133</i>
<i>Бromo- и хлоро-дедиазонирование арендиазоний алкилбензолсульфонатов</i>	<i>146</i>
3.2.2. Гидро-дедиазонирование арендиазоний алкилбензолсульфонатов ...	160
3.2.3. Азидо-дедиазонирование арендиазоний алкилбензолсульфонатов ...	164
3.3. Превращения, приводящие к образованию новых С-С-связей, с использованием арендиазоний алкилбензолсульфонатов	172
3.3.1. Pd-катализируемые превращения арендиазоний алкилбензолсульфонатов.....	172
<i>Реакции Матсуды-Хека с участием арендиазоний алкилбензолсульфонатов</i>	<i>173</i>
<i>Реакция Сузуки-Миюары с участием арендиазоний тозилатов</i>	<i>183</i>
<i>Кросс-сочетание арендиазоний тозилатов с бифункциональными олефинами</i>	<i>193</i>
3.3.2. Реакция Гомберга-Бахмана с участием арендиазоний додецилбензолсульфонатов в неполярных средах	202
3.3.3. Образование связи С-С с графитовыми структурами с участием арендиазоний алкилбензолсульфонатов	206
Экспериментальная часть.....	220
Выводы	252
Список литературы	253
Приложение А	305
Приложение Б	309
Приложение В.....	325
Приложение Г	332

Общая характеристика работы

Актуальность исследования. С бурным развитием тонкого органического синтеза и с ужесточением требований по безопасности используемых реагентов и методов встает вопрос в разработке новых, безопасных, но при этом высокореакционных соединений. Невозможно представить синтез полезного, с любой точки зрения, органического вещества, который бы протекал в одну или даже две стадии. Как правило, это многостадийные процессы, с образованием промежуточных соединений. В свою очередь, промежуточные полупродукты должны быть безопасными и высокореакционными, чтобы в результате с минимальными потерями получить целевые молекулы. Одними из таких промежуточных соединений являются ароматические соли диазония (АСД), которые обладают достаточной реакционной способностью и очень часто используются в полном синтезе ключевых соединений.

На сегодняшний день известно порядка 20 типов АСД, отличающихся по структуре лишь природой диазо-аниона (остатки минеральных или органических кислот). По их синтезу и исследованию химических свойств опубликовано огромное количество обзоров, монографий и статей в высокорейтинговых журналах. Такое разнообразие АСД не случайно, так как многие из них взрывнебезопасны, плохо растворимы в воде или органических растворителях, некоторые проявляют низкую активность в органических превращениях и т.д. В связи с этим, появление новых типов АСД, которые были бы освобождены от указанных недостатков, но при этом в любых превращениях проявляли бы высокую реакционную способность, не образовывали бы вредных побочных продуктов (к которым можно отнести галогенсодержащие продукты), а условия реакций с их использованием отвечали бы современным требованиям органического синтеза, становится весьма актуальной проблемой.

Цель работы: Синтез, всестороннее исследование структуры и реакционной способности новых уникальных арендиазоний алкилбензолсульфонатов.

Работа выполнялась при поддержке грантов РФФИ 12-03-31594 мол_а, РФФИ 14-03-00743а, РФФИ_р_сибирь_13-03-98009, государственных контрактов № ГК 16.512.11.2127 ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007-2012 гг.», № ГК ПЗЗ, П1296 «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

Научная новизна.

1. Впервые получен широкий ряд уникальных ароматических диазониевых солей органических сульфокислот (арендиазоний тозилатов (АДТ) и арендиазоний додецилбензолсульфонатов (АДБС)) и доказана их структура.
2. Впервые показана высокая реакционная способность АДТ и АДБС в превращениях, протекающих без выделения азота (азо-сочетание, образование триазенов, синтез формазанов) и в реакциях с выделением азота (галогенирование, синтез азидов, образование новых С-С-связей).
3. Открыты новые реакции АДБС в неполярных средах (галоген-дедиазонирование, гидро-дедиазонирование, арилирование аренов), катализируемые Et_3N .
4. Однозначно доказано, что взаимодействие АДБС в среде галогенуглеводородов протекает через образование радикалов, и инициатором данных взаимодействий выступает Et_3N .
5. Получены и охарактеризованы порядка 70 новых соединений (АДТ, АДБС, азиды, формазаны, стиролы, орто-замещенные бифенилы).

Практическая значимость.

- Разработан простой метод синтеза ароматических диазониевых солей алкилбензолсульфонатов (АДТ, АДБС). Показана возможность масштабирования данного метода.

- Доказана высокая взрывобезопасность АДТ и АДБС, что делает их перспективными для применения в тонком органическом синтезе, в том числе в некоторых превращениях, отвечающих принципам «зеленой химии».
- Разработан общий метод синтеза ди- три- тетраиод аренов из ароматических аминов.
- Предложен общий метод бром- и хлоро-дедиазонирования АДБС, не требующий использования солей меди как мягкая альтернатива реакции Зандмейера.
- С использованием АДТ разработаны общие методы синтеза формазанов как прекурсоров в синтезе стабильных вердазильных радикалов.
- С использованием NaN_3 разработан общий метод азидо-дедиазонирования АДТ в водной среде и одnoreакторный метод диазотирования-азидинирования ароматических аминов в водной среде.
- Разработаны методы гидро-дедиазонирования в среде углеводородов и метод синтеза бифенилов в среде аренов действием триэтиламина на АДБС.
- Разработаны мягкие методы образования новых С-С-связей, в том числе и с углеродными нано- и макроповерхностями.
- Впервые предложено использование модифицированных наноразмерных частиц $\text{Fe}@C$ для лечения атеросклероза.
- Предложено использование АДТ как реагента для модификации поверхности стеклоуглеродных электродов и показано, что поверхностная модификация увеличивает чувствительность вольтамперметрического определения тяжелых металлов и органических соединений в растворах.

Положения, выносимые на защиту.

- Синтез и структура АДТ и АДБС.
- Синтетические методы получения ценных азо-красителей, триазенов, формазанов с использованием АДТ и АДБС.

- Методы иодо-, бром-, хлоро-, азидо-дедиазонирования с использованием АДТ и АДБС.
- Новые реакции с использованием АДБС в среде неполярных растворителей в присутствии Et₃N и синтетические методы на их основе.
- Новые Pd-катализируемые реакции кросс-сочетания с использованием АДТ и АДБС.
- Новые методы формирования связи С-С с углеродными нано- и макроповерхностями с использованием АДТ и перспективные в медицине и аналитической химии материалы на их основе.

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 2004, 2006, 2007, 2009, 2010, 2011, 2012); V международной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» (Томск 2006); III Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО 2009» (Екатеринбург 2009); VII Всероссийской конференции с молодежной научной школой «Химия и медицина, ОРХИМЕД - 2009» (Уфа 2009); Международной школе «Наноматериалы и нанотехнологии в живых системах» (Москва 2009); Международной школе-конференции «The second international competition of scientific papers in nanotechnology for young researchers. Rusnanotech 09» (Москва 2009); Международном симпозиуме по органической химии «ASOC-2010» (Крым, Мисхор 2010); Молодежной школе-конференции «Актуальные проблемы органической химии» (2010, 2012, 2015); German-russian forum «Nanophotonics and Nanomaterials» (Томск 2010), I-ой Международной Российско-Казахстанской конференции по химии и химической технологии (Томск 2011), XIV Молодежной конференции по органической химии (Екатеринбург 2011), 2nd International Conference on Nanotechnology // Nanotechnology: Fundamentals and Applications (Оттава, Канада 2011), 18th International on composite material (Юж.Корея 2011), International Congress on

Organic Chemistry (Казань 2011), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград 2011), II-ой Международной Российско-Казахстанской конференции по химии и химической технологии (Караганда 2012), Всероссийской научно-методической конференции «Фундаментальные исследования и инновации в национальных исследовательских университетах» (Санкт-Петербург 2012), II Всероссийской научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва 2012), European Symposium on Organic Reactivity (Прага Чешская Республика 2013), XXVII Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (Иркутск 2013), Franco-Siberian Workshop (Пенн, Франция 2013), 3rd International Conference of Organic Chemistry «Organic Synthesis - Driving Force of Life Development» (Тбилиси, Грузия 2014), Siberian winter conference «Current topics in Organic Chemistry» (пос. Шерегеш, Кемеровской обл. 2015), Кластер конференций «Оргхим-2016» (с. Репино, Санкт-Петербург 2016), Dombay Organic Conference Cluster «DOCC-2016» (Домбай 2016).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 26 статей, материалы 67 докладов, 7 патентов РФ, 1 патент США находится на национальной стадии патентования.

Объем и структура работы. Работа изложена на 304 страницах, содержит 38 схем, 29 рисунков и 38 таблиц. Состоит из 3 глав, выводов, списка литературы и приложений. Глава 1 представляет литературный обзор, охватывающий современные методы использования ароматических солей диазония в классических превращениях. В последующих главах излагаются и обсуждаются результаты собственных исследований. Диссертация завершается выводами, списком литературы из 481 наименований и 4 приложениями, в которых представлены данные X-ray, расчетные конформации структур и прикладные результаты.

Глава 1. Литературный обзор

Химия ароматических солей диазония в XXI веке: свершения и перспективы

Открытые в 19 веке ароматические диазониевые соли (АДС) [1] стали огромным толчком для развития тонкого органического синтеза в разных отраслях деятельности: легкая промышленность, пищевая промышленность, материаловедение, фармацевтика и т.д. Открытие диазониевых солей совершило революцию в химической промышленности того времени. Вместе с тем, интерес к химии диазониевых солей не угасает и спустя 150 лет с момента их открытия.

История развития химии ароматических солей диазония (АСД) напрямую связана с эпохальными для органической химии фундаментальными открытиями. Примерно каждые 10-20 лет учеными открывались новые превращения диазониевых солей (Схема 1):

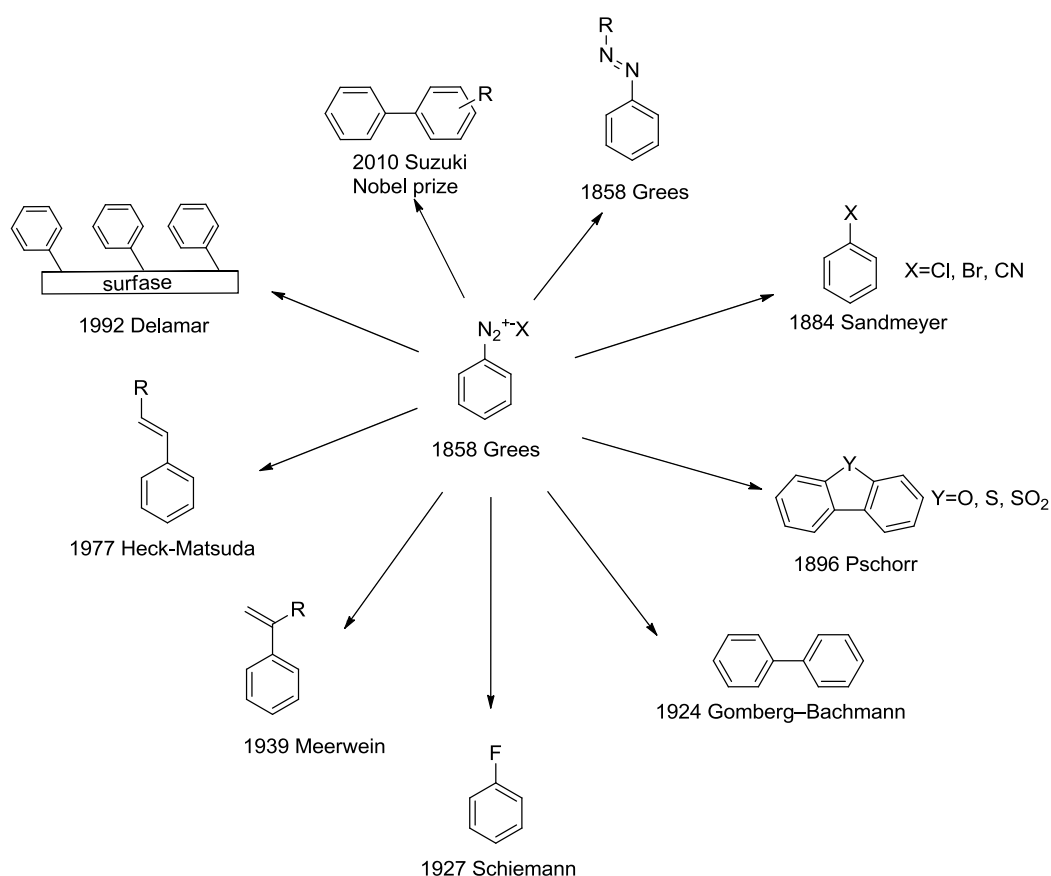


Схема 1. Принципиально важные превращения с использованием АСД

При поиске в базе данных WoS по ключевым словам «diazonium salts» находится порядка 8 000 работ за последние 5 лет, из которых почти половина направлена на исследования реакций образования новых С-С связей в присутствии катализаторов, в том числе палладиевых. Высокая реакционная способность солей диазония позволяет реализовать и целый спектр one-pot превращений, причем лидирующими по числу цитирований являются реакции синтеза триазолов в присутствии различных катализаторов. Огромное количество исследований посвящено и применению солей диазония в проточных реакторах (flow-chemistry), являющихся наиболее яркими примерами развития концепции «Зеленой химии».

Данные достижения в диазониевой химии связаны, в том числе, и с открытием солей диазония новых типов, где простым варьированием аниона в структуре соли исследователи достигают значительного изменения свойств и реакционной способности.

В силу невозможности в полной мере проиллюстрировать все аспекты синтетического применения диазониевых солей, в данном обзоре мы ограничились лишь основными трендами в области синтеза новых, уникальных типов АСД и их применению за последние 5 лет.

1.1. Краткий обзор типов ароматических диазониевых солей в зависимости от структуры аниона

В настоящее время в арсенале химиков-органиков имеется достаточное количество АСД для проведения разнообразных органических превращений. Основными критериями, обуславливающими выбор тех или иных АСД для органических превращений, является растворимость в различных средах, простота метода получения, взрывобезопасность, стабильность при хранении и высокая реакционная способность. Изученные и широко применяющиеся типы АСД (арендиазоний хлориды, арендиазоний тетрафторбораты, арендиазоний сульфаты и т.д.) чаще всего обладают только

некоторыми из выше перечисленных свойств и не удовлетворяют другим. По этой причине поиск новых типов АСД с различными анионами, обладающих одновременно рядом достоинств, является актуальной задачей. В литературе известно порядка 20 типов различных АСД, которые обладают соизмеримо высокой реакционной способностью в различных органических превращениях. В таблицах 1 и 2 мы приводим сводные данные об имеющихся АСД и их некоторые характеристики.

Таблица 1. Ароматические соли диазония с остатками минеральных кислот

АСД	Примечание
$\text{ArN}_2^+\text{Cl}^-$ [1-3]	Растворимы в воде. Простота получения. В индивидуальном виде взрывоопасны и малостабильны. Не стабильны при хранении даже в виде растворов. Свежеприготовленные растворы арендиазоний хлоридов широко применяются для получения различных функциональных производных аренов. [4, 5]
$\text{ArN}^+\text{BF}_4^-$ [2, 6-8] $\text{ArN}^+\text{BCl}_4^-$ [9]	Легко выделяются в индивидуальном виде. Хранятся в твердом состоянии не более 1 месяца. Простота получения. Практически не растворимы в водной среде. Взрывоопасны. Обладают высокой реакционной способностью во многих превращениях в органических растворителях.
$[\text{ArN}_2^+\text{Cl}^-]_2\text{TiCl}_3$ [10] $[\text{ArN}_2^+\text{Cl}^-]_2\text{BiCl}_3$ [10] $[\text{ArN}_2^+\text{Cl}^-]_2\text{SbCl}_3$ [10]	Выделяются в твердом индивидуальном виде. Стабильны при хранении. Были синтезированы с целью изучения структуры АСД. Данные о синтетическом применении отсутствуют. Содержат тяжелые металлы в структуре. [11]
$\text{ArN}_2^+\text{OSO}_3\text{H}^-$ [12-14]	Чаще всего используются для диазотирования малоосновных ароматических и гетероароматических аминов. Ценны в ряде реакций нуклеофильного замещения диазо-группы в виду низкой нуклеофильности аниона. Выделялись в индивидуальном виде для изучения спектральных характеристик АСД. Информация о стабильности и взрывобезопасности отсутствует.
$\text{ArN}_2^+\text{OSO}_3^-\text{SiO}_2$ [15]	Впервые были получены в 2009 г. Выделяются в твердом индивидуальном виде. Главной

	<p>отличительной особенностью предложенного типа солей на твердой подложке, по мнению авторов, является их стабильность при нормальных условиях, возможность использования в органических превращениях в условиях «solvent free» и отсутствие выделяющегося остатка кислоты в ходе превращений.</p> <p>Взрывобезопасны. Не растворимы в водной среде. Реакция с их участием протекает в гетерогенной среде.</p>
$\text{ArN}_2^+ \text{ONO}^-$ [16, 17]	Используются в редких случаях. При синтезе их получения не требуют присутствие сильных минеральных кислот. Не выделяются в индивидуальном виде. Не хранятся при нормальных условиях. Взрывоопасны.
$\text{ArN}_2^+ \text{OSO}_2^-$ -катионит [18]	АСД не выделялись и не характеризовались. Перспективны в органических превращениях отвечающих принципам «Зеленой химии». Не требуют присутствие сильных минеральных кислот при их синтезе.

Таблица 2. Ароматические соли диазония с остатками органических кислот

X^-	Примечание
$\text{ArN}_2^+ \text{OOCH}$, [19, 20]	Не выделяются в индивидуальном виде. Синтез осуществляется в растворе соответствующей карбоновой кислоты, без использования сильных минеральных кислот. Информация о взрывобезопасности отсутствует. Интересны лишь в структурных исследованиях.
$\text{ArN}_2^+ \text{OAc}$, [19, 20]	
$\text{ArN}_2^+ \text{OOC}_3\text{H}_7$ [19, 20]	

<p>ArN₂⁺OOCC₂H₅, [19, 20] ArN₂⁺OOCC₄H₉ [19, 20]</p>	<p>Информация о синтетическом применении отсутствует.</p>
<p>ArN₂⁺N(SO₂)₂Ph [21-23]</p>	<p>Впервые синтезированы в 1998 г. Выделены в индивидуальном виде. Ограниченная растворимость в органических средах. Стабильны при хранении и взрывобезопасны. Демонстрируют высокую реакционную способность во всех типичных превращениях с участием АСД.</p>
<p>ArN₂⁺OSO₂-камфара [24]</p>	<p>Относительно стабильные. Выделены в индивидуальном виде. Изучена кристаллическая решетка. При использовании оптически чистой камфоросульфокислоты образуются соответствующие изомеры АСД. Перспективны в фармацевтических целях.</p>
<p>ArN₂⁺NTf₂ [25; 26]</p>	<p>Первые представители были выделены и охарактеризованы в 2004 г. Данные АСД стабильны при хранении. Растворимы в воде и многих органических растворителях. Взрывобезопасны. По мнению авторов, проявляют самую высокую реакционную способность из всего ряда АСД.</p>

1.2. Ароматические соли диазония как синтетические эквиваленты N-электрофилов в реакциях образования новых N-C связей

Реакции азосочетания являются одними из самых хорошо изученных и распространенных реакций диазониевых солей, проходящих без выделения азота. Синтетические методы, использующие реакцию азосочетания, не претерпели значительного изменения с момента открытия, однако, все они все чаще используются для получения новых функциональных материалов [27]. Примерами подобных материалов являются пигменты [2, 28], красители для текстиля [29]. Кроме того, азопродукты широко используются для получения новых материалов в оптике [30, 31], для создания фармацевтических препаратов [32-36].

Высокая активность диазониевых солей в реакциях азосочетания с фенолами позволила применить их для мечения белковых молекул [37]. Простое диазотирование сложных эфиров ПЭГ и 4-аминобензойной кислоты действием NaNO_2 и трифторуксусной кислоты (Схема 2) позволяет получать стабильный раствор, пригодный для мечения тирозиновых звеньев в структуре белка.

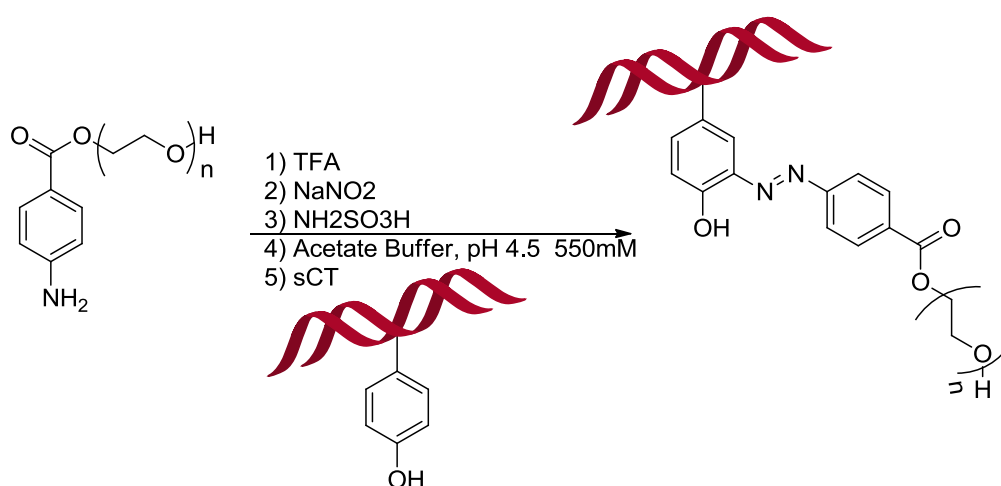


Схема 2. Диазотирование сложных эфиров ПЭГ и 4-аминобензойной кислоты действием NaNO_2 и CF_3COOH

Привлекательность азопродуктов, как маркеров для биохимических целей, связана с их способностью изменять окраску в зависимости от pH-среды.

Интересным свойством diaзосоединений является их способность к образованию илидов. Данное свойство было использовано H.Gan и др. [38] для получения водорастворимых эпоксидных смол, обладающих индикаторными свойствами. Азосоединения были получены в ходе реакции азосочетания АСД с модифицированной эпоксидной смолой (Схема 3), содержащей диалкиланилиновые звенья:

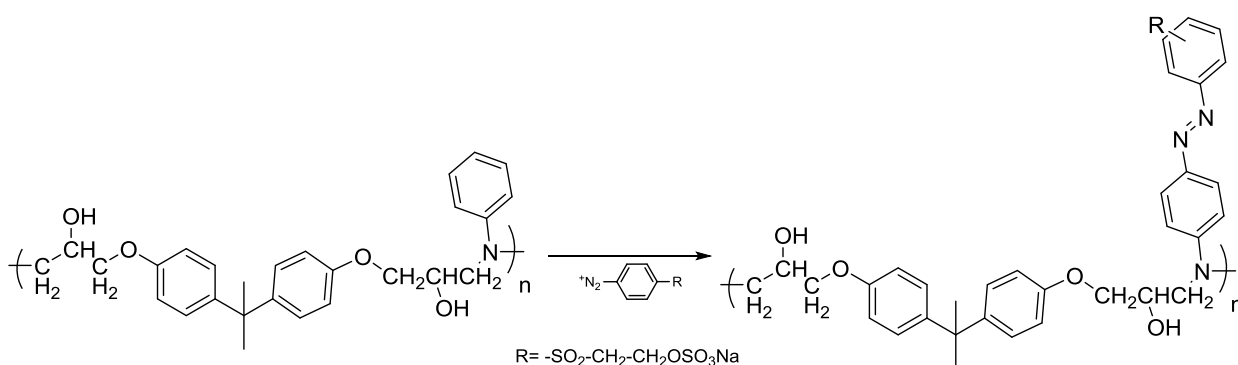
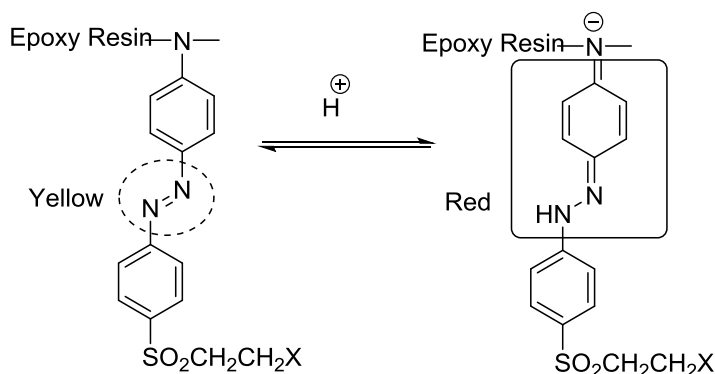


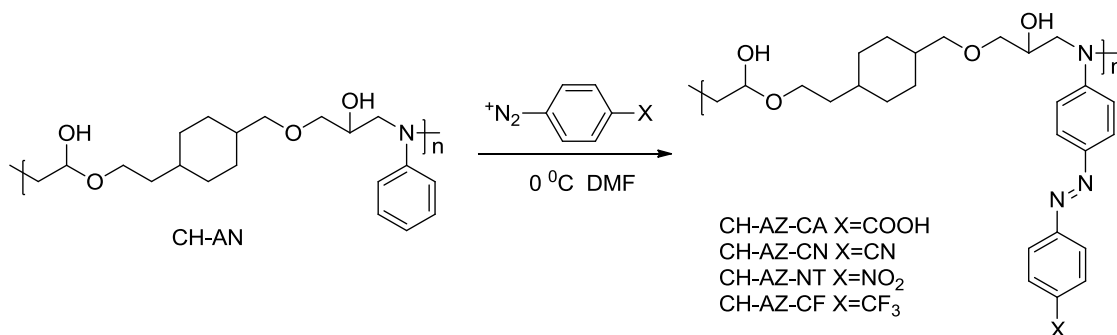
Схема 3. Азосочетание АСД с модифицированной эпоксидной смолой

Переход окраски от желтой к красной связан с образованием илида в кислой среде при присоединении протона по N=N-связи:



Эпоксидные смолы, содержащие азо-группировки, являются elegantным примером «умных» материалов нового типа. Так, в работе [39] был получен ряд эпоксидных смол, содержащих diaзосоставляющие с

различными заместителями в 4-м положении бензольного кольца. Смолы были получены в ходе реакции азосочетания арендиазоний хлоридами с диалкиланилиновыми звеньями в структуре полимера в DMF:



Все азо-полимеры были характеризованы методами ЯМР-, УФ-спектроскопии. В результате азосочетания полимера с АСД происходит образование коллоидных частиц, имеющих строго сферическую форму, гидродинамический радиус которых равен от 140 до 237 нм. В работе показано, что при облучении сухих азо-полимерных коллоидных частиц поляризованным лазером происходит их деформация по направлению поляризации света, сопровождающаяся полным изменением сферической формы до эллиптической. Особенно этот эффект заметен когда в структуре АСД имеется карбоксильная группа. Карбокси-группа увеличивает значение амплитуды модуляции полимера до 113 ± 5 по сравнению с нитро-группой (38 ± 4).

Наличие азо-групп (Схема 4) в структуре также влияет и на другие свойства полимеров и материалов на их основе. Введение (4-нитрофенил)диазенильных групп в структуру полианилинов усиливает их кристалличность, увеличивает их химическую стойкость и существенно снижает газопроницаемость [40].

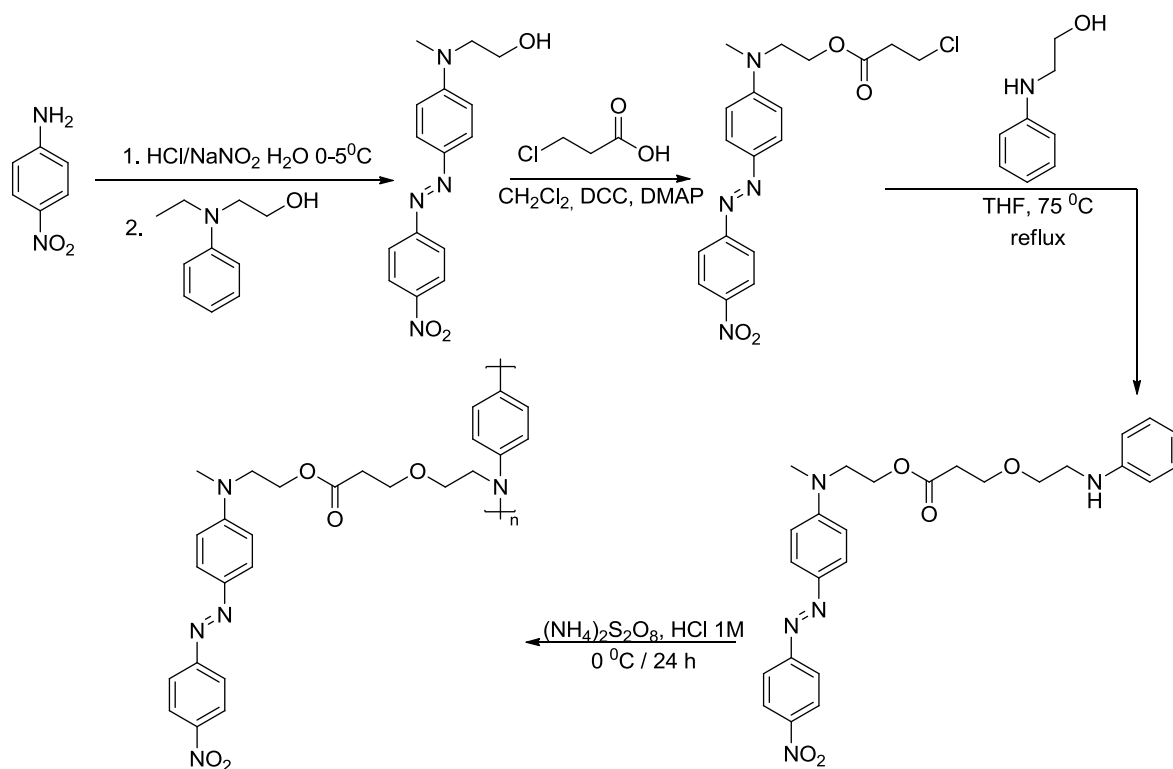


Схема 4. Синтез азо-полимера посредством диазотирования п-нитроанилина и азо-сочетания

Азокрасители, содержащие пиразольные фрагменты, имеют ярко выраженную противомикробную активность [41]. В работе ключевой стадией получения азопродуктов является диазотирование-азосочетание в водной среде (Схема 5). Особый интерес представляет тот факт, что смещение максимумов поглощения полученных азокрасителей зависит от структуры пиразольного цикла, и, в частности, от заместителей в диазониевой соли. Данное исследование открывает новые возможности в получении «умных» материалов на основе красителей с определенной локализацией максимумов поглощения.

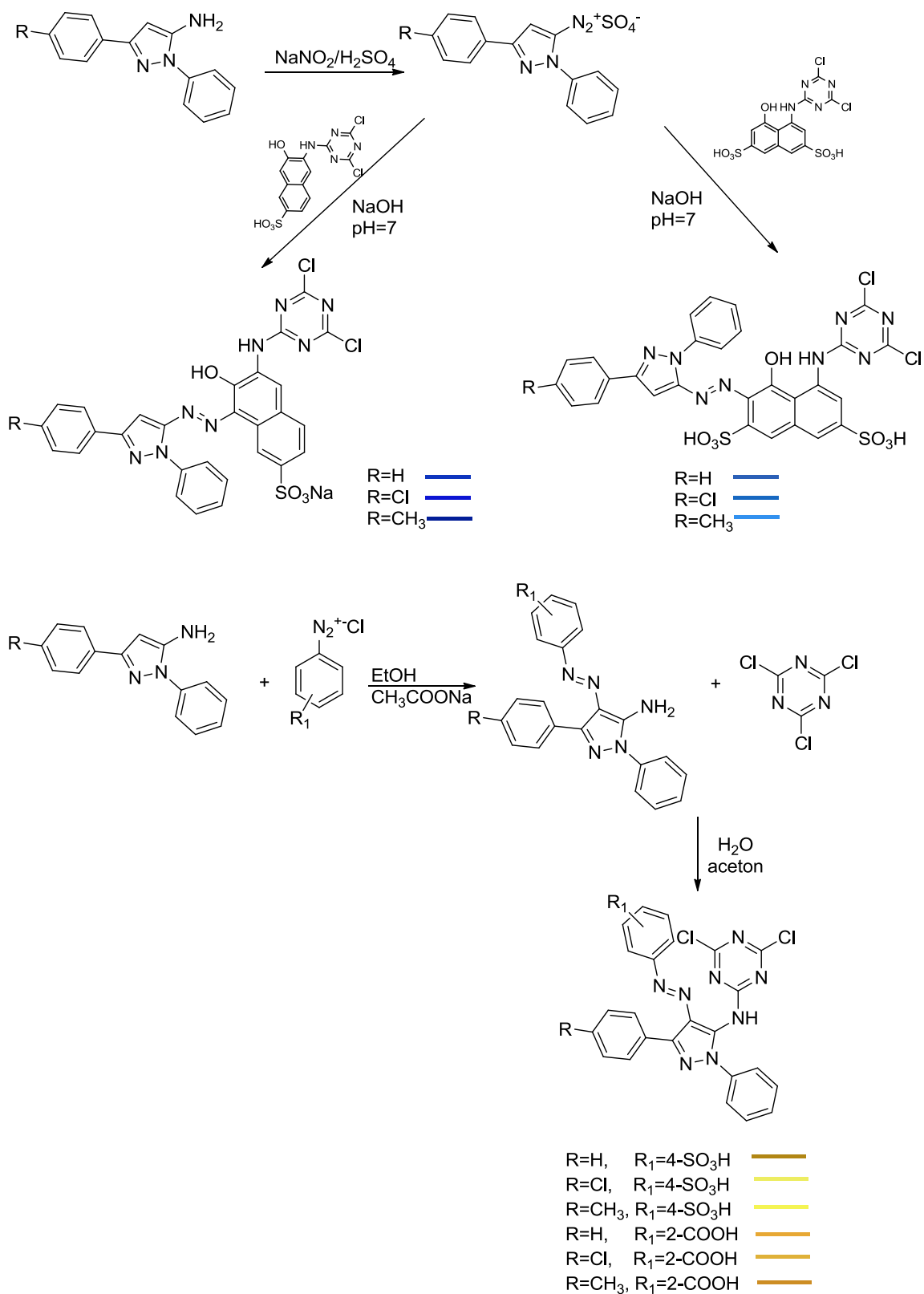
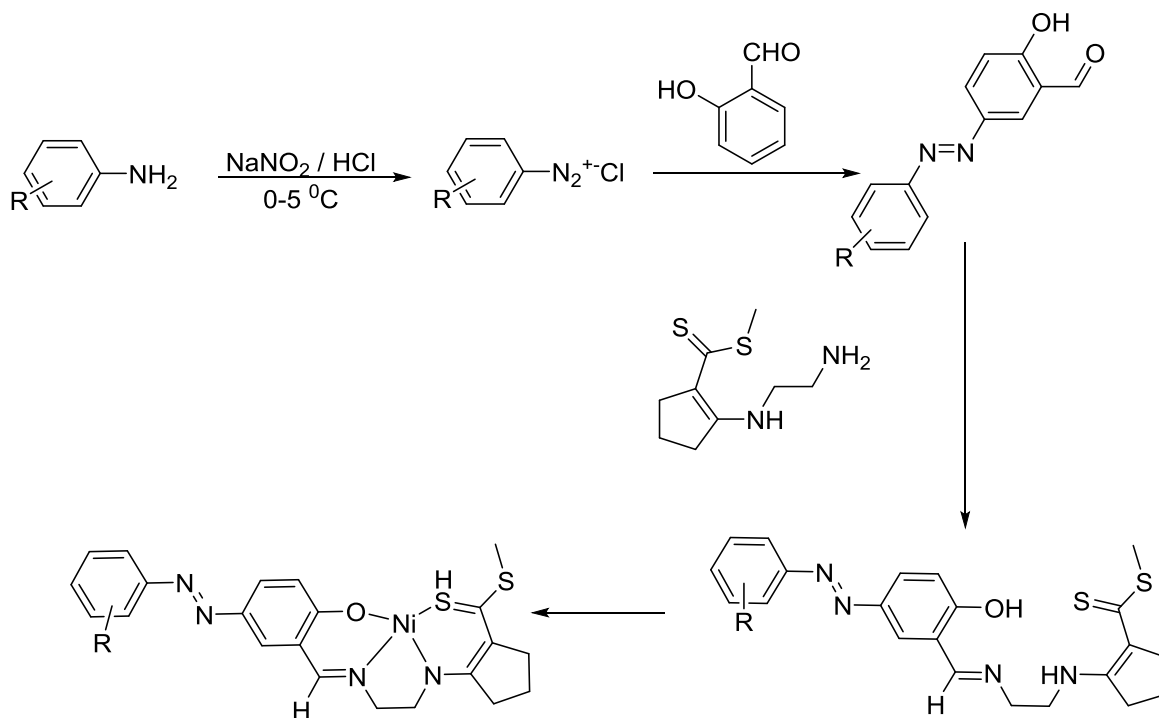


Схема 5. Синтез азокрасителей, содержащие пиразольные фрагменты

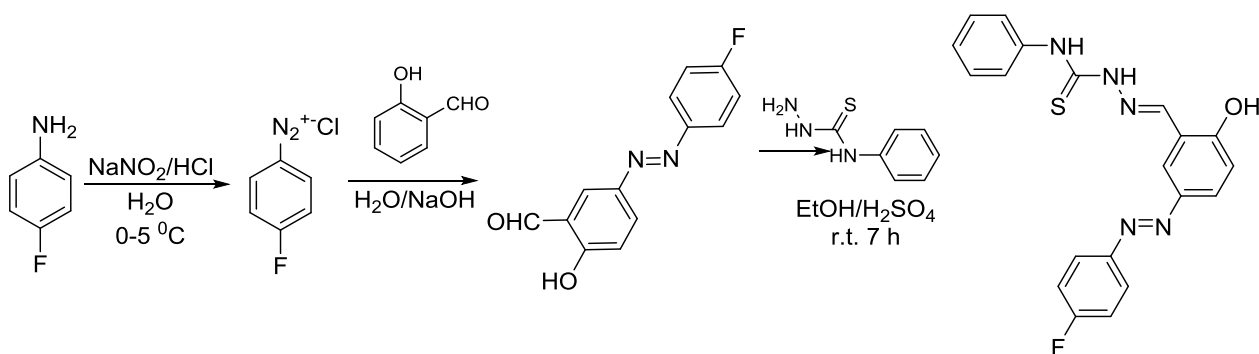
В 2013 г. группа ученых [42] получила новые хелатирующие соединения, в структуру которых входят азо-группа и аминотиленовые

группировки. Промежуточной стадией в синтезе такого рода соединений является азосочетание арендиазоний хлоридов с салициловым альдегидом в водной среде:



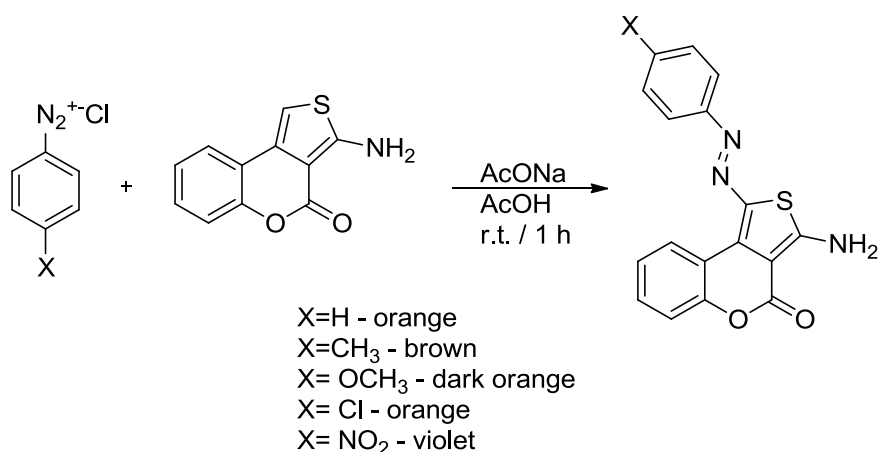
Структура полученных несимметричных азо-содержащих оснований Шиффа была доказана методами ЯМР-, УФ-, ИК-спектроскопии, X-Ray.

Аналогичный подход для синтеза хелаторов был применен в работе Yo.-A Son и др. [43]. Полученные хелаторы использовались как сенсорные молекулы для определения тяжелых металлов фотоколориметрическим методом (Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} и Al^{3+}). Одной из ключевых стадий являлось сочетание 4-фторарендиазоний хлорида с салициловым альдегидом в щелочной среде, приводящее к образованию целевого диазо-соединения с ВЫСОКИМ ВЫХОДОМ:



Полученные хелаторы обладают высокой селективностью в определении двузарядных катионов (Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}) в присутствии трехзарядных (Fe^{3+} и Al^{3+}).

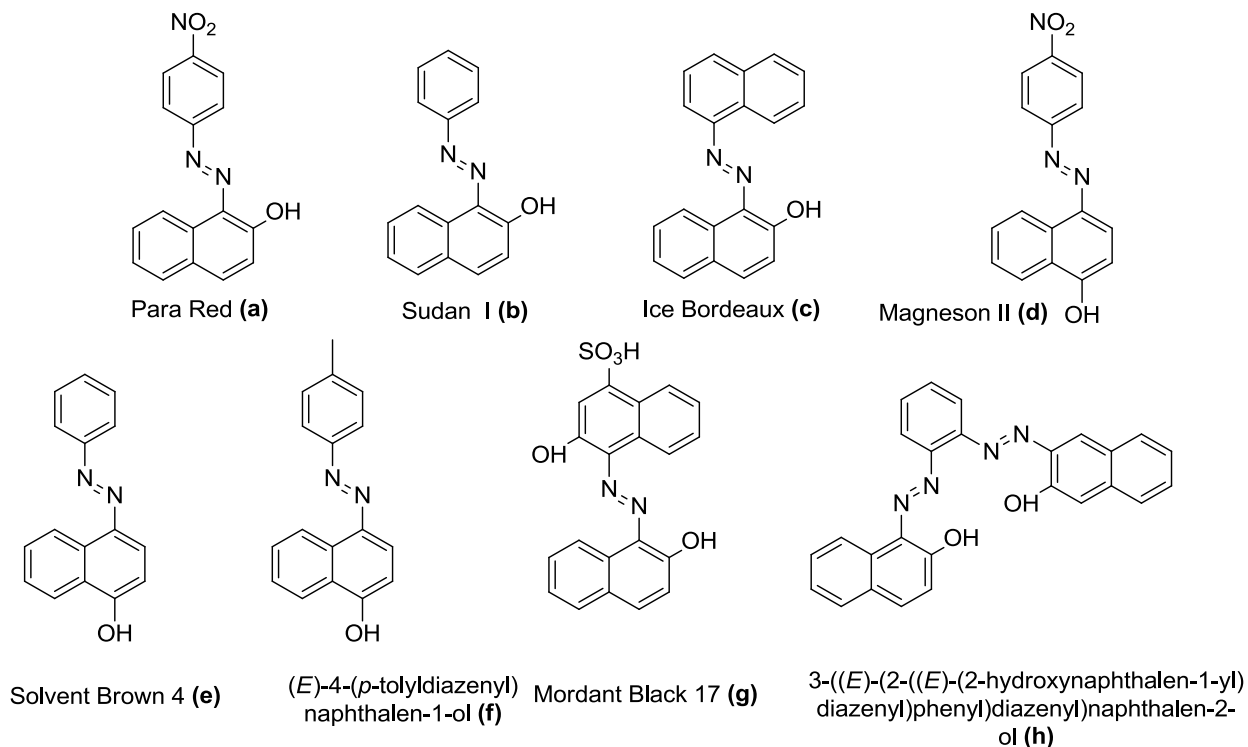
S.M. Al-Mousawi и др. [5] показали, что азопродукты, полученные на основе аминотиофена, обладают более яркой окраской, лучшей устойчивостью к истиранию после нанесения на полимерный материал, чем соответствующие азопродукты, полученные на основе анилинов. Более того, азосоединения на основе аминотеофена (арилазотиенохромены) являются предшественниками для синтеза конденсированных гетероциклических систем, которые показывают важный спектр биологических и фармакологических свойств. Синтез арилазотиенохроменов заключается в реакции сочетания между 3-аминотиенохроменом и соответствующей АСД в растворе уксусной кислоты при комнатной температуре:



Авторами было замечено, что батохромный сдвиг в ряду азопродуктов увеличивается в зависимости от заместителя в АСД в следующем порядке: $\text{H} \rightarrow \text{CH}_3 \rightarrow \text{OCH}_3 \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{NO}_2$.

В настоящее время существует тенденция к разработке альтернативных «зеленых» методов синтеза разнообразных классов органических соединений. Данный тренд не обошел и синтетические методы проведения реакции азосочетания.

Систематическое исследование разнообразных методов синтеза азопродуктов было проведено M.I. Velasco и др. [44]. Различные методы азосочетания апробировались на примере получения ключевых коммерчески важных красителей:



Детальному анализу подвергались следующие диазотирующие агенты: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{ж})/\text{HCl}(\text{ж})$; $\text{HNO}_3(\text{ж})/\text{HCl}(\text{ж})$; $\text{HNO}_3(\text{ж})/\text{HCl}(\text{г})$ в ацетонитриле. Полученные соли диазония *in situ* вводились в реакцию с нафтолами. Стоит отметить, что авторам удалось существенно снизить количество вводимого в реакцию ароматического амина (соотношение амин:нафтол 2:1, в отличие от традиционного 3:1). В качестве ключевых дескрипторов авторы учитывали выход продукта, время реакций, атомную, реакционную и массовую эффективность. В результате проведённых исследований был сделан вывод о том, что наиболее полно отвечает принципам «Зеленой химии» система $\text{HNO}_3(\text{ж})/\text{HCl}(\text{г})$ (Рисунок 1). Данная система позволяет получить азо-продукты с высокими выходами и, кроме того, рассчитанные показатели эффективности (атомная, реакционная, массовая, углеродная) намного превышают аналогичные значения для других исследуемых систем.

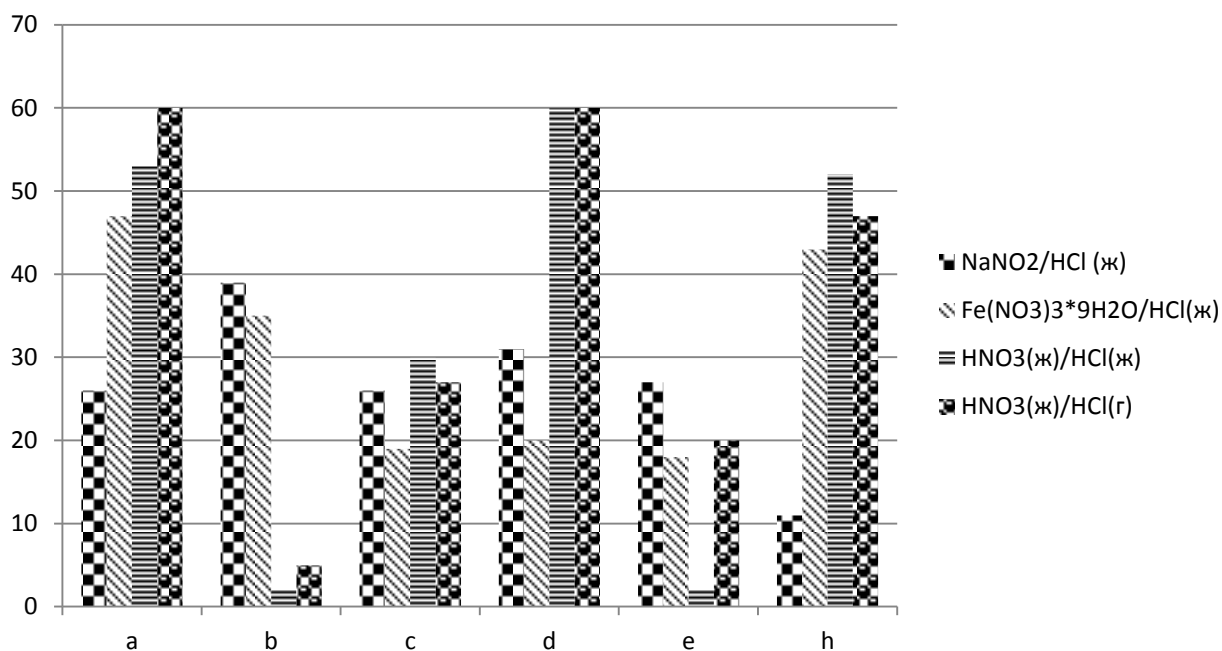
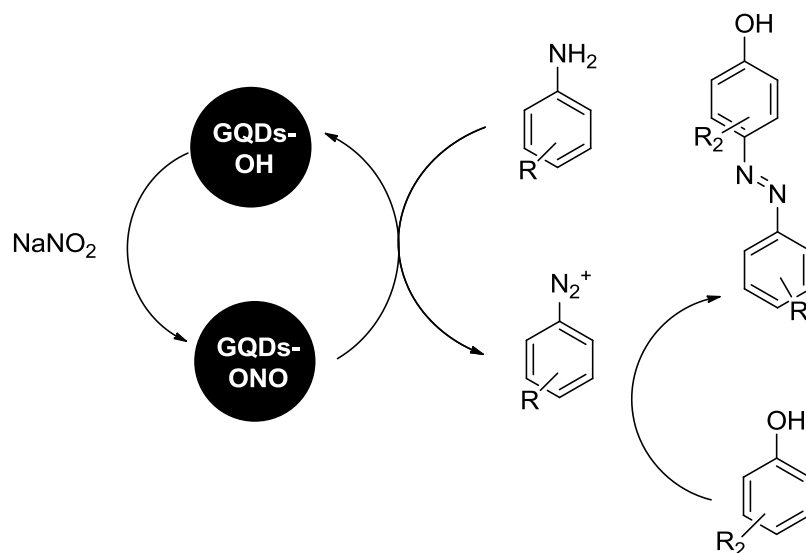


Рисунок 1. Выходы азо-продуктов, синтезированных с использованием разных систем диазотирования

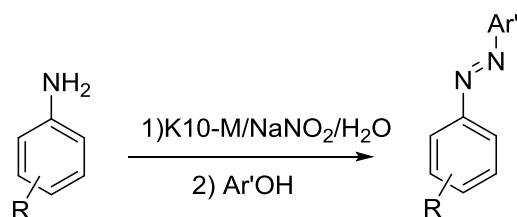
В последние 5 лет значительно возросло количество работ, посвященных использованию иммобилизованных реагентов для проведения процессов диазотирования с последующим азосочетанием.

Н. Valizadeh и др. [45] в качестве альтернативы традиционным алкилнитритам использовались нитрит-функционализированные квантовые точки GQDs-ONO на основе графита. Полученный материал использовался для *in situ* диазотирования-азосочетания ароматических аминов с фенолом или анилином в водной среде. Предложенный реагент позволяет проводить диазотирование в отсутствие минеральных кислот и может быть использован повторно:



Синтетическая применимость полученного реагента была продемонстрирована на широком ряде ароматических аминов. Выходы во всех превращениях приближались к количественным и были сопоставимы с выходами соответствующих азо-продуктов, полученных по традиционным методами в присутствии минеральных кислот.

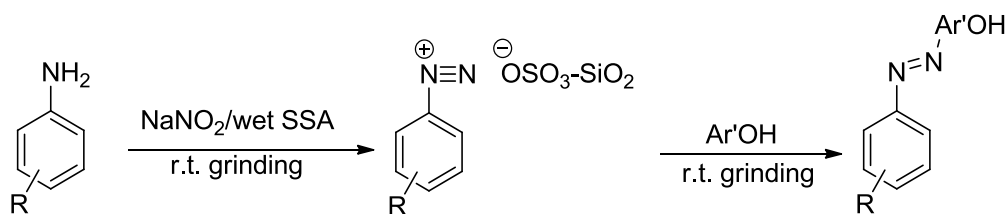
Другим альтернативным способом диазотирования-азосочетания, является диазотирование в присутствии модифицированной глины как источника аниона. В работе А.Н. Chermahini и др. [46] использовали модифицированную различными металлами К10-М ($M = \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$) глину на стадии диазотирования, далее к суспензии прибавляли 2,4-диметилфенол в результате чего происходило азосочетание с хемосорбированной на поверхности АСД:



Метод имеет общий характер. Стоит отметить, что авторы указывают на возможность многократного использования модифицированной глины без потери активности.

Чуть ранее была предложена методика диазотирования ароматических аминов с использованием в качестве противоиона иммобилизованной на

поверхности силикагеля серной кислоты [15]. Диазотирование-азосочетание проводилось методом простого растирания компонентов в ступке по схеме:



Авторам удалось исключить растворитель на всех стадиях процесса, что делает данный метод ярким примером использования методологии «Зеленой химии».

В целом, использование иммобилизованных реагентов представляет собой весьма популярное направление в синтезе различных азокрасителей. Основное преимущество иммобилизованных реагентов заключается в возможности их рециклизации [47-49]. Однако, многие из них остаются коммерчески малодоступными и требуют специальных методов получения.

Реакции образования C-N связи не ограничиваются процессами азосочетания с C_{Ar}. Не менее ценными являются методы азосочетания АСД с C-N кислотами. Данная группа синтетических методов широко используется для синтеза формазановых циклов и их производных.

Формазаны и соли тетразолия используются уже более ста лет, но интерес к ним только возрастает. Изначально они использовались лишь в качестве красителей, но сейчас сфера их применения значительно расширилась, благодаря прогрессу в области методов молекулярной диагностики, аналитической химии и др. [50-52].

АСД обладают высокой реакционной способностью, благодаря наличию заряженной диазо-группы, имеющей положительный заряд, что делает эти соединения ярко-выраженными электрофилами, поэтому использование АСД в синтезе формазанов является весьма выгодным.

Исторически первым методом получения формазанового скелета была реакция АСД с арилгидразонами в присутствии оснований (Схема 6, [53]): щелочей, пиридина, ацетата натрия.

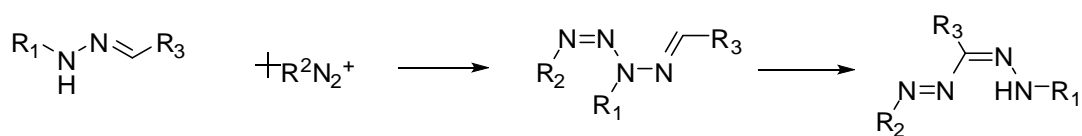
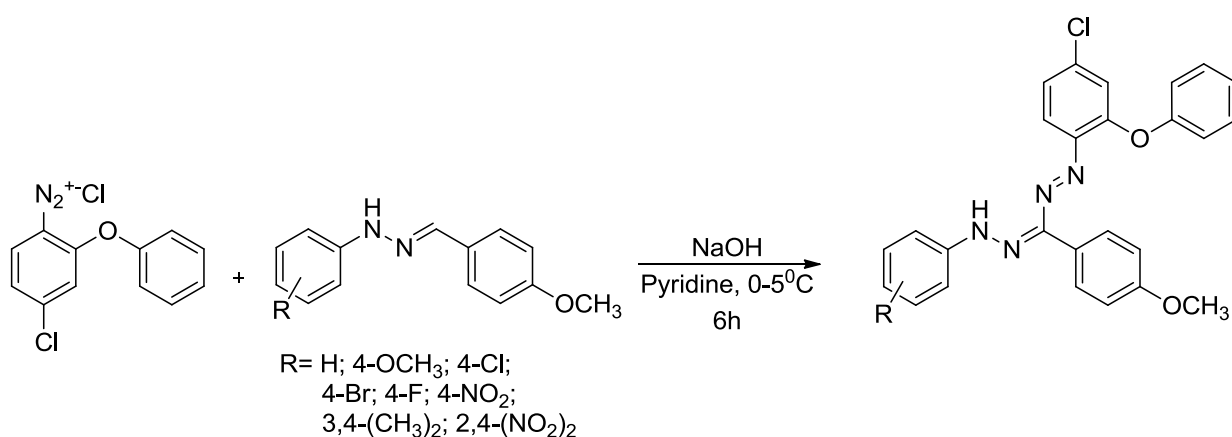


Схема 6. Синтез производных формазанов, предложенный Busch и Pfeiffer [53]

С использованием данного метода можно получить формазаны практически любого строения, содержащие в структуре различные заместители.

Формазаны обладают уникальными геометрическими характеристиками и имеют целый ряд таутомерных форм, обусловленных способностью углеродно-азотного скелета молекулы вращаться и деформироваться [50, 51]. Вследствие этого, может наблюдаться изменение свойств вещества: его цвета, температуры плавления и полярности [54].

В 2015 г. на основе вышеуказанного метода были получены не симметричные формазаны с разнообразными заместителями с целью исследования структуры, спектров поглощения, флуоресценции и пространственного строения [55]:



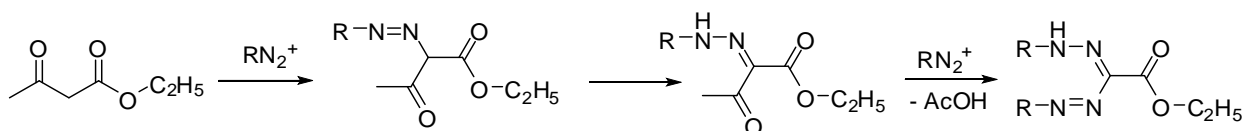
Реакция замещения H^+ в замещенных фенилгидразах на АСД протекала в щелочном растворе при пониженной температуре в течение 6 часов. Выходы соответствующих формазанов составляли 49–62 %.

Структуры формазанов характеризовались с использованием элементного анализа, ИК, 1H ЯМР, ^{13}C ЯМР, ЖХ-МС и X-Ray. Спектры

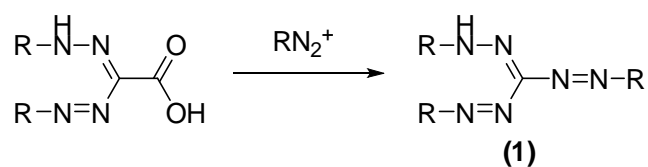
поглощения всех соединений были исследованы в различных растворителях. В работе показано, что полосы поглощения формазанов слабо зависят от полярности растворителей, существенное изменение наблюдалось только за счет изменения электронных характеристик заместителей. Спектральные исследования и квантово-химические расчеты подтвердили, что в структуре формазанов между 4-х азотов образуется псевдо шестичленное ароматическое кольцо за счет миграции атома водорода и водородных связей, что согласуется с ранее написанным в литературе.

Ранее Tezcan H. [56] было уже показано, что формазаны существуют в «закрытой» таутомерной форме. Кроме того, на батохромные эффект оказывает большое влияние донорный заместитель (CH_3 , Br, и Cl) в формазане, и его величина зависит от типа и положения заместителя в кольце.

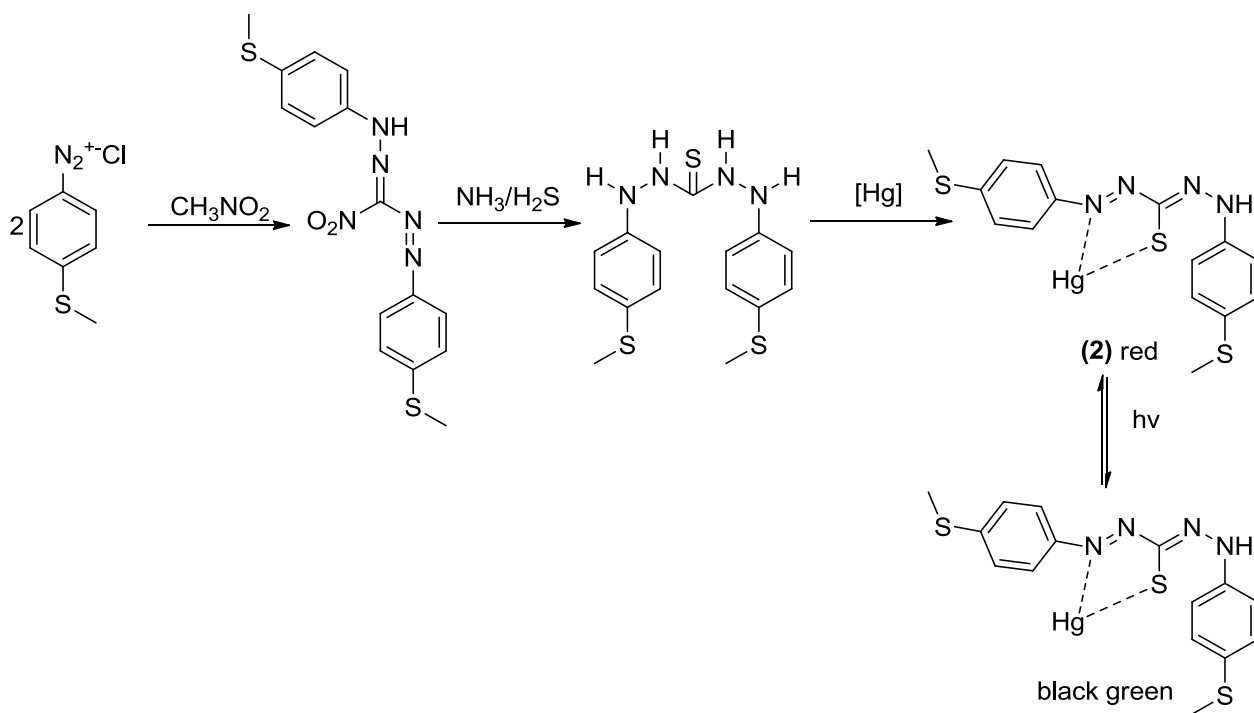
Пожалуй, одним из самых важных методов в синтезе формазанов является взаимодействие АСД с соединениями, содержащими активную метиленовую или метиновую группу. Пример реакции данного типа приведен ниже:



Характерной особенностью метода является образование симметричных формазанов. Этим методом легко получить формазаны с различными заместителями в третьем положении, но не все соединения, содержащие активную метиленовую группу, способны реагировать с АСД с образованием формазанов. Соединения, содержащие водород, ацетильную, карбоксильную, этоксикарбонильную и бензоильную группу дают «формазилазобензолы» (**1**), образующиеся в результате реакции формазана с молекулой соли диазония [57]:



Так, в 2013 г. [58] впервые по описанному выше методу с использованием АСД были получены серосодержащие формазаны со структурой (2):



Авторы обнаружили, что серосодержащие формазаны после образования комплекса с ртутью могут менять окраску растворов от красного до темно зеленого под воздействием ультрафиолетового облучения. В работе представлены квантовые расчеты образующихся комплексов, которые хорошо коррелируют с экспериментальными УФ-спектрами.

Синтез формазанов с использованием АСД не ограничивается вышеуказанными методами. В литературе известны модификации данных подходов, предназначенные для синтеза формазанов, имеющих сложные заместители в 1,3,5-положениях. Однако, эта информация выходит из временных рамок оговоренных в начале литературного обзора.

1.3. Ароматические соли диазония как синтетические эквиваленты С-электрофилов в реакциях образования новых С-Нal, С-Net, С-С связей

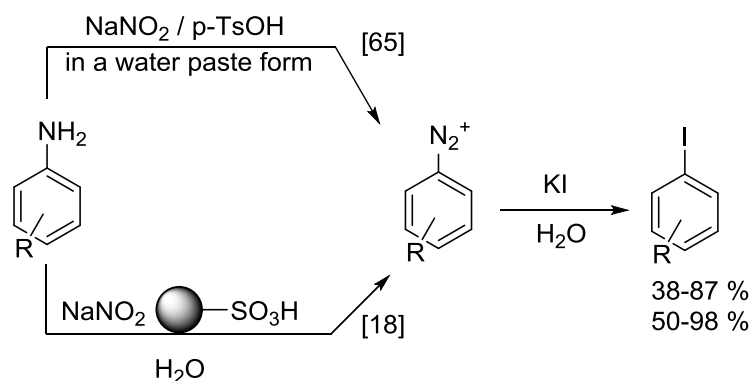
Диазо-группа является признанным лидером среди традиционных легко уходящих групп. Активность диазо-группы в реакциях замещения превышает таковую даже у иодониевых солей, традиционно считающихся супер-нуклеофугами [59, 60]. Данный факт обуславливает широкое использование диазониевых солей как одного из основных синтетических эквивалентов электрофилов.

Одним из первых и, пожалуй, наиболее хорошо изученных превращений АСД с выделением азота является реакция галогенирования [2].

Наиболее распространенным является замещение диазо-группы на атом иода. В первую очередь, это связано с тем, что дедиазонирование-иодирование протекает в мягких условиях без использования металл-содержащих катализаторов. Немаловажным является то, что сами иодарены являются важным классом органических соединений, так как могут выступать в качестве промежуточных соединений в превращениях [61, 62] и сами представляют практический интерес в фармацевтической отрасли [63, 64].

В настоящее время, в рамках диазотирования-иодирования разрабатываются все больше методов, отвечающих принципам «Зеленой химии».

В цикле работ профессора Филимонова В.Д. и со-авторов были разработаны «зеленые» one-pot методы диазотирования-иодирования анилинов [18, 65]:

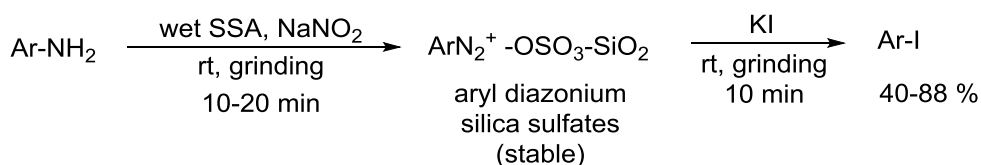


Авторы предложили несколько методов диазотирования ароматических аминов нитритом натрия в присутствии *p*-TsOH и небольшого количества воды [65], с использованием иммобилизованных кислот (сульфокатионит) [18].

Во всех работах к получающимся АСД добавляли KI, что приводило к образованию соответствующих арилиодидов с выходами от умеренных до высоких. Авторам удалось полностью избежать использования органических растворителей и сильных минеральных кислот.

Кроме того, используемый сульфокатионит может быть легко рециклизован. Хотя в некоторых случаях использование подобной кислоты на полимерной подложке существенно увеличивает время реакции по сравнению с другими методами диазотирования-иодирования, но простота ее отделения, рециклизуемость и отсутствие кислотосодержащих отходов делает данный метод одним из самых ярких примеров получения иодаренов в условиях «Зеленой химии».

Еще одним ярким примером использования иммобилизованных кислот является работа Zarei, где для диазотирования использовалась силикасульфокислота [66], и при дальнейшем добавлении KI получали соответствующие иодарены:



Позднее в своей работе J. Isaad [67] предложил использовать для диазотирования магнитоуправляемые наночастицы с привитым на поверхность пирролидоном ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiLnP}$) (Схема 7). В результате процесса диазотирования авторами были получены соответствующие сульфаты аренидазона, связанные с поверхностью наночастиц электростатическими взаимодействиями. Данные соли диазона могут быть выделены с использованием методов магнитной сепарации или введены в *in situ* реакцию иодирования.

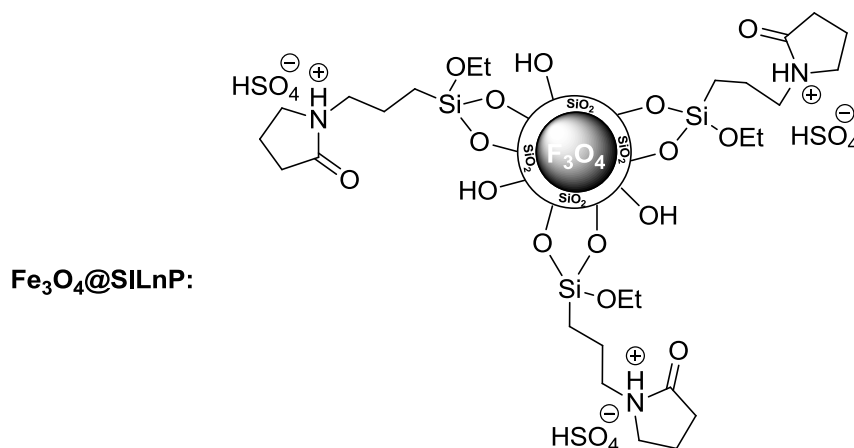
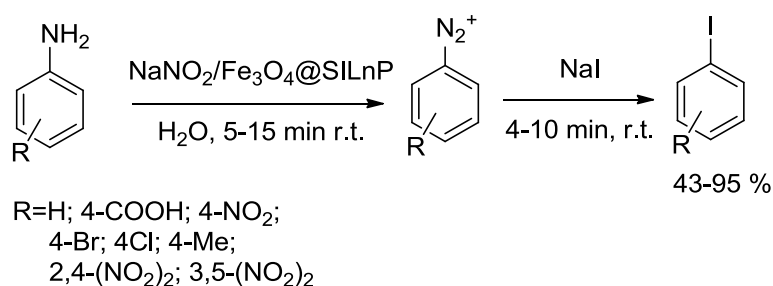
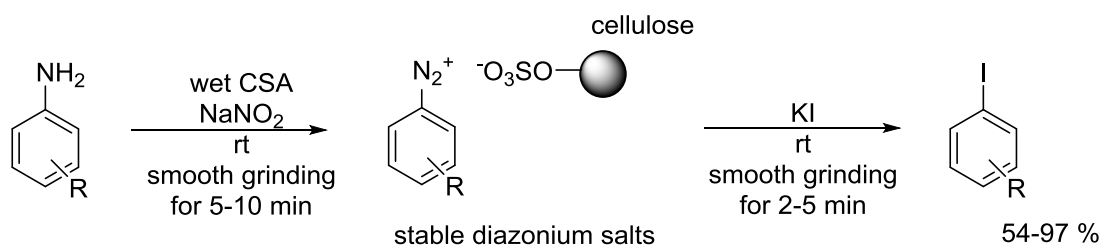


Схема 7. Диазотирование ароматических аминов с использованием магнитоуправляемых наночастиц с привитым на поверхность пирролидоном ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiLnP}$)

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiLnP}$ можно использовать многократно без снижения активности, что проиллюстрировано на примере 4-нитроанилина [67]. Было проведено 6-ти кратное диазотирование-иодирование и показано, что выход целевого 4-иоднитробензола в первом цикле составил 83 %, а после 6-го – 79 %.

Nemati F. и со-авторы показали возможность использования биodeградируемой сульфированной целлюлозы в качестве кислоты в аналогичных условиях [68]:



Важным преимуществом используемого реагента является возможность рециклизации.

Еще один яркий пример синтетического метода получения арилиодидов через диазотирование, удовлетворяющий принципам «Зеленой химии» был описан в работе [69]. Авторы показали, что система CO₂/H₂O обладает достаточной кислотностью для диазотирования ароматических аминов (Схема 8). Однако, сила угольной кислоты не позволяет в полной мере подавить побочные процессы образования триазенов, что существенно влияет на выход целевых продуктов.

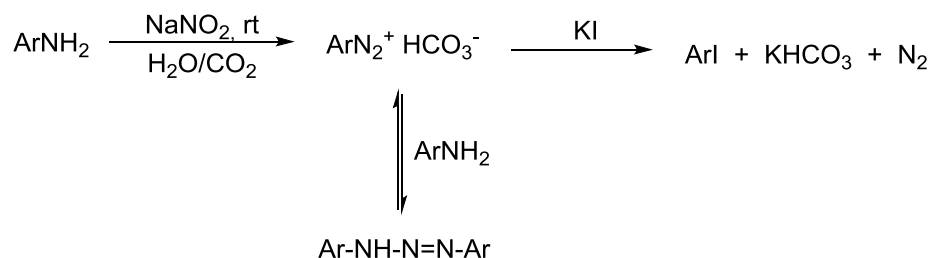


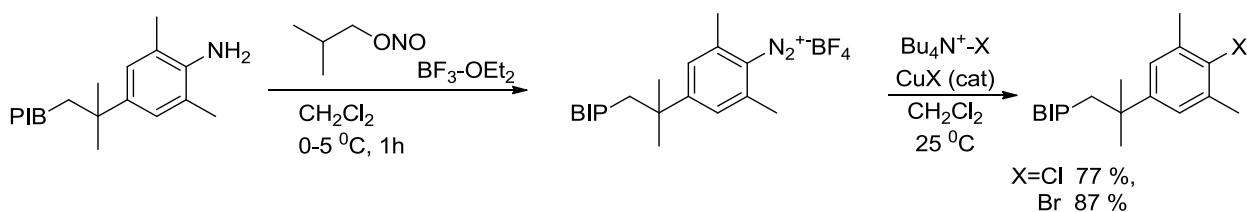
Схема 8. Диазотирование ароматических аминов системой CO₂/H₂O с последующим иодированием или азо-сочетанием

Не менее остро стоит вопрос введения атомов Br и Cl в ароматическое кольцо. Самым распространённым методом для бромирования и хлорирования является реакция Зандмейера [70, 71], через диазотирование ароматического амина и замещения диазо-группы на галоген в присутствии солей меди. Наличие в реакционной массе катализаторов и реагентов на основе меди не

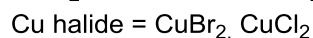
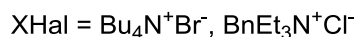
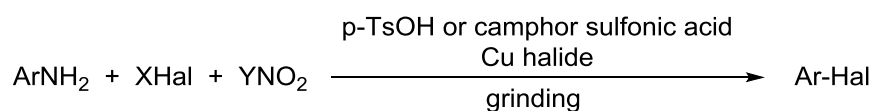
позволяет проводить процессы согласно требованиям «зеленой» химии. Более того, остатки катализатора загрязняют целевой продукт, а их удаление требует дополнительных стадий очистки. Несмотря на очевидные недостатки, реакция Зандмейера долго время оставалась «золотым» стандартом для непрямого галогенирования аренов.

В целом, на реакции Зандмейера основано огромное количество синтетических методов получения бром- и хлораренов. В данном разделе мы остановимся лишь на некоторых из них, наиболее полно отражающих развитие методов галогенирования АСД за последние 5 лет.

Так, например, реакция Зандмейера может быть успешно применена для модификации функциональных полимеров [72]. Авторами предложен удобный метод синтеза полиизобутилен-производных арендиазоний тетрафторборатов через диазотирование соответствующего ароматического амина в хлористом метиле. Полученная соль диазония полимерного строения вступала в реакции хлорирования и бромирования по Зандмейеру. Проведение процессов в хлористом метиле требует использования соответствующих галогенидов тетрабутиламмония, которые выступают, в том числе, и катализаторами межфазного переноса для галогенидов меди:

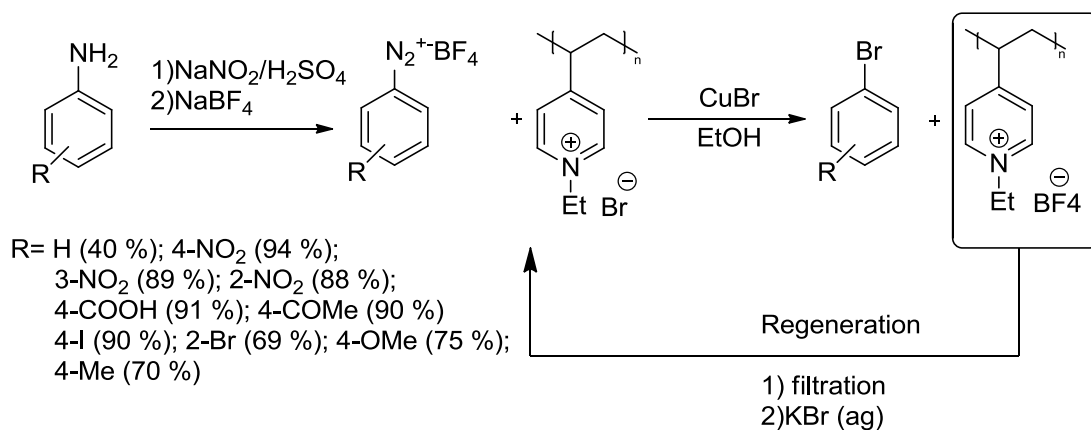


В работе профессора Ki-Whan Chi и др. [24, 73] описано использование арендиазоний тозилатов и камфорсульфатов для получения арилбромидов и хлоридов в отсутствие растворителя:



Было показано, что в случае галогенирования арендиазоний тозилатов, большую роль играет выбор источника галогенида [73], так выходы соответствующих бромпроизводных в присутствии бромида натрия составляют 0-65 %, а при использовании тетрабутиламмоний бромида – 45-87 %. Позднее, на примере галогенирования арендиазоний камфорсульфатов [24], авторы показали, что определяющее влияние на выход целевых продуктов оказывают галогениды меди.

Большой привлекательностью для проведения реакций бромодиазонирования обладают рециклизуемые реагенты. Так, в работе К. Zarchi и др. [74] предложено использовать для бромирования арендиазоний тетрафторборатов полимерный рециклизуемый реагент как источник бромид-иона:

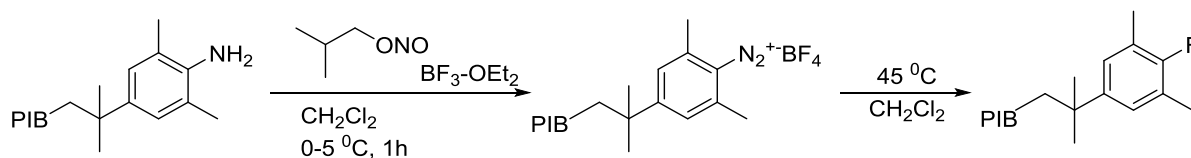


В качестве субстратов выступают АСД с донорными и акцепторными заместителями, реакция имеет общий характер. Выходы целевых бромидов колеблются от умеренных до количественных. Кроме того, в работе демонстрируется возможность многократного использования поли(4-винил)пиридина, выходы продуктов значительно не снижались. Так, например, для 4-нитробензолдиазоний тетрафторбората выход снизился на 2% после 6 циклов использования катализатора.

Одной из наиболее важных проблем галоид-дедиазонирования АСД является замещение диазо-группы на фтор. Нуклеофильность фторид-аниона не позволяет провести процесс напрямую. Именно поэтому одним из основных методов фторо-дедиазонирования остается метод Шимана.

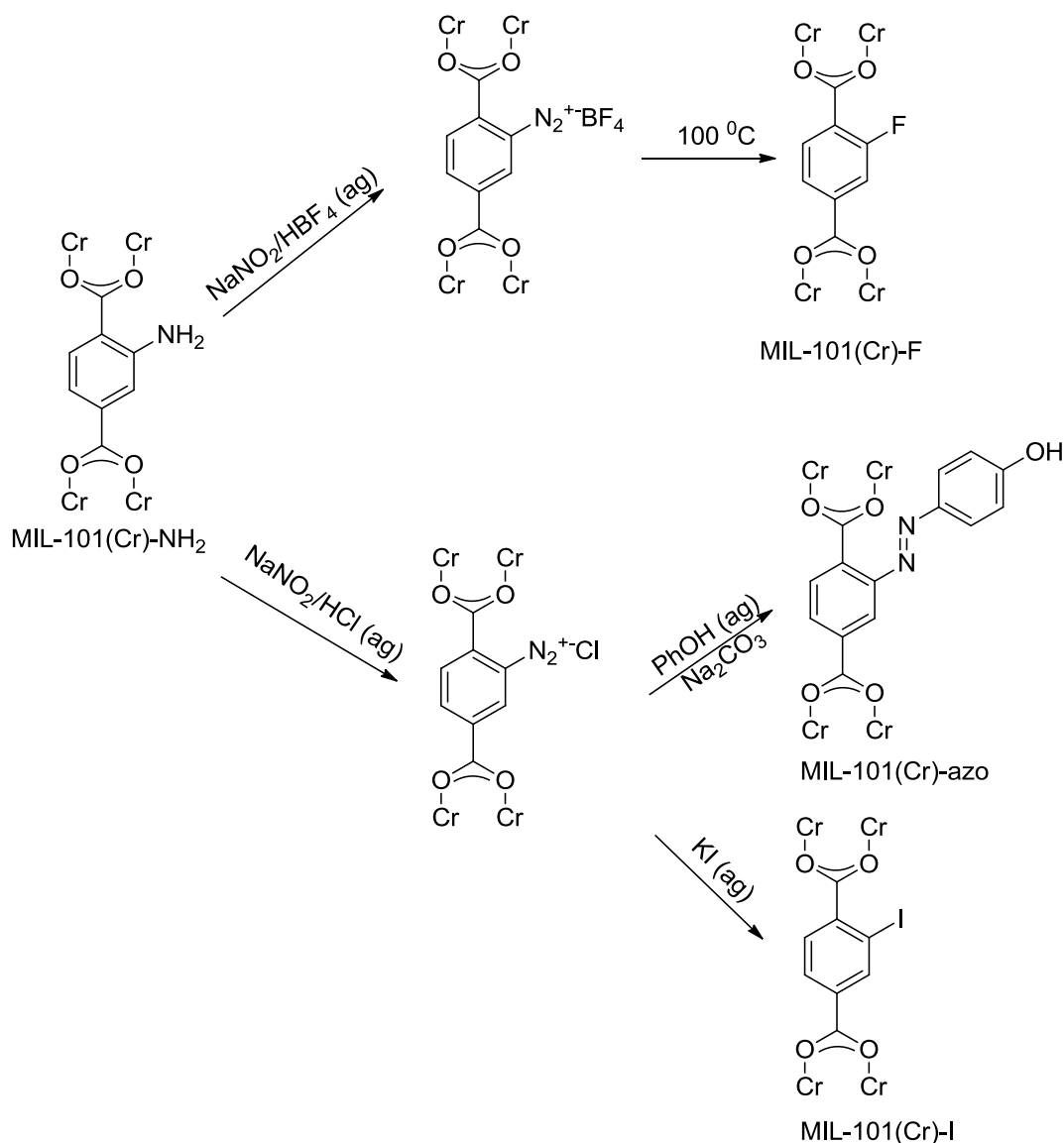
Метод Шимана заключается в длительном кипячении арендиазоний тетрафторборатов в высококипящих растворителях [2]. Основным недостатком данной реакции является большое количество побочных продуктов, напрямую связанных с термическим разложением диазо-соединений [75-77].

Реакция фторирования АСД методом Шимана легла в основу получения олигомера полиизобутилена (PIB) [72]:



В работе, кроме фторирования, обсуждаются процессы иодирования, азидинирования, реакция Хека, и восстановления АСД полимерной структуры, которые мы рассмотрим в других разделах данного литературного обзора. Более детально в работе исследован вопрос фторирования при термическом разложении арендиазоний тетрафторборатов полимерной структуры в разных растворителях и сделан вывод, что наиболее оптимальным с точки зрения кинетических параметров реакций является хлористый метилен при температурах $45-50^\circ\text{C}$.

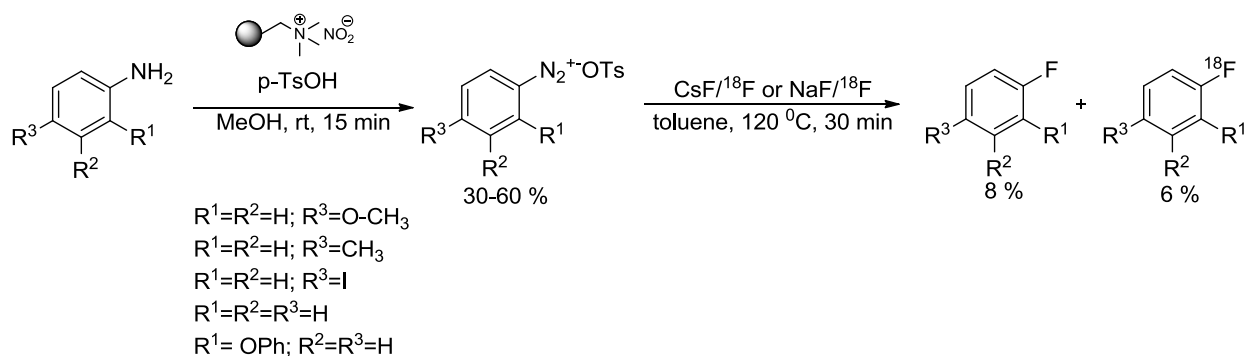
На основе реакции Шимана удалось разработать новый удобный синтез модифицированных металл-органических структур (MOFs) [78], содержащих атом фтора. Данные материалы отличаются большим количеством пор на поверхности, что обуславливает более эффективную сорбцию CO_2 по сравнению с исходным материалом:



Как показано на схеме выше, авторам удалось получить ряд MOFs, отличающихся лучшими физико-химическими свойствами по сравнению с исходным материалом.

Ключевой областью применения фтораренов является ПЭТ-диагностика с использованием ¹⁸F в качестве метки. Методы введения фтора в структуру органического соединения должны отличаться быстротой, эффективностью и обеспечивать достаточно высокий радиохимический выход [79-82].

Одна из последних разработок в синтезе ¹⁸F-органических соединений предполагает последовательное получение стабильных арендиазоний тозилатов и далее нуклеофильное замещение на ¹⁸F, источником которого служит система CsF/¹⁸F или NaF/¹⁸F [83]:



Радиохимический выход меченных продуктов по предложенной схеме достаточно высок.

Достаточно неожиданным было проведенное в 2008 г. исследование по галоид- и азидо-дедиазонию арендиазоний тетрафторборатов в ионной жидкости [BMIM][PF₆] действием TMS-галоидов и TMS-азида (Схема 9) [84]. Авторы обнаружили, что реакция дедиазонирования 2,4,6-триметиларилдиазоний тетрафторбората приводила к образованию соответствующего фтор-производного с 56% выходом. При использовании других производных бензолдиазоний тетрафторбората выход не превышал 8-10%.

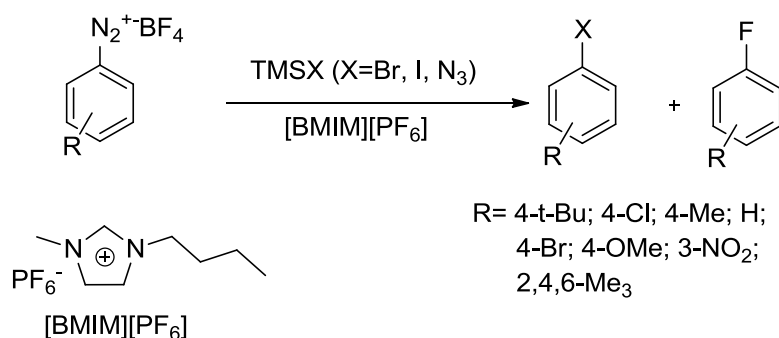


Схема 9. Галоид- и азидо-дедиазонирование арендиазоний тетрафторборатов в ионной жидкости

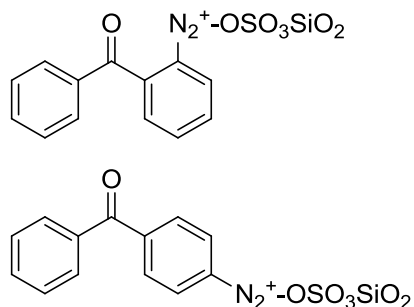
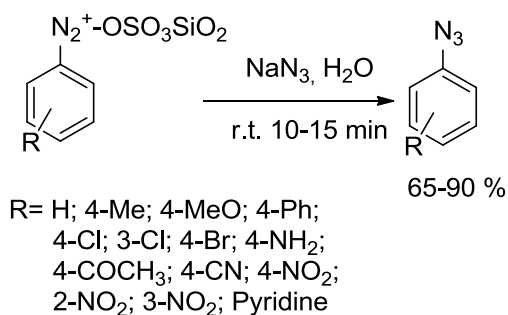
К сожалению, авторам не удалось интерпретировать данный результат с точки зрения эффектов заместителей. Несмотря на попытки и большое количество экспериментального материала, авторам не удалось направить реакцию в сторону получения широкого ряда фторпроизводных.

Арилазиды являются ценными промежуточными продуктами в органическом синтезе и молекулярной биологии [85-88]. Арилазиды используются как эквиваленты первичных аминов в реакции Штаудингера [89, 90]. Благодаря их фотолитическим свойствам, азиды представляют интерес как реагенты для фотоаффинного мечения [91-93]. Очень полезными являются реакции циклоприсоединения азидов к ацетиленам под действием солей меди с образованием 1,4- или 1,5-дизамещенных 1,2,3-триазолов [94-96] и к цианидам с образованием тетразолов [97]. Показано также, что фотореакции ароматических азидов приводят к иммобилизации органических радикалов к углеродным поверхностям [98, 99].

Арилазиды могут быть получены из соответствующих арилгалогенидов [100, 101], гидразинов [102], триазенов [103] или бороновых кислот [104]. Однако самым перспективным для синтеза арилазидов являются АСД, так как образующиеся продукты не требуют дополнительной очистки, синтез проходит в мягких условиях и, часто не требует повышенных температур и добавок катализаторов.

Получение арилазидов в воде без применения дополнительных катализаторов стало возможным благодаря появлению стабильных, но при этом обладающих высокой реакционной способностью АСД.

Арендiazоний силикасульфаты в присутствии азидата натрия за 10-15 минут способны превращаться в арилазиды с высокими выходами [105]:



Однако, использование арилдиазоний силикасульфатов несколько затруднено необходимостью отделения твердой кислоты.

Высокая реакционная способность АСД и отсутствие побочных продуктов позволяют проводить реакции трансформации арилизидов, полученных *in situ*.

Так, в работе Ваг S.S. и др.[106] была реализована многоступенчатая синтетическая последовательность, приводящая к образованию замещенных триазолов с высокими выходами (Схема 10). Метод состоял в последовательном *one-pot* диазотировании ароматического амина с образованием арилдиазоний хлоридов, азидо-дедиазонировании с образованием ареназида и, на последнем этапе, медь-катализируемом сочетании азиды с ацетиленом по Фокину.

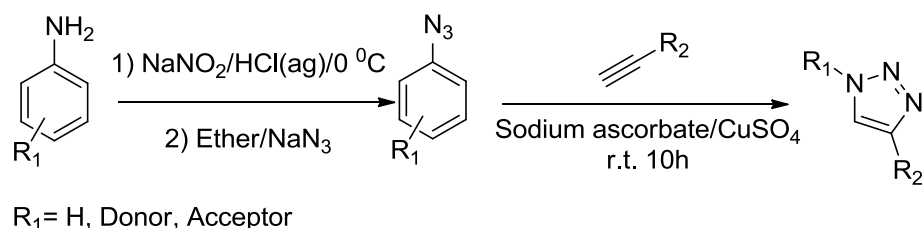
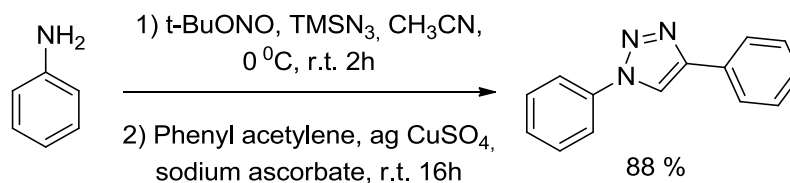


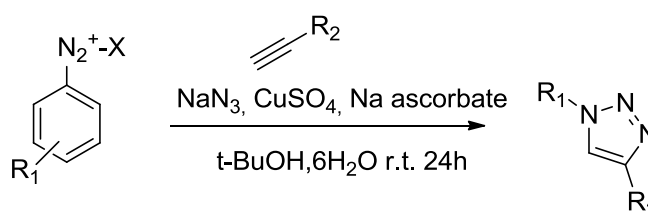
Схема 10. Последовательная схема синтеза триазолов через диазотирование ароматических аминов

Для получения азидов в подобных синтетических последовательностях может быть использован и TMSN_3 [107]:



Высокая стоимость и неудобство работы с TMSN_3 несколько снижают синтетическую ценность данного метода, что компенсируется высокими выходами целевых триазолов.

Стабильные соли диазония могут быть легко использованы для синтеза триазолов. Fletcher J.T. и др. в своей работе [108] разработали синтетически ценный подход к получению триазолов различного строения, заключающийся в тандемной реакции между АСД, NaN_3 и соответствующим ацетиленом:



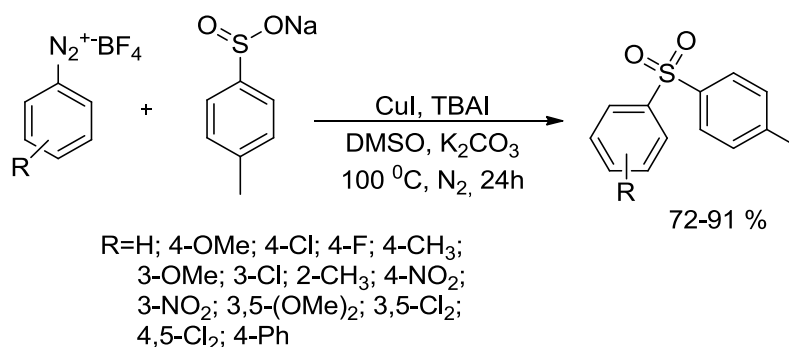
Синтетические методы получения триазолов с использованием ароматических диазониевых солей в качестве субстратов получили достаточно широкое распространение. Так, за короткое время был разработан целый ряд процедур для проведения реакция сочетания *in situ* генерируемых азидов и ацетиленов [84, 105, 109, 110]. В основном, данные методы и подходы представляют собой ряд незначительных усовершенствований, призванных увеличить выход или упростить процедуры выделения целевых продуктов.

Стоит отметить, что арилазиды в некоторой степени могут быть использованы как защита NH_2 -группы. В нескольких работах [111, 112] проиллюстрирована возможность обратной реакции получения ароматических аминов из арилазидов с высокими выходами.

Таким образом, синтетическая последовательность, включающая диазотирование ароматических аминов с *in situ* образованием азидов, проведением превращений и последующей трансформацией азидогруппы в амин, может быть весьма привлекательной для временной защиты аминогруппы либо для изменения селективности данных превращений.

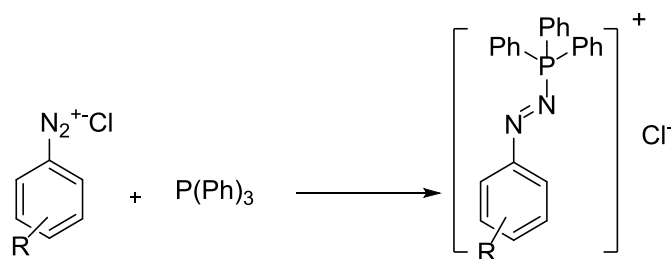
Образование связи C-S является одним из наименее исследованных областей химии солей диазония. Вместе с тем, серосодержащие производные аренов являются важными субстратами для получения биологически-активных веществ [113, 114].

В 2015 г. был предложен достаточно простой способ образования новой C-S-связи в ходе реакции дediaзонирования с участием аренадиазоний тетрафторборатов. S. H. Gund и авторы [115] разработали метод синтеза арилсульфонов в присутствии CuI и TBAI в среде ДМСО при температуре 100 °C:

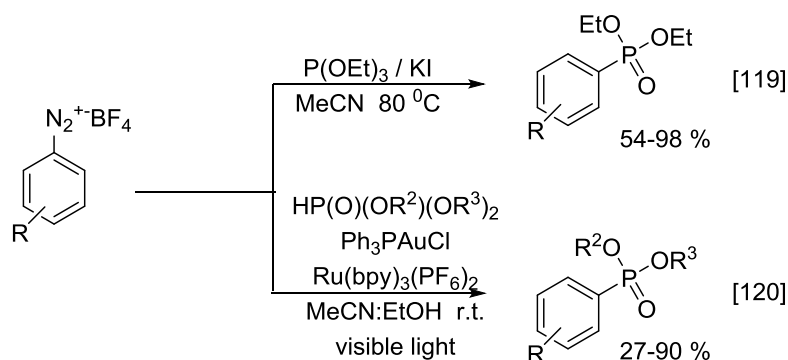


В результате такого сочетания образуется арилсульфоны с высокими выходами. Данное превращение открывает новые препаративные возможности использования АСД.

Кроме того, АСД способны вступать в реакции образования связи C-P, что активно используется в фармацевтической [116] и полимерной химии [117]. Ранее в работе L. Horner [118] и позже в монографии H.Zollinger [2] было описано взаимодействие АСД с трифенилфосфином, однако это приводило к образованию лишь P-азопродуктов без выделения азота:



Возможность сочетания АСД с соединениями фосфора в условиях Pd-катализа была показана Berrino R. [119]. Несколько позднее He Y. существенно расширил препаративные возможности данного метода [120] с использованием несколько более сложных каталитических систем, содержащих рутений и золото. Сочетание АСД с органическими производными фосфорной кислоты ($\text{P}(\text{OEt})_3$, $\text{HP}(\text{O})(\text{OEt})_2$, $\text{HP}(\text{O})(\text{OPh})_2$) приводило к образованию арилфосфонатов, фосфороксидов и фосфинов с выходами от умеренных до высоких:



Авторы указывают на важность получения данных производных и перспективность использования в качестве субстратов АСД.

Одними из наиболее ярких открытий 2-ой половины XX века являлось открытие важнейших реакции образования С-С связей с использованием АСД в качестве субстратов [121-123.].

С момента открытия данной группы превращений и по сегодняшний день было опубликовано более 1000 работ, связанных с реакциями С-С-сочетания с использованием солей диазония как субстратов (по данным WoS). К настоящему моменту опубликован целый ряд обзоров на данную тему [122, 124-134]. В рамках данного литературного обзора мы ограничимся

лишь некоторыми наиболее важными тенденциями в развитии реакций кросс-сочетания с использованием солей диазония как субстратов.

Последние тенденции в превращениях, приводящих к образованию C-C-связи с участием АСД, связаны, в основном, с разработкой синтетических процедур с учетом требований «Зеленой химии». В более конкретном смысле, на данный момент проводится поиск новых методов, позволяющих использовать воду в качестве реакционной среды, альтернативные Pd-катализаторам каталитические системы, а также осуществлять процессы в условиях flow-chemistry. Особенно важным и многообещающим направлением является разработка синтетических процедур, реализующихся в условиях проточных реакторов. Последовательные реакции, проходящие в цепочке проточных реакторов, позволяют избежать главной проблемы диазониевой химии – взрывоопасности и малой стабильности диазониевых солей [134]. Вместе с тем, проточные технологии органического синтеза накладывают некоторые ограничения на тип субстратов и продуктов реакции, так как необходимым условием является гомогенность среды. По этой причине использование проточных систем несколько ограничено для химии арендиазоний тетрафторборатов.

Всестороннее исследование реакции Матсуды-Хека с использованием арендиазоний мезилатов в проточном режиме было проведено Felpin F.-X. [135]. Авторами было проведено последовательное исследование системы реакции в проточных режимах в различных условиях. Так, на первом этапе была показана принципиальная возможность проведения процессов кросс-сочетания в проточном режиме с использованием предварительно выделенных арендиазоний мезилатов с метилакрилатом, катализируемого $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (Рисунок 2). Высокие выходы целевых продуктов позволили усовершенствовать проточную установку и последовательно провести реакции диазотирования ароматических аминов и последующее кросс-сочетание без уменьшения выходов полученных циннаматов (Рисунок 3).

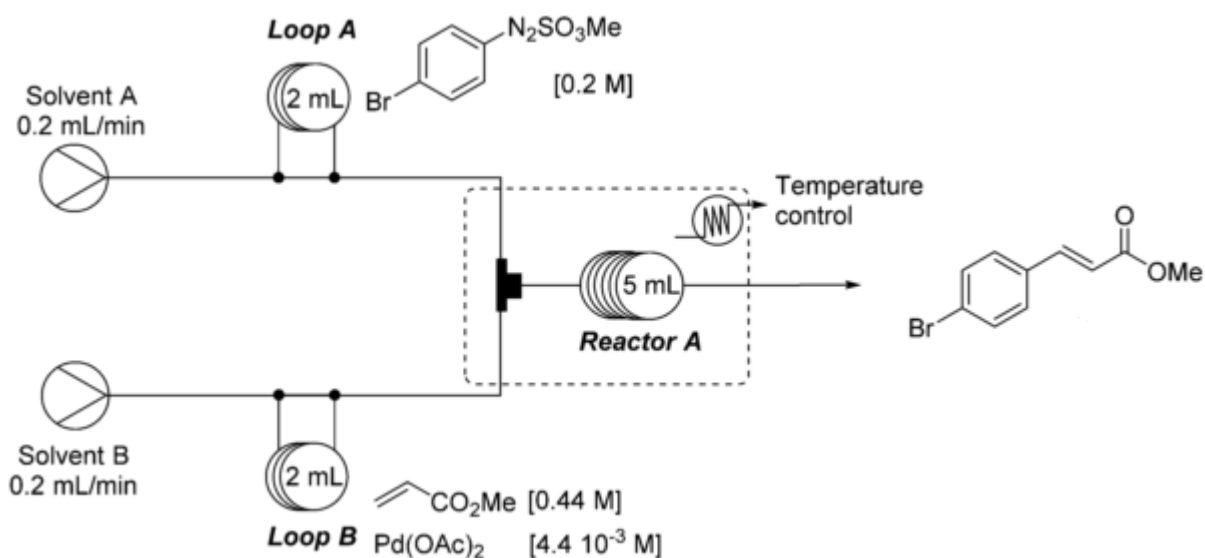


Рисунок 2. Кросс-сочетание арендиазоний мезитатов с метилакрилатом в проточном режиме, катализируемое $\text{Pd}(\text{OAc})_2$

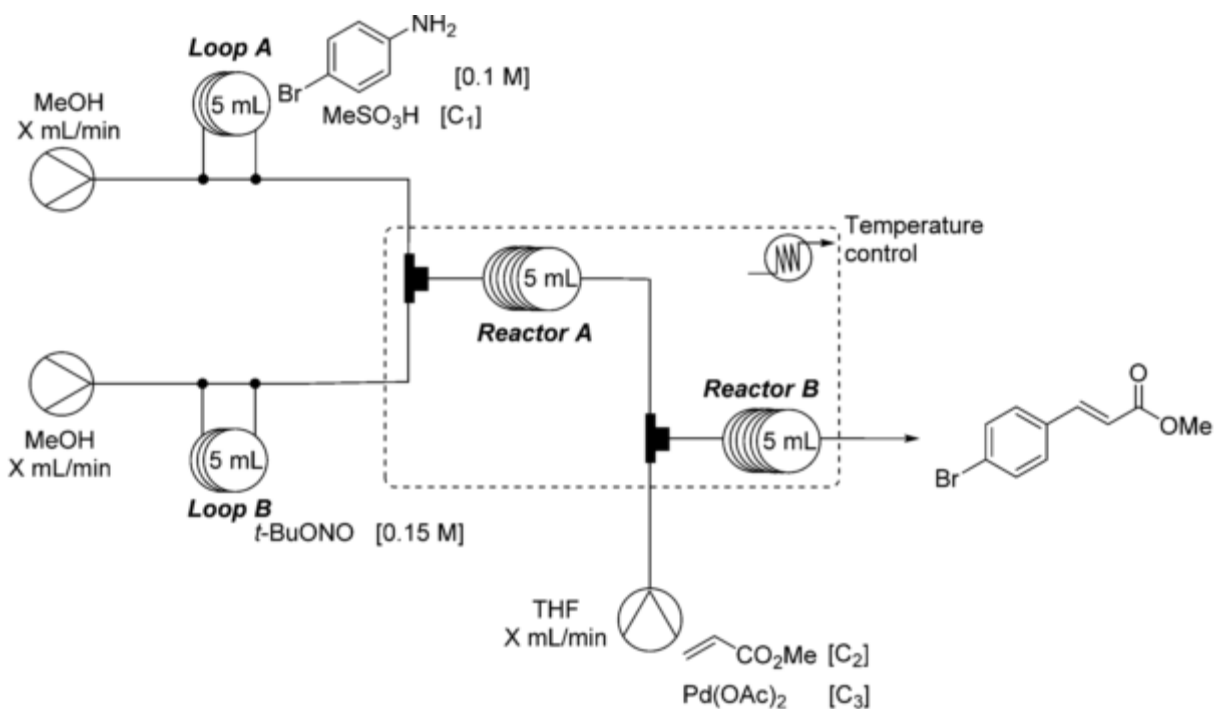


Рисунок 3. Диазотирование ароматических аминов и кросс-сочетание с метилакрилатом в проточном режиме

Завершающим этапом проведенных исследований стала разработка проточной схемы, предусматривающей использование иммобилизованного

катализатора PdEnCat 30 в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора. После смешивания в Т-образном смесителе метанольных растворов АСД и олефина, реакционная масса поступает в колонку с катализатором, где собственно и протекает кросс-сочетание и образование целевого продукта (рисунок 4).

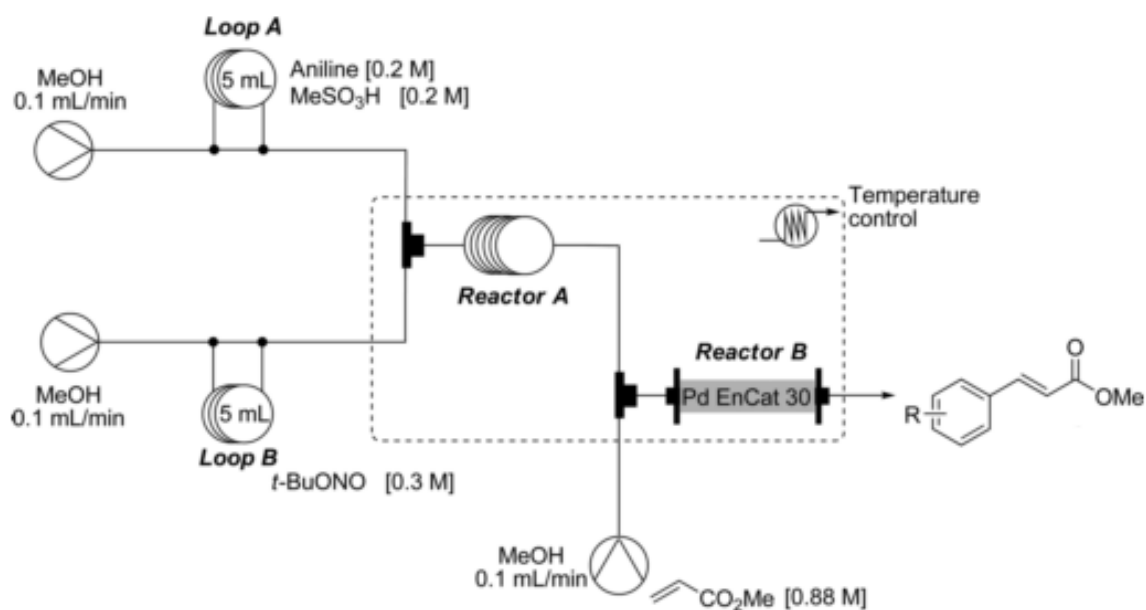


Рисунок 4. Диазотирование ароматических аминов и кросс-сочетание с метилакрилатом в проточном режиме с использованием иммобилизованного катализатора PdEnCat 30

Привлекательность данной схемы обусловлена возможностью рециклизации и повторного использования иммобилизованного катализатора, а также облегчением процедуры очистки целевых продуктов.

Эффективным приложением разработанного подхода стала одnoreакторная схема синтеза циннаматов арилированием метилакрилата с использованием арендиазоний мезилатов [136]. Авторы смогли объединить процессы диазотирования и кросс-сочетания в одном реакторе, причем в качестве исходных компонентов в проточную установку подаются ароматический амин, алкен, кислота и *tert*-BuONO в присутствии Pd(OAc)₂ (схема 11). Оптимальными условиями для проведения C-C-сочетания в

условиях flow-chemistry, по мнению авторов, является смесь ДМФА и MeOH, так как только в этом случае АСД не успевает образовывать продукт восстановления (что наблюдалось при использовании в качестве растворителя только метилового спирта), а ДМФА в свою очередь позволяет проводить реакцию в гомогенной среде.

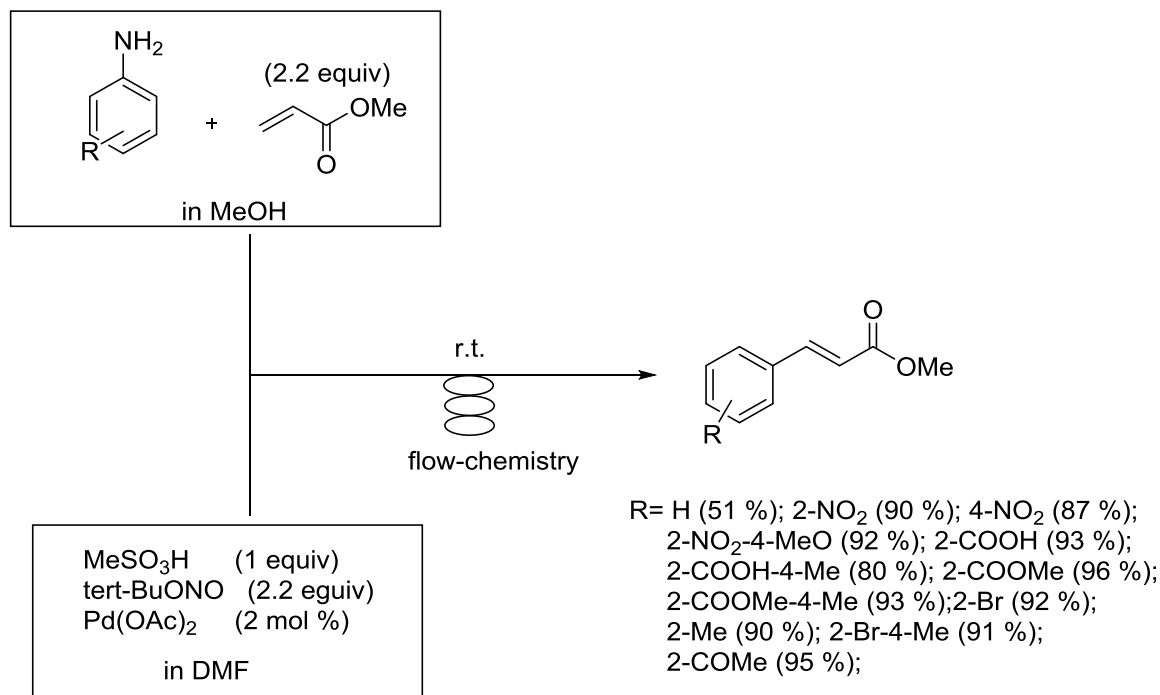
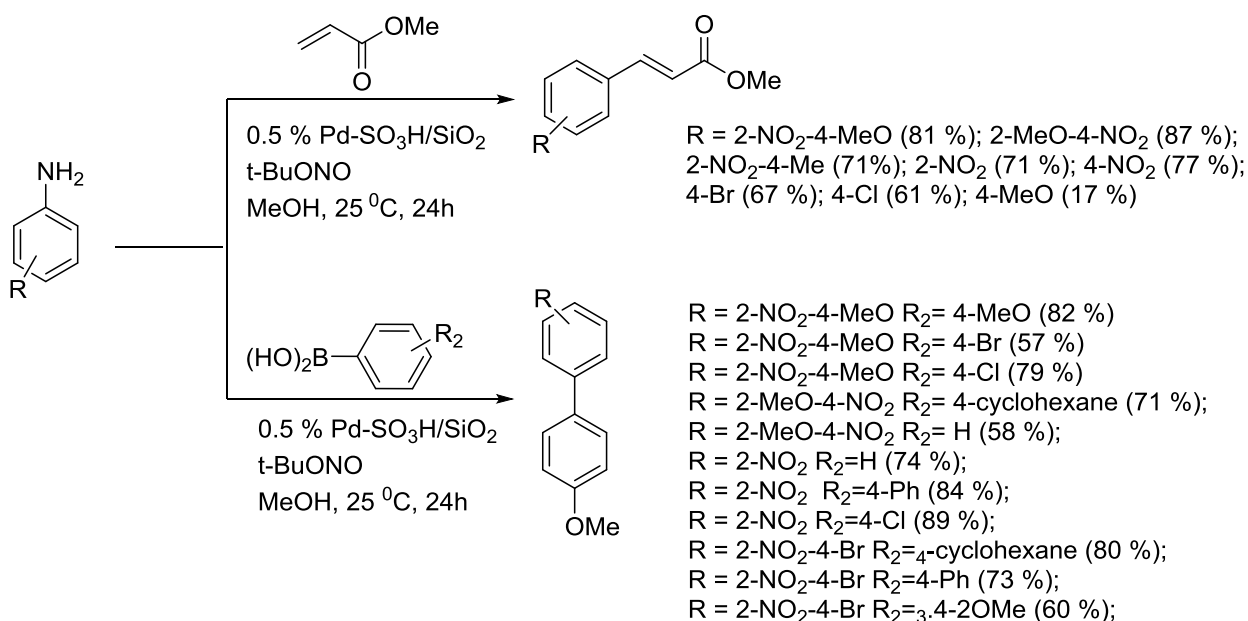


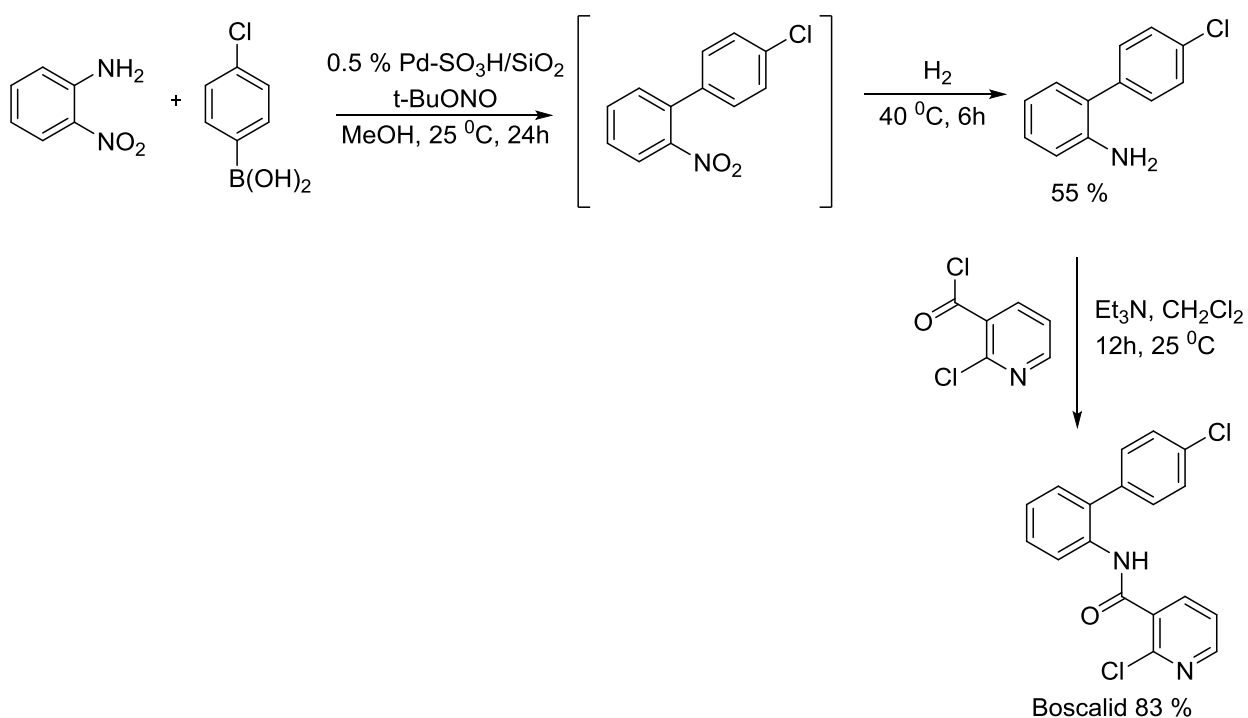
Схема 11. Однореакторная схема синтеза циннаматов арилированием метилакрилата с использованием арендиазоний мезилатов в условиях flow-chemistry

Стоит обратить внимание, что разработанная методика С-С-сочетания в режиме flow-chemistry хорошо себя зарекомендовала и в случае о-замещенных аминов (выходы соответствующих продуктов не ниже 80 %).

Использование иммобилизованных каталитических систем на основе Pd нашло свое закономерное развитие. Так, научной группой Felpina F.-X. был разработан гетерогенный катализатор на основе Pd, иммобилизованного на поверхности модифицированного SO₃H-группами силикагеля (Pd-SO₃H/SiO₂) [137]:

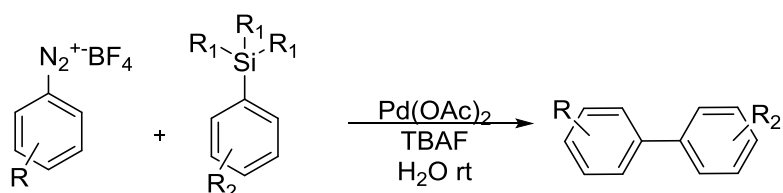


Особенностью данной каталитической системы являлось уникальное сочетание как активного Pd, так и $-\text{SO}_3\text{H}$ групп, выполняющих роль кислотной составляющей, необходимой для процесса диазотирования. Таким образом, авторам удалось провести ряд каскадных превращений в одном реакторе без использования дополнительных добавок кислот. Практическая ценность разработанного подхода была проиллюстрирована на примере синтеза пестицида «Боскалид»:



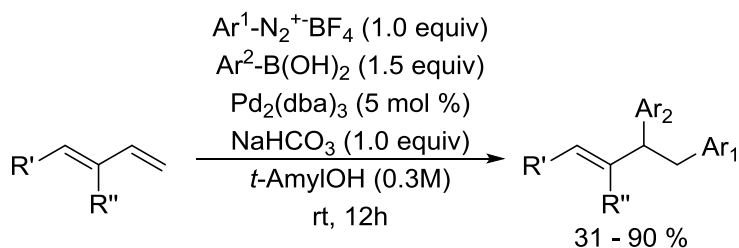
Предложенный метод синтеза пестицида «Боскалид» отличался от известных меньшим количеством химических стадий, высоким выходом конечного продукта и его чистотой.

«Зеленые» методы и подходы успешно применяются и в реакциях кросс-сочетания с арилсиланами. Так, Kai Cheng и др. [138] в своей работе показали возможность кросс-сочетания в присутствии $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ между арендиазоний тетрафторборатами и арилсиланами в воде при комнатной температуре:



R = 4-Me R₁=OEt R₂=H (83 %); R = 4-Me R₁=OMe R₂=H (82 %);
 R = 4-Me R₁=OMe R₂=4-Me (84 %); R = 4-Me R₁=OMe R₂=3-F (80 %);
 R = 4-Me R₁=OMe R₂=4-CF₃ (73 %); R = 4-OMe R₁=OEt R₂=H (73 %);
 R = 4-Cl R₁=OEt R₂=H (80 %); R = 4-Br R₁=OEt R₂=H (82 %);
 R = 4-NO₂ R₁=OEt R₂=H (65 %); R = 3-NO₂ R₁=OEt R₂=H (70 %);
 R = 2-Cl R₁=OEt R₂=H (74 %); R = 2,6-Me R₁=OEt R₂=H (69 %);

Развитие методов C-C сочетания не ограничивается лишь поиском новых «зеленых» условий для проведения превращений. Особая роль в разработке новых синтетических методов отводится вопросам региоселективности взаимодействия АСД с субстратами. В 2014 году была опубликована статья, где авторы показывают высокую региоселективность арилирования диенов с использованием АСД [139] по общей схеме:



В работе исследуется трехкомпонентное сочетание арендиазоний тетрафторборатов с 1,3-диенами в присутствии $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$. Авторами всесторонне изучены вопросы селективности данного превращения и предложены подходы к управлению региоселективностью. Так, было

выяснено, что состав продуктов арилирования зависит от типа используемого основания и растворителя (схема 12, таблица 3). Авторам удалось подобрать условия как для получения продукта трехкомпонентной реакции, так и для моноарилирования.

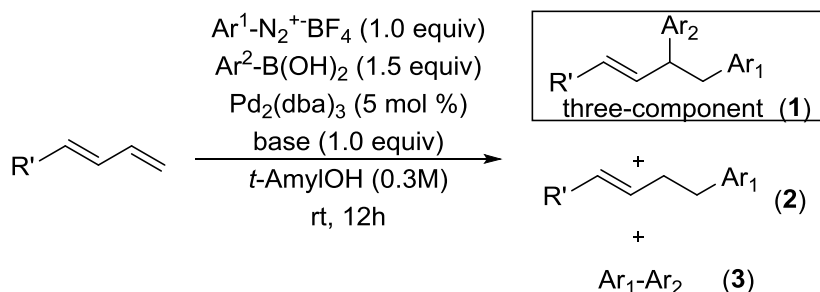
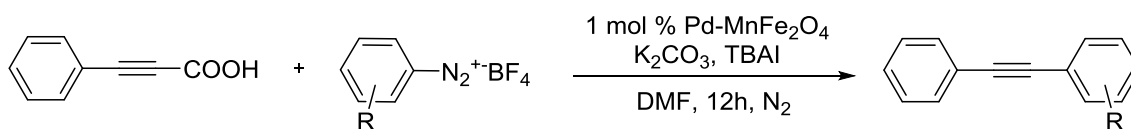


Схема 12. Трехкомпонентное кросс-сочетание арендиазоний тетрафторборатов с 1,3-диенами в присутствии Pd₂(dba)₃

Таблица 3. Результаты трехкомпонентного кросс-сочетания арендиазоний тетрафторборатов с 1,3-диенами в присутствии Pd₂(dba)₃

Основание	Растворитель	Селективность		
		1, %	2, %	3, %
KF	DMF	4	92	4
KF	MeOH	-	92	8
KF	THF	-	50	50
KF	t-AmylOH	94	3	3
NaHCO ₃	t-AmylOH	96	2	2

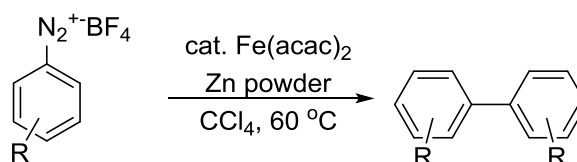
В работе [140] исследовалась возможность использования магнито-управляемого палладиевого катализатора в реакции образования несимметричных толанов. В качестве катализатора были использованы наночастицы MnFe₂O₄ с иммобилизованным Pd:



R= H (92 %); 4-Me (90 %);
 4-Br (90 %); 4-NO₂ (89 %);
 2-Et (86 %); 2-NO₂ (90 %);
 2-Me (91 %); 2-Cl (90 %);
 4-MeO (88 %); 4-F (93 %);
 3-NO₂ (87 %); 4-COOMe (84 %)

Авторы исследовали так же возможность получения симметричных толанов с использованием магнитоуправляемого катализатора с иммобилизованным Pd. В растворе ДМСО и температуре 90 °С образовывались соответствующие производные толана с выходами не ниже 75 %. Катализатор легко отделялся от реакционной массы в ходе магнитной сепарации, и, к тому же, не терял эффективности как минимум после 3-х циклов использования.

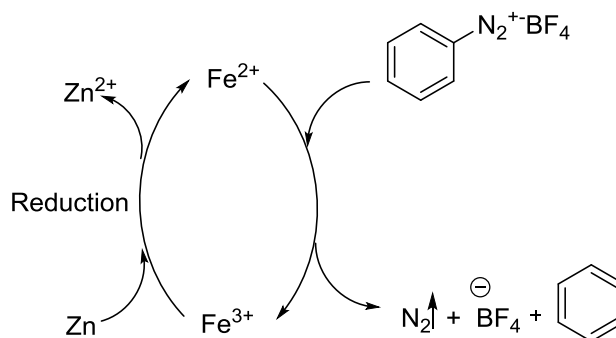
Другим альтернативным металлом, который возможно использовать для реакции образования новых С-С-связей на основе АСД, является железо [Fe]. В работе Jiatian Zhou и др. [141] было исследовано гомо-сочетание аренидазоний тетрафторборатов в присутствии [Fe] катализатора в разных растворителях (метанол, галогенуглеводородах, тетрагидрофуране, диоксане и т.д.) и при использовании различных сокатализаторов (например, порошка цинка или меди и т.д.). Авторы делают вывод, что лучшие результаты достигаются при использовании катализатора Fe(acac)₂ с добавками порошка цинка, а в качестве растворителя CCl₄ по общей схеме:



R= 4-Me (70 %); H (78 %); 4-F (79 %); 4-Cl (81 %); 4-Br (79 %);
 4-CF₃ (76%); 4-NO₂ (74 %); 3-OMe (71 %); 3-F (75 %);
 2-Me (73 %); 2-Cl (72 %); 2-NO₂ (76 %)

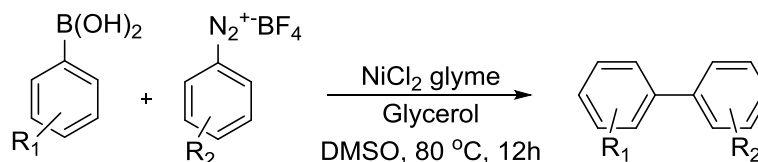
В реакцию вступают АСД, содержащие как донорные, так и акцепторные заместители в бензольном кольце, при этом образуются

соответствующие продукты с высокими выходами. Указанный метод применим и для стерически-затрудненных АСД, что говорит о возможности использования Fe-катализатора вместо Pd для реакции образования симметричных бифенилов. Кроме того, авторы предполагают механизм протекания реакции и показывают роль порошка цинка в данном превращении:



Цинк выступает в качестве восстановителя, при этом окисляется с одновременным восстановлением Fe^{3+} до Fe^{2+} , и далее Fe^{2+} вступает во взаимодействие с АСД с переносом заряда, в результате образуется арил-радикал и далее продукт.

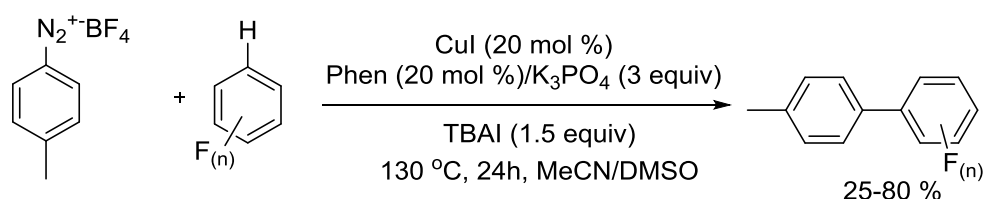
Не менее интересные результаты получаются при использовании [Ni] вместо [Pd] катализатора в реакции Сузуки. Так, было показано, что при использовании NiCl_2 -glyme в реакции сочетания АСД с ареновыми кислотами в среде глицерин/ДМСО при 80 °С за 12 часов образуются соответствующие бифенилы с высокими выходами [142]:



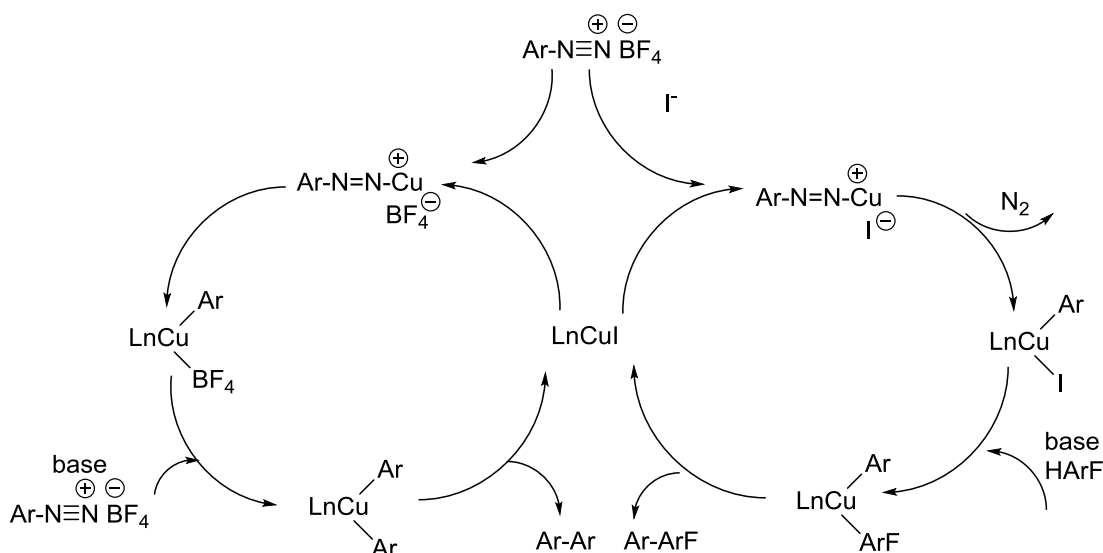
- | | |
|--|--|
| $\text{R}_1=\text{H}$ $\text{R}_2=\text{H}$ (90 %); | $\text{R}_1=4\text{-OMe}$ $\text{R}_2=2\text{-Me}$ (70 %); |
| $\text{R}_1=\text{H}$ $\text{R}_2=2\text{-Me}$ (73 %); | $\text{R}_1=4\text{-OMe}$ $\text{R}_2=4\text{-NO}_2$ (76 %); |
| $\text{R}_1=\text{H}$ $\text{R}_2=4\text{-Me}$ (84 %); | |
| $\text{R}_1=\text{H}$ $\text{R}_2=4\text{-OMe}$ (87 %); | $\text{R}_1=4\text{-F}$ $\text{R}_2=4\text{-OMe}$ (77 %); |
| $\text{R}_1=\text{H}$ $\text{R}_2=3\text{-Me}$ (75 %); | |
| $\text{R}_1=\text{H}$ $\text{R}_2=3\text{-NO}_2$ (74 %); | |
| $\text{R}_1=\text{H}$ $\text{R}_2=2\text{-CF}_3$ (71 %); | |
| $\text{R}_1=\text{H}$ $\text{R}_2=4\text{-CN}$ (77 %); | |
| $\text{R}_1=\text{H}$ $\text{R}_2=3\text{-Cl}$ (79 %); | |
| $\text{R}_1=\text{H}$ $\text{R}_2=4\text{-Br}$ (82 %); | |
| $\text{R}_1=\text{H}$ $\text{R}_2=4\text{-F}$ (80 %); | |

Разработанный метод отличается универсальностью в отношении арилбороновых кислот различного строения. Однако, авторы практически не анализируют влияние заместителя в структуре соли диазония на выход и скорость реакции.

В настоящее время в реакция образования новых С-С связей не потеряли актуальность и медные катализаторы. В работе Xingyi Zhu и др. [143] была предложена каталитическая система на основе CuI в присутствии Phen в качестве лиганда и тетрабутиламмоний иодида в качестве основания для синтеза перфторфенилзамещенных толуолов:



Авторы наблюдали присутствие в реакционной массе побочного продукта гомосочетания АСД, что объясняется механизмом конкурирующих реакций в присутствии медного катализатора:



Тем не менее, выходы целевых продуктов, высокие, что свидетельствует о возможности использования [Cu] катализатора в реакциях образования новых С-С-связей.

В параллель с усовершенствованием традиционных методов дediaзонирования в настоящее время исследуются новые возможности нуклеофильного замещения диазо-группы. На протяжении уже 5 лет большое количество исследователей обращают свое внимание на реакции трифторметилирования [144] и трифторметилсульфирования [145], направленные, в том числе, и на синтез широкого ряда их производных [146, 147].

Так, Danoun G. в своих работах по трифторметилированию [144] и трифторметилсульфированию [145] предположил метод медь-катализируемого замещения диазо-группы на трифторметильный и трифторметилтильный радикал. Авторы предполагают, что реакция проходит по классическому механизму реакции Зандмейера (Схема 13, 14).

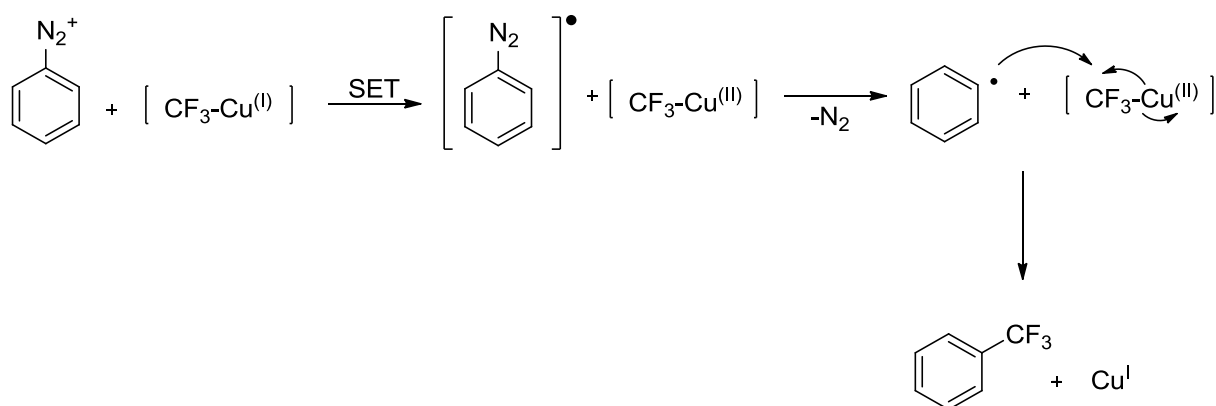


Схема 13. Механизм замещения диазо-группы на CF₃ под действием Cu(I)

[144]

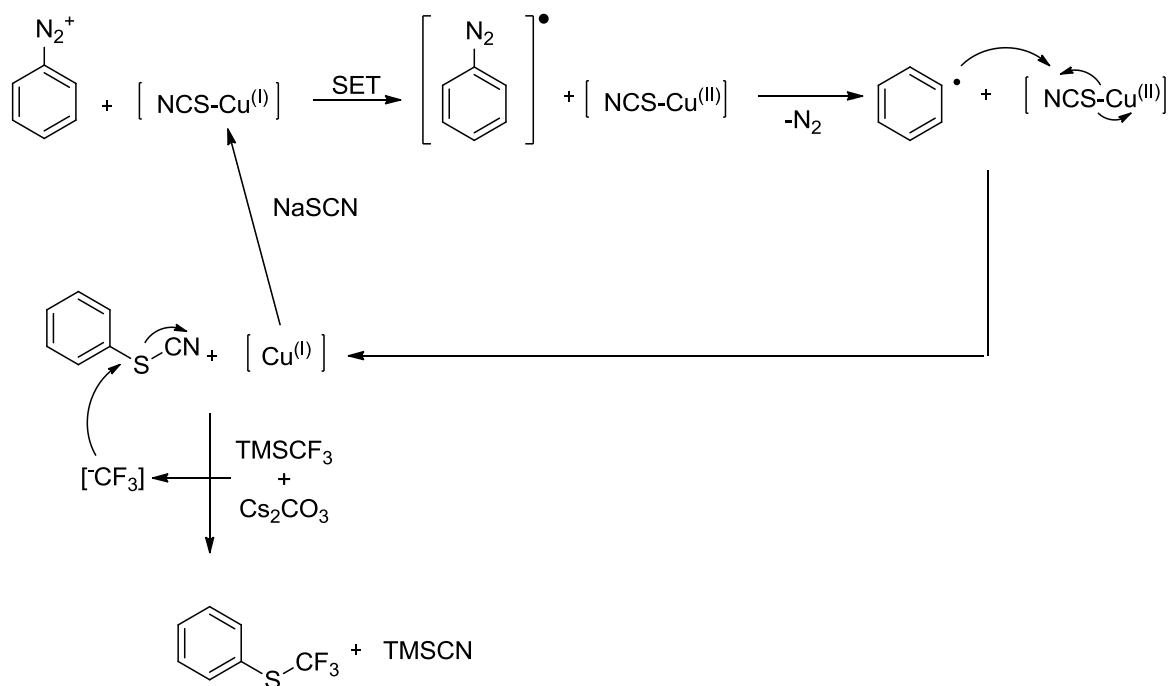
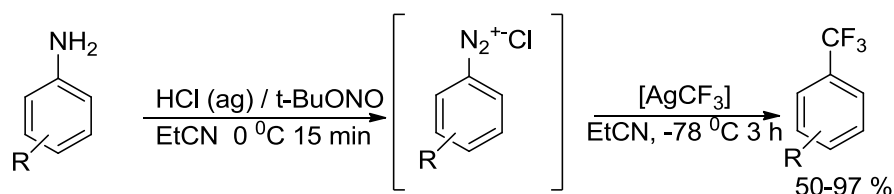


Схема 14. Механизм замещения диазо-группы на SCF₃ под действием Cu(I) [145]

Danoun G. предполагает, что в обоих случаях происходит окисление Cu(I) до Cu(II) с одновременным выделением атома азота из АСД, сопровождающегося образованием арильного радикала. Высокоактивный арильный радикал взаимодействует с источником SCF₃ или CF₃ групп с образованием соответствующих производных. Разработанный синтетический метод позволяет получать широкий ряд трифторметиларенов [144] и трифторсульфоаренов [145]. Обе реакции протекают при комнатной температуре в среде ацетонитрила с высокими выходами целевого продукта (50-98 %).

В качестве источника CF₃-групп в реакциях с диазониевыми солями может использоваться и *in situ* генерируемый высокоактивный комплекс [AgCF₃] [148]. В данном случае не требуется использование дополнительных катализаторов. Авторы данной работы предлагают *in situ* синтезировать АСД, как правило, аренидиазоний хлориды, и к полученному раствору добавлять AgCF₃:



В результате образуются продукты с высокими выходами. Недостатком, предложенного метода является необходимость пониженных температур и длительность процесса, в отличие от широко используемого метода с использованием меди [147, 149], однако в данном случае ряд полезных продуктов значительно расширен.

Таким образом, можно сделать вывод, что несмотря на многолетнюю историю в области химии ароматических диазониевых солей, она не потеряла своей актуальности и перспективности исследований. В настоящее время много работ связаны с исследованием реакционной способности АСД в различных превращениях в водных средах, так как это отвечает принципам «Зеленой химии» [122, 150-154]. Нами был проведен подробный анализ подобных статей и опубликован обзор на данную тематику «Arenediazonium salts transformations in water media: coming round to origin» в журнале Resource-Efficient Technologies.

Глава 2. Синтез и исследование структуры арендиазоний алкилбензолсульфонатов

Синтез арендиазоний алкилбензолсульфонатов

Как было показано в литературном обзоре, ароматические соли диазония (АСД) занимают одно из центральных мест в тонком органическом синтезе в виду их высокой реакционной способности и широчайшему спектру превращений, в которых они могут участвовать в качестве субстратов. Вместе с тем, основные синтетические подходы к получению АСД практически не изменились со времени открытия.

В общем виде процессы диазотирования заключаются во взаимодействии ароматических аминов с синтетическими эквивалентами электрофильного N-центрированного синтона ${}^+\text{N}=\text{O}$ (схема 15).

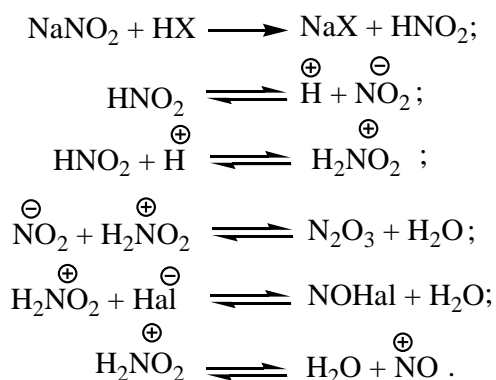


Схема 15. Общая схема образования N-центрированного синтона
 ${}^+\text{N}=\text{O}$

Кислота в данном случае является необходимым компонентом для генерации нитрозирующей частицы и входит в состав продукта как противоион. Вместе с тем, нельзя не отметить, что в литературе обнаруживаются примеры диазотирования ароматических аминов без использования кислот с образованием реакционноспособных диазо-катионов [3, 69, 155, 156].

В общем смысле, кислота, используемая для процесса диазотирования, во многом придает нужные физико-химические и химические свойства АСД.

Так, самыми распространенными и наиболее часто используемыми, являются арендиазоний хлориды (АДХ) [70] и арендиазоний тетрафторбораты (АДФБ) [157-159]. В основном это связано с их простым получением и относительно высокой реакционной способностью [84, 160]. АДХ и АДФБ образуются в водной среде под действием нитрозирующего агента (чаще всего источником нитроний-катиона NO_2^+ или нитрозоний NO^+ выступает NaNO_2) в присутствии соответственно HCl или HBF_4 . Данные АСД имеют существенные недостатки. Так АДХ прекрасно растворимы в воде, но взрывоопасны, и процедура их выделения в твердом виде достаточно затруднена. АДФБ относительно стабильны при хранении и обладают термической стабильностью [161], однако не растворимы в водных средах. Оба типа АСД требуют контроля температуры реакции, которая не должна превышать в случае АДХ 0-5 °С, а в случае АДФБ 10-12 °С. При отсутствии необходимости выделять АДФБ в твердом виде, возможно их синтезировать one-pot, но в качестве среды использовать органические растворители (к примеру, CH_2Cl_2 , CH_3CN и т.д.) в присутствии $\text{VF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ под действием tert-BuONO [159, 162, 163].

АДХ напротив прекрасно растворимы в водной среде, но главными их недостатками являются, высокая взрывоопасность и низкая стабильность при длительном нахождении в водной среде. По этим причинам их не выделяют, а полученный водный раствор, сразу же, используют для синтеза целевых продуктов [42, 164, 165].

Однако, в литературе встречаются АСД, которые, в целом, обладают относительной стабильностью при хранении и при этом выделяются в твердом виде. К таким АСД можно отнести арендиазоний сульфонаты [2, 13], получающиеся диазотированием анилинов в присутствии серной кислоты. Стоит отметить, что диазотирование в присутствии сильной минеральной

кислоты, такой как серная кислота, возможно только для слабоосновных аминов, так как сильноосновные амины в данных условиях либо протонируются, либо нитрозируются [166]. Кроме того, Годовикова Т.И. показала, что синтезировать арендиазоний сульфонаты возможно и в смеси серной и уксусной кислот. Кроме того, в работе показана высокая реакционная способность получающихся АСД из слабоосновных аминов в реакциях азосочетания, образования триазенов, азидов, гидро-дediaзонирования, галоген-дediaзонирования и т.д. [167, 168, 169]. Однако, авторам так и не удалось получить арендиазоний сульфонаты из сильноосновных ароматических аминов, даже при пониженных температурах.

Анализ литературных данных позволил выдвинуть гипотезу о том, что АСД, содержащие в качестве остатка анионы производных сульфокислот, должны обладать как минимум соизмеримой реакционной способностью по сравнению с АДХ и АДФБ, и, в тоже время, отличаться высокой стабильностью при хранении. [2].

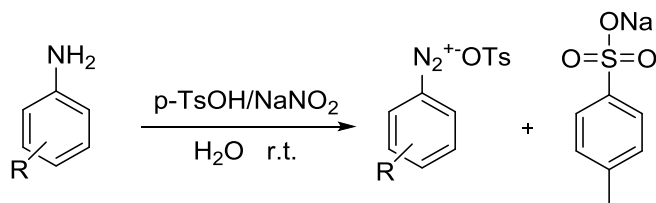
На наш взгляд, наиболее перспективными противоионами для получения таких АСД являются производные бензолсульфокислоты.

Нами впервые разработан одностадийный метод диазотирования сильноосновных и слабоосновных ароматических аминов в присутствии *p*-толуолсульфокислоты и *p*-додецилбензолсульфокислоты как самых доступных и недорогих органических сульфокислот. Таким образом, мы впервые получили широкие ряды уникальных арендиазоний тозилатов (АДТ) и арендиазоний додецилбензолсульфонатов (АДБС) и исследовали их реакционную способность во многих важнейших органических превращениях. Полученные АДБС позволили нам впервые проанализировать и исследовать реакционную способность АСД в неполярных средах, таких как насыщенные углеводороды, галогенуглеводороды и арены.

В литературе обнаружены лишь крайне отрывочные упоминания о синтезе и структуре арендиазоний тозилатов. В работе Кикоть Б.С. [170]

было предложено использовать двухстадийный метод синтеза арендиазоний тозилатов (АДТ) из предварительно полученных АДХ. Авторами были получены две АСД (п-нитроарендиазоний тозилат и п-метоксиарендиазоний тозилат) и с использованием ИК-спектроскопии доказана их диазониевая природа (колебание полосы $-N\equiv N-$ в области $2100-2300\text{ см}^{-1}$). Вместе с тем, в данной работе не приводятся данные о стабильности и реакционной АДТ.

На первом этапе наших исследований мы использовали метод классического диазотирования в воде с использованием нитрита натрия и p-TsOH. Выделить в чистом виде АДТ не удалось. Простая отгонка воды под высоким вакуумом при комнатной температуре приводила к образованию неразделимой смеси соответствующих АДТ и тозилата натрия:



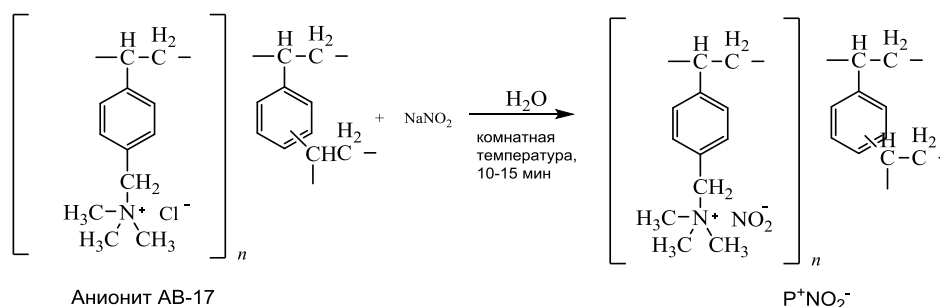
Попытка извлечь NaOTs минимальными количествами воды практически не влияла на соотношение АДТ:NaOTs. Данные наблюдения напрямую говорят о чрезвычайно высокой растворимости АДТ в воде, сравнимой, как минимум, с растворимостью NaOTs (67 г/л [171]).

Проведенный литературный поиск показал, что хорошей альтернативой для проведения диазотирования является уксусная кислота [172]. Процесс диазотирования ароматических аминов в уксусной кислоте протекал гладко в среднем за 30-60 минут. В результате образовался гомогенный прозрачный раствор АДТ. Однако, попытки выделить чистые АДТ не увенчались успехом. При добавлении диэтилового эфира для высаживания продукта наблюдалось образование осадка, состоящего из диазониевой соли и NaOTs (согласно ^1H ЯМР). Попытки выделения целевой соли диазония переосаждением и экстракцией с использованием широкого ряда органических растворителей не привели к выделению чистой АДТ. Во всех случаях наблюдалось образование смеси АДТ и NaOTs в различных

соотношениях. Данные затруднения поставили вопрос о замене дешевого и доступного NaNO_2 на диазотирующие агенты, не содержащие натрия.

Интересной альтернативой традиционным диазотирующим агентам являются полимерные анионообменные смолы, содержащие нитрит-ионы. Так, например, Merrington J. в своей работе для получения водных растворов АДХ использовал Amberlyt© с иммобилизованными нитрит-ионами [173].

Нами было показано, что для диазотирования ароматических аминов в водной среде в присутствии *p*-толуолсульфокислоты можно использовать в качестве диазотирующего агента ионнообменную смолу (высокоосновный анионит АВ-17 с объемной емкостью по 0,1 н. раствору HCl 2 ммоль/г и размером зерен 0,4-1,2 мм, с ионами Cl^- в качестве противоиона) предварительно обработанную насыщенным раствором NaNO_2 :



Диазотирование ароматических аминов в присутствии P^+NO_2^- осуществлялось следующим образом: к водному раствору *p*-TsOH добавляли рассчитанное количество ароматического амина в результате выпадал белый осадок тозилата соответствующего анилина, далее к реакционной массе добавляли P^+NO_2^- . Наилучшее соотношение $\text{S:p-TsOH:P}^+\text{NO}_2^-$ в водной среде составило соответственно 1:3:3. Визуально наблюдалось исчезновение осадка и раствор становился прозрачным. После полной конверсии ароматического амина отработанный диазотирующий агент отфильтровывали и получали водные растворы АДТ. Как и в предыдущих экспериментах, выделить в чистом виде АДТ из водного раствора не удалось. Однако, данный метод диазотирования лег в основу удобных и экологичных синтетических

процедур получения различных продуктов замещения диазо-группы (схема 16), которые будут описаны далее в главе 4.

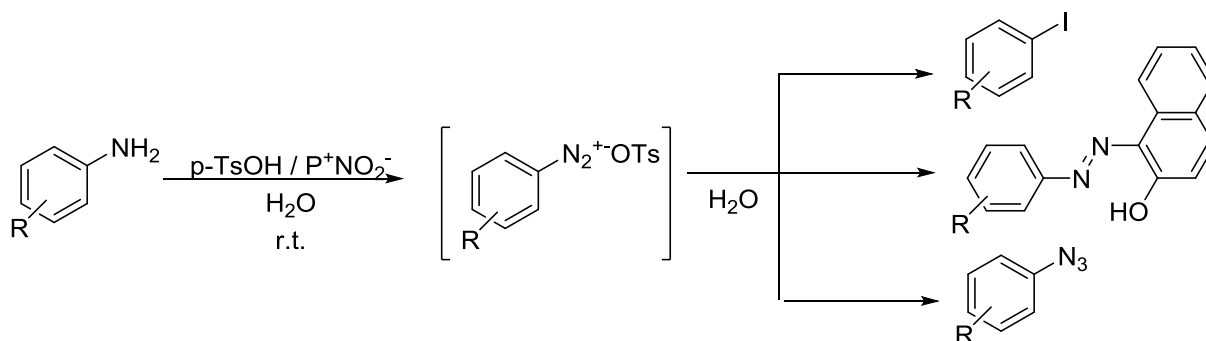


Схема 16. Синтетические возможности полученных водных растворов АДТ

Вместе с тем, данная форма диазотирующего агента показала прекрасные результаты при диазотировании в уксусной кислоте.

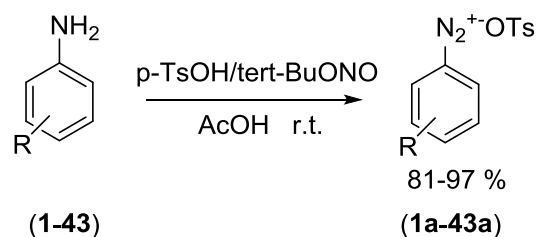
Простое диазотирование в присутствии $P^+NO_2^-$ протекало следующим образом. К раствору *p*-TsOH в уксусной кислоте добавлялось рассчитанное количество $P^+NO_2^-$, и далее небольшими порциями вносился соответствующий ароматический амин. Диазотирование протекало при комнатной температуре. Контроль за окончанием реакции осуществлялся методом ТСХ (элюент гексан:этилацетат 4:1) по исчезновению исходного ароматического амина. Полная конверсия субстрата достигалась за 20-40 минут. При оптимизации условий синтеза было найдено, что полная конверсия исходных анилинов достигается при соотношении реагентов $P^+NO_2^-$ (S:*p*-TsOH: $P^+NO_2^-$ 1:3:3), что соотносится с данными, полученными при разработке метода диазотирования в водной среде.

После полной конверсии ароматического амина, отработанный полимерный диазотирующий агент отфильтровывался. К полученному уксуснокислому раствору добавлялся охлаждённый диэтиловый эфир. В результате образовывался осадок АДТ в случае анилинов **1,3,16,17,20,24,25** и маслообразный продукт при диазотировании анилина **12**. Осадки отфильтровывались и высушивались при комнатной температуре.

Выделенные в сухом виде АДТ проявили уникальную стабильность – при хранении на воздухе при комнатной температуре в течение 1 года по данным ЯМР и ИК-спектроскопии изменений структуры или образования побочных продуктов зафиксировано не было. Более того, в нашей лаборатории АДТ **12a**, **16a**, **20a** хранился более 3 лет с сохранением реакционной способности (так с использованием данных образцов АДТ были получены соответствующие ароматические иодиды с количественным выходом).

Предложенный метод синтеза универсален и пригоден как для получения АДТ из слабоосновных, так и сильноосновных ароматических аминов (Таблица 4). Стоит отметить, что даже диазотирование аминокислот протекает гладко и с высокими выходами. При все при этом, предложенная система обладает одним существенным недостатком – активность анионообменной смолы после проведения процесса существенно снижается, что делает практически не возможной ее эффективную рециклизацию. Оптимальное соотношение реагентов для проведения данного превращения не соответствует современным представлениям об атомной эффективности органических превращений. Именно поэтому в целях усовершенствования метода получения АДТ был использован коммерчески доступный *трет*-бутил нитрит *tert*-BuONO, хорошо зарекомендовавший себя в реакциях диазотирования в органических растворителях [21, 22, 155, 174, 175, 176].

Нами был разработан общий одностадийный метод получения широкого ряда АДТ в присутствии AlkONO и *p*-TsOH. Метод заключался в предварительном растворении *p*-толуолсульфокислоты в ледяной уксусной кислоте, далее добавлялся рассчитанный объем *трет*-бутилнитрита и затем соответствующий субстрат. Время диазотирования составляло от 20 до 60 минут:

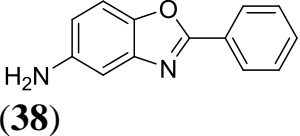
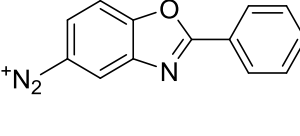
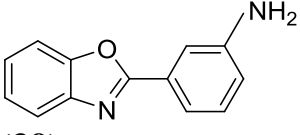
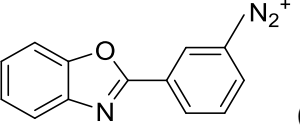
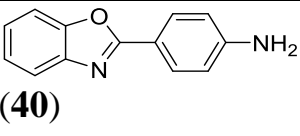
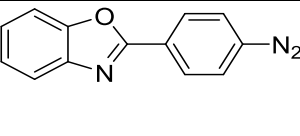
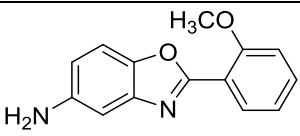
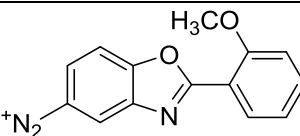
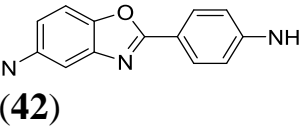
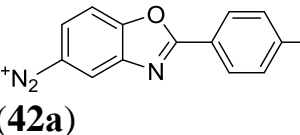
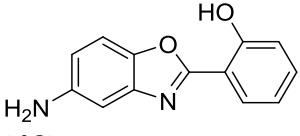
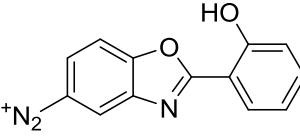


Использование *t*-BuONO позволило добиться существенного снижения количества как диазотирующего агента, так и *p*TsOH (S:*tert*-BuONO:*p*-TsOH 1:1,2:1,2) с одновременным увеличением выходов целевых АДТ (81-90 %). После полной конверсии ароматического амина АДТ высаживались с использованием диэтилового эфира. При использовании *tert*-BuONO в качестве диазотирующего агента диэтиловый эфир добавлялся сразу в реакционную массу без дополнительного фильтрования отработанного диазотирующего агента, как в случае использования P^+NO_2^- . Данные по диазотированию в среде уксусной кислоты и в присутствии *tert*-BuONO приведены в таблице 4.

Таблица 4. Результаты диазотирования ароматических аминов RArNH_2 (1-43) системой *tert*-BuONO/*p*-TsOH в уксусной кислоте при 20 °С (соотношение S: *tert*-BuONO:*p*-TsOH – 1:1,2:1,2).

R	Продукты	Выход, %	Температура плавления, °С
H (1)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+$ (1a)	91 / 89*	67-68
3-CH ₃ (2)	3-CH ₃ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (2a)	87	масло
4-CH ₃ (3)	4-CH ₃ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (3a)	87/86**	96-97
4-C ₄ H ₉ (4)	4-C ₄ H ₉ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (4a)	96	82-84
4-C ₆ H ₁₃ (5)	4-C ₆ H ₁₃ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (5a)	93	118-120
4-C ₈ H ₁₇ (6)	4-C ₈ H ₁₇ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (6a)	94	125
4-C ₁₀ H ₂₁ (7)	4-C ₁₀ H ₂₁ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (7a)	91	144
4-C ₁₂ H ₂₅ (8)	4-C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (8a)	95	130
4-C ₁₆ H ₃₃ (9)	4-C ₁₆ H ₃₃ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (9a)	93	124

4-C ₁₈ H ₃₇ (10)	4-C ₁₈ H ₃₇ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (10a)	97	122-124
2-MeO (11)	2-MeOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (11a)	82/80**	масло
4-MeO (12)	4-MeOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (12a)	89 / 86*	масло
4-NH ₂ (13)	4-NH ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (13a)	66/87**	149 – 151
2-NO ₂ (14)	2-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (14a)	95 ^c	155
3-NO ₂ (15)	3-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (15a)	85 ^c	134
4-NO ₂ (16)	4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (16a)	84/79*/80**	132
4-NC (17)	4-NCC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (17a)	97 / 93*	124
2-NC (18)	2-NCC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (18a)	78	
2-HO ₂ C (19)	2-HO ₂ CC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (19a)	82	128
4-HO ₂ C (20)	4-HO ₂ CC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (20a)	81/73*/74**	114 – 115
2-MeO ₂ C (21)	2-MeO ₂ CC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (21a)	97	
2-COOH-4-NO ₂ (22)	2-COOH-4-NO ₂ C ₆ H ₃ N ₂ ⁺ (22a)	89	119-121
3-COOH-4-I (23)	2-COOH-4-IC ₆ H ₃ N ₂ ⁺ (23a)	90	111-113
4-I (24)	4-IC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (24a)	94/91*	124 – 126
2,4,6-I ₃ (25)	2,4,6-I ₃ C ₆ H ₂ N ₂ ⁺ (25a)	89/90*	
2-Br (26)	2-BrC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (26a)	88	
3-Br (27)	3-BrC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (27a)	91	128
2-F-4-Br (28)	2-F-4-BrC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (28a)	94	
2-Br-4-F (29)	2-Br-4-FC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (29a)	82	
4-C ₈ F ₁₇ (30)	4-C ₈ F ₁₇ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (30a)	93	
4-OCF ₃ (31)	4-OCF ₃ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (31a)	89	
2,4,6-Br ₃ (32)	2,4,6-Br ₃ C ₆ H ₂ N ₂ ⁺ (32a)	58	152
2-MeS (33)	2-MeSC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (33a)	84	масло
β-C ₁₀ H ₇ (34)	β-C ₁₀ H ₇ N ₂ ⁺ (34a)	84	134 – 136
C ₆ H ₄ CH ₂ C ₆ H ₄ (35)	⁺ N ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (35a)	93	246

α -C ₁₄ H ₇ O ₂ (36)	α -C ₁₄ H ₇ O ₂ N ₂ ⁺ (36a)	86	142
4-C ₆ H ₅ N=N (37)	4-C ₆ H ₅ N=NC ₆ H ₅ N ₂ ⁺ (37a)	88	103
 (38)	 (38a)	95	145-147
 (39)	 (39a)	97	112-114
 (40)	 (40a)	98	132-135
 (41)	 (41a)	84	130-132
 (42)	 (42a)	81	109-110
 (43)	 (43a)	83	127-130

* диазотирование в присутствии P⁺NO₂⁻ в растворе уксусной кислоты

** диазотирование в растворе метилового спирта

При высаживании АДТ диэтиловым эфиром практически все продукты образовывали твердый осадок, который отфильтровывался и многократно промывался диэтиловым эфиром на фильтре. Стоит отметить, что АДТ **2a**, **11a**, **12a** образовывались в виде маслообразных продуктов, которые многократно промывались диэтиловым эфиром методом декантации и, дополнительно, высушивались под вакуумом (1 mbar) в течение 3 часов и далее хранились при нормальных условиях. Несмотря на то, что соли **2a**, **11a**, **12a** образуются в виде масел, их реакционная способность полностью

соответствует типичным диазониевым солям. По данным ГХ/МС в полученных маслах не обнаруживаются остатки органических растворителей (AcOH или Et₂O), равно как и по данным ЯМР-спектроскопии.

Как видно из таблицы 4 диазотированию по описанной методике подвергались ароматические амины с электроно-донорными и электроноакцепторными заместителями в бензольном кольце. Кроме того, на выход соответствующего АДТ (**18a**, **19a**, **23a**, **25a-29a**, **32a**, **33a**) почти не влияли и объемные заместители в орто-положении ароматического амина. Высокие выходы АДТ (**38a-43a**) удалось получить из соответствующих ароматических аминов, содержащих гетероциклические фрагменты в структуре.

Таким образом, нами впервые разработан общий метод диазотирования широкого ряда ароматических аминов, все АДТ (кроме **12a** и **16a**) приведенные в таблице 4 были нами получены и охарактеризованы впервые.

Особый интерес вызывают процессы диазотирования фенилендиаминов. Наилучших результатов по диазотированию п-фенилендиамина удалось достигнуть только при использовании метанола в качестве растворителя. В растворе ледяной уксусной кислоты АДТ **13a** получался с выходом не более 66 %, и мы наблюдали образование побочных продуктов: триазенов и продуктов азо-сочетания АДТ с еще не прореагировавшим исходным амином. Азо-сочетание АСД с активными соединениями в кислых средах является хорошо изученным процессом [177], именно поэтому замена растворителя позволила избежать образования побочных продуктов и существенно повысить выход целевой соли диазония. Диазотированию в данных условиях подвергается только одна амино-группа, что согласуется с ранее полученными результатами [7]. Столь высокая селективность взаимодействия связана, в первую очередь, с акцепторными эффектами диазо-группы. Как известно, N≡N группа является сильнейшим электроноакцептором из известных функциональных групп [2, 178, 179].

Диазотирование о-фенилендиамин протекало отличным от п-изомера образом. Процесс диазотирования протекал с образованием триазола с количественным выходом (схема 17). Замена растворителя на MeOH не повлияла на состав продуктов реакции. Более того, попытки синтеза о-иоданилина через *in situ* иодо-дедиазонирование образующейся в процессе соли не привели к желаемому результату.

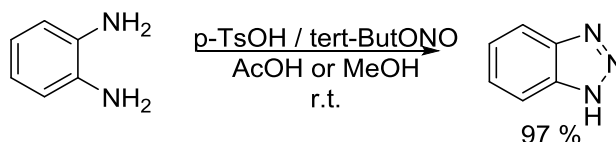


Схема 17. Диазотирование о-фенилендиамин

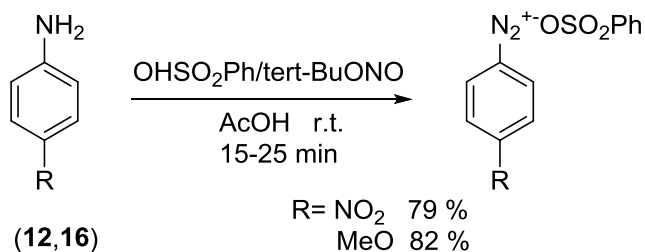
В целом, образование триазола в процессе диазотирования не является уникальным [166, 180].

Стоит отметить, что метиловый спирт является удобной альтернативой уксусной кислоте для диазотирования ароматических аминов в присутствии *p*-TsOH и трет-бутилнитрита. В растворе метилового спирта нами были получены АДТ **3a** (86 %), **11a** (80 %), **13a** (87 %), **16a** (80 %), **20a** (74 %), **25a** (90 %) с выходами не ниже выходов в растворе ледяной уксусной кислоты. Однако, в случае диазотирования ароматических аминов в метиловом спирте для выделения АДТ требовались количества диэтилового эфира в 2 раза больше, чем при выделения АДТ из уксуснокислого раствора. Кроме метилового спирта и ледяной уксусной кислоты, для получения АДТ возможно использовать ацетонитрил. В данном растворителе диазотирование протекало так же при комнатной температуре и с соотношением реагентов 1:1,2:1,2 (S:*p*-TsOH:tert-ButONO). Тем не менее, равно как и для MeOH, полное осаждение АДТ требовало существенно большие количества диэтилового эфира.

Таким образом, нами впервые разработан удобный метод диазотирования ароматических аминов в среде уксусной кислоты

(метилового спирта, ацетонитриле или в воде) в присутствии *p*-TsOH и диазотирующего агента (*tert*-ButONO или $P^+NO_2^-$).

Разработанный метод позволяет получать соли диазония и с другими противоионами. Нами было показано, что при использовании бензолсульфокислоты при диазотировании ароматических аминов (*p*-нитроанилина и *p*-анизида) происходит образование соответствующих арендиазоний бензолсульфонатов с выходами 79 % и 82 %:



Время реакции составило для *p*-нитроанилина 25 минут и для *p*-анизида 15 минут. Диазотирование протекало, как и в случае с *p*-TsOH, при комнатной температуре. Целевые АСД высаживались с использованием охлажденного диэтилового эфира. Выделенные диазониевые соли были охарактеризованы с использованием ИК- спектроскопии и ЯМР ^1H ^{13}C - спектроскопии. Тем не менее, для использования в тонком органическом синтезе более привлекательными остаются АДГ, так как исходная *p*-толуолсульфокислота гораздо дешевле, чем бензолсульфокислота (по данным Aldrich.com 100 г *p*-TsOH – 30 Eur; 100 г бензолсульфокислоты – 220 Eur). Кроме того, бензолсульфокислота существенно более гигроскопична, что делает несколько неудобным ее хранение.

Разработанный метод лег в основу метода получения и нового класса уникальных диазониевых солей – арендиазоний додецилбензолсульфонатов.

Нам впервые удалось получить первые представители АСД, способные частично или полностью растворяться в неполярных средах (толуол, бензол, галогенуглеводороды, углеводороды и т.д.) за счет липофильного заместителя в диазо-анионе.

Первоначальные попытки диазотирования ароматических аминов в среде ледяной уксусной кислоты в присутствии 4-додецилбензолсульфокислоты не привели к успеху. Процесс диазотирования проходил гладко, полная конверсия исходных анилинов достигалась за 20-30 минут. Тем не менее, по завершению процесса диазотирования, выделить в чистом виде АДБС не удалось. Добавление к уксуснокислому раствору десятикратных объемов эфира не приводило к образованию осадка.

Для упрощения процедур выделения АДБС нами были предприняты попытки проведения процессов диазотирования в растворе диэтилового эфира (схема 18). Конверсия ароматических аминов достигалась за 50-90 минут в зависимости от структуры исходного субстрата:

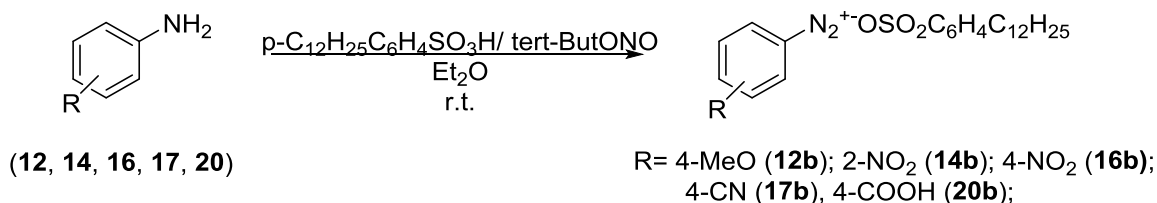


Схема 18. Диазотирование ароматических аминов в присутствии товарной додецилбензолсульфокислоты

В результате реакции нами был получен раствор соли диазония в диэтиловом эфире. После полной конверсии ароматического амина, мы удаляли диэтиловый эфир при комнатной температуре (20-25 °С) и вакууме (10-50 mbar), в результате получали некристаллизующиеся пластилинообразные масла. Выход продуктов (**12b**, **14b**, **16b**, **17b**, **20b**) был количественный. В связи с тем, что для диазотирования использовалась додецилбензолсульфокислота с избытком (S:кислота: tert-BuONO 1:1,2:1,2) на спектрах ЯМР ¹H АДБС мы наблюдали завышенное количество протонов от кислоты (15-20 %). Попытки многократного переосаждения АДБС и отмывка от избытка додецилбензолсульфокислоты не помогли получить индивидуальные вещества (**12b**, **14b**, **16b**, **17b**, **20b**). Нами было установлено, что товарная додецилбензолсульфокислота, по данным ТСХ (элюент

бензол:этанол, 9:1), ГХ/МС и ЯМР содержит примеси высших жирных алкилбензолов. С помощью флеш-хроматографии на колонке, нам удалось избавиться от присутствующих примесей в товарной додецилбензолсульфокислоте (элюент гексан), далее чистую кислоту смывали этилацетатом.

При использовании предварительно очищенной додецилбензолсульфокислоты для диазотирования ароматических аминов в присутствии трет-бутилнитрита (соотношение S:кислота:tert-ButONO 1:1,2:1,2) в среде диэтилового эфира (схема 18, но в присутствии чистой додецилбензолсульфокислоты) мы наблюдали образование АДБС через 2-5 минут. Полная конверсия исходных аминов наступала через 3-15 минут, при этом образовывался осадок АДБС, который мы отфильтровывали и промывали на фильтре диэтиловым эфиром. Стоит отметить, что наиболее полное высаживание АДБС в твердом виде из диэтилового эфира происходило только на 2 сутки (таблица 5). Для этого мы оставляли реакционную массу после окончания диазотирования в темном месте при температуре -38 °С.

Таблица 5. Результаты диазотирования ароматических аминов $RC_6H_4NH_2$ в присутствии очищенной додецилбензолсульфокислоты в диэтиловом эфире

R	АДБС	Время диазотирования, мин	Выход, %	T пл., °С
4-H (1)	4- $HC_6H_4N_2^+$ (1b)	11/8*	56/83*	74/72
4-OMe (12)	4-OMe $C_6H_4N_2^+$ (12b)	12	73	128
2-NO ₂ (14)	2-NO ₂ $C_6H_4N_2^+$ (14b)	5/3*	85/67*	112
3-NO ₂ (15)	3-NO ₂ $C_6H_4N_2^+$ (15b)	14	80	112
4-NO ₂ (16)	4-NO ₂ $C_6H_4N_2^+$ (16b)	8/3*	90/84*	114
4-CO ₂ H (20)	4-CO ₂ HC $_6H_4N_2^+$ (20b)	5*	95*	106
2,4,6-Br ₃ (32)	2,4,6-Br ₃ $C_6H_2N_2^+$ (32b)	15*	71*	112-114
2-Br-4-NO ₂ (44)	2-Br-4-NO ₂ $C_6H_4N_2^+$ (44b)	8	42	101
4-CO ₂ Me (45)	4-CO ₂ Me $C_6H_4N_2^+$ (45b)	6	47	78

2-Cl (46)	2-ClC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (46b)	3	90	96
2-Me (47)	2-MeC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (47b)	12	58	122
4-Br (48)	4-BrC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (48b)	14	67	89

*диазотирование в среде ацетонитрила

Из таблицы 5 видно, что в предложенной системе (S: додецилбензолсульфокислота:tert-ButONO в соотношении 1:1,2:1,2) при температуре 20-25 °С диазотированию подвергался достаточно широкий ряд ароматических аминов, содержащих как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители в бензольном кольце. АДБС **45b** имеет низкий выход, однако конверсия исходного амина была 100%, что можно объяснить более высокой растворимостью данной АСД в диэтиловом эфире. Стоит отметить, что во всех случаях в спектрах АДБС мы не наблюдали избыточное количество додецилбензолсульфокислоты, что свидетельствует о чистоте получаемых продуктов.

Единственным недостатком данного метода получения АДБС является длительное время высаживания целевых продуктов (2 суток).

При получении АДТ, нами было показано, что ацетонитрил может использоваться в качестве растворителя при диазотировании. Для получения АДБС нами было принято это во внимание, и исследована возможность получения данных солей в индивидуальном виде при диазотировании в ацетонитриле.

Нами было показано, что при использовании ранее оптимизированных соотношений S:кислота:tert-BuONO 1:1,2:1,2 в случае диазотирования в присутствии додецилбензолсульфокислоты конверсия исходных ароматических аминов не достигала 100 %. Только при использовании 3-х кратного избытка кислоты и диазотирующего агента, нам удалось добиться 100 % конверсии исходного амина.

Собственно метод заключается в диазотировании ароматических аминов в присутствии 3-х кратного избытка додецилбензолсульфокислоты и 3-х кратного избытка трет-бутилнитрита (схема 19). После полной конверсии исходного амина к реакционной массе добавляется диэтиловый эфир в

объеме 150 мл на 10 мл раствора ацетонитрила. В результате образуется осадок АДБС, который многократно промывается на фильтре диэтиловым эфиром для удаления избытка додецилбензолсульфокислоты. Результаты диазотирования в среде ацетонитрила приведены в таблице 5.

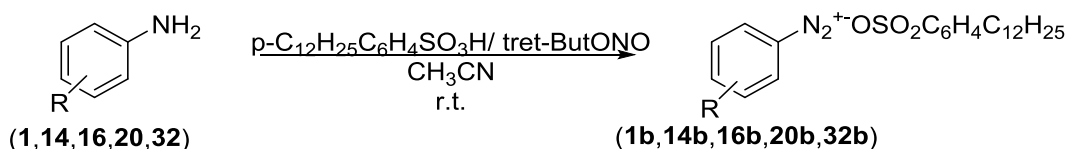


Схема 19. Диазотирование ароматических аминов в присутствии додецилбензолсульфокислоты в среде ацетонитрила

Стоит отметить тот факт, что в при использовании ацетонитрила в качестве растворителя для диазотирования ароматических аминов возможно использовать как предварительно очищенную кислоту, так и товарную. В обоих случаях после добавления диэтилового эфира высаживаются АДБС в индивидуальном виде (по данным ЯМР ^1H), так как примеси имеющиеся в товарной кислоте полностью растворимы в ацетонитриле.

Таким образом, нами впервые получены первые представители АСД содержащие в своей структуре заместитель липофильного характера.

Отличительной особенностью полученных нами АДТ и АДБС, является их аномальная стабильность при хранении в нормальных условиях. Нами была исследована стабильность АДТ и АДБС при комнатной температуре и естественном освещении в течение 6 месяцев. Каждый месяц отбиралась проба 0,01 г, и анализировался состав на предмет появления примесей, таких как продукты восстановления АСД, триазены или азо-продукты. Для этого анализируемый образец АДТ или АДБС растворяли в воде и к водному раствору добавляли KI (иодирование АСД протекает количественно), полученную реакцию массу обрабатывали и анализировали метод ГХ/МС. В течение всего времени хранения нами не было зафиксировано побочных продуктов, что говорит о стабильности

соответствующих АДТ и АДБС. Кроме того, все образцы каждый месяц, исследовались методом ЯМР ¹³С и ¹Н. На спектрах не обнаруживались существенные изменения структуры солей диазония и не фиксировалось появление новых сигналов от побочных продуктов.

Кроме того, мы впервые с использованием интегрированного метода дифференциально термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии DSC/DTA/TGA провели исследование термической стабильности полученных АДТ и АДБС. Метод заключался в нагревании образца АДТ или АДБС в открытом бюксе в токе аргона при нагревании со скоростью (5-20 °С/мин.) с одновременной регистрацией тепловых эффектов и изменения массы образца. В таблице 6 приведены температуры разложения соответствующих АДТ и АДБС и количество энергии выделяемой при этой температуре.

Таблица 6. Результаты интегрированного метода дифференциально термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии DSC/DTA/TGA для АДТ и АДБС

АДТ /АДБС	Т разложения, °С АДТ /АДБС	Энергия разложения, Дж/г АДТ /АДБС
1a/1b	67/112	245.5/-410
24a/-	115/-	-245.5
16a/16b	137/114	-339.9/-352
14a/14b	144/112	-323.0/-440
32a/-	139/-	-184.7
12a/12b	126.7/131,8	-543.1/-118
13a/-	148/-	-298
15a/15b	141/112	-389.8/-313
17a/-	113/-	-332.4
19a/-	121/-	-840.3
20a/-	97/-	-412.4
34a/-	174/-	-60.32

35a/-	269/-	-188.6
36a/-	128/-	-885.2
-/44b	-/106.8	-458
-/45b	-/77.8	-306
-/46b	-/96	-561
-/47b	-/124	-205
-/48b	-/97	-319
p-NO ₂ ArN ₂ ⁺ BF ₄ ⁻	153.3	-256.4

Как видно из таблицы 6 все АДТ и АДБС разлагаются при температуре выше 110 °С, исключения составляют лишь АДТ **1a**, **20a** и АДБС **45b**, **46b**, **48b**. При указанных температурах во всех образцах наблюдалось выделение энергии (типичный график получаемый в результате интегрированного метода дифференциально термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии DSC/DTA/TGA приведен на рисунок 3).

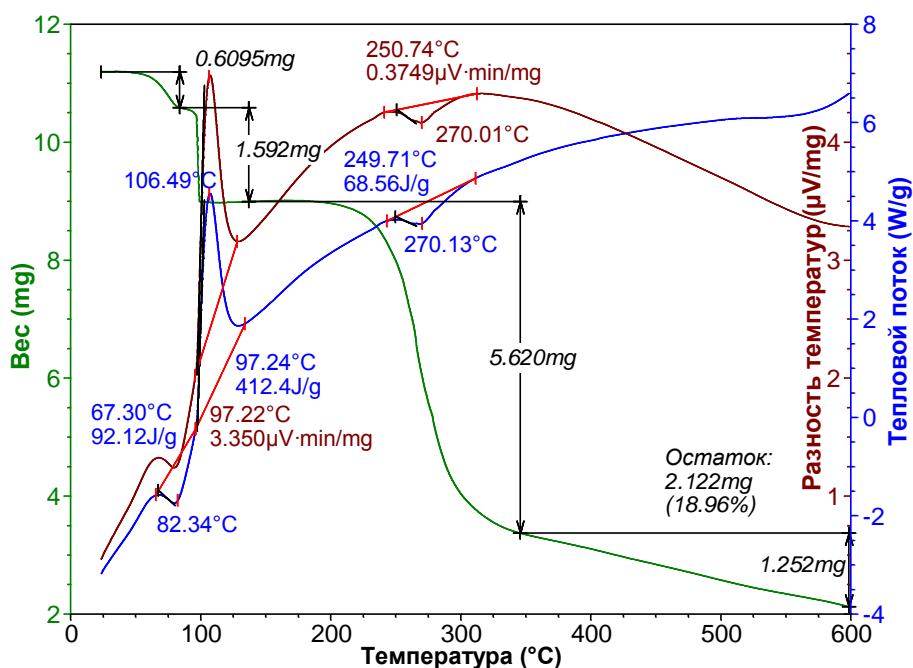


Рисунок 3. Диаграмма термического разложения п-карбоксиярендиазоний тозилата (**20a**)

В целом, вопросам термической стабильности АДС в литературе уделяется малое внимание. Именно поэтому для прямого сравнения

термической стабильности АДТ, АДБС и тетрафторборатов арендиазония нами был синтезирован п-нитроарендиазоний тетрафторборат. Оказалось, что у данного образца температура разложения чуть превышает температуру разложения АДТ **16a** и гораздо выше, чем у АДБС **16b**. Энергия, с которой происходит экзотермический процесс распада п-нитроарендиазоний тетрафторбората (-256,4 Дж/г) соизмерима с АДТ **16a** (-339,9 Дж/г) и АДБС **16b** (-352 Дж/г). Однако, стоит отметить, что при хранении в течение нескольких недель в нормальных условиях арендиазоний тетрафторбораты не стабильны и разлагаются с образованием продуктов восстановления.

АДТ и АДБС можно охарактеризовать как взрывобезопасные соединения. Энергии разложения АДТ и АДБС существенно меньше, чем 800 Дж/г. Международный стандарт [181] классифицирующий вещества по взрывобезопасности ограничивает значение выделяемой энергии при разложении до 800 Дж/г. Соединения, разлагающиеся с выделением энергии больше этого значения, относятся к взрывоопасным веществам.

Таким образом, нами разработаны методы синтеза уникальных АДТ и АДБС и доказана их взрывобезопасность.

Исследование структуры арендиазоний алкилбензолсульфонатов

Основными дескрипторами, описывающими структурные особенности диазониевых солей, являются положение полосы колебаний связи $N\equiv N$ в ИК-спектрах и химический сдвиг *ipso*-углерода и *o*-протонов бензольного ядра. В целом, данные дескрипторы описывают как структурные особенности $N\equiv N$ связи, так и отражают влияние диазо-группы на электронное строение бензольного кольца. Вместе с тем, однозначного ответа на вопрос о влиянии аниона в структуре солей диазония в литературе не обнаруживается. В данной работе мы провели сравнительный анализ основных структурных дескрипторов как известных диазониевых солей, так и полученных нами АДТ и АДБС.

Пожалуй, наиболее полное исследование ИК-спектров диазониевых солей было проведено Казициной Л.А. в середине прошлого века [183-190]. Данный цикл работ однозначно доказал, что во всех солях диазония, независимо от аниона, обнаруживается характеристическая полоса колебаний связи $-N\equiv N-$ в области $2100-2300\text{ см}^{-1}$. Вместе с тем, на положение полосы колебания оказывает незначительное влияние как природа диазо-аниона, так и заместитель в диазо-катионе (Таблица 7).

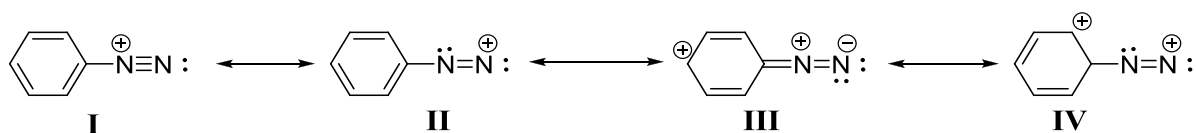
Необходимо отметить, что впервые ИК-спектры аренидиазоний тозилатов были исследованы в работе [170]. При анализе ИК-спектров был сделан вывод об ионной природе взаимодействия диазо-катиона и диазо-аниона АСД общей формулой $[RSO_3][XC_6H_4N_2]^+$. Однако, авторами были исследованы лишь ограниченное количество примеров АДТ с различными заместителями. Нами был проведен детальный анализ ИК-спектров АДТ и АДБС. Результаты сравнительных исследований суммированы в таблице 7.

Таблица 7. Частоты колебаний связи $-N\equiv N-$ АДТ, АДБС и других АСД ($RC_6H_4N_2^+X^-$)

R \ X	Cl [188]	BF ₄ [7]	ZnCl ₄ [7]	SbCl ₄ [188]	HSO ₃ [7]	PhSO ₃ [170]	p-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ [170]	АДТ (номер соединения)	АДБС (номер соединения)
H	2260	2283	2268	-	-	-	-	2296 (1a)	2289 (1b)
3-CH ₃	2280	2288	2252	-	-	-	-	2289 (2a)	-
4-CH ₃	2279	2283	2257	-	-	2277	-	2293 (3a)	-
4-CH ₃ O	2255	-	-	-	-	-	-	2243 (12a)	2239 (12b)
4-NH ₂	2165	2183	-	2150	-	-	-	2243 (13a)	-
2-NO ₂	2299	-	-	-	-	-	-	2303 (14a)	2313 (14b)
3-NO ₂	2306	-	-	-	-	2308	2309	2307 (15a)	2316 (15b)
4-NO ₂	2309	2294	-	-	2294	2309	2308	2308 (16a)	2310 (16b)
4-Ph-N=N	-	2278	-	-	-	-	-	2299 (37a)	-

Из таблицы 7 видно, что полосы колебания связи $-N\equiv N-$ АДТ, АДБС, при сравнении с опубликованными данными других АСД, находятся в той же области $2100-2300\text{ см}^{-1}$. К сожалению, нам не удалось провести анализ частот колебания связи $-N\equiv N-$ всех синтезированных АДТ и АДБС, в связи с отсутствием опубликованной информации по синтезу и характеристике столько широкого ряда даже для АДХ и АДБФ. Однако, даже при наличие такого сравнения мы можем однозначно сказать, что и АДТ и АДБС имеют diazonиевую природу и по расположению полосы колебания связи $-N\equiv N-$ практические не отличаются от других АСД. Небольшие различия в положении полосы колебаний связаны с влиянием аниона в структуре солей.

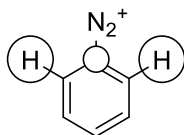
Whetsel К.В. [7] в своей работе утверждал, что на расположение полосы колебания связи $-N\equiv N-$ оказывает влияние заместитель в диазо-катионе. Им было предположено, что АСД с донорными заместителями имеют полосу поглощения в области 2150 см^{-1} , а АСД с акцепторными заместителями до 2260 см^{-1} (или 2306 см^{-1} по данным [191]). Авторы объяснили влияние заместителя с точки зрения резонанса:



Таким образом, согласно авторам [7], для ИК-спектров АСД большой вклад имеют резонансные структуры I и IV.

Подобное влияние заместителя в диазо-катионе на положение частоты колебания связи $-N\equiv N-$ мы наблюдали в ряду АДТ и АДБС, что подтверждает данное предположение о вкладе резонансных структур Whetsel К.В. в ИК-спектры АСД. В целом, по результатам проведенных исследований можно утверждать, что замена противоиона в структуре солей на анионы алкилбензолсульфокислот существенно не отражается на характеристиках связи $N\equiv N$.

Как уже было сказано ранее, структурным дескриптором, отражающим влияние $N\equiv N$ связи на электронное состояние бензольного кольца, являются химические сдвиги о-протонов и ipso-углерода:



В 1975 году Olah G.A. [178] в своей работе впервые показал, что на химический сдвиг атомов углеродов в спектрах ЯМР ^{13}C АСД больше влияние оказывает диазо-группа, а не заместитель в бензольном кольце. Отличительной особенностью спектров ЯМР изученных диазониевых солей является сильное экранирование сигнала $C1$ ($C1-N\equiv N$). В работе K. Tabei [192] и позже в работах Устынюк Ю.А. [193], Gruner M. [179] и Olah G.A. [178] на основании корреляции $\delta C1$ с σ^+ -константами Брауна и с σ_p -константами Гаммета было установлено, что диазо-группа имеет константу Брауна $\sigma_p^- = 1,93$ и константу Гаммета равную 3, что характеризует ее как самую мощную электроноакцепторную группировку в бензольном кольце (константа Гаммета и Брауна для amino-группы -0,57 и -1,3 соответственно; для протонированной формы амина NH_3^+ константа Гаммета составляет 0,60). Авторы всех выше перечисленных работ утверждают, что кроме сильнейшего электронного эффекта диазо-группы на смещение хим.сдвига $C1$ в сильные поля в спектре ЯМР ^{13}C оказывает влияние и магнитная анизотропия тройной связи ($-N\equiv N-$), что наблюдается в соединениях имеющие такие функциональные группы как $-C\equiv N$ и $H-C\equiv C$.

Таким образом, по расположению хим.сдвига $C1$ в спектре ЯМР ^{13}C можно судить о наличие диазо-группы в структуре анализируемого соединения. Кроме того, неоднократно доказывалось, что данный хим.сдвиг не будет зависеть от природы диазо-аниона АСД и растворителя, в котором происходит запись спектра [179, 194]. В своей работе мы провели сравнение хим.сдвига $C1$ в спектрах ЯМР ^{13}C АДТ и АДБС с другими АСД (Таблица 8).

Таблица 8. Хим.сдвиги C1 в спектрах ЯМР 13С АДТ и АДБС с других АСД (RC₆H₄N₂⁺X)

R	X= Cl (CF ₃ C OOD) [3]	X= BF ₄ (SO ₂) [178]	X= BF ₄ (MeCN) [179] (DMSO-d ₆) [161]	X=CF ₃ COO (CD ₃ OD) [20]	АДТ (DMSO-d ₆) (№ соединения)	АДБС (DMSO -d ₆) (№ соедин ения)
H		115.8	115.3 (116.1)	115.1	115.6 (1a)	115.6 (1b)
4-CH ₃		109.1	111.6 (111.8)	112.4	111.4 (3a)	-
4-C ₄ H ₉			113.19 [195]		112.07(4a)	
2-OMe		99.4		103.0	102.18 (11a)	-
4-OMe		105.0	102.7 (103.3) ^c	103.4	103.3 (12a)	103.3 (12b)
2-NO ₂		108.2	-	118.5	111.16 (14a)	111.1 (14b)
3-NO ₂		-	-	-	118.31 (15a)	118.6 (15b)
4-NO ₂	121.89	123.0	121.4 (122.0)	123.3	121.96 (16a)	122.0 (16b)
4-CN		-	120.0 (121.0)	120.8 (ацетон)	121.11 (18a)	-
2-COOH		-	-	113.6	116.02 (19a)	-
4-COOH	118.49	-	(120.21)	120.8	119.78 (20a)	119.6 (20b)
4-I	115.7	-	114.6	115.9	115.12 (24a)	-

Как видно из таблицы 8, мы вновь не смогли провести полный сравнительный анализ хим.сдвигов C1 всем полученным АДТ (**1a-43a**) и АДБС (**1b, 12b, 14b-16b, 20b, 32b, 44b-48b**) в связи с отсутствием в литературе данных ЯМР 13С для других АСД в таком широком ряду.

Однако, из приведенного сравнения мы можем сделать однозначный вывод, что в структуре АДТ и АДБС присутствует сильный акцептор,

который экранирует сигнал от атома C1 в сильные поля и согласуется с сигналом в ЯМР ¹³C атома C1 для других АСД. В ЯМР ¹³C АДТ и АДБС, не приведенных в таблице, мы так же наблюдаем это смещение по сравнению с соответствующими аминами. На основании этого, мы утверждаем, что все полученные АДТ (**1a-43a**) и АДБС (**1b, 12b, 14b-16b, 20b, 32b, 44b-48b**) имеют в своей структуре диазо-группу.

В спектрах ЯМР ¹H, так же наблюдается закономерный сдвиг сигналов о-протонов, определяющийся влиянием диазо-группы. Так, орто-протоны смещаются в слабые поля по сравнению с хим.сдвигом орто-протонов в исходных ароматических аминах. Кроме того, мы вновь провели сравнительный анализ хим.сдвигов орто-протонов АДТ и АДБС с другими АСД, данные по сравнению приведены в таблицы 9.

Таблица 9. Хим.сдвиги о-протонов в спектрах ЯМР ¹H АДТ и АДБС с других АСД (R₆C₆H₄N₂⁺X)

R	Ароматически й амин	X= Cl (CF ₃ CO OD) [196]	X= BF ₄ (DMSO- d ₆) [161]	X=N(CF ₃) ₂ (CD ₃ CN -30°C) [26]	АДТ (DMSO-d ₆) (№ соединени я)	АДБС (DMSO- d ₆) (№ соединени я)
H	6.64		8.64[198]		8.68 (1a)	8.69 (1b)
4-CH ₃	6.58		8.80		8.48 (3a)	-
4-C ₄ H ₉	6.60		8.60		8.60 (4a)	
2-OMe	6.65		8.51 [199]		8.51 (11a)	
4-OMe	6.71		8.76 [197]		8.55 (12a)	8.66 (12b)
2-NO ₂	6.81				8.77 (14a)	8.76(14b)
3-NO ₂	6.95		9.61		9.61 (15a)	9.62 (15b)
4-NO ₂	6.64		8.93		8.93(16a)	8.96 (16b)
4-CN	6.65		8.84		8.83 (18a)	-

2-COON	6.76				8.88 (19a)	-
4-COON	6.57	8.87			8.75 (20a)	8.80(20b)
4-I	6.45	8.81	8.43	8.26	8.34(24a)	-

Из данных таблицы 9, видно, что в спектрах ЯМР ^1H АДТ и АДБС хим.сдвиг орто-протона лежит в слабых полях и коррелирует с хим. сдвигом орто-протона для других АСД.

После тщательного сравнения ЯМР ^{13}C и ^1H спектров АДТ и АДБС со спектрами других АСД можно сделать следующие выводы: во-первых, АДТ и АДБС имеют diazonиевую структуру и, во-вторых, хим.сдвиги атома C1 в спектре ЯМР ^{13}C и хим.сдвиги орто-протонов в спектрах ЯМР ^1H практически не зависят от типа аниона в структуре АСД.

Нами впервые для АДТ (**14a**, **18a**, **24a**) изучено строение с использованием рентгеноструктурного анализа на синхротроне Wiggler Beamline 4A, Pohang Accelerator Laboratory, Южная Корея и однозначно доказано наличие diazonиевых групп (эти данные доступны для пользователей через www.ccdc.cam.ac.uk/cgi-bin/catreq.cgi или из Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB21EZ, UK) (Приложение А).

В настоящее время, опубликованы данные рентгеноструктурного анализа для АДХ [200-204] и АДБФ [8], что позволило нам провести сравнительный анализ геометрических параметров данных солей с полученными данными для АДТ. В своих работах Romming С. делает вывод о низком влиянии второго заместителя в бензольном кольце АСД на геометрические характеристики и кристаллическую решетку. Результаты сравнения приведены в таблице 10.

Таблица 10. Сравнение геометрических параметров АСД $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{X}$

Параметр	X=Cl [201]	X=BF ₄ [8]	X=PF ₆ [205]	X=OTs
----------	------------	-----------------------	-------------------------	-------

N(1)-N(2), A	1.097	1.083	1.091	1.094
N(1)-C(1), A	1.385	1.415	1.418	1.417
N(1)-X, A	3.237	2.829 2.837 2.912 2.996	2.995 3.372 4.156	2.770 3.293 4.312
N(2)-X, A	3.225	2.841 2.941 3.005 3.056	3.045 3.264 3.362	3.082 3.344 4.842
C(1)-N(1)-N(2)	180 °	179.5 °	178.92	176.85

К сожалению, нам не удалось провести сравнение геометрических параметров АДТ с наиболее близкими по своей структуре арендиазоний сульфатами или другими АСД, имеющими остаток органических сульфокислот, в связи с отсутствием в литературе информации по изучению кристаллических решеток последних.

Как видно из таблице 10, геометрические параметры (длина связи N-N, N-C, угол C-N-N) АДТ очень близки по значениям к тем же параметрам, что и у АДХ, АДФБ и арендиазоний гексафторфосфатов. Однако, если проанализировать более внимательно длины связей и угол C-N-N, то можно заметить, что значение длин связей C-N и N-N (141.7 и 109.4 pm) АДТ более близки к значениям длин связей C-N и N-N (141.8 и 109.1 pm) арендиазоний гексафторфосфатов, такая же закономерность наблюдается и для значения угла C-N-N (176.85 АДТ и 178.98 арендиазоний гексафторфосфатов). Кроме того, из таблицы видно, что длины связей между диазо-группой и анионами у АДТ и арендиазоний гексафторфосфатов очень близки. Это может говорить о схожей стабильности и реакционной способности АДТ и арендиазоний гексафторфосфатов.

Если же провести сравнение по кристаллическим решеткам АДХ, арендиазоний гексафторфосфатов с кристаллической решеткой АДТ, то мы

вновь увидим принципиальные отличия с АДХ и похожие закономерности с арендиазоний гексафторфосфатами. Так, в кристаллической решетке АДХ один диазо-катион окружен четырьмя диазо-анионами, о чем говорят одинаковые значений длин связей от каждого атома азота до каждого атома хлора (рисунок 4).

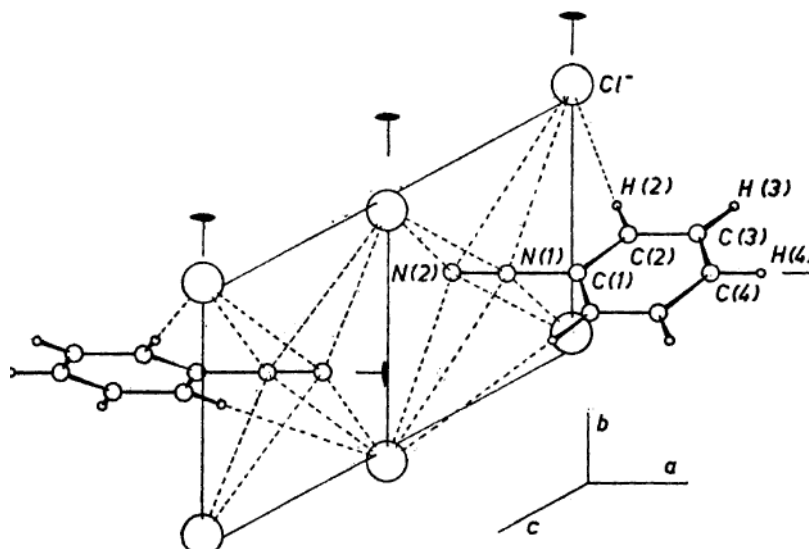


Рисунок 4. X-ray АДХ

В кристаллических решетках и АДТ (рисунок 5) и арендиазоний гексафторфосфатов (рисунок 6) один диазо-катион окружен тремя диазо-анионами, и при этом атома азота координирован с тремя атомами кислорода каждого аниона в АДТ. В случае арендиазоний гексафторфосфатов каждый атом азота координирует с четырьмя атомами фтора от каждого аниона. Это может объяснять повышенную стабильность при хранении в нормальных условиях данных АСД.

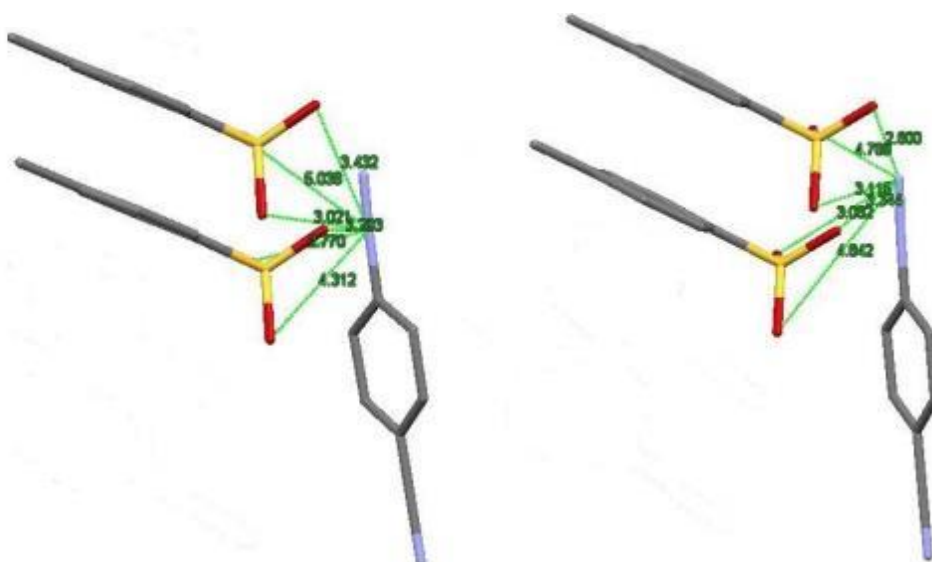


Рисунок 5. X-ray АДТ 17а

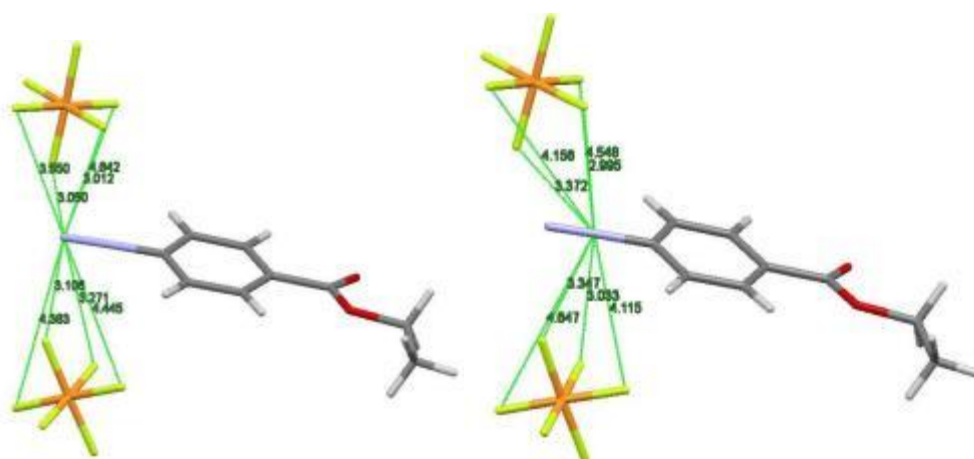


Рисунок 6. X-ray арендиазоний гексафторфосфата

В кристаллической решетке АДТ диазо-анионы и диазо-катионы располагаются под углом 68° образуя при этом ступенчатую структуру, как показано на рисунке 7.

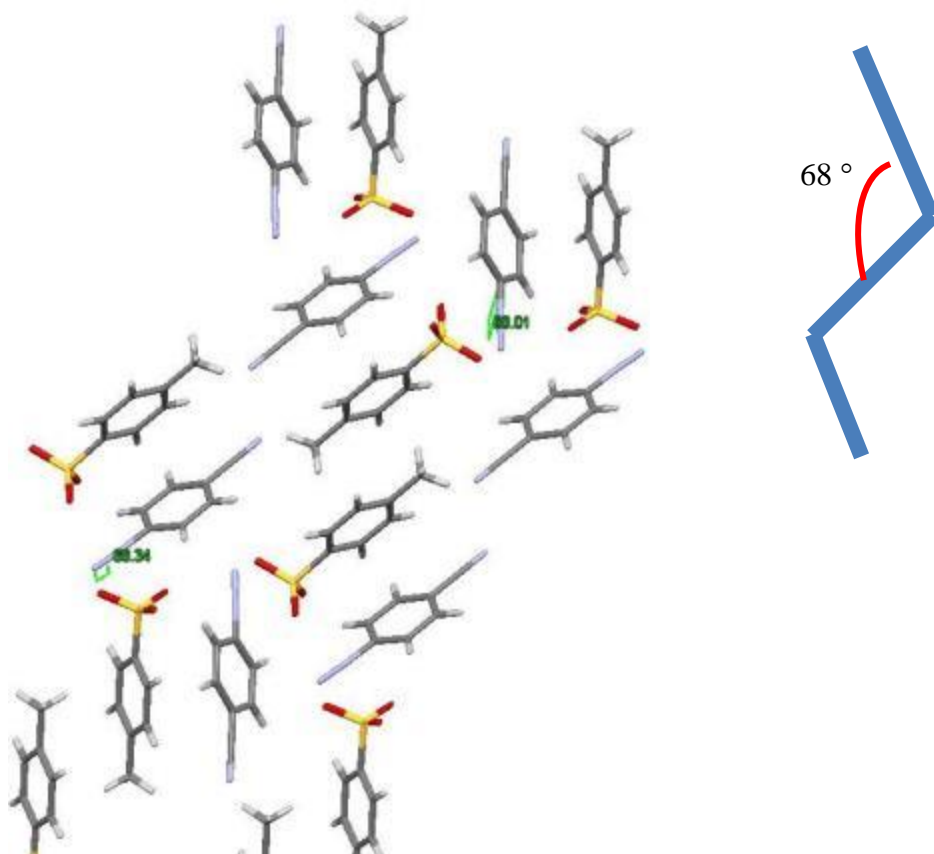


Рисунок 7. Кристаллическая решетка АДТ **17а**

Каждая «ступенька» состоит из чередующихся диазо-катионов и анионов, которые связаны с соответственно диазо-катионами и анионами следующей ступени. На рисунке 8 показана отдельная ступень кристаллической решетки АДТ с чередующимися диазо-катионами и диазо-анионами.

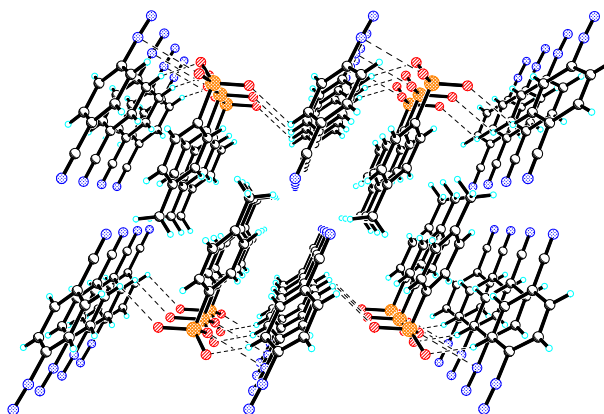


Рисунок 8. Отдельная «ступень» в кристаллической решётке АДТ **17а**

На рисунках 8 и 9 очень хорошо видны водородные связи между группами SO_2^- и *o*-протонами катионов $\text{XC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$ (межатомные расстояния $\text{O}^{***}\text{H}_{\text{фенил}}$ равны 2,35-2,74 Å рисунок 9). Обнаруженное дополнительное притяжение диазо-катиона и диазо-аниона (водородные связи, силы Ван-дер-Ваальса, донорно-акцепторные взаимодействия и др.) скорее всего и играет положительную роль при стабилизации АДТ в сухом состоянии, так как данные связи имеют достаточно высокую энергию.

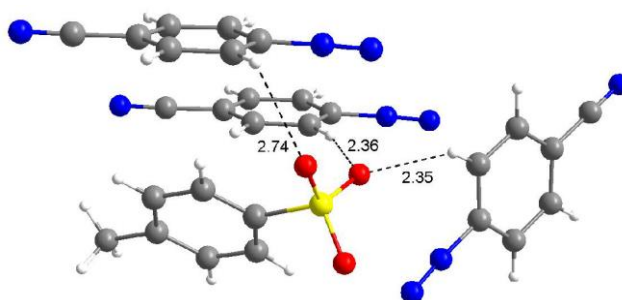


Рисунок 9. Межмолекулярное взаимодействие группы SO_2^- и *o*-протонами катионов $\text{XC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$

Из проведенных спектрального и рентгеноструктурного анализов и сравнении их с теми же параметрами АДХ, АДФБ и арендиазоний гексафторфосфатов, можно сделать вывод, что полученные АДТ однозначно обладают диазониевой структурой. Кроме того, можно говорить о том, что АДТ по своим геометрическим параметрам занимают промежуточное место между АДХ и АДФБ, что в свою очередь может объяснить их стабильность при хранении (при этом она даже выше чем у АДФБ) и высокую реакционную способность (сравнимая и в отдельных реакциях превышает реакционную способность АДХ) во многих важнейших органических превращениях.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C 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 7890А с масс-селективным детектором Agilent 5975С (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).

Термический анализ проводился совмещенным методом ТГА/ДСК/ДТА анализатора SDT Q600 в открытом бюксе в токе 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. Ароматические амины использовали марки «хч», при необходимости перекристаллизовывали из подходящего растворителя [182]. $p\text{-TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ чистота 98 % «Aldrich», ДБСК «techn., mixture of isomers» активность 90 % «Fluka», NaNO_2 марки «чда», *трет*-бутилнитрит чистота 96 % «Aldrich», анионит марки АВ-17, 2-нафтол марки «ч» использовали без предварительной очистки.

Приготовление полимерного диазотирующего агента $P^+NO_2^-$. 500 мл дистиллированной воды с 20 г анионита АВ-17 оставляли на 9 часов, перемешивали и каждый час меняли воду. Процедуру повторяли до нейтральной реакции сливных вод. Далее обработанную ионообменную смолу (1 г) прибавляли к 0,14 г (2 ммоль) $NaNO_2$ в 10 мл дистиллированной воде. Через 10 мин ионообменную смолу отфильтровывали и промывали водой до $pH=7$. С использованием фотоколориметрического анализа определяли содержание активных NO_2^- , которые составили 2 ммоль/г.

Типовая методика получения АДТ в присутствии полимерного диазотирующего агента $P^+NO_2^-$. В 5 мл уксусной кислоты растворяли 1,14 г *p*-TsOH (6 ммоль). Далее добавляли 3 г $P^+NO_2^-$ при перемешивании. К полученной суспензии добавляли ароматический амин (2ммоль). Реакция проводили при комнатной температуре в течение 20-30 мин. Конверсию субстрата контролировали методом ТСХ (элюент $HCl : CH_3CN$ 10:0,5). По окончании диазотирования реакционную массу отфильтровывали от анионита, в маточный раствор прибавляли до 140 мл диэтилового эфира, выпавший осадок АДТ отфильтровывали и сушили под вакуумом.

Типовая методика получения АДТ в присутствии *tert*-BuONO. В 5 мл уксусной кислоты растворяли (2,4 ммоль) 0,456 г *p*-TsOH, далее приливали (2,4 ммоль) 0,32 мл *tert*-BuONO при комнатной температуре и интенсивном перемешивании. Затем медленно при интенсивном перемешивании вносили 2 ммоль субстрата (**1-43**). Конец реакции контролировали методом ТСХ (элюент $HCl : CH_3CN$ 10:0.5). По окончании диазотирования к реакционной массе добавляли ледяной диэтиловый эфир (150-200 мл), выпавший осадок АДТ (**1a-43a**) отфильтровывали, дополнительно вакуумировали.

Бензолдиазоний тозилат (1a). Выход 91 %, $T_{пл.}=155$ °C, 1H ЯМР (300 МГц, $DMCO-d_6$), м.д. 2.28 (с, 3H, CH_3), 7.1 (д, 2H, CH_{Ar} , $J=7.8$ Гц), 7.46 (д, 2H, CH_{Ar} , $J=8.1$ Гц), 7.934 (т, H, CH_{Ar}), 8.22 (т, 2H, CH_{Ar}), 8.68 (д, 2H, CH_{Ar} , $J=7.8$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $DMCO-d_6$) м.д. 20.89, 115.54, 125.79, 128.75, 130.39, 131.44, 139.04, 144.26, 157.59. ИК (KBr): 2296.0 cm^{-1} ($N\equiv N$).

3-метилбензолдиазоний тозилат (2a). Выход 87 %, ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6), м.д. 2.28 (с, 3H, CH₃), 2.40 (с, 3H, CH₃), 7.13 (м, 3H, CH_{Ar}), 7.12 (д, 2H, CH_{Ar}, J=9 Гц), 7.52 (д, 2H, CH_{Ar}, J=9 Гц), 8.49 (д, 1H, CH_{Ar}, J=6.6 Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) м.д. 20.88, 21.13, 112.36, 128.28, 129.17, 129.73, 130.27, 131.57, 138.69, 139.96, 144.95. ИК (KBr): 2289 cm^{-1} (N \equiv N).

4-метилбензолдиазоний тозилат (3a). Выход 87 %, T_{пл.}= 96-97 °C. ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6), м.д. 2.23 (с, 3H, CH₃), 2.51 (с, 3H, CH₃), 7.05 (д, 2H, CH_{Ar}, J=8 Гц), 7.41 (д, 2H, CH_{Ar}, J=8 Гц), 7.12 (д, 2H, CH_{Ar}, J= 8.4 Гц), 8.48 (д, 2H, CH_{Ar}, J=8.4 Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) м.д. 20.51, 21.21, 111.40, 125.93, 128.58, 130.14, 133.10, 138.36, 145.69, 155.33 69. ИК (KBr): 2293.25 cm^{-1} (N \equiv N).

4-бутилбензолдиазоний тозилат (4a). Выход 96 %, T_{пл.}=82-84 °C. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6), м.д. 0.87 (т, 2H,CH₂), 1.24 (м, 2H,CH₂), 1.55 (м,2H,CH₂), 2.28 (с, 3H, CH₃), 2.79 (м,3H,CH₃), 7.10 (д, 2H, CH_{Ar}, J=7.5 Гц), 7.46 (д, 2H, CH_{Ar}, J=7.5 Гц), 7.94 (д, 2H, CH_{Ar}, J=8.7 Гц), 8.57 (д, 2H, CH_{Ar}, J=8.7 Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) м.д. 13.58, 20.76, 21.57, 32.03, 35.42, 112.07, 125.36, 127.99, 131.03, 132.77, 137.56, 145.43, 157.89. ИК (KBr): 2292.0 cm^{-1} (N \equiv N).

4-гексилбензолдиазоний тозилат (5a). Выход 93 %, T_{пл.}=118-120 °C. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6), м.д. 0.85 (с, 4H, CH₃), 1.27 (м, 6H, CH₂), 1.61 (с, 1H, CH₂), 2.28 (с, 3H, CH₃), 2,84 (м, 2H, CH₂), 7.12 (д, 2H, CH_{Ar}, J=7.5 Гц), 7.49 (д, 2H, CH_{Ar}, J=7.5 Гц), 7.82 (д, 2H, CH_{Ar}, J=8.4 Гц), 8.59 (д, 2H, CH_{Ar} J=8.4 Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) м.д. 13.86, 20.76, 21.92, 28.09, 29.92, 30.87, 35.76, 112.12, 125.43, 128.02, 131.07, 132.79, 137.61, 145.54, 157.99. ИК (KBr): 2285.0 cm^{-1} (N \equiv N).

4-октилбензолдиазоний тозилат (6a). Выход 94 %, T_{пл.}=125 °C. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6), м.д. 0.89 (с, 3H, CH₃), 1.27-2.08 (м, 12H, CH₂), 2.28 (с, 3H, CH₃), 2,74 (с, 2H, CH₂), 7.12 (д, 2H, CH_{Ar}, J=7.5 Гц), 7.49 (д, 2H, CH_{Ar}, J=7.5 Гц), 7.82 (д, 2H, CH_{Ar}, J=8.4 Гц), 8.59 (д, 2H, CH_{Ar} J=8.4 Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) м.д. 13.86, 19.41, 20.76, 21.92, 28.09, 29.92, 30.87, 31.58,

35.76, 112.12, 125.43, 128.02, 131.07, 132.79, 137.61, 145.54, 157.99. ИК (KBr): 2282.0 cm^{-1} ($\text{N}\equiv\text{N}$).

4-децилбензолдиазоний тозилат (7a). Выход 91 %, $T_{\text{пл.}}=144$ °C. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6), м.д. 1.07-2.98, (м, 24H, CH), 7.12 (д, 2H, CHAr, $J=7.5$ Гц), 7.49 (д, 2H, CHAr, $J=7.5$ Гц), 7.82 (д, 2H, CHAr, $J=8.4$ Гц), 8.59 (д, 2H, CHAr $J=8.4$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) м.д. 14.86, 17.74, 19.25, 20.76, 21.92, 24.36, 28.09, 29.92, 35.76, 112.12, 125.43, 128.02, 131.07, 132.79, 137.61, 145.54, 157.99. ИК (KBr): 2290.0 cm^{-1} ($\text{N}\equiv\text{N}$).

4-додecilбензолдиазоний тозилат (8a). Выход 95 %, $T_{\text{пл.}}=130$ °C. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6), м.д. 1.15-2.78 (м, 28H, CH), 7.12 (д, 2H, CHAr, $J=7.5$ Гц), 7.49 (д, 2H, CHAr, $J=7.5$ Гц), 7.82 (д, 2H, CHAr, $J=8.4$ Гц), 8.59 (д, 2H, CHAr $J=8.4$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) м.д. 15.71, 18.36, 19.22, 20.76, 21.92, 23.84, 25.89, 28.09, 29.92, 30.87, 31.25, 33.05, 35.76, 112.01, 124.43, 128.02, 131.07, 132.79, 135.61, 145.54, 157.99. ИК (KBr): 2286.0 cm^{-1} ($\text{N}\equiv\text{N}$).

4-гексадецилбензолдиазоний тозилат (9a). Выход 93 %, $T_{\text{пл.}}=124$ °C. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6), м.д. 1.75-3.07 (м, 36H, CH), 7.12 (д, 2H, CHAr, $J=7.5$ Гц), 7.49 (д, 2H, CHAr, $J=7.5$ Гц), 7.82 (д, 2H, CHAr, $J=8.4$ Гц), 8.59 (д, 2H, CHAr $J=8.4$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) м.д. 10.58, 12.09, 13.86, 17.45, 17.92, 18.63, 19.08, 20.76, 21.92, 25.87, 28.09, 29.92, 30.87, 30.99, 35.76, 36.87, 37.08, 113.07, 125.43, 126.02, 131.07, 133.79, 137.61, 144.54, 157.99. ИК (KBr): 2283.0 cm^{-1} ($\text{N}\equiv\text{N}$).

4-октадецилбензолдиазоний тозилат (10a). Выход 97 %, $T_{\text{пл.}}=122-124$ °C. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6), м.д. 1.54-2.08 (м, 40H, CH), 7.12 (д, 2H, CHAr, $J=7.5$ Гц), 7.49 (д, 2H, CHAr, $J=7.5$ Гц), 7.82 (д, 2H, CHAr, $J=8.4$ Гц), 8.59 (д, 2H, CHAr $J=8.4$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) м.д. 11.02, 12.07, 12.94, 13.86, 14.06, 14.57, 15.28, 17.39, 18.07, 19.33, 20.76, 21.07, 21.92, 25.47, 27.81, 28.09, 29.92, 30.87, 35.76, 110.12, 124.43, 127.02, 130.07, 132.79, 137.61, 145.54, 157.99. ИК (KBr): 2280.0 cm^{-1} ($\text{N}\equiv\text{N}$).

2-метоксибензолдиазоний тозилат (11a). Выход 82 %. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6), м.д. 2.28 (с, 3H, CH_3), 4.18 (с, 3H, OCH_3), 7.09 (д, 2H, CH_{Ar} , $J=8.1$ Гц), 7.43 (м, 1H, CH_{Ar}), 7.46 (д, 2H, CH_{Ar} , $J=8.1$ Гц), 7.66 (д, 1H, CH_{Ar} , $J=9$ Гц), 8.19 (м, 1H, CH_{Ar}), 8.51 (д, 1H, CH_{Ar} , $J=8.1$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) м.д. 21.08, 58.83, 102.18, 114.89, 125.46, 125.91, 128.09, 132.41, 137.71, 145.47, 162.00, 172.00. ИК (KBr): 2262.0 cm^{-1} ($\text{N}\equiv\text{N}$).

4-метоксибензолдиазоний тозилат (12a). Выход 89 %. ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6), м.д. 2.26 (с, 3H, CH_3), 3.99 (с, 3H, OCH_3), 7.11 (д, 2H, CH_{Ar} , $J=7.8$ Гц), 7.39 (д, 2H, CH_{Ar} , $J=9.3$ Гц), 7.48 (д, 2H, CH_{Ar} , $J=7.8$ Гц), 8.55 (д, 2H, CH_{Ar} , $J=9.3$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) м.д. 20.39, 57.84, 103.26, 117.66, 125.88, 128.68, 136.4, 138.80, 144.98, 169.29. ИК (KBr): 2243.1 cm^{-1} ($\text{N}\equiv\text{N}$).

4-аминобензолдиазоний тозилат (13a). Выход 66 %. $T_{\text{пл.}}=149\text{-}151$ °С, ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6), м.д. 2.28 (с, 3H, CH_3), 7.79 (д, 2H, CH_{Ar} , $J=9$ Гц), 7.12 (д, 2H, CH_{Ar} , $J=7.5$ Гц), 7.49 (д, 2H, CH_{Ar} , $J=7.5$ Гц), 8.11 (д, 2H, CH_{Ar} , $J=9$ Гц), 8.37 (с, 2H, NH_2). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) м.д. 21.01, 89.04, 115.55, 125.67, 128.48, 135.32, 138.45, 145.07, 159.42. ИК (KBr): 2243.1 cm^{-1} ($\text{N}\equiv\text{N}$).

2-нитробензолдиазоний тозилат (14a). Выход 95 %, $T_{\text{пл.}}=155$ °С, ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6), м.д. 2.28 (с, 3H, CH_3), 7.1 (д, 2H, CH_{Ar} , $J=6$ Гц), 7.44 (д, 2H, CH_{Ar} , $J=6$ Гц), 8.39 (т, Н, CH_{Ar}), 8.52 (т, Н, CH_{Ar}), 8.77 (д-д, Н, CH_{Ar}), 9.12 (т, Н, CH_{Ar}). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) м.д. 20.89, 111.6, 125.45, 127.95, 128.07, 136.50, 136.54, 137.51, 142.20, 144.35, 145.55. ИК (KBr): 2303.5 cm^{-1} ($\text{N}\equiv\text{N}$).

3-нитробензолдиазоний тозилат (15a). Выход 85 %, $T_{\text{пл.}}=134$ °С, ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6), м.д. 2.29 (с, 3H, CH_3), 7.1 (д, 2H, CH_{Ar} , $J=9$ Гц), 7.46 (д, 2H, CH_{Ar} , $J=9$ Гц), 8.2 (м, Н, CH_{Ar}), 7.1 (д-д, 2H, CH_{Ar}), 9.61 (с, Н, CH_{Ar}). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) м.д. 20.85, 118.31, 125.54, 128.22, 132.79, 134.99, 138.02, 145.34, 147.60. ИК (KBr): 2307.4 cm^{-1} ($\text{N}\equiv\text{N}$).

4-нитробензолдиазоний тозилат (16a). Выход 84 %, $T_{\text{пл.}}=132$ °С. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6), м.д. 2.28 (с, 3H, CH_3), 7.09 (д, 2H, CH_{Ar} , $J=7.8$ Гц),

7.45 (д, 2Н, CH_{Ar}, J=7.8 Гц), 8.68 (д, 2Н, CH_{Ar}, J=9.3 Гц), 8.922 (д, 2Н, CH_{Ar}, J=9.0 Гц). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆) м.д. 20.84, 121.96, 125.57, 126.05, 128.18, 134.59, 137.85, 145.55, 153.22. ИК (KBr): 2308.4 см⁻¹ (N≡N).

4-цианобензолдиазоний тозилат (17a). Выход 97 %, T_{пл.}=124 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆), м.д. 2.28 (с, 3Н, CH₃), 7.09 (д, 2Н, CH_{Ar}, J=6 Гц), 7.45 (д, 2Н, CH_{Ar}, J=6 Гц), 8.41 (д, 2Н, CH_{Ar}, J=9 Гц), 8.83 (д, 2Н, CH_{Ar}, J=9 Гц). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆) м.д. 20.87, 116.45, 121.11, 121.72, 125.40, 128.10, 133.04, 134.66, 137.97, 145.39. ИК (KBr): 2314.2 см⁻¹ (N≡N).

2-нитрилбензолдиазоний тозилат (18a). Выход 78 %, ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆), м.д. 2.28 (с, 3Н, CH₃), 7.1 (д, 2Н, CH_{Ar}, J=6 Гц), 7.46 (д, 2Н, CH_{Ar}, J=6 Гц), 8.39 (т, Н, CH_{Ar}), 8.25 (т, Н, CH_{Ar}), 8.32 (д-д, Н, CH_{Ar}), 8.56 (д, Н, CH_{Ar}), 9.08 (т, Н, CH_{Ar}). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆) м.д. 20.89, 109.4, 111.9, 118.8, 127.68, 129.3, 131.0, 132.8, 133.84, 135.7, 142.93, 149.7 ИК (KBr): 2304.4 см⁻¹ (N≡N).

2-карбоксибензолдиазоний тозилат (19a). Выход 82 %, T_{пл.}=128 °С, ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆), м.д. 2.27 (с, 3Н, CH₃), 7.1 (д, 2Н, CH_{Ar}, J=7.8 Гц), 7.46 (д, 2Н, CH_{Ar}, J=7.8 Гц), 8.13 (м, 2Н, CH_{Ar}), 8.29 (м, 2Н, CH_{Ar}), 8.88 (д, Н, CH_{Ar}, J=8.1 Гц). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆) м.д. 21.14, 116.02, 125.75, 128.61, 132.75, 134.91, 135.50, 138.59, 141.12, 144.96, 162.71. ИК (KBr): 2288.9 см⁻¹ (N≡N).

4-карбоксибензолдиазоний тозилат (20a). Выход 81 %, T_{пл.}=114-115 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆), м.д. 2.27 (с, 3Н, CH₃), 7.10 (д, 2Н, CH_{Ar}, J=9 Гц), 7.46 (д, 2Н, CH_{Ar}, J=9 Гц), 8.34 (д, 2Н, CH_{Ar}, J=9 Гц), 8.75 (д, 2Н, CH_{Ar}, J=9 Гц). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆) м.д. 21.12, 119.78, 125.77, 128.57, 131.55, 133.39, 138.55, 140.99, 145.03, 165.14. ИК (KBr): 2303.2 см⁻¹ (N≡N).

2-метоксикарбонилбензолдиазоний тозилат (21a). Выход 97 %. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆), м.д. 2.27 (с, 3Н, CH₃), 3,26 (с, 3Н, CH₃) 7.1 (д, 2Н, CH_{Ar}, J=7.8 Гц), 7.46 (д, 2Н, CH_{Ar}, J=7.8 Гц), 8.73 (м, 2Н, CH_{Ar}), 8.99 (м, 2Н, CH_{Ar}), 9.24 (д, Н, CH_{Ar}, J=8.1 Гц). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆) м.д. 21.14,

58.47, 122.02, 132.75, 134.91, 135.50, 138.59, 141.12, 144.96, 146.71, 154.3, 162.71. ИК (KBr): 2289.7 cm^{-1} ($\text{N}\equiv\text{N}$).

2-карбокسي-4-нитробензолдиазоний тозилат (22a). Выход 89 %. Тпл.=119-121 °С ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6), м.д. 2.27 (с, 3H, CH_3), 7.1 (д, 2H, CH_{Ar} , $J=7.8$ Гц), 7.46 (д, 2H, CH_{Ar} , $J=7.8$ Гц), 8.23 (с, 1H, CH_{Ar}), 8.89 (м, 2H, CH_{Ar}), 9.01 (м, 2H, CH_{Ar}). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) м.д. 21.14, 119.84, 125.75, 128.61, 132.75, 134.91, 134.50, 138.59, 141.12, 144.96, 169.21. ИК (KBr): 2311.4 cm^{-1} ($\text{N}\equiv\text{N}$).

3-карбокسي-4-иодбензолдиазоний тозилат (23a). Выход 90 %. Тпл.=111-113 °С ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6), м.д. 2.28 (с, 3H); 7.11 (с, 2H), 7.46 (с, 2H), 8.39 (с, 1H), 8.95 (м, 3H), ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) м.д. 20.89, 94.15, 125.53, 128.30, 135.51, 140.96, 142.35, 166.14, 166.78, 179.39. ИК (KBr): 2310 cm^{-1} ($\text{N}\equiv\text{N}$).

4-иодбензолдиазоний тозилат (24a). Выход 94 %, Тпл.=124-126 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6), м.д. 2.29 (с, 3H, CH_3), 7.10 (д, 2H, CH_{Ar} , $J=6$ Гц), 7.46 (д, 2H, CH_{Ar} , $J=6$ Гц), 8.34 (м, 4H, CH_{Ar}). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) м.д. 20.86, 91, 113.60, 115.12, 125.48, 128.17, 132.91, 137.87, 140.19, 145.31 (CH, Ar). ИК (KBr): 2290.7 cm^{-1} ($\text{N}\equiv\text{N}$).

2,4,6-трииодбензолдиазоний тозилат (25a). Выход 89 %. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6), м.д. 2.28 (с, 3H, CH_3), 6.84 (с, H, CH_{Ar}), 7.11 (д, 2H, CH_{Ar} , $J=9$ Гц), 7.46 (д, 2H, CH_{Ar} , $J=9$ Гц), 8.71 (с, H, CH_{Ar}). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) м.д. 20.93, 92, 121.95, 125.54, 126.45, 128.28, 138.3, 144.65. ИК (KBr): 2287.0 cm^{-1} ($\text{N}\equiv\text{N}$).

2-бромбензолдиазоний тозилат (26a). Выход 88 %, ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6), м.д. 2.29 (с, 3H, CH_3), 7.09 (д, 2H, CH_{Ar} , $J=6$ Гц), 7.46 (д, 2H, CH_{Ar} , $J=6$ Гц), 7.97(м, 1H, CH_{Ar}). 8.14 (м, 1H, CH_{Ar}), 8.27 (м, 1H, CH_{Ar}), 8.86 (м, 1H, CH_{Ar}). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) м.д. 20.73, 118.64, 124.36, 125.44, 128.02, 135.09, 135.20, 137.61, 141.79, 145.62, 171.91. ИК (KBr): 2293.1 cm^{-1} ($\text{N}\equiv\text{N}$).

3-бромбензолдиазоний тозилат (27a). Выход 91 %, T_{пл.}=128 °C. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆), м.д. 2.29 (с, 3H, CH₃), 6.744 (м, 1H, CH_{Ar}), 6.935 (м, 1H, CH_{Ar}), 7.09 (д, 2H, CH_{Ar}, J=6 Гц), 7.46 (д, 2H, CH_{Ar}, J=6 Гц), 7.87(м, 1H, CH_{Ar}). 8.97 (с, 1H, CH_{Ar}). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆) м.д. 20.73, 117.64, 124.36, 126.44, 128.02, 133.09, 135.20, 137.61, 141.79, 145.62, 169.91. ИК (KBr): 2293.1 см⁻¹ (N≡N).

2-фтор-4-бромбензолдиазоний тозилат (28a). Выход 94 %. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆), м.д. 2.27 (с, 3H, CH₃), 7.1 (д, 2H, CH_{Ar}, J=7.8 Гц), 7.46 (д, 2H, CH_{Ar}, J=7.8 Гц), 8.13 (с, 1H, CH_{Ar}), 8.99 (м, 2H, CH_{Ar}). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆) м.д. 21.14, 89.5, 107.9, 115.41, 125.75, 128.61, 132.75, 134.91, 135.50, 138.59, 144.96. ИК (KBr): 2283.2 см⁻¹ (N≡N).

2-бром-4-фторбензолдиазоний тозилат (29a). Выход 82 %. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆), м.д. 2.27 (с, 3H, CH₃), 7.1 (д, 2H, CH_{Ar}, J=7.8 Гц), 7.46 (д, 2H, CH_{Ar}, J=7.8 Гц), 8.13 (с, 1H, CH_{Ar}), 8.99 (м, 2H, CH_{Ar}). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆) м.д. 21.14, 89.5, 107.9, 115.41, 125.75, 128.61, 132.75, 134.91, 135.50, 138.59, 144.96. ИК (KBr): 2285.9 см⁻¹ (N≡N).

4-перфтороктилбензолдиазоний тозилат (30a). Выход 93 %, ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆), м.д. 2.39 (с, 3 H) 7.20 - 7.29 (д, 2H, CH_{Ar}, J=7.8 Гц) 7.65 - 7.74 (д, 2H, CH_{Ar}, J=7.8 Гц) 8.36 (д, J=8.98 Hz, 1 H) 8.91 (д, J=9.14 Hz, 1 H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆) м.д. 19.89, 47.08, 47.27, 47.43, 47.60, 47.77, 47.95, 48.12, 113.93, 120.88, 125.54, 128.40, 129.99, 132.98, 162.86. ИК (KBr): 2279.4 см⁻¹ (N≡N).

4-(трифторметокси)бензолдиазоний тозилат (31a). Выход 89 %, ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆), м.д. 2.28 (с, 3H, CH₃), 7.09 (д, 2H, CH_{Ar}, J=7.8 Гц), 7.45 (д, 2H, CH_{Ar}, J=7.8 Гц), 7.89 (д, 2H, CH_{Ar}, J=9.3 Гц), 8.97 (д, 2H, CH_{Ar}, J=9.0 Гц). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆) м.д. 20.84, 114.17, 117.74, 121.21, 122.27 (т. CF₃), 125.42, 128.62, 136.01, 137.67, 146.47, 153.74. ИК (KBr): 2279.4 см⁻¹ (N≡N).

2,4,6-трибромбензолдиазоний тозилат (32a). Выход 58 %, T_{пл.}=152 °C. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆), м.д. 2.28 (с, 3H, CH₃), 6.84 (с, H, CH_{Ar}),

7.11 (д, 2H, CH_{Ar}, J=9 Гц), 7.46 (д, 2H, CH_{Ar}, J=9 Гц), 8.71 (с, H, CH_{Ar}). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆) м.д. 20.93, 92, 124.95, 125.54, 126.45, 138.3, 144.65. ИК (KBr): 2284.4 см⁻¹ (N≡N).

2-метилтиобензолдиазоний тозилат (33a). Выход 84 %. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆), м.д. 2.28 (с, 3H, CH₃), 2.48 (с, 3H, CH₃), 7.12 (д, 2H, CH_{Ar}, J=8.1 Гц), 7.48 (м, 1H, CH_{Ar}), 7.46 (д, 2H, CH_{Ar}, J=8.1 Гц), 7.66 (д, 1H, CH_{Ar}, J=9 Гц), 8.19 (м, 1H, CH_{Ar}), 8.51 (д, 1H, CH_{Ar}, J=8.1 Гц). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆) м.д. 18.41, 21.08, 104.18, 114.89, 125.46, 125.91, 128.09, 132.41, 137.71, 145.47. ИК (KBr): 2241.8 см⁻¹ (N≡N).

β-нафтилдиазоний тозилат (34a). Выход 84 %, T_{пл.}=134-136 °C. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆), м.д. 2.27 (с, 3H, CH₃), 7.11 (д, 2H, CH_{Ar}, J=7.5 Гц), 7.46 (м, 5H), 7.51 (д, 2H, CH_{Ar}, J=7.5 Гц), 7.90 (м, 4H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆) м.д. 20.89, 121.43, 125.57, 127.07, 127.50, 127.82, 127.98, 128.37, 128.83, 129.00, 130.06, 132.00, 132.87, 138.48, 144.86. ИК (KBr): 2222 см⁻¹ (N≡N).

4,4-диметилендибензолдиазоний тозилат (35a). Выход 93 %, T_{пл.}=246 °C. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆), м.д. 2.27 (с, 3H, CH₃), 7.13 (д, 2H, CH_{Ar}, J=7.5 Гц), 7.26 (д, 2H, CH_{Ar}, J=8.4 Гц), 7.35 (д, 2H, CH_{Ar}, J=8.4 Гц), 7.49 (д, 2H, CH_{Ar}, J=7.5 Гц). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆) м.д. 21.10, 123.53, 125.73, 128.57, 129.84, 130.33, 138.60, 141.45, 144.92. ИК (KBr): 2292.9 см⁻¹ (N≡N).

α-антрахинондиазоний тозилат (36a). Выход 86 %, T_{пл.}=142 °C. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆), м.д. 2.28 (с, 3H, CH₃), 6.99 (д, 2H, CH_{Ar}, J=6.9 Гц), 7.33 (д, 2H, CH_{Ar}, J=6.9 Гц), 8.02 (с, 2H, CH_{Ar}), 8.28 (с, 2H, CH_{Ar}), 8.42 (м, CH, CH_{Ar}), 8.56 (д, H, CH_{Ar}, J=7.5 Гц), 9.27 (д, H, CH_{Ar}, J=7.5 Гц). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆) м.д. 21.07, 113.60, 125.35, 127.39, 128.09, 131.72, 132.37, 132.65, 134.47, 135.53, 136.23, 137.53, 137.74, 139.81, 145.15, 171.98, 178.55, 179.04. ИК (KBr): 2293.9 см⁻¹ (N≡N).

4-(фенилдиазенил)бензолдиазоний тозилат (37a). Выход 88 %, T_{пл.}=103 °C. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆), м.д. 2.23 (с, 3H, CH₃), 7.05 (д, 2H,

CH_{Ar}, J=7.6 Гц), 7.41 (д, 2H, CH_{Ar}, J=8 Гц), 7.66 (м, 3H), 7.89 (д, 2H, CH_{Ar}, J=8.8 Гц), 8.25 (д, 2H, CH_{Ar}, J=8.8 Гц), 8.81 (д, 2H, CH_{Ar}, J=8.8 Гц). ¹³C NMR (75 МГц, ДМСО-d₆) м.д. 21.57, 124.10, 124.89, 125.93, 128.52, 130.36, 134.51, 135.28, 138.13, 145.81, 152.75. ИК (KBr): 2299.3 см⁻¹ (N≡N).

2-фенилбензоксазол-5-диазо (38a). Выход 95%. Тпл =145-147 °С. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆), м.д.: 8.12-8.19 (м.1H), 7.72-7.79 (м. 2H), 7.59-7.61 (м. 3H), 7.52-7.55 (д. 2H, J=9 Hz), 7.40-7.52 (м. 2H), 7,12-7,15 (д. 2H, J=9 Hz), 2,25 (с. 3H, CH₃). ¹³C NMR (75 МГц, ДМСО-d₆) м.д.: 172, 145, 138.2, 132, 129.4, 127.3, 128.3, 126.4, 125.5, 111, 20.9 (CH₃).

2-(3-диазофенил)бензоксазол (39a). Выход 97%. Тпл = 112-114 °С. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆), м.д.: 9.5 (с. 1H), 8,85-8,93 (м. 2H), 8,1-8,2 (т. 1H), , 7,87-7,93 (т. 2H,), 7,55-7,58 (м. 2H), 7,5-7,53 (д. 2H, J=6 Hz), 7,07-7,09 (д. 2H, J=9 Hz), 2,25 (с. 3H, CH₃).

2-(4-диазофенил)бензоксазол (40a). Выход 98%. Тпл =132-135 °С. . ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆), м.д.: 8.09-8.11 (д. 2H, J= 6 Hz), 7.91-7.94 (д. 2H, J= 9 Hz), 7.40-7.43 (д. 2H, J= 9 Hz), 7.57-7.59 (д. 2H, J= 6 Hz), 7.25-7.33 (м. 1H), 6.89-6.92 (д. 2H, J= 9 Hz), 6.66-6.71 (м. 1H), 2,25 (с. 3H, CH₃). ¹³C NMR (75 МГц, ДМСО-d₆) м.д.:172, 144.87, 138.2, 129.9, 129.3, 129, 128.3, 124.8, 125.5, 116.1, 20.8

2-(2-метоксифенил)бензоксазол-5-диазо (41a) Выход 84 %. Тпл = 130-132 °С. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆), м.д 9.23 (с, 1H), 8.74-8.76 (д. 1H J= 6 Hz), 8.37-8.40 (д. 1H J= 9 Hz), 8.12-8.15 (д. 1H J= 9 Hz), 7.69-7.74 (т. 1H), 7.46-7.48 (д. 1H J= 6 Hz), 7.34-7.37 (д. 1H J= 9 Hz), 7.18-7.23 (т. 1H), 7.08-7.10 (д. 2H J= 6 Hz), 4.1 (с. 3H, CH₃), 2.27(с. 3H, CH₃). ¹³C NMR (75 МГц, ДМСО-d₆) м.д.:165.8, 158.7, 156.9, 145.6, 141.9, 137.6, 135.2, 131.6, 130.8, 128.1, 125.4, 121, 114.2, 113.1, 110.6, 56.3, 20.8.

2-(4-аминофенил)бензоксазол-5-диазо (42a) Выход 81 % Тпл =109-110 °С.. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆), мд 9.1 (с. 1H), 8.83-8.85 (д. 1H, J= 6 Hz), 8.40-8.42 (д. 2H, J= 6 Hz), 8.06-8.09 (д. 2H, J= 9 Hz), 7.9 (м. 1H), 7.49-7.51 (м.

4H), 7.11-7.13 (м. 4H), 2.27 (с. 6H, CH₃). ¹³C NMR (75 MHz, ДМСО-d₆) мд.:172, 145, 138, 133, 130, 129, 128, 125, 120, 114, 21.

2-(2-гидроксифенил)бензоксазол-5-диазо (43a) Выход 83%. Тпл = 127-130 °С. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆), м.д.: 9.02 (с. 1H), 8.74-8.77 (д. 1H, J= 9 Hz), 8.38-8.40 (д. 1H, J= 6 Hz), 8.05-8.07 (д. 1H, J= 6 Hz), 7.55-7.59 (м. 1H), 7.46-7.48 (м. 3H), 7.15-7.18 (д. 1H, J= 9 Hz), 7.09-7.11 (м. 3H), 2.25 (с. 3H, CH₃). ¹³C NMR (75 MHz, ДМСО-d₆) мд.:166, 157.6, 156.7, 145.5, 141, 137, 135, 131, 129.5, 128, 125.4, 124.5, 120, 117.5, 114, 110.

Типовая методика получения АДБС в растворе диэтилового эфира. К раствору 0,7824 г (2,4 ммоль) ДБСК в 5 мл диэтилового эфира прибавляли 0,32 мл (2,4 ммоль) tert-BuONO при перемешивали. Затем при интенсивном перемешивании вносили 2 ммоль анилина (**1, 12, 14-16, 20, 32, 44-48**). Реакция протекала при комнатной температуре 20-30 минут. Конец реакции определяли методом ТСХ (элюент HCl : CH₃CN 10:0,5). Далее реакционные массы выдерживали 2 суток без перемешивания при температуре -38 °С. Целевые АДБС выпадали в осадок, который отфильтровывали с последующей промывкой охлажденным до температуры -38 °С диэтиловым эфиром (3×5 мл) и высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Бензолдиазоний додецилбензолсульфонат (1b). Выход 56 %, Тпл = 74 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО d₆), 8.69 (д, J = 7.8 Гц, 2 H), 8.25 (м, 1 H), 7.95 (м, 2 H), 7.49 (д, J = 8.1 Гц, 2 H), 7.07-7.13 (м, 2 H), 2.64-2.68 (м, 1H), 1.50 (с, 4 H), 1.17 (с, 14 H), 0.82 (с, 6 H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃), 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): 2289 см⁻¹ (N≡N).

4-метоксибензолдиазоний додецилбензолсульфонат (12b). Выход 73 %, Тпл = 128 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО d₆), 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). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃),

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): 2239 cm^{-1} ($\text{N}\equiv\text{N}$).

2-нитробензолдиазоний додецилбензолсульфонат (14b). Выход 85 %, $T_{\text{пл}} = 112$ °C. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО d_6), 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). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3), 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): 2313 cm^{-1} ($\text{N}\equiv\text{N}$).

3-нитробензолдиазоний додецилбензолсульфонат (15b). Выход 80 %, $T_{\text{пл}} = 112$ °C. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО d_6), 9.62 (с, 1 H), 9.04 (д, $J = 8.4$ Гц, 1 H), 8.97 (д, $J = 8.4$ Гц, 1 H), 8.24 (м, 1 H), 7.49 (д, $J = 8.1$ Гц, 2 H), 7.07-7.13 (м, 2 H), 2.64-2.68 (м, 1H), 1.50 (с, 4 H), 1.17 (с, 14 H), 0.82 (с, 6 H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3), 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): 2316 cm^{-1} ($\text{N}\equiv\text{N}$).

4-Нитробензолдиазоний додецилбензолсульфонат (16b). Выход 90 %, $T_{\text{пл}} = 114$ °C. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО d_6), 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). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3), 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): 2310 cm^{-1} ($\text{N}\equiv\text{N}$).

2-бром-4-нитробензолдиазоний додецилбензолсульфонат (44b). Выход 42 %, $T_{\text{пл}} = 101$ °C. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО d_6), 8.49 (с, 1 H), 8.34 (м, 1 H), 8.00-8.20 (м, 1 H), 7.54 (д, $J = 8.1$ Гц, 2 H), 7.09-7.16 (м, 2 H), 2.64-2.68 (м, 1H), 1.50 (с, 4 H), 1.17 (с, 14 H), 0.82 (с, 6 H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3), 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): 2309 cm^{-1} ($\text{N}\equiv\text{N}$).

4-метоксикарбонилбензолдиазоний додецилбензолсульфонат (45b). Выход 47 %, $T_{\text{пл}} = 78$ °C. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО d_6), 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}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3), 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): 2301 cm^{-1} ($\text{N}\equiv\text{N}$).

2-хлорбензолдиазоний додецилбензолсульфонат (46b). Выход 90 %, $T_{\text{пл}} = 96\text{ }^\circ\text{C}$. ^1H ЯМР (300 МГц, $\text{DMSO } d_6$), 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 Н), 3.34-3.42 (м, 1 Н), 2.38-2.64 (м, 1 Н), 1.50 (с, 4 Н), 1.15 (с, 14 Н), 0.79 (с, 5 Н). ИК (KBr): 2301 cm^{-1} ($\text{N}\equiv\text{N}$).

2-метилбензолдиазоний додецилбензолсульфонат (47b). Выход 58 %, $T_{\text{пл}} = 122\text{ }^\circ\text{C}$. ^1H ЯМР (300 МГц, $\text{DMSO } d_6$), 8.69 (д, $J = 8.1$ Гц, 1 Н), 8.14 (м, 1 Н), 7.91 (м, 1 Н), 7.49 (д, $J = 8.1$ Гц, 2 Н), 7.07-7.14 (м, 2 Н), 3.34-3.42 (м, 1 Н), 2.77 (с, 3 Н), 2.38-2.64 (м, 1 Н), 1.50 (с, 4 Н), 1.15 (с, 14 Н), 0.79 (с, 5 Н). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3), 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): 2282 cm^{-1} ($\text{N}\equiv\text{N}$).

4-бромбензолдиазоний додецилбензолсульфонат (48b). Выход 67 %, $T_{\text{пл}} = 89\text{ }^\circ\text{C}$. ^1H ЯМР (300 МГц, $\text{DMSO } d_6$), 8.54 (д, $J = 8.7$ Гц, 2 Н), 8.25 (д, $J = 8.7$ Гц, 2 Н), 7.49 (д, $J = 8.1$ Гц, 2 Н), 7.07-7.13 (м, 2 Н), 2.49-2.61 (м, 1 Н), 1.48 (с, 4 Н), 1.17 (с, 14 Н), 0.77 (с, 6 Н). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3), 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): 2292 cm^{-1} ($\text{N}\equiv\text{N}$).

Типовая методика получения АДБС в растворе ацетонитрила. К раствору 1,956 г (6 ммоль) ДБСК в 10 мл ацетонитрила прибавляли 0,8 мл (6 ммоль) tert-BuONO при перемешивали. Затем при интенсивном перемешивании вносили 2 ммоль соответствующий анилин (**1**, **14**, **16**, **20**, **32**). Температура реакции – $20\text{ }^\circ\text{C}$, время – 20-30 мин. Конец реакции определяли методом тонкослойной хроматографии (элюент $\text{HCl} : \text{CH}_3\text{CN}$ 10:0.5). После достижения полной конверсии ароматического амина, к реакционной массе

добавляли диэтиловый эфир в объеме 300-400 мл и выпавший осадок отфильтровывали и сушили под вакуумом.

4-карбоксивензолдиазоний додецилбензолсульфонат (20b). Выход 95 %, $T_{пл} = 106\text{ }^{\circ}\text{C}$. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО d_6), 8.83 (д, $J = 8.7$ Гц, 2 H), 8.38 (д, $J = 8.7$ Гц, 2 H), 7.52 (д, $J = 8.1$ Гц, 2 H), 7.07-7.14 (м, 2 H), 3.93 (с, 3 H), 2.49-2.61 (м, 1 H), 1.48 (с, 4 H), 1.17 (с, 14 H), 0.77 (с, 6 H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3), 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): 2301 cm^{-1} ($\text{N}\equiv\text{N}$).

2,4,6-трибромбензолдиазоний додецилбензолсульфонат (32b). Выход 71 %, $T_{пл.} = 112-114\text{ }^{\circ}\text{C}$. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО d_6), м.д. 3.93 (с, 3 H), 2.49-2.61 (м, 1 H), 1.48 (с, 4 H), 1.17 (с, 14 H), 0.77 (с, 6 H). 7.54 (д, $J = 8.1$ Гц, 2 H), 7.09-7.16 (м, 2 H), 8.71 (с, H, CH_{Ar}). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО d_6) м.д. 53.4, 46.7, 38.7, 37.7, 35.9, 31.2, 29.0, 28.7, 27.0, 22.1, 13.9, 92, 124.95, 125.54, 126.45, 138.3, 144.65. ИК (KBr): 2284.4 cm^{-1} ($\text{N}\equiv\text{N}$).

Глава 3. Исследование реакционной способности арендиазониевых солей алкилбензолсульфокислот

Как было показано в литературном обзоре (глава 1), АСД занимают очень важное место в органическом синтезе, благодаря их исключительной реакционной способности. Впервые АСД были открыты более чем 150 лет назад [206], однако и в настоящее время, они занимают одно из центральных мест в органической химии. В основном, новые типы АСД синтезируются и исследуются с целью получения стабильных, хорошо растворимых в воде и органических растворителях продуктов, обладающих высокой реакционной способностью в важнейших органических превращениях. В главе 2, мы описали разработанный нами простой метод синтеза уникальных АДТ и АДБС, продемонстрировали их отличие и сходство с другими АСД по растворимости и стабильности. В настоящей главе нами будет изучена реакционная способность АДТ и АДБС и проведен сравнительный анализ реакционной способности с другими АСД в важнейших органических превращениях.

Кроме того, стоит отметить, что центральная работа по синтезу и характеристике АДТ вышла в 2008 году в журнале *Organic Letters*, и на сегодняшний день данная статья (по данным базы Scopus и Web of Science) имеет уже порядка 80 ссылок [207]. В основном эти ссылки связаны с использованием АДТ в органических превращениях исследуемых другими учеными всего мира.

3.1. Арендиазоний алкилбензолсульфонаты как N-электрофилы в реакциях формирования новых N-C связей

3.1.1 Реакция азосочетания арендиазоний алкилбензолсульфонатов с 2-нафтолом

Одним из классических превращений АСД, протекающих без потери атома азота, является реакция азо-сочетания. В результате данного

превращения образуются азо-продукты, которые имеют ценность во многих областях науки и техники, таких как пищевая и химическая промышленность, медицина, аналитическая химия и т.д. [15, 37-39, 49, 208-211]. Кроме того, данное превращение имеет значение и как качественная реакция на диазо-группу [212].

Для оценки реакционной способности АДБС и АДТ в реакциях азосочетания нами была проведена реакция данных солей с 2-нафтолом как самым типичным соединением в данном превращении [47, 213, 214].

Реакция азосочетания АДТ или АДБС протекала в водной среде при комнатной температуре (схема 20).

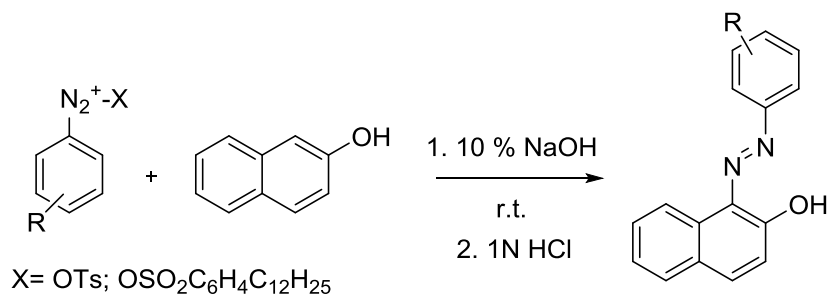
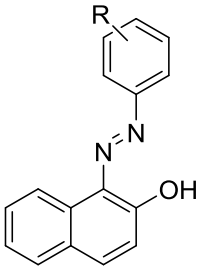
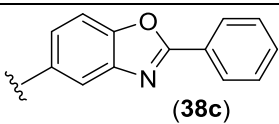


Схема 20. Азосочетание АДТ/АДБС с 2-нафтолом

Реакция протекает за короткое время с количественным выходом соответствующих азо-продуктов. В данное превращение вступают АДТ и АДБС как с донорными, так и с акцепторными заместителями в диазокатионе. Метод азосочетания заключался в следующем: к водному раствору АДТ или АДБС добавлялся 10 % щелочной раствор 2-нафтола в 1,5 кратном избытке. По окончании азосочетания (2-5 минут) к раствору добавляли 1N раствор HCl до pH 6-5 (схема 20) и полученный продукт отфильтровывали. В таблице 11 приведены данные по выходам соответствующих продуктов, полученных из АДТ и АДБС, а также приведены выходы азо-продуктов, полученных из других АСД, для сравнения реакционной способности.

Таблица 11. Результаты азосочетания АДТ ($\text{RC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{OTs}$) и АДБС ($\text{RC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_{12}\text{H}_{25}$) с 2-нафтолом в водной среде при комнатной температуре

Продукт  где, R =	Выход продукта, полученного из АДТ, %	Выход продукта, полученного из АДБС, %	Выход продукта, полученного из АДХ, % [215]
H (1c)	97 (1a)	84 (1b)	93
4-Me (3c)	97 (3a)	-	80
4-C ₄ H ₉ (4c)	98 (4a)		
4-C ₆ H ₁₃ (5c)	95 (5a)	-	-
4-MeO (12c)	96 (12a)	90 (12b)	87
2-NO ₂ (14c)	93 (14a)	73 (14b)	-
3-NO ₂ (15c)	87 (15a)	-	-
4-NO ₂ (16c)	94 (16a)	92 (16b)	-
4-COOH (20c)	89 (20a)	-	-
2,4,6-Br ₃ (32c)	91 (32a)	81 (32b)	-
 (38c)	89 (38a)	-	-
2-Me (47c)	-	94 (47b)	80

Как видно из таблицы 11, АДТ и АДБС проявляют схожую реакционную способность, что и АДХ. Выходы соответствующих азо-продуктов при использовании АДТ в качестве субстратов несколько выше, чем при использовании АДХ. Данный факт еще раз подтверждает стабильность АДТ при сохранении высокой реакционной способности солей. Стоит отметить, что во всех случаях азосочетания 100% конверсия АДТ и

АДБС достигалась за короткое время, некоторые низкие выходы продуктов в основном связаны с техническими потерями при выделении. Процедура выделения азо-продуктов после реакции с АДБС несколько затруднялась необходимостью отмывки от образующихся ПАВ. Именно с этим фактом мы связываем несколько более низкие выходы азо-красителей в случае АДБС.

Кроме того, стоит отметить, что уникальная высокая стабильность АДТ и взрывобезопасность позволила нам провести масштабирование процесса диазотирования ароматических аминов с последующим азо-сочетанием с 2-нафтолом. Таким образом, мы провели реакцию с загрузками исходных аминов (12,16,20) на 100 ммоль и 200 ммоль. Реакция диазотирования проводилась при комнатной температуре и интенсивном перемешивании, время реакции составило 30-40 минут. После выделения АДТ (12а, 16а, 20а) с выходами 87 %, 94 %, 93 % соответственно, мы провели азо-сочетание в 10 % растворе 2-нафтола, с загрузками АДТ на 100 ммоль и 200 ммоль. Выходы соответствующих азо-продуктов (12с, 16с, 20с), так же как и в случае 2 ммоль загрузки, были количественными. Процесс масштабирования реакции диазотирования и последующее азо-сочетание были нами запатентованы.

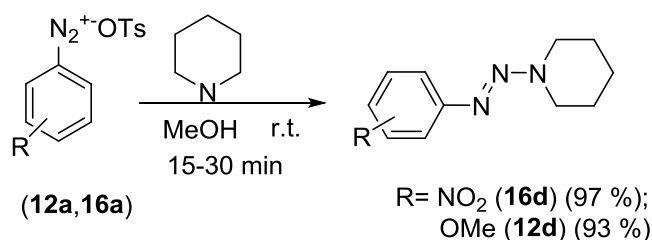
3.1.2. Реакция взаимодействия арендиазоний алкилбензолсульфонатов с вторичными аминами

Взаимодействие АСД с первичными и вторичными аминами с образованием триазенов относительно хорошо изучено [2, 59, 216, 217]. Данная реакция широко используется в органической химии и органическом синтезе. Так, данное превращение можно использовать как промежуточную защиту диазо-группы [218-220]. Кроме того, образующиеся триазены сами способны проявлять биологическую активность [221], способны к межмолекулярной и внутримолекулярной циклизации с образованием

ценных гетероциклических систем [222-225], а так же к комплексообразованию [226, 227].

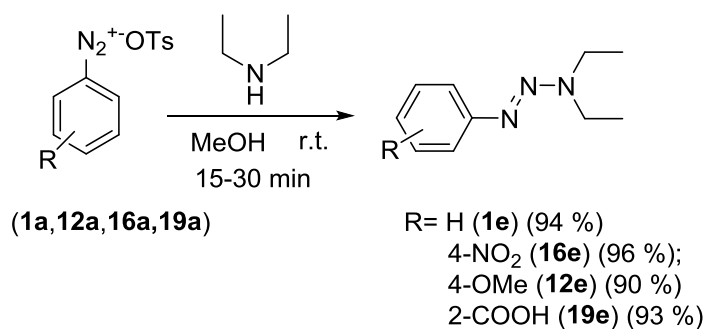
Для анализа реакционной способности АДТ и АДБС нами исследовались процессы получения наиболее распространенных триазеновых производных пиперидина и диэтиламина.

Мы обнаружили, что АДТ с легкостью реагируют с вторичными аминами с образованием соответствующих триазенов с высокими выходами по общей схеме:



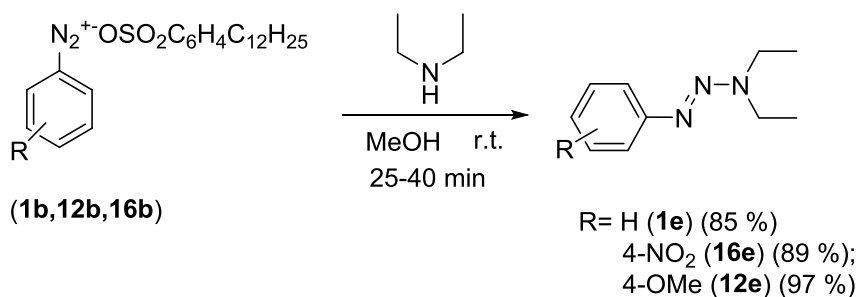
Синтез триазенов осуществлялся следующим образом: к раствору АДТ в метиловом спирте добавляли раствор 2 эквивалентов вторичного амина в MeOH. После полной конверсии АДТ (отрицательная реакция на 2-нафтол) к реакционной массе добавляли дистиллированную воду. Полученный продукт отфильтровывали. Стоит отметить, что продукты реакции не нуждались в дополнительной очистке.

Подобным образом нами проведено взаимодействие с диэтиламином:



Выходы полученных триазенов приближались к количественным. Единственным существенным различием было лишь то, что триазены, содержащие диэтиламиногруппу, были получены в маслообразном виде, поэтому процедура их выделения включала экстракцию этилацетатом.

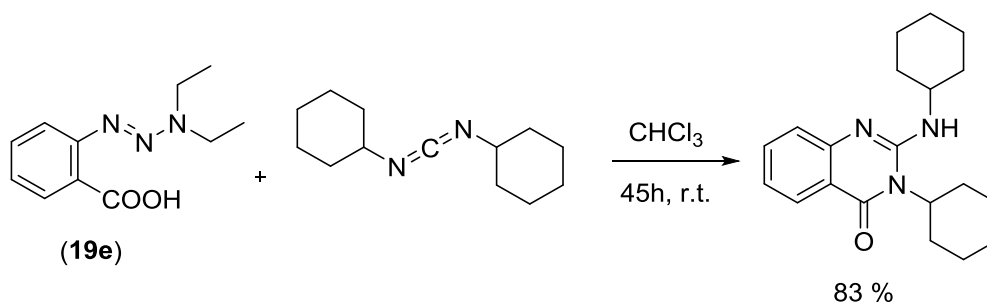
Стоит отметить, что в среде метилового спирта, подобно АДТ (**1a**, **12a**, **16a**, **19a**), в реакцию с аминами вступали и соответствующие АДБС (**1b**, **12b**, **16b**):



В результате образовывались триазены с высокими выходами, нами наблюдались только технические потери при выделении, в виду наличия ПАВ в системе. По данным ГХ/МС и ТСХ в реакционной массе присутствовал только целевой продукт реакции.

В качестве растворителя для данного превращения может использоваться и ацетонитрил, причем выходы продуктов существенно не изменяются. Так, триазены из АДТ (**1a**, **19a**) и АДБС (**1b**, **16b**) были получены с выходами не ниже 85 %.

На основе образующихся триазенов нами был предложен альтернативный метод синтеза 3-циклогексил-2-(циклогексиламино)-3Н-хиназолин-4-она, обладающего высокой противораковой активностью, путем циклизации *o*-(диэтиламиноазо)бензойной кислоты с дициклогексилкарбодиимидом (DCC):

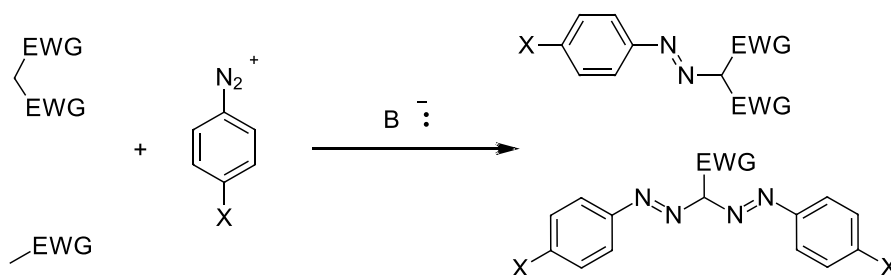


Синтез данного противоракового препарата был единожды опубликован в 1966 г. [228]. В указанной работе описано взаимодействие хлорангидрида бензойной кислоты с карбодиимидом, в результате которого образуются ацилхлорформамидины. В дальнейшем ацилхлорформамидины

вводятся во взаимодействие с 2-аминобензамидом в присутствии алкоголята натрия с образованием соответствующих хиназолинонов. Данный способ отличается многостадийностью и низкими выходами целевых продуктов, а также использованием дорогостоящих и токсичных реагентов. В отличие от описанного метода, процедура, разработанная нами, не имеет данных недостатков и приводит к образованию целевого продукта с высоким выходом.

3.1.3. Исследование реакционной способности арендиазоний тозилатов в реакции с С-нуклеофилами: синтез 3-нитроформазапов

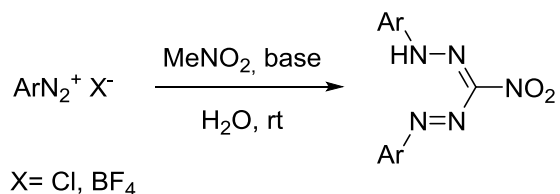
Одним из важнейших и широко используемых превращений ароматических диазониевых солей является их взаимодействие с активными С-нуклеофилами по схеме:



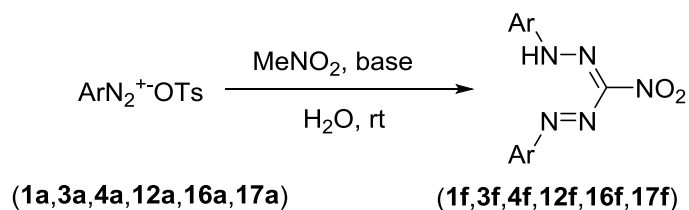
Пожалуй, самыми ценными продуктами данного превращения являются формазапы. Формазапы и их производные являются хорошо изученными соединениями, известными с конца XIX века [50, 51, 229]. Производные формазапов широко используются как реагенты для определения следовых количеств металлов в аналитической химии [230], как красители для биохимических методов анализа [231]. В последнее время пристальное внимание уделяется изучению электрохимических и спектральных свойств формазапов [232]. В органическом синтезе формазапы используются как субстраты для синтеза дитизонов [233], различных азотсодержащих гетероциклов [52], стабильных радикалов для контролируемой полимеризации [234].

3-Нитроформазаны являются одним из наиболее распространённых производных формазанов, обладающих широкими препаративными возможностями и представляющими интерес как аналоги дикетиминовых лигандов для металлов [51].

Классическим методом синтеза 3-нитроформазанов является взаимодействие диазониевых солей с нитрометаном в щелочной среде [51, 233, 235]:



Нами было показано, что АДТ способны взаимодействовать с нитрометаном в водных средах в присутствии оснований с образованием соответствующих 3-нитроформазанов с высокими выходами:



Реакция заключалась в порционном добавлении АДТ к смеси нитрометана и соответствующего основания в водной среде. Стоит отметить, что 3-нитроформазаны (таблица 12) образовывались как окрашенные кристаллические осадки, отделялись простым фильтрованием и не нуждались в дополнительной очистке.

Таблица 12. Результаты синтеза формазанов из АДТ **1a**, **3a**, **4a**, **12a**, **17a**, **16a**

АДТ	Основание	MeNO ₂ избыток	Выход, %
1a	NaOH	1	60
	NaOAc	6	64

3a	NaOH	1	84
	NaOAc	6	67
4a	NaOH	1	50
12a	NaOH	1	49
	NaOAc	8	60
17a	NaOAc	4	75
16a	NaOAc	4	65

Как видно из таблицы 12 при использовании в качестве основания NaOH возможно использование эквимолекулярных количеств нитрометана, однако выход целевых формазанов существенно снижался в результате образования диазотатов и в ходе дополнительной очистки целевых продуктов. Так, при использовании NaOH, целевой формазан **16f** из высокоактивной соли **16a** фиксировался лишь в следовых количествах. При использовании более мягкого основания NaOAc целевые продукты были получены с более высоким выходом, однако для достижения полной конверсии исходной АДТ требовались большие количества нитрометана. Количество вводимого в реакцию нитрометана в данном случае коррелировало с эффектами заместителей. При взаимодействии с АДТ **12a**, содержащей электронодонорную OMe группу, требовался 8-кратный избыток нитрометана. Данный факт объясняется существенно меньшей электрофильностью АДТ, содержащих в структуре электронодонорные фрагменты **3a**, **4a** [58, 236]. Также мы обнаружили, что синтез 3-нитроформазанов может быть осуществлен и без выделения АДТ (таблица 13).

Нами было найдено, что использование уксуснокислых растворов АДТ, получающихся при диазотировании ароматических аминов в присутствии *tert*-BuONO, в комбинации с водным раствором NaOAc приводит к увеличению селективности образования 3-нитроформазанов в

сравнении с известными методиками, и сопровождается резким снижением числа побочных продуктов:

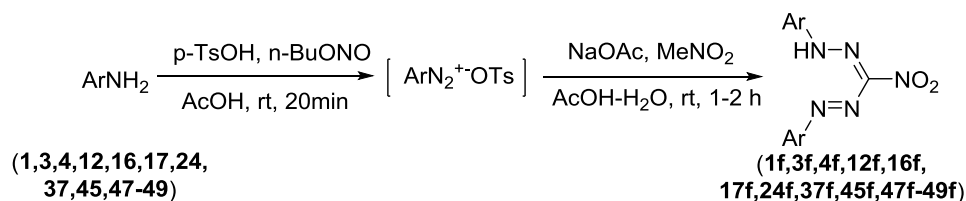
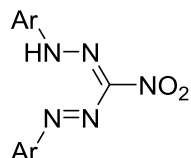


Таблица 13. Результаты синтеза 3-нитроформазанов из $\text{RC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ в системе NaOAc/AcOH

R	Продукт  , где Ar=	MeNO ₂ избыток	Выход, % (Выход формазана из АДХ, %)
H (1)	C ₆ H ₅ (1f)	5	89 (50) [51]
4-Me (3)	4-MeC ₆ H ₄ (3f)	8	89 (88) [58]
4-n-Bu (4)	4-n-BuC ₆ H ₄ (4f)	14	81 (76) [236]
4-MeO (12)	4-MeOC ₆ H ₄ (12f)	9	82 (59) [58]
4-O ₂ N (16)	4-O ₂ NC ₆ H ₄ (16f)	4	85
4-NC (17)	4-NCC ₆ H ₄ (17f)	10	85
4-I (24)	4-IC ₆ H ₄ (24f)	15	91
4-(C ₆ H ₅ -N=N) (37)	4-(C ₆ H ₅ -N=N)C ₆ H ₄ (37f)	11	58
4-MeO ₂ C (45)	4-MeO ₂ CC ₆ H ₄ (45f)	8	77
2-Me (47)	2-MeC ₆ H ₄ (47f)	15	72 (75) [58]
4-Br (48)	4-BrC ₆ H ₄ (48f)	10	76
4-Ph (49)	4-PhC ₆ H ₄ (49f)	12	96

Разработанный метод позволяет синтезировать формазаны как с донорными, так и с акцепторными заместителями (таблица 13), что делает его наиболее универсальным из известных.

Стоит отметить, что нитрометан берется в достаточно большом избытке, при этом избыток нитрометана по отношению к исходному амину индивидуален для каждого заместителя: для акцепторных заместителей соотношение S : R равно 1:5-1:10, а для донорных – 1:10-1:15. Это связано с активностью diazonиевого катиона, которая определяется природой заместителя: для донорных – положительный заряд скомпенсирован, следовательно, активность диазо-катиона, как электрофила, падает, для акцепторных – наоборот. С этим связан и выход целевых формазанов (**1f,3f,4f,12f,16f,17f,24f,37f,45f,47f-49f**): для электроноакцепторных заместителей выход реакции увеличивается в среднем на 15-20% и доходит до 80-90%. Для очистки соединений **12f, 47f, 48f** потребовалось дополнительное переосаждение из 1,4-диоксана водой.

К сожалению, нам не удалось получить этим методом 1,5-(2,6-диизопропилфенил)-3-нитроформазаза из-за стерических затруднений при диазотировании исходного амина.

Таким образом, нами был разработан новый метод синтеза 3-нитроформазанов, имеющих как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители, с высокими выходами. Синтезировано и охарактеризовано 11 различных 3-нитроформазанов, 3 из них ранее не описаны в литературе.

Данный метод был протестирован и на больших загрузках, так формазаны **1f, 12f, 16f** были получены с выходом 69, 77, 57% соответственно на загрузках 20 ммоль исходного амина.

Для новых формазанов **17f, 12f, 37f**, был проведен элементный анализ. Высокая сходимость результатов анализа демонстрирует высокую чистоту получаемых соединений, а, следовательно, и эффективность методики.

На основании полученных спектральных данных мы проанализировали полученные 3-нитроформазаны на предмет геометрической изомерии. При сравнительном анализе спектров ЯМР ¹H 3-нитро-1,5-дифенилформазана (**1f**) полученных с использованием АДТ

(рисунок 10а), и по известной методике [51] (рисунок 10б), было установлено, что формазан **1f** находится в одной конформации – «закрытой». Незначительное отличие величин химических сдвигов обусловлено различием в применяемых для анализа растворителях (спектр анализируемого образца был зарегистрирован в $CDCl_3$, аутентичные литературные образцы – в CD_2Cl_2). Аналогичный результат был получен для других формазанов синтезированного ряда.

Анализ электронных спектров формазанов также подтверждает существование синтезированных 3-нитроформазанов в «закрытой» конформации ($\lambda_{max} = 310\text{--}365$ нм, что идентично формазанам, синтезированными группой R.G. Nicks [51]). Таким образом, все полученные 3-нитроформазаны имеют «закрытую» форму как в растворах CH_2Cl_2 , так и в растворах $CHCl_3$.

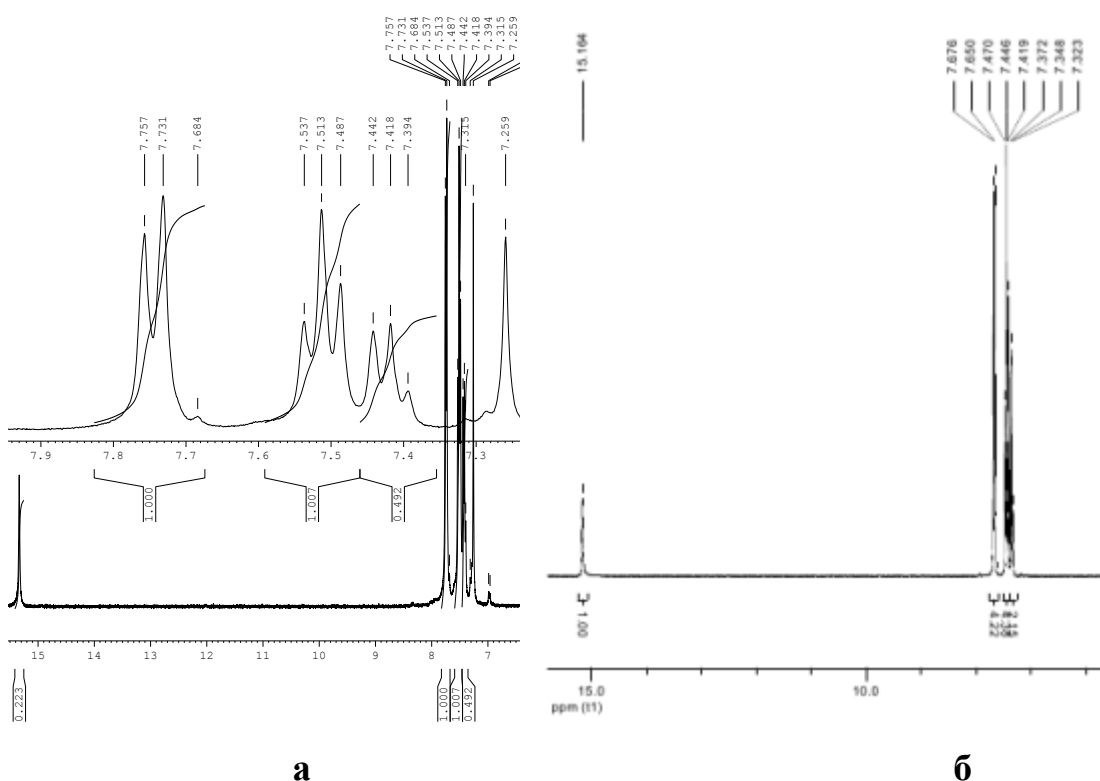


Рисунок 10. 1H спектры 3-нитро-1,5-дифенилформана **1f**, полученного с использованием разработанного метода – а, полученный по известной методике – б

Исключением являлся формазан **12f**, полученный из 4-аниидина. Он характеризовался наличием двух геометрических изомеров. Это было установлено с использованием спектроскопии ЯМР ^1H по наличию двух синглетов в области 10-16 м.д., соответствующих протонам NH группы (рисунок 11), а также с использованием ВЭЖХ.

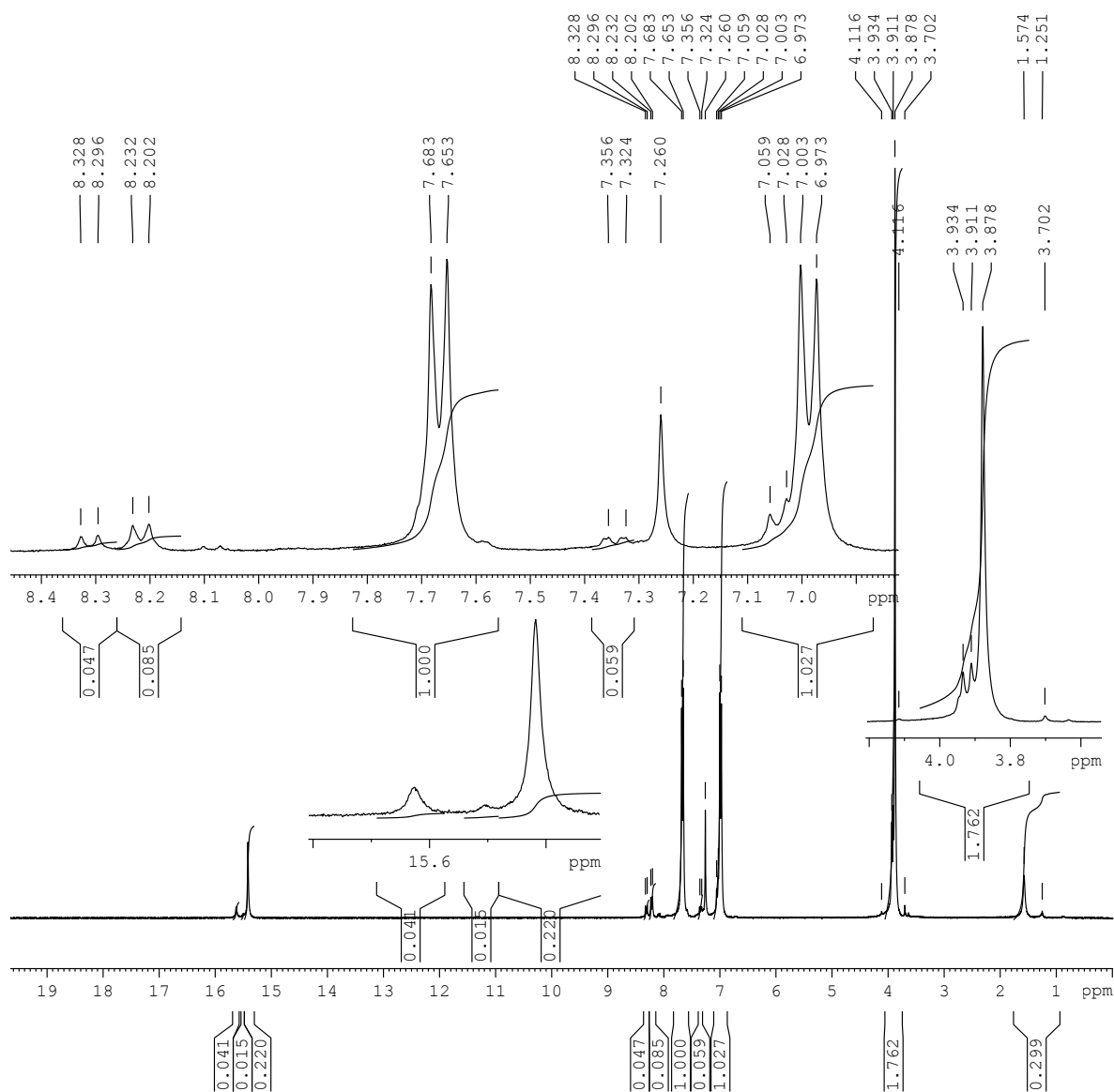


Рисунок 11. Спектр смеси изомеров 3-нитро-1,5-(4-метоксифенил) формазана **12f**

Смесь изомеров была разделена с использованием флэш-хроматографии на сухой колонке (элюент $n\text{-C}_6\text{H}_{14}:\text{AcOH} = 150:1$). Соотношение изомеров составило 84% и 16%. Изучение индивидуальных

спектров ЯМР ^1H разделенных изомеров показывает, что основной изомер (рисунок 12) наиболее вероятно следует отнести к «закрытой» конформации. Спектр минорного изомера представлен двойным набором синглетов метоксигруппы и дублетов бензольного кольца, но одним синглетом от NH группы, что свидетельствует о неэквивалентности заместителей при N_1 и N_5 положении формазанового скелета (рисунок 13).

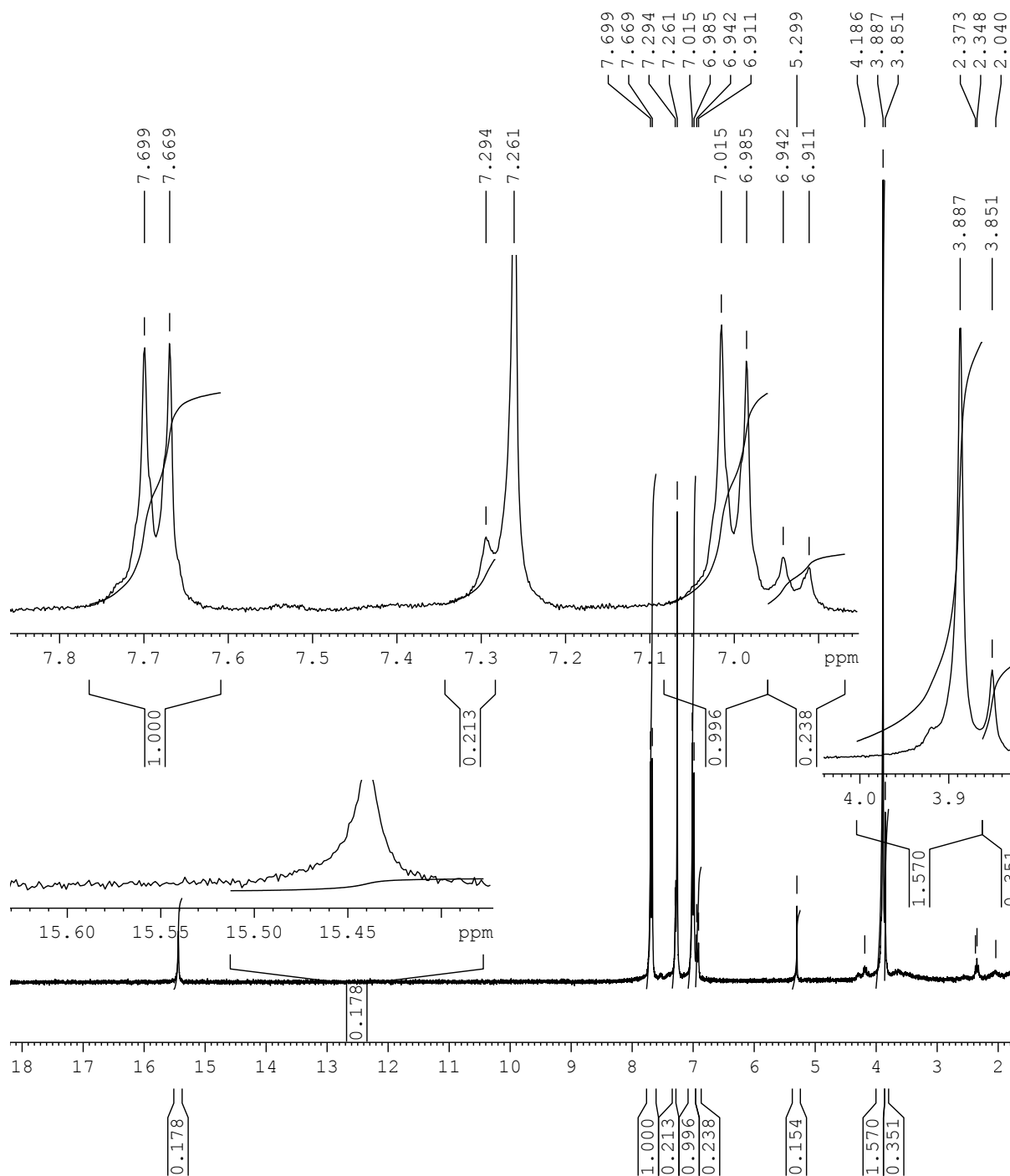


Рисунок 12. Спектр основного изомера 3-нитроформазана **12f**

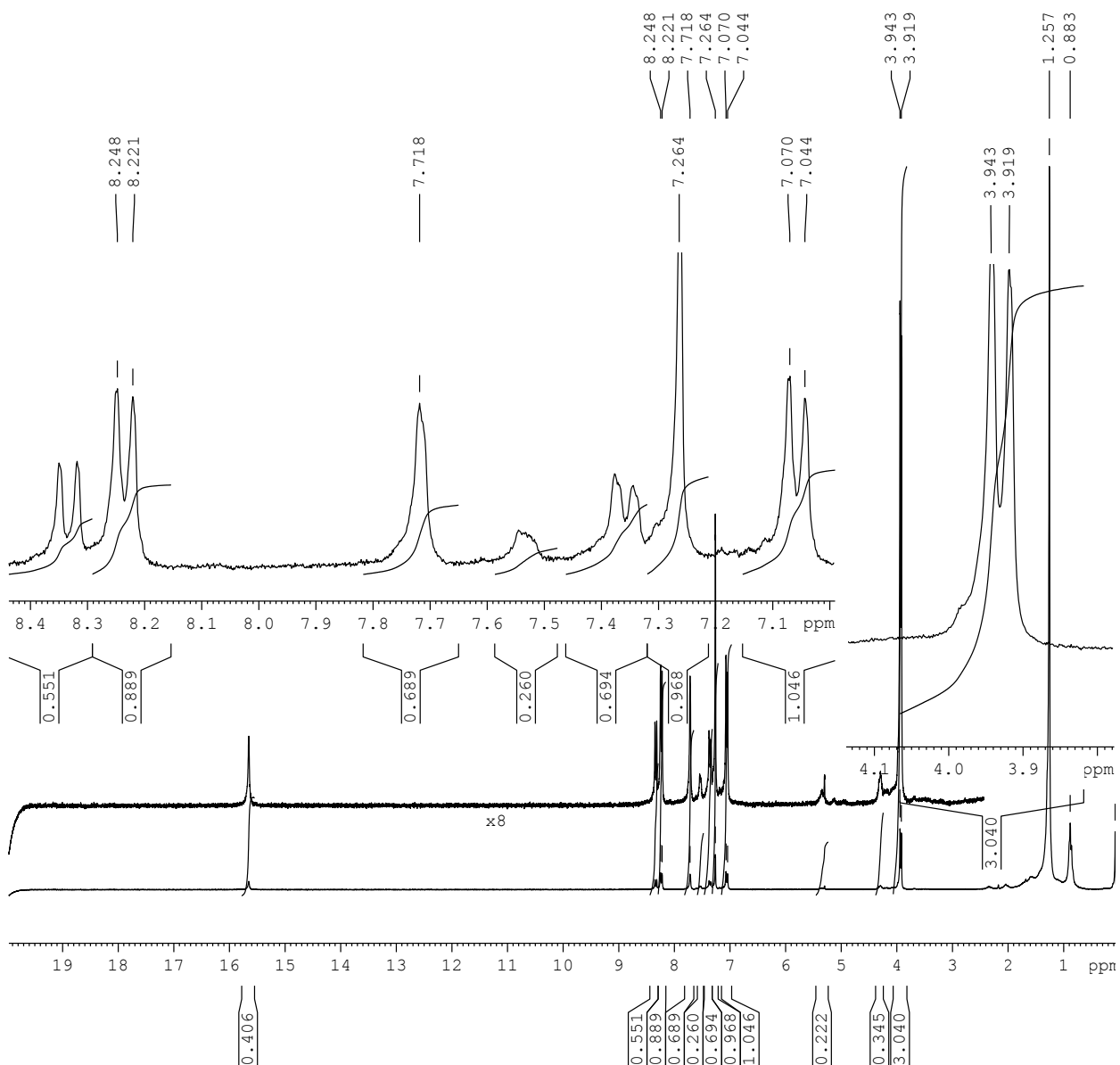


Рисунок 13. ЯМР ¹H спектр минорного изомера формазана **12f**

Анализ спектров поглощения двух изомеров (рисунок 14) не позволил идентифицировать конформационные изомеры, основываясь на положении максимума поглощения.

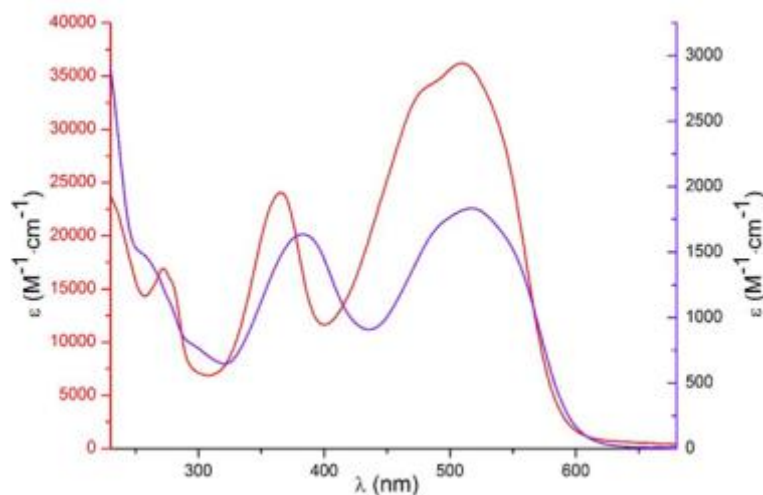


Рисунок 14. Абсорбционные спектры основного изомера (красный) и минорного (фиолетовый)

Спектры поглощения двух изомеров обнаруживают сходную структуру, за исключением соотношения коэффициентов экстинкции, которое составляет примерно 20:1.

Так как наличие конформаций, отличных от «закрытой», не было описано для 3-нитроформазапов, нами были проведены квантово-химические расчеты с целью установления теоретической возможности существования «открытой» или «линейной» конформации.

Для обоснования возможности существования того или иного изомера мы использовали квантово-химические расчеты¹ на TDDFT уровне теории. Выбор метода был обусловлен хорошей сходимостью предсказанных и экспериментальных значений для различных окрашенных соединений с использованием TDDFT [237 -242].

Оптимизация пространственной структуры изомеров формаза **12f** была осуществлена в газовой фазе на TDDFT уровне теории с использованием функционала B3LYP [243, 244] и базисного набора def2-TZVP [245]. Нами были оптимизированы 8 возможных [246] конформаций формаза **12f** (параметры молекулы в прямоугольной системе координат и

¹ Работа выполнена совместно с ассистентом каф. ОНХ ТПУ Валиевым Р. Р

относительные энергии приведены в приложении Б). На рисунке 15 представлены наиболее стабильные изомеры «закрытый» и «открытый».

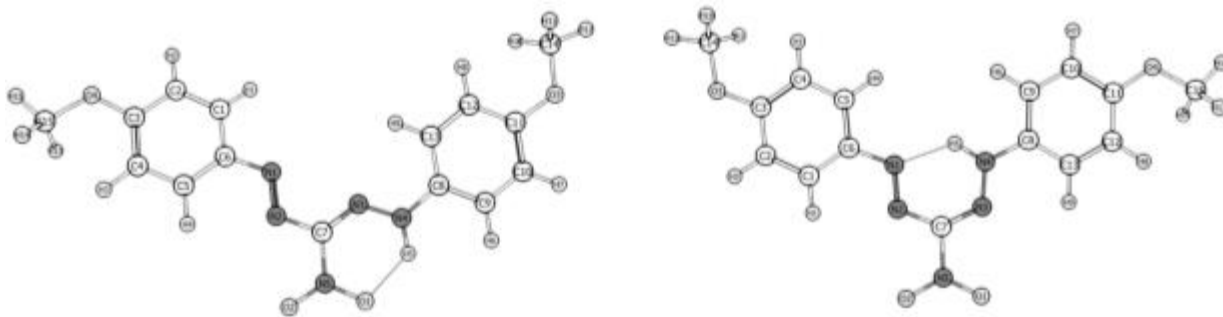


Рисунок 15. Оптимизированные структуры изомеров формазана **12f**: справа – «закрытого» изомера (TSSC транс-цин, *s*-cis) (относительная энергия 0 ккал/моль); слева – «открытого» изомера (TASC транс-анти, *s*-cis) (относительная энергия 2.08 ккал/моль).

Результаты расчетов свободной энергии демонстрируют максимальную стабильность «закрытой» конформации (рисунок 15). Основываясь на расчетах свободной энергии, можно отнести основной изомер формазана **12f** к «закрытой» конформации, минорный – к «открытой». Объясняется это вкладом в стабилизацию структуры водородных связей между sp^2 -гибридизованным атомом азота и водородом у «закрытой» и «открытой» структурах (рисунок 16).

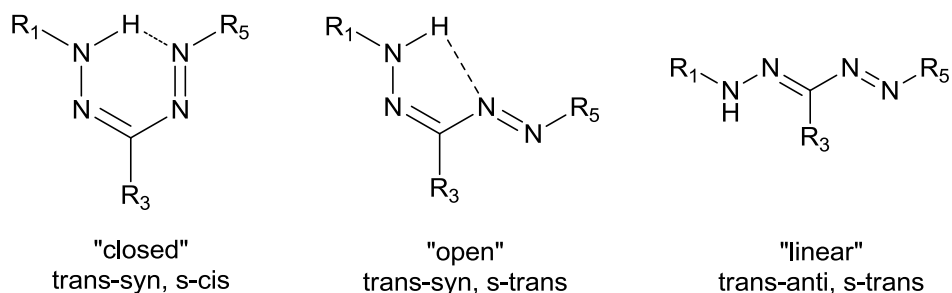


Рисунок 16. Структуры основных типов изомеров формазанов

Следует также отметить, что вычисление свободной энергии в рамках COSMO-модели [247] показывает незначительное влияние на значение энергии (отклонение около 5%), что является дополнительным подтверждением корректности вычислений.

В дополнение к расчетам свободной энергии, нами были выполнены расчеты химических сдвигов протонов с последующей корректировкой относительно теоретического значения хим.сдвига тетраметилсилана (TMS), рассчитанных на том же уровне теории, что и значения энергии. Корреляция между экспериментальными и расчетными значениями приведена на рисунке 17 и в таблице 14.

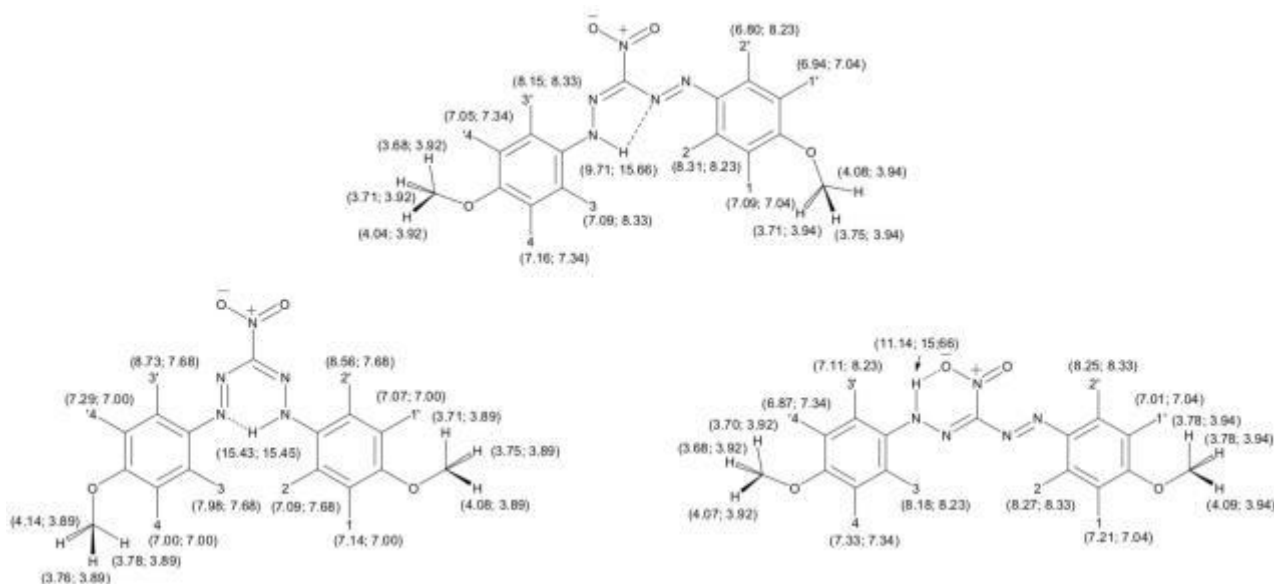


Рисунок 17. Химические сдвиги (расчетные; экспериментальные) «закрытого» (слева), «открытого» (по-центру) «линейного» (справа) изомеров формазана **12f**

Таблица 14. Корреляция экспериментальных и теоретических хим. сдвигов «закрытого» и «линейного» изомеров формазана **12f**

«Открытый» изомер			«Закрытый» изомер		
№ п/п Атом	Хим.сдвиг, ppm		№ п/п Атом	Хим.сдвиг, ppm	
	Расчетное значение	Экспериментальное значение		Расчетное значение	Экспериментальное значение
H1	8.41	8.23	H1	8.88	7.68

H2	7.48	7.34	H2	7.55	7.00
H3	7.16	7.34	H3	7.14	7.00
H4	8.63	8.23	H4	7.93	7.68
H5	13.23	15.66	H5	15.53	15.45
H6	7.40	8.33	H6	7.14	7.68
H7	7.40	7.04	H7	7.39	7.00
H8	7.07	7.04	H8	7.06	7.00
H9	8.41	8.33	H9	8.78	7.68
H10	3.93	3.92	H10	4.39	3.89
H11	3.93	3.92	H11	3.99	3.89
H12	4.40	3.92	H12	3.99	3.89
H13	4.06	3.94	H13	3.99	3.89
H14	4.06	3.94	H14	3.99	3.89
H15	4.40	3.94	H15	4.39	3.89

Из таблицы 14, рисунка 17 видно, что расчетные химические сдвиги для «закрытой» конформации хорошо соотносятся с экспериментальными данными, за исключением протонов 1'-4', для которых характерно некоторое отклонение от экспериментальных данных. Расчетные химические сдвиги для «линейной» конформации проявляют низкую корреляцию с экспериментальными данными, полученным для минорного изомера. Теоретические химические сдвиги протонов «открытой» конформации показывают большую согласованность с экспериментом.

Суммируя результаты квантово-химического расчета изомеров, можно сделать однозначный вывод о том, что наиболее вероятным является существование «закрытой» конформации формаза **12f** как основного изомера и «открытой» – как минорного.

В качестве дополнительного подтверждения корректности проведенных расчетов, а также для оценки применимости TDDFT для предсказания УФ-спектров соединений, нами были проведены расчеты вертикальных полос поглощения и их силы осцилляторов с использованием

TDDFT/B3LYP/def2-TZVP метода (приложение Б). Сопоставление расчетных полос поглощения показывает высокую сходимость для двух изомеров, что соответствует экспериментальным данным. Кроме того, расчетные спектры в достаточной степени точности описывают экспериментальные. Этот факт свидетельствует о возможности применения TDDFT метода для *in-silico* скрининга спектров поглощения.

В заключение данного раздела, стоит еще раз подчеркнуть, что АДТ занимают одну из лидирующих позиций в ряде АСД по своей реакционной способности, в частности, в реакциях, протекающих без выделения азота. Мы связываем данный факт, в первую очередь, с уникальной стабильностью и высокой растворимостью АДТ в различных средах.

Отдельно стоит подчеркнуть, что на сегодняшний день уже имеются работы, в которых АДТ исследовались в реакциях без выделения азота. Так например, М. А. Zarchi [248] показали принципиальную возможность реакции азосочетания между АДТ и АДХ с активированными субстратами в присутствии натриевой соли поли(4-винилпиридина). Другая научная группа проф. Abdol R. Najrouf неоднократно использовала АДТ в реакции образования триазенов [249, 250], ссылаясь на их высокую реакционную способность и удобство при проведении экспериментов. Одновременно с проф. Abdol R. Najrouf другая группа использовала АДТ для получения триазенов сложной структуры [251]. Одна из последних работ, связанная с использованием АДТ, была опубликована в 2015 г. [252]. Авторы исследовали поведение АДТ в реакции образования N-арилгидразинов в присутствии $FeCl_2$ и тем самым демонстрировали высокую реакционную способность АДТ в реакциях, не сопровождающиеся выделением атома азота.

Указанные статьи еще раз подчеркивают синтетическую ценность полученных нами АДТ и перспективу их использования в тонком органическом синтезе.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C записывали на спектрометрах Bruker AC 300 (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). УФ-спектры записывались на Specord 250 Plus. Элементный анализ проводился на приборе Elementar Vario Macro в конфигурации CHNS, метод фиксации – катарометрический (ДТП).

Оптимизация геометрии формазана **12f** была проведена в газовой фазе с использованием density functional theory (DFT) и B3LYP-функционала [244, 253] с базовым набором def2-TZVP [245]. Расчет возбужденных состояний был рассчитан с использованием TDDFT/B3LYP/def2-TZVP уровня теории в газовой фазе и растворе с использованием conductor-like screening model (COSMO) [254]. Диэлектрическая константа принята 4.7113 для CDCl_3 . Все расчеты выполнены в программном пакете TURBOMOLE версия 6.4 [254].

Методом ТСХ вели контроль хода реакции и чистоты полученных продуктов 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, метиловый спирт, пиперидин, диэтиламин, использовали марки «хч», без предварительной очистки. Ароматические амины использовали марки «хч», при

необходимости перекристаллизовывали из подходящего растворителя [182]. Дицикларбодиимид, MeNO₂, p-TsOH·H₂O чистота 98 % «Aldrich», ДБСК марки «techn., mixture of isomers» активность 90 % «Fluka», NaOH, NaOAc, NaNO₂ марки «чда», *трет*-бутилнитрит чистота 96 % «Aldrich», 2-нафтол использовали марки «хч» без предварительной очистки.

Типовая методика азосочетания АДТ (1а, 3а, 12а, 14а-16а, 20а, 32а, 38а, 41а) и АДБС (1b, 12b, 14b, 16b, 32b, 47b) с β-нафтолом. К водному раствору (2 ммоль АДТ или АДБС в 10 мл дистиллированной воды) прибавляли параллельно приготовленный щелочной раствор 2-нафтола (2 ммоль 2-нафтола в 5 мл. 10 % NaOH). Реакция протекала при комнатной температуре. В результате прибавления щелочного раствора 2-нафтола выпадал осадок продукта. После полной конверсии АСД (контроль ТСХ) раствор подкисляли 2Н раствором HCl до pH 4. Образующийся осадок отфильтровывали.

1-((фенил) diaзонил)нафталин-2-ол (1с). Выход 97%. Тпл=132 °С. (Тпл.лит. = 132-133 °С [255]).

1-((4-метилфенил) diaзонил)нафталин-2-ол (3с). Выход 97%. Тпл=133 °С. (Тпл.лит. = 133-134 °С [255]).

1-((4-бутилфенил) diaзонил)нафталин-2-ол (4с). Выход 98%. Тпл=58 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): м.д. 0.87 (т, 3H, CH₃), 1.24 (м, 2H, CH₂), 1.55 (м, 2H, CH₂), 2,79 (т, 2H, CH₂), 5.15 (с, OH), 7.82 (д, 2H, CHAr, J=8.7 Гц), 8.60 (д, 2H, CHAr J=8.7 Гц), 7.44-8.03 (м. 6H); ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃) м.д. 13.58, 20.76, 32.03, 35.42, 117.34, 121.83, 125.58, 126.96, 128.05, 129.31, 129.72, 130.12, 131.19, 132.66, 142.45, 146.45

1-((4-гексилфенил) diaзонил)нафталин-2-ол (5с). Выход 95%. Тпл=86 °С ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): 0.88 (с. 3H), 1.31 – 2.03 (м. 10H), 7.57 (д, 6H, J = 8.4 Гц), 7.44-8.03 (м. 6H), 8.15 (д, 6H, J = 8.4 Гц), 5.15 (с, OH); ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): 13.86, 21.92, 28.09, 29.92, 30.87, 35.76, 117.34, 121.83, 125.58, 126.96, 128.05, 129.31, 129.72, 130.12, 131.19, 132.66, 142.45, 146.45

1-((4-метоксифенил) diaзонил)нафталин-2-ол (12с). Выход 96%. Тпл=140 °С. (Тпл.лит. = 139-140 °С [255]).

1-((2-нитрофенил) diaзонил)нафталин-2-ол (14с). Выход 93 %. Тпл=208-210 °С. (Тпл.лит. = 209-210 °С [21]).

1-((3-нитрофенил) diaзонил)нафталин-2-ол (15с). Выход 87 %. Тпл=193 °С. (Тпл.лит. = 194-195 °С [21]).

1-((4-нитрофенил) diaзонил)нафталин-2-ол (16с). Выход 94%. Тпл=250 °С. (Тпл.лит. = 252-254 °С [256]).

1-(4-карбоксофенил diaзенил)нафталин-2-ол (20с). Выход 89 %. Тпл.= 298-301 °С. ЯМР ¹H (300 МГц, ДМСО-d₆) м.д.: 6.69 (д, ОН, J = 9.3 Гц), 7.39 (м, 1Н), 7.53 (м, 1Н), 7.64 (д, 1Н, J = 7.5 Гц), 7.58 (д, 1Н, J = 8.4 Гц), 7.85 (д, 1Н, J = 9.6 Гц), 7.99 (д, 2Н, J = 8.4 Гц), 8.35 (д, 1Н, J = 8.1 Гц), 11.56 (д, 1СООН, J = 7.5 Гц). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆) м.д.: 117.34, 121.83, 125.58, 126.96, 128.05, 129.31, 129.72, 130.12, 131.19, 132.66, 142.45, 146.45, 166.82, 176.17.

1-((2-метилфенил) diaзонил)нафталин-2-ол (54с). Выход 94%. Тпл=71-72 °С. (Тпл.лит. = 73 °С [255]).

1-((2,4,6-трибромфенил) diaзонил)нафталин-2-ол (32с). Выход 91%. Тпл=197 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃) м.д. 5.15 (с, ОН), 7.44-8.03 (м, 6Н), 8.91 (с, 2Н, СНAr), ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃) м.д. 92, 125.58, 126.96, 128.05, 129.31, 129.72, 130.12, 131.19, 132.66, 142.45, 146.45.

(Z)-1-((2-фенилбензоксазол-6-ил) diaзенил)нафтален-2-ол (38с): Выход 89%. Тпл = 172-174⁰С. ЯМР ¹H, (300 МГц, ДМСО-d₆) δ, м.д.: 7.11 (с. 1Н), 7.23-7.27 (т. 2Н), 7.35-7.39 (т. 1Н), 7.64 (с. 1Н), 10.2 (с. 1Н), 15.29 (д. 4Н, J=2.7 Гц), 15.51 (д. 3Н), 15.95 (д. 1Н, J=15 Гц). ЯМР ¹³C (75 МГц, ДМСО-d₆), δ, м.д.: 110.6, 119.1, 123.9, 126.8, 127.7, 128.0, 130.3, 145.3, 152.7, 162.7.

Типовая методика получения триазенов с пиперидином. 2 ммоль АДТ растворяли в 7 мл метилового спирта. Параллельно растворяли и охлаждали (0-5 °С) 3 мл метанольного раствора пиперидина. Затем метанольный раствор пиперидина прибавляли к раствору АДТ. Реакция протекала при комнатной температуре. Процесс контролировали методом ТСХ и отрицательной пробе на 2-нафтол. После полной конверсии АДТ выпавший в осадок продукта отфильтровывали и промывали холодным метанолом.

1-((4-метоксифенил)дiazен)пиперидин (12b). Выход 93 %.масло. ¹H ЯМР (300 MHz, CDCl₃): δ 7.40 (дд, J=8.8, 2.0 Hz, 2H), 6.88 (д, J= 8.8 Hz, 2H), 3.81 (с, 3H), 3.73-3.71 (м, 4H), 1.74-1.63 (м, 6H); ¹³C ЯМР (75 MHz, CDCl₃): δ 158.0, 144.8, 121.6, 114.2, 55.6, 48.3, 25.4, 24.6.

1-((4-нитрофенил)дiazен)пиперидин (16b). Выход 97 %, T_{пл.}=88-90 °C T_{пл.лит.}= 87-88 °C [20]). ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆):1.69 (м, 3H), 3.85 (м, 2H), 7.48 (д, J=8.7 Гц, 2H), 8.18 (д, J=8.7 Гц, 2H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆): 23.5, 43.7, 53.2, 120.5, 125.2, 144.0, 156.0; MS m/z 234 (M⁺).

Типовая методика синтеза триазенов с диэтиламино. 2 ммоль АДТ (АДБС) растворяли в 7 мл метилового спирта (ацетонитрила). Далее к раствору добавляли по каплям NEt₂ (4 ммоль). Процесс контролировали качественной пробой на 2-нафтол, методом ТСХ. Маслообразные триазены экстрагировались этилацетатом, органический слой сушился над MgSO₄. После 2 часов органический растворитель испарялся на вакуумном испарителе. Твердые триазены отфильтровывали и сушили при нормальных условиях.

(3,3-диэтилтриаз-1-ен-1-ил)бензол (1e). Выход 94 % (Выход 85 %) T_{пл.} = 240 °C. (T_{пл.лит.} = 239-240 °C [20])

4-(3,3-диэтилтриаз-1-ен-1-ил)анизол (12e). Выход 90 % (Выход 89 %). T_{пл.} = 105 °C. (T_{пл.лит.} = 103-104 °C [20])

4-(3,3-диэтилтриаз-1-ен-1-ил)нитробензол (16e). Выход 96 %. (Выход 97 %). T_{пл.} = 44-46 °C. (T_{пл.лит.} = 43 °C [20])

2-(3,3-диэтилтриаз-1-ен-1-ил)бензойная кислота (19e). Выход 93 %. T_{пл.}=78,8. °C. ¹H ЯМР (300МГц, CDCl₃), м.д. 1.248 (т, 3H, CH₃), 1.357 (т, 3H, CH₃), 3.714 (кв, 2H, CH₂, J=7.2 Гц), 3.860 (кв, 2H, CH₂, J=7.2 Гц), 7,200 (т, 1H, CHAr), 7.427 (т, 1H, CHAr), 7.645 (д, 1H, CHAr, J=7.8 Гц), 8.160 (д, 1H, CHAr, J=8.1 Гц). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃) 10.00, 14.07, 43.20, 50.75, 115.51, 121.21, 125.46, 131.99, 133.18, 148.52, 167.63;

Методика получения хиназолин-4(3H)-онов из триазена (19e). К раствору 0,5 ммоль орто-триазенилбензойной кислоты (19e) в 10 мл очищенного

хлороформа добавляли 0,206 г (1 ммоль) DCC при комнатной температуре. Конец реакции определяли методом ТСХ (элюент гексан:этилацетат 9:1). Продукт выделяли колоночной хроматографией (гексан: этилацетат 20:1). Выход 83%. Тпл=121,8 °С (Тпл лит =122 °С [228]) 1H ЯМР (300МГц, CDCl₃), м.д. 1.170 – 2.123 (м, 20H, CH₂), 4.101 (м, 1H, CH), 4.602 (м, 1H, CH), 5.062 (м, 1H, NH), 7.093 (дд, 1H, CHAr), 7.283 (дд, 1H, CHAr), 7.513 (дд, 1H, CHAr), 7.745 (д, 1H, CHAr, J=7.8 Гц). M/z 325.2, 244.1, 186.0, 162.0, 119.0.

Типовая методика синтеза 3-нитроформазанов из АДТ (1a,3a,4a,12a,16a,17a). Раствор 17,68 г (130 ммоль) NaOAc*3H₂O в 35 мл воды и 55 мкл (1 ммоль) MeNO₂ добавляли к раствору АДТ (4 ммоль) в уксусной кислоте при комнатной температуре. Далее нитрометан добавляли по 1 ммоль каждые пять минут до исчезновения исходной соли диазония. После исчезновения соли диазония, получившийся осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Продукт дополнительно очищали переосаждением из 1,4-диоксана водой.

Типовая методика синтеза 3-нитроформазанов (1f,3f,4f,12f,16f,17f,24f,37f,45f,47f-51f) из ароматических аминов. 715 мкл (6 ммоль) t-BuONO и ароматический амин (4 ммоль) был добавлен в раствор 0,95 г (5 ммоль) p-TsOH в 6 мл «ледяной» уксусной кислоты при непрерывном перемешивании. Полученный раствор перемешивали в течение 5-30 минут до исчезновения исходного амина. Исчезновение амина контролировали методом ТСХ (элюент бензол:EtOH = 9:1) и по отсутствию реакции на реактив Эрлиха. Затем раствор 17,68 г (130 ммоль) NaOAc*3H₂O в 35 мл воды и 55 мкл (1 ммоль) MeNO₂ добавляли к полученному раствору АДТ в уксусной кислоте при комнатной температуре. Далее нитрометан добавляли по 1 ммоль каждые пять минут до исчезновения исходной соли диазония. После исчезновения соли диазония, получившийся осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Продукт дополнительно очищали переосаждением из 1,4-диоксана водой.

3-нитро-1,5-дифенил формазан (1f). Оранжево-красный мелкокристаллический осадок, выход: 89%. Тпл= 153 °С; ¹Н ЯМР (CDCl₃, 300 МГц): δ 7.42 (т, 2Н, J=7.2 Гц), 7.54-7.49 (м, 4Н), 7.74 (д, 4Н, J=7.8 Гц), 15.3 (с, 1Н, NH). ¹³С ЯМР (CDCl₃, 75 МГц): δ 120.1, 125.3, 129.9, 132.3, 134.4, 146.3 м.д. ИК (KBr): 3118, 1553, 1355, 1339, 1284, 1074, 862, 755 см⁻¹. УФ (CH₂Cl₂): λ_{max}=450 нм (ε = 46650); 325 нм (ε = 24910); 263 нм (ε = 13720); 266 нм (ε = 16855).

3-нитро-1,5-(4-метилфенил) формазан (3f). Ярко-красный мелкокристаллический осадок, выход: 89%. Тпл= 179 °С; ¹Н ЯМР (CDCl₃, 300 МГц): δ 2.42 (с. 6Н), 7.29 (д, 4Н, J=8.1 Гц), 7.62 (д, 4Н, J=8.4 Гц), 15.41 (с, 1Н, NH). ¹³С ЯМР (CDCl₃, 75 МГц): δ 21.6, 120.0, 130.5, 140.8, 144.2 м.д. ИК (KBr): 3502, 2950, 1628, 1548, 1354, 1283, 1070, 867, 816 см⁻¹. УФ (CH₂Cl₂): λ_{max}=462 нм (ε = 9780); 340 нм (ε = 6180); 272 нм (ε = 7425); 265 нм (ε = 7260).

3-нитро-1,5-(4-бутилфенил) формазан (4f). Темно-красный мелкокристаллический осадок, выход: 81%. Тпл= 116 °С; ¹Н ЯМР (CDCl₃, 300 МГц): δ 0.94 (т, 6Н, J=7.2Hz), 1.40-1.35 (м. 4Н), 1.65-1.61 (м. 4Н), 2.67-2.64 (м. 4Н), 7.28 (д, 4Н, J=7.2 Гц), 7.62 (д, 4Н, J=6.9 Гц), 15.4 (с, 1Н, NH). ¹³С ЯМР (CDCl₃, 100 МГц): δ 14.0, 22.4, 33.5, 35.6, 120.0, 129.9, 144.3, 145.8 м.д. ИК (KBr): 3437, 2956, 2927, 2856, 1549, 1458, 1384, 1286, 1180, 1044, 831, 780, 693, 609, 584, 468 см⁻¹. УФ (CH₂Cl₂): λ_{max}=462 нм (ε = 18150); 339 нм (ε = 11945); 270 нм (ε = 9950); 261 нм (ε = 11295).

3-нитро-1,5-(4-метоксифенил) формазан (12f). Темно-фиолетовый мелкокристаллический осадок для «линейной» конформации; темно-красный мелкокристаллический осадок для «закрытой» конформации, общий выход: 82%. Тпл= 173 °С. ИК (KBr): 3385, 1598, 1546, 1501, 1350, 1282, 1257, 1156, 1032, 826 см⁻¹. Вычислено для C₁₅H₁₅N₅O₄: С, 54.71; Н, 4.59; N, 21.27. Найдено: С, 54.65; Н, 4.55; N, 21.20.

«Закрытый» изомер: ¹Н ЯМР (CDCl₃, 300 МГц): δ 3.89 (с. 6Н), 7.00 (д, 4Н, J=9 Hz), 7.68 (д, 4Н, J=9 Hz), 15.45 (с, 1Н, NH) м.д. УФ (CH₂Cl₂): λ_{max}=509 нм (ε = 36210); 365 нм (ε = 24060); 272 нм (ε = 16930).

«Линейный» изомер: ^1H ЯМР (CDCl_3 , 300 МГц): δ 3.92 (с, 3H), 3.94 (с, 3H), 7.04 (д, 2H, $J=9.3$ Hz), 7.34 (д, 2H, $J=9.6$ Hz), 8.23 (д, 2H, $J=8.7$ Hz), 8.33 (д, 2H, $J=9.3$ Hz), 15.66 (с, 1H, NH) м.д. УФ (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 516$ нм ($\epsilon = 1830$); 382 нм ($\epsilon = 1640$); 256 нм ($\epsilon = 1470$).

3-нитро-1,5-(4-нитрофенил) формазан (16f). Карминно-красный мелкокристаллический осадок, выход: 85%. Тпл= 207 °С; ^1H ЯМР (CDCl_3 , 300 МГц): δ 7.93 (д, 4H, $J=9.0$ Гц), 8.42 (д, 4H, $J=9.0$ Гц), 14.85 (с, 1H, NH) м.д. ИК (KBr): 3116, 1555, 1517, 1341, 1279, 1224, 1111, 864 cm^{-1} . УФ (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = \lambda_{\text{max}} = 458$ нм ($\epsilon = 11130$); 311 нм ($\epsilon = 10085$).

3-нитро-1,5-(4-цианофенил) формазан (17f). Красно-коричневый мелкокристаллический осадок, выход: 87%. Тпл= 205 °С; ^1H ЯМР (CDCl_3 , 300 МГц): δ 7.83 (д, 4H, $J=8.7$ Гц), 7.87 (д, 4H, $J=8.7$ Гц), 14.89 (с, 1H, NH) м.д. ИК (KBr): 3430, 2228, 1550, 1508, 1361, 1336, 1287, 1232, 1005, 847 cm^{-1} . УФ (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 455$ нм ($\epsilon = 18530$); 316 нм ($\epsilon = 12885$); 258 нм ($\epsilon = 14735$); 241 нм ($\epsilon = 14750$). Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{N}_7\text{O}_2$: С, 56.43; Н, 2.84; N, 30.71. Найдено: С, 56.42; Н, 2.85; N, 30.69.

3-нитро-1,5-(4-иодфенил) формазан (24f). Темно-бордовый мелкокристаллический осадок, выход: 91%. Тпл= 190 °С; ^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): δ 7.47 (д, 4H, $J=8.8$ Гц), 7.84 (д, 4H, $J=8.8$ Гц), 15.1 (с, 1H, NH) м.д. ИК (KBr): 3488, 1549, 1402, 1350, 1331, 1287, 1054, 1002, 821, 783 cm^{-1} . УФ (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 470$ нм ($\epsilon = 21820$); 351 нм ($\epsilon = 12220$); 241 нм ($\epsilon = 13135$).

3-нитро-1,5-(4-(фенилдиазенил)фенил) формазан (37f). Полученный осадок очищали с использованием колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – CH_2Cl_2). Элюент концентрировали под вакуумом с получением формазана **1м**. Черный мелкокристаллический осадок, выход: 58%. Тпл= 193 °С;

^1H ЯМР (CDCl_3 , 300 МГц): δ 7.50-7.55 (м, 6H), 7.90-7.98 (м, 8H), 8.08 (д, 4H, $J=8.4$ Hz), 15.4 (с, 1H, NH). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 75 МГц): δ 120.9, 122.8, 123.0, 123.3, 124.2, 124.5, 126.2, 129.3, 131.0, 132.4, 135.1, 152.1, 152.6, 153.8, 170.1 м.д. ИК (KBr): 3401, 2926, 2853, 1549, 1385, 1282, 1230, 848, 769, 687 cm^{-1} .

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} =509 нм (ϵ = 22610); 363 нм (ϵ = 24800); 323 нм (ϵ = 26020). Вычислено для C₂₅H₁₉N₉O₂: C, 62.89; H, 4.01; N, 26.40. Найдено: C, 62.93; H, 4.02; N, 26.32.

3-нитро-1,5-(4-(метоксикарбонил)фенил) формазан (45f). Темно-бордовый мелкокристаллический осадок, выход: 77%. Тпл= 193 °С; ¹Н ЯМР (CDCl₃, 400 МГц): δ 3.96 (с, 6H), 7.80 (д, 4H, J=8.4 Hz), 8.18 (д, 4H, J=8.8 Hz), 15.12 (с, 1H, NH). ¹³С ЯМР (CDCl₃, 100 МГц): δ 52.6, 120.0, 131.5, 149.2, 166.1 м.д. ИК (KBr): 3509, 2925, 2854, 1725, 1557, 1514, 1355, 1286, 1110, 854, 765 см⁻¹. УФ (CH₂Cl₂): λ_{\max} =457 нм (ϵ = 12395); 320 нм (ϵ = 9295); 256 нм (ϵ = 11230). Вычислено для C₁₇H₁₅N₅O₆: C, 52.99; H, 3.92; N, 18.17. Найдено: C, 52.95; H, 3.90; N, 18.19.

3-нитро-1,5-(2-метилфенил) формазан (47f). Темно-бордовый мелкокристаллический осадок, выход: 72%. Тпл= 142 °С; ¹Н ЯМР (CDCl₃, 300 МГц): δ 2.55 (с, 6H), 7.33 (м, 6H), 7.87 (д, 2H, J=6.9 Гц), 14.31 (с, 1H, NH). ¹³С ЯМР (CDCl₃, 75 МГц): δ 18.3, 117.5, 127.6, 129.8, 130.9, 131.3, 145.3, 146.2 м.д. ИК (KBr): 3172, 1550, 1470, 1358, 1338, 1270, 1090, 860, 775, 750, 712 см⁻¹. УФ (CH₂Cl₂): λ_{\max} =451 нм (ϵ = 46950); 332 нм (ϵ = 26050); 249 нм (ϵ = 18580). Вычислено для C₁₅H₁₅N₅O₂: C, 60.60; H, 5.09; N, 23.56; O, 10.76. Найдено: C, 60.50; H, 5.07; N, 23.54.

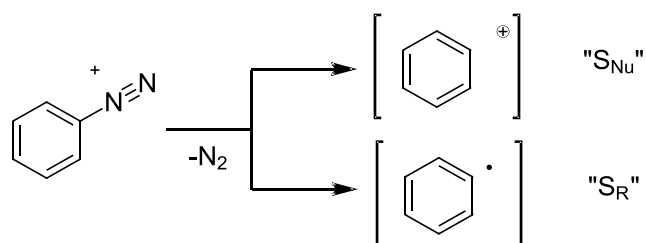
3-нитро-1,5-(4-бромфенил) формазан (48f). Коралловый мелкокристаллический осадок, выход: 80%. Тпл= 194°С; ¹Н ЯМР (CDCl₃, 300 МГц): δ 7.61 (д, 4H, J=9.0 Гц), 7.65 (д, 4H, J=9.0 Гц), 15.13 (с, 1H, NH). ¹³С ЯМР (CDCl₃, 100 МГц): δ 121.0, 124.4, 133.2, 145.2 м.д. ИК (KBr): 3013, 1553, 1351, 1289, 1278, 1070, 1005, 824, 786 см⁻¹. УФ (CH₂Cl₂): λ_{\max} =461 нм (ϵ = 13810); 338 нм (ϵ = 7485); 237 нм (ϵ = 6770).

3-нитро-1,5-((1,1'-бифенил)-4-ил) формазан (49f). Палисандровый мелкокристаллический осадок, выход: 96%. Тпл= 185 °С; ¹Н ЯМР (CDCl₃, 300 МГц): δ 7.4 (т, 2H, J=6.9 Гц), 7.51-7.46 (м, 4H), 7.64 (д, 4H, J=7.5 Гц), 7.73 (д, 4H, J=8.1 Гц), 7.81 (д, 4H, J=7.8 Гц), 15.8 (с, 1H, NH) м.д. ИК (KBr): 3568,

2925, 2854, 1654, 1541, 1457, 1092, 799, 700, 469 cm^{-1} . УФ (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}=485$
нм ($\epsilon = 39110$); 362 нм ($\epsilon = 25195$); 270 нм ($\epsilon = 39085$).

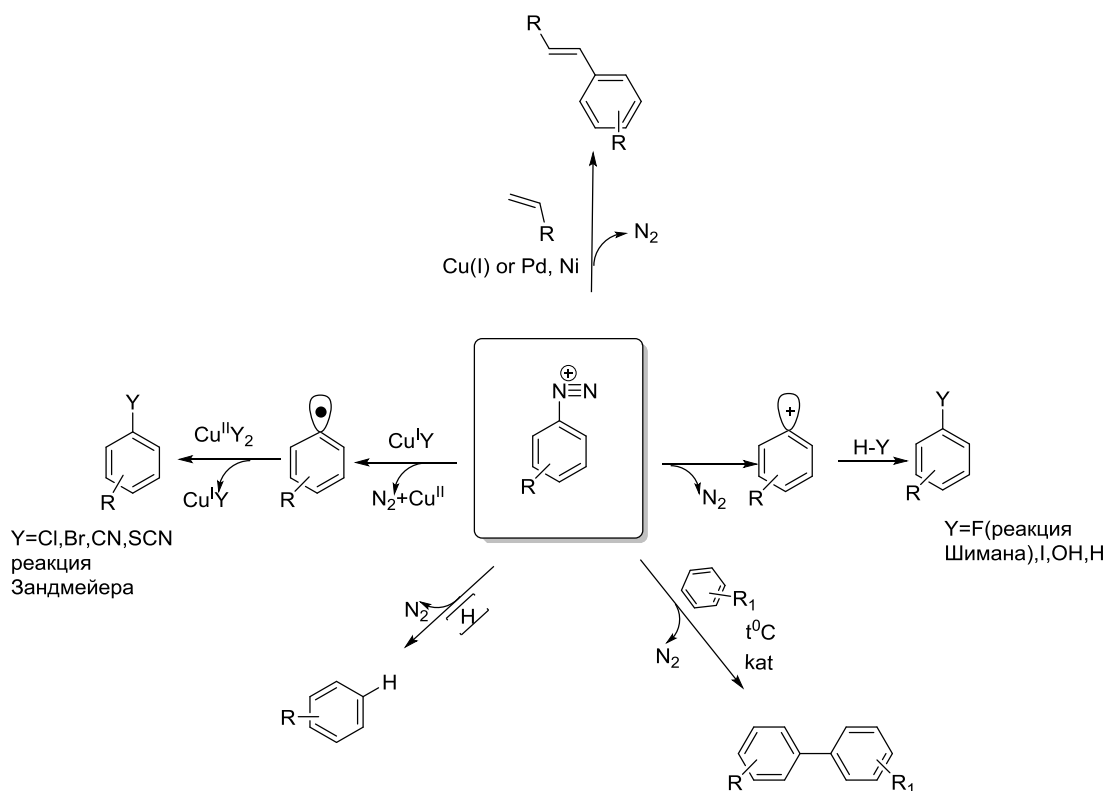
3.2. Аренидиазоний алкилбензолсульфонаты как С-электрофилы в реакциях образования новых связей С-гетероатом и С-С

Основные синтетические методы, определяющие широкое распространение ароматических диазониевых солей в органическом синтезе, связаны с реакциями, сопровождающимися выделением азота и образованием новых функциональных производных аренов. Связь С-N₂ обладает низкой прочностью и может быть легко расщеплена как по гомолитическому, так и по гетеролитическому механизму с образованием реакционноспособных частиц:



О реальных механизмах замещения в диазокатионах до сих пор ведутся активные споры между учеными всего мира [140, 257-263]. В вышеприведенной схеме данные пути лишь для удобства проиллюстрированы обозначениями S_R и S_{Nu}. Несмотря на активные споры о механистических воззрениях на реакционную способность диазониевых солей, синтетические методы, использующие АДС, развиваются крайне активно. Причем общепринятым является тот факт, что все соли диазония являются синтетическими эквивалентами С-электрофилов.

Реакции диазониевых солей, сопровождающиеся выделением азота, приводят к образованию С-О, С-Н, С-Нal, С-S, С_{Ar}-Cspⁿ связей и многих других (глава 1). Лишь малая часть подобных превращений отражена на схеме:



В данном разделе диссертационного исследования описаны наиболее интересные, на наш взгляд, превращения АДТ и АДБС, проходящие с выделением азота. Кроме того, нами будет проведен сравнительный анализ реакционной способности АДТ и АДБС с другими АСД в данных превращениях.

3.2.1. Реакции замещения диазо-группы на галогены

Иодо-дедиазонирование арендиазоний алкилбензолсульфонатов

Одной из ключевых реакций АДС является реакция иодо-дедиазонирования, приводящая к образованию связи $C_{Ar}-I$. Иодарены являются одним из важнейших классов в органическом синтезе и подчас незаменимыми субстратами для целого комплекса синтетических методов [264-271]. Кроме того, сами иодарены зачастую обладают биологической активностью и часто используются как медицинские диагностикумы и радиофармпрепараты [272-275].

Методы прямого иодирования ароматического кольца достаточно хорошо описаны в литературе [276-281]. Существует множество систем для электрофильного или окислительного иодирования [282]. Однако, существует и ряд ограничений для методов прямого иодирования, связанных, в первую очередь, с введением иода в активированные к электрофильным атакам субстраты и региоселективностью электрофильного замещения. Данные затруднения успешно преодолеваются с использованием косвенного метода иодирования через диазотирование ароматических аминов и далее иодо-дедиазонирования АСД [18, 65, 129, 283].

Нами было показано, что АДТ и АДБС проявляют высокую реакционную способность в реакции иодо-дедиазонирования в воде при комнатной температуре в присутствии 2,5-кратного избытка KI (схема 21, таблица 15):

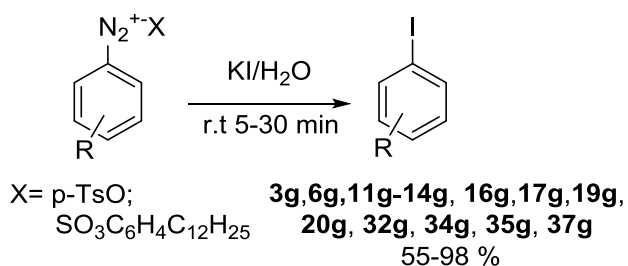
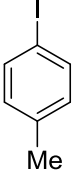
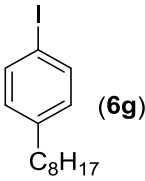
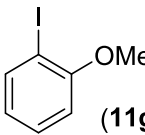
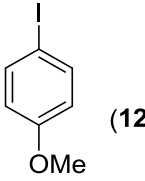
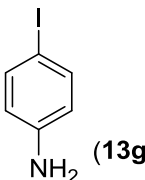
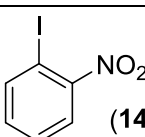
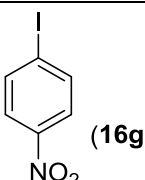
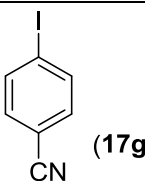
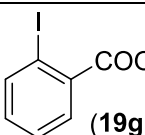
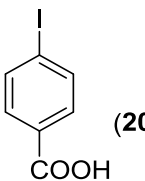
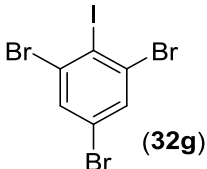
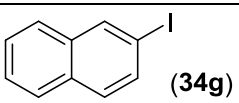
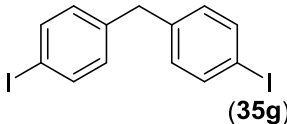
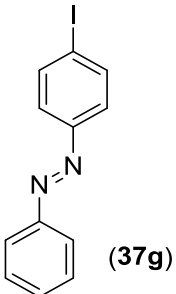


Схема 21. Иодо-дедиазонирование АДТ/АДБС в воде

Таблица 15. Результаты иодирования АДТ и АДБС в водной среде в присутствии KI

Продукт	ArN ₂ ⁺ X			
	OTs	OSO ₂ C ₆ H ₄ C ₁₂ H ₂₅	BF ₄ [284]	OSO ₃ -SiO ₂ [66]
 (3g)	91		94	83

 (6g) C_8H_{17}	96			
 (11g)	94			
 (12g) OMe	91	68	93	82
 (13g) NH_2	98			
 (14g) NO_2	91	74	88	83
 (16g) NO_2	95	71	90	88
 (17g) CN	88			84
 (19g) $COOH$	74			74
 (20g) $COOH$	85	67		80

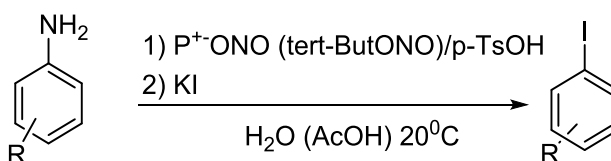
 (32g)	81	58		
 (34g)	84			
 (35g)	80			
 (37g)	55			

Из таблицы 15 видно, что АДТ проявляют высокую реакционную способность в реакции иодирования в воде. Реакция протекает гладко за короткое время с образованием целевых иодидов с выходами от высоких до количественных. Процедура выделения полученных ArI сводилась к обработке реакционной массы Na_2SO_3 с последующей фильтрацией твердых продуктов и экстракции маслообразных. В случае использования АДБС реакция протекала несколько менее активно, полная конверсия АСД достигалась за 20-30 минут. В реакционной массе методами ГХ/МС фиксировались исключительно продукты иодо-дедиазонирования, но процедура выделения целевых иодидов существенно усложнялась образованием сложно фильтруемых суспензий или трудно-разделяемых эмульсий при экстракции. Именно на стадии выделения наблюдались основные потери, чем и объясняются сниженные по сравнению с АДТ выходы целевых арилиодидов. Данные недостатки связаны, в первую очередь, с выделением додецилбензолсульфокислоты, являющейся ПАВ и

способствующей солюбилизации твердых осадков и образованию сложно-разделимых эмульсий в процессе экстракции.

При сравнении выходов образующихся иодпродуктов из АДФБ и арендиазоний силикасульфатов (таблица 15) можно сделать вывод о сравнимой реакционной способности АДТ и АДБС с указанными АСД. Однако стоит отметить, что реакцию иодирования АДФБ проводят в растворе ДМСО в присутствии металлического I_2 , что противоречит современным тенденциям «Зеленой химии». Проблемы иодирования арендиазоний силикасульфатов связаны с образующейся в ходе реакции твердой фазы SiO_2 , необходимостью предварительной ее фильтрации, и уже потом выделения целевых продуктов.

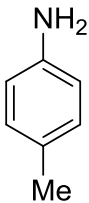
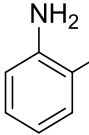
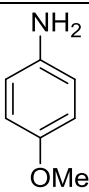
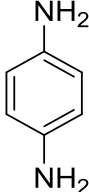
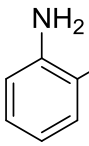
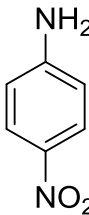
Нами было показано, что иодарены можно получить из ароматических аминов через реакции *in situ* диазотирования-иодирования, как в растворе уксусной кислоты, так и в водной среде:

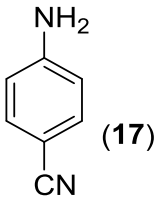
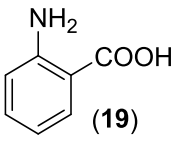
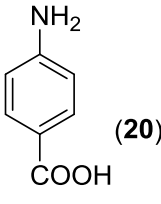
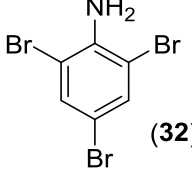
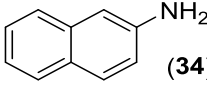
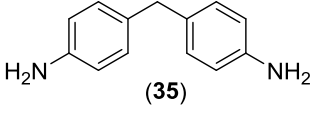
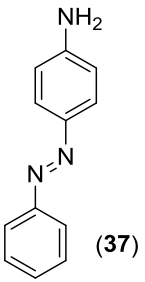


Так, метод диазотирования-иодирования ароматических аминов заключался в следующем: к водному или уксусному раствору соответствующего ароматического амина добавлялась *p*-TsOH, далее диазотирующий агент. При использовании воды в качестве растворителя, наиболее удобным оказался полимерный диазотирующий агент P^+NO_2^- , который хорошо себя зарекомендовал при синтезе АДТ. Реакционная масса выдерживалась при постоянном перемешивании до полного исчезновения субстрата и далее к ней добавлялся 2,5 кратный избыток KI. При добавлении иодирующего реагента происходило бурное выделение азота, свидетельствующее о протекании реакции иодо-дедиазонирования. Общее время реакции составило 60-300 минут (таблица 16). В случае использования P^+NO_2^- необходимо перед добавлением KI отфильтровать реакционную массу

от отработанного полимерного диазотирующего агента и к полученному раствору добавить KI.

Таблица 16. Результаты диазотирования-иодирования ароматических аминов $RC_6H_4NH_2$

Ароматический амин	Иодпродукт	Время реакции, мин	Выход иодпродукта, %	
			В растворе AcOH	В водном растворе
 <p>(3)</p>	3g	75	90	91
 <p>(11)</p>	11g	75	95	94
 <p>(12)</p>	12g	70	93	91
 <p>(13)</p>	13g	90	91	98
 <p>(14)</p>	14g	90	93	95
 <p>(16)</p>	16g	90	96	95

 (17)	17g	90	90	88
 (19)	19g	300	69	74
 (20)	20g	270	80	85
 (32)	32g	120	-	81
 (34)	34g	90	-	84
 (35)	35g	120	-	80
 (37)	37g	60	-	55

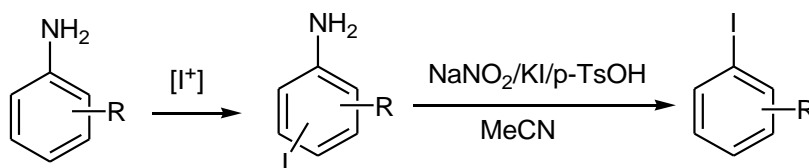
Из таблицы 16 видно, что диазотирование-иодирование ароматических аминов и в водной среде, и в растворе уксусной кислоты протекает гладко с образованием соответствующих иодаренов с высокими выходами.

Таким образом, нами разработаны три метода синтеза широкого ряда иодаренов с использованием АДТ и АДБС. Кроме того, стоит отметить, что при сравнении реакционной способности в реакции иодирования с АДФБ и

арендиазоний силикасульфатами АДТ и АДБС проявляют в некоторых случаях соизмеримую активность, но во многих превышают ее. Стоит отметить, что опубликованная нами статья в журнале Synthesis с описанием одностадийного метода диазотирования-иодирования ароматических аминов вызвала определенный интерес у научного сообщества и была процитирована более 10 раз.

Практическая значимость полииодсодержащих ароматических соединений очень велика, так как они являются предшественниками медицинских диагностикумов [285]. Полиодарены обладают высокой реакционной способностью и тем самым, они способны вступать в широкий спектр функционализаций [286]. Однако возможные методы их получения весьма скудны. Известны методы прямого введения иода в ароматическое кольцо с использованием различных систем окислительного иодирования [287-289] (но этот метод пригоден только для активированных аренов), либо проводят иодирование через предварительное таллирование [290] или меркурирование [291], что не отвечает современным требованиям экологической безопасности и концепциям «зеленой химии». В некоторых случаях используют комбинацию методов из последовательного электрофильного иодирования гетерозамещенных арена и далее ипсо-замещение гетерозаместителя на иод. Однако это отдельные исключительные примеры, общих же методов получения широкого ряда полииодаренов нам не известны.

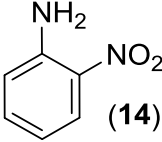
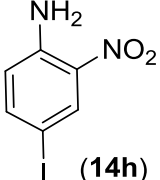
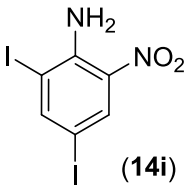
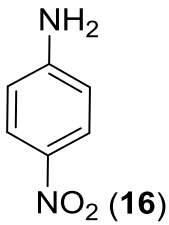
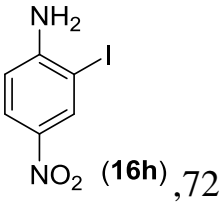
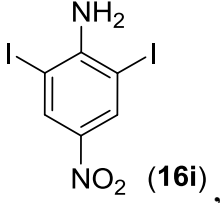
Нами предложен общий метод получения широкого ряда ди-, три- и тетраиодсодержащих аренов: последовательное электрофильное иодирование ароматических аминов и далее замена амино-группы через диазотирование на иод:

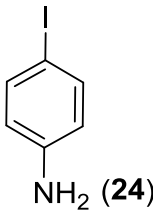
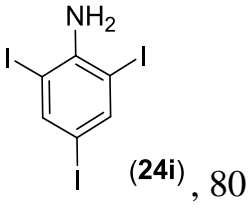
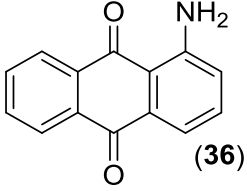
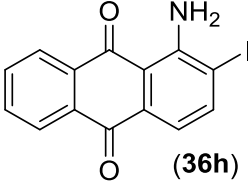
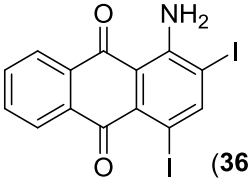
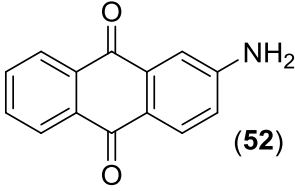
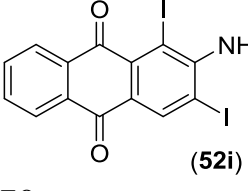
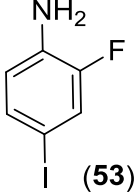
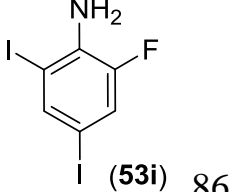
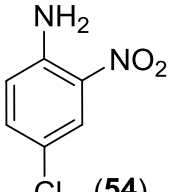
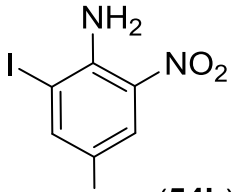
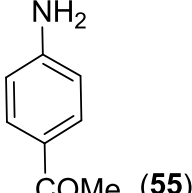
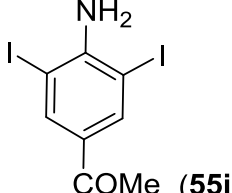


Для реализации первой стадии, мы использовали хорошо зарекомендовавшие себя системы окислительного иодирования [292-295] (Таблица 17), с дополнительной оптимизацией условия. В результате нами получены как иодароматические аминов 14, 16, 24, 36, 52-55 (таблица 17).

Таблица 17. Электрофильное иодирование анилинов **14, 16, 24, 36, 52-**

55

Анилины	Реагент (P)/Растворитель (соотношение S:R)	Температура реакции, °C	Время реакции, ч	Продукт, %
 (14)	ICl/AcONa/AcOH [294] (1:1)	90	1,5	 (14h), 86
	NIS/EtOH (1:2.1) [296]	20	1	 (14i), 90
 (16)	Me ₄ NICl ₂ /AcOH (1:1)	20	1	 (16h), 72
	NIS/EtOH [296] (1:2.1)	20	1	 (16i), 95

 <p>NH₂ (24)</p>	ICl/HCl _{aq} [292]	20	3	 <p>(24i), 80</p>
 <p>(36)</p>	I ₂ /HIO ₃ /H ₂ SO ₄ (1:1) [295]	80	2,5	 <p>(36h) , 80</p>
	I ₂ /HIO ₃ /H ₂ SO ₄ (1:2) [295]	80	2,5	 <p>(36i) 80</p>
 <p>(52)</p>	I ₂ /HIO ₃ /H ₂ SO ₄ (1:2) [295]	80	2,5	 <p>(52i) 70</p>
 <p>(53)</p>	NIS/H ₂ SO ₄ /EtOH (1:1) [296]	20	0,6	 <p>(53i), 86</p>
 <p>(54)</p>	NIS/H ₂ SO ₄ /EtOH (1:2) [296]	20	1	 <p>(54h) ,94</p>
 <p>(55)</p>	NIS/H ₂ SO ₄ /EtOH (1:2.1) [296]	20	0,6	 <p>(55i) ,80</p>

Для второй стадии мы использовали одностадийный метод диазотирования-иодирования в ацетонитриле системой $\text{NaNO}_2/\text{KI}/p\text{-TsOH}$ через промежуточное образование АДТ [297].

В ходе данных исследований мы показали, что орто-заместители, оказывают сильное влияние на ход процесса, при этом обнаруживаются как стерический, так и электронный эффекты заместителей.

Так, например, 2,4,6-трииоданилин **24i** под действием системы $\text{KI}/\text{NaNO}_2/p\text{-TsOH}$ превращается в соответствующий тетраиодбензол (**24j**) в течение 2 ч с выходом 50 %, в то время как полная конверсия о-иоданилина (**56**) завершается за 1 ч с выходом 1,2-дииодбензола (**56j**) 78 %. С таким же выходом, но в течение 30 мин образуется 1,4-дииодбензол (**24j**) из п-иоданилина (**24**) (схема 22).

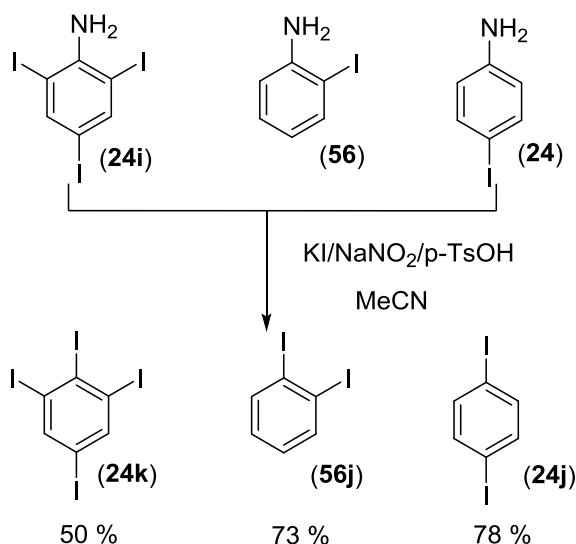


Схема 22. Иодо – дediaзонирование иодпроизводных анилина

При этом, по-видимому, стерические факторы имеют все-таки решающее значение: иодо-дедиазонирование 2,6-дииод-4-нитроанилина (**16i**) протекало с образованием соответствующего трииоднитробензола (**16j**) с выходом 70 %, в то время как менее стерически затрудненный 4-иод-2-нитроанилин (**14h**) превращался практически количественно, несмотря на значительную разность электронного влияния иода и нитрогруппы на ароматическое кольцо (схема 23, таблица 18). Тем не менее, во всех случаях

диазотирование-иодирование протекает за короткое время, с высоким выходом продуктов замещения и в слабокислотной среде (ацетонитрил, стехиометрические количества p-TsOH), что является редким случаем для диазотирования малоосновных аминов.

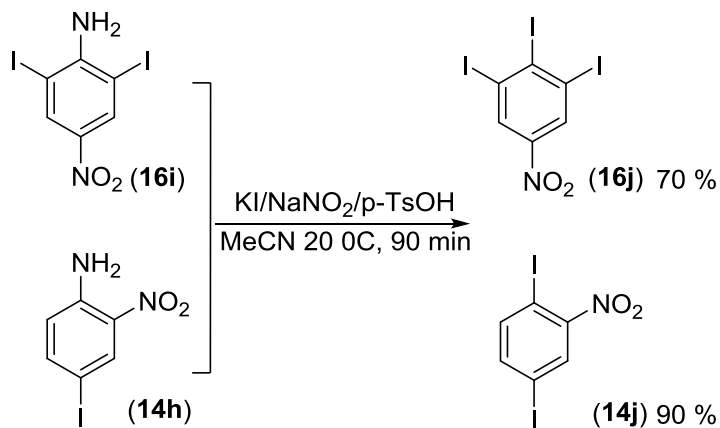
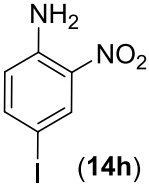
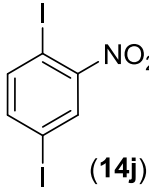
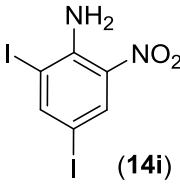
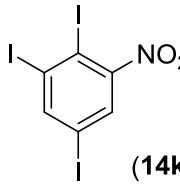
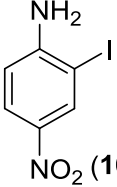
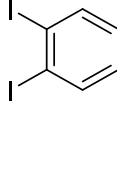
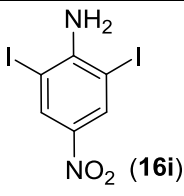
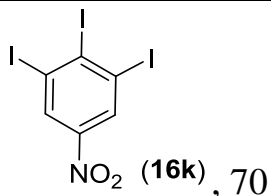
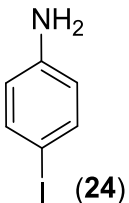
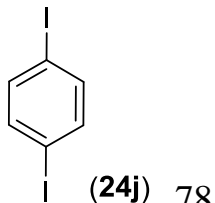
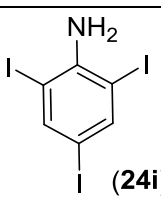
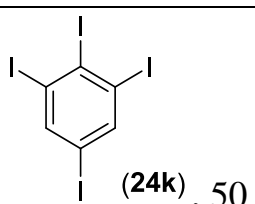
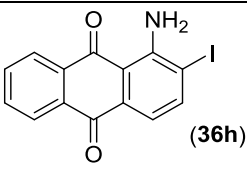
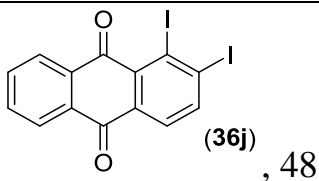
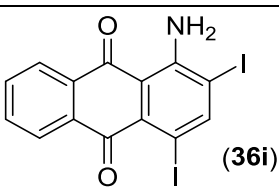
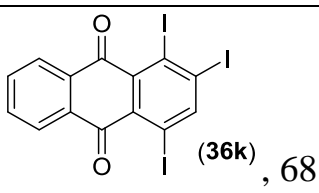
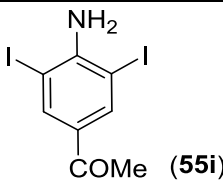
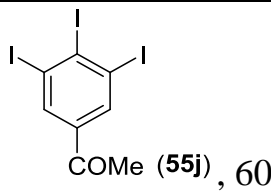
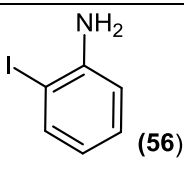
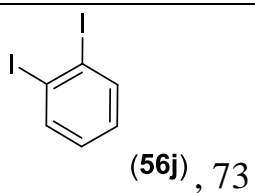


Схема 23. Влияние стерических эффектов

Таблица 18. Иодо-дедиазонирование ароматических аминов **14h,i**; **16h,i**; **24,i**; **36h,i**; **53i**; **55i**; **56** под действием системы NaNO₂/KI/p-TsOH в MeCN (20 °C, соотношение субстрат:NaNO₂:KI:p-TsOH 1:2:2.5:3)

Субстрат	Время реакции, мин	Продукт, %
 (14h)	90	 (14j), 90
 (14i)	90	 (14k), 60
 (16h)	60	 (16j), 73

 <p>(16i)</p>	60	 <p>(16k), 70</p>
 <p>(24)</p>	30	 <p>(24j), 78</p>
 <p>(24i)</p>	120	 <p>(24k), 50</p>
 <p>(36h)</p>	60	 <p>(36j), 48</p>
 <p>(36i)</p>	120	 <p>(36k), 68</p>
 <p>(55i)</p>	120	 <p>(55j), 60</p>
 <p>(56)</p>	60	 <p>(56j), 73</p>

Подводя итог, можно констатировать, что в результате впервые предложенного последовательного электрофильного иодирования и диазотирования-иодирования был получен широкий ряд полииодаренов

преимущественно с акцепторными заместителями в кольце. Данные соединения являются потенциальными медицинскими диагностикумами и представляют значительный интерес для препаративного органического синтеза в качестве высоко реакционноспособных строительных блоков.

Впервые были получены полииодарены (14i; 55i,j) и их строение однозначно доказано методом ЯМР-спектроскопии.

Бromo- и хлоро-дедиазонирование арендиазоний алкилбензолсульфонатов

Одним из перспективнейших направлений химии АСД является получение галоидаренов. В литературном обзоре (глава 1, раздел 1.3) и выше показано, что иод легко замещает диазо-группу действием KI с образованием иодаренов с выходами, близкими к количественным, в то время как замена диазониевой группы на хлор или бром требует более жестких условий. АСД реагируют в кислых средах с KCl и KBr, однако выходы соответствующих арилгалогенидов не превышают 15 % [2].

Один из наиболее широко используемых методов синтеза хлораренов основан на реакции АСД с HCl (HBr) или иными источниками хлорид (бромид)-иона в присутствии солей меди (реакция Зандмейера) [2]. Основным недостатком для данного типа превращений является использование катализаторов на основе солей одновалентной меди, создающих определенные трудности при выделении целевых продуктов. Известно лишь ограниченное число примеров препаративного диазотирования-хлорирования (бромирования) анилинов в отсутствие меди. К ним относятся диазотирование-хлорирование под действием KNO_2 в HCl и ДМСО [298], а также реакции некоторых АДФБ с хлороформом в присутствии комплексообразующих добавок краун-эфиров или полиэтиленгликоля с умеренными выходами хлораренов [195, 299].

Нами показано, что п-толуолсульфокислота в качестве кислотной компоненты обеспечивает мягкие условия реакции диазотирования ароматических аминов с образованием стабильных АДТ. Высокая

стабильность и реакционная способность АДТ позволила нам, впервые провести диазотирование-бромирование(хлорирование) ароматических аминов в отсутствии растворителей (solvent free) под действием солей Cu (Схема 24).

Источником галогенида в случае диазотирования-хлорирования выступал бензилтриэтиламмоний хлорид, а при диазотировании-бромировании - NaBr, тетрабутиламмоний бромид:

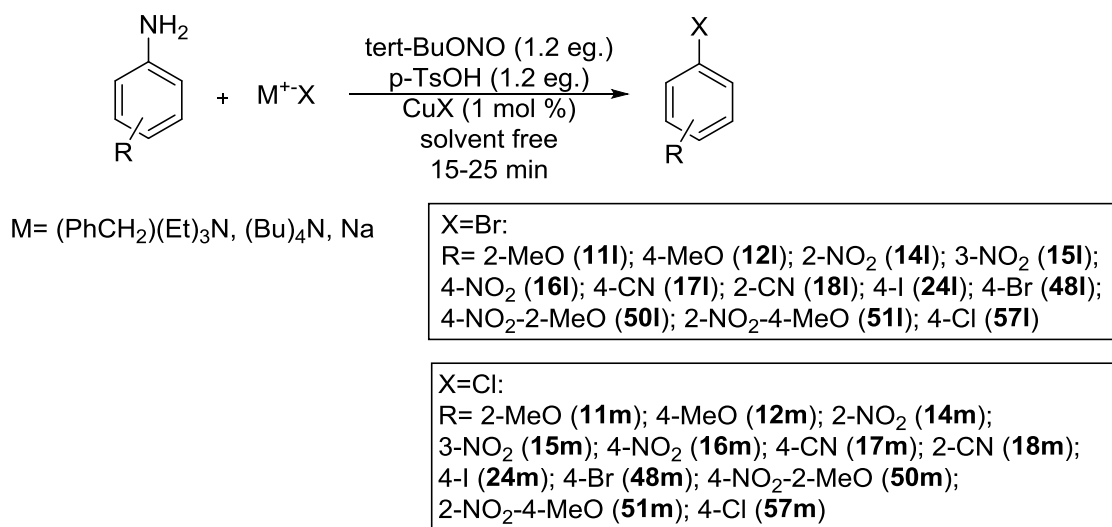


Схема 24. Диазотирование-галогенирование ароматических аминов в условиях механохимической активации

Основным достоинством разработанных методов синтеза бром- и хлораренов через образования АДТ, является отсутствие растворителя и использование каталитических количеств меди. Разработанный метод принципиально отличается от ранее известных методов галоген-дediaзонирования своей экологичностью и экономичностью, что имеет огромное значение в современной органической химии.

Изначально мы исследовали реакцию диазотирования-бромирования ароматических аминов в присутствии tert-BuONO, p-TsOH, каталитических количеств CuBr (II) и NaBr под действием механохимической активации в агатовой ступке. Однако, нами было обнаружено, что для активации данного процесса необходимо использование нескольких капель воды для

образования пастообразного состояния реакционной массы, что хорошо согласуется с данными, полученными ранее [65]. В указанных условиях нам удалось выделить ряд бромаренов с высокими и умеренными выходами (таблица 19). Стоит отметить, что в указанных условиях нам не удалось получить соответствующие бромарены из ароматических аминов с электронодонорными группами (**11,12**).

При дальнейшем изучении данного превращения, мы обнаружили, что более нуклеофильный источник бромид-иона, такой как третбутиламмоний бромид, позволяет проводить одностадийное диазотирование-бромирование широкого ряда ароматических аминов, как с электроноакцепторными, так и с электронодонорными заместителями. В присутствии третбутиламмоний бромида и каталитических количеств CuBr (II) образуются бромарены (**11, 12, 14I-18I, 24I, 48I, 50I, 51I, 57I**) за 15-25 минут с высокими выходами (Таблица 19).

Таблица 19. Результаты диазотирования-бромирования ароматических аминов $RC_6H_4NH_2$ (**11, 12, 14-18, 24, 48, 50,51,57**) системой *tert*-BuONO, *p*-TsOH, третбутиламмоний бромида (и NaBr), CuBr (II) в условиях механохимической активации

R	Выход, %	
	Метод 1	Метод 2
2-MeO (11)	0	44
4-MeO (12)	0	45
2-NO ₂ (14)	55	71
3-NO ₂ (15)	58	77
4-NO ₂ (16)	65	87
4-CN (17)	54	82
2-CN (18)	42	68
4-I (24)	30	64

4-Br (48)	16	60
2-NO ₂ -4-MeO (50)	25	78
4-NO ₂ -2-MeO (51)	24	80
4-Cl (57)	10	46

Метод 1 - *tert*-BuONO, *p*-TsOH, NaBr, CuBr (II), несколько капель воды

Метод 2 - *tert*-BuONO, *p*-TsOH, третбутиламмоний бромида, CuBr (II)

Согласно схеме 24 мы впервые провели реакцию диазотирования-хлорирования ароматических аминов (**12**, **14-18**, **50**, **51**) в условиях механохимической активации в присутствии бензилтриэтиламмоний хлорида. Подобно синтезу бромаренов, диазотирование-хлорирование протекало за 20 минут с образованием соответствующих хлораренов (**12m**, **14m-18m**, **50m**, **51m**) с выходами от умеренных до высоких (Таблица 20).

Таблица 20. Результаты диазотирования-хлорирования ароматических аминов RC₆H₄NH₂ (**12**, **14-18**, **50**, **51**) системой *tert*-BuONO, *p*-TsOH, бензилтриэтиламмоний хлорид, CuCl (II) в условиях механохимической активации

R	Выход, %
4-MeO (12)	54
2-NO ₂ (14)	53
3-NO ₂ (15)	65
4-NO ₂ (16)	70
4-CN (17)	54
2-CN (18)	33
2-NO ₂ -4-MeO (50)	69
4-NO ₂ -2-MeO (51)	65

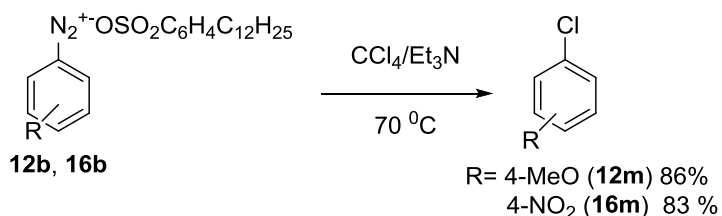
Таким образом, мы разработали простую, экологически безопасную, экономически эффективную синтетическую процедуру получения хлор- и бромаренов, заключающуюся в диазотировании-галогенировании

ароматических аминов в отсутствие органических растворителей. Разработанный метод показал себя эффективной альтернативой существующим методам синтеза галогенаренов.

Впервые синтезированные нами липофильные соли диазония – АДБС, проявили меньшую синтетическую ценность в типичных «диазониевых» реакциях с KI и 2-нафтолом. Однако, их уникальная растворимость в неполярных средах позволила нам, не добавляя каких-либо катализаторов межфазного переноса, исследовать их химическое поведение в средах алкилгалогенидов с целью разработки эффективного и экономичного метода синтеза галоидаренов.

При получении арилхлоридов в качестве источника хлора нами использовался тетрахлорметан, в котором АДБС растворимы.

Нами было показано, что длительное кипячение АДБС в CCl₄ (6 часов) не приводило к образованию продукта хлоро-дедиазонирования. Однако, прибавление к реакционной массе 2 ммоль Et₃N вызывало бурное разложение субстратов, и приводило к образованию соответствующих хлораренов:



Время реакции во всех случаях не превышало 15 мин с препаративными выходами 4-хлорнитробензола (**16m**) 83 %, 4-хлоранизола (**12m**) 86 %.

Давно известно, что реакция галогенирования с участием АДС протекают по механизмам одноэлектронного переноса (SET) сопровождающемуся генерацией радикалов [2, 300-304]. Однако, все эти данные связаны с галоген-дедиазонированием в полярных средах в присутствии Cu-катализаторов.

Нами впервые проведена реакция хлоро-дедиазонирования в неполярной среде. Неполярные среды, в свою очередь, способствует стабилизации образующихся в ходе механизма радикалов. С другой стороны, нами показано, что в отсутствие мягкого органического основания Et_3N хлорарен не образуется. Таким образом, можно сделать предварительный вывод, что именно Et_3N способствует протеканию хлоро-дедиазонирования АДБС по механизму SET в среде тетрахлорметана. В ходе протекания реакции в реакционной массе по данным ГХ/МС мы фиксируем образование триазена и гексахлорэтана (схема 25):

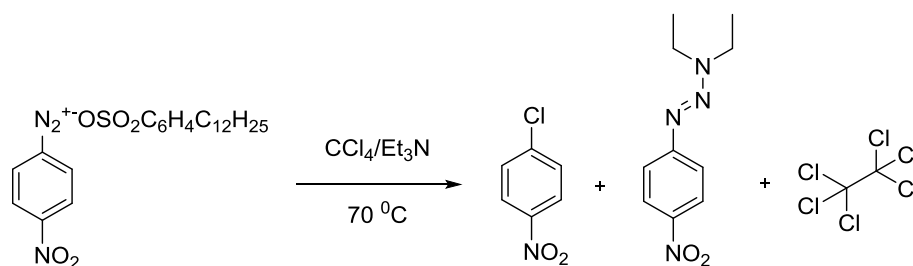


Схема 25. Смесь продуктов хлоро-дедиазонирования АДБС **16b** по данным ГХ/МС

Нами был предположен путь протекания хлоро-дедиазонирования АДБС под действием Et_3N (схема 25). На первой стадии SET проходит атака диазо-катиона **I** (схема 25) на молекулу триэтиламина с образованием триазеновой структуры **II** (при сочетании АДБС с Et_3N), которая далее претерпевает распад с образованием диазенильного радикала **III**. В дальнейшем диазенильный радикал распадается уже по известному механизму с образованием высокоактивного фенильного радикала **IV**, вступающего во взаимодействие с молекулой тетрахлорметана. Предположение было основано на том, что в реакционной массе, по данным ГХ/МС (рисунок 18), мы фиксировали соответствующий триазен (схема 26, рисунок 18). Кроме того, предположение о реализации механизма с переносом заряда говорит и наличие в реакционной массе гексахлорэтана.

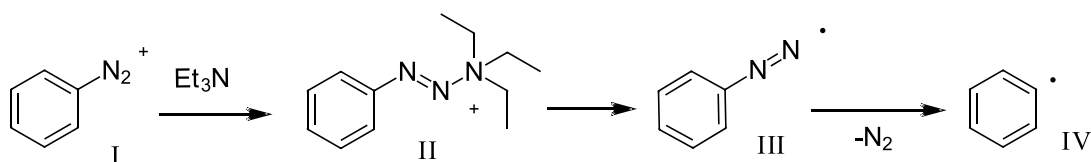


Схема 26. Предполагаемый путь протекания хлоро-дедиазонирования АДБС под действием Et_3N

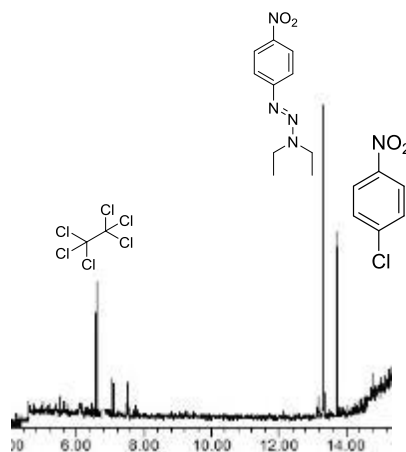
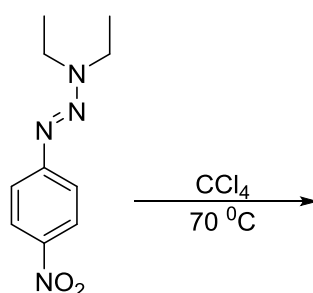


Рисунок 18. Хроматограмма ГХ/МС реакционной массы после 10 минут реакции хлорирования АДБС (**16b**) в системе $\text{CCl}_4 / \text{Et}_3\text{N}$

В подтверждение данной гипотезы мы провели хлоро-дедиазонирование с заранее полученным триазеном:

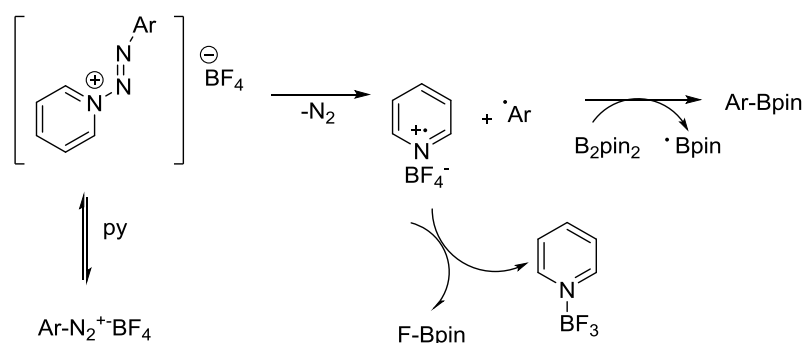


Оказалось, что в среде CCl_4 даже при нагревании исходный триазен остается в неизменном состоянии (данные ГХ/МС) и только через 5 часов происходит образование следовых количеств нитробензола.

Таким образом, получается, что в ходе реакции хлоро-дедиазонирования образуется не нейтральная молекула триазена (схема 25), а

на масс-спектре и соответственно на хроматограмме ГХ/МС мы наблюдаем лишь фрагмент молекулы.

Образование заряженных триазенов в ходе реализации механизма SET известно. Так, G. Jakobson и др. [158] предположили, что при арилировании аренборпинаколата в присутствии пиридина на первой стадии происходит образование заряженного комплекса триазеновой структуры:



Мы предположили схему механизма хлоро-дедиазонирования в присутствии Et_3N , через образование заряженной триазеновой структуры (схема 27), которая собственно далее (в связи с низкой стабильностью, нам не удалось выделить ее в индивидуальном виде) гомолитически распадается с образованием нестабильного арил-радикала. На последней стадии арил-радикал отрывает хлор-радикал у CCl_4 , в результате образуется продукт и относительно стабильный трихлорметильный радикал $\text{CCl}_3\cdot$, который в свою очередь подвергается гомо-сочетанию, и мы на хроматограмме наблюдаем присутствие гексахлорэтана.

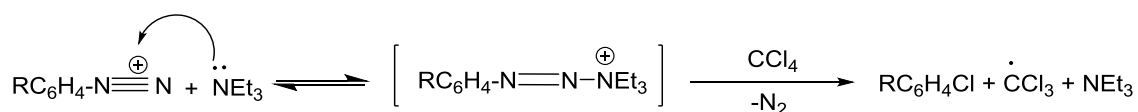
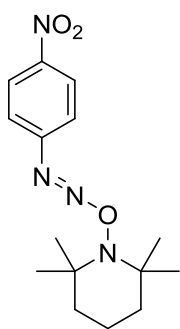


Схема 27. Механизм SET хлоро-дедиазонирования в присутствии Et_3N , через образование заряженной триазеновой структуры



Для доказательства протекания радикального процесса, мы провели процесс в присутствии 1,5 кратного избытка ТЕМРО (тетраметилпиперидин-1-ил)оксил) как типичной ловушки свободных радикалов. Реакционная масса нагревалась при 70 °С в течение 10 минут. Время реакции во всех случаях не превышало 15 мин с препаративными выходами 4-хлорнитробензола (**16m**) 83 %, 4-хлоранизола (**12m**) 86 %.

На хроматограмме ГХ/МС не был зафиксирован аддукт взаимодействия АДБС с ТЕМРО. Данное соединение оказалось не устойчивым к высоким температурам, в связи с этим на хроматограмме мы фиксировали осколки (рисунок 19).

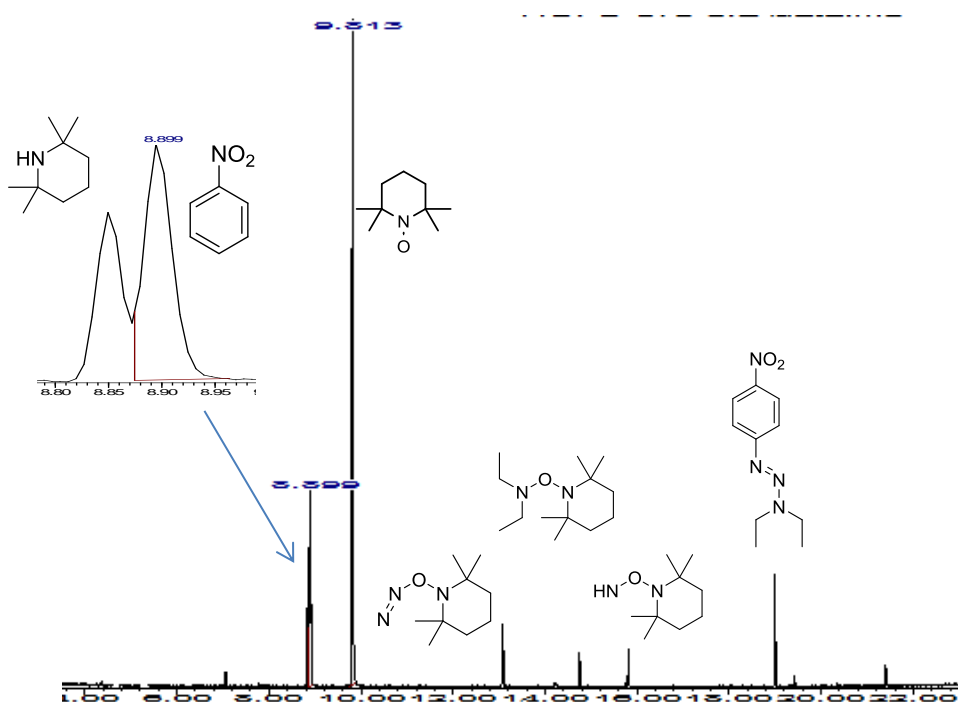


Рисунок 19. Хроматограмма ГХ/МС реакционной массы реакции хлоро-дедиазонирования **16b** в присутствии ТЕМРО

В результате нами сделан следующий вывод по протеканию процесса в присутствии ТЕМРО (схема 28). Как мы и предполагали, на первой стадии происходит образование триазеновой структуры (**I**). Далее происходит гомолитический разрыв связи N-N с образованием двух аддуктов с ТЕМРО

(II и III), которые фиксировались в виде осколков II-1, II-2, II-3, II-4 на хроматограмме (рисунок 19).

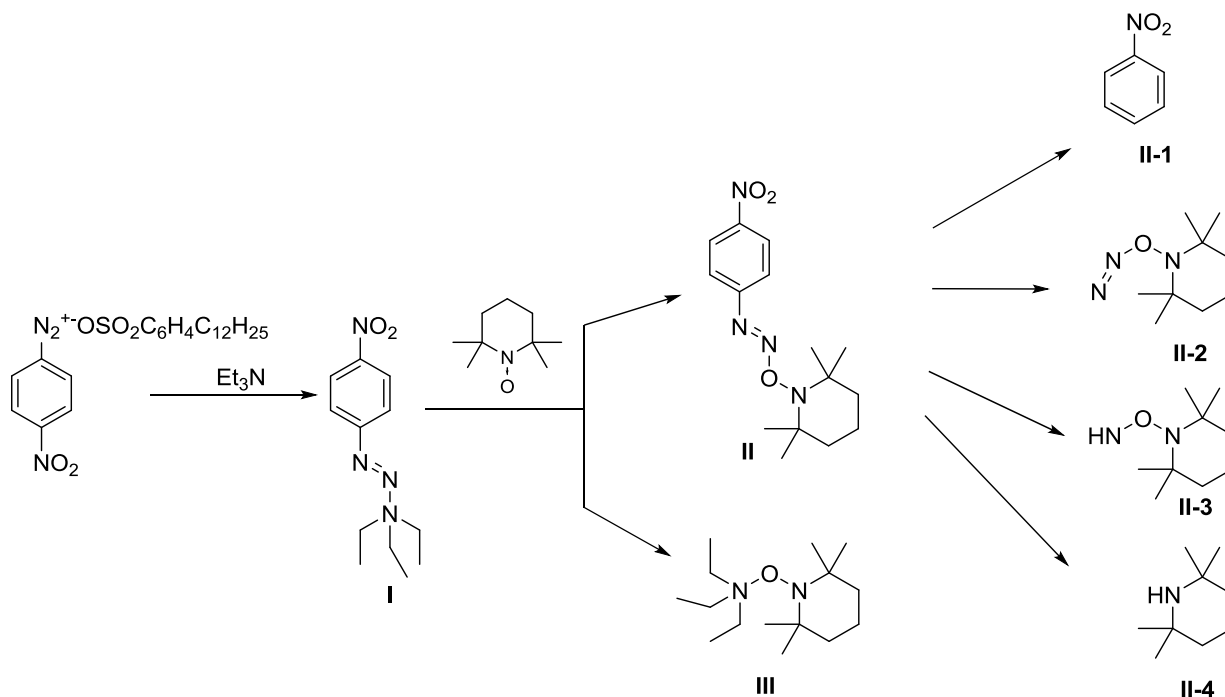


Схема 28. Путь развала аддукта триазена I с TEMPO

В пользу протекания хлоро-дедиазонирования по механизму SET свидетельствует и тот факт, что при добавление в систему TEMPO на ГХ/МС мы не обнаружили даже следовых количеств гексахлорэтана, который присутствует на рисунке 18. Кроме того, инициатором процесса хлорирования является Et_3N , так как в его отсутствии, но с добавками TEMPO, мы не обнаружили ни продукта (п-хлорбензола **16m**), ни гексахлорэтана (рисунок 20). Присутствие нитробензола на хроматограмме объяснимо простым термическим разложением АДБС при $70\text{ }^\circ\text{C}$ в течение длительного времени.

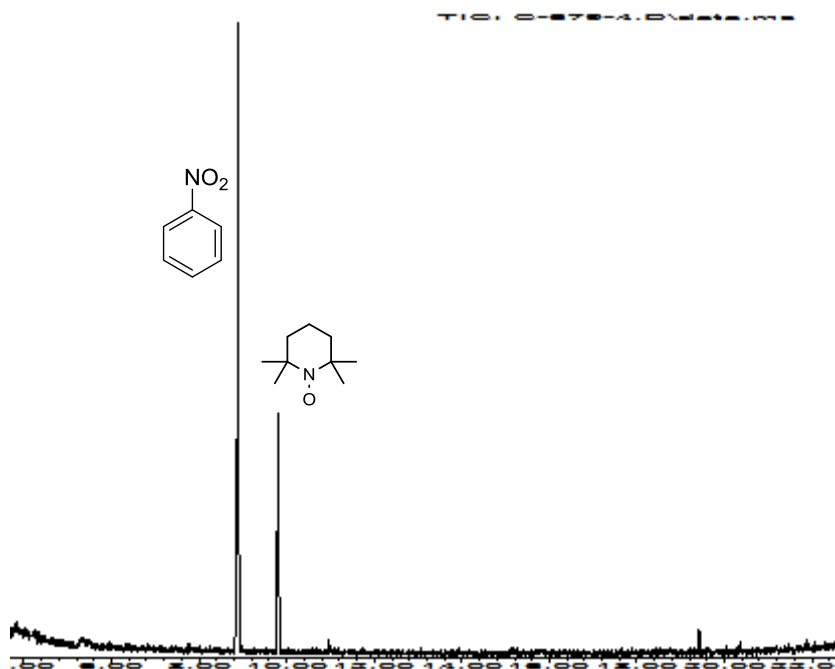


Рисунок 20. Хроматограмма ГХ/МС реакции хлоро-дедиазонирования 16b в CCl₄ в присутствии TEMPO без добавок Et₃N

Кроме того, в подтверждение теории о протекании хлоро-дедиазонирования АДБС по механизму SET говорит и спектр ЭПР, на котором мы зафиксировали аддукты ДМПО (5,5-диметил-1-пирролин-N-оксид) (рисунок 21).

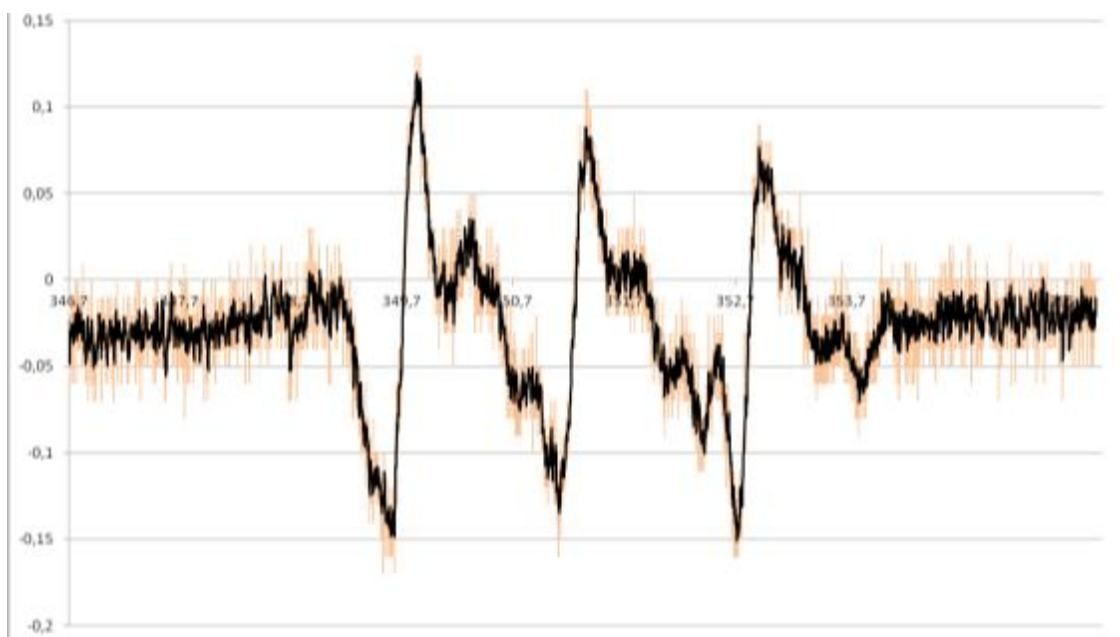


Рисунок 21. ЭПР-спектр ДМПО-аддукта

В ампулу ЭПР на 300 мкл было внесено 50 мкл 10^{-3} М обескислороженного раствора АДБС **16b** в CCl_4 с одним эквивалентом Et_3N . Под током аргона добавлено 10 мкл ДМПО. Ампула была немедленно запаяна, и содержимое гомогенизировали встряхиванием. Отдельно было приготовлена ампула, содержащая раствор ДМПО в CCl_4 в той же концентрации (схема 29).



Схема 29. Хлоро-дедiazонирование в присутствии ДМПО

На ЭПР-спектре (рисунок 21) четко видно трехпиковый паттерн, соответствующий расщеплению спина на атоме азота. Дополнительные плохо разрешенные пики соответствуют расщеплению электрона на β -протоне полученного нитроксильного радикала **IV** (на схема 29). Суммарное расщепление дает триплет дублетов, что соответствует литературе [305].

Из-за низкой интенсивности сигналов однозначно идентифицировать, какая именно радикальная частица присоединяется к ДМПО невозможно, так как константы расщепления a_N определяются только до целых, а $a^H\beta$ определить вообще невозможно. Тем не менее, фиксация радикальных аддуктов свидетельствует о радикальном характере реакции.

Так как метод ЭПР спектроскопии является интегральным методом, то дополнительно нечеткость спектра ЭПР может быть объяснена улавливанием как фенильных, так и трихлорметильных радикалов. Константа расщепления a_N этих ДМПО-аддуктов отличается приблизительно на единицу, что будет фактически в пределах экспериментальной погрешности. В тоже время, расщепление на атоме водорода будет иметь иное значение, и их наложение даст неточность суммарной картины ЭПР.

Приведенный ЭПР-спектр (рисунок 21) однозначно говорит о присутствии радикалов, то есть о протекании процесса через образование свободных радикалов.

Таким образом, мы показали возможность хлоро-дедиазонирования в среде галогеналкана в присутствии Et₃N и доказали протекание данного процесса по механизму одноэлектронного переноса (SET), сопровождающегося генерацией радикала.

Реакция хлоро-дедиазонирования может протекать не только с индивидуальными АДБС. Диазотирование анилинов в среде CCl₄ в присутствии tert-BuONO и ДБК успешно протекает при комнатной температуре с полной конверсией за 30-40 минут. При последующем добавлении эквимолекулярного количества Et₃N при 70 °С происходит образование хлорпроизводных за 30-40 минут по общей схеме 30 (таблица 21):

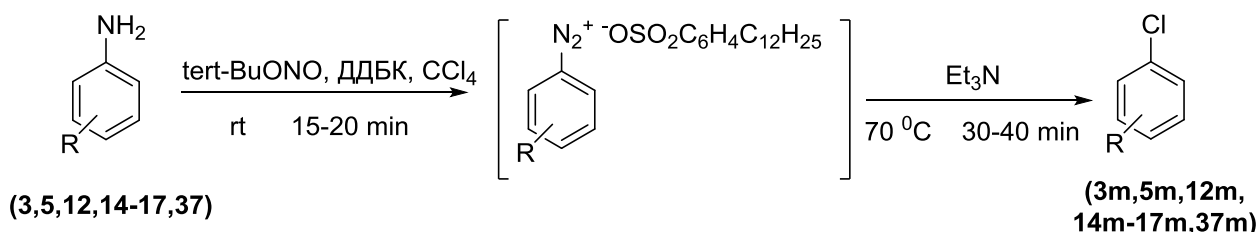


Схема 30. Общая схема one-pot метода хлоро-дедиазонирования ароматических аминов в CCl₄

Таблица 21. Результаты диазотирования-хлорирования ароматических аминов RC₆H₄NH₂ в среде CCl₄ в присутствии Et₃N

R	Выход продукта, %
4-H ₃ C (3)	45 (3m)
4-H ₁₃ C ₆ (5)	88 (5m)
4-H ₃ CO (12)	51/49* (12m)
2-O ₂ N (14)	49 (14m)
3-O ₂ N (15)	54 (15m)

4-O ₂ N (16)	49 /35* (16m)
4-NC (17)	76/63* (17m)
4-PhN=N (37)	89/75* (37m)

* хлоро-дедиазонирование в присутствии NaNO₂

Разработанный метод имеет общий характер, хлоро-дедиазонированию подвергаются ароматические амины как с акцепторными (**14-17**), так и с донорными заместителями (**3, 5, 12**).

Более дешевым диазотирующим агентом является NaNO₂. Для удешевления разработанного метода мы провели исследование реакции хлоро-дедиазонирования ароматических аминов в присутствии NaNO₂. Однако, в связи с малой растворимостью NaNO₂ в четыреххлористом углероде, он проявляет небольшую диазотирующую активность в данных условиях. Для полной конверсии исходного амина нам требовался 6-кратный избыток NaNO₂, во всех случаях время реакции диазотирования увеличивалось до 2-3 часов. Выходы хлораренов в данном случае соизмеримы или чуть ниже чем при хлоро-дедиазонировании в присутствии tert-BuONO (таблица 21).

Оказалось, что АДБС сходным образом реагируют и с алкилбромидами. Для получения арилбромидов в качестве источника брома нами был использован бромформ. К раствору додецилбензолсульфокислоты в бромформе при комнатной температуре добавляли ароматический амин и tert-BuONO. Диазотирование успешно протекает за 15-20 минут, после чего к реакционной массе добавляли эквимолекулярное количество триэтиламина. В течение 30-40 минут при кипячении реакционной массы достигалась полная конверсия соли диазония с образованием соответствующих аренбромидов с высокими выходами (схема 31, таблица 22):

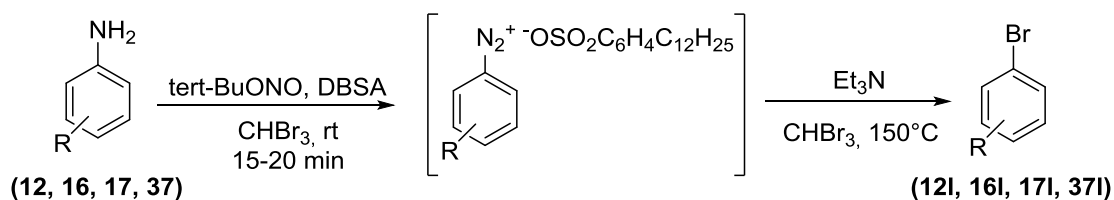


Схема 31. Бромодедиазонирование ароматических аминов в среде CHBr_3

Таблица 22. Результаты бромодедиазонирования ароматических аминов $\text{RC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ в среде CHBr_3 в присутствии Et_3N

R	Выход, %
4- H_3CO (12)	72 (12I)
4- O_2N (16)	78 (16I)
4- NC (17)	66 (17I)
4- $\text{PhN}=\text{N}$ (37)	83 (37I)

Таким образом, мы впервые показали, что триэтиламин способен взаимодействовать с АДБС с образованием высокореакционных интермедиатов, которые успешно превращаются в хлор- и бромарены под действием алкилгалогенидов. Кроме того, нами разработан мягкий и универсальный one-pot метод получения арилгалогенидов из ароматических аминов.

Найденные превращения являются первыми примерами прямого хлоро (бромодедиазонирования с участием алкилгалогенидов и являются синтетической альтернативой реакции Зандмейера

3.2.2. Гидродедиазонирование арендиазоний алкилбензолсульфонатов

Нами уже неоднократно упоминалось, что синтезированные нами АДБС отличаются от всех известных АСД своей уникальной способностью растворяться в неполярных средах (CCl_4 , CHCl_3 , бензоле, толуоле и углеводородах). Нам впервые удалось исследовать поведение АДБС в среде насыщенных углеводородов. Данное исследование было проведено впервые,

так как ранее не были известны представители АСД способные растворяться или образовывать стойкие эмульсии в неполярных растворителях.

Так нами впервые было обнаружено, что АДБС в среде насыщенных углеводородов (например, гексан) способны подвергаться гидро-дediaзонированию с образованием продуктов восстановления. Однако, при комнатной температуре полная конверсия АДБС не достигалась даже за несколько суток (5-7 суток). Ранее было показано, что АДБС способны взаимодействовать с триэтилалмином в среде алкилгалогенидов с образованием соответствующих продуктов (глава 3, раздел 3.2.1.). Мы предположили, что при проведении реакции в насыщенных углеводородах в аналогичных условиях будет наблюдаться образование продуктов гидро-дediaзонирования.

При добавлении к раствору АДБС в гексане эквимольных количеств Et_3N при $70\text{ }^\circ\text{C}$ мы наблюдали резкое изменение цвета, выделение газа и образование маслообразного слоя (схема 32). При анализе реакционной массы с помощью ГХ/МС нами были обнаружены продукты восстановления АДБС.

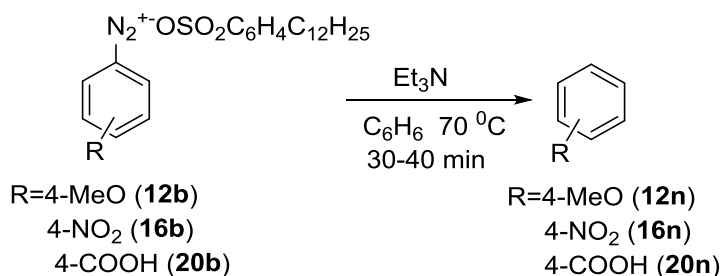


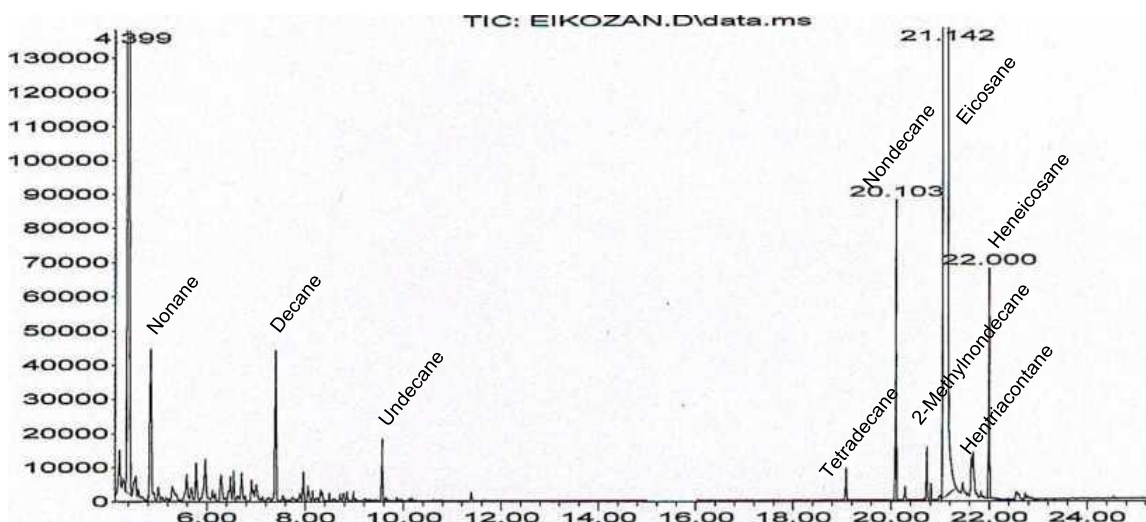
Схема 32. Гидро-дediaзонирование АДБС в среде гексана

Нами было также замечено, что в отсутствии Et_3N , но при $70\text{ }^\circ\text{C}$ не происходит образование продуктов восстановления. Данный факт в очередной раз доказывает, что разложение АДБС в неполярных средах протекает по механизму SET.

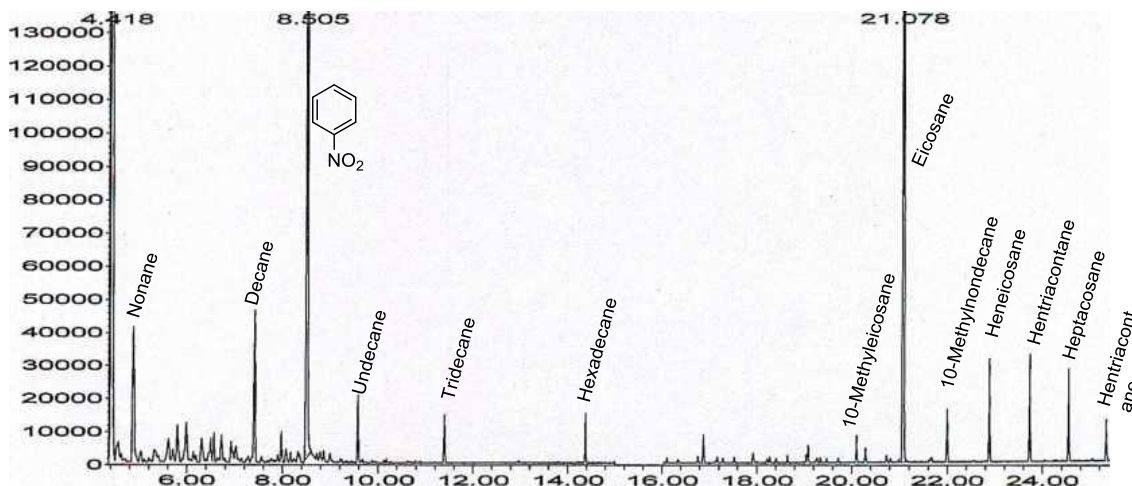
Нами были проанализирован поведение АДБС **16b** в широком ряду насыщенных углеводородов (октан C_8H_{18} , декан $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, додекан $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$,

эйкозан $C_{20}H_{42}$), и во всех случаях при добавлении Et_3N мы наблюдали образование нитробензола (**16n**).

Отдельно стоит отметить, что в реакционной массе во всех случаях присутствует большое количество линейных и разветвленных насыщенных углеводородов, которые мы не наблюдали в исходных углеводородах (рисунок 22).



а)



б)

Рисунок 22. а) Хроматограмма ГХ/МС эйкозана, б) Хроматограмма ГХ/МС реакционной массы АДБС (**16b**), Et_3N при $70\text{ }^\circ\text{C}$

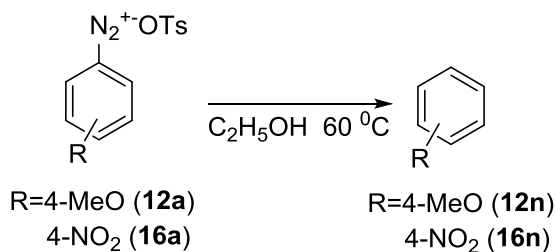
На рисунке 22а видно, что в исходном эйкозани присутствуют примеси других углеводородов (нонан, декан, ундекан, тетрадекан и т.д.).

После проведения реакции гидро-дедиазонирования АДБС в присутствии Et_3N при 70°C хроматограмма выглядит иначе (рисунок 22б). На хроматограмме (рисунок 22б) мы наблюдали, кроме продукта реакции нитробензола (**16n**), появление других углеводород (тридекан, гексадекан, 10-метилэйкозан и т.д.), образование которых возможно лишь по свободно-радикальному механизму.

Таким образом, мы впервые показали возможность протекания процесса гидро-дедиазонирования АСД в среде углеводородов. Обнаруженное превращение АДБС в среде углеводородов имеет важное значение, так как происходит мягкое генерирование алкильных свободных радикалов из алканов с использованием АСД.

Стоит отметить, что попытки провести гидро-дедиазонирование АДТ не увенчалось успехом. Так, при добавлении триэтиламина к суспензии АДТ **16a** наблюдалось образование смолообразных продуктов невыясненной структуры. Тем не менее, можно с уверенностью утверждать, что образования целевых продуктов гидро-дедиазонирования не наблюдалось. Данный факт хорошо соответствует поведению АДТ в растворах галоидалканов и может быть легко объяснен низкой растворимостью АДТ в неполярных растворителях.

В свою очередь АДТ, как типичные АСД подвергаются гидро-дедиазонированию в растворе этилового спирта при 60°C :



Подобное превращение известно для АСД: так, Bunnett [306, 307] показал, что АДФБ легко восстанавливаются в подкисленном метанольном растворе. Кроме того, известно, что и арендиазоний сульфаты легко

восстанавливаются в среде метилового спирта с выходами от 60 до 80 % [308].

АДТ не уступают по реакционной способности в данном превращении АДФБ и арендиазоний сульфанатам. Нам удалось выделить целевые продукты: анизол (**12n**) с выходом 78 % и нитробензол (**16n**) с выходом 97 %. Время реакции в обоих случаях составило 30 минут.

Таким образом, АДБС впервые показали уникальную возможность гидро-дедиазонирования АСД в неполярных средах (насыщенных углеводородах), а АДТ как типичные АСД восстанавливаются в среде этилового спирта.

3.2.3. Азидо-дедиазонирование арендиазоний алкилбензолсульфонатов ²

Ароматические азиды занимают одно из ключевых мест во многих областях химии и молекулярной биологии [85, 87, 309, 310]. Важными являются реакции циклоприсоединения азидов к ацетиленам под действием солей меди с образованием 1,4- или 1,5-дизамещенных 1,2,3-триазолов [94, 311-313] и к цианидам с образованием тетразолов [97, 314, 315]. Показано также, что фотореакции ароматических азидов приводят к иммобилизации органических радикалов к углеродным поверхностям [316-318].

На сегодняшний день описано немало методов синтеза азидов [85, 87, 309, 310], однако в каждом методе имеются свои ограничения и недостатки. Поэтому поиск новых, мягких и эффективных методов синтеза ароматических азидов остается актуальным вопросом.

Описано достаточное количество методов синтеза азидов и из АСД, однако основным ограничением при использовании АДХ и АДФБ остается их взрывоопасность и плохая растворимость в воде, в связи с чем требуется использование органических растворителей [84, 105, 107, 319, 320].

² Основная часть работа выполнялась совместно с аспирантом каф. БИОХ Кутоновой К.В.

Высокая растворимость АДТ в воде позволила нам разработать эффективный метод синтеза ароматических азидов с использованием NaN_3 .

Нами показано, что водный раствор АДТ (**1a,12a-14a,16a,17a,19a,20a,35a,37a**) активно взаимодействует с NaN_3 (схема 33 таблица 23) с образованием соответствующих ароматических азидов (**1o,12o-14o,16o,17o,19o,20o,35o,37o**) за 4-7 минут с количественными выходами.

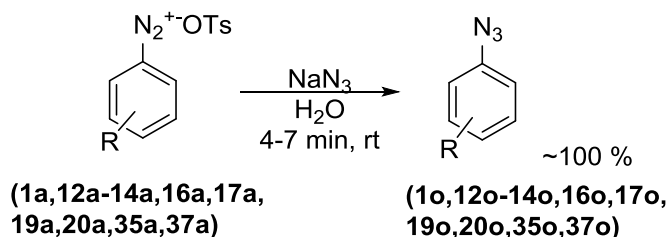


Схема 33. Взаимодействие АДТ с NaN_3

Таблица 23. Результаты взаимодействия АДТ с NaN_3 в водной среде

АДТ, R	Продукт	Выход, % ^a
-H (1a)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ (1o)	100/85 ^o
4-MeO (12a)	4-MeOC ₆ H ₄ N ₃ (12o)	100/94 ^o
4-NH ₂ (13a)	4-H ₂ NC ₆ H ₄ N ₃ (13o)	82/69 ^o
2-NO ₂ (14a)	2-O ₂ NC ₆ H ₄ N ₃ (14o)	100/92 ^o
4-NO ₂ (16a)	4-O ₂ NC ₆ H ₄ N ₃ (16o)	100/90 ^o
4-CN (17a)	4-NCC ₆ H ₄ N ₃ (17o)	100/94 ^o
2-COOH (19a)	2-HOOC ₆ H ₄ N ₃ (19o)	100/91 ^o
4-COOH (20a)	4-HOOC ₆ H ₄ N ₃ (20o)	100/96 ^o
 (35a)	 (35o)	100/96 ^o
4-N=N-Ph (37a)	 (37o)	100/95 ^o

^a Выходы определены с использованием метода ГХ/МС и ВЭЖХ; ^o препаративный выход

Из таблицы 23 видно, что азидо-дедиазонированию подвергается широкий ряд АДТ, что говорит об общности метода.

Как известно, для лабораторной и препаративной практики наиболее перспективными считаются синтетические подходы, имеющие как можно меньшее количество стадий. С этой целью нами была исследована возможность one-pot метода синтеза азидов из ароматических аминов через промежуточное образование АДТ.

Разработанный нами one-pot метод заключался в следующем (схема 34): исходный ароматический амин добавляли к водному раствору *p*-TsOH и после 1 минуты перемешивания прибавляли NaNO_2 . В данном методе нами был использован NaNO_2 в качестве диазотирующего агента, так как в водной среде он проявляет большую активность и является наиболее дешевым реагентом. Первую стадию диазотирования ароматических аминов проводили до полной конверсии в течение 5-70 мин (контроль ТСХ элюент гексан:этилацетат 3:2). После окончания диазотирования к реакционной массе добавляли 1,5 кратный избыток NaN_3 по отношению к исходному субстрату. Время реакции азидо-дедиазонирования составляло не более 2 минут во всех случаях. После исчезновения АДТ (проба с 2-нафтолом), полученные продукты отфильтровывались или экстрагировались этилацетатом в случае масел. Препаративные выходы целевых продуктов составили 61-99 % (таблица 24)

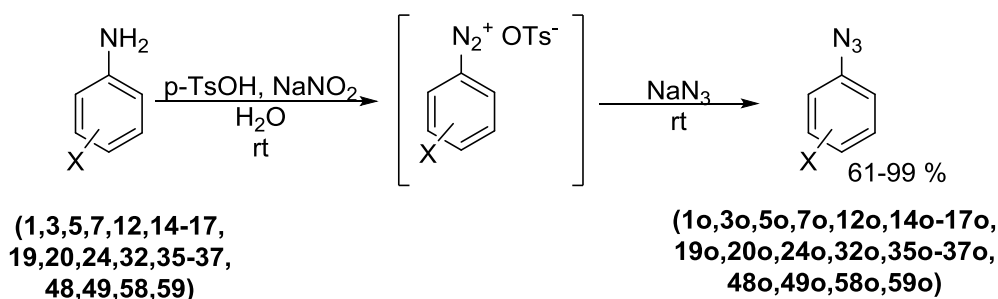
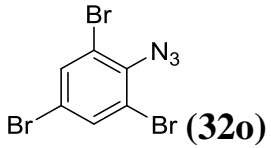
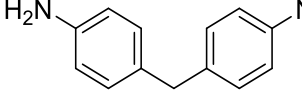
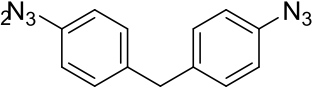
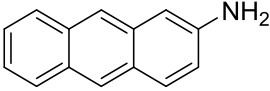
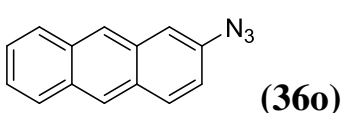
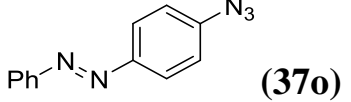
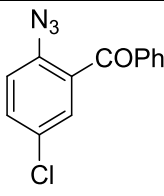
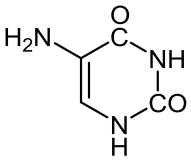
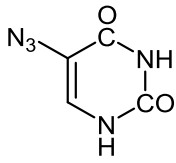


Схема 34. One-pot метод синтеза арилазидов из анилинов в воде через образование АДТ

Таблица 24. Результаты one-pot метода синтеза ароматических азидов из аминов (1,3,5,7,12,14-17,19,20,24,32,35-37,48,49,60,61) в водной среде

АДТ, X	Продукт	Время реакции диазотирования, мин	Выход, %
-H (1)	$C_6H_5N_3$ (1o)	40	67
4-Me (3)	4-MeC ₆ H ₄ N ₃ (3o)	20	72
4-C ₆ H ₁₃ (5)	4-C ₆ H ₁₃ C ₆ H ₄ N ₃ (5o)	30	61
4-C ₁₀ H ₂₁ (7)	4-C ₁₀ H ₂₁ C ₆ H ₄ N ₃ (7o)	40	89
4-MeO (12)	4-MeOC ₆ H ₄ N ₃ (12o)	70	95
2-NO ₂ (14)	2-O ₂ NC ₆ H ₄ N ₃ (14o)	20	94
3-NO ₂ (15)	3-O ₂ NC ₆ H ₄ N ₃ (15o)	20	93
4-NO ₂ (16)	4-O ₂ NC ₆ H ₄ N ₃ (16o)	20	99
4-CN (17)	4-NCC ₆ H ₄ N ₃ (17o)	20	97
2-COOH (19)	2-HOCC ₆ H ₄ N ₃ (19o)	20	92
4-COOH (20)	4-HOCC ₆ H ₄ N ₃ (20o)	20	98
4-I (24)	4-IC ₆ H ₄ N ₃ (24o)	60	80
2,4,6-Br (32)	 (32o)	60	93
 (35)	 (35o)	40	96
 (36)	 (36o)	60	97
4-N=N-Ph (37)	 (37o)	25	98
4-Br (48)	4-BrC ₆ H ₄ N ₃ (48o)	60	97
4-Ph (49)	4-PhC ₆ H ₄ N ₃ (49o)	20	85

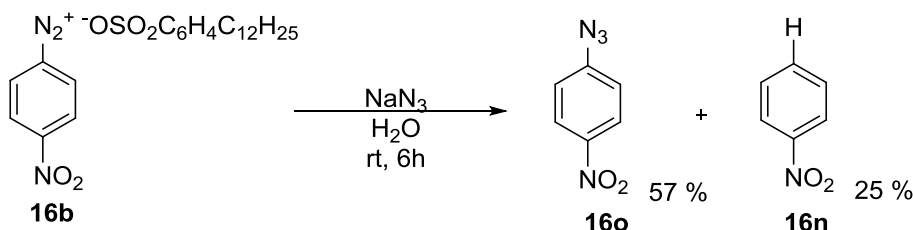
4-Cl-2-COPh (58)	 (58o)	45	98
 (59)	 (59o)	40	83

Как видно из таблицы 24 one-pot метод оказался эффективным для широкого ряда ароматических аминов как с элетронодонорными, так и с электроноакцепторными заместителями, кроме того с высокими выходами были синтезированы азиды и из стерически затрудненных ароматических аминов. Особое внимание стоит уделить получающемуся с высоким выходом азиду **36o**, так как он имеет практическую ценность в связи с известными флуоресцентными свойствами антрацена. В работах Xie F [321] и Liu Q. [109] описаны методы получения азидантрацена, однако выходы в данных работах не превышают 51 и 78 % соответственно.

Стоит в очередной раз отметить ценность высокой растворимости АДТ в воде, что позволило разработать нам столь удобный синтетический метод синтеза ароматических азидов. Опубликованный нами в 2013 году метод синтеза ароматических азидов из аминов через образование АДТ на сегодняшний день имеет ряд цитат, где авторы используют метод как способ синтеза промежуточных продуктов в цепочке превращений [322] или подчеркивают синтетическую ценность и простоту использования NaN₃ в этом методе [323].

Чуть менее активно в данном превращении проявили себя АДБС, выходы соответствующих азидов не превышали 60 %, при этом полная конверсия наступила только через 6 часов. На примере АДБС **16b**, с помощью методом ГХ/МС было определено, что параллельно образованию целевого продукта происходило образование продукта гидродедиазонирования. Нам удалось препаративно разделить образующуюся

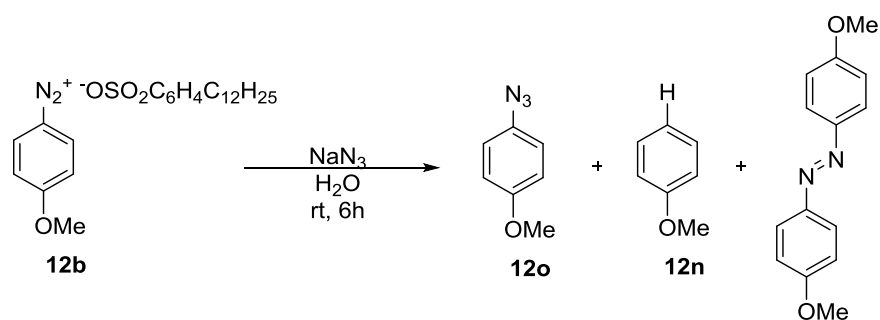
смесь, в итоге целевой азид (**16o**) нами был выделен с выходом 57 %, а нитробензол (**16n**) с выходом 25 %:



Bravo-Diaz С. [324] в своей работе по изучению механизмов реакции АСД показывал, что добавки ПАВ принципиальным образом могут изменить направления протекания реакции. Так им было определено, что в водных средах в присутствии оснований – доноров электронов протекает гомолитический разрыв связи С-Н с образованием арильного радикала и дальнейшей реализацией радикальных превращений.

Полученные нами результаты по азидо-дедиазонированию АДБС подтверждают опубликованные Bravo-Diaz С. результаты. В нашем случае в качестве ПАВ выступает образующаяся в результате реакции натриевая соль додецилбензолсульфо кислоты, в результате чего мы наблюдаем образование продукта гидро-дедиазонирования.

Подобную закономерность мы наблюдали и в случае АДБС **12b**. В водной среде в присутствии NaN₃ АДБС **12b** за 6 часов превращался в 4-метоксиазидобензол **12o**, анизол **12n**, и, кроме того, в реакционной массе мы наблюдали присутствие 4,4'-азодианизола. Последний образуется, вероятнее всего, вследствие реакции азосочетания между еще не прореагировавшей АДБС **12b** и уже образовавшегося активного субстрата **12n**:



Таким образом, АДБС проявили меньшую активность и селективность в реакции азидо-дедиазонирования в сравнении с АДТ, так как наравне с нуклеофильным замещением протекает и радикальный процесс, который весьма характерен для данного типа АДБС, что в свою очередь вновь подчеркивает их уникальность.

Однако, целью данной работы является не только иллюстрация синтетических возможностей АДТ и АДБС, но и сравнительный анализ их реакционной способности с другими АСД.

В 2009 г. [105] и 2010 г. [313] были опубликованы работы, где синтез ароматических азидов осуществлялся через АДХ и арендиазоний силикасульфаты. В указанных статьях был использован аналогичный подход к синтезу азидов из ароматических аминов через соответствующие АСД в водной среде под действием NaN_3 , что дает нам возможность провести сравнительный анализ по времени процесса и по выходу целевого продукта (таблица 25).

Таблица 25. Сравнение реакционной способности АДТ с АДХ и арендиазоний силикасульфатами в реакции азидо-дедиазонирования

R	АДТ		АДХ [313]		арендиазоний силикасульфаты [105]	
	Выход, %	Общее время реакции	Выход, %	Общее время реакции	Выход, %	Общее время реакции
H	67	40	79	70	77	10

4-Me	72	20	-	-	80	10
4-MeO	95	70	90	90	78	10
4-Ph	85	20	-	-	81	15
4-Br	97	60	91	90	84	10
4-COOH	98	20	-	-	90	15
2-COOH	92	20	-	-	84	15
2-NO ₂	94	20	-	-	78	15
3-NO ₂	93	20	-	-	83	10
4-NO ₂	99	20	57	50	82	10

Как видно из таблицы 25, во всех случаях выходы ароматических азидов, полученных из АДТ, превышают выходы азидов из АДХ и арендиазоний силикасульфатов. Исключение составляют только азидобензол и 4-метилазидобензол, скорее всего это связано по большей части с техническими потерями при выделении продуктов. Так же можно заметить, что общее время реакции азидо-дедиазонирования больше, чем в случае азидо-дедиазонирования арендиазоний силикасульфатов, и можно сказать, что АДТ уступают в реакционной способности в данном превращении последним. Однако, стоит отметить, что использование арендиазоний силикасульфатов влечет за собой дополнительную стадию очистки целевых продуктов от образующейся гетерофазной системы. В случае АДТ образуются индивидуальные продукты и не требуются дополнительных манипуляций по очистке.

Таким образом, нами показано, что АДТ проявляют высокую реакционную способность в реакции азидо-дедиазонирования, благодаря хорошей растворимости в воде. С другой стороны, уникальные свойства АДБС чуть снизили селективность процесса азидо-дедиазонирования.

3.3. Превращения, приводящие к образованию новых С-С-связей с использованием арендиазоний алкилбензолсульфонатов³

Одним из ключевых событий в истории химии солей диазония стало открытие принципиальной возможности АДС вступать в реакции кросс-сочетания (см. литературный обзор). Вместе с тем, интерес к новым синтетическим методам и подходом к формированию новых С-С связей с участием АДС не угасает до сих пор. Закономерным развитием нашего диссертационного исследования явилось исследование реакционной способности вновь синтезированных солей – АДТ и АДБС – в реакции кросс-сочетания.

3.3.1. Pd-катализируемые превращения арендиазоний алкилбензолсульфонатов

Высокая реакционная способность АДТ и АДБС в реакциях замещения на «классические» нуклеофилы заставила нас обратить внимание и на реакции кросс-сочетания. Поэтому отдельным вопросом для нас стоит изучение реакционной способности АДТ и АДБС в реакциях, приводящих к образованию новых sp^2 - sp^2 и sp^2 - sp^3 С-С связей.

Широко известно, что для данных превращений, зачастую, используют субстраты, содержащие в структуре легко уходящие группы - арилгалогениды, трифлаты и тозилаты [122, 123, 129]. Однако, в этом случае успешность синтетического метода напрямую зависит от активности Pd-каталитической системы, что подразумевает определенные сложности в подборе нужной синтетической последовательности. Вместе с тем, увеличение активности Pd-катализаторов чаще всего сопровождается их удорожанием и существенными временными потерями, так как далеко не все лигандные системы являются коммерчески доступными.

³ Часть работы проводилась совместно с аспирантом каф. БИОХ ТПУ Кутоновой К.В.

В свою очередь, во многих реакциях кросс-сочетания АСД не требуют использования комплексных Pd-катализаторов, в силу высокой электрофильности [129]. АСД способны образовывать новые С-С-связи как с производными бороновых кислот (реакция Сузуки-Миюара), так и с олефинами (реакция Матсуда-Хека), со стонатами (реакция Стилле), с кремнийорганическими соединениями (реакция Хияма) и т.д. Реакции кросс-сочетания с использованием АСД протекают, как правило, в органических растворителях в присутствии Pd-катализаторов [325].

Современные тенденции органической химии, в основном, связаны с разработкой синтетических методов, реализующихся в водных средах. Как было не однократно сказано выше, АДТ прекрасно растворимы в воде и при этом обладают высокой реакционной способностью в реакциях с нуклеофильными частицами, что делает их особенно привлекательными кандидатами для участия в реакциях кросс-сочетания в водных средах.

Реакции Матсуды-Хека с участием арендиазоний алкилбензолсульфонатов⁴

Классическими и общепринятыми растворителями для реакций арилирования алкенов АСД долгое время оставались спирты (EtOH, MeOH), MeCN и другие. Определяющим фактором их использования являлась растворимость тетрафторборатов диазония. Для сравнения реакционной способности АДТ нами были проведены реакции арилирования стирола в аналогичных условиях.

Мы показали, что АДТ (**16a,19a,20a**) в растворе этилового спирта активно взаимодействуют со стиролом в присутствии 1 mol % Pd(OAc)₂ за 20 минут при температуре 70 °С с образованием соответствующих стильбенов (схема 35).

⁴ Часть работы выполнена совместно с аспирантом лаборатории материалов и технологий ЖК-устройств ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси» А.В. Станкевичем

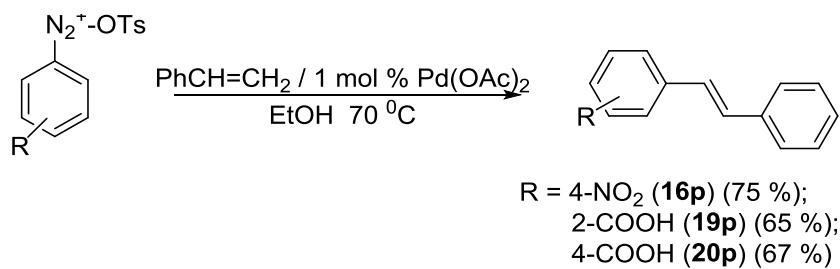
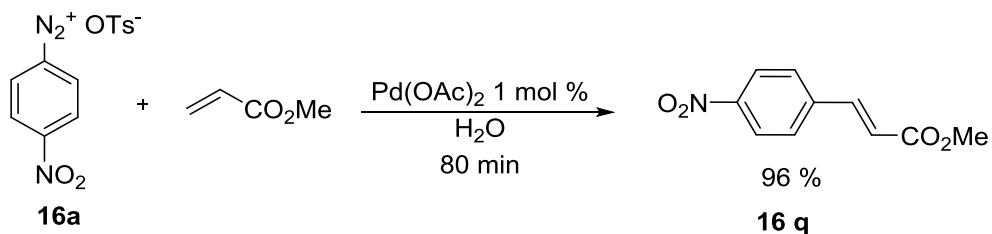


Схема 35. Кросс-сочетание АДТ со стиролом в этиловом спирте

Как видно из схемы АДТ взаимодействуют со стиролом с образованием целевых стильбенов с высокими выходами. В связи с высокой растворимостью АДТ в воде и, как показано на схеме 35, высокой реакционной способностью в реакции Матсуда-Хека перспективным становится изучения данного превращения в водной среде, что в свою очередь хорошо коррелирует с современными требованиями органического синтеза.

Нами показано, что сочетание АДТ (**16a**) с метилакрилатом (МА) в присутствии 1 mol % Pd(OAc)₂ при комнатной температуре в водной среде привело к образованию целевого продукта с выходом 96 %. Время реакции составило 80 минут, соотношение исходных компонентов – 1:1,2 АДТ:МА. При этом продукт не требовал дополнительной очистки, после полной конверсии АДТ (отрицательная проба на 2-нафтол) мы просто отфильтровывали метиловый эфир 4-нитрокоричной кислоты (**16q**) и тщательно промывали его водой на фильтре.



МА был выбран в качестве модельного соединения не случайно. Известно, что данный олефин является самым активным субстратом в реакциях Матсуды-Хека [152, 326-328].

Как показано на схеме 35, повышенная температура ускоряет процесс кросс-сочетания АДТ с олефинами. Однако, известно, что при повышенной температуре в водной среде некоторые АСД образуют фенолы [2]. В отличие от традиционных солей, АДТ обнаруживают удивительную хемоселективность при проведении реакций кросс-сочетания в воде: при повышенных температурах мы не фиксировали даже следов образования фенолов. Вместе с тем, повышение температуры до 75 °С позволило сократить время реакции до 20 минут при сохранении выхода целевого продукта. Данный факт в очередной раз говорит о высокой реакционной способности АДТ, в частности, в реакции кросс-сочетания.

В целях дальнейшей оптимизации времени арилирования реакция проводилась в условиях микроволновой активации. Микроволновое облучение используют очень широко при проведении различных органических превращений. Это связано с положительным влиянием микроволновых волн на время реакции, что в свою очередь объясняется равномерным и мгновенным нагревом реакционной массы [329-332]. Однако, некоторые исследователи считают, что на скорость реакции при микроволновом облучении может влиять и образование зон перегрева как в гетерогенных, так и в гомогенных системах за счет разницы диэлектрической проницаемости компонентов среды. Кроме того, в данных условиях возможно и возбуждение вращательных моментов молекул за счет наличия внешнего электромагнитного поля [331, 333].

При использовании микроволнового облучения (открытый сосуд, T=75 °С, мощность 60 Вт) в реакции кросс-сочетания АДТ и МА, мы наблюдали критическое уменьшение времени реакции с 20 минут до 1 минуты. В первую очередь, мы это связываем с наличием воды в качестве среды для проведения реакции, так как она обладает высокой полярностью, в результате чего происходит быстрый и равномерный прогрев всей среды. В результате нам удалось выделить продукт в условиях микроволнового облучения с выходом 97 %.

Таким образом, нами разработаны три синтетических процедуры реакции Матсуда-Хека в водной среде между АДТ и олефинами в присутствии 1 mol % Pd(OAc)₂ при комнатной температуре, при температуре 75 °С и при микроволновом облучении. Во всех случаях целевой продукт **16q** образуется с количественными выходами, что подчеркивает синтетическую ценность АДТ. В рамках современной концепции «Зеленая химия» более привлекательным является метод при использовании микроволнового облучения.

Для исследования взаимодействия широкого ряда АДТ и различных олефинов (метилакрилат, метилметакрилат, 3-хлорпропилакрилат, стирол, сульфолен) мы использовали наиболее оптимальные условия превращения: микроволновое облучение в водной среде в присутствии 1 mol % Pd(OAc)₂ по общей схеме:

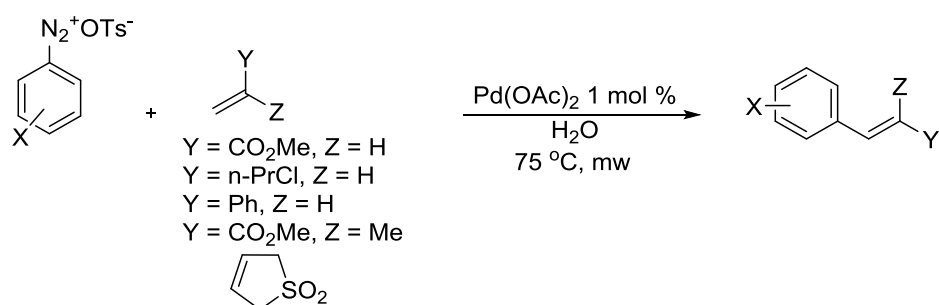
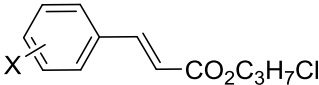
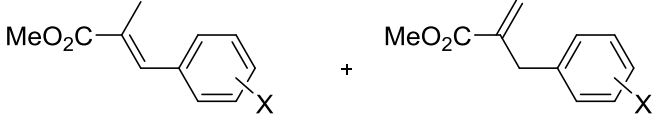
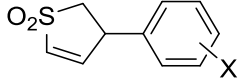


Таблица 25. Результаты арилирования олефинов с использованием АДТ в воде в условиях микроволновой активации

АДТ, X	Продукт	Время реакции, мин	Выход продукта, %
4-MeO 12a	12p	50	50
3-NO ₂ 15a	15p	10	52
4-NO ₂ 16a	16p	10	67
4-CN 17a	17p	15	65

-H 1a	1q	1	86
2-MeO 11a	11q	6	93
4-MeO 12a	12q	2	96
2-NO ₂ 14a	14q	1	92
3-NO ₂ 15a	15q	1	92
4-NO ₂ 16a	16q	1	97
4-CN 17a	17q	2	94
4-COOMe 45a	45q	1	92
4-Br 48a	48q	5	88
			
3-NO ₂ 15a	17r	2	72
4-NO ₂ 16a	16r	1	90
4-CN 17a	17r	3	69
			
2-NO ₂ 14a	14s + 14s`	1	71 (1:1)
4-NO ₂ 16a	16s + 16s`	2	83 (1:1.5)
			
4-MeO 12a	12t	40	50 ^a
4-NO ₂ 16a	16t	10	55 ^a
4-CN 17a	17t	10	52 ^a

^a Pd(OAc)₂ 5 % mol.

Как видно из таблицы 25, АДТ как с донорными заместителями (**1a**, **12a**), так и с электроноакцепторными заместителями (**14a-17a**, **45a**) проявляют высокую реакционную способность. Мы выделяли только транс-

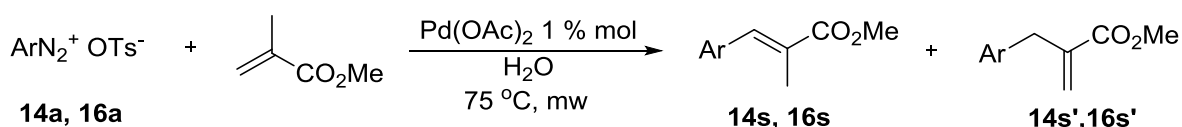
изомеры, что говорит о высокой стереоселективности разработанного метода кросс-сочетания между АДТ и олефинами.

Наибольшую активность проявили олефины, содержащие акцепторные группы - МА, ММА и 3-хлорпропилакрилат. Во всех трех случаях время реакции (таблица 25) не превышало 3 минут (исключение составляет только реакция получения метилового эфира 4-метоксикоричной кислоты **11q** – 6 минут).

В случае образования продуктов **1q,11q,12q,14q-17q,45q,48q** выходы были количественными. Продукты образовывались в индивидуальном виде и легко отфильтровывались (или экстрагировались **1q,11q** см. экспериментальную часть) и не требовали дополнительных стадий очистки.

Отдельно стоит подчеркнуть реакции кросс-сочетания АДТ с 3-хлорпропилакрилатом. В результате образуются важные галоидалкилциннаматы (**15r-17r**), которые являются строительными блоками в синтезе лекарственных средств для лечения сердечно-сосудистых и раковых заболеваний [334-337]. Разработанный метод позволяет получать данные продукты с высокими выходами и за короткое время, в отличие от ранее известных методов их получения реакцией О-алкилирования коричных кислот дигалоидалканами, где выходы не превышали 40 % [334-336, 338-340]. Кроме того, полученные по разработанному методу 3-хлорпропилциннаматы **15r-17r** ранее не известны (данные базы Reaxys).

Несколько иначе при кросс-сочетании проявил себя метилметакрилат (ММА). В отличие от МА и 3-хлорпропилакрилата, мы наблюдали образование двух изомеров соединений **14s,16s** и **14s',16s'**:



К сожалению, нам не удалось препаративно разделить два изомера, выходы указанные в таблице 25 определялись из данных ЯМР ¹H.

Меньшую реакционную способность в реакции образования новых С-С-связей с участием АДТ проявил стирол. Так, при кросс-сочетании стирола с АДТ **12a,15a,16a,17a** потребовалось гораздо больше времени для их полной конверсии (таблица 25). С другой стороны, подобная низкая активность стирола в реакции Матсуда-Хека описана в литературе с другими АСД [152, 326-328], но в нашем случае за счет использования водорастворимых АДТ реакция протекает гораздо быстрее и выходы целевых стильбенов **12p,15p,16p,17p** несколько превышают описанные. Таким образом, можно сделать вывод о том, что АДТ являются более активными в реакциях арилирования стирола в водных средах.

Крайне положительно разработанный метод проявил себя в сочетании АДТ с сульфеном. В литературе описаны методы арилирования циклических олефинов, содержащих гетероатомы (O, N, S), и, как правило, такие реакции протекают в жестких условиях и требуют больших количеств Pd-катализаторов. В результате наблюдается образование смеси изомеров в связи с миграцией двойной связи [341-344].

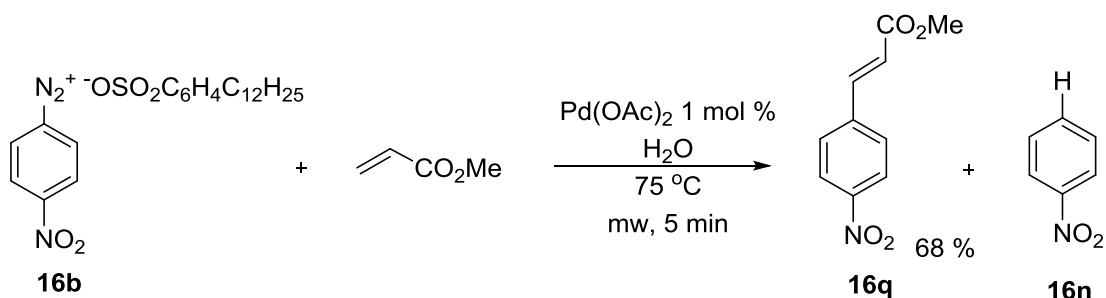
В предложенных нами условиях, для арилирования сульфенов потребовалось так же чуть больше катализатора (5 mol % Pd(OAc)₂), однако реакция длилась 40 минут для мало-реакционноспособных АДТ **12a** и составляло не более 10 минут для АДТ с электроакцепторными заместителями **16a, 17a**. Как видно из таблицы 25 нами были препаративно выделены соответствующие 3-арил-2,3-дигидротиофен-1,1-диоксиды (**12t, 16t, 17t**) с умеренными выходами.

Различия в активности олефинов могут быть объяснены электронными эффектами заместителей при двойной связи. В литературе описано, что олефины с электроно-акцепторными группами значительно более реакционноспособны в кросс-сочетании с галогенаренами [128]. Кроме того, МА и ММА гораздо лучше растворимы в воде по сравнению со стиролом [345], в предложенном нами методе (использование воды в качестве растворителя) это играет большое значение. Мы предполагаем, что

именно сочетание обоих факторов обуславливает вышеописанные закономерности в реакционной способности олефинов.

Разработанный метод арилирования олефинов в условиях микроволнового облучения в воде был применен и для анализа реакционной способности АДБС.

Оказалось, что кросс-сочетание АДБС (**16b**) с МА протекает так же бурно и эффективно в присутствии 1 mol % Pd(OAc)₂ в водной среде:



Время реакции, в случае использования АДБС, так же не превышает 5 минут. Однако, кроме целевого продукта – метилового эфира 4-нитрокоричной кислоты **16q**, мы наблюдали появление продукта гидро-дедиазонирования нитробензола **16n**. Нам удалось выделить целевой продукт с выходом 68 %, что гораздо ниже чем в случае использования соответствующей АДТ (97 % таблица 25).

Гораздо меньшую активность проявила АДБС с электронодонорным заместителем **12b**. Нам удалось достичь полной конверсии диазониевой соли только в случае использования 2 mol % Pd(OAc)₂ и в течение 25 минут, выход целевого метилового эфира 4-метоксикоричной кислоты **12q** составил 52 %. В реакционной массе так же наблюдали появление продукта побочной реакции гидро-дедиазонирования.

Вероятнее всего образованию продуктов гидро-дедиазонирования способствует имеющаяся в реакционной массе додецилбензолсульфокислота. Влияние ПАВ, которым является додецилбензолсульфокислота, ранее описывалось в литературе, и было обнаружено, что даже добавки ПАВ существенно влияют на реакционную способность АСД [324, 346-348].

Кроме того, стоит отметить, что наличие додецилбензолсульфо кислоты несколько затрудняет процесс выделения целевого продукта, что в свою очередь снижает синтетическую применимость АДБС в тонком органическом синтезе.

При сравнительном анализе реакционной способности АДТ в реакции Матсуды-Хека с другими АСД, нами было обнаружено, что при арилировании МА, стирола они проявляют большую активность (Таблица 26). Выходы соответствующих продуктов арилирования олефинов во всех случаях соизмеримы, но в случае использования АДТ время реакции сокращается в разы. Кроме того, нельзя не обратить внимания на тот факт, что для достижения полной конверсии АДТ требуется лишь 1 mol % $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, в отличие от $\text{ArN}_2^+\text{OSO}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{ArN}_2^+\text{BF}_4$, что лишней раз указывает на высокую активность АДТ в реакциях кросс-сочетания в водных средах.

Таким образом, нами разработан мягкий удобный способ Pd-катализируемого кросс-сочетания, позволяющий синтезировать широкий ряд олефинов за короткое время. Кроме того, метод обладает высокой селективностью и не требует дополнительной очистки целевых продуктов. В результате проведенного сравнительного анализа реакционной способности в реакции Матсуда-Хека, мы вновь иллюстрируем перспективность и синтетическую ценность АДТ в важнейшем органическом превращении.

Таблица 26. Сравнительный анализ реакционной способности АДТ в реакции Матсуды-Хека с другими АСД

R	МА						Стирол					
	АДТ, Pd(OAc) ₂ 1 mol %, H ₂ O, 75 °С, микроволновое излучение		ArN ₂ ⁺ OSO ₃ ⁻ SiO ₂ , Pd(OAc) ₂ 4 mol %, H ₂ O, комн. темп. [326]		ArN ₂ ⁺ BF ₄ , Pd-нано катализатор 2 mol %, EtOH, комн. темп. [349]		АДТ, Pd(OAc) ₂ 1 mol %, H ₂ O, 75 °С, микроволновое излучение		ArN ₂ ⁺ OSO ₃ ⁻ SiO ₂ , Pd(OAc) ₂ 4 mol %, H ₂ O, комн. темп. [326]		ArN ₂ ⁺ BF ₄ , Pd(OAc) ₂ 1 mol %, H ₂ O, комн. темп. [327]	
	Выход, %	мин	Выход, %	мин	Выход, %	мин	Выход, %	мин	Выход, %	мин	Выход, %	мин
H	86	1	86	25	92	24 ч			85	45	32	16 ч
3-NO ₂	92	1	84	30			52	10				
4-NO ₂	97	1	87	30	72	24 ч	67	10	85	70		
4-CN	94	1	84	30			65	15				
4-Br	88	1	87	30					87	100		

Реакция Сузуки-Миюары с участием арендиазоний тозилатов⁵

Для синтеза и построения новых молекул, создания биологически активных молекул, лекарственных веществ, флуорофоров, люминофоров и других ценных продуктов органического синтеза большое значение играет реакция Сузуки-Миюары [350-355]. Данное превращение, так же как и реакция Матсуда-Хека, занимает одно из центральных мест в тонком органическом синтезе, так как в результате формируются новые $C_{Ar}-C_{Ar}$ -связи и образуются несимметричные бифенилы [356].

Очень часто для осуществления реакции Сузуки-Миюары используют галоидарены в сочетании с аренборными кислотами в присутствии Pd-катализаторов [357-361]. Однако, для полноты кросс-сочетания дополнительно в реакцию вводят сложной структуры (не всегда товарные) лиганды или основания [357, 361-363], что снижает ценность данного превращения.

Относительно недавно было показано, что АСД способны вступать в кросс-сочетание с аренборными кислотами и проявлять при этом не меньшую реакционную способность по сравнению с другими электрофилами [364]. Кроме того, в 2011 году группой проф. Felrin F.-X. было показано, что АСД более реакционноспособны в данном превращении, чем аренгалогениды, и способны сочетаться в мягких условиях [123].

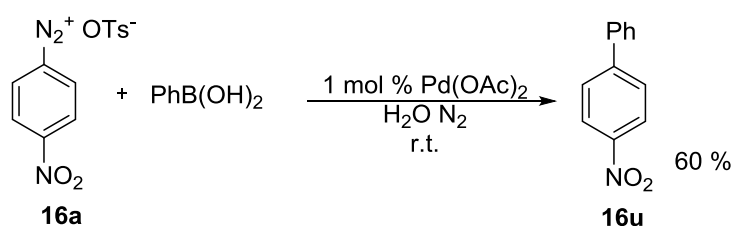
Однако, традиционные АСД плохо растворимы в воде и для их превращений требуется органический растворитель. Современные тенденции органического синтеза направлены на использования в качестве растворителя воды, как более экологичного. В литературе описаны лишь три примера реакции Сузуки-Миюара в воде с участием АСД [153, 365, 366].

⁵ Часть работы выполнена совместно с группой проф. S. Bräse в лаборатории ComPlat, Технологический институт Карлсруэ, г. Карлсруэ, Германия

Мы впервые исследовали реакционную способность АДТ с производными фенилборной кислоты в реакции Сузуки-Миюара и провели сравнение с другими АСД.

На примере кросс-сочетания АДТ **16a** с фенилборной кислотой мы определили оптимальное соотношение реагентов, подобрали растворитель, тип катализатора и его количество.

Так, оказалось, что в случае использования в качестве растворителя воды и в качестве катализатора Pd(OAc)₂, мы наблюдаем образование соответствующего несимметричного бифенила с выходом не менее 60 %:



Выбор указанных условий проведения реакции Сузуки-Миюара был сделан, основываясь на результатах, которые мы получили при скрининге условий кросс-сочетания (таблица 27).

Таблица 27. Арилирование фенилборной кислоты с использованием АДТ **16a**. Исследование влияния условий реакции

Время, ч	Растворитель	Катализатор	Выход бифенила 16u , % ^a
48	H ₂ O	Pd(OAc) ₂ , 2 % mol	38 ^б
48	H ₂ O	Pd(OAc) ₂ , 2 % mol	61 ^в
24	ТГФ	Pd(OAc) ₂ , 2 % mol	16
38	1,4-диоксан	Pd(OAc) ₂ , 2 % mol	46
120	MeCN	Pd(OAc) ₂ , 2 % mol	- ^г
0.5	MeOH	Pd(OAc) ₂ , 2 % mol	17
48	H ₂ O	Pd(OAc) ₂ , 2 % mol	28 ^д
48	H ₂ O	Pd/C, 2 % mol	-

40	MeOH	Pd/C, 2 % mol	43
120	H ₂ O	PdCl ₂ , 2 % mol	53
120	H ₂ O	Pd(TFA) ₂ , 2 % mol	61
72	H ₂ O	Pd(OAc) ₂ , 1 % mol	60
120	H ₂ O	Pd(OAc) ₂ , 0.8 % mol	59
120	H ₂ O	Pd(OAc) ₂ , 0.6 % mol	57

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

Проведение кросс-сочетания на воздухе отрицательно сказывается на выходе целевого продукта **16u** (таблица 27). В результате образуется не только 4-нитробифенил с выходом 38 %, но и продукт гомосочетания фенилборной кислоты (симметричный бифенил). В случае же использования в качестве инертной атмосферы азота, побочный продукт образовывался лишь в следовых количествах, а целевой продукт нам удалось выделить с выходом 61 %.

В литературе описано использование органических растворителей для реакции Сузуки-Миюара с АСД [124, 130, 367-369]. Тем не менее, наши попытки увеличить выход за счет использования неводных сред так же не привели к положительному результату. Как показано в таблице 27 в среде ТГФ в большей степени проходит сочетание фенилборной кислоты самой с собой, а целевой продукт образуется в небольшом количестве. Использование ацетонитрила, 1,4-диоксана или метанола так же не дало положительного результата, максимальный выход был достигнут только в среде 1,4-диоксана - 46 %. В среде ацетонитрила даже через 5 суток мы не наблюдали полную конверсию АДТ.

Часто повышение температуры реакции благоприятно сказывается на скорости и полноте протекания процесса. Однако, наши попытки провести кросс-сочетание АДТ **16a** с фенилборной кислотой в воде при 50 °С не

увенчались успехом. Если сравнить выходы в реакциях при комнатной температуре и 50 °С, то лучший результат получается в первом случае.

Доказано, что природа катализатора также играет роль в реакции Сузуки-Миюара [124, 364]. Однако, как видно из таблицы 27, использование других Pd-катализаторов не сыграло положительной роли в увеличении выхода продукта. В случае использования в водной среде Pd/C, PdCl₂, Pd(TFA)₂ нам не удалось повысить выход целевого продукта. В случае Pd/C мы вообще не наблюдали образование 4-нитробефенила. В метиловом спирте при использовании Pd/C нам удалось выделить 43 %, что гораздо меньше, чем при использовании Pd(OAc)₂ в воде.

Нами было показано, что использование меньшего количества Pd(OAc)₂ (0,8 и 0,6 mol %) так же приводит к полной конверсии АДТ без значительного уменьшения выхода (59 % и 57 % соответственно), но с увеличением времени реакции до 120 часов.

Таким образом, нами разработан мягкий синтетический метод проведения реакции Сузуки-Миюара в водной среде.

Данный метод оказался эффективным не только для АДТ **16a** и фенилборной кислоты, но и для более широкого ряда (таблица 28) АДТ и бороновых кислот:

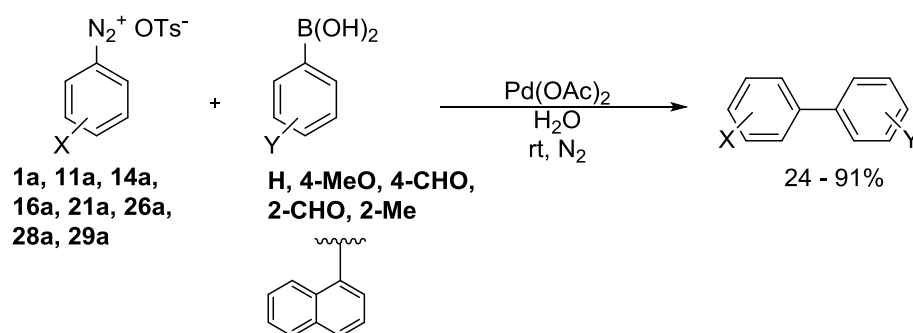
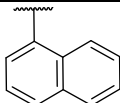


Таблица 28. Результаты реакции Сузуки-Миюара между АДТ и борными кислотами в водной среде

АДТ, X	ArB(OH) ₂ , Y	количество Pd(OAc) ₂ , mol %	Время реакции, ч	Продукт	Выход, %

-H 1a	-H	1	48	1u	81
2-OMe 11a	-H	2	72	11u	88
2-NO ₂ 14a	-H	1	12	14u	76
4-NO ₂ 16a	-H	1	72	16u	60/72 ^a
2-COOMe 21a	-H	1	16	21u	58
2-Br 26a	-H	2	24	26u	65
4-Br-2-F 28a	-H	1	72	28u	24 ^b
4-F-2-Br 29a	-H	1	36	29u	30
4-NO ₂ 16a	4-OMe	1	20	16v	67
4-NO ₂ 16a	4-CHO	1	240	16w	42 ^b
4-NO ₂ 16a	2-CHO	1	72	16x	68/81 ^b /91 ^г
4-NO ₂ 16a		1	20	16y	60
4-NO ₂ 16a	2-Me	1	16	16z	86

^a использовалось 10 mmol АДТ; ^b неполная конверсия АДТ; ^в использовалось 20 mmol АДТ; ^г использовалось 50 mmol АДТ.

Как видно из таблицы 28, метод имеет общий характер, нами были получены несимметричные бифенилы с выходами от высоких до умеренных из АДТ как с акцепторными (**14a**, **16a**, **21a**, **26a**, **28a**, **29a**), так и с донорными **11a** заместителями в бензольном кольце. Кроме того, в сочетании с АДТ в водной среде вступает и широкий ряд борных кислот (таблица 28). Нами было замечено, что АДТ с акцепторными заместителями проявляют чуть большую активность, чем АДТ с электронодонорными заместителями. Данная закономерность изменения реакционной способности АДТ наблюдалась и при кросс-сочетании АДТ в реакции Матсуды-Хека. В общем смысле, такое поведение АДТ не зависит от типа аниона в структуре соли и связано с электронными эффектами заместителей [369-371].

Повышенная стабильность и взрывобезопасность АДТ позволила нам впервые провести масштабирование реакции Сузуки (таблица 28). Так, мы

показали, что сочетание 10, 20 и 50 ммоль АДТ **16a** с фенилборной кислотой и 2-формилфенилборной кислотой не влияют на время реакции и выход продуктов (72-91 %). Процесс масштабирования всегда очень остро стоит при синтезе биологически важных продуктов, каковым является бифенил **16x**, так как является промежуточным продуктом в синтезе бензаннелированных гетероциклов [372], биологически-активных веществ [373, 374] и макроциклических молекул [375].

Нами было замечено, что в случае орто-замещенных АДТ время реакции сокращается в разы. Так, в случае АДТ **14a** время реакции составило 12 часов, в случае АДТ **16a** – 72 часа. С другой стороны, известно, что заместители в орто-положении АСД либо не влияют на ход реакции, либо приводят к уменьшению выходов целевых бифенилов и увеличению времени реакции [366, 369, 370, 376-378]. Подобный эффект в литературе описан только в случае реакции Сузуки-Миюары с участием галогенаренов [379]. 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.

В работе проф. Felpina F.-X. [174] по изучению механизма реакции Матсуда-Хека с использованием арендиазоний метансульфонатов так же наблюдался положительный эффект орто-заместителей в структуре АСД. Авторы статьи предполагали, что данный эффект связан со стабилизацией образующегося Pd-комплекса на лимитирующей стадии за счет дополнительной координации орто-заместителей АСД.

Таким образом, нами впервые экспериментально обнаружен положительный эффект орто-заместителей в структуре АДТ, способствующий ускорению процесса реакции Сузуки-Миюара в водной среде в присутствии Pd(OAc)₂.

Обнаруженный орто-эффект имеет фундаментального значение не только для выяснения взаимосвязи структура-реакционная способность АСД,

но и для практики органического синтеза. На наш взгляд, наиболее важным аспектом практического применения обнаруженного эффекта остается возможность синтеза несимметричных о,о-бифенилов, так как они находят широкое применение в качестве полупродуктов в синтезе биологически активных и лекарственных веществ [380, 381], лигандов [382-386] и красителей [387], а также в получении новых материалов [388].

В целях расширения препаративных возможностей, мы исследовали кросс-сочетание орто-замещенных АДТ (**14a**, **21a**, **26a**, **28a**, **29a**) с различными орто-замещенными фенолборными кислотами по общей схеме:

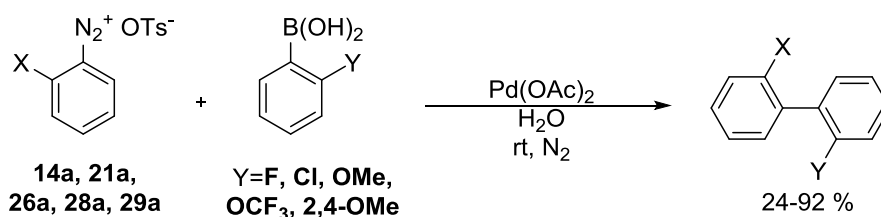


Таблица 29. Получение 2,2'-замещенных бифенилов

АДТ, X	ArB(OH) ₂ , Y	Количество Pd(OAc) ₂ , % mol	Время реакции, ч	Продукт	Выход, %
2-NO ₂ 14a	2-OMe	3	16	14u	89
2-Br 26a	2-OMe	3	96	26u	73
2-NO ₂ 14a	2-F	3	5	14aa	92
2-COOMe 21a	2-F	3	16	21aa	72
2-Br 26a	2-F	3	16	26aa	36
4-Br-2-F 28a	2-F	3	120	28aa	24
2-NO ₂ 14a	2-Cl	2	16	14ab	58
2-Br 26a	2-Cl	3	96	26ab	58
2-NO ₂ 14a	2,4-OMe	2	4	14ac	83
4-Br-2-F 28a	2,4-OMe	2	96	28ac	36
2-Br-4-F 29a	2,4-OMe	2	96	29ac	32

2-NO ₂ 14a	2-OCF ₃	3	48	14ad	72
------------------------------	--------------------	---	----	-------------	----

В реакцию Сузуки-Миюара вступают различные орто-замещенные производные фенилборной кислоты, при этом образуются несимметричные орто-замещенные бифенилы с выходами от умеренных до высоких (таблица 29). Менее активно себя проявили АДТ **26a** и **28a** при сочетании с 2-фторфенилборной кислотой, по сравнению с **14a**, **21a** (выход, время реакции указаны в таблице 29). Скорее всего, это связано со стерическими затруднениями со стороны галогенов в о-положении к диазо-группе, которые существенно препятствуют атаке Pd(0) на лимитирующей стадии протекания реакции Сузуки-Миюара. Кроме того, координирующая способность галогенов существенно слабее, чем –OMe, –NO₂ групп, что неизбежно сказывается на протекании реакции отрицательным образом.

Известно, что арилтрифторбораты калия являются более активными в реакции Сузуки-Миюара, чем соответствующие борные кислоты [133, 389], и при их использовании не наблюдается образование побочных продуктов гомосочетания [391].

Нами показано, что кросс-сочетание АДТ так же может эффективно протекать и с арилтрифторборатами калия. Данное превращение может быть успешно проведено и без использования инертной атмосферы. В независимости от положения заместителя в структуре АДТ время реакции не превышало 12 часов (таблица 30).

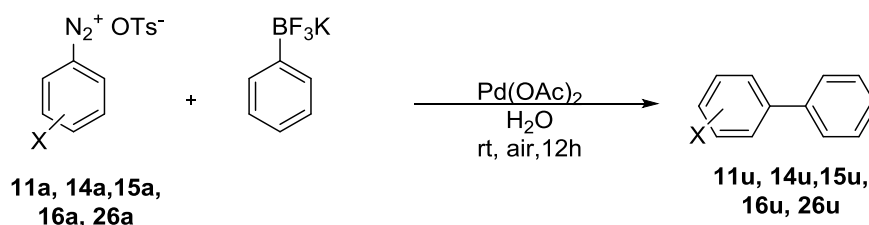


Таблица 30. Реакция Сузуки между АДТ и фенилтрифторборатом калия

АДТ, X	Количество	Продукт	Выход, %
--------	------------	---------	----------

	Pd(OAc) ₂ , % mol		
2-OMe 11a	2	11u	85
2-NO ₂ 14a	1	14u	89
3-NO ₂ 15a	1	15u	93
4-NO ₂ 16a	1	16u	84/86 ^a
2-Br 26a	2	26u	69

^a реакция проводилась в атмосфере азота

Выходы всех полученных бифенилов **11u**, **14u**, **15u**, **16u**, **26u** при использовании PhBF₃K высокие, что говорит о перспективности использования разработанного метода в тонком органическом синтезе для получения ценных продуктов.

Мы провели сравнительный анализ реакционной способности АДТ в реакции Сузуки-Миюра по сравнению с другими АСД (таблица 31).

Таблица 31. Сравнение реакционной способности АСД с фенилборной кислотой в условиях реакции Сузуки-Миюра

R	АДТ		АДФБ ^a [376]		Арендiazоний силикасульфаты ^b [366]	
	Выход, %	Время реакции, ч	Выход, %	Время реакци и, мин	Выход, %	Время реакции, мин
H	81	48	-	-	88	20
2-MeO	88	72	75	60	следы	120
2-COOMe	58	16	70	60	-	-
2-NO ₂	76	12	-	-	77	10
4-NO ₂	60	72	-	-	80	10

^a - реакция с фенилборной кислотой при температуре кипения метанола с 10 mol % Pd(OAc)₂. [376]

б - реакция с натриевой солью тетрафенилборной кислоты при комнатной температуре с 1,5 mol % Pd(OAc)₂ [366]

Как можно видеть из сравнения реакционной способности АДТ, АДФБ и арендиазоний силикасульфатов выходы целевых бифенилов практически не отличаются во всех случаях. Однако, время реакции принципиально отличается в случае использования АДТ (таблица 31). С другой стороны, в случае АДФБ для полной конверсии необходимо 10 mol % Pd(OAc)₂ и проведение реакции при температуре кипения растворителя (65-70 °С). Таким образом, АДФБ чуть менее реакционно способны в реакции Сузуки-Миюара и, кроме того, требуют наличие органического растворителя, в связи с их не растворимостью в воде.

В случае же использования арендиазоний силикасульфатов авторы использовали арен(натриевую соль тетрафенилборана), которая является более реакционно способной в данном превращении. Однако, при использовании данного реагента атомная эффективность процесса снижается, в результате чего в реакционной массе появляются побочные продукты, от которых необходимо избавляться. Кроме того, арендиазоний силикасульфаты влекут за собой появление гетерогенной фазы, которая затрудняет процесс выделения.

Таким образом, на наш взгляд, более перспективными в реакции Сузуки-Миюара, являются АДТ, так как имеют достаточно высокую реакционную способность в воде, что является одним из главных трендов современной органической химии.

В настоящее время, мы с уверенностью можем заявить о синтетической ценности АДТ в реакциях Матсуда-Хека и Сузуки-Миюара. Высокая реакционная способность, стабильность, возможность проведения реакций кросс-сочетания в воде, низкие загрузки катализатора выгодно отличает АДТ от существующих аналогов. АДБС чуть менее перспективны в этом отношении, так как имеются небольшие проблемы при выделении

целевых продуктов (о которых было описано ранее), однако их уникальная способность растворяться в неполярных средах повышает их ценность в других не менее важных превращениях.

Кросс-сочетание арендиазоний тозилатов с бифункциональными олефинами⁶

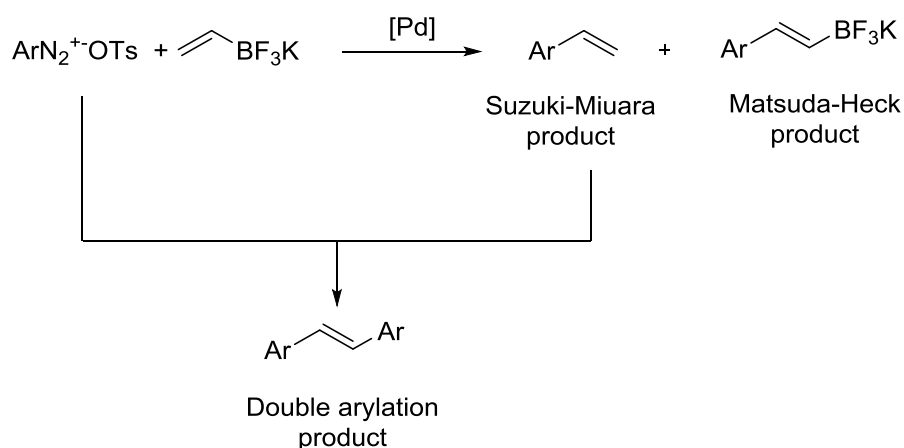
Из литературы известно, что АДС способны реагировать как с бороновыми кислотами и их производными по реакции Сузуки-Миюары, так и с алкенами по реакции Матсуды-Хека. Следовательно, при использовании бифункциональных субстратов, содержащих как остатки бороновых кислот, так и алкенильную функцию, встает вопрос о хемоселективности процессов кросс-сочетания. АДТ проявили высокую активность как в реакциях Матсуды-Хека, так и Сузуки-Миюары. Следовательно, данное исследование является крайне актуальным.

Более того, данное направление исследований является крайне актуальным и для химии АСД в принципе. Известно лишь небольшое число работ, посвященных подобным превращениям [361, 391-394]. Ранее было показано, что АДФБ реагируют по механизму реакции Сузуки-Миюары с винилтрифторборатом калия в присутствии палладиевых катализаторов сложной структуры с образованием стиролов с умеренными выходами. Однако, в некоторых случаях, наблюдалось также образование стильбенов как продуктов двойного арилирования.

Для изучения данного вопроса, в качестве модельного субстрата нами был выбран винилтрифторборат калия, как типичный представитель бифункциональных субстратов в реакциях кросс-сочетания. Кроме того, в наших предыдущих исследованиях мы показали, что реакция АДТ с VF_3K -производными протекает более активно, чем с бороновыми кислотами. Еще одним преимуществом винилтрифторбората калия является его коммерческая доступность. Реакция кросс-сочетания АДТ с данным

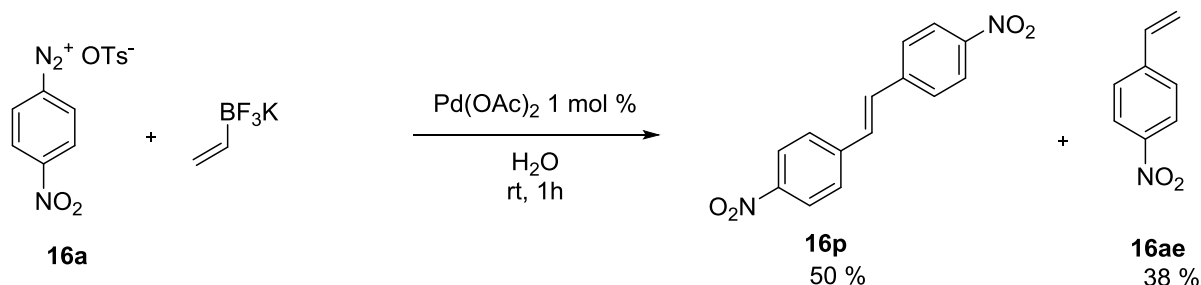
⁶ Часть работы выполнена совместно с группой проф. Felrina F.-X. Университет Нанта, г. Нант, Франция

субстратом может протекать по трем направлениям: в реакционной массе мы должны наблюдать образование трех основных продуктов: продукт реакции Сузуки-Миуара, Матсуда-Хека и продукт двойного арилирования, причем продукт двойного арилирования (стильбен), может образовываться как из продукта реакции Сузуки, так и из продукта реакции Хека:



Интересной синтетической задачей является подбор таких условий проведения превращения, чтобы получался лишь один из продуктов.

При добавлении 1 mol % $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ к водному раствору АДТ **16a** и винилтрифторбората калия (соотношение 1:ВФБК 1:1.2) происходит бурное выделение азота. Однако, полная конверсия АДТ **16a** достигалась лишь за 1 час. Нам удалось препаративно выделить два образующихся в данных условиях продукта: стильбен **16p** (50 %) и стирол **16ae** (38 %) образующиеся по схеме:



Нами были предприняты попытки оптимизировать условия реакции с целью увеличения хемоселективности процесса (таблица 32).

Таблица 32. Оптимизация условий проведения реакции Pd-катализируемого кросс-сочетания АДТ **16a** и винилтрифторборат калия (ВФБК) в присутствии 1 mol % Pd(OAc)₂

Растворитель	Время реакции, ч	Соотношение АДТ:ВФБК	Выход продукта, % ^a	
			16p	16ae
H ₂ O	1	1:1.2	50	38
H ₂ O	1 ^b	1:1.2	40	36
H ₂ O	96 ^b	1:1.2	12	14
H ₂ O	0.01	1:5	-	69
H ₂ O	1 ^г	1:1.2	16	20
H ₂ O	6	5:1	10	14
ацетатный буфер pH = 5	96	1:1.2	10	40
TRIS-буфер pH=9	1	1:1.2	8	27

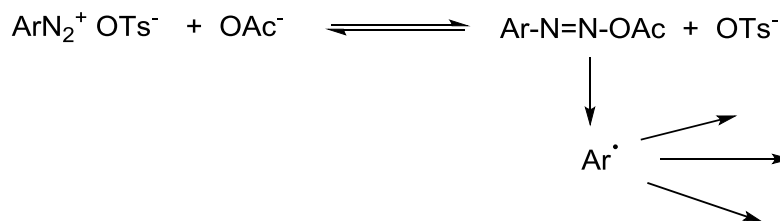
^a препаративный выход; ^b реакция проводилась в атмосфере азота; ^в температура реакции 5 °C; ^г 0,2 mol % Pd(OAc)₂

На сочетание АДТ с винилтрифторборатом калия не влияет кислород воздуха, мы не заметили принципиального различия в протекании реакции (время реакции, соотношение продуктов) в инертной среде и без нее.

Так же мы не получили положительных результатов реакции при пониженной температуре, при 5 °C даже за 96 часов не наблюдалось полной конверсии АДТ **16a**, а продукты **16p** и **16ae** образовывались в минимальном количестве (12 % и 14 % соответственно).

Известно, что pH среды существенно влияет на скорость и направление реакций Pd-катализируемого кросс-сочетания [395]. 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 продукта также снижался.

Нами также исследовался состав продуктов реакции при использовании пятикратного избытка АДТ **16a**. Мы обнаружили, что при этом существенно снижается выход стирола **16ae**, но и выход стильбена **16p** неожиданно оказался низким.

Совершенно иная ситуация нами наблюдалась при использовании 5-кратного избытка винилтрифторборат калия. В этом случае реакция протекала с бурным выделением азота, и через несколько секунд наблюдалась полная конверсия АДТ. При этом в реакционной массе обнаружены только следовые количества стильбена **16p**, а стирол **16ae** был выделен с выходом 69 %.

Таким образом, изменение соотношения АДТ **16a**:ВФБК позволило существенно увеличить хемоселективность процесса в сторону образования продукта реакции Сузуки-Миюара. Реакция в таком случае проводилась в кинетически контролируемых условиях, что, вполне ожидаемо, снижает концентрацию стильбена в продукте. Однако, интересным является тот факт, что мы не обнаруживаем VF_3K -производного стирола (продукта реакции Хека-Матсуды). Более того, реакция протекает в считанные секунды уже при комнатной температуре. В целом, данные наблюдения демонстрируют высокую реакционную способность АДТ в реакциях с VF_3K -производными.

Однако, использование больших избытков ВФБК существенно снижает синтетическую ценность подобного подхода.

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)₂ (схема 36, таблица 33).

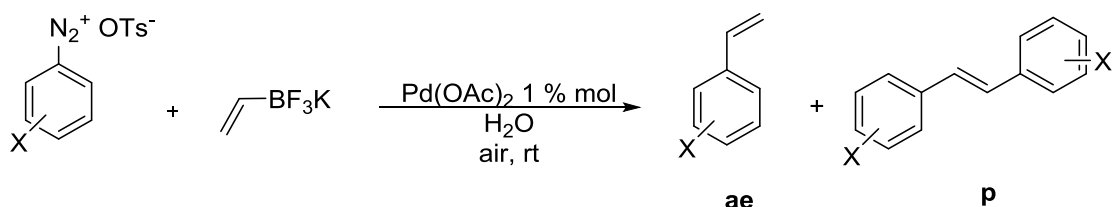


Схема 36. Взаимодействие АДТ и ВФБК в воде присутствии 1 mol % Pd(OAc)₂

Таблица 33. Результаты реакции АДТ и ВФБК в воде в присутствии 1 mol % Pd(OAc)₂

АДТ, X	Время реакции, ч	Выход продукта, % ^a	
		ae	p
2-OMe 11a	0.5	62	- ^b
4-OMe 12a	1	- ^b	20
2-NO ₂ 14a	0.25	55	- ^b
3-NO ₂ 15a	1	5	74
4-NO ₂ 16a	1	38	50
2- Br 26a	0.25	35	- ^b
3-Br 27a	0.25	26	- ^b
4-Br 48a	1	29	- ^b

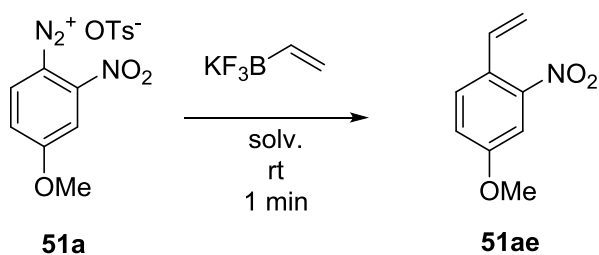
^a препаративный выход; ^b продукт не был обнаружен в реакционной массе; ^b продукт препаративно не выделялся, однако был обнаружен в реакционной массе

Как видно из данных таблицы 33, электронодефицитные АДТ (**14a-16a, 26a, 27a, 48a**) проявляют сходную с электроноизбыточными АДТ (**3,24**)

реакционную способность. При этом скорость реакции с орто-замещенными АДТ (**11a,14a, 26a**) оказалась выше, чем для соответствующих мета- и пара-замещенных АДТ, что согласуется с описанными нами ранее закономерностями для реакции Сузуки-Мияуры.

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 (**26a,27a,48a**), нами не обнаружены даже в следовых количествах продукты замещения брома, что в очередной раз подтверждает более высокую реакционную способность диазо-группы АДТ в данном типе превращений.

Дальнейшие исследования нами были проведены с использованием АДТ **51a**, в связи с наличием в структуре координирующего заместителя ($-\text{NO}_2$) в орто-положении и электронодонора в пара-положении. Так, мы провели ряд экспериментов по кросс-сочетанию 2-нитро-4-метоксибензолдиазоний тозилатом (**50a**) с винилтрифторборат калия в присутствии 1 mol % $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ по схеме:



Изначально, мы использовали наилучшие условия протекания сочетания в водной среде с 5-кратным избытком винилтрифторборат калия (ВФБК) в присутствии 1 mol % $\text{Pd}(\text{OAc})_2$. Нам удалось выделить соответствующий стирол **51ae** в количестве 50 % (таблица 34). Таким

образом, можно сказать, что влияние электронных эффектов в АДТ на хемоселективность процесса практически не наблюдается.

Далее мы попытались проанализировать влияние разных растворителей и смеси растворителей на протекание процесса. Стоит оговориться, что в любой среде и при любом соотношении реагентов полная конверсия АДТ наступала менее чем через 1 минуту. Кроме того, для оптимизации процесса нами использовалось соотношение АДТ:ВФБК 1:1,5. Реакцию проводили при комнатной температуре.

Таблица 34. Анализ влияния растворителей на хемоселективность реакции Pd-катализируемого кросс-сочетания АДТ **51a** и винилтрифторборат калия (ВФБК) в присутствии 1 mol % Pd(OAc)₂.

Растворитель	NaOAc 3 эквивалента	Выход, %
H ₂ O	-	50 ^a
MeCN	-	66
MeCN	+	20
THF	-	34
1,4-dioxane	-	44
MeCN/H ₂ O 1:1	+	78
MeCN/H ₂ O 1:1	+ 6 экв	19
MeCN/H ₂ O 1:1	+ 1.5 экв	82
MeCN/H ₂ O 1:1	+	55 ^b
MeCN/H ₂ O 4:1	+	<5
MeCN/H ₂ O 1:4	+	77
MeCN/H ₂ O 1:4	+ 1.5 экв.	76

^a Соотношение АДТ:ВФБК 1:5; ^b 1,2 экв. NaOAc относительно ВФБК

Как можно видеть из таблицы 34, использование органических растворителей (ТГФ, 1,4-диоксан) не увеличивают количества продукта,

образующегося по реакции Сузуки-Миюара **51a**. С другой стороны, оказалось, что использование CH_3CN , сказывается на протекании процесса положительно, и нам удалось выделить 2-нитро-4-метокси стильбен **51a** с выходом 66 %.

В серии работ Correia C. R. D. [396, 397] для эффективного протекания реакции Матсуды-Хека с участием АД использовали основание (NaOAc) в среде ацетонитрила или смеси $\text{CH}_3\text{CN}:\text{DMCO}$, $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$.

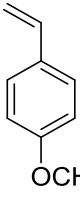
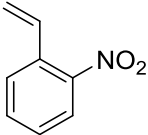
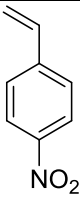
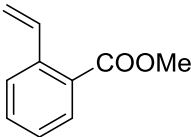
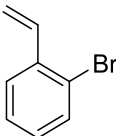
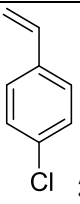
Оказалось, что при использовании NaOAc как со-реагента в среде ацетонитрила, направление реакции изменяется, и мы наблюдаем в большей степени образование продукта реакции двойного арилирования (стильбена **51p**), а соответствующий стирол образовывался лишь с 20 % выходом.

Однако, если использовать смесь ацетонитрила с водой (1:1), в большей степени реализуется механизм реакции Сузуки-Миюара. В результате, при использовании 3 эквивалентов NaOAc , нам удалось выделить **51ae** с выходом 78 %.

При варьировании количества NaOAc , соотношения растворителей (таблица 34) нами определены оптимальные условия протекания хемоселективного кросс-сочетания в условиях конкурирующих реакций Матсуды-Хека и Сузуки-Миюара. Мы смогли добиться максимального выхода продукта реакции Сузуки-Миюара (стирола **51ae** 82 %, таблица 34) при комнатной температуре, в смеси ацетонитрила с водой (1:1), в присутствии 1,5 эквивалента NaOAc , 1 mol % $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и при соотношении АДТ и винилтрифторбората калия 1:1,5.

Нами были апробированы найденные условия и для других АДТ, результаты представлены в таблице 35.

Таблица 35. Результаты кросс-сочетания АДТ и винилтрифторборат калия (ВФБК) в присутствии 1 mol % $\text{Pd}(\text{OAc})_2$

АДТ	продукт	Выход, %	
		с 1,5 экв. NaOAc	без NaOAc
12a	 12ae	78	80
14a	 14ae	5	50
16a	 16ae	5	53
21a	 21ae	76	43
26a	 26ae	51	
57a	 57ae	45	

Нами было замечено, что присутствие NaOAc не во всех случаях способствует протеканию процесса по механизму реакции Сузуки-Мияуры. Так в случае АДТ **14a** и **16a** высокий выход стильбенов (**14ae** 50 % и **16ae** 53 %) был получен в отсутствии NaOAc (таблица 35), а в случае использования 1,5 эквивалентов NaOAc выходы не превышали 5 %. Однако, при кросс-сочетании АДТ **21a**, **26a**, **57a** с винилтрифторборатом калия, лучшие результаты были получены в присутствии NaOAc. В случае АДТ **12a**,

использование NaOAc не играет принципиального значения, нами был получен п-метоксистирол **12ae** с выходом 78 % (в присутствии NaOAc) и 80 % из реакции без NaOAc.

Таким образом, нами впервые 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-Миюары в бифазной системе в присутствии NaOAc.

3.3.2. Реакция Гомберга-Бахмана с участием арендиазоний додецилбензолсульфонатов в неполярных средах

Реакция Гомберга-Бахмана является, пожалуй, одним из первых методов синтеза несимметричных бифенилов [398]. Несмотря на очевидные недостатки данного превращения, оно остается актуальным и по сей день, так как оно не требует Pd-катализа. В классическом варианте реакция Гомберга-Бахмана проводилась в водных средах в присутствии арилируемых аренов. Более современные модификации реакции Гомберга-Бахмана реализовывались и в органических средах с использованием АСД и, например, катализаторов межфазного переноса [399, 400] или триазенов [401]. Использование водных сред часто является необходимым для взаимодействия АСД и основания в гомогенной среде. Однако, не всегда можно использовать воду в качестве растворителя для синтеза сложных органических структур, поэтому разработка новых методов формирования связей С-С в разных условиях и в различных растворителях, является актуальной задачей.

Уникальная способность АДБС растворяться в неполярных средах позволила нам впервые провести реакцию Гомберга-Бахмана в среде арена в присутствии Et₃N:

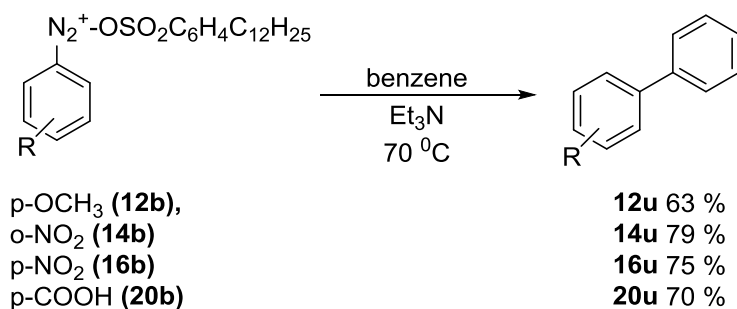


Схема 37. Арилирование бензола с использованием АДБС в присутствии Et₃N

При добавлении органического основания Et₃N к раствору АДБС (**12b** или **16b**) мы наблюдали изменение цвета и бурное выделение азота. Для ускорения реакции процесс проводили при 70 °С, время реакции составляло 20-40 минут. Попытки провести реакцию при комнатной температуре увеличивали время реакции до 2-3 часов. Стоит отметить, что при 70 °С в отсутствии Et₃N, процесс протекает с полной конверсией АДБС, однако время реакции при этом составляет не менее 10 часов и выход соответствующего бифенила **16u** составил 42 %. По данным ГХ/МС мы наблюдали присутствие побочного продукта гидро-дедиазонирования (появление данного продукта обоснованно и обсуждалось нами при арилировании олефинов АДБС глава 4., раздел 4.3.1.).

Использование в качестве основания пиридина при 70 °С и при комнатной температуре приводила к образованию продуктов его арилирования.

Мы провели реакцию между АДБС в чистом пиридине. Оказалось, что уже при комнатной температуре проходит его арилирование с количественным выходом (в расчете на взятую соль) :

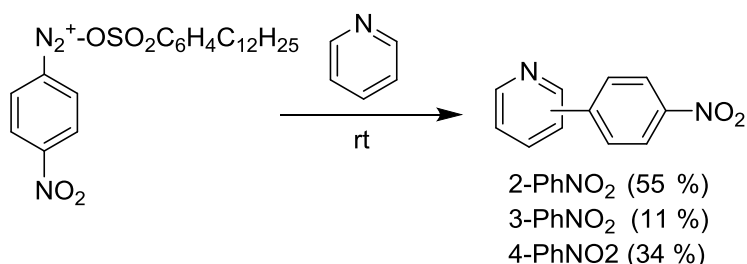
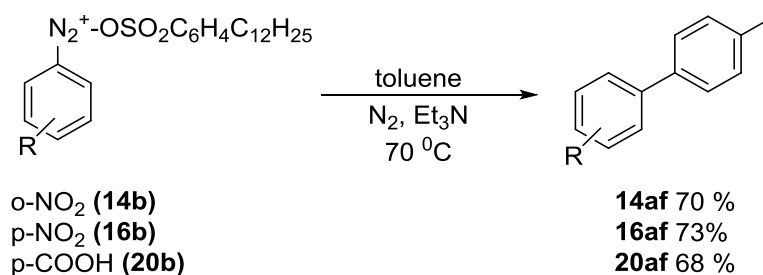


Схема 38. Арилирование пиридина с использованием АДБС при комнатной температуре

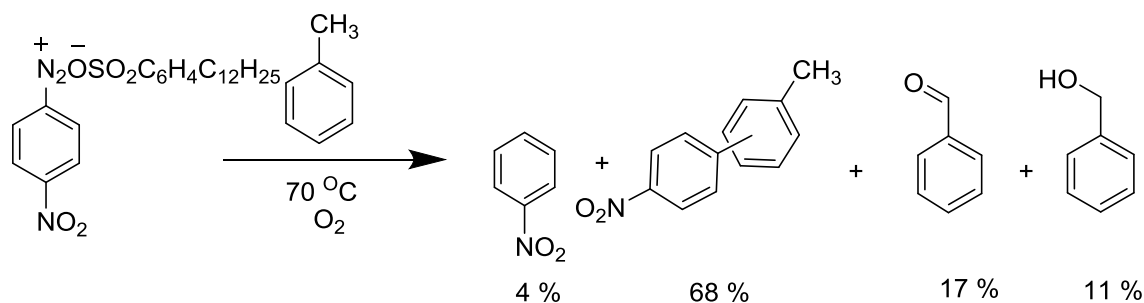
Нам не удалось найти данных о прямом арилировании пиридина. В основном, синтез арилпиридинов реализуется через кросс-сочетание 2-галогенпиридинов с аренборными кислотами [402-405] или с использованием магнийорганики [406-408]. В указанных работах селективно образуется 2-фенилпиридин, так как синтез направлен на замещение галогена во 2-положении. В нашем случае мы наблюдаем образование трудноразделимой смеси трех изомеров (схема 38), что является небольшим недостатком, который вполне может быть преодолен путем подбора оптимальных условий проведения реакции.

Как видно из схемы 37, выходы соответствующих бифенилов (**12u**, **14u**, **16u**, **20u**) высокие, что выгодно отличает разработанный метод от реакции с использованием АДБФ в водных средах, где выходы не превышают 40 % [399].

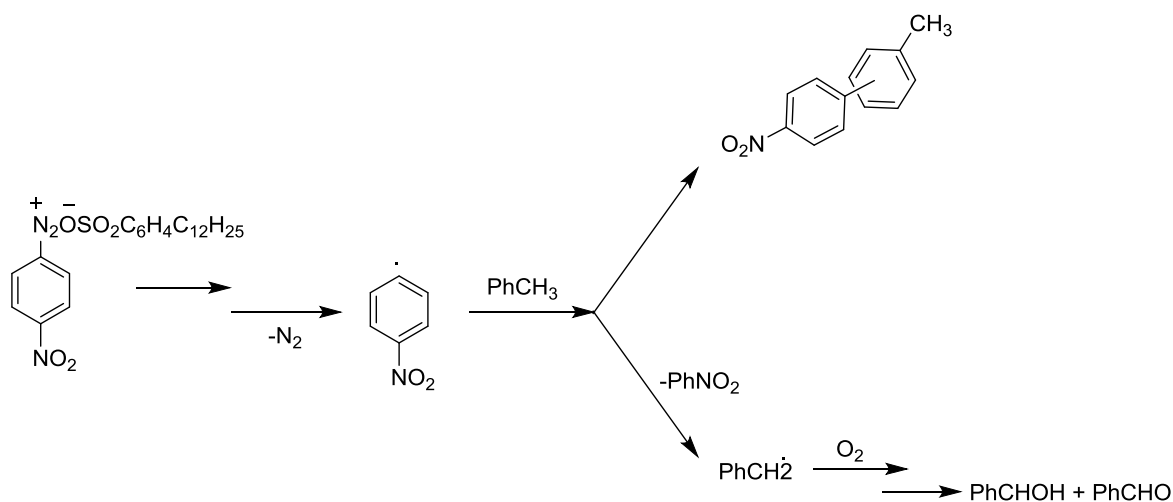
Кроме того, при использовании толуола в качестве растворителя и субстрата для арилирования, нами были выделены бизамещенные бифенилы с выходами указанными в схеме:



При проведении реакции в атмосфере кислорода воздуха, мы наблюдали образование трех изомеров бифенила, а так же в реакционной массе присутствовали продукты окисления толуола и продукты гидродедиазонирования АДБС:



Появление в реакционной массе продуктов окисления, нами было объяснено схемой:



Неполярные среды (в том числе и толуол), способствуют стабилизации образующегося на первой стадии радикала. Далее активная частица взаимодействует либо с субстратом (толуолом), образуя целевой продукт, либо по второму пути, в результате которого происходит гомолитический отрыв водорода от метильной группы в толуоле с последующим образованием продуктов окисления (бензальдегид и бензилового спирта).

В инертной атмосфере нами не наблюдается образование подобных побочных продуктов. Самое главное, что в инертной атмосфере происходит образование лишь одного пара-изомера бифенила, реакция становится региоселективной. Реакции образования несимметричных бифенилов в среде субстрата в отсутствие неорганических оснований ранее не были известны.

Таким образом, нами впервые показана принципиальная возможность синтеза несимметричных бифенилов с высокими выходами арилированием аренев АДБС в присутствии Et_3N в инертной атмосфере.

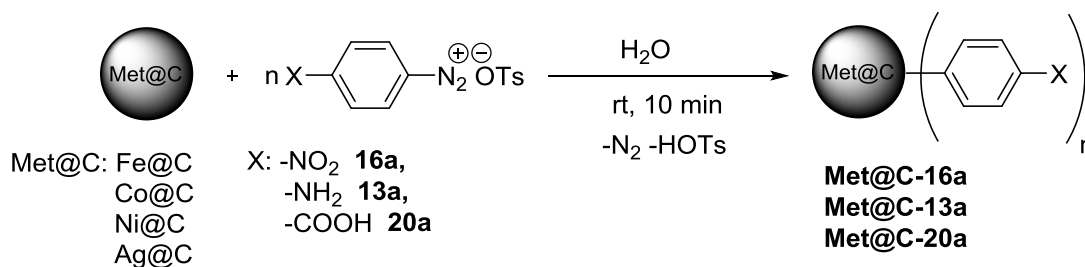
3.3.3. Образование связи С-С с графитовыми структурами с участием арендиазоний алкилбензолсульфонатов

С 2000 годов началось активное изучение процесса модификации нано- и макроповерхности АСД. Столь высокий интерес к данным процессам связан с тем что в результате образуются материалы с заданными свойствами, которые используются в разных сферах деятельности (медицине, аналитической химии, полимерной химии, биохимии и т.д.) [409-416]. На сегодняшний день существует два принципиальных подхода к созданию на нано- или макроповерхности органического слоя: адсорбционный метод с образованием не прочных физических связей [417-421] и метод создания новых ковалентных прочных связей между поверхностью и органической молекулой [422-425], который дает возможность контролировать процесс модификации и большую селективность дальнейших поверхностных превращений функциональных групп [412, 426, 427].

Метод образования ковалентной связи зачастую реализуется с участием АСД [428-434]. В основном, для этих целей используют АДФБ, однако, в связи с их плохой растворимостью в воде, методы модификации подразумевают использования органических растворителей, ПАВ, или длительного ультразвукового воздействия.

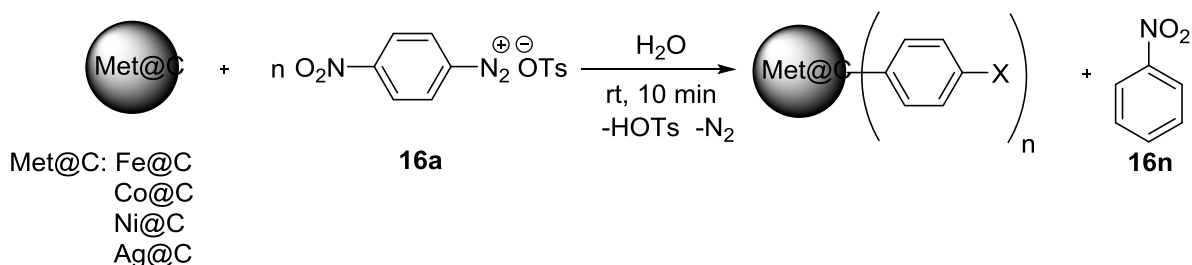
Нами показано, что АДТ прекрасно себя зарекомендовали как реагенты для образования новых С-С-связей в реакциях Матсуды-Хека и Сузуки-Миюары, в том числе в водной среде. В связи с этим нами было проведено исследование по использованию АДТ для образования новых С-С-связей с нано- и макроповерхностью в водной среде без использования ПАВ или органических растворителей.

Оказалось, что при добавлении предварительно суспензированных наноразмерных частиц металлов покрытых углеродной оболочкой Met@C (наноразмерные частицы металлов покрытые углеродной оболочкой, любезно предоставлены проф. Ермаковым А.Е., Институт физики металлов, УРО РАН, г. Екатеринбург [435]) к водному раствору АДТ при комнатной температуре происходит бурное выделение азота⁷.



Время реакции составило 10 минут, далее полученные материалы тщательно промывались дистиллированной водой, этанолом и ацетоном до исчезновения в промывных водах каких либо возможных продуктов разложения АДТ (контроль по ТСХ, ГХ/МС и качественной реакции с 2-нафтолом). Кроме того, многократная промывка наночастиц позволила нам удалить возможные сорбционные продукты с поверхности. Продукты сушили на воздухе в течение 12 часов.

По данным ГХ/МС в промывных водах обнаружены продукты дediaзонирования. Оказалось, что параллельно модификации протекает процесс гидро-дediaзонирования АДТ:



Нами было замечено, что подобного спонтанного выделения азота не происходит, если к водному раствору добавить наноразмерные частицы

⁷ Работа выполнялась совместно с к.х.н., ассистентом каф. БИОХ Постниковым П.С.

металла не покрытые углеродной оболочкой, кроме того в промывных водах нами не зафиксирован продукт гидро-дедиазонирования АДТ. Это первое косвенное доказательство, что в случае Met@C происходит образование новых С-С-связей.

Одним из основных методов доказательства факта модификации наноразмерной поверхности частиц, является ИК-спектроскопия [436, 437]. Образование новых С-С-связей между остатком АДТ и углеродной поверхностью наночастиц Met@C нами был доказан с использованием ИК-спектроскопии.

На рисунке 23 представлены ИК-спектры исходных частиц Ni@C и модифицированных образцов Ni@C-13a, Ni@C-16a, Ni@C-20a:

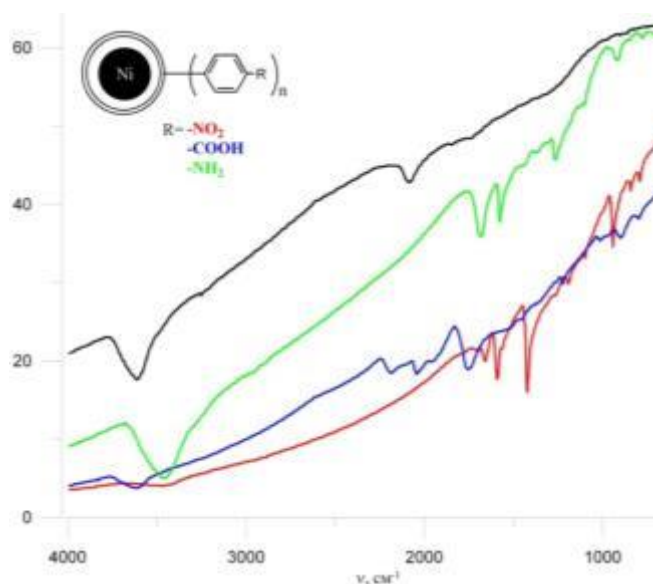


Рисунок 23. ИК-спектры материалов Ni@C-13a, Ni@C-16a, Ni@C-20a в сравнении с исходными наночастицами Ni@C (отражение, на кристалле ZnSe).

Таблица 36. Частоты колебаний связей образцов Met@C-13a,16a,20a

	13a	16a	20a
Fe@C	1625, 3426	1346, 1521, 1628	1601, 3441
Ni@C	1618, 3441	1346, 1519, 1634	1601, 3444

Co@C	1617, 3440	1347, 1520, 1632	1594, 3434
Ag@C	1633, 3436	1336, 1463, 1743	1630, 3434

Как видно из таблицы 36 и рисунка 23, в ИК-спектрах **Met@C-16a** наблюдаются характеристические частоты колебаний связей группы NO_2 -групп в районе $1330\text{-}1370\text{ см}^{-1}$ (симметричные колебания связи ароматических -NO_2 -групп) и в области $1500\text{-}1540\text{ см}^{-1}$ (ассиметричные колебания ароматических -NO_2 -групп). Также в спектрах присутствуют полосы колебаний связей C-H ароматического кольца ($1000\text{-}1250\text{ см}^{-1}$), что совпадает с опубликованными данными в работах [436, 437].

В ИК-спектрах образца **Met@C-13a** присутствуют полосы колебаний связей C-H ароматического кольца ($1000\text{-}1250\text{ см}^{-1}$) а так же характеристические полосы колебаний связей NH_2 -групп в областях 3441 , $1500\text{-}1619\text{ см}^{-1}$, $1233\text{-}1376\text{ см}^{-1}$ и $750\text{-}850\text{ см}^{-1}$.

Для модифицированных наночастиц **Met@C-20a** характеристичными являются полосы колебаний связей групп -COOH в области $1300\text{-}1700\text{ см}^{-1}$ и 3437 см^{-1} , появление которых мы наблюдаем на ИК-спектрах.

Образцы модифицированных материалов **Fe@C-13a**, **Fe@C-16a**, **Fe@C-20a** были изучены методом совмещенного термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии с масс-спектрометрическим контролем газообразных продуктов ТГ/ДСК.

Изменение массы исходных наночастиц **Fe@C** в процессе нагрева в атмосфере аргона до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ описывается плавной кривой с 2% потерей массы до $400\text{ }^\circ\text{C}$ и относительно резкой потерей массы ($12,9\%$) в интервале $400\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 24). Выделение тепла может быть связано с постепенным окислением углеродных слоев на поверхности наночастиц остаточным кислородом, содержащимся в аргоне. Данный факт подтверждает и масс-спектр выделяющихся газов. Интенсивное выделение CO_2 (44 а.е.м.) приходится на максимальную потерю массы (12%) в интервале $400\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$. В этом же интервале резко падает и концентрация O_2

(32 а.е.м.) в аргоне. Остаточная масса – 84,15 %, что хорошо согласуется с данными по содержанию углерода, приведенными в [435].

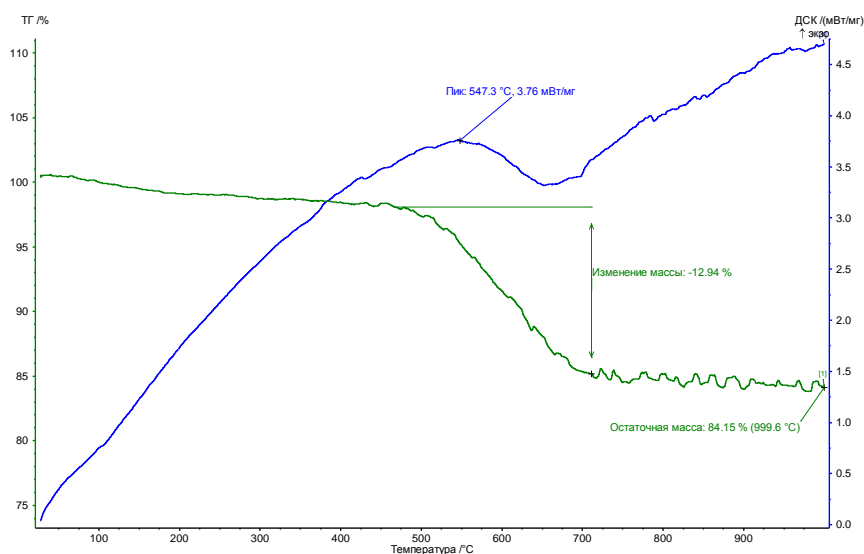


Рисунок 24 . Кривые ТГ/ДСК наночастиц Fe@C

На спектре совмещенного термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии с масс-спектрометрическим контролем газообразных продуктов образца Fe@C-20a по сравнению с исходными частицами Fe@C мы наблюдали резкие изменения (рисунок 25).

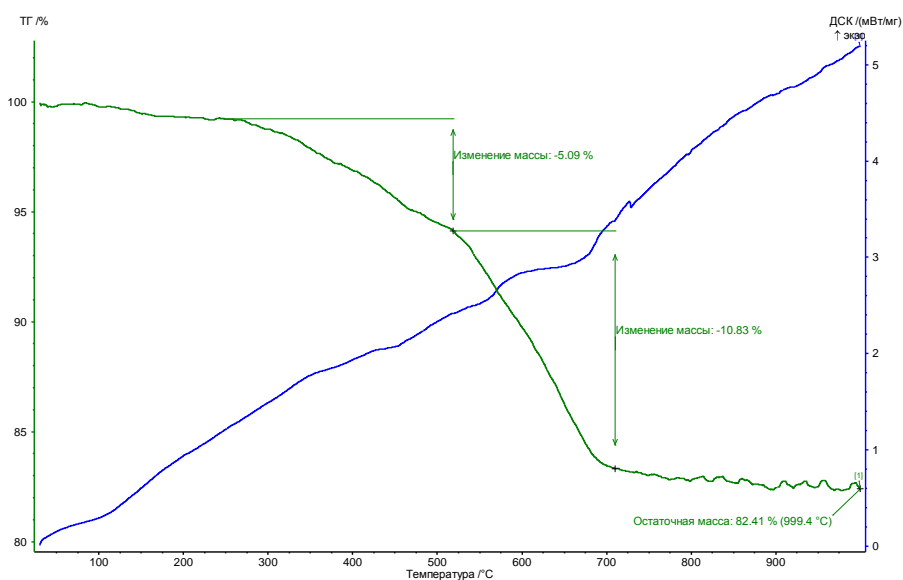


Рисунок 25 . Кривые ТГ/ДСК наночастиц Fe@C-20a

При анализе кривой ТГ/ДСК наночастиц Fe@C-20a (рисунок 25), в области 200-700 °С наблюдается резкая потеря массы. В диапазоне 300-500 °С масса уменьшается на 5% и сопровождается выделением значительных количеств CO₂. Это существенное отличие от кривой ТГ/ДСК исходных наночастиц. В данном интервале температур, ожидаемо происходит декарбоксилирование карбоксильных групп находящихся на поверхности наночастиц. В диапазоне 500-700 °С кривые ТГ/ДСК образцов Fe@C-20a и исходных Fe@C практически не отличаются. Остаточная масса при 1000 °С составила 82,41 %, что лишь на 1,7% меньше, чем у исходных частиц Fe@C. На кривых ТГ/ДСК нами не обнаружено и характерных пиков, свидетельствующих о плавлении или сублимации возможной бензойной кислоты, которая могла бы появиться на поверхности за счет собционных эффектов. Термический распад углеродной оболочки и поверхностно привитых групп происходит в одном температурном диапазоне. Таким образом, можно сделать вывод, что в результате процесса модификации поверхностные группы связаны с углеродной оболочкой наночастиц ковалентно.

В подтверждение вывода о ковалентной модификации процесса, говорит и тот факт, что кривые ТГ/ДСК образцов Fe@C-13a и Fe@C-16a, сопровождаются тепловыми эффектами испарения нитробензола или анилина. Остаточная масса в случае образца Fe@C-13a составила 83,04, в случае Fe@C-16a 82,40 % (таблица 37).

На основании полученных данных из ТГ/ДСК нами проведен расчет количества привитых групп на 1 г модифицированных порошков. Относительная разность масс была приведена в абсолютную потерю массы и отнесена на 1 г образца. Для расчета количества ммоль поверхностных групп были взяты молекулярные массы соответствующих групп (C₆H₄-COOH, C₆H₄-NO₂, C₆H₄-NH₂). Результаты расчета приведены в таблице 37.

Таблица 37. Данные ТГ/ДТА анализа образцов Fe@C-13a, Fe@C-16a, Fe@C-20a

Образец	Температурные пределы потери массы, °С	Разница в остаточных массах между Fe@C и образцом, %	Содержание активных групп,	
			ммоль/г	ммоль/м ²
Fe@C	400-700	-	-	-
Fe@C-13a	300-700	1,11%	0,12	$8,6 \times 10^{-4}$
Fe@C-16a	250-700	1,6%	0,13	$9,3 \times 10^{-4}$
Fe@C-20a	300-700	1,7%	0,14	1×10^{-3}

Из данных таблицы 37 (содержание активных групп) четко видно, что количество прививаемых функциональных групп не зависит от природы заместителя и в среднем составляет 0,13 ммоль/г.

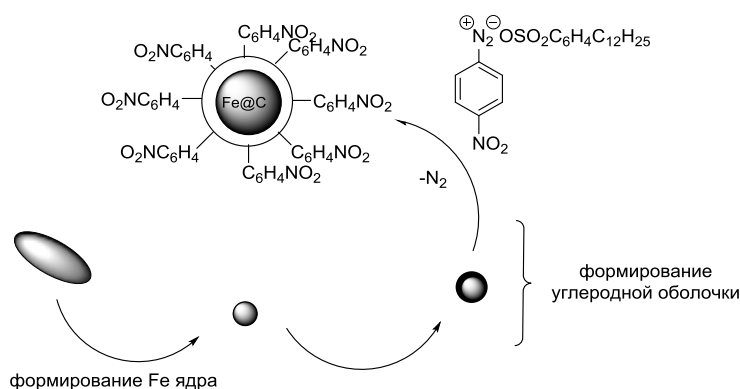
Таким образом, мы разработали спонтанный метод образования новых С-С-связей с углеродной поверхностью наноразмерных частиц металлов в отсутствие Pd-катализаторов в водной среде. Кроме фундаментального значения, данный метод носит и прикладной характер, так как в результате образуются наночастицы с заданными свойствами и являющиеся потенциально-полезными материалами для медицины (Приложение В).

Наночастицы Fe@C, Ni@C, Co@C, Ag@C были получены газофазным методом. С другой стороны существует метод получения наноразмерных частиц металлов покрытых углеродной оболочкой методом электроискрового диспергирования в углеводородных средах [438]. Ранее нами показано, что АДБС, в связи с их липофильностью, могут легко суспензироваться в неполярных средах, в том числе в углеводородах и, если использовать при синтезе наноразмерных частиц раствор АДБС, то можно сразу на поверхности образовывать С-С-связь с органическим остатком.

Формирование наночастиц Fe@C-16a с одновременным образованием связи между углеродной поверхностью частиц и остатком

АДБС проводили в две стадии. На первой этапе нами была синтезирована АДБС **16b** (по методу описанному в главе 2). На второй стадии осуществляли *in situ* синтез наночастиц методом электроискрового диспергирования в растворах соли диазония в гексане при массовой концентрации АДБС **16b** 5 %.

Нами был предположен следующий механизм процесса их получения, состоящее из последовательного диспергирования железных гранул, покрытие их углеродным слоем и дальнейшая *in situ* функционализация, как представлено на схеме:



Присутствие функциональных групп на поверхности наночастиц подтверждали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры, представленные на рисунке 26 свидетельствуют о прививке на поверхность органического остатка соли, о чем свидетельствует наличие характеристических полос поглощения бензольных колец в области 1600cm^{-1} и NO_2 групп при $1300-1400$ и $1500-1650\text{cm}^{-1}$.

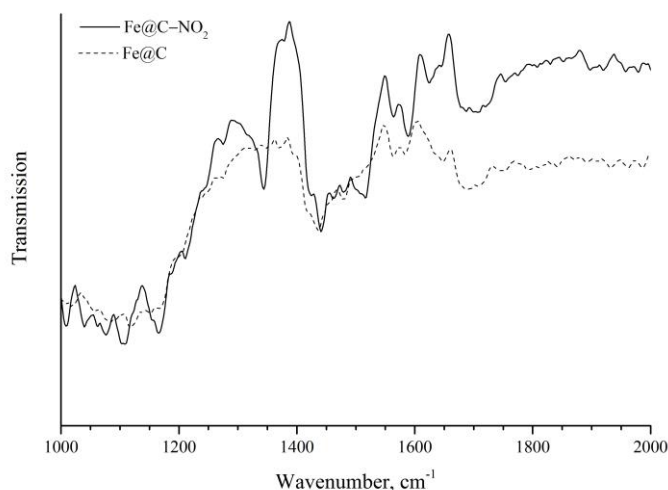


Рисунок 26. ИК-спектры наночастиц Fe@C-16a

Также наличие органических групп на поверхности наночастиц подтверждали методом совмещенного термического анализа ТГА/ДСК/ДТА (рисунок 27).

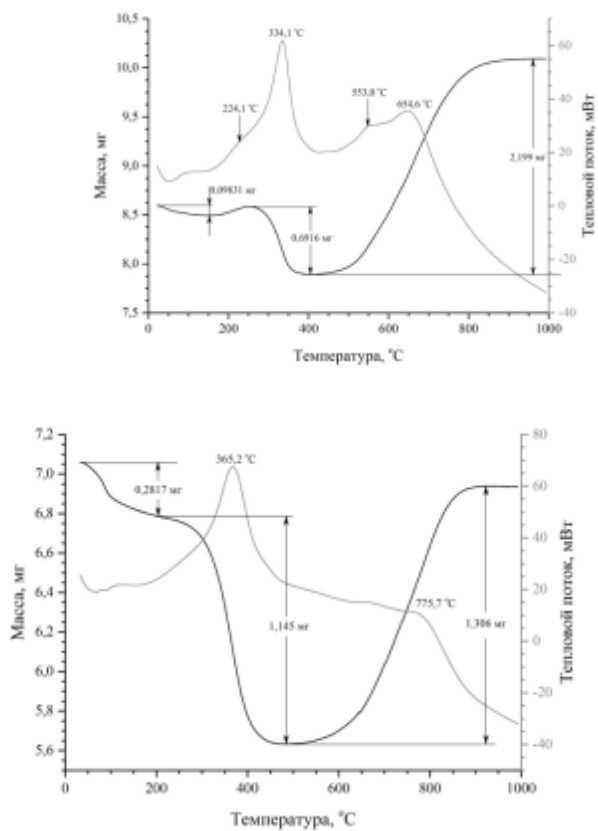


Рисунок 27. Спектры ТГА/ДСК/ДТА для Fe@C (а) и модифицированных Fe@C-NO₂ (б) наночастиц

Увеличение потери массы образцов по сравнению с немодифицированными наночастицами, полученными тем же методом, в области от 210 до 450 °С, соответствующей окислению свободного углерода, свидетельствует о наличии на поверхности органической фазы. Кроме того, экзотермический эффект в данной области и наличие пика выделения углекислоты на масс-спектрах образцов в тех же диапазонах температур (рисунок 28) свидетельствуют об окислении органической фазы и ковалентной функционализации поверхности частиц.

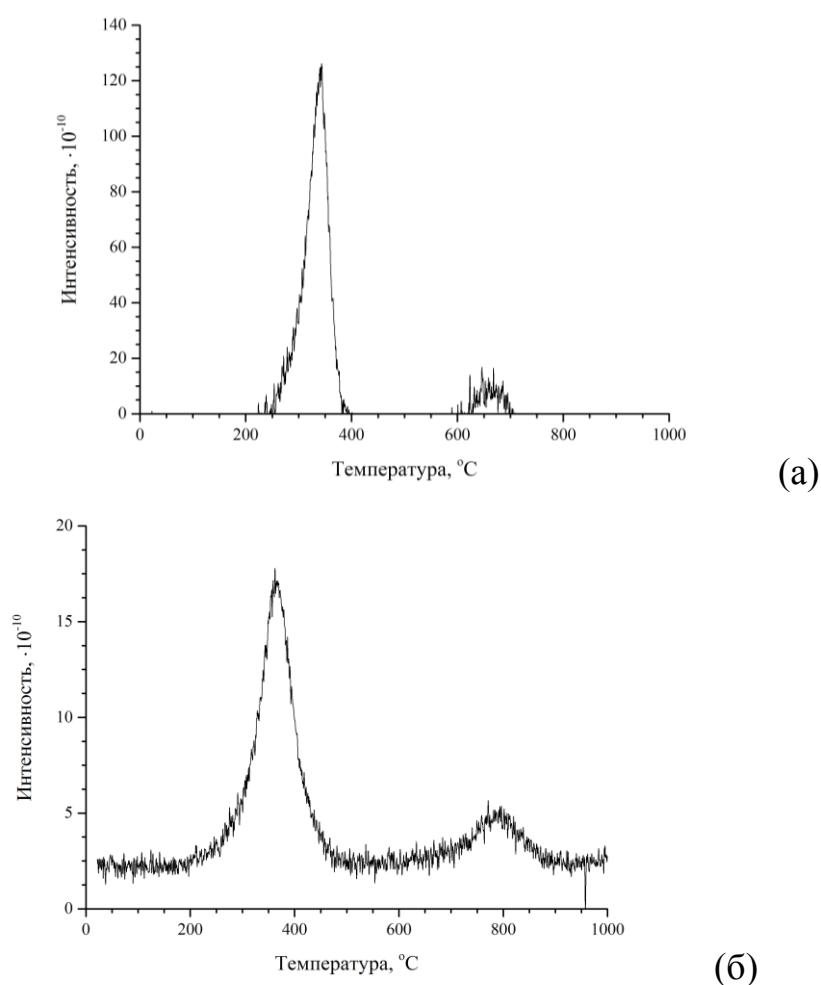
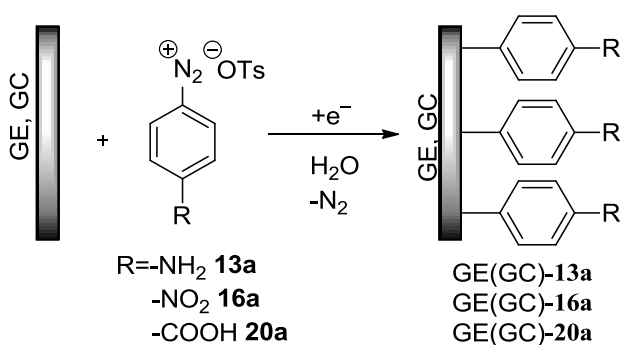


Рисунок 28. Масс-спектры термического выделения углекислоты для Fe@C (а) и модифицированных Fe@C-16a (б) наночастиц

Из полученных графиков нами было рассчитано, среднее количество функциональных групп, приходящееся на 1 г наноматериала. Для

немодифицированных наночастиц количество углеродной фазы составляет 8,04 % от общей массы образца. Для наночастиц Fe@C-16a, полученных в 5 % растворе АДБС, она составляет 16,8 %, что соответствует массовому содержанию функциональных групп 8,8%, и составляет 0,537 ммоль/г. Количество функциональных групп, ковалентно связанных с поверхностью наночастиц данным методом значительно превышает аналогичный показатель при синтезе наноматериалов по стандартной схеме. Так, при модификации поверхности последовательным методом с использованием тетрафторборатных [436] и АДТ (описано ранее в данном разделе) количество функциональных групп данного вида не превышает 0,12-0,15 ммоль/г. Увеличение количества функциональных групп может быть связано с дополнительной активацией углеродной поверхности в процессе синтеза частиц.

Кроме того, нами показано, что образование новых связей С-С между остатками АДТ спонтанно протекает и с макроповерхностями графитового (GE) и стеклоуглеродных (GC) электродов⁸:



Процесс модификации электродов заключался в простом их погружении в водный раствор АДТ (13a, 16a, 20a) после чего электроды промывались бидистиллированной водой и этанолом.

Методом ИК-спектроскопии МНПВО нами зафиксировано наличие полос колебания связей ароматического кольца и функциональных групп. Так, на рисунке 29 приведен пример сравнения ИК-спектра исходного

⁸ Работа проводилась совместно с научным коллективом лаборатории микропримесей ТПУ, профессором д.х.н. Слепченко Г.Б.

графитового электрода с ИК-спектром модифицированного графитового электрода АДТ 20а (GE-20а).

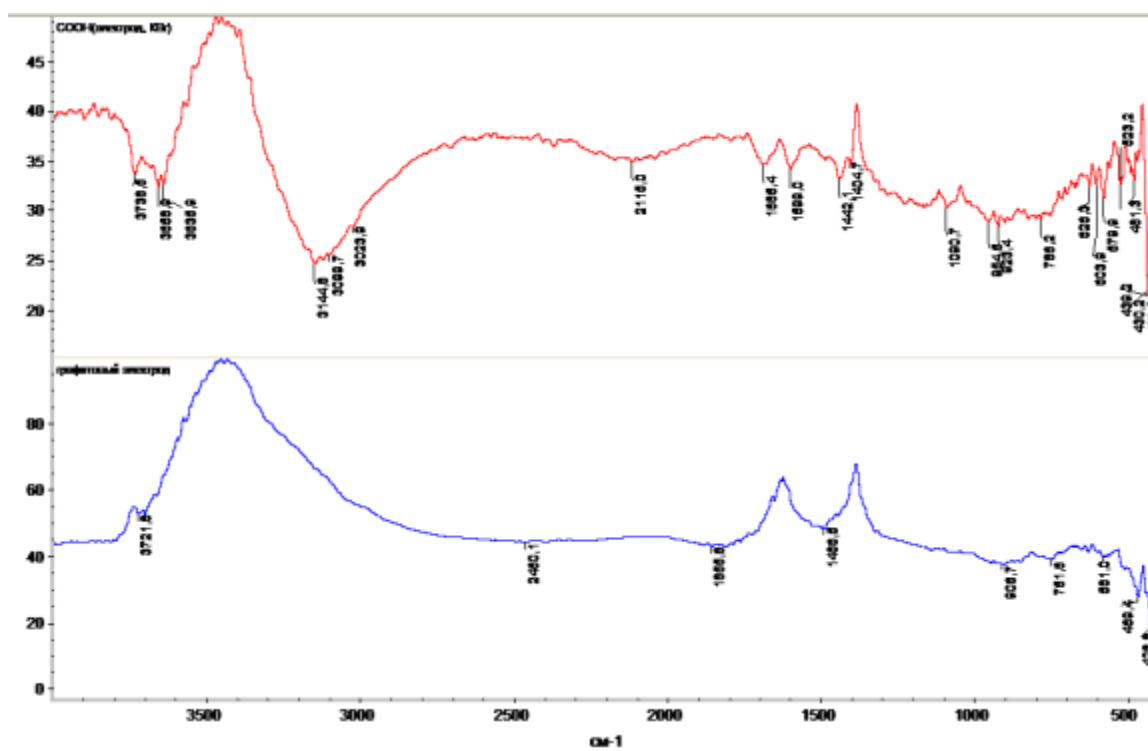


Рисунок 29. ИК-спектр электродов GE (нижний спектр) и **GE-20a** (верхний спектр)

На ИК-спектре **GE-20a** мы наблюдаем появление полос поглощения при 3659, 1685, 1590, 786 см^{-1} , отвечающие карбоксильной группе и фенильному ядру.

Модификация электродов, является ключевым вопросом в области повышения чувствительности вольтамперометрических методов детектирования низких концентраций металлов, неметаллов и органических соединений. На сегодняшний день существует достаточно широкий спектр методов модификации электродов, такие как адсорбция (хемосорбция) реагента на поверхности электрода; химическое привязывание с фиксацией модификатора через различные группы с образованием ковалентных связей; включение в полимерную или неорганическую пленку; помещение в пасту из графитовых материалов различных веществ, в том числе и неорганических

соединений; электрохимический синтез на поверхности электрода металло-комплексного или полимерного модификатора [439]. Начиная с 90-годов прошлого столетия, появились работы связанные с ковалентной модификацией поверхности электродов с использованием АСД, в основном в качестве модификаторов использовали АДФБ или АДХ [428, 430, 431, 440-444]. Для создания ковалентной связи между поверхностью электрода и остатком АСД в перечисленных выше работах чаще всего используют электрохимическое восстановление с добавками $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4$ в случае АДФБ. Для доказательства успешного протекания ковалентной модификации поверхности электродов авторы многих статей используют ИК-спектроскопию. Полученные в результате ковалентной модификации новые электроды показали большую чувствительность в отношении многих анализируемых веществ, например для определения допамина [445], анализа белков [446], для селективного определения витамина С и мочевой кислоты [447, 448] и т.д.

Нами показано, что при использовании АДТ в качестве модификатора и создания ковалентной связи с поверхностью графитового (GE) или стеклоуглеродного (GC) электродов не требуется их электрохимического осаждения. Процесс протекает самопроизвольно при комнатной температуре. Нами было замечено, что при использовании в процессе модификации отрицательного потенциала ($E_{\text{э}} = -2,0\text{В}$) в течение 5-300 с, происходит образование визуально заметной пленки на поверхности. При использовании такого электрода при вольтамперометрическом определении водорастворимых витаминов и флавоноидов наблюдали уменьшение либо отсутствие аналитического сигнала определяемого компонента. В первую очередь, это связано с образованием многослойных структур на подложке и блокирования поверхности электрода, данный факт так же был подтвержден [440].

Экспериментальным путем нами были найдены оптимальные условия проведения процесса модификации с целью создания высокочувствительного

графитового и стеклоуглеродного электрода (таблица 38). Апробацию модифицированных **GE-20a** проводили на примере вольтамперометрического определения кварцетина.

Таблица 38. Влияние концентрации модификатора и времени контакта раствора diazonиевой соли **20a** на аналитический сигнал кварцетина (С (кварцетина) 0,2 мг/дм³, фоновый электролит 0,1 М Na₂HPO₄)

Условия получения модифицированного электрода		Ток пика, I _п кварцетина, мкА
Концентрация АДТ, мг/дм ³	время погружения, с	
30	5	0,49± 0,05
30	10	0,52± 0,06
300	5	0,35±0,09
1000	5	0,26±0,06
1000	10	0,23±0,05
30	15	0,15±0,03
30	30	0,11±0,02

Рабочей концентрацией исходной АДТ **20a** для приготовления модифицированного электрода является концентрация 30 мг/дм³, время погружения электрода 5-10 с, дальнейшее увеличение концентрации и времени приводит к снижению аналитического сигнала кварцетина (как видно из таблицы 38).

Таким образом, нами показано, что АДТ способны спонтанно, без наложения потенциала, реагировать с поверхностью графитового или стеклоуглеродного электрода с образованием связи С-С и созданием высокочувствительных электродов, которые нашли применение при вольтамперометрическом детектировании разных компонентов (Приложение Г).

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C записывали на спектрометрах 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 с использованием газового хроматографа Agilent 7890A с масс-селективным детектором Agilent 5975C (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). Микроволновый реактор CEM 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 % CF_3COOH со скоростью подачи элюента 1мл/мин при длине волны 320 нм. От 0 до 10 мин H_2O -ацетонитрил от 0 до 100 %, с 10 до 12 мин 100 % ацетонитрил. Объем вводимой пробы 20 мкл.

Термический анализ проводился на анализаторе 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 Br₂ хроматографией на сухой колонке. Ароматические амины использовали марки «хч», при необходимости перекристаллизовывали из подходящего растворителя [182]. p-TsOH·H₂O чистота 98 % «Aldrich», ДБСК марки «techn., mixture of isomers» активность 90 % «Fluka», сульфониламид, KI, NaNO₂ и NaN₃ 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 [182]. Использованы сульфолен чистота 98 % «Aldrich»; Pd(OAc)₂, PdCl₂, Pd/C, Pd(TFA)₂ «Aldrich»; аренборные кислоты и арентрифторбораты калия «Aldrich», «Fluka», Alfa Aesar, ABCR и VWR. ВБФК и ВБП чистота 95 % «Aldrich». Хлорид иода, N-иодсукцинимиды получали по известным методикам [449, 450]

Типовая методика иодирования АДТ (3а, 6а, 11а-14а, 16а, 17а, 19а, 20а, 32а, 34а, 35а, 37а) и АДБС (12б, 14б, 16б, 20б, 32б). В 6 мл дистиллированной воды растворяли АДТ или АДБС (1 ммоль) далее прибавляли 0,332 г (2,5 ммоль) KI. Температура реакции 20-23 °С, время реакции не превышало 30 минут. Контроль реакции осуществляли методом ТСХ (элюент бензол) и отрицательной качественной пробой на 2-нафтол. Далее к реакционной массе добавляли Na₂S₂O₃ для нейтрализации свободного иода. Выпавший осадок отфильтровывали и сушили при нормальных условиях. Маслообразные продукты экстрагировали этилацетатом, органический слой сушили над MgSO₄ и далее отгоняли органический растворитель.

Типовая методика иодо-дедиазонирования анилинов (3а, 11а-14а, 16а, 17а, 19а, 20а, 32а, 34а, 35а, 37а). В 5 мл ледяной уксусной кислоты (дистиллированной воды) растворяли 1,14 г (6 ммоль) p-TsOH, далее прибавляли 3 г полимерного диазотирующего агента P⁺NO₂⁻ (tert-BuONO). После 2-3 минут вносили 3 ммоль соответствующий анилин. Время реакции

составило 20-30 мин. Конец реакции определяли методом ТСХ (элюент $\text{HCl}:\text{CH}_3\text{CN}$ 10:0.5). После полной конверсии субстрата к реакционной массе прибавляли 2,5 кратный избыток 2,49 г (15 ммоль) KI. Происходило бурное выделение азота и образование иодпродукта. Кристаллические продукты отфильтровывали и сушили, маслообразные экстрагировали этилацетатом.

4-иодбензойная кислота (20g). Выход: 85%; $T_{\text{пл.}} = 266\text{--}268$ °C ($T_{\text{пл.лит.}} = 270$ °C [451]). ^1H ЯМР (300 МГц, DMSO- d_6): 7.94 (d, $J = 7.8$ Hz, 2 H), 7.81 (d, $J = 7.8$ Hz, 2 H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, DMSO- d_6): 164.8, 130.0, 128.1, 99.4.

Ди(4-иодфенил)метан (35g). Выход 80 %. $T_{\text{пл.}} = 92\text{--}94$ °C ($T_{\text{пл.лит.}} = 93\text{--}94$ °C [451]). ^1H ЯМР (300 МГц, DMSO- d_6): 7.60 (d, $J = 7.8$ Hz, 4 H), 6.91 (d, $J = 7.8$ Hz, 4 H), 3.87 (s, 2 H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, DMSO- d_6): 140.2, 137.7, 131.2, 91.9, 41.0

Получение тетраэтиламмоний иоддихлорида Me_4NCl_2 . В водный раствор тетраэтиламмоний хлористого (концентрация 64 %) прибавляли 6,13 г (38 ммоль) хлорида иода (предварительно смешинного с 5 мл 35 % соляной кислоты). Мгновенно образовывался желтый осадок, который отфильтровывали и промывали на фильтре водой, диэтиловым эфиром. Полученный продукт сушили 4 часа при температуре 50 °C. Выход 83 %. $T_{\text{пл.}} 218\text{--}220$ °C ($T_{\text{пл.лит.}} = 198$ °C [452]), выход 83 %.

Синтез 4-иод-2-нитроанилина (14h) ICl в растворе уксусной кислоты в присутствии натрия уксуснокислого. В 25 мл уксусной кислоты помещали о-нитроанилин (**14**) (0,69 г. 5 ммоль) , NaOAc (0,37 г. 5,25 ммоль) при 90 °C. Параллельно готовили реагент для этого: ICl (0,813 г. 5,25 ммоль) растворяли в 3 мл. уксусной кислоты. После добавления реагента к реакционной массе выдерживали 30 минутную при 90 °C. По окончании реакции (ТСХ элюент- бензол) смесь выливали в ледяную воду, обрабатывали тиосульфатом натрия и отфильтровывали выпавший продукт. Выход 1,13 г. (85-90%). $T_{\text{пл.}} = 99\text{--}101$ °C ($T_{\text{пл.лит.}} = 102\text{--}104$ ° [453]).

Синтез 2,4,6-триоданилина (24i) системой ICl/HCl_{aq}. В 50 мл HCl растворяли 0,438 г (2 ммоль) п-иоданилин (24), далее к раствору прибавляли 0,606 мл (5 ммоль) ICl. Реакционную массу выдерживали 3 часа. Контроль реакции по ТСХ (элюент гексан:этилацетат 3:2). По окончании реакции добавляли Na₂S₂O₃ для нейтрализации металлического иода, продукт отфильтровывали. Выход (24i) 80 %. Тпл. = 185-186 °С (Тпл.лит. = 185-187 °С [454])

Типовая методика электрофильного иодирования аминов NIS в растворе этилового спирта. В 10 мл этилового спирта помещали 5 ммоль ароматического амина (14, 16, 54, 55) и перемешивали до полного растворения. Прибавляли 1 мл H₂SO₄ конц., и в 3 приема в течение 2-3 минут прибавляли 2,25 г. (10,5 ммоль) NIS. По окончании реакции к реакционной массе прибавляли 20 мл. 5%-ного раствора NaOH. Продукт отфильтровывали, сушили на воздухе. Продукт перекристаллизовывали из бензола.

4,6-дииод-2-нитроанилина (14i). Выход 95%. Тпл.= 244-246 °С (Тпл.лит. = 243-245) [451]

2,6-дииод-4-нитроанилин (16i). Выход 96%. Тпл.= 150-152 °С (Тпл.лит. = 152) [166]

6-Иод-2-нитро-4-хлоранилин (54h): Выход 94 %. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ=6.8 (с, 2H NH₂), 7.9 (д, J=2.4 Гц, 1H), 8.2 (д, J=2.4 Гц, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ=88.54; 122.32; 126.10; 131.06; 142.38, 145.55.

2,4-Дииод-6-фторанилин (53i). Выход 86 %. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ=4.2 (с, 2H, NH₂); 7.25...7.29 (м, 1H); 7.7 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ=84.70; 123.8; 124.45; 136.07; 141.13; 148.57; 151.19.

3,5-Дииод-4-аминоацетофенон (55i): Выход 80 %. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ=2.5 (с, 3H CH₃); 5.1 (с, 2H, NH₂); 8.2 (с, 2H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ=26.89; 80.87; 130.43; 140.21; 150.92; 193.18.

Получение 2-иод-4-нитроанилина (16h) Me₄NICl₂ в растворе уксусной кислоты. В 5 мл ледяной уксусной кислотой помещали 1,38 г. (10

ммоль) п-нитроанилина (**16h**), затем 3,25 г (20 ммоль) Me_4NCl_2 и выдерживали 30 минут на кипящей водяной бани, охлаждали, продукт отфильтровывали и сушили на воздухе. Затем вновь растворяли в ледяной уксусной кислоте, отфильтровывали продукт, промывали эфиром и вновь сушат на воздухе. Выход 1,91 (75-80%). Тпл = 112-114 °С (Тпл.лит. = 114-116 °С) [166])

Типовая методика иодирования аминокантрахинона (36, 52) системой I_2/HIO_3 в растворе уксусно-серной кислоты. В 15 мл уксусной кислоты загружали 1,11 г (5ммоль) аминокантрахинона (**36, 52**), 2,5 г (20 ммоль) иода, 0,88 г иодноватой кислоты, 1 мл конц. H_2SO_4 и перемешивали в течении 2,5 часов при 70-75 °С. (ТСХ элюент – бензол) Затем реакционную массу выливали в 120 мл воды, осадок отфильтровывали, промывали водным раствором сульфата натрия, водой.

1-амино-2-иодантрахинон (36h). Выход 80 % Тпл.= 246 °С (Тпл.лит=247-248 °С [295])

1-амино-2,4-дииодантрахинон (36i). Выход 80 %. Тпл. = 216 °С (Тпл.лит = 217-218 °С [295]). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta=2.5$ (с, 3H CH_3); 5.1 (с, 2H, NH_2); 8.2 (с, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta=26.89$; 80.87; 130.43; 140.21; 150.92; 193.18.

1,3-дииод-2-аминокантрахинон (52i). Выход 70 %. Тпл. = 180 °С (Тпл.лит = 181-183 °С [295]).

Типовая методика получения полииодаренов (14j,k, 16j,k, 24j,k 36j,k 53j, 55j 56j) из соответствующих аминов под действием NaNO_2 /KI/p-TsOH в MeCN. В 12 мл ацетонитрила растворяли 1,72 г (9 ммоль) p-TsOH и к полученному раствору добавляли 3 ммоль иодароматического амина (**14h,i; 16h,i; 24,i; 36h,i; 53i; 55i; 56**). К получившейся суспензии протонированной формы амина при 10-15 °С добавляли подготовленный водный раствор NaNO_2 (0,4 г, 6 ммоль) и KI (1,2 г, 7,5 ммоль) в 1,8 мл воды. В течение 10 мин поддерживали температуру реакционной массы 10-15 °С, далее реакцию продолжали при 20 °С (суммарное время указано в таблице

17). После полной конверсии субстрата (контроль ТСХ) к реакционной массе добавляли 40 мл воды, добавляли Na_2CO_3 (1М; pH=9...10) и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (2 М, 6 мл). Осадок ароматического полииодида отфильтровывали (или экстрагировали эфиром). При необходимости проводили колоночную хроматографию (элюент пентан:эфир – 1:3 или пентан: CH_2Cl_2 - 1:5) или перекристаллизацию из соответствующего растворителя.

2,5-дииоднитробензол (14j). Выход 90 %. Тпл. = 107-108 °С (Тпл.лит. = 106-107 °С [251]).

2,3,5-триоднитробензол (14k). Выход 60 %. Тпл. = 164 °С (Тпл.лит. = 165-166 °С [295]).

3,4-дииоднитробензол (16j). Выход 73 %. Тпл. = 110 °С (Тпл.лит. = 112 °С [295]).

3,4,5-триоднитробензол (16k). Выход 70 %. Тпл. = 160 °С (Тпл.лит. = 161 °С [295]).

1,4-дииоданилин (24j). Выход 78 %. Тпл. = 130-131 °С (Тпл.лит. = 129 °С [455]).

1,2,3,5-тетраиодбензол (24k). Выход 50 %. Тпл. = 162-164 °С (Тпл.лит. = 162-165 °С [453]). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.695 (с, 2H, аром). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 108.2, 123.0, 132.0, 133.6.

1,2-дииодантрахинон (36j). Выход 48 %. Тпл. = 235-236 °С (Тпл.лит. = 236 °С [295]).

1,2,4-триодантрахинон (36k). Выход 68 %. Тпл. = 222 °С (Тпл.лит. = 222-223 °С [295]).

3,4,5-Триодацетофенон (55j). Выход 60 %. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ =8.3 (с, 2H); 2.53 (с, 3H, CH_3). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ =27.76; 108.23; 139.65; 140.35; 195.69.

1,2-дииодбензол (56j). Выход 73 %. Маслообразный продукт. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.0 (dd, 2 H), 7.8 (dd, 2 H). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 107.9, 128.8, 138.9.

Типовая методика бромо-дедизонирования ароматических аминов (11, 12, 14-18, 24, 48, 50,51,57) в отсутствии органических растворителей. В агатовую ступку помещали (2 ммоль) ароматический амин (11, 12, 14-18, 24, 48, 50,51,57), 0,456 г (2,4 ммоль) *p*-TsOH, 0,28 мл (2,4 ммоль) *tert*-BuONO, (2,4 ммоль) тетрабутиламмоний бромид и каталитическое количество (1 mol %) CuBr₂. Всю смесь растирали в течение 10-25 минут, наблюдали интенсивное выделение азота. Реакционную массу выдерживали 20-30 минут. После завершения реакции (контроль ТСХ), твердую реакционную массу помещали в воду и экстрагировали CH₂Cl₂. Органический слой отделили и сушили над MgSO₄, далее растворитель удаляли в роторном испарителе при пониженном давлении. Дальнейшая очистка продукта проводилась с помощью колоночной хроматографии с использованием гексана:дихлорметана в качестве элюирующей системы.

2-броманизол (11l). Выход 44 %. Маслообразный продукт. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ =3,9 (с, 3H CH₃); 6,81-6,92 (м. 2H, аром); 7,25-7,30 (д. 1H, аром.); 7,53-7,56(д. 1H, аром.).

4-броманизол (12l). Выход 45 %. Маслообразный продукт. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 3.78 (с, 3 H), 6.78 (д, J= 9.1 Hz, 2H), 7.38 (д, J= 9.1Hz, 2H).

2-бромнитробензол (14l). Выход 71 %. Тпл. = 38 - 39.5 °С (Тпл.лит= 39-41 °С [456]).

3-бромнитробензол (15l). Выход 77 %. Тпл= 51 - 52 °С (Тпл.лит= 55°С [457]).

4-бромнитробензол (16l). Выход 87 %. Тпл= 125 - 126 °С (Тпл.лит= 126-127 °С [456]).

4-бромцианобензол (17l). Выход 82 %. Тпл= 110 °С (Тпл.лит= 111-112 °С [458]).

2-бромцианобензол (18l). Выход 68 %. Тпл= 55°С (Тпл.лит= 55-56 °С [458]).

4-бромидбензол (24l). Выход 64 %. Тпл= 87-89 °С (Тпл.лит= 90 °С [459]).

1,4-дибромбензол (48l). Выход 60 %. Тпл= 82-84 °С (Тпл.лит= 86 °С [460]).

2-нитро-4-метоксибромбензол (50l). Выход 78 %. Тпл= 31-33 °С (Тпл.лит= 32 °С [461]).

2-метокси-4-нитробромбензол (51l). Выход 80 %. Тпл= 101-102 °С (Тпл.лит= 102-103 °С [462]).

4-хлорбромбензол (57l). Выход 46 %. Тпл= 64-66 °С (Тпл.лит= 65 °С [463]).

Типовая методика diazotирования-хлорирования ароматических аминов (12, 14-18, 50, 51) в отсутствие органических растворителей. В агатовую ступку помещали (2 ммоль) ароматический амин (12, 14-18, 50, 51), 0,456 г (2,4 ммоль) p-TsOH, 0,28 мл (2,4 ммоль) tert-BuONO, (2,4 ммоль) бензилтриэтиламмоний хлорид и каталитическое количество (1 % мол.) CuCl₂. Всю смесь растирали в течение 10-25 минут, наблюдали интенсивное выделение азота. Реакционную массу выдерживали 15-20 минут. После завершения реакции (контроль ТСХ), твердую реакционную массу помещали в воду и экстрагировали CH₂Cl₂. Органический слой отделили и сушили над MgSO₄, далее растворитель удаляли в роторном испарителе при пониженном давлении. Дальнейшая очистка продукта проводилась с помощью колоночной хроматографии с использованием гексана:дихлорметана в качестве элюирующей системы.

4-хлоранизол (12m). Выход 54 %. Маслообразный продукт. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 3,69 (с, 3 H), 6,8 (д, J= 9.1 Hz, 2H), 7,21 (д, J= 9.1Hz, 2H).

2-хлорнитробензол (14m). Выход 53 %. Тпл= 34-35 °С (Тпл.лит= 34 °С [456]).

3-хлорнитробензол (15m). Выход 65 %. Тпл= 46-47 °С (Тпл.лит= 34 °С [464]).

4-хлорнитробензол (16m). Выход 70 %. Тпл= 80-81 °С (Тпл.лит= 82-84 °С [465]).

4-хлорцианобензол (17m). Выход 54 %. Тпл= 89-91 °С (Тпл.лит= 90-91 °С [466]).

2-хлорцианобензол (18m). Выход 33 %. Тпл= 41-43 °С (Тпл.лит= 42-44 °С [467]).

2-нитро-4-метоксихлорбензол (50m). Выход 69 %. Тпл= 38-41 °С (Тпл.лит= 44 °С [468]).

2-метокси-4-нитробромбензол (51m). Выход 65 %. Тпл= 76-80 °С (Тпл.лит= 81 °С [469]).

Типовая методика хлоро-дediaзонирования АДБС в среде CCl₄. 2 ммоль АДБС растворяли в 10 мл CCl₄. Реакционную массу нагревали до 70 °С, далее добавляли эквимолярное количество Et₃N. Наблюдали резкое изменение цвета и выделение азота. После полной конверсии АДБС (отрицательная проба на 2-нафтол) CCl₄ отгоняли на роторном испарителе при глубоком вакууме. Маслообразный технический продукт промывали 1Н раствором HCl, далее экстрагировали CH₂Cl₂ (в случае АДБС **12b**) или отфильтровывали осадок (в случае АДБС **16b**).

4-хлоранизол (12m). Выход 86 %. Маслообразный продукт. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 3,69 (с, 3 H), 6,8 (д, J= 9.1 Hz, 2H), 7,21 (д, J= 9.1Hz, 2H).

4-хлорнитробензол (16m). Выход 83 %. Тпл= 80-81 °С (Тпл.лит= 82-84 °С [465]).

Типовая методика one-pot хлоро-дediaзонирования или бромодediaзонирования ароматических аминов. К раствору 0,359 г (1,1 ммоль) ДБСК в 10 мл CCl₄ (CHBr₃) добавляли ароматический амин (1 ммоль) и 0,143 мл (1,2 ммоль) tert-BuONO. 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 дediaзотирования реакционную массу нагревали до температуры кипения (70

°C или 149 °C) и добавляли 0,139 мл (1 ммоль) Et₃N. Реакция сопровождалась бурным выделением азота и изменением цвета реакционной массы. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ (элюент бензол-этанол 9:1) и по качественной реакции на 2-нафтол. После достижения полной конверсии АДБС к реакционной массе добавляли Al₂O₃ (0,3 г) и перемешивали без нагревания в течение 15 минут. Отработанный Al₂O₃ отфильтровывали, промывали небольшим объемом CCl₄ (CHBr₃). Растворы CCl₄ (CHBr₃) объединяли и пропускали через колонку, наполненную Al₂O₃ (элюент CCl₄ или CHBr₃). Растворитель отгоняли в виде азеотропа с AcOH (1:1 масс.) в вакууме.

4-хлортолуол (3m). Выход 45 %. Маслообразный продукт. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.13 (2H, д, J= 8.4 Hz, CHAr), 6.99(2H, д, J= 8.4 Hz, CHAr), 2.22(3H, с, CH₃). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 135.2, 130.1, 129.3, 127.2, 19.8

4-хлоранизол (12m). Выход 51 %. Маслообразный продукт. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 3,69 (с, 3 H), 6,8 (д, J= 9.1 Hz, 2H), 7,21 (д, J= 9.1Hz, 2H).

2-хлорнитробензол (14m). Выход 49 %. T_{пл}= 34-35 °C (T_{пл.лит}= 34 °C [456]).

3-хлорнитробензол (15m). Выход 54 %. T_{пл}= 46-47 °C (T_{пл.лит}= 34 °C [464]).

4-хлорнитробензол (16m). Выход 49 %. T_{пл}= 80-81 °C (T_{пл.лит}= 82-84 °C [465]).

4-хлорцианобензол (17m). Выход 76 %. T_{пл}= 89-91 °C (T_{пл.лит}= 90-91 °C [466]).

4-хлоразобензол (37m). Выход 89 %. T_{пл}= 90 °C (T_{пл.лит}= 91 °C [470]).

4-броманизол (12l). Выход 72 %. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО d₆), δ 7.42 (д, J = 8.5 Гц, 2 H), 6.95 (д, J = 8.5 Гц, 2 H), 3.74 (с, 3 H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО), δ 148.90, 134.36, 115.19, 111.1, 55.29.

4-бромнитробензол (16l). Выход 78 %, $T_{пл} = 124\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($T_{пл.лит} = 126\text{-}127\text{ }^{\circ}\text{C}$ [456]). $^1\text{H ЯМР}$ (300 МГц, ДМСО- d_6), δ 8.14 (д, $J = 8.4$ Гц, 2 H), 7.88 (д, $J = 8.4$ Гц, 2 H). $^{13}\text{C ЯМР}$ (75 МГц, ДМСО- d_6), δ 146.7, 132.8, 129.3, 125.3.

4-бромбензонитрил (17l). Выход 66 %, $T_{пл} = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($T_{пл.лит} = 111\text{-}112\text{ }^{\circ}\text{C}$ [458]). $^1\text{H ЯМР}$ (300 МГц, ДМСО- d_6), δ 7.87 (м, 4 H). $^{13}\text{C ЯМР}$ (75 МГц, ДМСО- d_6), δ 134.1, 132.6, 127.6, 118.1, 110.6.

4-бромазобензол (37l). Выход 83 %, $T_{пл} = 89\text{ }^{\circ}\text{C}$ (лит. $89\text{-}90\text{ }^{\circ}\text{C}$ [470]). $^1\text{H ЯМР}$ (300 МГц, ДМСО d_6), δ 7.86 (м, 2 H), 7.73-7.80 (м, 4 H), 7.56 (м, 3 H). $^{13}\text{C ЯМР}$ (75 МГц, ДМСО- d_6), δ 151.6, 150.6, 132.4, 131.7, 129.4, 124.8, 124.3, 122.6.

Типовая методика гидро-дедиазонирования АДБС в среде углеводородов. В 10 мл соответствующего насыщенного углеводорода (Октан, Декан, Додекан, Эйкозан) растворяли (2 ммоль) АДБС (**12b**, **16b**, **20b**). Далее добавляли эквимольное количество Et_3N , наблюдали резкое выделение азота, изменение цвета и расслоения реакционной массы. Реакционная массы анализировалась с использованием ГХ/МС.

Типовая методика гидро-дедиазонирования АДТ в среде этилового спирта. В 15 мл этилового спирта растворителя (2 ммоль) АДТ (**12a**, **16a**). Реакцию проводили при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Полную конверсию АДБС контролировали по отрицательной реакции на 2-нафтол. Далее реакционную массу экстрагировали этилацетатом, органический слой сушили над MgSO_4 . Далее отгоняли растворитель на роторном испарителе при низком вакууме. Выходы полученных продуктов указаны в главе 4, раздел 4.2.2..

Типовая методика получения ароматических азидов из АДТ. К раствору АДТ (1 ммоль) в 10 мл воды при комнатной температуре добавляли 0,065 г (1 ммоль) NaN_3 при постоянном перемешивании. Наблюдалось бурное выделение азота, время реакции не превышало нескольких секунд. Полученные ароматические азиды (**1o,12o-14o,16o,17o,19o,20o,35o,37o**)

отфильтровывали и сушили на воздухе. Выходы азидов полученных по данном методу указаны в таблице 23.

Типовая методика получения ароматических азидов из аминов. К раствору 1,71 г (9 ммоль) *p*-TsOH в воде (10 мл) добавляли ArNH_2 (1 ммоль); после 1 минуту перемешивания порциями в течение 5 минут добавляли 0,621 г (9 ммоль) NaNO_2 . Полученный раствор перемешивали до полной конверсии субстрата (контроль методом ТСХ, элюент бензол-этанол 9:1). К раствору добавляли 0,104 г (1,6 ммоль) NaN_3 . Наблюдалось бурное выделение N_2 . Кристаллические арилазиды отфильтровывали, промывали водой (20 мл), сушили на воздухе. Маслообразные азиды экстрагировали этилацетатом, сушили безводным Na_2SO_4 в течение 4 часов, осушитель отфильтровывали, растворитель упаривали на роторном испарителе при пониженном давлении.

1-Азидо-4-нитробензол 16о. Выход 100%, Тпл 72°C (лит. 71-72 °C [111]). ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ : 8.25 (д, $J = 9.0$ Гц, 2 H), 7.35 (д, $J = 9.0$ Гц, 2 H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ : 146.7, 144.0, 125.5, 120.1. ИК (KBr): $\nu = 2125 \text{ см}^{-1}$. МС (ЭУ): $m/z = 164$ ($[\text{M}]^+$).

1-Азидо-2-нитробензол 14о. Выход 94%, Тпл 52°C (лит. 51-52 °C [471]). ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ : 8.01 (д, $J = 9.6$ Гц, 1 H), 7.74 (м, 1 H), 7.59 (м, 1 H), 7.36 (д, $J = 9.6$ Гц, 1 H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ : 140.5, 134.4, 133.6, 125.4, 121.7. ИК (KBr): $\nu = 2123 \text{ см}^{-1}$. МС (ЭУ): $m/z = 164$ ($[\text{M}]^+$).

1-Азидо-3-нитробензол 15о. Выход 93%, Тпл 53°C (лит. 54 °C [472.]). ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ : 7.99 (д, $J = 6.9$ Гц, 1 H), 7.82 (с, 1 H), 7.68 (м, 1 H), 7.59 (д, $J = 6.9$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ : 148.5, 141.2, 131.2, 125.7, 119.6, 113.7. ИК (KBr): $\nu = 2124, 2105 \text{ см}^{-1}$. МС (ЭУ): $m/z = 164$ ($[\text{M}]^+$).

1-Азидо-4-метоксибензол 12о. Выход 95%. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ : 7.05 (д, $J = 9.0$ Гц, 2 H), 6.98 (д, $J = 9.0$ Гц, 2 H), 3.39 (с, 3 H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ : 156.8, 131.4, 120.9, 115.3, 55.4. ИК (KBr): $\nu = 2106 \text{ см}^{-1}$. МС (ЭУ): $m/z = 149$ ($[\text{M}]^+$).

4-Азидобензойная кислота 20o. Выход 98%, Тпл 178°C (лит. 180 °C [472]). ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆) δ: 7.95 (д, J = 8.4 Гц, 2 H), 7.20 (д, J = 8.4 Гц, 2 H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО d₆) δ: 166.8, 144.0, 131.4, 127.6, 119.3. ИК (KBr): ν = 2108 см⁻¹.

4-Азидобензонитрил 17o. Выход 97%, Тпл 66°C (лит. 66 °C [111]). ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО d₆) δ: 7.85 (д, J = 8.4 Гц, 2 H), 7.29 (д, J = 8.4 Гц, 2 H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО d₆) δ: 144.5, 134.1, 120.2, 118.5, 107.1. ИК (KBr): 2111 см⁻¹. МС (ЭУ): m/z= 144 ([M]⁺).

(E)-1-(4-Азидофенил)-2-фенилдиазен 37o. Выход 98%, Тпл 90°C (лит. 89-90 °C [473]). ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО d₆) δ: 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). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆) δ: 151.6, 148.8, 145.3, 142.3, 137.7, 129.7, 128.0, 125.4. ИК (KBr): 2118 см⁻¹.

1-Азидо-4-метилбензол 3o. Выход 72%. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО d₆) δ: 7.22 (д, J = 8.4 Гц, 2 H), 7.00 (д, J = 8.4 Гц, 2 H), 2.28 (с, 3 H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆) δ: 136.4, 134.4, 130.4, 118.9, 20.4. ИК (KBr): 2139, 2106 см⁻¹. МС (ЭУ): m/z= 133 ([M]⁺).

1-Азидо-4-бромбензол 48o. Выход 97%. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО d₆) δ: 7.58 (д, J = 8.7 Гц, 2 H), 7.09 (д, J = 8.7 Гц, 2 H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆) δ: 138.9, 132.7, 121.3, 117.0. ИК (KBr): 2113 см⁻¹. МС (ЭУ): m/z= 197 ([M]⁺).

Азидобензол 1o. Выход 67%. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆) δ: 7.39 (м, 2 H), 7.17 (м, 1 H), 7.07 (д, J = 7.8 Гц, 2 H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆) δ: 139.3, 130.0, 125.6, 119.0. ИК (KBr): 2122, 2090 см⁻¹. МС (ЭУ): m/z= 119 ([M]⁺).

1-Азидо-4-гексилбензол 5o. Выход 61%. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆) δ: 7.23 (д, J = 8.1 Гц, 2 H), 7.02 (д, J = 8.1 Гц, 2 H), 2.57 (м, 2 H), 1.55 (м, 2 H), 1.25 (м, 6 H), 0.87 (м, 3 H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆) δ: 139.3, 136.5, 129.7, 118.8, 34.4, 31.0, 30.8, 28.1, 22.0, 13.8. ИК (KBr): 2110 см⁻¹. МС (ЭУ): m/z= 203 ([M]⁺).

1-Азидо-4-децилбензол 7о. Выход 89%. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ : 7.23 (д, $J = 8.1$ Гц, 2 H), 7.02 (д, $J = 8.1$ Гц, 2 H), 2.56 (м, 2 H), 1.52 (м, 3 H), 1.22 (м, 7 H), 1.03 (м, 5 H), 0.84 (м, 4 H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ : 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): 2109 cm^{-1} .

2-Азидобензойная кислота 19о. Выход 92%, Тпл 146°C (лит. 148 °C [474]). ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ : 7.78 (д, $J = 7.5$ Гц, 1 H), 7.62 (м, 1 H), 7.37 (д, $J = 7.5$ Гц, 1 H), 7.29 (м, 1 H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ : 166.4, 138.6, 133.1, 131.1, 125.0, 123.9, 120.8. ИК (KBr): 2127, 2107 cm^{-1} .

1-Азидо-4-иодбензол 24о. Выход 80%, Тпл 31°C (лит. 31-32 °C [475]). ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ : 7.74 (с, 2 H), 6.95 (с, 2 H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ : 139.4, 138.5, 121.5, 89.1. ИК (KBr): 2126, 2084 cm^{-1} . МС (ЭУ): $m/z = 245$ ([M]⁺).

4-Азидобифенил 49о. Выход 63%, Тпл 72°C (лит. 70-72 °C [474]). ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО d_6) δ : 7.69 (д, $J = 8.4$ Гц, 2 H), 7.63 (д, $J = 7.2$ Гц, 2 H), 7.47-7.42 (м, 2 H), 7.37-7.32 (м, 1 H), 7.19 (д, $J = 8.4$, 2 H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО d_6) δ : 139.1, 138.6, 137.0, 129.0, 128.2, 127.5, 126.4, 119.6. ИК (KBr): $\nu = 2137, 2099$ cm^{-1} . МС (ЭУ): $m/z = 195$ ([M]⁺).

Бис(4-Азидофенил)метан 35о. Выход 96%, Тпл 110-113°C. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО d_6) δ : 7.25 (д, $J = 6.0$ Гц, 4 H), 7.03 (д, $J = 6.0$ Гц, 4 H), 3.90 (с, 2 H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО d_6) δ : 138.1, 137.1, 130.2, 119.1, 40.1. ИК (KBr): $\nu = 2127, 2087$ cm^{-1} .

(2-Азидо-5-хлорфенил)фенилметанон 58о. Выход 98%, Тпл 82°C (лит. 83-84 °C [476]). ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО d_6) δ : 7.74-7.67 (м, 4 H), 7.57-7.48 (м, 4 H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО d_6) δ : 193.2, 136.1, 135.9, 134.1, 132.3, 131.4, 129.6, 128.9, 128.4, 121.6. ИК (KBr): $\nu = 2136, 2108$ cm^{-1} . МС (ЭУ): $m/z = 257$ ([M]⁺).

1-Азидо-2,4,6-трибромбензол 32о. Выход 93%, Тпл 74°C (лит. 72 °C [477]). ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО d_6) δ : 7.97 (с, 2 H). ^{13}C ЯМР (75 МГц,

ДМСО d6) δ : 135.5, 134.9, 119.2, 107.9. ИК (KBr): $\nu = 2145, 2107 \text{ cm}^{-1}$. МС (ЭУ): $m/z = 355$ ($[M]^+$).

2-Азидоантрацен 36o. Выход 97%, Тпл 160-172°C (лит. 174 °C [478]). ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО d6) δ : 8.58 (с, 1 H), 8.52 (с, 1 H), 8.17 (д, $J = 8.7$ Гц, 3 H), 7.79 (с, 1 H), 7.52 (д, $J = 6.9$ Гц, 1 H), 7.28 (д, $J = 9.0$ Гц, 1 H), 7.13 (д, $J = 7.2$ Гц, 1 H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО d6) δ : 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): $\nu = 2108 \text{ cm}^{-1}$.

5-Азидоурацил 59o. Выход 83%, Тпл 160-162°C. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО d6) δ : 7.28 (с). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО d6) δ : 160.9, 150.2, 130.2, 112.2. ИК (KBr): $\nu = 2158, 2116 \text{ cm}^{-1}$.

Типовая методика арилирования олефинов с использованием АДТ К раствору АДТ (1 ммоль) в воде (10 мл) при перемешивании добавляли олефин (1,2 ммоль) и (1 mol %, 0,01 ммоль, 2,4 мг). $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ Синтез проводили в микроволновом реакторе SEM Discover в открытом сосуде, параметры метода: температура 75 °C, интенсивное перемешивание, время реакции указано в таблице 25. Контроль за ходом реакции осуществляли через каждые 2 минуты по качественной реакции на 2-нафтол. По достижении полной конверсии реакционную массу охлаждали до комнатной температуры. В случае метиловых эфиров коричневых кислот **1q**, **12q**, **14q-17q**, **45q**, **48q**, и 3-хлорпропилциннаматов **15r-17r** 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_2SO_4 в течение 4 часов, осушитель отфильтровывали. Растворитель упаривали в вакууме, технический продукт очищали методом флеш-хроматографии на SiO_2 (элюент гексан-этилацетат 20:1).

(E)-4-метоксистильбен 12p. Выход 89 %, Тпл 140 °C (лит. 139 °C [176]). ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО d6) δ : 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}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)-3-нитростильбен 15p. Выход 95 %, Тпл 93 °С (лит. 94-95 °С [177]). ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО d_6) δ : 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}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-нитростильбен 16p. Выход 98 %, Тпл 154 °С (лит. 155 °С [176]). ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО d_6) δ : 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}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)-4-цианостильбен 17p. Выход 96 %, Тпл 118 °С (лит. 117 °С [176]). ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО d_6) δ : 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}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)-метил 3-фенил акрилат 1q. Выход 86 %, Тпл 39 °С (лит. 37-39 °С [173]). ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО d_6) δ : 7.70 (д, $J = 16.2$ Гц, 1 H), 7.53-7.50 (м, 2 H), 7.39-7.36 (м, 3 H), 6.44 (д, $J = 16.2$ Гц, 1 H), 3.80 (с, 3 H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 167.4, 144.8, 134.3, 130.3, 128.8, 128.0, 117.7, 51.7. МС (ЭУ): $m/z = 162$ ($[\text{M}]^+$).

(E)-метил 3-(2-метоксифенил) акрилат 11q. Выход 86 %, масло. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО d_6) δ : 7.99 (д, $J = 16.2$ Гц, 1 H), 7.47 (д, $J = 8.1$ Гц, 1 H), 7.31 (м, 1 H), 6.95-6.86 (м, 2 H), 6.97 (м, 1 H), 6.51 (д, $J = 16.2$ Гц, 1 H), 3.83 (с, 3 H), 3.77 (м, 3 H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 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)-метил 3-(4-метоксифенил) акрилат 12q. Выход 94 %, Тпл 90 °С (лит. 89 °С [175]). ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО d₆) δ: 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). ¹³С ЯМР (75 МГц, CDCl₃) δ: 167.7, 161.3, 144.5, 129.7, 127.0, 115.2, 114.3, 55.3, 51.6. МС (ЭУ): *m/z* = 192 ([M]⁺).

(Е)-метил 3-(2-нитрофенил) акрилат 14q. Выход 92 %, Тпл 72 °С (лит. 72 °С [174]). ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО d₆) 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). ¹³С ЯМР (75 МГц, CDCl₃) 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]⁺).

(Е)-метил 3-(3-нитрофенил) акрилат 15q. Выход 89 %, Тпл 124 °С (лит. 122 °С [173]). ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО d₆) 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). ¹³С ЯМР (75 МГц, CDCl₃) 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]⁺).

(Е)-метил 3-(4-нитрофенил) акрилат 16q. Выход 94 %, Тпл 138 °С (лит. 138 °С [172]). ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО d₆) 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). ¹³С ЯМР (75 МГц, CDCl₃), м.д. 166.5, 148.4, 141.9, 140.4, 128.7, 124.2, 122.0, 52.0. МС (ЭУ): *m/z* = 207 ([M]⁺).

(Е)-метил 3-(4-цианофенил) акрилат 17q. Выход 96 %, Тпл 138 °С (лит. 138 °С [174]). ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО d₆) δ: 7.67 (м, 3 Н), 7.61 (м, 2 Н), 6.51 (д, *J* = 15.9 Гц, 1 Н), 3.81 (с, 3 Н). ¹³С ЯМР (75 МГц, CDCl₃) δ: 166.6, 142.4, 138.6, 132.7, 128.4, 121.4, 118.4, 113.4, 52.1. МС (ЭУ): *m/z* = 187 ([M]⁺).

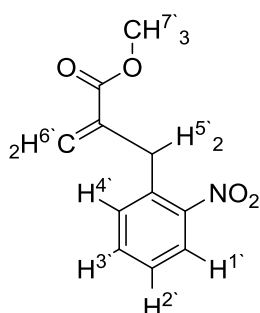
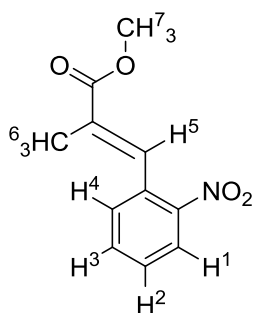
(Е)-метил 4-(3-метокси-3-оксопроп-1-ен-1-ил)бензоат 45q. Выход 92%, Тпл 125°С. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃) δ: 8.03 (д, *J* = 8.4 Гц, 2 Н), 7.70 (д, *J* = 16.2 Гц, 1 Н), 7.57 (д, *J* = 8.4 Гц, 2 Н), 6.51 (д, *J* = 16.2 Гц, 1 Н), 3.92 (с, 3 Н), 3.81 (с, 3 Н). ¹³С ЯМР (75 МГц, CDCl₃) δ: 167.0, 166.5, 143.5, 138.6, 131.4, 130.1, 128.0, 120.2, 52.4, 52.0. МС (ЭУ): *m/z* = 220 ([M]⁺).

(E)-метил 3-(4-бромфенил) акрилат 48q. Выход 86 %, Тпл 89 °С (лит. 89-90 °С [172]). ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО d₆) δ: 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). ¹³С ЯМР (75 МГц, CDCl₃) δ: 167.1, 143.4, 133.1, 132.1, 129.4, 124.5, 118.4, 51.8. МС (ЭУ): *m/z* = 240 ([M]⁺).

(E)-3-хлорпропил 3-(3-нитрофенил) акрилат 13r. Выход 72 %, Тпл 75°С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО d₆) δ: 8.54 (с, 1 Н), 8.24-8.17 (м, 2 Н), 7.80 (д, *J* = 16.2 Гц, 1 Н), 7.69 (м, 1 Н), 6.84 (д, *J* = 16.2 Гц, 1 Н), 4.27 (т, 2 Н), 3.77 (т, 2 Н), 2.11 (м, 2 Н). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО d₆) δ: 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 (C₁₂H₁₂NO₄Cl): выч. 269.0449, эксп. 269.0456.

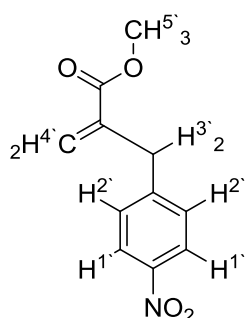
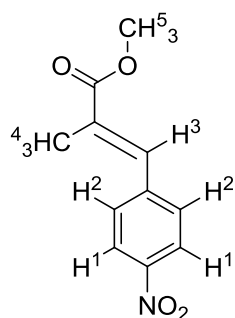
(E)-3-хлорпропил 3-(4-нитрофенил) акрилат 16r. Выход 90 %, Тпл 86°С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО d₆) δ: 8.23 (д, *J* = 8.7 Гц, 2 Н), 8.00 (д, *J* = 8.7 Гц, 2 Н), 7.77 (д, *J* = 16.2 Гц, 1 Н), 6.84 (д, *J* = 16.2 Гц, 1 Н), 4.28 (т, 2 Н), 3.76 (т, 2 Н), 2.11 (м, 2 Н). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО d₆) δ: 165.6, 148.0, 142.4, 140.4, 129.5, 123.9, 122.2, 61.4, 41.9, 31.1. МС (ЭУ): *m/z* = 269 ([M]⁺). HRMS (C₁₂H₁₂NO₄Cl): выч. 269.0449, эксп. 269.0452.

(E)-3-хлорпропил 3-(4-цианофенил)акрилат 17r. Выход 69 %, Тпл 58°С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО d₆) δ: 7.93-7.85 (м, 4 Н), 7.74 (д, *J* = 16.2 Гц, 1 Н), 6.80 (д, *J* = 16.2 Гц, 1 Н), 4.27 (т, 2 Н), 3.75 (т, 2 Н), 2.11 (м, 2 Н). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО d₆) δ: 165.6, 142.6, 138.5, 132.7, 129.0, 121.4, 118.5, 112.3, 61.3, 41.8, 31.1. HRMS (C₁₃H₁₂NO₂Cl): выч. 249.0551, эксп. 249.0548.



Метил (E)-2-метил-3-(2-нитрофенил) акрилат 12s и метил 2-(2-нитробензил) акрилат 12s` (смесь продуктов). Суммарный выход 71 %, соотношение **12s: 12s`** = 1:1. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО d₆) δ: 8.14 (д, *J* = 8.1 Гц, 2 Н,

H¹), 7.94 (д, $J = 8.1$ Гц, 2 Н, H¹), 7.77-7.79 (м, 2 Н, H³, H³), 7.43-7.68 (м, 5 Н, H², H², H⁴, H⁴, H⁵), 6.15 (с, H⁶, 1 Н), 5.41 (с, H⁶, 1 Н), 3.88 (с, 2 Н, H⁵), 3.79 (с, 3 Н, H⁷), 3.65 (с, 3 Н, H⁷), 1.83 (с, 3 Н, H⁶).



Метил (Е)-2-метил-3-(4-нитрофенил) акрилат 16s и метил 2-(4-нитробензил) акрилат 16s' (смесь продуктов). Суммарный выход 83 %, соотношение **16s: 16s'** = 1:1.5. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО d₆) δ: 8.25 (д, $J = 8.4$ Гц,

2 Н, H¹), 8.15 (д', $J = 8.4$ Гц, 2×1.5 Н, H¹), 7.72 (д, $J = 8.4$ Гц, 2 Н, H²), 7.68 (д, $J = 13.2$ Гц, 1 Н, H³), 7.47 (д', $J = 8.4$ Гц, 2×1.5 Н, H²), 6.22 (с, H⁴, 1×1.5 Н), 5.77 (с, H⁴, 1×1.5 Н), 3.76 (с, 3 Н, H⁵), 3.73 (с, 2 Н, H⁵), 3.64 (с, 3 Н, H³), 2.05 (с, 3 Н, H⁴).

3-(4-метоксифенил)-2,3-дигидроотиофен 1,1-диоксид 12t. Выход 50 %, Тпл 118 °С (лит. 118 - 119 °С [178]). ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО d₆) δ: 7.18 (д, $J = 8.1$ Гц, 2 Н), 6.93 (д, $J = 8.1$ Гц, 2 Н), 4.44 (м, 1 Н), 3.73 (с, 3 Н), 3.35 (м, 1 Н), 3.02-3.09 (м, 1 Н). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО d₆) м.д. 158.6, 143.3, 131.8, 131.3, 128.5, 114.3, 55.4, 55.2, 43.2.

3-(4-нитрофенил)-2,3-дигидроотиофен 1,1-диоксид 16t. Выход 55 %, Тпл 145 °С (лит. 145 - 146 °С [178]). ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО d₆) δ: 8.23 (д, $J = 8.7$ Гц, 2 Н), 7.55 (д, $J = 8.7$ Гц, 2 Н), 7.29-7.32 (м, 1 Н), 7.01-7.05 (м, 1 Н), 4.71-4.72 (м, 1 Н), 3.79-3.89 (м, 1 Н), 3.20-3.26 (м, 1 Н). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО d₆) м.д. 147.4, 146.8, 141.8, 132.4, 128.9, 126.8, 124.0, 54.5, 43.6.

3-(4-нитрилфенил)-2,3-дигидроотиофен 1,1-диоксид 17t. Выход 52 %, Тпл 131 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО d₆) δ: 7.85 (д, $J = 8.4$ Гц, 2 Н), 7.48 (д, $J = 8.4$ Гц, 2 Н), 7.26-7.29 (м, 1 Н), 6.99-7.02 (м, 1 Н), 4.63-4.65 (м, 1 Н), 3.79-3.86 (м, 1 Н), 3.18-3.25 (м, 1 Н). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО d₆) 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 29. 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_2SO_4 в течение 4 часов, осушитель отфильтровывали. Растворитель упаривали в вакууме, технический продукт очищали методом флеш-хроматографии на SiO_2 (элюент гексан-этилацетат 20:1).

Типовая методика арилирования фенолтрифторбората калия с использованием АДТ К раствору АДТ (1 ммоль) в воде (10 мл) добавляли при перемешивании фенолтрифторборат 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_2SO_4 в течение 4 часов, осушитель отфильтровывали. Растворитель упаривали в вакууме, технический продукт очищали методом флеш-хроматографии на SiO_2 (элюент гексан-этилацетат 20:1).

Бифенил 1u. Выход 81 %. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3), $\delta = 7.75 - 7.66$ (м, 4 H), 7.60 - 7.50 (м, 4 H), 7.49 - 7.41 (м, 2 H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3), $\delta = 141.3, 128.7, 127.2, 127.1$. ИК (НПВО) $\nu = 3031.4, 1567.9, 1476.3, 1427.6, 1343.5, 1169.1, 1089.9, 1040.2, 1004.5, 901.9, 724.5, 692.3, 608.7, 454.9$ cm^{-1} . МС (ЭУ): $m/z = 154$ (M+).

2-Метоксибифенил 11u. Выход 88 %. ^1H ЯМР (300 МГц, 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}C ЯМР (75 МГц, 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.

2- Нитробифенил 14u. Выход 76 %. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3), $\delta = 7.87$ (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). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3), $\delta = 149.2, 137.3, 136.3, 132.2, 131.9, 128.6, 128.2, 128.1, 127.8, 124.0$. ИК (НПВО) $\nu = 3061.1, 1604.2, 1568.0, 1520.3, 1471.5, 1450.9, 1351.0, 1074.5, 1008.3, 851.9, 769.7, 738.7, 697.5, 666.0, 612.1, 577.7, 514.8, 401.7 \text{ см}^{-1}$. МС (ЭУ): $m/z = 199$ (M+). HRMS ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_1$): выч. 199.0626, эксп. 199.0628.

4-Нитробифенил 16u. Выход 60 %. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3), $\delta = 8.31$ (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). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3), $\delta = 147.6, 147.1, 138.8, 129.1, 128.9, 127.8, 127.4, 124.1$. ИК (НПВО) $\nu = 1928.7, 1592.9, 1574.1, 1505.8, 1477.2, 1402.7, 1337.2, 1156.9, 1102.2, 1077.3, 1004.9, 924.8, 850.7, 772.9, 737.0, 691.6, 531.2, 474.9, 463.8, 401.2, 386.3 \text{ см}^{-1}$. МС (ЭУ): $m/z = 199$ (M+). HRMS ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_1$): выч. 199.0627, эксп. 199.0628.

Метил 2-фенилбензоат 21u. Выход 58 %. ^1H ЯМР (300 МГц, 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}C ЯМР (75 МГц, 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 26u. Выход 65 %. ^1H ЯМР (300 МГц, 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}C ЯМР (75 МГц, 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 cm^{-1} . МС (ЭУ): $m/z = 232$ (M+). HRMS ($\text{C}_{12}\text{H}_9^{79}\text{Br}_1$): выч. 231.9886, эксп. 213.9882.

4-Бром-2-фторбифенил 28u. Выход 24 %. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3), $\delta = 7.53$ - 7.25 (м). ^{13}C ЯМР (63 МГц, CDCl_3), $\delta = 159.5$ (д, $J = 252$ Гц), 134.8, 131.7 (д, $J = 3.7$ Гц), 128.8, 128.5, 128.4, 128.1, 128.0, 127.7 (д, $J = 3.7$ Гц), 121.3 (д, $J = 10.1$ Гц), 119.7 (д, $J = 26.5$ Гц).

2-Бром-4- фторбифенил 29u. Выход 30 %. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3), $\delta = 7.49$ - 7.36 (м, 6 H), 7.32 (дд, $J = 6.1, 8.6$ Гц, 1 H), 7.10 (дт, $J = 2.7$ Гц, $J = 8.3$ Гц, 1 H). ^{13}C ЯМР (63 МГц, CDCl_3), $\delta = 161.6$ (д, $J = 252$ Гц), 140.2, 138.9 (д, $J = 3.7$ Гц), 132.0 (д, $J = 7.9$ Гц), 129.4, 128.0, 127.7, 122.7 (д, $J = 9.8$ Гц), 120.2 (д, $J = 24.6$ Гц), 114.5 (д, $J = 20.8$ Гц). ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3), $\delta = -113.5$ (ш. с).

4-Метокси-4'-нитробифенил 16v. Выход 67 %. ^1H ЯМР (300 МГц, 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}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3), $\delta = 160.4, 147.2, 146.5, 131.0, 128.5, 127.0, 124.1, 114.6, 55.4$. ИК (НПВО) $\nu = 2927.5, 2834.3, 1598.5, 1504.5, 1340.5, 1300.1, 1272.9, 1249.4, 1180.9, 1105.8, 1032.2, 1014.5, 861.5, 828.7, 814.3, 755.0, 721.3, 695.2, 603.4, 549.8, 529.1, 492.1, 431.1$ cm^{-1} . МС (ЭУ): $m/z = 229$ (M+). HRMS ($\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_1$): выч. 229.0732, эксп. 229.0733.

4-(4-Нитрофенил)бензальдегид 16w. Выход 42 %. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3), $\delta = 10.10$ (с, 1 H), 8.37 - 8.28 (м, 2 H), 8.05 - 7.98 (м, 2 H), 7.80 (д, $J = 8.5$ Гц, 4 H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3), $\delta = 191.6, 147.7, 146.0, 144.4, 136.2, 130.4, 128.2, 128.0, 124.2$. ИК (НПВО) $\nu = 3070.2, 2820.6, 1691.3, 1597.0, 1567.2, 1503.4, 1425.7, 1385.0, 1337.4, 1203.8, 1169.9, 1107.4, 1002.6, 855.5, 817.0, 752.0, 718.9, 691.0, 665.0, 534.7, 476.8, 395.2$ cm^{-1} . МС (ЭУ): $m/z = 227$ (M+). HRMS ($\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_1$): выч. 227.0578, эксп. 227.0577.

2-(4-Нитрофенил)бензальдегид 16x. Выход 68 %. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3), $\delta = 9.97$ (с, 1 H), 8.35 (д, $J = 8.7$ Гц, 2 H), 8.07 (д, $J = 7.7$ Гц, 1 H), 7.77 - 7.67 (м, 1 H), 7.65 - 7.54 (м, 3 H), 7.44 (д, $J = 7.6$ Гц, 1 H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, 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) $\nu = 3076.5, 2921.0, 2850.2, 1681.7, 1589.9, 1509.5, 1471.4, 1397.0, 1346.8, 1316.4, 1298.6, 1250.8, 1193.7, 1158.0, 1106.9, 1003.4, 863.5, 826.1, 770.5, 747.1, 699.1, 665.2, 636.6, 624.5, 548.4, 510.8, 435.8$ cm^{-1} . МС (ЭУ): $m/z = 227$ (M+). HRMS ($\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_1$): выч. 227.0576, эксп. 227.0577.

1-(4-Нитрофенил)нафталин 16y. Выход 60 %. ^1H ЯМР (300 МГц, 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}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3), $\delta = 130.9, 129.0, 128.6, 127.1, 126.7, 126.2, 125.3, 125.1, 123.6$. ИК (НПВО) $\nu = 2921.9, 1595.7, 1510.5, 1394.8, 1345.3, 1249.2, 1103.1, 1014.9, 959.5, 857.3, 823.1, 801.2, 777.4, 753.4, 715.1, 698.1, 643.7, 570.4, 555.9, 494.0, 435.5, 405.0$ 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 16z. Выход 86 %. ^1H ЯМР (300 МГц, 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}C ЯМР (75 МГц, 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) $\nu = 2922.7, 1594.0, 1508.1, 1478.2, 1454.4, 1401.5, 1384.9, 1342.5, 1197.5, 1103.8, 1030.9, 1005.1, 875.9, 854.1, 832.2, 804.1, 773.2, 750.5, 726.7, 697.8, 560.3, 532.7, 505.9, 464.2, 450.6, 399.2$ 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.

2-Метокси-2'-нитробифенил 14u. Выход 89 %. ^1H ЯМР (300 МГц, 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}C ЯМР (75 МГц, 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 cm^{-1} . МС (ЭУ): $m/z = 229$ (M+). HRMS ($\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_1$): выч. 229.0733, эксп. 229.0733.

2-Бром-2'-метоксибифенил 26и. Выход 73 %. ^1H ЯМР (300 МГц, 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}C ЯМР (75 МГц, 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'-фторбифенил 14аа. Выход 92 %. ^1H ЯМР (400 МГц, 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}C ЯМР (100 МГц, 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}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3), $\delta = -116.0$ (с). ИК (НПВО) $\nu = 2924.7, 1606.8, 1580.7, 1519.2, 1497.7, 1470.9, 1449.5, 1434.8, 1351.0, 1280.3, 1243.1, 1202.6, 1109.2, 1087.7, 1004.9, 956.6, 908.2, 854.6, 820.3, 784.1, 762.6, 746.9, 722.2, 701.0, 662.6, 611.2, 582.1, 564.3, 519.6, 486.6, 444.1, 396.6$ cm^{-1} . МС (ЭУ): $m/z = 217$ (M+). HRMS ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_1\text{F}_1$): выч. 217.0533, эксп. 217.0534.

Метил 2-фторбифенил-2'-карбоксилат 21аа. Выход 72 %. ^1H ЯМР (400 МГц, 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 H), 7.41 - 7.30 (м, 3 H), 7.26 - 7.21 (м, 1 H), 7.16 - 7.10 (м, 1 H), 3.73 (с, 3 H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, 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}F ЯМР (376 МГц, 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 cm^{-1} .

2-Бром-2'-фторбифенил 26аа. Выход 36 %. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3), $\delta = 7.71$ (кв, $J = 1.6$ Гц, 1 H), 7.54 - 7.47 (м, 2 H), 7.42 (дт, $J = 1.8$, 7.7 Гц, 1 H), 7.39 - 7.30 (м, 2 H), 7.26 - 7.20 (м, 1 H), 7.17 (ддд, $J = 1.3$ Гц, $J = 8.2$ Гц, $J = 10.7$ Гц, 1 H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, 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}F ЯМР (376 МГц, 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 cm^{-1} . МС (ЭУ): $m/z = 252$ (M+). 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 28аа. Выход 24 %. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3), $\delta = 7.40$ -7.31 (м, 4 H), 7.24-7.11 (м, 3 H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, 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}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3), $\delta = -114.6$ -114.7 (м), -111.7-111.8 (м).

2-Нитро-2'-хлорбифенил 14аb. Выход 58 %. ^1H ЯМР (300 МГц, 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}C ЯМР (75 МГц, 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-Бром-2'-хлорбифенил 26аb. Выход 58 %. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3), $\delta = 7.75$ - 7.70 (м, 1 H), 7.56 - 7.51 (м, 1 H), 7.44 - 7.36 (м, 3 H), 7.35 - 7.27 (м, 3 H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, 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.

2,4-Диметокси-2'-нитробифенил 14ас. Выход 83 %. ^1H ЯМР (300 МГц, 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}C ЯМР (75 МГц, 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) $\nu = 2831.7, 1613.4, 1584.7, 1508.8, 1452.4, 1414.9, 1344.9, 1306.4, 1277.5, 1258.5, 1238.2, 1205.4, 1158.0, 1133.0, 1085.2, 1054.1, 1023.1, 966.6, 915.0, 854.5, 840.5, 810.3, 789.2, 758.7, 703.5, 657.0, 634.6, 602.1, 568.6, 469.3$ cm^{-1} . МС (ЭУ): $m/z = 259$ (M+). HRMS ($\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_1$): выч. 259.0841, эксп. 259.0839.

4-Бром-2-фтор-2',4'-диметоксибифенил 28ас. Выход 36 %. ^1H ЯМР (400 МГц, 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}C ЯМР (100 МГц, 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}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3), $\delta = -111.3$ (с).

2-Бром-4-фтор-2',4'-диметоксибифенил 29ас. Выход 32 %. ^1H ЯМР (400 МГц, 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}C ЯМР (100 МГц, 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}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3), $\delta = -114.0$ (с). ИК (НПВО) $\nu = 2936.5, 2834.1, 1593.6, 1513.9, 1477.7, 1435.9, 1415.2, 1306.0, 1281.1, 1263.7, 1206.6, 1150.2, 1033.1, 1002.2, 933.2, 866.4, 821.2, 761.9, 686.4, 635.4, 577.4, 528.0, 448.1$ 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.

2-Нитро-2'-(трифторметокси)бифенил 14ad. Выход 72 %. ^1H ЯМР (400 МГц, 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}C ЯМР (100 МГц, 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}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3), $\delta = -57.6$ (с). ИК (НПВО) $\nu = 1611.4, 1572.2, 1525.1, 1501.2, 1472.7, 1449.2, 1351.1, 1244.6, 1215.2, 1166.2, 1114.2, 1008.2, 923.2, 853.3, 820.0, 786.0, 761.9, 742.2, 703.2, 665.9, 631.0, 609.6, 578.9, 555.2, 410.4$ 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.

3-Нитробифенил 15u. Выход 93 %. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3), $\delta = 8.47$ (с, 1 H), 8.21 (дд, $J = 1.1$ Гц, $J = 8.1$ Гц, 1 H), 7.93 (д, $J = 7.7$ Гц, 1 H), 7.68 - 7.57 (м, 3 H), 7.55 - 7.41 (м, 3 H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, 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) $\nu = 2920.6, 2851.1, 1521.3, 1498.9, 1453.1, 1347.2, 1291.6, 1079.7, 1043.2, 895.8, 874.5, 811.0, 764.7, 728.9, 693.6, 680.1, 671.3, 609.0, 474.8, 411.0$ cm^{-1} . МС (ЭУ): $m/z = 199$ (M+).

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 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (1 mol %, 0,01 ммоль, 2,4 мг). Синтез проводили при комнатной температуре и интенсивном перемешивании, время реакции указано в таблице 33. 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_2SO_4 в течение 4 часов, осушитель отфильтровывали. Растворитель упаривали в вакууме, технический продукт очищали методом

флеш-хроматографии на SiO₂ (элюент гексан для элюирования стиролов, гексан-этилацетат 10:1 для элюирования стильбенов).

4-Нитростирол 16ае. Выход 38 %. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃), δ = 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). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃), δ 147.3, 143.8, 135.0, 126.8, 123.9, 118.5. ИК (НПВО) ν = 2919.4, 2850.8, 1599.0, 1515.8, 1458.0, 1344.3, 1185.4, 1080.2, 852.6, 720.4 см⁻¹. HRMS (C₈H₇O₂N₁): выч. 149.0471, эксп. 149.0470.

(E)-3,3-Динитростильбен 15р. Выход 74 %. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃), δ 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) ν = 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 см⁻¹. МС (ЭУ): m/z = 270 (M⁺). HRMS (C₁₄H₁₀O₄N₂): выч. 270.0635, эксп. 270.0633.

4-Бромстирол 48ае. Выход 29 %. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃), δ 7.44 - 7.33 (м, 2 H), 7.26 - 7.16 (м, 2 H), 6.66 - 6.51 (м, 1 H), 5.75 - 5.61 (м, 1 H), 5.27 - 5.16 (м, 1 H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃), δ 136.4, 135.7, 131.6, 127.7, 121.6, 114.6.

3-Бромстирол 27ае. Выход 26 %. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃), δ 7.55 (с, 1 H), 7.39 - 7.19 (м, 3 H), 6.74 - 6.57 (м, 1 H), 5.83 - 5.70 (м, 1 H), 5.37 - 5.25 (м, 1 H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃), δ 139.6, 135.5, 130.6, 130.0, 129.1, 124.9, 122.7, 115.4.

2-Бромстирол 26ае. Выход 35 %. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃), δ 7.54 - 7.46 (м, 3 H), 7.12 - 7.16 (м, 1 H), 7.03 - 6.91 (м, 1 H), 5.75 - 5.63 (м, 1 H), 5.37 - 5.27 (м, 1 H).

2-Метоксистирола 11ае. Выход 62 %. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃), δ 7.749 (дд, J = 1.5, 7.6 Гц, 1 H), 7.27 - 7.21 (м, 1 H), 7.06 (дд, J = 11.1, 17.8 Гц, 1 H), 6.98 - 6.85 (м, 2 H), 5.75 (дд, J = 1.5, 17.8 Гц, 1 H), 5.28 (дд, J = 1.3, 11.1 Гц, 1 H), 3.86 (с, 3 H).

Типовая методика арилирования винилтрифторбората калия с использованием АДТ в присутствии NaOAc. К раствору АДТ (1 ммоль) в воде/ацетонитрил (1:1) (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) и 1,5 эквивалента NaOAc (в зависимости от АДТ использовали или нет NaOAc, данная информация указана в таблице 35). Синтез проводили при комнатной температуре и интенсивном перемешивании. 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 Na₂SO₄ в течение 4 часов, осушитель отфильтровывали. Растворитель упаривали в вакууме, технический продукт очищали методом флеш-хроматографии на SiO₂ (элюент гексан для элюирования стиролов, гексан-этилацетат 10:1 для элюирования стильбенов).

2-Нитростирол 14ae. Выход 50 %. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃), 5.49 (dd, J=10.96, 0.88 Hz, 1 H), 5.75 (dd, J=17.32, 0.99 Hz, 1 H), 7.18 (dd, J=17.32, 10.96 Hz, 1 H), 7.42 (ddd, J=8.33, 6.91, 1.75 Hz, 1 H). 7.54 - 7.68 (m, 2 H) 7.93 (dd, J=8.22, 0.88 Hz, 1 H); ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃), δ 147.3, 143.8, 135.0, 126.8, 123.9, 118.5.

Метил-2-винилбензоат 21ae. Выход 76 %. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃), ppm 3.91 (s, 3 H), 5.37 (dd, J=10.96, 1.32 Hz, 1 H), 5.66 (dd, J=17.48, 1.37 Hz, 1 H), 7.32 (td, J=7.56, 1.32 Hz, 1H), 7.42 - 7.63 (m, 3 H), 7.89 (dd, J=7.84, 1.15 Hz, 1 H).

4-хлорстирол 57ae. Выход 45 %. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃), ppm 5.28 (dd, J=10.91, 0.49 Hz, 1 H), 5.74 (dd, J=17.59, 0.60 Hz, 1 H), 6.68 (dd, J=17.59, 10.91 Hz, 1 H), 7.27 - 7.38 (m, 4 H).

Типовая методика арилирования аренов с использованием АДБС. 2 ммоль АДБС растворяли в 10 мл арена (бензол, толуол). Реакционную массу нагревали до 70 °С, далее добавляли эквимольное количество Et₃N.

Наблюдали резкое изменение цвета и выделение азота. После полной конверсии АДБС (отрицательная проба на 2-нафтол) отгоняли на роторном испарителе при глубоком вакууме арен. Маслообразный технический продукт промывали 1Н раствором HCl, далее экстрагировали CH₂Cl₂ (в случае АДБС **14u**) или отфильтровывали осадок (в случае АДБС **12u, 14u, 20u**).

4-Метоксибифенил 12u. Выход 63 %. T_{пл} = 86 °С (T_{пл.лит.} = 88-89 °С [479])

2- Нитробифенил 14u. Выход 79 %. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃), 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). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃), δ = 149.2, 137.3, 136.3, 132.2, 131.9, 128.6, 128.2, 128.1, 127.8, 124.0.

4-Нитробифенил 16u. Выход 75 %. T_{пл} = 110 ° (T_{пл.лит.} = 110-112 °С [480]) ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃), 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). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃), δ = 147.6, 147.1, 138.8, 129.1, 128.9, 127.8, 127.4, 124.1

4-карбоксибифенил 20u. Выход 70 %. T_{пл} = 222-224 ° (T_{пл.лит.} = 224-228 °С [481]) ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО), δ = 7.29-7.30 (д, 2 H), 7.35 - 7.38 (м, 2 H), 7.56 - 7.58 (д, J = 6 Гц, 2 H), 7.62-7.63 (д, J=6Гц, 2H), 7.98-8.00 (м, 1H). ¹³C ЯМР (75МГц, ДМСО), δ = 120.02, 128.24, 129.26, 130.07, 130.65, 131.38, 147.01, 169.76

Типовая методика образования новой С-С-связи с углеродными наноповерхностями с использованием АДТ. В 15 мл дистиллированной воды растворяли АДТ (0,03 ммоль) (**13a, 16a, 20a**). В полученный раствор вносили 0,03 г наноразмерных частиц (кобальта, никеля, железа, серебра) покрытых углеродной оболочкой. Всю реакционную массу подвергали ультразвуковому воздействию в течение 1 сек. Время выдержки суспензии 10-15 мин. Полученные порошки выделяли при помощи магнита или

центрифугированием с последовательной промывкой водой, метиловым спиртом и ацетоном.

Fe@C-13a. ИК-спектр (кристалл ZnSe, отражение) см^{-1} : 828, 1047, 1188, 1506, 1606, 3441.

Fe@C-16a. ИК-спектр (кристалл ZnSe, отражение) см^{-1} : 881, 1014, 1180, 1346, 1521, 1628, 1701.

Fe@C-20a. ИК-спектр (кристалл ZnSe, отражение) см^{-1} : 883, 1014, 1273, 1393, 1601, 1703, 3444.

Ni@C-13a. ИК-спектр (кристалл ZnSe, отражение) см^{-1} : 828, 1047, 1188, 1506, 1606, 3441.

Ni@C-16a. ИК-спектр (кристалл ZnSe, отражение) см^{-1} : 881, 1014, 1180, 1346, 1521, 1628, 1701.

Ni@C-20a. ИК-спектр (кристалл ZnSe, отражение) см^{-1} : 883, 1014, 1273, 1393, 1601, 1703, 3444.

Co@C-13a. ИК-спектр (кристалл ZnSe, отражение) см^{-1} : 828, 1047, 1188, 1506, 1606, 3441.

Co@C-16a. ИК-спектр (кристалл ZnSe, отражение) см^{-1} : 881, 1014, 1180, 1346, 1521, 1628, 1701.

Co@C-20a. ИК-спектр (кристалл ZnSe, отражение) см^{-1} : 883, 1014, 1273, 1393, 1601, 1703, 3444.

Ag@C-13a. ИК-спектр (кристалл ZnSe, отражение) см^{-1} : 828, 1047, 1188, 1506, 1606, 3441.

Ag@C-16a. ИК-спектр (кристалл ZnSe, отражение) см^{-1} : 881, 1014, 1180, 1346, 1521, 1628, 1701.

Ag@C-20a. ИК-спектр (кристалл ZnSe, отражение) см^{-1} : 883, 1014, 1273, 1393, 1601, 1703, 3444.

Типовая методика образования новой С-С-связи с углеродными наноповоротностями с использованием АДБС. В термостойкий керамический реактор засыпали стальные гранулы диаметром 4–5 мм с исходной массой 100 г и помещали стальные электроды, подключенные к

импульсному блоку питания (амплитуда импульса – 500–600 В, длительность импульса – 15 мкс, частота следования импульсов – 400 с⁻¹, энергия импульса – 0,5–0,6 Дж, общее энергопотребление установки – 2 кВт·ч). В качестве среды диспергирования использовали 5 % раствор АДБС **16b** в гексане. Процесс диспергирования осуществляли в периодическом режиме, при времени накопления 55 с, с последующим удалением получаемой суспензии, промывкой гранул и полной заменой дисперсионной среды. Частицы отделяли от раствора при помощи магнита, пятикратно промывали чистым гексаном, этиловым спиртом и ацетоном и сушили на воздухе.

Fe@C-16a. ИК-спектр (кристалл ZnSe, отражение) см⁻¹: 881, 1014, 1180, 1346, 1521, 1628, 1701.

Типовая методика создания новых C-C-связей с углеродсодержащими электродами с использованием АДТ. Поверхность графитового торцевого электрода перед процедурой ковалентной модификации шлифовали фильтровальной бумагой. Поверхность стеклоуглеродного электрода обезжиривали этиловым спиртом, промывали бидистиллированной водой и протирали фильтровальной бумагой. Модификацию осуществляли погружением электрода в водный раствор АДТ концентрацией 0,1 ммоль/дм³ при комнатной температуре в течение 5с. Далее электрод промывали бидистиллированной водой и этанолом.

GE(GC)-20a. ИК-спектр (кристалл ZnSe, отражение) см⁻¹: 883, 1014, 1273, 1393, 1601, 1703, 3444.

Выводы

1. Впервые получены и охарактеризованы АДТ и АДБС. Доказана взрывобезопасность АДТ и АДБС. Показана высокая растворимость АДТ в водных и водно-органических средах и высокая растворимость АДБС в неполярных средах.
2. Показано, что АДТ и АДБС обладают высокой или соизмеримой реакционной способностью в сравнении с арендиазоний хлоридами и арендиазоний тетрафторборатами в важнейших органических превращениях (азо-сочетание, галогенирование, восстановление, синтез азидов, триазенов, формазанов, реакциях Хека-Матсуда, реакциях Сузуки, реакциях Гомберга-Бахмана).
3. Впервые показана возможность протекания реакций галоид-дедиазонирования, гидро-дедиазонирования и реакции Гомберга-Бахмана в среде неполярных растворителей с использованием липофильных АДБС.
4. Доказано, что в присутствии Et_3N АДБС реагирует по механизму одноэлектронного переноса с образованием свободных радикалов.
5. Показана возможность ковалентной модификации нано- и макроповерхности с использованием АДТ в водной среде и АДБС в неполярных средах.
6. Модифицированные графитовые и стеклоуглеродные электроды показали высокую чувствительность и селективность при вольтамперометрических измерениях микроэлементов и органических соединений.
7. Впервые предложено использование модифицированных наноразмерных частиц для лечения атеросклероза. Создан прототип коронарного стента с полимерным биodeградируемым полимером наполненным модифицированными наноразмерным материалом.

Список литературы

1. Griess // Journal of the Chemical Society. – 1867. – 20. – 94.
2. Zollinger H. Diazo Chemistry. // Weinheim. New York. Basel. Cambridge. Tokyo. – 1994.
3. G. Kaupp, A. Herrmann, J. Schmeyers. Waste-Free Chemistry of Diazonium Salts and Benign Separation of Coupling Products in Solid Salt Reactions // Chemistry - A European Journal. – 2002. – 8. – 6. – 1395–1406.
4. T. Nasr, S. Bondock, S. Eid. Design, synthesis, antimicrobial evaluation and molecular docking studies of some new thiophene, pyrazole and pyridone derivatives bearing sulfisoxazole moiety // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2014. – 84. – 491-504.
5. S. M. Al-Mousawi, M. Ahmed El-Asasery. Synthesis of Some Monoazo Disperse Dyes Derived from Aminothienochromene // Molecules. – 2013. – 18. – 8837-8844.
6. Anderson L.C., Steegly J.W. The Absorption Spectra of Some p-Aminoaryldiazonium Derivatives // JACS. – 1954. – 76. – 20– 5144.
7. Whetsel K.B., Hawkins G.F., Johnson F.E. The Infrared Spectra of Aryldiazonium Salts // JACS – 1956 – 78 – 3360-3363;
8. Cygler M., Przybylska M. The crystal structure of benzenediazonium tetrafluoroborate, $C_6H_5N_2^+ \cdot BF_4^-$ // Can. J. Chem. – 1982. – 60. – 2852.
9. G. A. Olah, W. S. Tolgyesi. Aryldiazonium Tetrachloroborates and Tetrabromoborates // J. Org. Chem. – 1961. – V.26. – № 7. – pp 2319-2323.
10. Казицына Л.А., Реутов О.А. Бучковский З.Ф. Двойные diazonиевые соли таллия // ЖОХ. – 1960. – 30. – 1008-1012.
11. Казицына Л.А., Реутов О.А. Бучковский З.Ф. Инфракрасные спектры поглощения двойных diazonиевых солей хлоридов висмута и сурьмы // ЖОХ. – 1961. – 31. – 2065-2069.
12. Bigelow L.A. o-Bromotoluene // Org. Synt. – 1941. – 1. – 136-137;

13. Nielsen M. A., Nielsen M. K., Pittelkow T. Scale-Up and Safety Evaluation of a Sandmeyer Reaction // *Organic Process Research and Development* – 2004. – 8. – 1059-1064.
14. N. V. Zyk, E.E. Nesterov, A. N. Khiobystov, N. S. Zefirov. Nitrosation of arenes with nitrosonium ethyl sulfate // *Russian Chemical Bulletin*. – 1999. – 48.- 3. – 504-506.
15. A. Zarei, A.R. Hajipour, L. Khazdooz, B.F. Mirjalili, A.N. Chermahini. Rapid and efficient diazotization and diazo coupling reactions on silica sulfuric acid under solvent-free conditions // *Dyes and Pigments*. – 2009. – 81. – 3. – 240–244.
16. Q. Zh. Zhang, Sh. Zhang, X. Liu, J. Zhang. Synthesis of solid arenediazonium nitrates under nanoqueous condition // *Synthetic Communications*. – 2001. – 31. – 8. – 1243 – 1247.
17. Zh. Zhang, Q. Zhang, Sh. Zhang, X. Liu, G. Zhao. Synthesis of aryl diazonium nitrates from aryl ureas and dioxane-NO₂ adduct // *Synthetic Communications*. – 2001. – 31. – 3. – 329 – 334.
18. V. D. Filimonov, N. I. Semenischeva, E. A. Krasnokutskaya, A. N. Tretyakov, Y. H. Ho, K. W. Chi. 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.
19. Казицына Л.А., Дзегиленко Н.Б. О строении диазониевых солей органических кислот // *ЖОрХ* – 1967. – 4. – 12. – 2153-2155.
20. Colas Ch., Goeldner M. An Efficient Procedure for the Synthesis of Crystalline Aryldiazonium Trifluoroacetates - Synthetic Applications // *Eur. J. Org. Chem.* – 1999. – 6. – 1357-1366.
21. Barbero M., Crisma M., Degani I., Fochi R., Perracino P. New dry arenediazonium salts, stabilized to an exceptionally high degree by the anion o-benzenedisulfonimide // *Synthesis*. – 1998. – 10. – 1171-1175.
22. Barbero M., Degani I., Dughera D. 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.
23. M. Barbero, S. Cadamuro, S. Dughera. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Alkylation of Arenediazonium *o*-Benzenedisulfonimides // *Synthesis.* – 2008. – 3. – 474–478.
 24. 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.
 25. C Picherit, F Wagner, D Uguen. The sequel to a carbocyclic nucleoside synthesis: a divergent access to both arenediazonium ions and aryl triflates // *Tetrahedron Letters.* – 2004. – 45. – 12. – 2579–2583.
 26. Hirschberg, M. E.; Ignat'ev, N. V.; Wenda, Frohn, H. J.; Willner, H. Aryldiazonium bis(trifluoromethyl)imides. // *J. Fluor. Chem.* - 2012. - 135. - 183–186.
 27. Diemer, V.; Leroux, F. R.; Colobert, F. Efficient and complementary methods offering access to synthetically valuable 1,2-dibromobenzenes. // *European J. Org. Chem.* - 2011. - 2. - 327–340.
 28. D.R. Waring, G. Hallas, *The Chemistry and Application of Dyes*, Plenum, New York, 1990.
 29. H.E. Katz, K.D. Singer, J.E. Sohn, C.W. Dirk, L.A. King, H.M. Gordon. Greatly enhanced second-order nonlinear optical susceptibilities in donor-acceptor organic molecules. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – 109. – 6561.
 30. Y. Sabi, S. Tamada, T. Iwamura, M. Oyamada, F. Bruder, R. Oster // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2003. – 42. – 1056;
 31. Z.M Chen, Y.Q. Wu, D.H. Gu, F.X. Gan. Nickel(II) and copper(II) complexes containing 2-(2-(5-substituted isoxazol-3-yl)hydrazono)-5,5-dimethylcyclohexane-1,3-dione ligands: Synthesis, spectral and thermal characterizations // *Dyes Pigments.* – 2008. – 76. – 624–631.

32. H.G. Garg, R.A. Sharma. Potential antineoplastics. I. 2-Amino-4,6-dimethyl-5-arylazopyrimidines and 1-thiocarbamoyl-3,5-diphenyl-4-arylazopyrazoles // *J. Med. Chem.* – 1969. – 12. – 6. – 1122.
33. G.S. Heiss, B. Gowan, E.R. Dabbs. Cloning of DNA from a *Rhodococcus* strain conferring the ability to decolorize sulfonated azo dyes // *FEMS Microbiol. Lett.* – 1992. – 99. – 221.
34. Katritzky, A.F. Pozharskii, *Handbook of Heterocyclic Chemistry*, 2nd ed., Pergamon/Elsevier Science, Oxford, 2000.
35. J. Elguero, A.R. Katritzky, O.V. Denisko. Prototropic Tautomerism of Heterocycles: Heteroatomic Tautomerism – General Overview and Methodology // *Adv. Heterocycl. Chem.* – 2000. – 76. – 1-184;
36. H.D. Revanasiddappa, B. Manju. Spectrophotometric methods for the determination of ritodrine hydrochloride and its application to pharmaceutical preparations // *II Farmaco.* – 2001. – 56. – 8. – 615.
37. M.W. Jones, G.Mantovani, C.A. Blindauer, S.M. Ryan, X. Wang, D.J. Brayden, D.M. Haddleton. Direct Peptide Bioconjugation/PEGylation at Tyrosine with Linear and Branched Polymeric Diazonium Salts // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. – 134. – 7406–7413.
38. H.Gan, Ch.Yi. Synthesis and Characterization of a Novel Waterborne Epoxy Resin Dye Containing Diazo Sulfatoethylsulfone Chromophore // *Fibers and Polymers.* – 2015. – 16. – 1. – 17-22.
39. Y.Zhou, B.Tang, X.Wang. Photoinduced deformation behavior of a series of newly synthesized epoxy-based polymers bearing pushpull azo chromophores // *Polymer.* – 2015. – 60. – 292-301.
40. S.H. Hosseinia, V. Hoshangi. Preparation of poly(2-anilinoethanol) containing azobenzene group under electrical field and its liquid crystalline properties investigation // *Polym. Adv. Technol.* – 2015. – 26. – 10–18.
41. H.F. Rizk, S.A. Ibrahim, M.A. El-Borai. Synthesis, fastness properties, color assessment and antimicrobial activity of some azo reactive dyes having pyrazole moiety // *Dyes and Pigments.* – 2015. – 112. – 86-92.

42. Menati, S.; Azadbakht, A.; Azadbakht, R.; Taeb, A.; Kakanejadifard, A. Synthesis, characterization, and electrochemical study of some novel, azo-containing Schiff bases and their Ni(II) complexes. // *Dye. Pigment.* - 2013. - 98. - 3. - 499–506.
43. Son, Y.-A.; Kim, Y.-S.; Kim, S.-H.; Lee, D.-H. Synthesis and Characterization of Colorimetric Metal Sensing Properties Based on Azo Chromophore Moiety. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* - 2011. - 538. - 1. - 310–319.
44. Velasco, M. I.; Kinen, C. O.; Hoyos De Rossi, R.; Rossi, L. I. A green alternative to synthesize azo compounds. // *Dye. Pigment.* - 2011. - 90. - 3. - 259–264.
45. Valizadeh, H.; Shomali, A.; Nourshargh, S.; Mohammad-Rezaei, R. Carboxyl and nitrite functionalized graphene quantum dots as a highly active reagent and catalyst for rapid diazotization reaction and synthesis of azo-dyes under solvent-free conditions. // *Dye. Pigment.* - 2015. - 113. - 522–528.
46. Chermahini, A. N.; Doukheh, M.; Hassan, H. Z.; Bostanian, M. Application of modified clays in diazotization and azo coupling reactions in water. // *J. Ind. Eng. Chem.* - 2012. - 18. - 2. - 826–833.
47. Safari, J.; Zarnegar, Z. An environmentally friendly approach to the green synthesis of azo dyes in the presence of magnetic solid acid catalysts. // *RSC Adv.* - 2015. - 5. - 23. - 17738–17745.
48. A. Bamoniri, N. Moshtael-Arani. Nano-Fe₃O₄ encapsulated-silica supported boron trifluoride as a novel heterogeneous solid acid for solvent-free synthesis of arylazo-1-naphthol derivatives // *RSC Adv.* - 2015. - 5. - 22. - 16911–16920.
49. Marshall, N.; Locklin, J. Reductive electrografting of benzene (p-bisdiazonium hexafluorophosphate): A simple and effective protocol for creating diazonium-functionalized thin films. // *Langmuir* - 2011. - 27. - 21. - 13367–13373.
50. W. Nineham. The Chemistry of Formazans and Tetrazolium Salts// *Chem. Rev.* – 1955 – 55 – 355 – 483.

51. J. B. Gilroy, P.O. Otieno, M.J. Ferguson, R. McDonald, R.G. Hicks. Synthesis and Characterization of 3-Cyano- and 3-Nitroformazans, Nitrogen-Rich Analogues of β -Diketimine Ligands// *Inorg. Chem.* – 2008 – 47 – 1279-1286.
52. Buzykin, B. I. Formazans in the synthesis of heterocycles. II. Synthesis of azines. // *Chem. Heterocycl. Compd.* - 2010. - 46. - 9. - 1043–1062.
53. U. Busch, H. Pfeiffer. Über den Reaktions-Mechanismus der Formazyl-Bildung // *Ber.* – 1926 – 59 – 1162-1165.
54. I. Haixser, D. Jerchel, R. Kuhn. Über die Rot \rightleftharpoons Gelb-Umlagerung von Formazanen im Licht; Grenzfragen von Mesomerie und Isomerie// *Chem. Ber.* – 1949 – 82 – 6 – 515.
55. Turkoglu, G.; Berber, H.; Kani, I. Synthesis, crystal structure, optical and electrochemical properties of novel diphenylether-based formazan derivatives. // *New J. Chem.* - 2015. - 39. - 4. - 2728–2740.
56. Tezcan, H.; Tokay, N. Synthesis, spectroscopy, and quantum-chemical calculations on 1-substituted phenyl-3,5-diphenylformazans. // *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* - 2010. - 75. - 1. - 54–60.
57. E. Bamberger. Ueber die Einwirkung von Diazobenzol auf β -Ketonsäuren// *Ber.* – 1892 – 25 – 2 – 3547.
58. Von Eschwege, K. G. Synthesis and kinetics of electronically altered photochromic dithizonatophenylmercury(II) complexes. // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* - 2013. - 252. - 159–166.
59. Smiths, M. B.; March, J. *March's Advanced Organic Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey – 2007. – sixth edition/ - p. 2357
60. Bonin, H.; Sauthier, M.; Felpin, F. X. Transition metal-mediated direct C-H arylation of heteroarenes involving aryl radicals. // *Adv. Synth. Catal.* - 2014. - 356. - 4. - 645–671.
61. Percec, V.; Aqad, E.; Peterca, M.; Rudick, J. G.; Lemon, L.; Ronda, J. C.; Meijer, E. W. Steric communication of chiral information observed in

- dendronized polyacetylenes. // *J. Am. Chem. Soc.* - 2006. - 128. - 50. - 16365–16372.
62. Ronan, D.; Jeannerat, D.; Pinto, A.; Sakai, N.; Matile, S. New staves for old barrels: regioisomeric (12,22,33,42,53,62,73,82)-p-octiphenyl rods with an NMR tag. // *New J. Chem.* - 2006. - 30. - 2. - 168.
63. N.K. Garg, R. Sarpong, B.M. Stoltz. The First Total Synthesis of Dragmacidin D // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – 124. – 13179-13184.
64. K.J. Brown, M.S. Berry, K.C. Waterman, D. Lingenfelter, J.R. Murdoch. Preparation and Lithiation of Optically Active 2,2'-Dihalo-1,1'-binaphthyls. A General Strategy for Obtaining Chiral, Bidentate Ligands for Use in Asymmetric Synthesis // *J. Am. Chem. Soc.* – 1984. – 106. – 4717-4723.
65. Gorkushko, D., Filimonov, V. D.; Krasnokutskaya, E., 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.
66. 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.
67. Isaad, J. Acidic ionic liquid supported on silica-coated magnetite nanoparticles as a green catalyst for one-pot diazotization–halogenation of the aromatic amines. // *RSC Adv.* - 2014. - 4. - 90. - 49333–49341.
68. 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.
69. Tundo, P.; Loris, A.; Selva, M. Formation and reaction of diazonium salts in a CO₂/H₂O system. // *Green Chem.* - 2007. - 9. - 7. - 777.
70. Hodgson, H. H. The Sandmeyer reaction. // *Chem. Rev.* - 1947. - 40. - 2. - 251–277.

71. Sigeev, A.S.; Beletskaya, I.P.; Petrovskii, P. V.; Peregudov, a. S. Cu(I)/Cu(II)/TMEDA, new effective available catalyst of sandmeyer reaction. // *Russ. J. Org. Chem.* - 2012. - 48. - 8. - 1055–1058.
72. Bergbreiter, D. E.; Priyadarshani, N. Syntheses of terminally functionalized polyisobutylene derivatives using diazonium salts. // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* - 2011. - 49. - 8. - 1772–1783.
73. 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.
74. Karimi Zarchi, M. A.; Mousavi, S. Z. Diazotization-bromination of aromatic amines using polymer-supported bromide via Sandmeyer-type reaction. // *J. Polym. Res.* - 2013. - 21. - 1.
75. Sawaguchi, M.; Fukuhara, T.; Yoneda, N. Preparation of aromatic fluorides: facile photo-induced fluorinative decomposition of arenediazonium salts and their related compounds using pyridine \pm nHF. // *J Fluor. Chem.* - 1999. - 97. - 127–133.
76. Braish, T. F.; Fox, D. E. Synthesis of 2-Halo-4,5-Difluorobenzoic Acids. // *Org. Prep. Proced. Int.* - 1991. - 23. - 5. - 655–658.
77. Dmowski, W.; Piasecka-Maciejewska, K. Synthesis of Difluorodurene and Difluoropyromellitic Acid. // *Org. Prep. Proced. Int.* - 1992. - 24. - 2. - 194–197.
78. Jiang, D.; Keenan, L.L.; Burrows, A. D.; Edler, K. J. Synthesis and post-synthetic modification of MIL-101(Cr)-NH₂ via a tandem diazotisation process. // *Chem. Commun.* - 2012. - 48. - 99. - 99–102.
79. Kim, D. W.; Jeong, H. J.; Lim, S. T.; Sohn, M. H. Recent trends in the nucleophilic [¹⁸F]-radiolabeling method with no-carrier-added [¹⁸F]fluoride. // *Nucl. Med. Mol. Imaging.* - 2010. - 44. - 1. - 25–32.
80. Reed, C. D.; Launay, G. G.; Carroll, M. A. Evaluation of tetraethylammonium bicarbonate as a phase-transfer agent in the formation of [¹⁸F]fluoroarenes. // *J. Fluor. Chem.* - 2012. - 143. - 231–237.

81. Moore, T. M.; Akula, M. R.; Collier, L.; Kabalka, G. W. A rapid microfluidic synthesis of [^{18}F]fluoroarenes from nitroarenes. // *Appl. Radiat. Isot.* - 2013. - 71. - 1. - 47–50.
82. Preshlock, S.; Tredwell, M.; Gouverneur, V. ^{18}F -Labeling of Arenes and Heteroarenes for Applications in Positron Emission Tomography. // *Chem. Rev.* - 2016. – 116. – 2. – 719–766.
83. Riss, P. J.; Kuschel, S.; Aigbirhio, F. I. No carrier-added nucleophilic aromatic radiofluorination using solid phase supported arenediazonium sulfonates and 1-(aryldiazenyl)piperazines. // *Tetrahedron Lett.* - 2012. - 53. - 14. - 1717–1719.
84. 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 $_6$] ionic liquid. // *J. Org. Chem.* - 2008. - 73. - 1. - 316–319.
85. 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.
86. Best, M. D. Click chemistry and bioorthogonal reactions: Unprecedented selectivity in the labeling of biological molecules. // *Biochemistry* - 2009. - 48. - 28. - 6571–6584.
87. S. Bräse, K. Banert. *Organic Azides*; Wiley, Wiltshire – 2010.
88. He, B.; Velaparthi, S.; Pieffet, G.; Pennington, C.; Mahesh, A.; Holzle, D. L.; Petukhov, P. Binding ensemble profiling with photoaffinity labeling (BEProFL) approach: Mapping the binding poses of HDAC8 inhibitors. // *J. Med. Chem.* - 2009. - 52. - 22. - 7003–7013.
89. M. Kohn, R. Breinbauer. The Staudinger Ligation—A Gift to Chemical Biology // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – 43. – 3106-3116;
90. E. Saxon, C.R. Bertozzi. Cell Surface Engineering by a Modified Staudinger Reaction // *Science.* – 2007. – 287. – 2007-2010.

91. D. Robinette, N. Neomati, K.B. Tomer, C.H. Borchers. Photoaffinity labeling combined with mass spectrometric approaches as a tool for structural proteomics // *Expert Rev. Proteomics*. – 2006. – 3. – 399-408.
92. N.P. Gritsan, M.S. Platz, W.T. Borden. The Study of Nitrenes by Theoretical Methods. In *Theoretical Methods in Photochemistry*; Kutateladze, A. // Ed.; Taylor and Francis: Boca Raton, FL. – 2005. – 235-356;
93. Li, J.; Li, J.; Hu, M.; Hu, M.; Yao, S. Q.; Yao, S. Q. Rapid Synthesis, Screening, and Identification of Xanthone- and Xanthene-Based Fluorophores Using Click Chemistry. // *Life Sci.* - 2009. - I. - 527–530.
94. M. Wilkening, G. del Signore, C.P.R. Hackenberger. Synthesis of phosphoramidate peptides by Staudinger reactions of silylated phosphinic acids and esters // *Chem. Commun.* – 2011. – 47. – 349-351.
95. Hein, J. E.; Fokin, V. V. Copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC) and beyond: new reactivity of copper(I) acetylides. // *Chem. Soc. Rev.* - 2010. - 39. - 4. - 1302–1315.
96. Hajipour, A. R.; Mohammadsaleh, F. Polyvinyl alcohol-stabilized cuprous oxide particles: efficient and recyclable heterogeneous catalyst for azide–alkyne cycloaddition in water at room temperature. // *J. Iran. Chem. Soc.* - 2015. - 12. - 8. - 1339–1345.
97. F. Himo, Z.P. Demko, L. Noodleman, K.B. Sharpless. Why Is Tetrazole Formation by Addition of Azide to Organic Nitriles Catalyzed by Zinc(II) Salts // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – 125. – 9983-9987.
98. M. A. Azagarsamy, K. S. Anseth. Bioorthogonal Click Chemistry: An Indispensable Tool to Create Multifaceted Cell Culture Scaffolds // *ACS MacroLett.* – 2013. – 2. – 5-9;
99. Liu, L.-H.; Yan, M. Perfluorophenyl Azides: New Applications in. // *Acc. Chem. Res.* - 2010. - 43. - 11. - 1434–43.
100. 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. - 6385–6395.
101. D'Anna, F.; Marullo, S.; Noto, R. Ionic liquids/[bmim][N3] mixtures: Promising media for the synthesis of aryl azides by S_NAr. // *J. Org. Chem.* - 2008. - 73. - 16. - 6224–6228.
102. Iranpoor, N.; Firouzabadi, H.; Nowrouzi, N. Ph₃P/Br₂/n-Bu₄NNO₂ as an efficient system for the preparation of N-nitrosamines and azides. // *Tetrahedron Lett.* - 2008. - 49. - 27. - 4242–4244.
103. Avemaria, F.; Zimmermann, V.; Bräse, S. Synthesis of Aryl Azides via Post-Cleavage Modification of Polymer-Bound Triazenes. // *Synlett* - 2004. - 7. - 1163–1166.
104. Li, Y.; Gao, L. X.; Han, F. S. Reliable and diverse synthesis of aryl azides through copper-catalyzed coupling of boronic acids or esters with TMSN₃. // *Chem. - A Eur. J.* - 2010. - 16. - 27. - 7969–7972.
105. 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.
106. Bag, S. S.; Kundu, R. Installation/modulation of the emission response via click reaction. // *J. Org. Chem.* - 2011. - 76. - 9. - 3348–3356.
107. 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.
108. Fletcher, J. T.; Reilly, J. E. Fast dye salts provide fast access to azidoarene synthons in multi-step one-pot tandem click transformations. // *Tetrahedron Lett.* - 2011. - 52. - 42. - 5512–5515.
109. Liu, Q.; Tor, Y. Simple conversion of aromatic amines into azides // *Org. Lett.* - 2003. - 5. - 14. - 2571–2572.

110. Siddiki, A. A.; Takale, B. S.; Telvekar, V. N. One pot synthesis of aromatic azide using sodium nitrite and hydrazine hydrate. // *Tetrahedron Lett.* - 2013. - 54. - 10. - 1294–1297.
111. Maddani, M. R.; Moorthy, S. K.; Prabhu, K. R. Chemoselective reduction of azides catalyzed by molybdenum xanthate by using phenylsilane as the hydride source. // *Tetrahedron* - 2010. - 66. - 1. - 329–333.
112. Warriar, M.; Lo, M. K. F.; Monbouquette, H.; Garcia-Garibay, M. a. Photocatalytic reduction of aromatic azides to amines using CdS and CdSe nanoparticles. // *Photochem. Photobiol. Sci.* - 2004. - 3. - 9. - 859–863.
113. E. W. Ehrich, A. Dallob, I. De Lepeleire, A. Van Hecken, D. Riendeau, W. Yuan, A. Porras, J. Wittreich, J. R. Seibold, P. De Schepper, D. R. Mehlich, B. J. Gertz // *Clin. Pharmacol. Ther.* – 1999. – 65. – 336.
114. T. Otzen, E. G. Wempe, B. Kunz, R. Bartels, G. Lehwerk-Yvetot, W. Hansel, K. J. Schaper and J. K. Seydel Folate-Synthesizing Enzyme System as Target for Development of Inhibitors and Inhibitor Combinations against *Candida albicans* Synthesis and Biological Activity of New 2,4-Diaminopyrimidines and 4^c-Substituted 4-Aminodiphenyl Sulfones // *J. Med. Chem.* – 2004. – 47. - 240.
115. S.H.Gund, R.S. Shelkara, J.M. Nagarkar. Copper catalyzed synthesis of unsymmetrical diaryl sulfones from arenediazonium salt and sodium p-toluenesulfinate // *RSC Advances.* – 2015. – 5. – 62926-62930.
116. A. Nordqvist, M.T. Nilsson, S.Rottger,L.R.Odell, W.W. Krajewski, C. E. Andersson, M. Larhed, S. L. Mowbray and A. Anders Karl'en, Evaluation of the amino acid binding site of *Mycobacterium tuberculosis* glutamine synthetase for drug discovery // *Bioorg. Med. Chem.* – 2008. – 16. – 10. – 5501.
117. H. Onouchi, T. Miyagawa, A. Furuko, K. Maeda and E. Yashima. Enantioselective Esterification of Prochiral Phosphonate Pendants of a Polyphenylacetylene Assisted by Macromolecular Helicity: Storage of a

- Dynamic Macromolecular Helicity Memory // *J. Am. Chem. Soc.* -2005. – 127. – 2960.
118. L. Horner, H. Stohr. Die Einwirkung von Triphenylphosphin auf Diazonium Salze // *EurJIC.* – 1953. – 9. – 1073-1075
119. Berrino, R.; Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Goggiamani, A.; Stabile, P. Arenediazonium tetrafluoroborates in palladium-catalyzed C-P bond-forming reactions. Synthesis of arylphosphonates, -phosphine oxides, and -phosphines. // *Org. Biomol. Chem.* - 2010. - 8. - 20. - 4518–4520.
120. He, Y.; Wu, H.; Toste, F. D. A dual catalytic strategy for carbon–phosphorus cross-coupling via gold and photoredox catalysis. // *Chem. Sci.* – 2015. – 6. – 1194 – 1198.
121. 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.
122. 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.
123. 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.
124. Miyaura, N.; Suzuki, A. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. // *Chem. Rev.* - 1995. - 95. - 7. - 2457–2483.
125. Garrett, C. E.; Prasad, K. The art of meeting palladium specifications in active pharmaceutical ingredients produced by Pd-catalyzed reactions. // *Adv. Synth. Catal.* - 2004. - 346. - 8. - 889–900.
126. Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. Copper in cross-coupling reactions: The post-Ullmann chemistry. // *Coord. Chem. Rev.* - 2004. - 248. - 21-24. - 2337–2364.

127. Fagnoni, M.; Albini, A. Arylation reactions: The photo-SN1 path via phenyl cation as an alternative to metal catalysis. // *Acc. Chem. Res.* - 2005. - 38. - 9. - 713–721.
128. Alonso, F.; Beletskaya, I. P.; Yus, M. Non-conventional methodologies for transition-metal catalyzed carbon-carbon coupling: a critical overview. Part 1: The Heck reaction. // *Tetrahedron* - 2005. - 61. - 50. - 11771–11835.
129. Roglans, A.; Pla-Quintana, A.; Moreno-Mañas, M. Diazonium salts as substrates in palladium-catalyzed cross-coupling reactions. // *Chem. Rev.* - 2006. - 106. - 11. - 4622–43.
130. Martin, R.; Buchwald, S. L. Palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions employing dialkylbiaryl phosphine ligands. // *Acc. Chem. Res.* - 2008. - 41. - 11. - 1461–1473.
131. Felpin, F. X.; Nassar-Hardy, L.; Le Callonnec, F.; Fouquet, E. Recent advances in the Heck-Matsuda reaction in heterocyclic chemistry. // *Tetrahedron* - 2011. - 67. - 16. - 2815–2831.
132. Mo, F.; Dong, G.; Zhang, Y.; Wang, J. Recent applications of arene diazonium salts in organic synthesis. // *Org. Biomol. Chem.* - 2013. - 11. - 10. - 1582–93.
133. Lennox, A. J. J.; Lloyd-Jones, G. C. Selection of boron reagents for Suzuki–Miyaura coupling. // *Chem. Soc. Rev.* - 2014. - 43. - 1. - 412–443.
134. Oger, N.; Grogne, E. Le. Using Aryl Diazonium Salts in Palladium-Catalyzed Reactions under Safer Conditions // *Organic Process Research & Development.* – 2014. – 18. – 1786-1801.
135. Oger, N.; Grogne, E. Le. Felpin, F.-X. Continuous-Flow Heck–Matsuda Reaction: Homogeneous versus Heterogeneous Palladium Catalysts // *J. Org. Chem.* - 2014. – 79. – 8255-8262.
136. Nalivela, K. S.; Tilley, M.; McGuire, M. A.; Organ, M. G. Multicomponent, flow diazotization/Mizoroki-Heck coupling protocol: dispelling myths about working with diazonium salts. // *Chem. Eur. J.* - 2014. - 20. - 22. - 6603–6607.

137. Oger, N.; Le Grogne, E.; Felpin, F.-X. Palladium Nanoparticles Supported on Sulfonic Acid Functionalized Silica as Trifunctional Heterogeneous Catalysts for Heck and Suzuki Reactions. // *ChemCatChem* - 2015. - 7. - 14. - 2085–2094.
138. Cheng, K.; Zhao, B.; Hu, S.; Zhang, X. M.; Qi, C. Pd-catalyzed cross-coupling reactions of arenediazonium salts with arylsilanes and aryltrifluoroborates in water. // *Tetrahedron Lett.* - 2013. - 54. - 46. - 6211–6214.
139. Stokes, B. J.; Liao, L.; de Andrade, A. M.; Wang, Q.; Sigman, M. S. A Palladium-Catalyzed Three-Component-Coupling Strategy for the Differential Vicinal Diarylation of Terminal 1,3-Dienes. // *Org. Lett.* - 2014. - 1. - 8–11.
140. Jadhav, V. G.; Sarode, S. A.; Nagarkar, J. M. Palladium on manganese ferrite: An efficient catalyst for ligand free decarboxylative Sonogashira reaction with arene diazonium tetrafluoroborate. // *Tetrahedron Lett.* - 2015. - 56. - 14. - 1771–1774.
141. Zhou, J.; Yu, S.; Cheng, K.; Qi, C. Fe (II) -catalysed homocoupling of arenediazonium tetrafluoroborates // *Journal of Chemical Research.* - 2012. - 36. - 11. - 672–674.
142. Bhojane, J. M.; Sarode, S. A.; Nagarkar, J. M. Nickel-glycerol: An efficient, recyclable catalysis system for Suzuki cross coupling reaction using aryl diazonium salt. // *New J. Chem.* - 2016. - 40. - 1564-1570.
143. Zhu, X.; Li, F.; Su, W. Copper-catalyzed cross-coupling of arenediazonium tetrafluoroborates with polyfluoroarenes. // *Tetrahedron Lett.* - 2013. - 54. - 10. - 1285–1289.
144. Danoun, G.; Bayarmagnai, B.; Grünberg, M. F.; Gooßen, L. J. Sandmeyer trifluoromethylation of arenediazonium tetrafluoroborates. // *Angew. Chemie - Int. Ed.* - 2013. - 52. - 31. - 7972–7975.

145. Danoun, G.; Bayarmagnai, B.; Gruenberg, M. F.; Goossen, L. J. Sandmeyer trifluoromethylthiolation of arenediazonium salts with sodium thiocyanate and Ruppert–Prakash reagent. // *Chem. Sci.* - 2014. - 5. - 4. - 1312.
146. Xu, X.-H.; Matsuzaki, K.; Shibata, N. Synthetic Methods for Compounds Having CF₃-S Units on Carbon by Trifluoromethylation, Trifluoromethylthiolation, Triflylation, and Related Reactions. // *Chem. Rev.* - 2015. - 115. - 2. - 731–764.
147. Bayarmagnai, B.; Matheis, C.; Jouvin, K.; Goossen, L. J. Synthesis of Difluoromethyl Thioethers from Difluoromethyl Trimethylsilane and Organothiocyanates Generated In Situ. // *Angew. Chemie Int. Ed.* - 2015. - 54. - 5753-5756.
148. Wang, X.; Xu, Y.; Mo, F.; Ji, G.; Qiu, D.; Feng, J.; Wang, J. Silver-mediated trifluoromethylation of aryldiazonium salts: Conversion of amino group into trifluoromethyl group. // *J. Am. Chem. Soc.* - 2013. - 135. - 28. - 10330–10333.
149. Adams, D. J.; Goddard; Clark, J. H.; Macquarrie, D. J. Trifluoromethylthiodediazoniating: a simple, efficient route to trifluoromethyl aryl sulfides // *Chem. Commun.* - 2000. - 987–988.
150. Basu, B.; Biswas, K.; Kundu, S.; Ghosh, S. Highly effective alternative aryl trihydroxyborate salts for a ligand-free, on-water Suzuki–Miyaura coupling reaction. // *Green Chem.* - 2010. - 12. - 10. - 1734.
151. 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. - 1837.
152. Gaikwad, D. S. & Pore, D. M. Palladium-nanoparticle-catalyzed Matsuda–Heck reaction in water. // *Synlett.* - 2012. - 23. - 2631–2634.
153. Cacchi, S. et al. Suzuki–Miyaura cross-coupling of arenediazonium salts catalyzed by alginate/gellan-stabilized palladium nanoparticles under aerobic conditions in water. // *Green Chem.* - 2012. - 14. - 317.

154. 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. – 4604–4609.
155. Bahr L, Tour J.M. Highly Functionalized Carbon Nanotubes Using in Situ Generated Diazonium Compounds // *Chem.Mater.* – 2001. – 13. – 11.– 3823–3824.
156. Bahulayan D., John L., Lalithambika Modified Clays as Efficient Acid-Base Catalyst Systems for Diazotization and Diazocoupling Reactions // *Synth. Commun.* – 2003. – 33. – 6. – 863-869;
157. Xu, W. Bin; Xu, Q. H.; Zhang, Z. F.; Li, J. Z. Copper(I)-oxide-mediated cyanation of arenediazonium tetrafluoroborates with trimethylsilyl cyanide: A method for synthesizing aromatic nitriles. // *Asian J. Org. Chem.* - 2014. - 3. - 10. - 1062–1065.
158. Iakobson, G.; Du, J.; Slawin, A. M. Z.; Beier, P. Pyridine-promoted dediazonation of aryldiazonium tetrafluoroborates: Application to the synthesis of SF₅-substituted phenylboronic esters and iodobenzenes. // *Beilstein J. Org. Chem.* - 2015. - 11. - 1494–1502.
159. Schmidt, B.; Hölter, F.; Berger, R.; Jessel, S. Mizoroki-heck reactions with 4-phenoldiazonium salts. // *Adv. Synth. Catal.* - 2010. - 352. - 14-15. - 2463–2473.
160. Hanson, P.; Jones, J. R.; Taylor, a B.; Walton, P. H.; Timms, a W. Sandmeyer reactions. Part 7. An investigation into the reduction steps of Sandmeyer hydroxylation and chlorination reactions. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* - 2002. - 2. - 1135–1150.
161. Colleville, A. P.; Horan, R. A. J.; Tomkinson, N. C. O. Aryldiazonium Tetrafluoroborate Salts as Green and Efficient Coupling Partners for the Suzuki – Miyaura Reaction: From Optimisation to Mole Scale // *Org. Process Res. Dev.* – 2014. – 18. – 9. – 1128–1136.

162. Okazaki, T.; Laali, K. K.; Bunge, S. D.; Adas, S. K. 4-(Pentafluorosulfanyl)benzenediazonium Tetrafluoroborate: A Versatile Launch Pad for the Synthesis of Aromatic SF₅ Compounds via Cross Coupling, Azo Coupling, Homocoupling, Dediazonation, and Click Chemistry. // *European J. Org. Chem.* - 2014. - 8. - 1630–1644.
163. Rooney, L.; Vidal, A.; D'Souza, A. M.; Devereux, N.; Masick, B.; Boissel, V.; Tully, D. C. Discovery, optimization, and biological evaluation of 5-(2-(trifluoromethyl)phenyl)indazoles as a novel class of transient receptor potential A1 (TRPA1) antagonists. // *J. Med. Chem.* - 2014. - 57. - 5129–5140.
164. Umape, P. G.; Patil, V. S.; Padalkar, V. S.; Phatangare, K. R.; Gupta, V. D.; Thate, A. B.; Sekar, N. Synthesis and characterization of novel yellow azo dyes from 2-morpholin-4-yl-1,3-thiazol-4(5H)-one and study of their azo-hydrazone tautomerism. // *Dye. Pigment.* - 2013. - 99. - 2. - 291–298.
165. Li, Z.; Dong, G.; Wang, S.; Miao, Z.; Yao, J.; Zhang, W.; Sheng, C. Optical evodiamine derivatives : Asymmetric synthesis and antitumor activity. // *Chinese Chem. Lett.* - 2015. - 26. - 3. - 267–271.
166. Годовикова Т.И., Ракитин О.А., Хмельницкий Л.И. Диазотирование в сильноокислых средах слабоосновных ароматических и гетероциклических аминов // *Успехи химии.* – 1983. – Т. LII. – 777–786.
167. Hodgson H. H., Walker J. The diazotisation of aromatic nitro-amines and the prevention of diaryl formation in the Sandmeyer reaction // *J. Chem. Soc.* – 1933. – 1620.
168. Hodgson H. H., Walker J. The tetrazotisation of aryl diamines with special reference to o-phenylenediamine. // *Journal of the Chemical Society (Resumed).* – 1935. - 530.
169. Hodgson H. H., Mahadevan A. P., Ward E. R. 1,4-dinitronaphthalene // *Org. Synth.* – 1948. - 28. – 52.
170. Кикоть Б.С., Колесник Ю.А. О диазониевых солях арилсульфокислот // *ЖОХ* — 1963. – 33. – 3. – 997-1001.

171. Shcherbakova, V. A.; Laurinavichius, K. S.; Akimenko, V. K. Toxic effect of surfactants and probable products of their biodegradation on methanogenesis in an anaerobic microbial community. *Chemosphere* 1999, 39, 1861–1870.
172. Sapountzis I., Dube H., Lewis R., Gommermann N., Knochel P. Synthesis of Functionalized Nitroarylmagnesium Halides via an Iodine–Magnesium Exchange // *J. Org. Chem.* – 2005. – 70. – 7. - 2445-2454.
173. Merrington, J.; Bradley, M. Supported diazonium salts — convenient reagents for the combinatorial synthesis of azo dye // *Chem.Com.* - 2002. - 140–141.
174. Susperregui, N.; Miqueu, K.; Sotiropoulos, J. M.; Lecallonnec, 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.
175. Flatt A.K., Chen B., Taylor P.G., Chen M., Tour J.M. Attaching Electronically Active Oligoanilines to Silicon Surfaces // *Chem. Mater.* – 2006. – 18. – 18. – 4513-4518.
176. Brase S., Dahmen S., Popescu C., Schroen M., Wortmann F.-J. The Structural Influence in the Stability of Polymer-Bound Diazonium Salts // *Chem. Eur. J.* – 2004. – 10. – 21. – 5285-5296/
177. Razus, A. C.; Birzan, L.; Surugiu, N. M.; Corbu, A. C.; Chiraleu, F. Syntheses of azulen-1-yl-benzothiazol-2-yl diazenes. // *Dye. Pigment.* - 2006. - 74. - 1. - 26–33.
178. Olah G.A., Grant J.L. Carbon-13 Nuclear Magnetic Reconance Spectroscopic Study of Benzediazonium Ions Indication Ambident Character // *JACS.* – 1975. – 19. – 1546-1548.
179. Gruner M., Pfeifer D., Becker H.G.O. 15N- und 13C-NMR-chemische Verschiebungen sowie 13C-1H-, 13C-15N- und 15N-15N-Spin-Spin-Kopplungskonstanten para-substituierter Benzediazoniumsalze. // *J.prakt.Chem.* – 1985 – 327. – 1. – 68-79.

180. J. Kroupa, M. Matrka. N-Nitrosierung primärer aromatischer Amine VII. Konkurrenz-Oxydationsreaktion bei der o-Phenylendiamindiazotierung // Collect. Czech. Chem. Commun. – 1970. – 35. – 2187-2196.
181. <http://www.unece.org/trans/danger/danger.htm>;
182. Armarego, W.L.F.; Chai, C.L.L. Purification of laboratory chemicals. // Elsevier Science, 5th edition. - 2003. – 609.
183. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б., Птицына В.А., Реутов О.А. Электронные спектры двойных diaзониевых солей двухвалентной меди и кобальта // ЖОХ. – 1963. – 33. – 10. – 3243-3248;
184. Казицына Л.А., Реутов О.А., Кикоть Б.С. Инфракрасные спектры поглощения двойных солей о- и м-замещенных арилдиазонийхлоридов с хлоридами металлов // ЖОХ. – 1961. – 31. – 10. – 2950-2957;
185. Казицына Л.А., Пасынкевич С.В., Кузнецова А.В., Реутов О.А. Синтез, структура и ИК-спектры арилдиазоний кадмий галидов // Изв. АН СССР. Отд. Хим. Н. – 1962. – 10. – 1762-1767;
186. Казицына Л.А., Реутов О.А., Бучковский З.Ф. Инфракрасные спектры двойных diaзониевых солей // ЖФХ – 1960. – 34. – 4. – 850-855;
187. Казицына Л.А., Реутов О.А., Бучковский З.Ф. Двойные diaзониевые соли хлоридов двухвалентных металлов // ЖОХ – 1963. – 31. – 10. – 2943-2949;
188. Казицина Л.А., Кикоть Л.Д., Ашкинадзе Л.Д. Корреляция частот и интенсивностей ИК полос поглощения для хлоридов diaзония с константами заместителя // Докл. АН СССР. – 1963. – 151. – 3. – 573-576.
189. Казицына Л.А., Ашкинадзе Л.Д., Реутов О.А. О корреляции частот и интенсивности инфракрасных полос diaзониевой группы ароматических diaзосоединений с константами заместителей // Изв. АН СССР, Сер. хим. – 1967. – 3. – 702-703.
190. Казицына Л.А., Дзегиленко Н.Б. О строении diaзониевых солей органических кислот // ЖОрХ – 1967. – 4. – 12. – 2153-2155.

191. Aroney M., Le Fevre R.J.W., Werner R.L. Infra-Red Absorption Characteristic of Diazonium Cations // *J. Chem. Soc.* – 1955. – 79. – 276.
192. K. Tabei Ch. ITO., The Infrared Spectra of p-Substituted Benzenediazonium Cations. // *Bulletin of the Chemical Society of Japan.* – 1968. – 41. – 2. – 514-515
193. Устынюк Ю.А., Субботин О.А., Бучнева Л.М., Грузднева В.Н., Казицына Л.А. Спектры Я.М.Р. ^{13}C - ^{1}H фенилдиазониевых солей и σ -параметры диазониевой группы. // *Доклады АН СССР.* – 1976. – 227. – 1. – 101-103.
194. Casewit C., Roberts J.D. Nitrogen -15 Nuclear Magnetic Resonance Studies of Benzenediazonium Ions. Effects of Solvent, Substituent, Anion and 18-Crown-6 // *JACS.* – 1982. – 47. – 2875-2878.
195. 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.
196. Favre-Besse, F.-C.; Poirel, O.; Bersot, T.; Kim-Grellier, E.; Daumas, S.; El Mestikawy, S.; Pietrancosta, N. Design, synthesis and biological evaluation of small-azo-dyes as potent Vesicular Glutamate Transporters inhibitors. // *Eur. J. Med. Chem.* - 2014. - 78. - 236–247.
197. Lackner, A. D.; Furstner, A. The triple-bond metathesis of aryldiazonium salts: A prospect for dinitrogen cleavage. // *Angew. Chemie - Int. Ed.* - 2015. - 54. - 43. - 12814–12818.
198. Li, Z.; Ip, F. C. F.; Ip, N. Y.; Tong, R. Highly trans-Selective Arylation of Achmatowicz Rearrangement Products by Reductive γ -Deoxygenation and Heck-Matsuda Reaction: Asymmetric Total Synthesis of (-)-Musellarins A-C and Their Analogues. // *Chem. - A Eur. J.* - 2015. - 21. - 31. - 11152–11157.

199. 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.
200. Romming C. Structure of the 1:1 Compound Pyridine – Iono Monochloride // Acta Chem. Scand. – 1956. – 10. – 4. – 696-698.
201. Romming C. The structure of benzene diazonium chloride // Acta Chem. Scand. – 1963. – 17 – 5. – 1444-1454;
202. Romming C., Tjornhom T. The Crystal Structure of the 1:1 Complex Benzenediazonium Chloride – Acetic Acid // Acta Chem. Scand. – 1969. – 22 – 5. – 2934-2942;
203. Romming C.; Nevstad G. O., Songstad J. Structural Studies on the Sulfur--Nitrogen Bond. II. The Crystal Structure of Tris(morpholino)sulfonium Tetraphenylborate. A Comparison with the Structure of Tris(morpholino)phosphine. // Acta Chem. Scand. – 1982. – 36. – 407-415.
204. Andersen O., Romming C. The crystal structure of benzenediazonium tribromide // Acta Chem. Scand. – 1962. – 16 – 8. – 1882-1889.
205. Linderman S.V., Kochi J.K. Arenediazonium Salts as Versatile (meso-Ionic) Tectons. Charge-Transfer Intercalates and Clathrates in Unusual Crystalline Networks Self-Assembled with Neutral Aromatic π -Donors. // Crystal Growth and Design. – 2004. – 4. – 3. – 563-571.
206. Griess. // Chemische Berichte. – 1881. – 14. – 2036.
207. <http://www.scopus.com/results/citedbyresults.uri?sort=plf-f&cite=2-s2.0-61349104298&src=s&imp=t&sid=BADF43D8C189F7263B24E3AA53CC9304.fM4vPBipdL1BpirDq5Cw%3a1090&sot=cite&sdt=a&sl=0&origin=resultslit&editSaveSearch=&txGid=0>
208. Příkryl, J.; Černý, M.; Bělohlová, H.; Macháček, V.; Lyčka, A. Structure of azo coupling products of 5-nitro-2,1-benzisothiazole-3-diazonium hydrogensulphate with aromatic amines. // Dye. Pigment. - 2007. - 72. - 3. - 392–402.
209. Chen Y, Shibata M, Rajeswaran M, Srikrishnan T, Dugar S, Pandey RK. Utility of Japp-Klingemann reaction for the preparation of 5-carboxy-6-

- chloroindole via Fischer indole protocol. // *Tetrahedron letters*. -2007. – 48. – 13. – 2353-2356.
210. Sutherland, H. S.; Blaser, A.; Kmentova, I.; Franzblau, S. G.; Wan, B.; Wang, Y.; Thompson, A. M. Synthesis and structure-activity relationships of antitubercular 2-nitroimidazooxazines bearing heterocyclic side chains. // *J. Med. Chem.* - 2010. - 53. - 2. - 855–866.
211. Gallegos, C.; Tabernero, V.; Mosquera, M. E. G.; Cuenca, T.; Cano, J. Comparative Study of Lactide Polymerization with Lithium, Sodium, Potassium, Magnesium, Calcium, and Zinc Azonaphthoxide Complexes. // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2015. - 2015. - 30. - 5124–5132.
212. Idowu, S.; Thomas, O.; Bioku, O. Modeling of 4-Carboxyl-2,6-dinitrobenzenediazonium Ion (CDNBD) Hydrolysis Through Addition of Water and Alkaline Buffer in a Strongly Acidic Medium. // *J. Solution Chem.* - 2015. - 44. - 7. - 1–17.
213. Wang, H.; Liu, Y.; Li, M.; Huang, H.; Xu, H. M.; Hong, R. J.; Shen, H. Multifunctional TiO₂ nanowires-modified nanoparticles bilayer film for 3D dye-sensitized solar cells. // *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.* - 2010. - 4. - 8. - 1166–1169.
214. Wootton, R. C.; Fortt, R.; de Mello, A. J. On-chip generation and reaction of unstable intermediates-monolithic nanoreactors for diazonium chemistry: azo dyes. // *Lab Chip* - 2002. - 2. - 1. - 5–7.
215. Mohamed, S. K.; Gomaa, M. a.-M.; Nour El-Din, A. M. Reaction of Triazene 1-Oxides: Novel Synthesis of Solid Arenediazonium Chlorides. // *J. Chem. Res.* - 1997. - 5. - 166–167.
216. Chen, N.; Barra, M.; Lee, I.; Chahal, N. Substituent effects on the thermal cis-to-trans isomerization of 1,3-diphenyltriazenes in aqueous solution. // *J. Org. Chem.* - 2002. - 67. - 7. - 2271–2277.
217. Kadiiska, M. B.; De Costa, K. S.; Mason, R. P.; Mathews, J. M. Reduction of 1,3-diphenyl-1-triazene by rat hepatic microsomes, by cecal microflora, and

- in rats generates the phenyl radical metabolite: An ESR spin-trapping investigation. // *Chem. Res. Toxicol.* - 2000. - 13. - 11. - 1082–1086.
218. Smith, M. B.; Schmidt, B. F.; Czerwinski, G.; Taneyhill, L.; Snyder, E. J.; Kline, a M.; Smith, R. H. Specificity of DNA alkylation by 1-(2-chloroethyl)-3-alkyl-3-acyltriazenes depends on the structure of the acyl group: kinetic and product studies. // *Chem. Res. Toxicol.* - 1996. - 9. - 2. - 466–475.
219. Schmidt, B. F.; Snyder, E. J.; Carroll, R. M.; Farnsworth, D. W.; Michejda, C. J.; Smith, R. H. Triazinines: Synthesis and proteolytic decomposition of a new class of cyclic triazenes. // *J. Org. Chem.* - 1997. - 62. - 25. - 8660–8665.
220. Schunk, S.; Enders, D. Solid-phase synthesis of monocyclic β -lactam derivatives. // *J. Org. Chem.* - 2002. - 67. - 23. - 8034–8042.
221. Rachid, Z.; Brahimi, F.; Katsoulas, A.; Teoh, N.; Jean-Claude, B. J. The combi-targeting concept: Chemical dissection of the dual targeting properties of a series of “combi-triazenes.” // *J. Med. Chem.* - 2003. - 46. - 20. - 4313–4321.
222. Liu, C. Y.; Knochel, P. Preparation of polyfunctional arylmagnesium reagents bearing a triazene moiety. A new carbazole synthesis. // *Org. Lett.* - 2005. - 7. - 13. - 2543–2546.
223. Gil, C.; Schwogler A., Brase S., The Synthesis of 3-Substituted 6-Aryl-3-H-benzo[1,2,3]triazinones Using Polymer-Bound Triazenes // *J.Comb.Chem.* – 2004. – 6. – 38-42.
224. Kimball, D.; Hayes, A.; Haley, M. Thermal cyclization of (2-Ethynylphenyl)triazenes: facile synthesis of substituted cinnolines and isoindazoles.// *Org. Lett.* - 2000. - 2. - 24. - 3825–7.
225. Kimball, D. B.; Herges, R.; Haley, M. M. Two unusual, competitive mechanisms for (2-ethynylphenyl)triazene cyclization: Pseudocoarctate versus pericyclic reactivity. // *J. Am. Chem. Soc.* - 2002. - 124. - 8. - 1572–1573.

226. Hauber, S. O.; Niemeyer, M. Stabilization of unsolvated europium and ytterbium pentafluorophenyls by bonding encapsulation through a sterically crowded triazenido ligand. // *Inorg. Chem.* - 2005. - 44. - 24. - 8644–8646.
227. Virag, A.; Meden, A.; Kočevár, M.; Polanc, S. Synthesis and characterization of new triazenide salts. // *J. Org. Chem.* - 2006. - 71. - 10. - 4014–4017.
228. I. Hartke, R. Alarcón, D. Ramlrez, J. Bartulin Synthese von 4-Chinazolonen mit acetylierten Carbodiimiden// *Archiv der Pharmazie.* – 1966. – 299. – 11. - 914-920.
229. A. F. Hegarty, F. L. Scot. Kinetics and mechanism of the formation of formazans by diazonium ion attack on hydrazones // *J. Org. Chem.* – 1967 – 32 – 6 – 1957–1963.
230. R.P. Paradkar, R. R. Williams. Micellar Colorimetric Determination of Dithizone Metal Chelates// *Anal. Chem.* – 1994 – vol.66 – pp 2752-2756.
231. M. Shiga, M. Saito, K. Ueno, K. Kina. Synthesis of a new tetrazolium salt giving a water-soluble formazan and its application in the determination of lactate dehydrogenase activity // *Analytica Chimica Acta.* – 1984 – 159 – 365–368.
232. H. Tezcana, N. Tokayb. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* – 2010 – 75 – 54–60.
233. D.M. Hubbard, E.W. Scot. Synthesis of Di-beta-naphthylthiocarbazone and Some of its Analogs // *J. Am. Chem. Soc.* – 1943 – 65 – 2390 – 2393.
234. D.E. Berry, R.G. Hicks, J.B. Gilroy. The Chemistry of Formazan Dyes. Synthesis and Characterization of a Stable Verdazyl Radical and a Related Boron-Containing Heterocycle // *Journal of Chemical Education* – 2009 – 86. - 1 – 76-79.
235. F. D. Chattaway, J. G. N. Drewitt, G. D. Parkes. The Action of Diamium Salts on the Trichloro-a-nitro-p-acetoxy-parafim // *J. Chem. Soc.* – 1936. – 1693-1694.
236. P.S. Pel'kis, L.S. Pupko, R.G. Dubenko // *Zhurnal Obshchei Khimii.* – 1957. – 27. – 1849.

237. R.R. Valiev, V.N. Cherepanov, V.Ya. Artyukhov, D. Sundholm. Computational studies of photophysical properties of porphin, tetraphenylporphyrin and tetrabenzoporphyrin// *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2012 – 14 – 11508 – 11517.
238. R.R. Valiev, V.N. Cherepanov, E.G. Ermolina, R.T. Kuznetsova, D. Sundholm. Computational and experimental studies of the electronic excitation spectra of EDTA and DTPA substituted tetraphenylporphyrins and their Lu complexes// *Journal of Molecular Modeling* – 2013 – 19 – 4631 – 4637.
239. R.R. Valiev, V.N. Cherepanov, E.G. Ermolina, R.T. Kuznetsova, Yu.N. Kalugina. Electronic absorption spectrum of monoamine tetraphenylporphyrin with the complexon of ethylenediaminetetraacetic acid as substitute// *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2012 – 87 – 40 – 45.
240. R.R. Valiev, H. Fliegl, D. Sundholm. New insights into magnetically induced current pathways and optical properties of isophlorins// *Journal of Physical chemistry A*. – 2013 – 117 – 9062 – 9068.
241. R.R. Valiev, H. Fliegl, D. Sundholm. The aromatic character of thienopyrrole-modified 20 π -electron porphyrinoids// *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2014 – 16 – 11010 – 11016.
242. R.R. Valiev, V.N. Cherepanov. The influence of benzene rings on aromatic pathways in the porphyrins// *International Journal of Quantum Chemistry* – 2013 – 113 – 2563 – 2567.
243. A. D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange// *Journal of Chemical Physics* – 1993 – 98 – 5648 – 5652.
244. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density// *Physical Review B* – 1988 – 37 – 2 – 785 – 789.
245. F. Weigend, R. Ahlrichs. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and

- assessment of accuracy// *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2005 – 7 – 18 – 3297 – 305.
246. Buemi, G.; Zuccarello, F.; Venuvanalingam, P.; Ramalingam, M., Ammal, S. S. C. Ab initio study of formazan and 3-nitroformazan. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1998. – 94. – 22. – 3313 – 3319.
247. A. Klamt, G. Schüürmann. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient// *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2.* – 1993 – 1993. – 5 – 799 – 805.
248. M. A. Zarchi, M. Karimi. Synthesis of Azo Chromophores by using a Polymer-Supported Sodium Nitrite. // *Journal of Applied Polymer Science/* - 2011. – 120. - 538–543.
249. Zarei, A.; Khazdooz, L.; Hajipour, A. R.; Aghaei, H. Fast, efficient and convenient method for the preparation of arylazo sulfides using aryl diazonium silica sulfates under mild and solvent-free conditions. // *Dye. Pigment.* - 2011. - 91. - 1. - 44–48.
250. Zarei, A.; Khazdooz, L.; Aghaei, H.; Azizi, G.; Chermahini, A. N.; Hajipour, A. R. Synthesis of triazenes by using aryl diazonium silica sulfates under mild conditions. // *Dye. Pigment.* - 2014. - 101. - 295–302.
251. Torres-Garca, C.; Pulido, D.; Albericio, F.; Royo, M.; Nicols, E. Triazene as a powerful tool for solid-phase derivatization of phenylalanine containing peptides: Zygosporamide analogues as a proof of concept. // *J. Org. Chem.* - 2014. - 79. - 23. - 11409–11415.
252. Khalaj, M.; Ghazanfarpour-Darjani, M. Cross-coupling reaction of aryl diazonium salts with azodicarboxylate using FeCl₂. // *RSC Adv.* - 2015.-5. - 98. - 80698–80701.
253. A. D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange// *The Journal of Chemical Physics* – 1993 – 98 – 5648 – 5652.

254. R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel. Electronic structure calculations on workstation computers: The program system Turbomole// *Chemical Physics Letters* – 1989 – 162 – 3 – 165 – 169.
255. Mohamed, S. K.; El-din, A. M. N. Solid State Photolysis of Triazene 1-Oxides with Naphthols // *Synthesis of Azo Dyes*. - 1999. - 508. - 7–8.
256. Valizadeh, H.; Amiri, M.; Hosseinzadeh, F. Nanoparticles of organosilane-based nitrite ionic liquid immobilized on silica for the diazotization of aniline derivatives and subsequent synthesis of azo dyes. // *Dye. Pigment.* - 2012. - 92. - 3. - 1308–1313.
257. Wu, Z.; Glaser, R. Ab initio study of the SN1Ar and SN2Ar reactions of benzenediazonium ion with water. On the conception of “unimolecular dediazonation” in solvolysis reactions. // *J. Am. Chem. Soc.* - 2004. - 126. - 34. - 10632–10639.
258. Pazo-Llorente, R.; Bravo-Diaz, C.; Gonzalez-Romero, E. Solvolysis of some arenediazonium salts in binary EtOH/H₂O mixtures under acidic conditions. // *European J. Org. Chem.* – 2003. – 17. – 3421–3428.
259. Yao, C.-J.; Sun, Q.; Rastogi, N.; König, B. Intermolecular Formyloxyarylation of Alkenes by Photoredox Meerwein Reaction. // *ACS Catal.* - 2015. - 5. - 5. - 2935–2938.
260. Shaaban, S.; Jolit, A.; Petkova, D.; Maulide, N. A family of low molecular-weight, organic catalysts for reductive C-C bond formation. // *Chem. Commun.* - 2015. - d. - 13902–13905.
261. Cheng, K.; Wang, C.; Ding, Y.; Song, Q.; Qi, C.; Zhang, X. M. Hiyama cross-coupling of arenediazonium salts under mild reaction conditions. // *J. Org. Chem.* - 2011. - 76. - 22. - 9261–9268.
262. Xu, W.; Xu, Q.; Li, J. Sandmeyer cyanation of arenediazonium tetrafluoroborate using acetonitrile as a cyanide source. // *Org. Chem. Front.* - 2015. - 2. - 3. - 231–235.

263. Weber, C. D.; Bradley, C.; Lonergan, M. C. Solution phase n-doping of C60 and PCBM using tetrabutylammonium fluoride. // *J. Mater. Chem.* - 2014. - 2. - 2. - 303.
264. Diederich, F.; Stang, P. J. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*; Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
265. Kotha, S.; Lahiri, K.; Kashinath, D. Recent applications of the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction in organic synthesis // *Tetrahedron.* – 2002. – 58. - 9633.
266. Bellina, F.; Carpita, A.; Rossi, R. Palladium catalysts for the Suzuki cross-coupling reaction: An overview of recent advances // *Synthesis.* – 2004. – 15. - 2419.
267. Prajapati, D.; Gohain, M. Recent advances in the application of supercritical fluids for carbon–carbon bond formation in organic synthesis // *Tetrahedron.* – 2004. – 60. - 815.
268. Tour, J. M. Transition to Organic Materials Science. Passive, Active, and Hybrid Nanotechnologies // *J. Org. Chem.* – 2007. – 72. - 7477.
269. Ila, H.; Baron, O.; Wagner, A. J.; Knochel, P. Functionalized magnesium organometallics as versatile intermediates for the synthesis of polyfunctional heterocycles // *Chem. Commun.* – 2006. – 583.
270. Hopf, H. Acetylenic cyclophanes: emerging carbon-rich compounds for molecular construction and practical applications // *Tetrahedron.* – 2008. – 64. - 11504.
271. Darses, S.; Genet, J.-P. Potassium Organotrifluoroborates: New Perspectives in Organic Synthesis // *Chem. Rev.* – 2008. – 108. - 288.
272. Volkert, W. A.; Hoffman, T. Therapeutic radiopharmaceuticals // *J. Chem. Rev.* – 1999. – 99. – 2269.
273. Yu, S.-B.; Watson, A. D. Metal-based X-ray contrast media // *Chem. Rev.* – 1999. – 99. – 2353.
274. Nilsson, M. Iodide handling by the thyroid epithelial cell. // *Exp. Clin. Endocrinol. Diabetes.* – 2001. – 109. - 13.

275. Pleiss, U. J. 1, 4-Dihydropyridines (DHPs)—a class of very potent drugs: syntheses of isotopically labeled DHP derivatives during the last four decades // *Labelled Compd. Radiopharm.* – 2007. – 50. – 818.
276. Alexander, V. M.; Khandekar, A. C.; Samant, S. D. Solvent-Free Iodination of Arenes at Room Temperature. // *Synlett* - 2003. - 12. - 1895–1897.
277. Álvarez-Toledano, C.; Aguilar-Pacheco, R.; Baldovino-Pantaleón, O.; Gutiérrez-Pérez, R.; Miranda-Ruvalcaba, R.; Penieres-Carrillo, G. Unusual nucleophilic versus electrophilic aromatic substitution on nitroanilines. // *J. Mol. Catal. A Chem.* - 2000. - 164. - 1-2. - 85–89.
278. Dolenc, D. N -Iodosaccharin - a New Reagent for Iodination of Alkenes and Activated Aromatics. // *Synlett* – 2000. – 04. – 544–546.
279. Kosynkin, D. V; Tour, J. M. Benzyltriethylammonium dichloroiodate/sodium bicarbonate combination as an inexpensive, environmentally friendly, and mild iodinating reagent for anilines. // *Org. Lett.* - 2001. - 3. - 7. - 991–2.
280. Mertz, E.; Elmer, S. L.; Baliya, A. M.; Zimmerman, S. C. Integrating chemosensors for amine-containing compounds into cross-linked dendritic hosts. // *Tetrahedron* - 2004. - 60. - 49. - 11191–11204.
281. Branchi, B.; Galli, C.; Gentili, P.; Marinelli, M.; Mencarelli, P. FULL PAPER A Radical and An Electron Transfer Process Are Compared in Their Regioselectivities Towards A Molecule with Two Different C-I Bonds : Effect of Steric Congestion // *Eur. J.Org. Chem.* – 2000. - 2663–2668.
282. Tilve, R. D.; Alexander, V. M.; Khadilkar, B. M. Iodination of activated arenes using silfen: An improved protocol. // *Tetrahedron Lett.* - 2002. - 43. - 51. - 9457–9459.
283. Galli, C. Radical reactions of arenediazonium ions: An easy entry into the chemistry of the aryl radical. // *Chem. Rev.* - 1988. - 88. - 5. - 765–792.
284. Citterio, A.; Arnoldi, A. Synthesis of Aryliodides from Diazonium Tetrafluoroborate in Dimethylsulfoxide. // *Synth. Commun.* - 1981. - 11. - 8. - 639–642.

285. Dewanjee M.K. Radioiodination: Theory, Practice and Biomedical Applications. – Boston: Kluwer Academic Publishers, 1992. – 118 p
286. Knochel P., Dohle W., Gommermann N., Kneisel F.F. Synthese hoch funktionalisierter organomagnesiumreagentien durch Halogen-Metall-Austausch // *Angew. Chem.* – 2003. – 115. – S. 4438–4456.
287. Zauhar J., Bandrauk A.D., Truong K.D., Michel A. Synthesis of dicyanomethyl and nitro substituted p-polyphenyls and their salts // *Synthesis.* – 1995. – №6. – 703–706.
288. D'Auria M., de Luca E., Mauriello G., Racioppi R., Sleiter G. Photochemical substitution of halogenopyrrole derivatives // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* – 1997. – 16. – 2369–2374.
289. Benhida R., Blanchard P., Fourrey J.-L. A mild and effective iodination method using iodine in the presence of bis-(trifluoroacetoxy)iodobenzene // *Tetrahedron Lett.* – 1998. – 39. – 38. – 6849–6852.
290. Ishikawa N., Sekiya A. The iodination of benzene with Iodine in the thallium (III) trifluoroacetate-trifluoroacetic acid system // *Bull. Chem. Soc. Japan.* – 1974. – 47. – 7. – 1680–1682.
291. Вейганд К., Хильгетагт Г. Методы эксперимента в органической химии / Под ред. Н.Н. Суворова. – М.: Химия, 1968. – 944 с.
292. Вацадзе С.З., Титанюк И.Д., Черников А.В., Зык Н.В. Синтез дииод- и трииоданилинов иодированием анилина дихлориодатом калия и получение 1,3,5- трииодбензола // *Известия АН. Сер. Хим.* – 2004. – 2. – 450–452.
293. Чайковский В.К., Скороходов В.И., Филимонов В.Д. Синтез и использование N- иодсукцинимиды в H₂SO₄ как эффективного реагента для иодирования дезактивированных ароматических соединений // *Журнал органической химии.* – 2001. – 37. – 10. – 1572–1573.
294. Brenan M.P. Composes iodes obtenus avec la metanitriline // *C. r. Acad. Sci.* – 1903. – 138. – 1503–1505.

295. Мороз А.А., Белобородова И.А. Иодирование аминоантрахинонов // Журнал органической химии. – 1981. – 17. – 12. – 2612–2615.
296. Чайковский В.К., Филимонов В.Д., Скороходов В.И. Иодирование ароматических соединений N-иодсукцинимидом в органических растворителях в присутствии H₂SO₄ // Известия вузов. Сер. хим. и хим. технол. – 2002. – 45. – 3. – 48–51
297. Krasnokutskaya E.A., Semenischeva N.I., Filimonov V.D., Knochel P. A new, one-step, effective protocol for iodation of aromatic and heterocyclic compounds via aprotic diazotization of aminoarenes // Synthesis. – 2007. – 1. – 81–84.
298. Baik, W.; Luan, W.; Lee, H. J.; Yoon, C. H.; Koo, S.; Kim, B. H. Efficient one-pot transformation of aminoarenes to haloarenes using halodimethylsulfonium halides generated in situ. // Can. J. Chem. - 2005. - 83. - 3. - 213–219.
299. Bartsch, R. A.; Juri, P. N. Complexation of Arenediazonium Ions by Macrocyclic Multidentate Compounds // 1980. - 14. – 45. – 1011–1014.
300. Bradley W., Thompson J.D. Reaction of p-n-Decyloxybenzediazonium fluoborate with sodium iodide in benzene // Nature. – 1960. – 186. – 631-632.
301. Nair V. and Richardson S.G. Utility of pyrinil radicals in the synthesis of base-modified nucleosides and alkylpurines: 6-amino group replacement by H, Cl, Br and I // Am. Chem. Soc. – 1980. – 45. - 3969-3974.
302. Korzeniowski S.H., Gokel G.W. Crown-cation complex effects. V. Reaction of aryldiazonium ions in nonpolar media // Tetrahedron Lett. – 1977. - 19. – 1637-1640.
303. Korzeniowski S.H., Gokel G.W., Blum L. Crown-cation complex effects. VI. A phase transfer catalytic synthesis of unsymmetrical biaryls // Tetrahedron Lett. – 1977. – 22. - 1871-1874.

304. Korzeniowski S.H., Gokel G.W. Crown-cation complex effects. IX. A phase transfer catalytic synthesis of bromo- and iodoarenes // *Tetrahedron Lett.* – 1977. – 40. – 3519-3522.
305. E.G. Janzen, J.P. Liu. Radical Addition Reactions of 5,5-Dimethyl-1-pyrroline-1-oxide. Spin Trapping with a Cyclic Nitron // *Journal of magnetic resonance.* – 1973. – 9. – 510-512.
306. Bunnett J. F., Yijima Ch. Thermolysis of Arenediazonium Salts in Acidic Metanol. Evidence for Competing, Independent Ionic and Radical Mechanisms // *J. Org. Chem.* – 1977. – 42. – 4. – 639-643.
307. Broxton T. J., Bunnett J. F., Paik Ch. H. Thermolysis of Arenediazonium Salts in Acidic Metanol // *J. Org. Chem.* – 1977. – 42. – 4. – 643-649.
308. Detar D.F., Kosuce T. Mechanisms of Diazonium Salts Reactions. The reactions of Diazonium Salts with Alcohols under Acidic Conditions // *JACS.* – 1958. – 80. – 6072-6077.
309. Scriven, E. F. V.; Turnbull K. Azides: their preparation and synthetic uses // *Chem. Rev.* – 1988. – 88. – 297-368.
310. Chiba, S. Application of Organic Azides for the Synthesis of Nitrogen-Containing Molecules // *Synlett.* – 2012. – 23. – 21-44.
311. Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective “Ligation” of Azides and Terminal Alkynes // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2002. – 41. – 2596.
312. Bock, V.D.; Hiemstra, H.; van Maarseveen, J.H. CuI-Catalyzed Alkyne–Azide “Click” Cycloadditions from a Mechanistic and Synthetic Perspective // *Eur. J. Org. Chem.* – 2006. – 1. – 51-68.
313. Kwok, S. W.; Fotsing, J. R.; Fraser, R. J.; Rodionov, V. O.; Fokin, V. V. Transition-Metal-Free Catalytic Synthesis of 1,5-Diaryl-1,2,3-triazoles // *Org. Lett.* – 2010. – 12. – 19. – 4217-4219.
314. Wang, Y.; Lin, Q. Synthesis and evaluation of photoreactive tetrazole amino acids // *Org. Lett.* – 2009. – 11. – 3570.

315. Lee, K.; Campbell, J.; Swoboda, J.G.; Cuny, G.D.; Walker, S. Development of improved inhibitors of wall teichoic acid biosynthesis with potent activity against *Staphylococcus aureus* // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2010. – 20. - 1767-1770.
316. Holzinger, M.; Vostrowsky, O.; Hirsh, A.; Hennrich, F.; Kappes, M.; Weiss, R.; Jellen, F. Sidewall Functionalization of Carbon Nanotubes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – 40. – 21. – 4002.
317. Liu, L.H.; Yan, M. D. Simple method for the covalent immobilization of graphene // *Nano Lett.* – 2009. – 9. – 3375.
318. Tanaka, M.; Sawaguchi, T.; Sato, Y.; Yoshioka, K.; Niwa, O. Surface modification of GC and HOPG with diazonium, amine, azide, and olefin derivatives // *Langmuire.* – 2011. – 27. - 170.
319. 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.
320. Moorhouse, A. D.; Moses, J. E. Microwave enhancement of a “one-pot” tandem azidation-’click’ cycloaddition of anilines. // *Synlett* - 2008. - 14. - 2089–2092.
321. 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.
322. Hajipour, A. R.; Karimzadeh, M.; Ghorbani, S. Selective azidation of aryl halides to aryl azides promoted by proline and CuFeO₂. // *Synlett* - 2014. - 25. - 20. - 2903–2907.
323. Zhao, F.; Chen, Z.; Lei, P.; Kong, L.; Jiang, Y. Facile one-pot synthesis of aryl azides from nitrobenzenes. // *Tetrahedron Lett.* - 2015. - 56. - 17. - 2197–2199.
324. Bravo-Diaz, C.; Romero-Nieto, M.E.; Gonzalez-Romero, E. Micellar-promoted homolytic dediazonation of p-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate // *Langmuir* – 2000. – 16. – 42-48.

325. Andrus, M. B.; Song, C.; Zhang, J. Palladium – Imidazolium Carbene Catalyzed Mizoroki – Heck Coupling with Aryl Diazonium Ions // *Org. Lett.* – 2002. - 4. - 4815–4818.
326. 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.
327. 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.
328. 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.
329. 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.
330. 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
331. Perreux, L.; Loupy, A. Chapter 4. Nonthermal Effects of Microwaves in Organic Synthesis // *Microwaves in Organic Synthesis*, 2nd ed. (Ed.: Loupy, A.), Wiley-VCH, Weinheim. – 2006.
332. Stuegra, D. Chapter 1. Microwave-Material Interactions and Dielectric Properties, Key Ingredients for Mastery of Chemical Microwave Processes // *Microwaves in Organic Synthesis*, 2nd ed. (Ed.: Loupy, A.), Wiley-VCH, Weinheim. – 2006.
333. Kappe, C. O. Controlled Microwave Heating in Modern Organic. // *Angew. Chemie-International Ed.* - 2004. - 43. - 6250–6284.
334. 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.
335. 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.
336. 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.
337. 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.
338. 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.
339. Qian, C.; Qiu, A.; Huang, Y.; Chen, W. Studies on organolanthanide complexes. // *J. Organomet. Chem.* - 1991. - 412. - 1. - 53–59.
340. 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.
341. 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.
342. 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.

343. 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.
344. 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.
345. NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards [Электронный ресурс]: Режим доступа: <http://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0571.html> - Загл. с экрана
346. 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.
347. Bravo-Diaz, C.; Gonzalez-Romero, E. Inhibition of the β -cyclodextrin catalyzed dediazonation of 4-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate. Blocking effect of sodium dodecyl sulfate // *Langmuir* – 2005. – 21. – 4888-4895.
348. 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.
349. Li, X.; Wang, L. C.; Chang, H. H.; Zhang, C. X.; Wei, W. L. Mizoroki-Heck coupling reactions of arenediazonium tetrafluoroborate salts catalyzed by aluminium hydroxide-supported palladium nanoparticles. // *Appl. Catal. A Gen.* - 2013. - 462-463. - 15–22.
350. Heravi, M. M.; Hashemi, E. Recent applications of the Suzuki reaction in total synthesis. // *Tetrahedron* - 2012. - 68. - 45. - 9145–9178.
351. 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.

352. 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.
353. 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.
354. 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.
355. 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.
356. Suzuki, A. Organoborane coupling reactions (Suzuki coupling). // *Proc. Japan Acad. Ser. B* - 2004. - 80. - 8. - 359–371.
357. Bedford, R. B.; Blake, M. E.; Butts, C. P.; Holder, D. The Suzuki coupling of aryl chlorides in TBAB-water mixtures. // *Chem. Commun. (Camb)*. - 2003. - 2. - 4. - 466–467.
358. Li, Y.; Hong, X. M.; Collard, D. M.; El-Sayed, M. A. Suzuki Cross-Coupling Reactions Catalyzed by Palladium Nanoparticles in Aqueous Solution. // *Org. Lett.* - 2000. - 2. - 15. - 2385–2388.
359. Namboodiri, V. V.; Varma, R. S. Microwave-accelerated Suzuki cross-coupling reaction in polyethylene glycol (PEG). // *Green Chem.* - 2001. - 3. - 3. - 146–148.
360. Wolfe, J.; Buchwald, S. A Highly Active Catalyst for the Room-Temperature Amination and Suzuki Coupling of Aryl Chlorides. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* - 1999. - 38. - 16. - 2413–2416.

361. Molander, G., Ellis, N. Organotrifluoroborates : Protected Boronic Acids That Expand the Versatility of the Suzuki Coupling Reaction // *Acc. Chem. Res.* – 2007. – 40. - 275-286.
362. Navarro, O.; Nolan, S. P. A General Method for the Suzuki-Miyaura Cross-Coupling of Sterically Hindered Aryl Chlorides: Synthesis of Di- and Tri-ortho-substituted Biaryls in Isopropanol at Room Temperature // *JACS.* – 2003. – 125. - 16194-16195.
363. Leadbeater, N. E.; Marco, M. Transition-Metal-Free Suzuki-Type Coupling Reactions // *Angew. Chem.* – 2003. – 115. – 12. – 1445-1447.
364. 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.
365. 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.
366. Zarei, A. Khazdooz, L.; Hajipour, A. R.; Rafiee, F.; Azizi, G.; Abrishami, F. Suzuki-Miyaura cross-coupling of aryldiazonium silica sulfates under mild and heterogeneous conditions. // *Tetrahedron Lett.* - 2012. - 53. - 4. - 406–408.
367. Zhang, C.; Huang, J.; Trudell, M. L.; Nolan, S. P. Palladium - Imidazol-2-ylidene Complexes as Catalysts for Facile and Efficient Suzuki Cross-Coupling Reactions of Aryl Chlorides with Arylboronic Acids // *JOC.* – 1999. – 18. - 3804–3805.
368. Wolfe, J.; Singer, R. Highly active palladium catalysts for Suzuki coupling reactions. // *J. Am. Chem. Soc.* - 1999. - 121. - 7. - 9550–9561.
369. 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.
370. 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.
371. 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.
372. 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.
373. 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.
374. 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.
375. Korich, A. L.; Hughes, T. S. Arylene imine macrocycles of C_{3h} and C₃ symmetry from reductive imination of nitroformylarenes. // *Org. Lett.* - 2008. - 10. - 23. - 5405–5408.
376. Sengupta, S.; Bhattacharyya, S. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of Arenediazonium Salts with Arylboronic Acids // *JOC.* – 1997. - 62. - 3405–3406.
377. 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. - 2007. - 15. - 2410–2414.,

378. Andrus, M. B.; Chun, S. Palladium–Imidazolium Carbene Catalyzed Aryl, Vinyl, and Alkyl Suzuki–Miyaura Cross Coupling. // *Org. Lett.* - 2001. - 3. - 23. - 3761–3764.
379. Widdowson, D. A.; Wilhelm, R. Palladium catalysed Suzuki reactions of fluoroarenes. // *Chem. Commun.* - 2003. - 578–579.
380. 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.
381. 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 cannabinol. // *Org. Lett.* - 2013. - 15. - 11. - 2574–2577.
382. 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)3L] and 2[La(NO₃)₃L(H₂O)] H₂O 0.5C₂H₅OH. // *Polyhedron* - 2007. - 26. - 8. - 1699–1710.
383. 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.
384. Roy, J.; Jana, A. K.; Mal, D. Recent trends in the synthesis of carbazoles: an update. // *Tetrahedron* - 2012. - 68. - 31. - 6099–6121.
385. 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.
386. 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.

387. 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.
388. 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. - 25-26. - 2579–2586.
389. Schmidt, B.; Hölter, F. Suzuki-Miyaura cross coupling reactions with phenoldiazonium salts. // *Org. Biomol. Chem.* - 2011. - 9. - 13. - 4914–4920.
390. Darses, S.; Michaud, G.; Genet, J. P. Potassium organotrifluoroborates: New partners in palladium-catalysed cross-coupling reactions. // *European J. Org. Chem.* - 1999. - 1875–1883.
391. Gallo, V.; Mastrorilli, 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. - 2005. - 3. - 582–588.
392. 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.
393. 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.
394. 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.

395. 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.
396. Meira, P. R. R.; Moro, A. V.; Correia, C. R. D. Stereoselective Heck-Matsuda arylations of chiral dihydrofurans with arenediazonium tetrafluoroborates; an efficient enantioselective total synthesis of (-)-isoalcholactone. // *Synthesis (Stuttg.)*. - 2007. - 15. - 2279–2286.
397. Severino, E. A.; Costenaro, E. R.; Garcia, A. L. L.; Correia, C. R. D. Probing the stereoselectivity of the heck arylation of endocyclic enecarbamates with diazonium salts. Concise syntheses of (2S,5R)-phenylproline methyl ester and Schramm's C-azanucleoside. // *Org. Lett.* - 2003. - 5. - 3. - 305–308.
398. Gomberg, M.; Bachmann, W. E. the Synthesis of Biaryl Compounds By Means of the Diazo Reaction. // *J. Am. Chem. Soc.* - 1924. - 46. - 10. - 2339–2343.
399. Beadle, J. R.; Korzeniowski, S. H.; Rosenberg, D. E.; Garcia-Slanga, B. J.; Gokel, G. W. Phase-transfer-catalyzed Gomberg-Bachmann synthesis of unsymmetrical biarenes: a survey of catalysts and substrates. // *J. Org. Chem.* - 1984. - 49. - 9. - 1594–1603.
400. Pratsch, G.; Wallaschkowski, T.; Heinrich, M. R. The gomberg-bachmann reaction for the arylation of anilines with aryl diazotates. // *Chem. - A Eur. J.* - 2012. - 18. - 37. - 11555–11559.
401. Patrick, T. B.; Willaredt, R. P.; DeGonia, D. J. Synthesis of Biaryls from Aryltriazenes. // *J. Org. Chem.* - 1985. - 50. - 13. - 2232–2235.
402. Malik P., Joseph D., Chakraborty D. BiCl₃-catalyzed carbon-carbon cross-coupling of organoboronic acids with aryl iodides // *Appl. Organometal. Chem.* – 2013. – 27. – 519–522.
403. Valle F., Mousseau j.J., Charette A.B. Iron-Catalyzed Direct Arylation through an Aryl Radical Transfer Pathway // *JACS.* – 2010. – 132. – 1514–1516.

404. Liu L., Dong Ya., Tang N. A highly efficient and recyclable ligand-free protocol for the Suzuki coupling reaction of potassium aryltrifluoroborates in water. // *GreenChem.* – 2014. – 16. – 2185–2189.
405. Putta Ch.B., Ghosh S. Palladium Nanoparticles on Amphiphilic Carbon Spheres: A Green Catalyst for Suzuki–Miyaura Reaction. // *Adv. Synth. Catal.* – 2011. – 353. – 1889 – 1896.
406. Kuzmina O.M., Steib A.K., Flubacher D., Knochel P. Iron-Catalyzed Cross-Coupling of N-Heterocyclic Chlorides and Bromides with Arylmagnesium Reagents. // *Org. Lett.* – 2012. – 14. – 18. – 4818–4821.
407. Bhowmik K., Sengupta D., Basu B., De G. Reduced graphene oxide supported Ni nanoparticles: a high performance reusable heterogeneous catalyst for Kumada–Corriu cross-coupling reactions. // *RSC Adv.* – 2014. – 4. – 35442-35448.
408. Bonneta V., Mongina F., Trécourta F., Quéguinera G., Knochel P. Syntheses of substituted pyridines, quinolines and diazines via palladium-catalyzed cross-coupling of aryl Grignard reagents. // *Tetrahedron.* – 2002. – 58. – 22. – 4429–4438.
409. Otsuka H., Nagasaki Y., Kataoka K. PEGylated nanoparticles for biological and pharmaceutical applications // *Adv. Drug. Del. Rev.* – 2003. – 55. – 403-419.
410. Sanvicens N., Pilar Marco M. Multifunctional nanoparticles – properties and prospects for their use in human medicine // *Trends in Biotech.* – 2008. – 26. – 8. – 425-433.
411. Davis M.E., Chen Z., Shin D.M. Nanoparticles therapeutics: an emerging treatment modality for cancer // *Nat. Rev.* – 2008. – 7. – 771-782.
412. Gooding J.J. Advances in interfacial design for electrochemical biosensors and sensors: aryl diazonium salts for modifying carbon and metal electrodes // *Electroanalysis.* – 2008. – 20. – 6. – 573-582.

413. Pridgen E.M., Langer R., Farokhzad O.C. Biodegradable, polymeric nanoparticles delivery systems for cancer therapy // *Nanomedicine*. – 2007. – 2. – 5. – 669-680.
414. Naka K., Narita A., Tanaka H. and all. Biomedical applications of imidazolium cation-modified iron oxide nanoparticles // *Polym. Adv. Technol.* – 2008. – 19. – 1421-1429.
415. Schrand A.M., Ciftan Hens S.A. and all. Nanodiamond Particles: Properties and Perspectives for Bioapplications // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2009. – 34. – 1. – 18-74.
416. Polsky R., Harper J.C. and other. Electrically addressable cell immobilization using phenylboronic acid diazonium salt // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2008. - 47. - 2631-2634.
417. Belder D., Ludwig M. Surface modification in microchip electrophoresis // *Electrophoresis*. – 2003. – 24. – 3595-3506;
418. Huang H., Pierstoff E. and all. Active Nanodiamond Hydrogel for Chemotherapeutic Delivery // *Nano Lett.* – 2007. – 7. – 11. – 3305-3314.
419. Wan S., Huang J. and all. Biocompatible superparamagnetic iron oxide nanoparticle dispersions stabilized with poly(ethylene glycol)-oligo(aspartic acid) hybrids // *J. Biomed. Mat. Res. A*. – 2006. – 80A. – 4. – 946-954.
420. Ackerson C.J., Sykes M.T., Kornberg R.D. Defined DNA/nanoparticles conjugates // *PNAS*. – 2010. – 102. – 38. – 13383-13385.
421. Lemarchand C., Gref R., Couvreur P. Polysaccharide-decorated nanoparticles // *Eur. J. Pharm. Biopharm.* – 2004. – 58. – 327-341.
422. Alexis F., Basto P. and all. HER-2-targeted nanoparticle affibody bioconjugates for cancer therapy // *ChemMedChem*. – 2008. – 3. – 1839-1843.
423. Kato K., Sato H., Iwata H. Immobilization of histidine-tagged recombinant proteins onto micropatterned surfaces for cell-based functional assays // *Langmuir*. – 2005. – 21. – 16. – 7071-7075.

424. Ma Y., Yue B. Yu L. and all. Artificial construction of the magnetically separable nanocatalyst by anchoring nanoparticles on functionalized carbon-encapsulated nickel nanoparticles // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – 112. – 472-475.
425. Hong S.Y., Tobias G. and all. Atomic-scale detection of organic molecules coupled to single-walled carbon nanotubes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – 129. – 36. – 10966-10967.
426. Herrmann I.K., Grass R.N., Stark W.J. High-strength metal nanomagnets for diagnostics and medicine: carbon shells allow long-term stability and reliable linker chemistry // *Nanomedicine.* – 2009. – 4. – 7. – 787-798.
427. Solanki A., Kim J.D., Lee K.-B. Nanotechnology for regenerative medicine: nanomaterials for stem cell imaging // *Nanomedicine.* – 2008. – 3. – 4. – 567-578.
428. Delamar M., Hitmi R. et al. Covalent modification of carbon surface by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts // *J. Am. Chem. Soc.* - 1992. - 114. - 5883-5884.
429. Liu Y.-C., McCreery R.L. Raman spectroscopic determination of the structure and orientation of organic monolayers chemisorbed on carbon electrode surface // *Anal. Chem.* – 1997. – 69. – 2091-2097.
430. Itoh T., McCreery R.L. In situ Raman spectroelectrochemistry of electron transfer between glassy carbon and a chemisorbed nitroazobenzene monolayer // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – 124. – 36. – 10894-10902.
431. Kariuki J.K., McDermott. Formation of multilayers on glassy carbon electrodes via the reduction of diazonium salts // *Langmuir.* – 2001. – 17. – 5947-5951.
432. Lyskawa J., Grondein A., Belanger D. Chemical modification of carbon powders with aminophenyl and cyanophenyl groups and a study of their reactivity // *Carbon.* – 2010. – 48. – 1271-1278.

433. Koehler F.M., Luechinger N.A., Stark W.J. et. al. Permanent pattern-resolved adjustment of the surface potential of grapheme-like carbon through chemical functionalization // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – 48. – 224-227.
434. Fuhrer R., Athanassiou E.K., Stark W.J. et. al. Crosslinking metal nanoparticles into the polymer backbone of hydrogels enables preparation of soft, magnetic field-driven actuators with muscle-like flexibility // *Small.* – 2009. – 5. – 3. – 383-388.
435. Ермаков А.Е., Уймин М.А., Локтева Е.С. и др. Синтез, структура и свойства углеродсодержащих нанокмполитов на основе никеля, палладия и железа // *ЖФХ.* – 2009. – 83. – 7. – 1-8.
436. Grass R.N., Athanassiou E.K., Stark W.J. Covalently functionalized cobalt nanoparticles as a platform for magnetic separations in organic synthesis // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – 46. – 4909-4912.
437. Grass R.N., Stark W.J. Carbon coated magnetic nanoparticles and their use in separation processes // Patent WO 2008/055371 A2. – 15 may 2008.
438. А. И. Галанов Магнитные наночастицы, получаемые электроимпульсным методом, их физико-химические свойства и взаимодействие с доксорубицином и плазмой крови // *Перспективные материалы.* 2010. – 4. – 49–55.
439. Будников Г.К., Г.А.Евтюгин, Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. – М:БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 416с.
440. Saby C., Ortiz B., Champagne G.Y. and others. Electrochemical modification of glassy carbon electrode using aromatic diazonium salts. 1. Blocking effect of 4-nitrophenyl and 4-carboxyphenyl groups // *Langmuir.* – 1997. – 13. – 6805–6813.
441. Anariba F., Viswanathan U., Bocian F. D. Determination of the structure and orientation of organic molecules tethered to flat graphitic carbon by ATR-FT-IR and Raman Spectroscopy // *Anal. Chem.* – 2006. – 78. – 9. – P.3104–3112.

442. Brooksby P.A., Downward A.J. Electrochemical and atomic force microscopy study of carbon surface modification via diazonium reduction in aqueous and acetonitrile solution // *Langmuir*. – 2004. – 20. – 5038–5045.
443. Hetemi D., Combellas C., Kanoufi F., Pinson J., Podvorica F.I. Surface modification by electrochemical reduction of alkyldiazonium salts // *Electrochemistry Communications*. -2016. – 68. - 5–9.
444. Jiang Ch., Alam m.T., Parker C.G., Darwish N., Gooding J.J. Strategies To Achieve Control over the Surface Ratio of Two Different Components on Modified Electrodes Using Aryldiazonium Salts // *Langmuir*. – 2016. – 32. – 10. – 2509–2517.
445. Isbir A.A., Solak A.O. Preparation and characterization of diethylene glycol bis(2-aminophenyl)ether-modified glassy carbon electrode // *Anal. Chim. Acta*. – 2006. – 573. – 26–33.
446. Liu G., Gooding J.J. An interface comprising molecular wires and poly(ethylene glycol) spacer units self-assembled on carbon electrodes for studies of protein electrochemistry // *Langmuir*. – 2006. – 22. – 17. – 7421–7430.
447. Nassef H.M., Radi A.-E., O’Sullivan C. Simultaneous detection of ascorbate and uric acid using a selectively catalytic surface // *Anal. Chim. Acta*. – 2007. – 583. – 182–189.
448. Nassef H.M., Civit L. and other. Amperometric sensing of ascorbic acid using a disposable screen-printed electrode modified with electrografted o-aminophenol film // *Analyst*. – 2008. – 133. – 1736–1741.
449. Wallingfort V.H., Decker H.G., Kruty M.X.. Ray contrast media. I. Iodinated acylaminobenzoic acids // *J. Am. Chem. Soc.* – 1952. – 74. – 17. – 4365-4368;
450. Green W.H. Sur la preparation des derives iodes et bromes de la benzine // *C.r. Acad. Sci.* – 1880. - 90 – 40-41.

451. Sharmoukh, W.; Ko, K. C.; Noh, C.; Lee, J. Y.; Son, S. U. Designed synthesis of multi-electrochromic systems bearing diaryl ketone and isophthalates. // *J. Org. Chem.* - 2010. - 75. - 19. - 6708–6711.
452. Dains F.B., Vaughan T.H., Janney W.M., On some halogen derivatives of aromatic amines and their analysis // *JACS.* – 1918. – 40. – 930.
453. Mattern D.L., Chen X. Direct polyiodination of benzenesulfonic acid // *J. Org. Chem.* – 1991. – 56 – 20. – 5903-5907.
454. Niemann C., Redemann C.E. The synthesis of dl-3,5-diiodo-4-(2',4'-diiodo-3'-hydroxy-phenoxy)-phenylalanine, a physiologically inactive isomer of thyroxine // *J. Am. Chem. Soc.* – 1941. – 63 – 6. – 1549-1552.
455. Lulinski P., Krassowska-Swiebocka B., Skulski L. Chemical Manganese Dioxide (CMD): Its Application to the Oxidative Iodination of Benzene, Halobenzenes and Some Deactivated Arenes // *Molecules.* – 2004. – 9. - 595-601.
456. Yin W.-P.; Shi M. Indium triflate as a recyclable catalyst for the nitration of aromatic compounds without a halogenated solvent // *Journal of Chemical Research.* – 2006. – 9. - 3 - 549-551.
457. Charlton T. L., Trotter J. The structure of *m*-bromonitrobenzene // *Acta Cryst.* – 1963. - 16. – 313.
458. Tsuchiya D., Kawagoe Yu., Moriyama K., Togo H. Direct Oxidative Conversion of Methylarenes into Aromatic Nitriles // *Org. Lett.* – 2013. – 15. - 4194–4197.
459. Banerjee M., Shukla R., Rathore R. Synthesis, Optical, and Electronic Properties of Soluble Poly-*p*-phenylene Oligomers as Models for Molecular Wires // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – 131. – 5. - 1780–1786.
460. Peter R. van der Linde , J. Cees van Miltenburg , Gerrit J. K. van den Berg, Harry A. J. Oonk Low-Temperature Heat Capacities and Derived Thermodynamic Functions of 1,4-Dichlorobenzene, 1,4-Dibromobenzene, 1,3,5-Trichlorobenzene, and 1,3,5-Tribromobenzene// *J. Chem. Eng. Data.* – 2005. – 50. – 1. - 164–172.

461. Hawkins J., Tucker S.H. Synthesis of fluoranthenes. Part V. 11-Methoxyfluoranthene // *J. Chem. Soc.* – 1950. – 3286-3288.
462. Mallory F.B., Wood C. S., Hurwitz B. M. Furazan Oxides. IV. Extensions of the Scope of the Haloalkoxy Substitution Reaction // *J. Org. Chem.* – 1964. – 29. – 9. – 2605–2609.
463. Tozuka Y, Akutsu H., Yamamura Y., Saito K., Sorai M., Apparent Violation of the Third Law without a Detectable Glass Transition in Simple Molecular Solids: Calorimetric Entropy of p-Bromochlorobenzene // *Bulletin of the Chemical Society of Japan.* – 73. – 2000. – 10. - 2279-2282.
464. Bacherikov V.A., Wang M., Cheng S., Chen C.-H., Chen K.-T., Su T.-L. Ethyl Acetate as a Pro-Reducing Agent in an One-Pot Reductive Deamination of Nitroanilines // *Bulletin of the Chemical Society of Japan.* – 2004. – 77. – 5. – 1027-1028.
465. Hosseini-Sarvari M., Tavakolian M. Al₂O₃/MeSO₃H (AMA) as a novel heterogeneous system for the nitration of aromatic compounds by magnesium nitrate hexahydrate // *Journal of Chemical Research.* – 2008. – 12. – 3. – 722-724.
466. Zhang X., Sun J., Ding Yu., Yu L. Dehydration of Aldoximes Using PhSe(O)OH as the Pre-Catalyst in Air // *Org. Lett.* – 2015. – 17. – 23. – 5840–5842.
467. Yu-Qing C., An-Li Q., Rui-Yan L., Chun-Ming D. A one-pot conversion of carboxylic acids into nitriles catalysed by PEG400 under microwave irradiation // *Journal of Chemical Research.* – 2010. – 34. – 7. – 2. - 414-415.
468. Corbett J. F., Holt P. F. Dehalogenation during the reduction of halogenonitroarenes with lithium aluminium hydride // *J. Chem. Soc.* – 1963. – 2385-2387.
469. Bonilha J.B.S., Tedesco A.C., Nogueira L.C., Diamantino M.T., Carreiro J.C. Further Evidence for the Triplet Mechanism in the Photosubstitution of Nitroaryl Ethers in Alkaline Medium // *Tetrahedron.* – 1993. – 49. – 15. – 3053–3064.

470. Ayyangar N.R, Naik S.N., Srinivasan K.V. A novel synthesis of unsymmetrical azo aromatics inaccessible by diazo-coupling reaction // *Tetrahedron Letters*. – 1989. – 30. – 51. – 7253–7256.
471. Kauer, C.; Carboni, R.A. Aromatic azapentalenes. III. 1,3a,6,6a-Tetraazapentalenes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1967. – 89. – 2633-2637.
472. Leffler, J.E.; Temple, R.D. Staudinger reaction between triarylphosphines and azides. Mechanism // *J. Am. Chem. Soc.* – 1967. – 89. – 5235-5246.
473. Griffiths, J.; McDarmid, 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.
474. Bose, D.S.; Chary, M.V. First total synthesis of (-)-Circumdatin H, a novel mitochondrial NADH Oxidase inhibitor // *Synthesis*. – 2010. – 4. – 643-650.
475. 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.
476. Coffen, D.L.; Fryer, R.I.; Katonak, D.A.; Wong, F. Quinazolines and 1,4-benzodiazepines. LXX. v-Triazolo[1,5-a][1,4]benzodiazepines // *J. Org. Chem.* – 1975. – 40. – 7. – 894-897.
477. 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.
478. 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.
479. X. Chen, H. Ke, Ya. Chen, Ch. Guan, G. Zou. Cross-Coupling of Diarylborinic Acids and Anhydrides with Arylhalides Catalyzed by a Phosphite/N-Heterocyclic Carbene Co-supported Palladium Catalyst System // *J. Org. Chem.* – 2012. – 77. – 17. – 7572–7578.

480. G. Türkmena, A. Atika, Z. Şahinb, H. Türkmena. Di- and tri-nuclear-palladium complexes bearing piperidoimidazolin-2-ylidenes: synthesis, characterization, and catalytic applications // *Tetrahedron*. – 2015. – 71. – 29. – 4770–4778.
481. Wu Z.; Lu Ye-N.; Ren Yi-M.; Chen Zhi-M.; Tao T.-X. Suzuki cross-coupling of aryl halides with phenylboronic acid catalysed by an amidoxime fibres-nickel(0) complex // *Journal of Chemical Research*. – 2013. – 37. – 8. – 445-512

Приложение А

Параметры кристаллических решеток

17a - $P2_1/c$ (No. 14), $a = 5.845(1) \text{ \AA}$, $b = 8.847(2) \text{ \AA}$, $c = 26.65(1) \text{ \AA}$, $\beta = 94.29(3)^\circ$, $V = 1374.2(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $T = 90 \text{ K}$, $\mu(\lambda = 0.80000 \text{ \AA}) = 0.338 \text{ mm}^{-1}$, $d_{calc} = 1.456 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 4808 reflections measured, 2681 unique ($R_{int} = 0.0476$), $R_I = 0.0429$, $wR_2 = 0.1242$ ($I > 2\sigma(I)$), $R_I = 0.0438$, $wR_2 = 0.1256$ (all data), GOF = 1.036;

24a - $P-1$ (No. 2), $a = 7.678(2) \text{ \AA}$, $b = 10.149(2) \text{ \AA}$, $c = 18.657(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 77.15(3)^\circ$, $\beta = 88.73(3)^\circ$, $\gamma = 77.04(3)^\circ$, $V = 1380.7(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $T = 90 \text{ K}$, $\mu(\lambda = 0.80000 \text{ \AA}) = 3.367 \text{ mm}^{-1}$, $d_{calc} = 1.935 \text{ g/cm}^3$, 4444 reflections measured, 4444 unique, $R_I = 0.0948$, $wR_2 = 0.2844$ ($I > 2\sigma(I)$), $R_I = 0.0975$, $wR_2 = 0.2935$ (all data), GOF = 1.485; **14a** - $P-1$ (No. 2), $a = 7.509(2) \text{ \AA}$, $b = 7.546(2) \text{ \AA}$, $c = 13.672(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 78.64(3)^\circ$, $\beta = 75.67(3)^\circ$, $\gamma = 75.60(3)^\circ$, $V = 719.4(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $T = 90 \text{ K}$, $\mu(\lambda = 0.80000 \text{ \AA}) = 0.343 \text{ mm}^{-1}$, $d_{calc} = 1.483 \text{ g/cm}^3$, 2571 reflections measured, 2571 unique, $R_I = 0.0392$, $wR_2 = 0.1220$ ($I > 2\sigma(I)$), $R_I = 0.0398$, $wR_2 = 0.1231$ (all data), GOF = 1.055.

*Координаты атомов ($\text{\AA} \times 10^4$) и параметры изотропного смещения $U(eq)$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) соли **17a** для $P2_1c$. $U(eq)$ определены как $1/3$ ортогонализированного тензора U^{ij}*

	x	y	z	U(eq)
S(1)	3563(1)	472(1)	3116(1)	13(1)
O(1)	1218(2)	-67(1)	3022(1)	18(1)
O(2)	3717(2)	2110(1)	3151(1)	21(1)
O(3)	5106(2)	-156(1)	2762(1)	18(1)
N(1)	11360(2)	-2820(1)	2474(1)	15(1)
N(2)	11870(2)	-2257(2)	2134(1)	20(1)
N(3)	7815(3)	-5782(2)	4596(1)	30(1)
C(1)	7050(3)	-2147(2)	5144(1)	20(1)

C(2)	6174(3)	-1492(2)	4644(1)	17(1)
C(3)	7536(3)	-513(2)	4382(1)	18(1)
C(4)	3981(3)	-1836(2)	4433(1)	17(1)
C(5)	6747(3)	98(2)	3919(1)	17(1)
C(6)	3166(3)	-1224(2)	3972(1)	15(1)
C(7)	4556(2)	-261(2)	3714(1)	14(1)
C(8)	9250(3)	-4658(2)	3777(1)	16(1)
C(9)	7907(3)	-3542(2)	3526(1)	16(1)
C(10)	11276(3)	-5188(2)	3595(1)	17(1)
C(11)	8593(2)	-2919(2)	3086(1)	17(1)
C(12)	11999(3)	-4595(2)	3151(1)	16(1)
C(13)	10627(2)	-3478(2)	2920(1)	15(1)
C(14)	8460(3)	-5287(2)	4236(1)	21(1)

*Координаты атомов ($\text{\AA} \times 10^4$) и параметры изотропного смещения $U(eq)$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) соли **24a** для $P2_1c$. $U(eq)$ определены как $1/3$ ортогонализированного тензора U^{ij}*

	x	y	z	U(eq)
I(1)	8909(1)	4177(1)	1118(1)	25(1)
I(2)	438(1)	5861(1)	3887(1)	23(1)
S(1)	2566(3)	10467(2)	1279(1)	25(1)
S(2)	7974(3)	-457(2)	3670(1)	26(1)
O(6)	8441(13)	-395(6)	2908(3)	57(3)
O(5)	6456(10)	-1052(5)	3882(4)	51(2)
O(4)	9507(9)	-1104(5)	4175(3)	31(1)
O(3)	3735(8)	11021(5)	729(2)	30(1)
O(2)	672(9)	11107(5)	1109(3)	39(2)
O(1)	3123(10)	10442(5)	2024(3)	40(2)
N(1)	7252(10)	10228(6)	1473(3)	26(2)

N(2)	6940(11)	11343(6)	1516(3)	34(2)
N(4)	2701(9)	-231(6)	3550(3)	25(2)
N(3)	3056(10)	-1310(6)	3479(3)	27(2)
C(1)	8252(11)	6229(7)	1232(4)	24(2)
C(2)	8732(12)	7257(7)	668(4)	28(2)
C(3)	8388(11)	8624(7)	749(4)	26(2)
C(4)	7598(12)	8884(7)	1394(4)	28(2)
C(5)	7111(12)	7872(7)	1956(3)	29(2)
C(6)	7444(12)	6555(7)	1873(3)	28(2)
C(7)	1226(11)	3778(7)	3789(3)	23(2)
C(8)	2217(11)	2798(7)	4352(4)	24(2)
C(9)	2724(11)	1427(7)	4274(3)	26(2)
C(10)	2197(11)	1128(7)	3626(3)	24(2)
C(11)	1144(11)	2101(6)	3070(3)	24(2)
C(12)	640(11)	3457(6)	3153(3)	24(2)
C(13)	2810(11)	8695(7)	1242(4)	26(2)
C(14)	2199(11)	7787(7)	1820(3)	24(2)
C(15)	2451(10)	6424(6)	1808(3)	23(2)
C(16)	3314(12)	5865(7)	1233(4)	30(2)
C(17)	3895(12)	6807(7)	653(3)	28(2)
C(18)	3683(11)	8209(7)	664(3)	27(2)
C(19)	3670(14)	4357(8)	1224(5)	34(2)
C(20)	7272(11)	1289(7)	3753(3)	23(2)
C(21)	7831(11)	1713(7)	4353(3)	23(2)
C(22)	7258(12)	3097(8)	4404(4)	27(2)
C(23)	6152(13)	4089(8)	3867(4)	32(2)
C(24)	5672(10)	3626(7)	3243(3)	25(2)
C(25)	6195(11)	2268(7)	3194(3)	27(2)
C(26)	5540(15)	5578(10)	3903(5)	42(2)

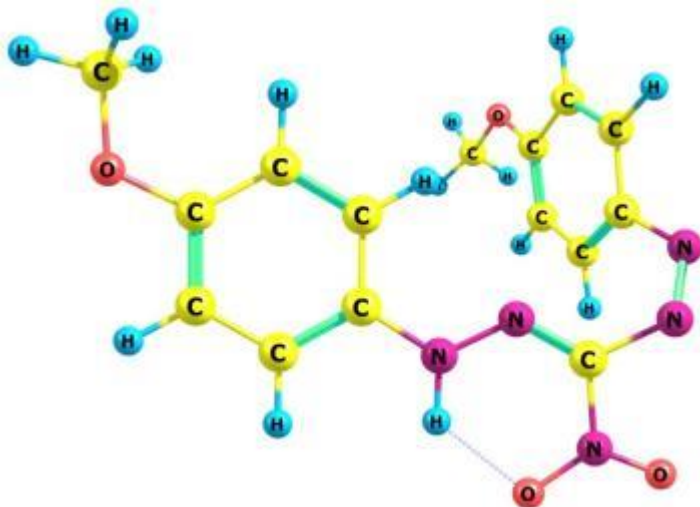
Координаты атомов ($\text{\AA} \times 10^4$) и параметры изотропного смещения $U(eq)$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) соли **14a** для $P2_1c$. $U(eq)$ определены как $1/3$ ортогонализированного тензора U^{ij}

	x	y	z	U(eq)
S(1)	2782(1)	4511(1)	3487(1)	19(1)
O(1)	9129(2)	5710(2)	-951(1)	35(1)
O(2)	11423(2)	3722(2)	-1709(1)	31(1)
O(3)	1343(2)	5799(2)	3010(1)	22(1)
O(4)	2019(2)	3160(2)	4290(1)	31(1)
O(5)	3983(2)	5440(2)	3802(1)	32(1)
N(1)	10405(2)	5267(2)	-1664(1)	25(1)
N(2)	12435(2)	4429(2)	-3661(1)	21(1)
N(3)	12998(2)	3035(2)	-3866(1)	27(1)
C(1)	11795(2)	6274(2)	-3488(1)	19(1)
C(2)	12163(2)	7611(2)	-4320(1)	21(1)
C(3)	11487(3)	9447(2)	-4176(1)	24(1)
C(4)	10438(3)	9906(2)	-3237(1)	26(1)
C(5)	10080(2)	8534(2)	-2414(1)	24(1)
C(6)	10765(2)	6710(2)	-2531(1)	20(1)
C(7)	7471(3)	360(3)	2(1)	38(1)
C(8)	6388(2)	1361(3)	896(1)	27(1)
C(9)	6197(3)	3258(3)	820(1)	27(1)
C(10)	5119(2)	4219(2)	1614(1)	24(1)
C(11)	4253(2)	3249(2)	2507(1)	19(1)
C(12)	4473(2)	1343(2)	2608(1)	23(1)
C(13)	5532(3)	410(2)	1798(1)	28(1)

Приложение Б

Расчетные конформации 3-нитро-1,5-(4-метоксифенил)формазана **12f**.

CASC (*cis-anti, s-cis*) изомер формазана **12f**



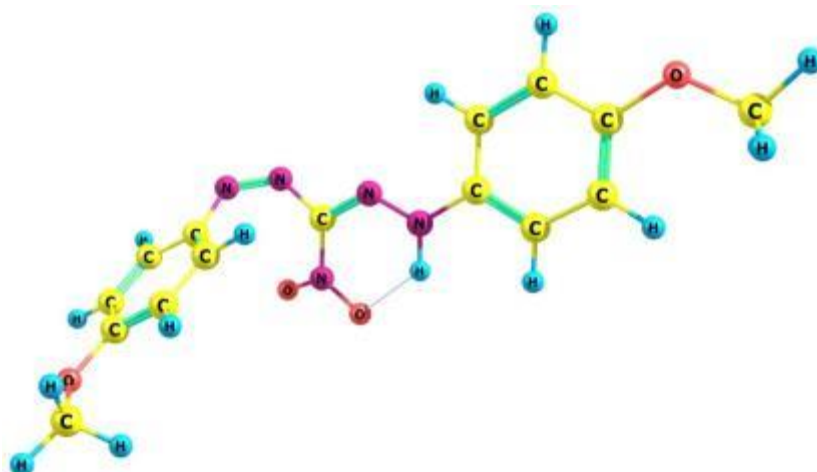
Относительная энергия изомера 17.04 ккал/мол

Вычисленные значения изомера CASC формазана **12f**

Номер атома	Координаты B3LYP/6-31++G(d,p)			
1	6	2.253910000	1.571011000	1.801379000
2	6	1.975783000	2.799880000	1.220053000
3	6	2.070624000	2.957071000	-0.173028000
4	6	2.449536000	1.867145000	-0.972160000
5	6	2.686183000	0.624744000	-0.383538000
6	6	2.565933000	0.458510000	1.002041000
7	7	2.931367000	-0.738808000	1.684471000
8	7	2.614221000	-1.886222000	1.299077000
9	6	1.621607000	-2.136316000	0.312938000
10	7	0.463031000	-1.548116000	0.362628000
11	7	-0.595010000	-1.921358000	-0.306952000
12	6	-1.816586000	-1.234443000	-0.186885000
13	6	-2.925411000	-1.736842000	-0.888430000
14	6	-4.152451000	-1.094810000	-0.805595000
15	6	-4.295556000	0.059917000	-0.019332000
16	6	-3.187726000	0.561174000	0.679556000
17	6	-1.952628000	-0.083971000	0.594892000
18	7	1.935617000	-3.279014000	-0.516342000
19	8	0.996792000	-3.790487000	-1.176581000
20	8	3.102133000	-3.660617000	-0.571609000
21	1	2.221254000	1.448980000	2.879507000
22	1	1.710553000	3.660925000	1.824603000
23	1	2.571121000	1.974519000	-2.043231000

24	1	2.995913000	-0.207414000	-1.007768000
25	1	-0.513358000	-2.749601000	-0.901842000
26	1	-2.824817000	-2.632207000	-1.496180000
27	1	-5.016520000	-1.473277000	-1.340959000
28	1	-3.269498000	1.451493000	1.291093000
29	1	-1.095312000	0.304904000	1.131368000
30	8	-5.540927000	0.616330000	-0.002314000
31	6	-5.756423000	1.785114000	0.781630000
32	1	-5.560659000	1.594085000	1.843946000
33	1	-5.130933000	2.617622000	0.436463000
34	1	-6.807552000	2.041851000	0.647308000
35	8	1.799410000	4.205045000	-0.648957000
36	6	1.903642000	4.442740000	-2.049527000
37	1	2.925822000	4.269655000	-2.407529000
38	1	1.204585000	3.813463000	-2.613802000
39	1	1.642946000	5.491910000	-2.191415000

CAST (*cis-anti*, *s-trans*) изомер формазана 12f



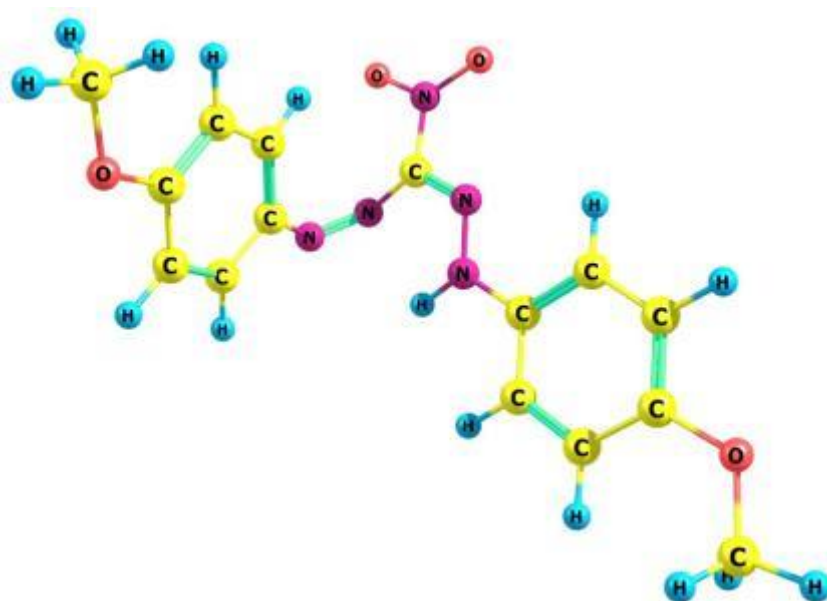
Относительная энергия изомера 18.13 ккал/мол

Вычисленные значения изомера CAST формазана **12f**

Номер атома	Координаты B3LYP/6-31++G(d,p)
1	6 -4.488589000 1.266483000 0.613812000
2	6 -5.381332000 0.247272000 0.329136000
3	6 -4.937493000 -1.086735000 0.288890000
4	6 -3.588961000 -1.380583000 0.539199000
5	6 -2.686624000 -0.343874000 0.783604000
6	6 -3.121493000 0.989697000 0.801740000
7	7 -2.306489000 2.090075000 1.171139000
8	7 -1.106319000 2.230749000 0.835122000
9	6 -0.450775000 1.396157000 -0.122851000
10	7 0.777139000 1.068958000 0.167160000
11	7 1.579593000 0.395488000 -0.612343000
12	6 2.905662000 0.123280000 -0.229462000
13	6 3.704909000 -0.619494000 -1.103108000
14	6 5.028607000 -0.919750000 -0.772896000
15	6 5.558185000 -0.474297000 0.444904000
16	6 4.749926000 0.272808000 1.319791000
17	6 3.436797000 0.573398000 0.990771000
18	7 -1.035727000 1.226767000 -1.442084000
19	8 -0.428458000 0.475019000 -2.245324000
20	8 -2.060379000 1.842090000 -1.728241000
21	1 -4.823087000 2.296820000 0.675128000
22	1 -6.431909000 0.451523000 0.152204000
23	1 -3.233079000 -2.403532000 0.555884000
24	1 -1.653468000 -0.588160000 1.005657000
25	1 1.221354000 0.087250000 -1.519159000
26	1 3.298958000 -0.966824000 -2.049653000
27	1 5.625853000 -1.495146000 -1.469388000

28	1	5.177035000	0.612243000	2.257550000
29	1	2.816430000	1.153533000	1.663482000
30	6	7.707856000	-1.451045000	0.027490000
31	1	8.656837000	-1.506992000	0.561519000
32	1	7.860278000	-0.945117000	-0.933981000
33	8	6.833199000	-0.708653000	0.869749000
34	1	7.328004000	-2.465456000	-0.147131000
35	6	-5.517334000	-3.391495000	-0.038035000
36	1	-6.431143000	-3.937258000	-0.274355000
37	1	-5.123763000	-3.739680000	0.924797000
38	8	-5.892838000	-2.018789000	0.022793000
39	1	-4.773919000	-3.565732000	-0.825241000

CSSC (*cis-syn, s-cis*) изомер формазана **12f**



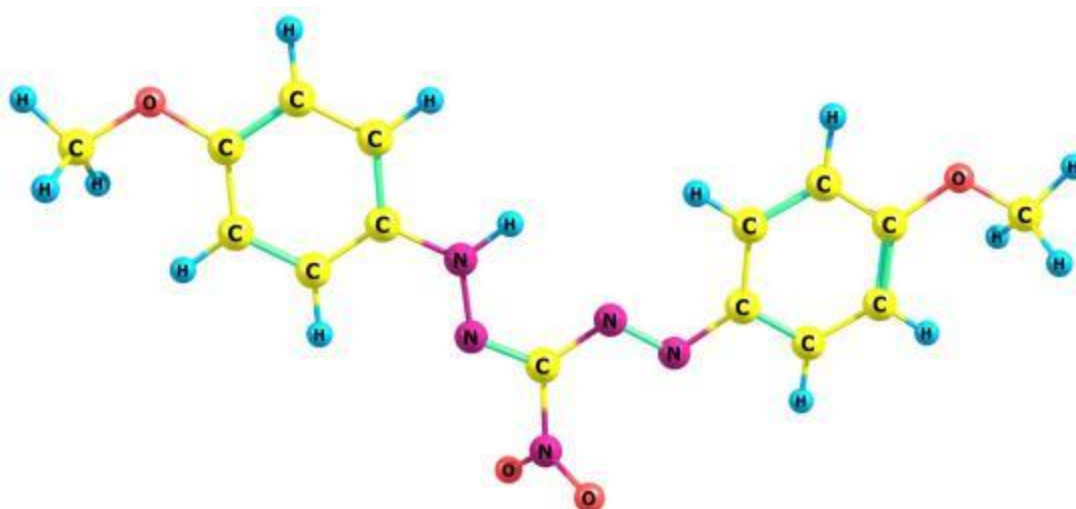
Относительная энергия изомера 20.26 ккал/мол

Вычисленные значения изомера CSSC формазана **12f**

Номер атома	Координаты	B3LYP/6-31++G(d,p)		
1	6	-2.437181000	1.196812000	1.877130000
2	6	-2.882063000	2.336657000	1.230098000
3	6	-3.400129000	2.243865000	-0.075573000
4	6	-3.474852000	0.993844000	-0.711963000
5	6	-2.988652000	-0.144135000	-0.071029000
6	6	-2.435962000	-0.048405000	1.216680000
7	7	-1.967675000	-1.141081000	1.988135000
8	7	-1.371717000	-2.134341000	1.504268000
9	6	-0.880274000	-2.171576000	0.156982000
10	7	0.270208000	-1.715388000	-0.201048000
11	7	0.950972000	-0.936362000	0.618565000
12	6	2.214551000	-0.426492000	0.263360000
13	6	2.788986000	-0.691446000	-0.990411000
14	6	4.034071000	-0.163351000	-1.300887000
15	6	4.730038000	0.633106000	-0.376185000
16	6	4.157069000	0.895188000	0.873796000
17	6	2.901973000	0.364674000	1.186580000
18	7	-1.531428000	-3.103488000	-0.746487000
19	8	-0.969630000	-3.448794000	-1.784286000
20	8	-2.664153000	-3.469720000	-0.391614000
21	1	-2.069108000	1.245545000	2.897205000
22	1	-2.863591000	3.306401000	1.715595000
23	1	-3.921012000	0.892491000	-1.693549000
24	1	-3.111088000	-1.109404000	-0.545918000
25	1	0.595853000	-0.738355000	1.551463000

26	1	2.256211000	-1.309018000	-1.703735000
27	1	4.491867000	-0.360094000	-2.264655000
28	1	4.667378000	1.503343000	1.610579000
29	1	2.465098000	0.573237000	2.160153000
30	8	-3.826564000	3.409523000	-0.622554000
31	6	-4.375904000	3.397997000	-1.940048000
32	1	-3.645170000	3.031678000	-2.670219000
33	1	-5.284303000	2.786082000	-1.984679000
34	1	-4.625162000	4.435472000	-2.162643000
35	8	5.946896000	1.098864000	-0.788302000
36	6	6.706032000	1.901508000	0.107115000
37	1	6.172138000	2.824087000	0.368325000
38	1	6.955780000	1.351053000	1.023038000
39	1	7.623996000	2.153642000	-0.424817000

CSST (*cis-syn, s-trans*) изомер формаза 12f



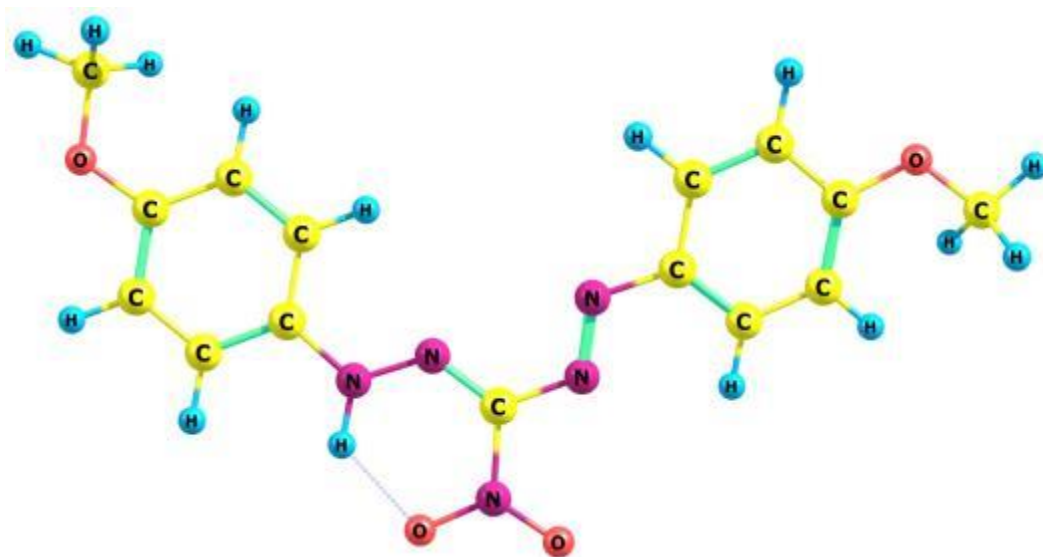
Относительная энергия изомера 4.70 ккал/мол

Вычисленные значения изомера CSST формаза 12f

Номер атома	Координаты B3LYP/6-31++G(d,p)			
1	6	-3.025173000	-1.104920000	0.210733000
2	6	-4.131913000	-1.931227000	0.225369000
3	6	-5.422345000	-1.400255000	0.009419000
4	6	-5.586395000	-0.025578000	-0.218053000
5	6	-4.465055000	0.801143000	-0.229019000
6	6	-3.177058000	0.281859000	-0.023229000
7	7	-2.143154000	1.220588000	-0.062270000
8	7	-0.965232000	0.761225000	0.075900000
9	6	0.063454000	1.672023000	0.036684000
10	7	1.316793000	1.336843000	-0.005975000
11	7	1.638172000	0.061114000	-0.019288000
12	6	2.976528000	-0.366466000	-0.013438000
13	6	3.237467000	-1.746648000	0.004121000
14	6	4.545328000	-2.212332000	0.003054000
15	6	5.618711000	-1.308532000	-0.015280000
16	6	5.358158000	0.068456000	-0.032421000
17	6	4.042500000	0.537441000	-0.031167000
18	7	-0.169061000	3.137927000	0.077592000
19	8	0.389803000	3.828105000	-0.772916000
20	8	-0.906755000	3.555070000	0.968037000
21	1	-2.036034000	-1.511146000	0.386307000
22	1	-4.038331000	-2.997102000	0.406236000
23	1	-6.567255000	0.403383000	-0.381629000
24	1	-4.565713000	1.868475000	-0.397969000
25	1	0.890692000	-0.629542000	0.006723000
26	1	2.414712000	-2.457269000	0.018481000

27	1	4.757253000	-3.276109000	0.016808000
28	1	6.166421000	0.789502000	-0.047083000
29	1	3.841109000	1.601928000	-0.046113000
30	8	6.866850000	-1.865612000	-0.014064000
31	6	7.996819000	-1.001288000	-0.032470000
32	1	8.010656000	-0.380689000	-0.937239000
33	1	8.020716000	-0.355871000	0.854572000
34	1	8.870064000	-1.654478000	-0.028302000
35	8	-6.436137000	-2.301690000	0.046529000
36	6	-7.773743000	-1.846431000	-0.150715000
37	1	-8.064779000	-1.127412000	0.623907000
38	1	-7.895215000	-1.392917000	-1.141330000
39	1	-8.400701000	-2.735077000	-0.077304000

TASC (*trans-anti, s-cis*) «открытый» изомер формазана 12f



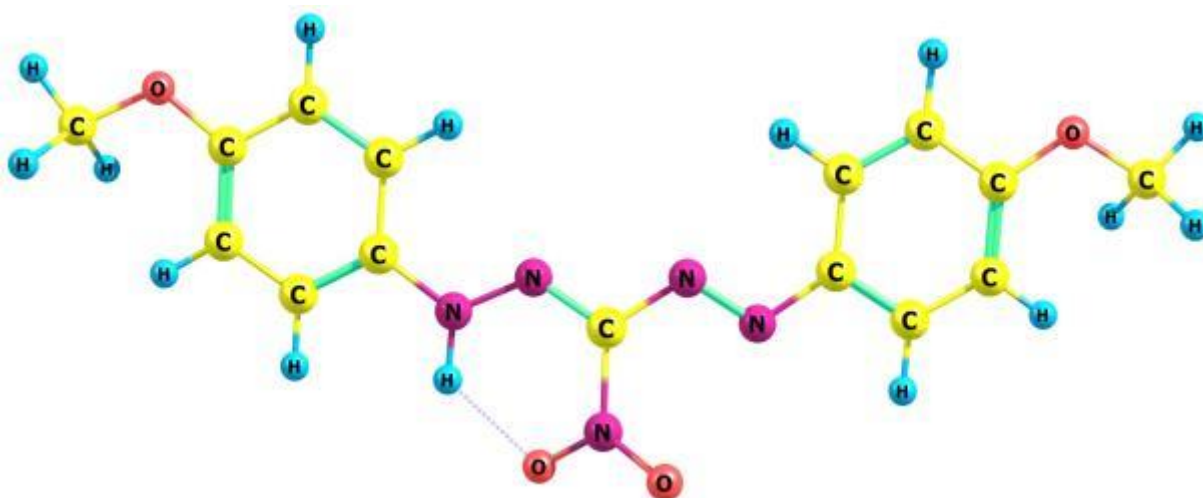
Относительная энергия изомера 2.08 ккал/мол

Вычисленные значения изомера TASC формазана **12f**

Номер атома	Координаты	B3LYP/6-31++G(d,p)		
1	6	-3.044224000	-1.709168000	0.338872000
2	6	-4.313416000	-2.266111000	0.296514000
3	6	-5.424305000	-1.451673000	0.019771000
4	6	-5.245763000	-0.074880000	-0.214030000
5	6	-3.969510000	0.475836000	-0.169709000
6	6	-2.853760000	-0.333728000	0.108899000
7	7	-1.523731000	0.121036000	0.185136000
8	7	-1.379616000	1.363177000	-0.002210000
9	6	-0.070185000	1.830461000	0.032057000
10	7	0.975994000	1.048173000	0.027546000
11	7	2.215006000	1.443211000	0.024019000
12	6	3.274204000	0.518288000	-0.001626000
13	6	4.586887000	1.018628000	-0.013130000
14	6	5.664468000	0.145327000	-0.036828000
15	6	5.449847000	-1.242559000	-0.049631000
16	6	4.138108000	-1.740479000	-0.037772000
17	6	3.054160000	-0.862237000	-0.013657000
18	7	0.002700000	3.287188000	0.027646000
19	8	1.155188000	3.791619000	0.013482000
20	8	-1.023770000	3.956159000	0.046952000
21	1	-2.174268000	-2.322048000	0.552949000
22	1	-4.474109000	-3.324243000	0.473477000
23	1	-6.092001000	0.566653000	-0.429327000
24	1	-3.820777000	1.535276000	-0.346648000
25	1	2.393221000	2.452065000	0.029047000
26	1	4.760699000	2.091361000	-0.003334000

27	1	6.683480000	0.516726000	-0.046158000
28	1	3.945847000	-2.806418000	-0.046892000
29	1	2.038494000	-1.239967000	-0.003807000
30	8	6.572724000	-2.016202000	-0.073685000
31	6	6.427562000	-3.432459000	-0.089752000
32	1	5.910336000	-3.790328000	0.808954000
33	1	5.886732000	-3.767423000	-0.983404000
34	1	7.441319000	-3.833448000	-0.108194000
35	8	-6.629736000	-2.082623000	-0.001960000
36	6	-7.803926000	-1.320788000	-0.270084000
37	1	-7.954350000	-0.542268000	0.487299000
38	1	-7.762480000	-0.863354000	-1.265802000
39	1	-8.630745000	-2.030450000	-0.230805000

TAST (*trans-anti, s-trans*) изомер формазана **12f**



Относительная энергия изомера 3.95 ккал/мол

Вычисленные значения изомера TAST формазана **12f**

Номер атома	Координаты	B3LYP/6-31++G(d,p)		
1	6	-3.430777000	-1.192142000	0.248969000
2	6	-4.624271000	-1.889746000	0.259338000
3	6	-5.839787000	-1.228714000	-0.015905000
4	6	-5.842764000	0.143726000	-0.302187000
5	6	-4.634256000	0.840610000	-0.310436000
6	6	-3.422922000	0.190873000	-0.039832000
7	7	-2.276577000	1.003783000	-0.079449000
8	7	-1.187541000	0.402321000	0.148041000
9	6	-0.027898000	1.161707000	0.099425000
10	7	1.088156000	0.485915000	0.040655000
11	7	2.270702000	1.020802000	-0.094898000
12	6	3.436418000	0.233677000	-0.055553000
13	6	4.667259000	0.864717000	-0.255167000
14	6	5.854911000	0.129434000	-0.227275000
15	6	5.811377000	-1.251430000	0.002116000
16	6	4.570760000	-1.880961000	0.203086000
17	6	3.391915000	-1.150728000	0.177823000
18	7	-0.043041000	2.633663000	0.177589000
19	8	0.899622000	3.234150000	-0.389578000
20	8	-0.914461000	3.192330000	0.828834000
21	1	-2.493534000	-1.693293000	0.462347000
22	1	-4.654359000	-2.952010000	0.479564000
23	1	-6.764663000	0.671054000	-0.514319000
24	1	-4.610764000	1.904221000	-0.525694000
25	1	2.333101000	2.025005000	-0.277335000
26	1	4.707038000	1.936182000	-0.433384000
27	1	6.794698000	0.644256000	-0.384359000
28	1	4.555237000	-2.951137000	0.380768000

29	1	2.436003000	-1.636248000	0.333654000
30	6	8.192863000	-1.490737000	-0.138718000
31	1	8.901414000	-2.315657000	-0.058336000
32	1	8.413995000	-0.744173000	0.634330000
33	8	6.905426000	-2.066322000	0.051044000
34	1	8.281927000	-1.029637000	-1.130342000
35	6	-8.220941000	-1.416979000	-0.234423000
36	1	-8.948457000	-2.224172000	-0.145593000
37	1	-8.263949000	-0.995814000	-1.246048000
38	8	-6.951922000	-2.011196000	0.023909000
39	1	-8.450228000	-0.635503000	0.499943000

TSSC (*trans-syn, s-cis*) «закрытый» изомер формаза 12f



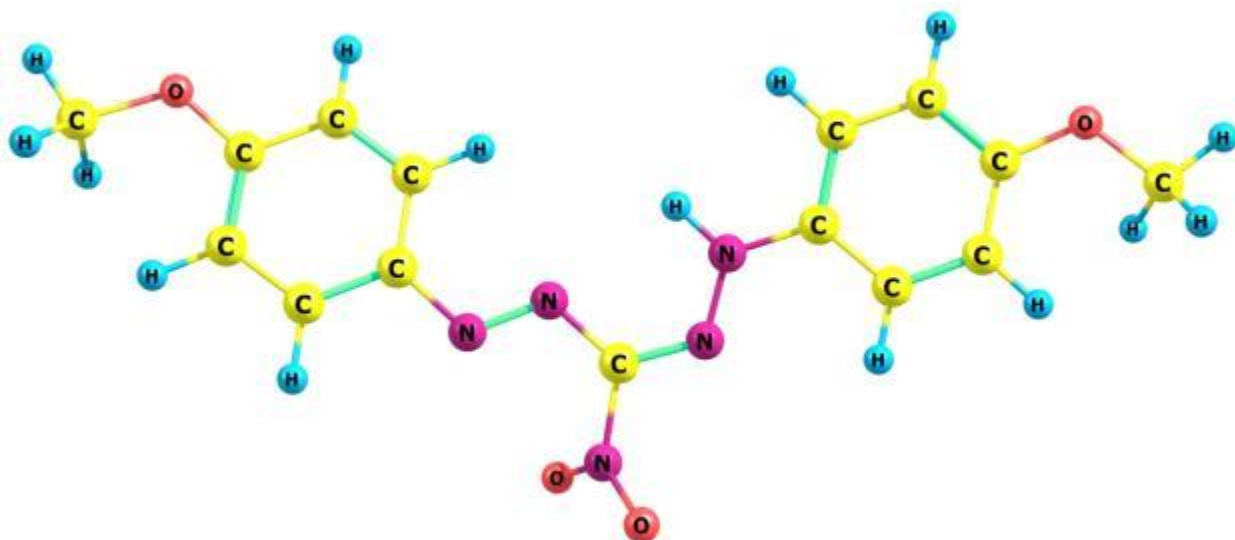
Относительная энергия изомера 0 ккал/мол

Вычисленные значения изомера TSSC формаза 12f

Номер атома	Координаты B3LYP/6-31++G(d,p)			
1	6	-3.805698000	0.806776000	-0.000133000
2	6	-5.061984000	0.230640000	-0.000473000
3	6	-5.206691000	-1.172645000	-0.000248000
4	6	-4.069256000	-1.993187000	0.000349000
5	6	-2.804767000	-1.405062000	0.000692000
6	6	-2.653488000	-0.011752000	0.000447000
7	7	-1.336069000	0.476598000	0.000868000
8	7	-1.233972000	1.754792000	0.000394000
9	6	0.039449000	2.250009000	0.000110000
10	7	1.216347000	1.672600000	-0.000103000
11	7	1.297801000	0.369205000	0.000465000
12	6	2.545982000	-0.277057000	0.000277000
13	6	2.565960000	-1.681759000	0.000416000
14	6	3.775056000	-2.361922000	0.000283000
15	6	4.986018000	-1.650567000	-0.000014000
16	6	4.964827000	-0.247453000	-0.000170000
17	6	3.748877000	0.436328000	-0.000011000
18	7	0.102319000	3.731476000	-0.000178000
19	8	1.213724000	4.260597000	-0.003065000
20	8	-0.966269000	4.342736000	0.002498000
21	1	-3.686860000	1.884221000	-0.000286000
22	1	-5.959097000	0.841091000	-0.000913000
23	1	-4.155350000	-3.072784000	0.000553000
24	1	-1.916600000	-2.029757000	0.001175000

25	1	0.413812000	-0.158435000	0.001117000
26	1	1.633412000	-2.239637000	0.000595000
27	1	3.806054000	-3.446138000	0.000379000
28	1	5.884641000	0.324677000	-0.000397000
29	1	3.726182000	1.519923000	-0.000148000
30	8	-6.486412000	-1.629378000	-0.000589000
31	6	-6.717380000	-3.035695000	-0.000796000
32	1	-6.296468000	-3.506543000	-0.897241000
33	1	-6.297443000	-3.506652000	0.896051000
34	1	-7.800791000	-3.156528000	-0.001382000
35	8	6.118919000	-2.409217000	-0.000143000
36	6	7.382500000	-1.751990000	-0.000380000
37	1	7.509107000	-1.132744000	-0.896756000
38	1	7.509347000	-1.132561000	0.895836000
39	1	8.128939000	-2.546719000	-0.000402000

TSST (*trans-syn, s-trans*) изомер формазана **12f**



Относительная энергия изомера 4.70 ккал/мол

Вычисленные значения изомера TSST формазана **12f**

Номер атома	Координаты B3LYP/6-31++G(d,p)
1	6 3.025062000 -1.104793000 -0.211396000
2	6 4.131734000 -1.931189000 -0.225913000
3	6 5.422133000 -1.400374000 -0.009395000
4	6 5.586207000 -0.025759000 0.218477000
5	6 4.464945000 0.801048000 0.229313000
6	6 3.176964000 0.281936000 0.023005000
7	7 2.143124000 1.220689000 0.062068000
8	7 0.965191000 0.761399000 -0.076157000
9	6 -0.063443000 1.672251000 -0.036927000
10	7 -1.316772000 1.337007000 0.005770000
11	7 -1.638049000 0.061274000 0.018880000
12	6 -2.976376000 -0.366407000 0.013289000
13	6 -3.237212000 -1.746607000 -0.004024000
14	6 -4.545043000 -2.212385000 -0.002771000
15	6 -5.618488000 -1.308662000 0.015548000
16	6 -5.358031000 0.068351000 0.032472000
17	6 -4.042411000 0.537428000 0.030983000
18	7 0.168993000 3.138092000 -0.077460000
19	8 -0.390215000 3.828096000 0.772983000
20	8 0.906995000 3.555463000 -0.967568000
21	1 2.035953000 -1.510884000 -0.387418000
22	1 4.038130000 -2.997001000 -0.407145000
23	1 6.567046000 0.403087000 0.382486000
24	1 4.565652000 1.868330000 0.398576000
25	1 -0.890522000 -0.629331000 -0.007126000
26	1 -2.414412000 -2.457177000 -0.018346000

27	1	-4.756891000	-3.276180000	-0.016341000
28	1	-6.166351000	0.789334000	0.047151000
29	1	-3.841086000	1.601931000	0.045757000
30	8	-6.866585000	-1.865826000	0.014623000
31	6	-7.996620000	-1.001569000	0.032275000
32	1	-8.010879000	-0.380677000	0.936838000
33	1	-8.020181000	-0.356444000	-0.854986000
34	1	-8.869819000	-1.654820000	0.027964000
35	8	6.435873000	-2.301861000	-0.046319000
36	6	7.773490000	-1.846648000	0.150989000
37	1	8.064472000	-1.127395000	-0.623432000
38	1	7.895005000	-1.393437000	1.141737000
39	1	8.400445000	-2.735272000	0.077285000

Расчетные значения длин волн для изомеров TASC и TSSC формазана 12f

Длины волн для изомеров TASC и TSSC формазана 12f, полученные с использованием метода TDDFT/B3LYP/def2-TZVP

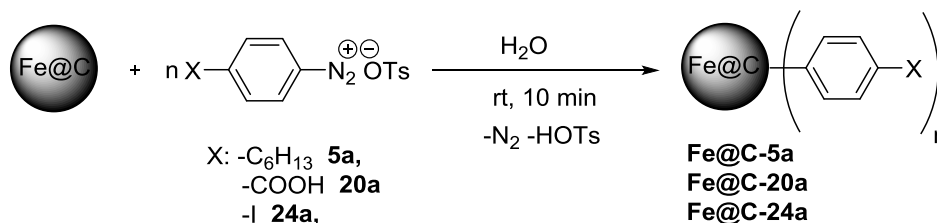
Электронный перенос	TASC изомер		TSSC изомер	
	λ , nm	силы осцилляторов	λ , nm	силы осцилляторов
$S_0 \rightarrow S_1$	518.17	0.066	522.99	0.0002
$S_0 \rightarrow S_2$	484.81	0.59	480.73	0.8108
$S_0 \rightarrow S_3$	417.15	0.096	378.99	0.0199
$S_0 \rightarrow S_4$	402.12	0.1143	374.52	0
$S_0 \rightarrow S_5$	376.44	0.2261	355.1	0.2942

Приложение В

В главе 3 (раздел 3.3.3.) нами показана возможность формирования связей С-С между остатком АДТ и поверхностью наноразмерных частиц металлов покрытых углеродной оболочкой (**Met@C-16a**, **Met@C-13a**, **Met@C-20a**). Полученные материалы оказались очень важными для доказательства факта прививки на поверхность органического остатка и собственно разработки метода модификации. В целях практического использования модифицированного наноразмерного материала, нами были использованы другие АДТ.

Оказалось, что варьируя заместителем в структуре АДТ, мы получаем наноматериалы с заданными свойствами, которые оказались очень перспективными в области медицины.

В частности, при использовании АДТ **5a**, **20a**, **24a** образуются наноматериалы, которые показали перспективу использования в МРТ-исследованиях⁹.

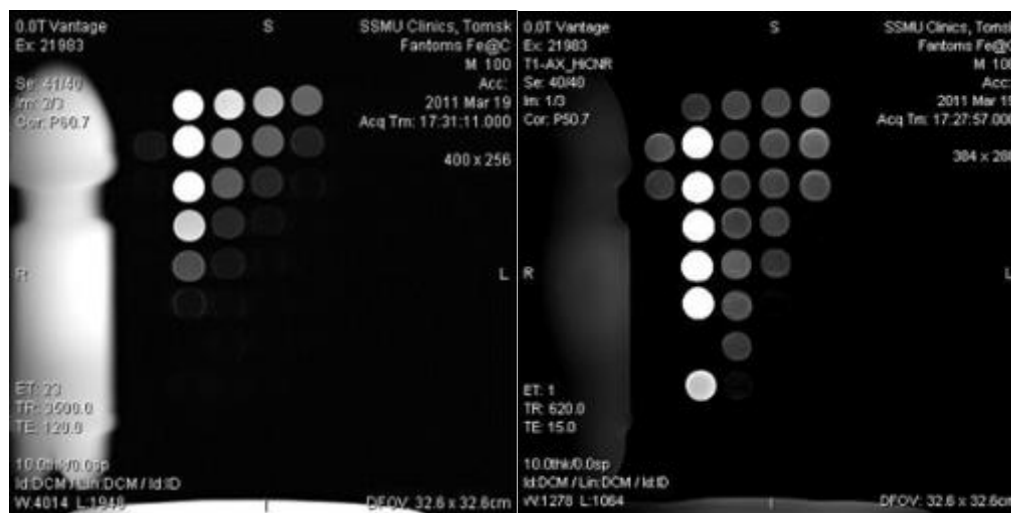


Для *in vivo* экспериментов наночастицы **Fe@C-5a**, **-20a**, **-24a** покрывались DSPE-PEG (производство Aldrich) и диспергировались в дистиллированной воде в концентрациях 0,005-2 мг/мл. Фантомы представляли собой флаконы из немагнитного полистиренового пластика емкостью по 10 мл каждый. Исследования выполнялись на МРТ-сканере Toshiba Vantage с индукцией поля 1,5 Т. Были выполнены визуализационные исследования в T1- и T2-взвешенном режиме для оценки изменений интенсивности при проведении наиболее общепринятых протоколов

⁹ Работа проводилась совместно с к.х.н. ассистентом каф. БИОХ ТПУ Постниковым П.С., заведующим кабинетом МРТ клиник ГОУ ВПО СибГМУ к.м.н., врачом I категории Бородиным О.Ю.

визуализации с варьированием времени повторения и времени эхо в соответствующих режимах.

Оказалось, что суспензии наночастиц **Fe@C-5a,-20a,-24a** в наибольшей степени подавляет интенсивность T2-взвешенного изображения, при отсутствии значимого эффекта на T1-взвешенное изображение (рисунок В.1).



А

Б

Рисунок В.1. Фантомы наночастиц **Fe@C-5a,-20a,-24a** (А-T2-взвешенное изображение, справа налево Fe@C, Fe@C-20a, Fe@C-24a, Fe@C-5a; Б-T1-взвешенное изображение, справа налево Fe@C, омнискан, Fe@C-20a, Fe@C-24a, Fe@C-5a).

В экспериментах *in vivo* суспензии наночастиц Fe@C и Fe@C-5a вводились внутривенно крысам (рисунок В.2).



A)

B)

Рисунок В.2. МРТ-изображение тела мыши в T2-взвешенном режиме. А – без контраста; Б – изображение после введения суспензий Fe@C и Fe@C-5a

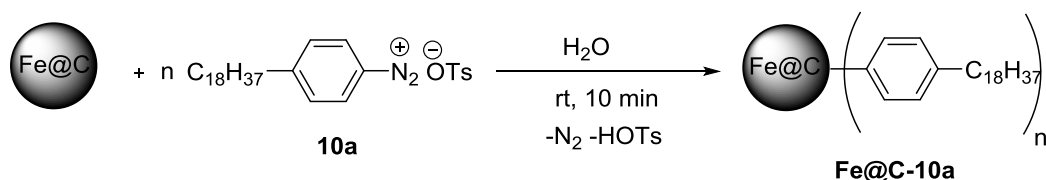
Магнито-резонансные исследования проводились в течение 40 минут после введения суспензий с интервалом в 3 минуты. По результатам МРТ-исследований можно сделать следующие выводы:

наночастицы Fe@C в течение 30 минут эффективно поглощаются купферовскими клетками, накапливаясь в печени;

поверхностная модификация (на примере Fe@C-5a) сильно изменяет фармакокинетику наночастиц и проявляется затруднением аккумуляции нанокompозитов купферовскими клетками.

Таким образом, наночастицы Fe@C могут быть использованы для визуализации печени в T2-режиме, наночастицы Fe@C-5a могут быть использованы в качестве контрастного вещества в магнито-резонансной ангиографии.

Другими ценными для медицины наноматериалами оказались модифицированные наночастицы Fe АДТ 10a.



В Отделении сосудистой хирургии НИИ Кардиологии (г. Томск) было проведено сравнительное исследование взаимодействия наночастиц Fe@C и Fe@C-10a с телом атеросклеротических бляшек¹⁰. Выбор АДТ 10a для данных целей не случаен, в результате на поверхности наноразмерных частиц образуется липофильный слой, который обладает определенным сродством к липофильным тканям живых организмов, в том числе и к атеросклеротическим сосудистым бляшкам.

Морфологические и электронномикроскопические исследования показали, что наночастицы Fe@C-10a в отличие от Fe@C активно внедряются в тело бляшек, приводя к их деградации (рисунок В.3).

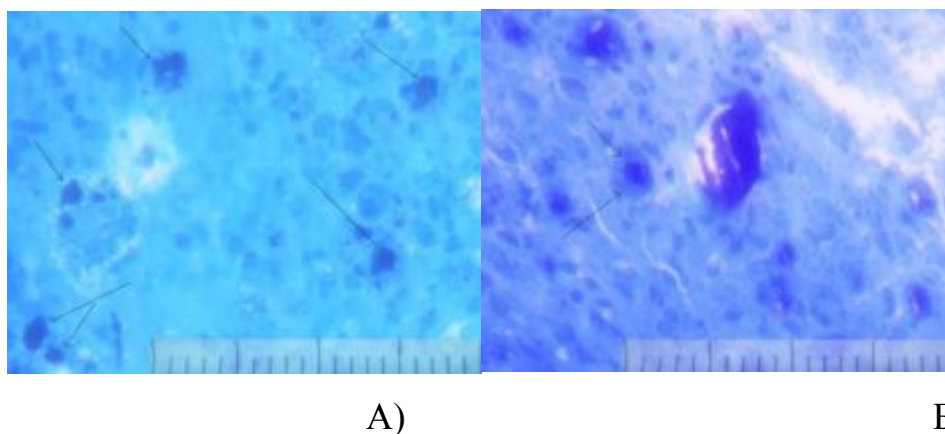


Рисунок В.3. Микроскопическое изображение структуры атеросклеротических бляшек ($\times 400$) после взаимодействия с наночастицами Fe@C (А) и Fe@C-10a (Б). На изображении (Б) в области агломератов наночастиц четко диагностируется инфильтрация тканей атеросклеротической бляшки

¹⁰ Работа проводилась совместно с к.х.н., ассистентом каф. БИОХ ТПУ Постниковым П.С., заместителем директора по инновационной деятельности и стратегическому развитию, профессором, д.м.н. Ахмедовым Ш.Д.

При дальнейших морфологических исследованиях влияния **Fe@C-10a** на биологические ткани, нами были сделаны следующие выводы.

Наноматериал, независимо от модификации его поверхности, находясь вне биологического организма (*in vitro*) не взаимодействуют с липидным ядром и тканями атеросклеротических бляшек.

Модифицированные и немодифицированные наночастицы в эксперименте *in vivo* подвергаются фагоцитозу макрофагальными клетками.

Гистохимическое исследование с красителями Судан III и нильский синий не показало наличия прямой реакции взаимодействия наночастиц с липидами.

Скопления модифицированных наночастиц в большей степени подвержены изменению своей структуры, чем скопления немодифицированных наночастиц. Изменения структуры более выражены с течением времени и проявляются изменениями цветовых и оптических свойств наночастиц.

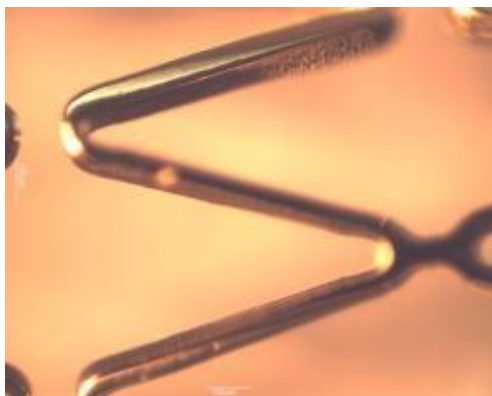
Даная разработка и проиллюстрированный эффект лег в основу глобального проекта «Разработка сосудистого стента с биodeградируемым покрытием, содержащим химически модифицированный наноматериал, обладающий антагонистическими свойствами по отношению к структуре атеросклеротической бляшки» совместно с сотрудниками НИИ Кардиологии.

В настоящий момент проект получил поддержку фонда «Сколково», отмечен золотой медалью на престижной выставке-ярмарке в г. Санкт-Петербурге и является приоритетным проектом инновационного территориального кластера «Фармацевтика, медицинская техника и информационные технологии Томской области».

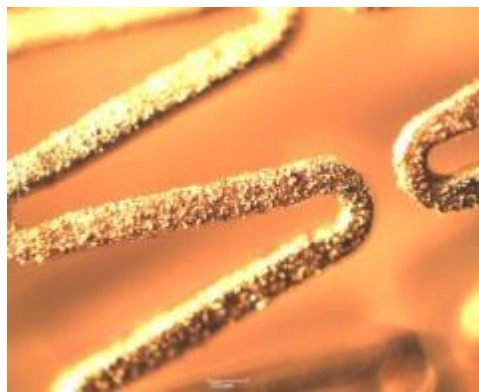
Нами проведены исследования по созданию полимерного биodeградируемого композита, наполненного **Fe@C-10a**, который служит покрытием для коронарного стента (рисунок В.4)¹¹.

¹¹ Работа выполнена совместно с к.т.н. доцентом каф. экспериментальной физики ТПУ С.И. Твердохлебовым

а)



б)



в)



Рисунок В.4. Изображение коронарного стента а) без покрытия, б) с покрытием из наполненного **Fe@C-10a** в) раскрытый стент с нанесенным полимерным биodeградируемым композитом наполненным **Fe@C-10a**

Композитное покрытие сформировано как на поверхности стента, контактирующего с неоинтимой сосуда, так и на поверхности перпендикулярной ей, что обусловлено турбулентными потоками, возникающими при огибании поверхности стента струей композитного материала. Возникновение ансамблей сферических частиц, наблюдаемых на поверхности стента, обусловлено эффектом самосборки ансамблей наночастиц в высыхающем объеме раствора, который основан на процессах самоорганизации в открытой диссипативной системе. Представленные изображения (рисунок В.4в) свидетельствуют о том, что процесс раскрытия

стента не нарушает структурной целостности сформированного покрытия. На поверхности стента не наблюдается отслоений, растрескиваний и тому подобных дефектов, видимых в оптический микроскоп при увеличении в 40 крат.

Таким образом, нами разработана технология нанесения и формирования композитных покрытий на поверхности стента позволяет получать эластичные покрытия, выдерживающие значительные растягивающие нагрузки с хорошей адгезией к полированной металлической полужке.

Полученные коронарные стенты с покрытием исследовались *in vivo* с целью изучения влияния полимерного композита наполненного **Fe@C-10a** на биологические ткани. В результате проведенных исследований, нами сделаны главные выводы, которые позволяют нам развивать проект и проводить дальнейшие доклинические и клинические исследования коронарного стента с биodeградируемым полимерным композитом наполненным **Fe@C-10a**:

1. местная реакция биологических тканей на коронарный стент, покрытый биodeградируемым композитным материалом **Fe@C-10a**, достоверно мало отличается от коммерчески доступных коронарных стентов;
2. токсикологическое воздействие стентов из нержавеющей стали, покрытых биodeградируемым полимерным материалом, в состав которого входит **Fe@C-10a**, не превышает допустимый порог токсичности.

В целом можно сказать, что полученные модифицированные наноразмерные частицы с использованием АДТ перспективны в медицинских целях, в частности при МРТ-исследованиях и в разработке нового подхода в лечение атеросклероза.

Приложение Г

В главе 3 (раздел 3.3.3.) нами показана возможность формирования связей С-С между остатком АДТ и графитового и стеклоуглеродного электрода в водной среде. В результате происходит увеличение чувствительности электродов, что было так же проиллюстрировано на примере детектирования кверцетина.

На базе лаборатории Микропримесей ТПУ (ООО «ЮМХ») разрабатывают методы вольтамперометрического контроля показателей важных объектов (к примеру, токсичности и биологической ценности кормов и кормовых добавок, в соках и т.д.).

Совместно с сотрудниками данной лаборатории, мы провели ряд исследований, демонстрирующих практическую значимость модифицированных графитовых и стеклоуглеродных электродов для вольтамперометрического определения витаминов В1, В2, кверцетина. При этом мы использовали различные заместители в АДТ (**GE(GC)-13a**, **GE(GC)-16a**, **GE(GC)-20a**), и оказалось, что аналитическая эффективность модификаторов возрастает в ряду **GE -Ar-NO₂** < **GE -Ar-NH₂** < **GE -Ar-COOH**, в частности при определении кверцетина (Рисунок Г.1, Г.2)

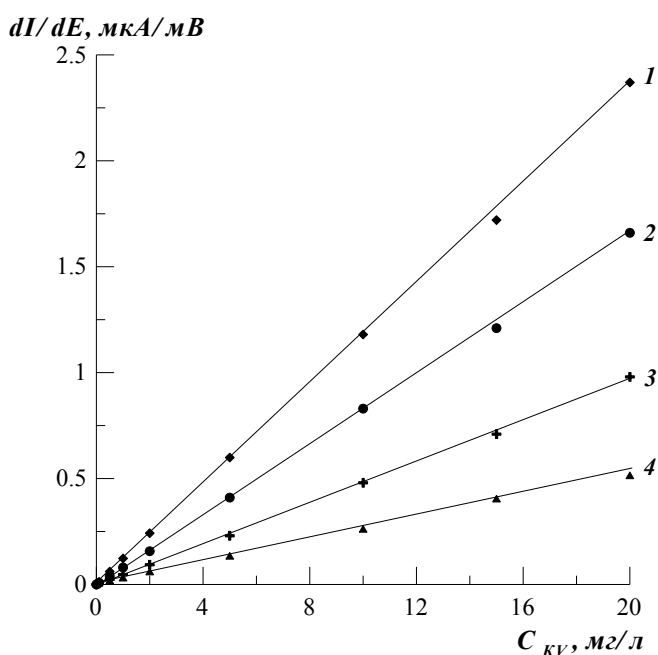


Рисунок Г.1 Градуировочная зависимость электроокисления кверцетина на графитовом (4) и модифицированных графитовых электродах (1–3) с различными заместителями:
1 – **GE-20a**,
2 – **GE(GC)-13a**,
3 – **GE(GC)-16a**

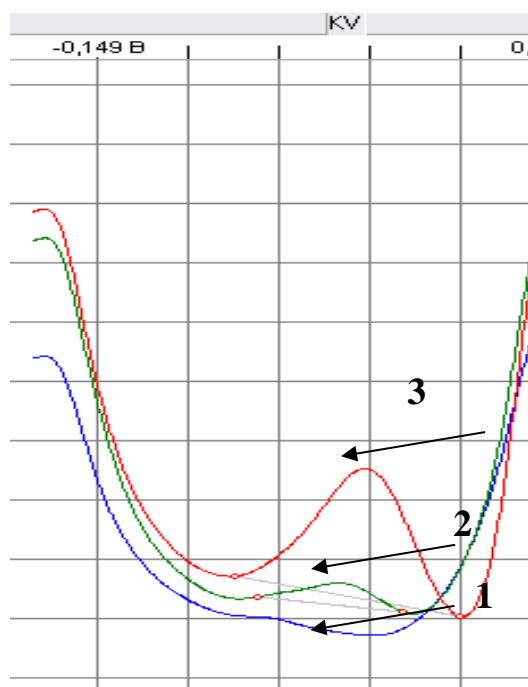


Рисунок Г.2. Вольтамперограммы электроокисления кверцетина:

1 – фоновый электролит 0,1М Na_2HPO_4 ;

2 – С (кверцетина) 0,2 мг/дм³ на ГЭ;

3 – С (кверцетина) 0,2 мг/дм³ на **GE-20a**

$E_3 = -0,8\text{В}$, $t_3 = 30\text{с}$.

Так же было показано, что при определении витамина В1 с использованием модифицированных электродов происходит увеличение сигнала в сравнении с немодифицированным электродом (рисунок Г.3, Г.4). Витамин В1 образует с ртутью малорастворимое соединение, поэтому для получения аналитического сигнала витамина на поверхность графитового и модифицированных различными заместителями электродов предварительно электрохимически была нанесена ртуть (**GE-Ar-Hg**). Ртуть наносилась на поверхность электрода двумя способами: на подложку и на модифицированную подложку графитовых и стеклоуглеродных электродов. Хорошо воспроизводимые результаты были получены при электрохимическом накоплении ртути (II) на поверхности электрода с последующим нанесением модификатора. В результате такого способа модифицирования были получены следующие органо-модифицированные электроды: **GE-Hg-20a**, **GE-Hg-13a**, **GE-Hg-16a**.

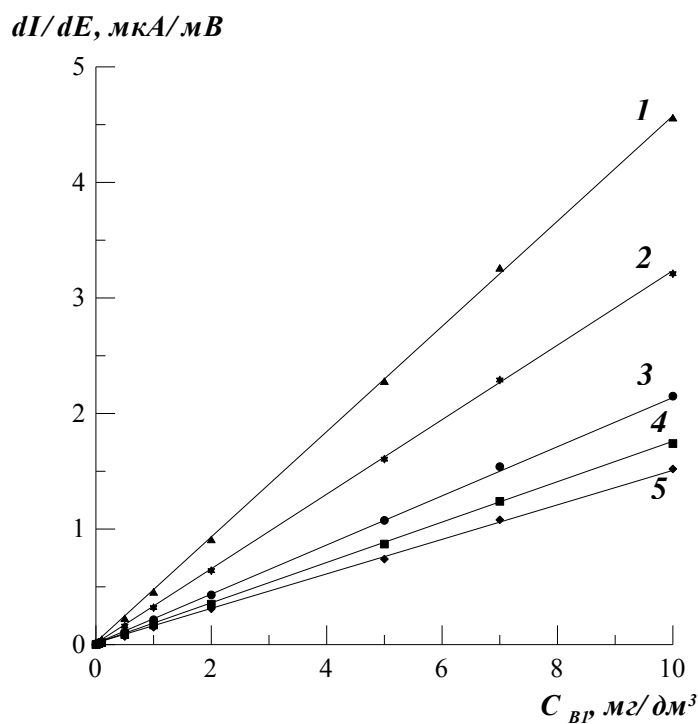


Рисунок Г.3.

Градуировочная зависимость электровосстановления витамина В₁ на GE-Hg(5), РПЭ (4) и органо-модифицированных графитовых электродах (1–3) с различными заместителями:
 1) GE-Hg-20a,
 2) GE-Hg-13a
 3) GE-Hg-16a

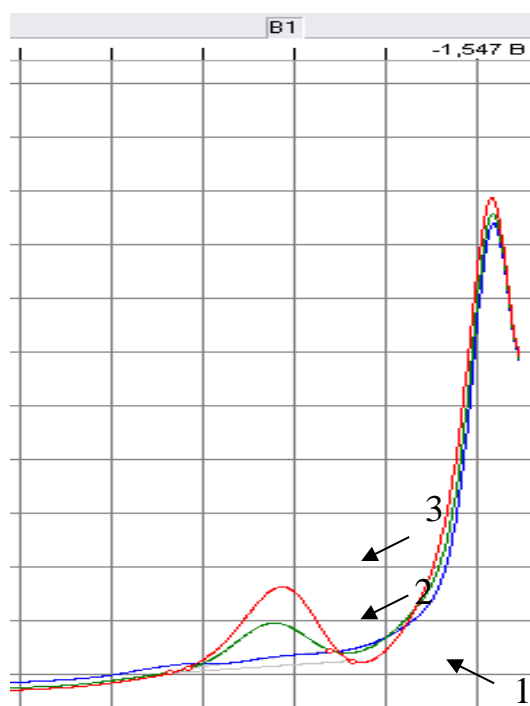


Рисунок Г.4

Вольтамперограммы электровосстановления витамина В₁:
 1 – фоновый электролит 0,1М Na₂HPO₄;
 2 – С (вит. В₁) 0,1 мг/дм³ на GE-Hg;
 3 – С (вит. В₁) 0,1 мг/дм³ на GE-Hg-13a
 E_э = -0,3В, t_э = 60с

Чувствительность определения витамина В₁ с использованием органо-модифицированного электрода увеличивается в ряду, GE-Hg-16a < GE-Hg-13a < GE-Hg-20a (рисунок Г.4). Отсюда следует, что для определения тех или иных органических соединений в растворе с использованием модифицированных электродов, необходимо правильно

подбирать заместитель в исходной АДТ, что бы увеличение сигнала было максимальным. Данная проблема решается очень легко, так как нами показано, что любая АДТ (в не зависимости от заместителей) может спонтанно реагировать с поверхностью стеклоуглеродного или графитового электрода образуя при этом ковалентную связь С-С.

Таким образом, мы делаем вывод об увеличении чувствительности определения кверцетина и витамина В1 на полученных модифицированных электродах по сравнению с традиционными ртутно-пленочными примерно в 3...3,5 раза. Данные результаты легли в основу методик контрольно-химического анализа определения ряда элементов (методики КХА внесены в федеральный реестр измерений элементов¹²) используемые на реальных объектах (корма, кормовые добавки, вода питьевая, минеральная и природная). Совместно с сотрудниками ООО «ЮМХ» способ количественного определения водорастворимых витаминов В1 и В2 методом вольтамперометрии на органо-модифицированных электродах был запатентован в рамках законодательства РФ (Патент РФ № 2477465).

В настоящее время на базе ООО «ЮМХ» разрабатываются методы вольтамперометрического контроля показателей токсичности и биологической ценности кормов и кормовых добавок с использованием модифицированных электродов. Актуальность направления развития методического обеспечения определяется тем, что в настоящее время остро стоит вопрос аналитического контроля качества и безопасности кормов и кормовых добавок. К сожалению, проблема усугубляется тем, что на сегодняшний день наличие методического обеспечения для данных объектов анализа крайне скудна и не способна обеспечить эффективного контроля

¹² 1. Свидетельство об аттестации методики измерений №08-47/303-01.00143.2012 «Корма и кормовые добавки Вольтамперометрический метод измерения массовых концентраций иода и его органических и неорганических форм».

2. Свидетельство об аттестации методики измерений №08-47/304-01.00143.2012 «Вода питьевая, минеральная и природная. Вольтамперометрический метод измерения массовых концентраций иода и его органических и неорганических форм».

3. Свидетельство об аттестации методики измерений №08-47/305-01.00143.2012 «Вода питьевая, природная и минеральная. Вольтамперометрический метод измерения массовых концентраций иода и селена».

кормов и кормовых добавок на показатели токсичности и биологической ценности.

Научный коллектив лаборатории, использует модифицированные электроды, имеющие различные заместители на поверхности, и показывают, что данные электроды универсальны и проявляют высокую чувствительность при детектировании микроэлементов (I, Se, Ni, Fe, Cu и As) в различных типах вод, кормах и кормовых добавок. Подобраны условия модифицирования поверхности графитового электрода, позволяющие улучшить метрологические показатели вольтамперометрических методик определения Se, I, Fe, Cu, Ni. На способы количественного определения иода и никеля методами инверсионной вольтамперометрии с использованием модифицированных электродов, сотрудниками ООО «ЮМХ» получены патенты РФ.

Таким образом, метод формирования новых С-С-связей с поверхностью графитового электрода в результате приводит к созданию высокочувствительных вольтамперометрических электродов улучшающие метрологические показатели при определении, как микроэлементов, так и органических соединений в разных объектах, что является очень важным с точки зрения аналитической химии. Стоит, еще раз, подчеркнуть важность участия в данном процесса АДТ, в связи с их прекрасной растворимостью в воде, получения модифицированных электродов сводится к простейшей операции погружения исходного электрода в водный раствор АДТ.