

УДК 547.538.141 + 547.556.7

*Євгенія БІЛА, Микола ОБУШАК*

## МЕХАНІЗМ РЕАКЦІЇ НЕНАСИЧЕНИХ СПОЛУК З СОЛЯМИ АРЕНДІАЗОНІЮ. ЙОН-РАДИКАЛЬНЕ ПРИЄДНАННЯ ДО КРАТНОГО ЗВ'ЯЗКУ

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: [ebila@txnet.com](mailto:ebila@txnet.com)*

*Узагальнено результати досліджень реакції Меєрвейна. Проаналізовано роль купрокаталізу в процесі, кінетичні дані, роль комплексних інтермедіатів, некупрокаталітичні методи ініціювання, стереохімічні аспекти реакції. Запропоновано йон-радикальний механізм для взаємодії ненасичених сполук з солями арендіазонію.*

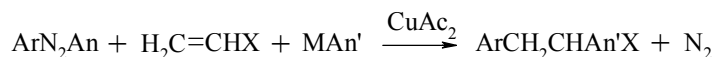
*Ключові слова: реакція Меєрвейна, солі арендіазонію, купрокаталіз, йон-радикали.*

### 1. Роль купрокаталізу в реакції Меєрвейна

Класичною реакцією Меєрвейна є реакція хлорарилування – приєднання арильного радикала та хлора до подвійного зв'язку [1–6]. Процес проводять у водно-ацетоновому середовищі з використанням каталітичних кількостей хлориду купруму(II):



Було з'ясовано, що реакція може відбуватися і як аніонарилювання [4–6]:



An = BF<sub>4</sub>, HSO<sub>4</sub>; M = Na, K;

An' = Br, SCN, NO<sub>2</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>P(S)S, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC(S)S тощо

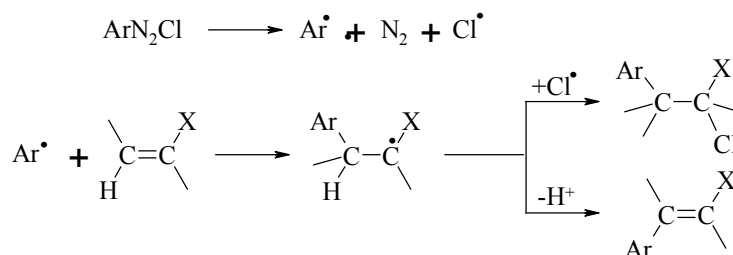
Реакція отримала широке використання в органічному синтезі, успішно використовується для одержання жирноароматичних галогенопохідних та арилалкенів. У цій реакції досліджено функціоналізовані алкени та алкіни, спряжені дієни, α,β-ненасичені карбонільні сполуки, хінони, кумарини та деякі інші субстрати.

З часу відкриття реакції Г.Меєрвейном [7] їй присвячено багато робіт, результати яких узагальнено в оглядах [1–7]. У згаданих оглядах досить добре висвітлено препаративні аспекти реакції Меєрвейна. Значний внесок у вивчення цієї



важної більшості випадків регіоселективність реакції є протилежною – арильна група вступає в  $\beta$ -положення до електроноакцепторного замісника.

Радикальний механізм реакції запропонував Кельш [10]. Мюллер підтримав ідею радикального механізму [11], заодно пояснивши регіонаправленість реакції утворенням стабільнішого аралкільного радикала:

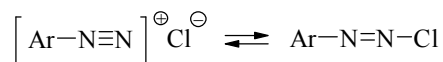


Однак радикальний механізм не пояснював відсутність класичних продуктів радикальних процесів – продуктів димеризації, олігомеризації, полімеризації, – а також не враховував природу органічного розчинника та необхідність води у реакційному середовищі. Проте саме Кельш висловив припущення про те, що каталізатор, реагуючи з органічними радикалами, бере участь у окисно-відновному процесі. Суттєвий крок вперед зробили Кочі [12–15] і Дікерман [16], котрі запропонували механізм, що включає утворення арильних радикалів у результаті окисно-відновної реакції діазокатіона з хлоридом міді (I).



Після цих праць арилювання за Меєрвейном стали зараховувати до реакцій вільнорадикального приєднання до олефінів у присутності редокс-систем [12].

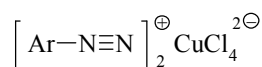
Детальне дослідження реакції арилювання та галогенарилування ненасичених сполук провів Домбровський [1,17]. З'ясовано, що найкращі виходи продуктів арилювання або галогенарилування отримують при рН 4–6, а для солей арендіазонію з електроноакцепторними замісниками – при рН 1–3. Автор висловив припущення, що в реакцію хлорарилування вступає не сіль арендіазонію, а її ковалентна форма:



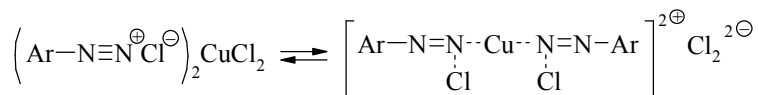
Зазначено, що для органічного розчинника найважливішими показниками є дипольний момент  $m$  і діелектрична проникність  $\epsilon$ . Розчинники з великими значеннями  $m$  і  $\epsilon$  (ацетон, ацетонітрил) сприяють проходженню процесу. Необхідним неорганічним розчинником є вода, без якої реакція не відбувається взагалі (так, ніби вона є одним з каталізаторів або реагентів!). Автор також відмітив таку цікаву деталь: каталітичні кількості гідроксіону (сполуки, яка здатна утворювати достатньо стабільні йон-радикали, авт.) ініціюють реакцію. Зазначається, що для проведення

реакції хлорарилування і навіть арилування, потрібна наявність хлорид-йонів у реакційному середовищі. Питання про те, що ж каталізує реакцію –  $\text{CuCl}$  чи  $\text{CuCl}_2$ , автор вирішив на користь  $\text{CuCl}_2$ . Про це свідчать численні експериментальні дані автора.

Домбровський запропонував гіпотезу про змішаний йонний і радикальний механізм взаємодії [17]. Взаємодію солей арендіазонію з ненасиченими сполуками він розглядав як двостадійний процес. На першій стадії йони хлору, арендіазонію та  $\text{CuCl}_2$  утворюють складний комплекс із аніоном  $\text{CuCl}_4^{2-}$ , комплексну подвійну сіль:



Для утворення такого комплексу, на думку автора, вода є необхідним розчинником. Йонна форма утвореної солі легко ізомеризується у малостійку ковалентну форму, чому сприяє кислотність середовища та наявність органічного розчинника:



На другій стадії алкен та діазоформа подвійної солі утворюють проміжний активний комплекс. Гомолітичний розпад активного комплексу призводить до генерування арильних радикалів, атомарного хлору, молекули азоту та  $\text{CuCl}_2$ . Однак схема, запропонована Домбровським, по-перше, залишалась радикальною; по-друге, утворення комплексного аніона  $\text{CuCl}_4^{2-}$  [17] не узгоджується з попереднім висновком про участь в реакції ковалентної, а не йонної форми солі діазонію; по-третє, прийнятна лише для реакції галогенарилування і не пояснює проходження більш загального процесу – аніонарилування (нітроарилування, гідроксиарилування тощо).

## 2. Кінетика реакції Меєрвейна.

### Дослідження каталітичної дії $\text{CuCl}$ і $\text{CuCl}_2$ в реакції

Очевидно, що реакція Меєрвейна як мультикомпонентна взаємодія відбувається як низка послідовних реакцій, які охоплюють генерацію каталізатора, розклад арендіазонієвих катіонів, атаку арильними радикалами кратного зв'язку та утворення кінцевих продуктів. Тому дослідження кінетики цього процесу, які виконували багато авторів, проводили саме для цих етапів.

У працях [2, 3, 9, 12–17] обґрунтована каталітична активність хлориду купрум(I) в реакції. В більшості цих праць зазначалось, що купрум(I) краще каталізує реакцію в момент утворення, тобто, генерований *in situ* катіон купрум(I) ефективніший, ніж введений у реакцію. Зауважимо, що для більшості солей купрум(I) у водному розчині йони  $\text{Cu}^+$  існують у дуже низькій концентрації, оскільки вони швидко окиснюються до  $\text{Cu}^{2+}$  ( $K = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+] \approx 10^6$ ) [20]. Це стосується, насамперед, реакцій аніонарилування ненасичених сполук [4, 5], в яких як каталізатор використовують солі купрум(I), відмінні від хлоридів. Хлорид купрум(I) стійкий у воді, причому при використанні кислих розчинів хлоридів арендіазонію розчин-

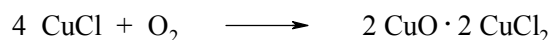
ність  $\text{CuCl}$  зростає в результаті утворення комплексного йона  $[\text{CuCl}_2^-]$  [17]. З іншого боку, в солянокислому середовищі  $\text{CuCl}$  окиснюється до  $\text{CuCl}_2$  ( $2\text{CuCl} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ).

Дослідження кінетики утворення каталізатора проводили на прикладі утворення хлориду купруму(I) при взаємодії з ацетоном [13]. Реакцію проводили у водному розчині ацетону. З'ясували, що швидкість реакції збільшується зі збільшенням концентрації йонів  $\text{Cl}^-$  та ацетону й інгібується при зростанні концентрації продуктів реакції. Це свідчить про те, що реакція насправді відбувається за рівнянням:

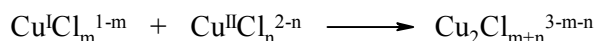


Вихід хлорацетону становив 60%. Показано також, що утворення  $\text{CuCl}$  з  $\text{CuCl}_2$  відбувається і при використанні інших (замість ацетону) оксополук – діетилкетону, ацетофенону. Аналогічний результат одержали і для крижаної оцтової кислоти та етилацетату. Проте у безводному етанолі та ацетонітрилі хлорид купруму(I) в аналогічних умовах не утворювався.

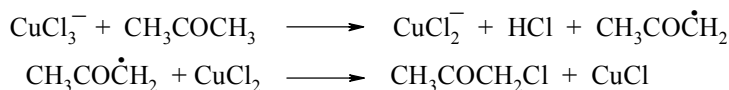
Оскільки безводний ацетоновий розчин  $\text{CuCl}$  і  $\text{LiCl}$  швидко адсорбує кисень при атмосферному тиску за рівнянням:



дослідження кінетики реакції (a) проводили в 75% та 50% водному ацетоні для деоксигенованих систем. Однакові результати одержали при використанні систем  $\{\text{CuCl} + \text{LiCl}\}$  і  $\{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{LiCl}\}$ . Залежність швидкості реакції від концентрації хлорид-йонів і від початкової концентрації  $\text{CuCl}_2$  свідчить про те, що можливим є утворення змішаних купрум(I) і купрум(II) хлоридів:

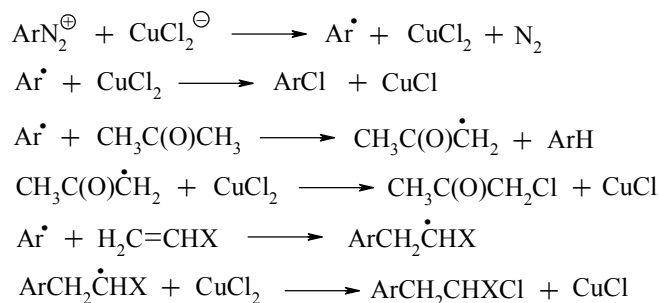


Зростання відношення  $[\text{Cl}^-]/[\text{CuCl}_2]$  веде до значного збільшення константи швидкості. Це свідчить про існування рівноваги між  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Cl}^-$ . Утворення комплексів купруму(II) фіксували за допомогою методу УФ спектроскопії [21]. Було зафіксовано половинний порядок реакції за  $[\text{Cu}^{2+}]$  і перший порядок за  $[\text{Cl}^-]$ . У водно-ацетоновому середовищі існують переважно димери  $\text{CuCl}_2$ . Однак активними інтермедіатами реакції є йони  $\text{CuCl}_3^-$  та  $\text{CuCl}_4^{2-}$ . Вільно-радикальний процес в цих умовах є малоймовірним і була запропонована наступна схема реакції генерування  $\text{CuCl}$ :



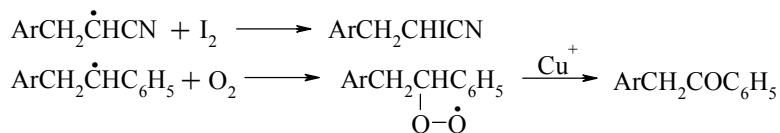
Кінетику реакції Меєрвейна досліджували, контролюючи утворення азоту в процесі реакції [19]. З'ясовано, що швидкість виділення азоту залежить від природи ненасиченого субстрату: розклад *para*-хлорбензендіазоній хлориду відбувається значно швидше в присутності стирену, аніж акрилонітрилу за невисоких концентрацій ненасиченого субстрату.

Дослідження проведено для розкладу 2,4-дихлоробензендіазоній хлориду (ДХБДХ) в присутності чотирьох ненасичених сполук – метилметакрилату, стирену,  $\alpha$ -метилстирену та акрилонітрилу. Встановлено [19], що швидкість розкладу солі діазонію не є пропорційною до концентрації ненасиченого субстрату (особливо це простежується для акрилонітрилу), хоча і збільшується при зростанні концентрації алкену. Крім того, швидкість розкладу ДХБДХ збільшується в присутності кисню. Тому кінетичні дослідження проводили для деоксигенованих проб. Було показано, що між початковою концентрацією ДХБДХ та константою швидкості його розкладу існує обернено пропорційна залежність. Цей несподіваний факт було пояснено тим, що збільшення концентрації ДХБДХ автоматично веде до збільшення концентрації іонів хлору, що приводить до утворення неактивних комплексів між  $\text{CuCl}$  і  $\text{Cl}^-$ , та до зменшення швидкості реакції. Кочі запропонував окисно-відновний радикальний механізм для реакцій Зандмейєра та Меєрвейна (які відбуваються паралельно) [19]:



Утворення арильного радикала ще раніше запропонували автори [10] для пояснення арилювання по  $\beta$ -атому карбону заміщених алкенів. Дікерман і сп. [16] вважають, що на користь утворення арильного радикала свідчить високий вихід арену та утворення еквівалентної кількості арену та хлорацетону. На утворення арильних радикалів вказує і утворення незначної кількості (30%) 4,4'-динітробіфенілу при розкладі сульфату (але не хлориду!) *para*-нітробензендіазоній сульфату. У деоксигенованому середовищі можливе утворення і кількох процентів продуктів азосполучення. В присутності молекулярного йоду утворюються тільки арилйодиди незалежно від концентрації іонів хлору. З ціанід-іонами автори одержали бензеннітрили, причому кращі результати були отримані під час проведення реакції у метанолі.

Утворення аралкільних радикалів підтверджується виділенням продуктів їхнього сполучення із спеціальними пастками [14]: з йодом виділено продукти їхньої взаємодії з радикалами йоду, а з киснем – карбонільні сполуки:



Проте радикальний механізм не узгоджується з відсутністю продуктів полі-, оліго- і теломеризації. Тому радикальний маршрут реакції не може бути прийня-

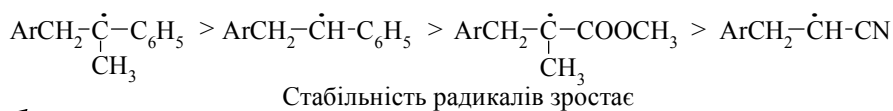
тим як основний механізм. Варто зазначити, що в присутності олефіну хлорацетон утворюється в незначній кількості, або зовсім не утворюється [15, 19].

Автори [22] провели порівняльну характеристику реакції Меєрвейна та реакції Зандмейєра. З'ясовано, що для різних мономерів (акрилонітрилу, метилакрилату, метилметакрилату, стирену) співвідношення продуктів заміщення діазогрупи на хлор та на гідроген для *para*-хлордіазонійхлориду приблизно однакове і дорівнює аналогічному співвідношенню для реакції, проведеної у відсутності мономера. Це відношення залежить лише від концентрації хлориду купруму(II). А співвідношення продуктів реакції Зандмейєра та реакції Меєрвейна для реакцій з різними мономерами відмінні для різних мономерів (становить 1.0:0.88:1.4:1.8 відповідно для акрилонітрилу, метилакрилату, метилметакрилату, стирену), але для конкретного мономера не залежить від концентрації  $\text{CuCl}_2$  [22]. Для солей арендіазонію з різними замісниками в ароматичному ядрі простежується лінійна кореляція констант швидкостей реакцій Меєрвейна з реакційними константами замісників для *meta*- та *para*-положень. [23]. За реакційною здатністю щодо нуклеофільних радикалів і карбаніонів автори розташовують досліджувані мономери в такий ряд:

акрилонітрил > метакрилонітрил > метилакрилат > стирен.

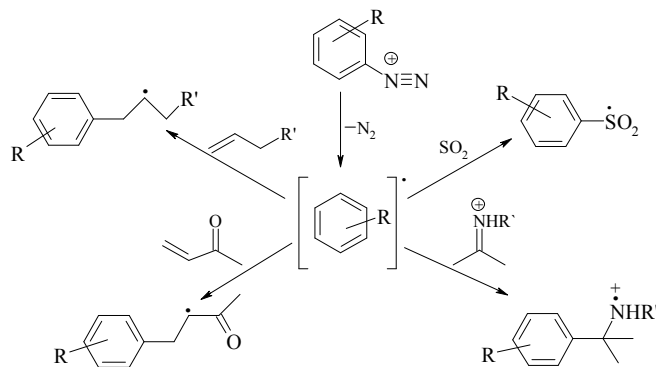
Зазначимо, що дипольні моменти алкенів у цьому ряді зростають в тому самому порядку.

На підставі наведених кінетичних даних важко дати однозначну інтерпретацію механізму реакції Меєрвейна. Для ДХБДХ характерні різні константи розкладу при взаємодії з різними олефінами. По-перше, це може бути пов'язано зі стабільністю проміжних аралкільних радикалів, стабілізація цих радикалів зумовлена електронними, стеричними чинниками. [16]:



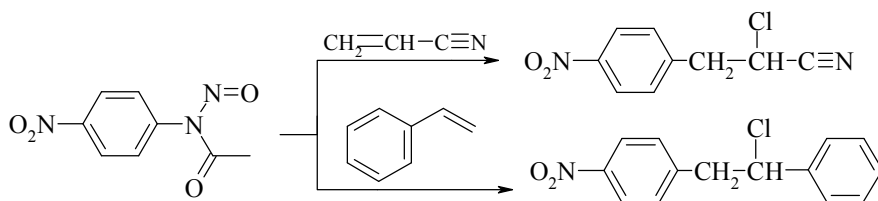
По-друге, алкен може брати участь у лімітуючій стадії реакції.

У своєму огляді по реакції Меєрвейна Хайнріх [25], а також автори праці [26] схильні до радикального трактування механізму реакції. Зокрема, Хайнріх [25] пояснює утворення різних продуктів в реакції Меєрвейна, опираючись на стабільність утворених жирно-ароматичних радикалів:



Автори [24] детально дослідили агенти, які б промотували реакцію Меєрвейна в умовах гетерофазної системи. Встановили цікаві факти. Зокрема, для модельної системи 4-метоксифенілдіазонійхлориду та метилакрилату  $\text{CuCl}$  виявився значно ефективнішим каталізатором (вищі виходи кінцевих продуктів), ніж  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Додаткове, крім  $\text{CuCl}$ , введення металу, а саме – цинку, сприяє підвищенню виходу продукту. Оптимальним співвідношенням кількості каталізатора й алкену в реакції є 1:5. Сприяють реакції і йонні розчинники, зокрема, 1-бутил-3-метилімідазол. Оптимальний час проведення реакції 30 – 100 хв (виходи понад 60%). Залежність між природою замісника в ядрі солі арендіазонію та природою замісника в молекулі алкену явно не простежується.

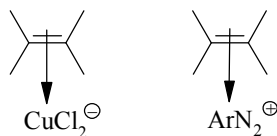
Показовими щодо можливості утворення арильних радикалів в реакції Меєрвейна є дослідження, проведені Кочі [14]. Автор зробив спробу реалізувати реакцію Меєрвейна для стирену, використовуючи альтернативні джерела арильних радикалів у цьому процесі. Використання замість солей арендіазонію пероксиду бензоїлу в присутності редокс-системи  $\text{Fe}^{3+}/\text{DFe}^{2+}$  з додатковим введенням в систему хлориду літію вело до утворення стирендіолу через ймовірне проміжне утворення продукту  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CHClC}_6\text{H}_5$ . Використання фенілазотрифенілметану приводило до хлориду або гідроксиду дифенілметану та трифенілкарбінолу. N-Нітрозонара-нітроацетанлід утворює зі стиреном  $\alpha$ -хлоро-*para*'-нітродибензил з виходом 43%, а з акрилонітрилом дає 15%  $\alpha$ -хлоро-*para*'-нітроцінамонітрил:



Остання реакція може відбуватися через попереднє денітрозування, яке особливо характерне при використанні солей купруму. Ці результати свідчать про те, що вирішальна роль в реакції хлорарилування належить не утворенню арильних радикалів, а комплексоутворенню діазоній-катиона з солями купруму.

### 3. Комплексні інтермедіати в реакціях арилювання та аніонарилювання

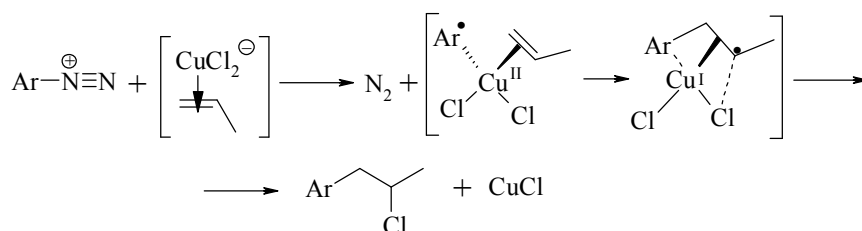
Як свідчать літературні дані, розпад арендіазонієвих солей у присутності каталізатора – солей купруму(I) або купруму(II) може супроводжуватися утворенням купрумівмісних інтермедіатів [16, 25, 26, 27–34]. На це вказує залежність активності ненасиченої сполуки від здатності до комплексоутворення з  $\text{CuCl}$  та до комплексоутворення з діазоній катионом [16]:



У цьому випадку виділення азоту можливе не в результаті розпаду солі арендіазонію, а в результаті розкладу відповідних комплексів солі діазонію.



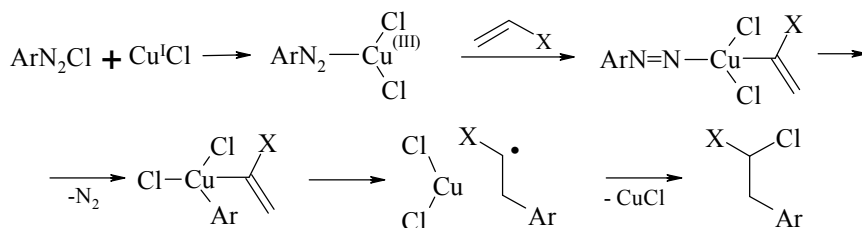
Шраузер [35] виділив низку комплексних сполук заміщених фенілдіазонійхлоридів з CuCl та комплекси акрилонітрилу з CuCl, CuBr і CuCl<sub>2</sub>. Із врахуванням комплексоутворення механізм реакції Меєрвейна він представив так:



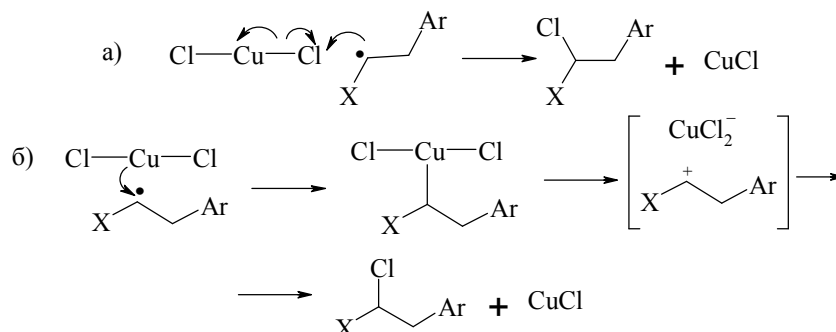
Підтвердженням наведеного механізму є відсутність полімерних продуктів у реакції.

Утворення комплексних інтермедіатів не суперечить радикальному характеру процесу. Кочі [14] допускав, що арильні радикали генеруються у клітці розчинника в тісній парі з ненасиченою сполукою, швидко реагують з нею, потім з хлоридом купруму(II) або ацетоном, утворюючи відповідні продукти. З цим може бути пов'язаний високий вихід продуктів Меєрвейна при низьких концентраціях алкєну. Інгібуюча роль повітря може бути зумовлена або руйнуванням комплексів каталізатора (CuCl), або утворенням пероксидних радикалів, які окиснюють CuCl, сповільнюючи сольволітичний розклад солі діазонію. Активність мономерів в реакції Меєрвейна збігається з їхньою здатністю до утворення пероксидних радикалів (зокрема, для  $\alpha$ -метилстирену ця активність найвища).

У серії робіт Левісаллеса [36–39], де реакцію Меєрвейна розглядають в аспекті металокомплексного каталізу, піддається сумніву вплив  $\pi$ -комплексоутворення на проходження процесу, оскільки при взаємодії комплексу циклооктадієну і CuCl з  $\text{ArN}_2^+$  продукт арилювання практично не утворюється [39]. На думку авторів цих праць під час реакції виникають комплексні сполуки міді(III), які утворюються при окисненні солі міді(I) діазокатіоном [36,39]:

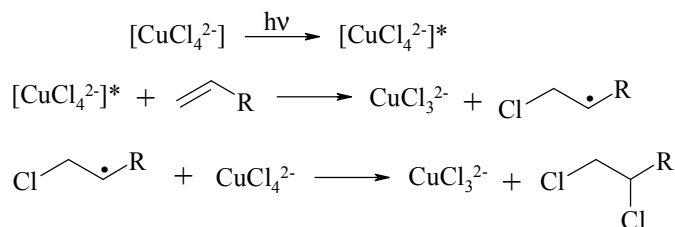


Загальноприйнятою для радикальних реакцій такого типу є остання стадія – перенесення ліганду [40, 41, 42]. У [39] розглядають два варіанти цього процесу:

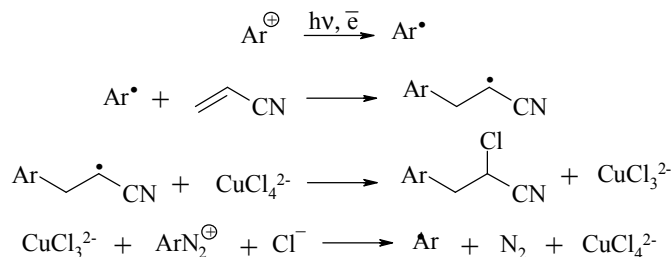


Утворення інтермедиату за участю  $\text{Cu}^{\text{III}}$  [37] обґрунтовується тим, що мідь набуває електронної конфігурації  $\text{Ni}^{\text{II}} - d^8$ , а застосування перехідних металів з конфігурацією  $d^8$  у металокомплексному каталізі добре відоме. Розвиваючи цю ідею, автори роблять висновок про *син*-приєднання у ході реакції хлорарилування.

Продукти хлорарилування утворюються з виходами 45–98% і при фотоініційованому розкладі тетрафтороборатів арендіазонію у присутності акрилонітрилу та етилакрилату [43]. Реакції проводили у середовищі  $\text{MeCN}-\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$  у присутності  $\text{CuSO}_4$ . За допомогою спектральних і кінетичних досліджень автори з'ясували, що мідь перебуває у розчині та реагує у вигляді тетрахлорокупрат-іона. Зазначимо, що у системі  $\text{CuSO}_4-\text{MeCN}-\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$  йонів  $\text{Cu}^+$  не було виявлено ні за звичайних умов, ні при опроміненні. Мідь(I) з'являлась у розчині лише після додавання олефіну. Відновлення  $\text{Cu}^{\text{II}}$  олефіном підтвердилось ідентифікацією продукту приєднання хлору до подвійного зв'язку:



Коли у реакційну суміш вводили діазонієву сіль, то її фотоліз відбувався у 20 разів швидше, ніж фотовідновлення тетрахлорокупрат-іона. Тому є підстави вважати, що реакція все ж починається генеруванням арильного радикала:

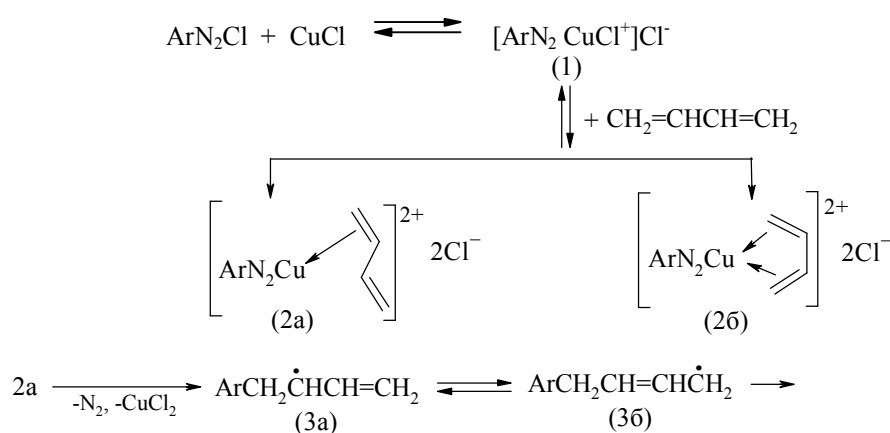


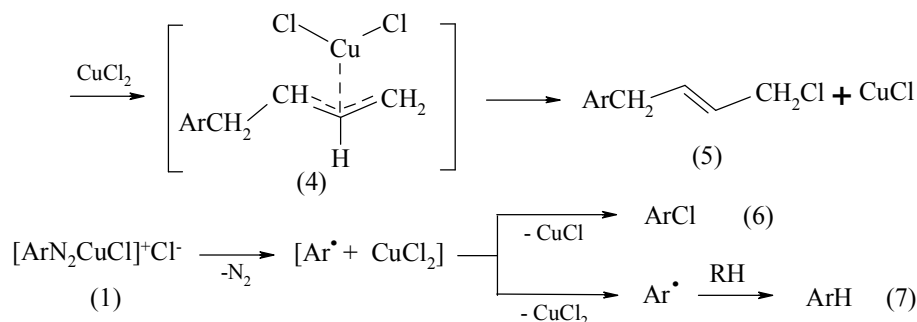
Утворення комплексного інтермедіату (якщо він утворюється), як це описано в [9], у цьому випадку можливе лише за участю  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , а не  $\text{Cu}^{\text{I}}$ .

Утворення проміжних комплексів хлориду міді(І) з солями діазонію і субстратом запропонував та обґрунтував Ганущак [9, 44] на прикладі реакції хлорарилювання 1,3-алкадієнів. Полярнографічні дослідження довели [9], що хлориди арендіазонію утворюють з  $\text{CuCl}$  в умовах реакції комплекс складу 1:1, який має будову подвійної солі –  $\text{ArN}_2^+\text{CuCl}_2^-$ . Автор висунув припущення, що  $\text{CuCl}$  входить до внутрішньої сфери комплексу, утворюючи  $\pi$ -комплекс будови  $(\text{ArN}_2\text{CuCl})^+\text{Cl}^-$ .

Дані з дослідження електропровідності солей арендіазонію, що містять різні аніони, узгоджуються зі стійкістю  $\pi$ -комплексів галогенідів міді, яка зменшується в ряді  $\text{CuCl} > \text{CuBr} > \text{CuI}$ , а для  $\text{CuCN}$  комплекси не описані. Враховуючи, що виходи продуктів галогенарилювання олефінів галогенідами арендіазонію ( $\text{ArN}_2^+\text{Hal}^-$ ) у присутності  $\text{CuHal}$  вищі для хлору, ніж для бромю, а ціаноарилювання взагалі не відбувається, стає очевидною важлива роль комплексоутворення каталізатора з ненасиченими сполуками і солями арендіазонію.

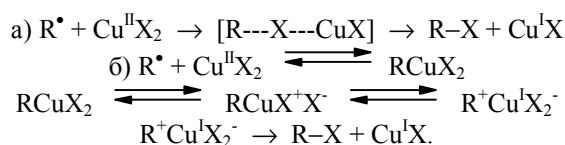
У результаті схему механізму каталітичної реакції 1,3-дієнів з ароматичними солями діазонію можна описати так [9, 44]: при взаємодії комплексу діазонієвої солі і  $\text{CuCl}$  (І) з дієном відбувається внутрішньоконкомплексне заміщення хлору дієном з утворенням інтермедіату (див. схему), який може мати будову (2а) або (2б), залежно від того, чи дієн виступає в ролі моно- чи бідентатного ліганду. При розкладі комплексу (2а) у результаті переносу електрона на діазокатіон внаслідок переходу  $\text{Cu}^+\text{DCu}^{2+}$  виділяється азот діазогрупи і виникає арильний радикал. Цей арильний радикал без виходу в об'єм середовища приєднується до активованого йонами міді подвійного зв'язку дієну. Отож, зв'язок  $\text{Ar}-\text{C}$  утворюється в межах комплексу. Тільки ті радикали, які стають "вільними", реагують з утворенням побічних продуктів  $\text{ArCl}$  (6) і  $\text{ArH}$  (7). Приєднання арильного радикала відбувається до крайнього вуглецевого атома алкєну, оскільки утворюється стійкіший алільний радикал. Радикал (3а, б) при окисно-відновній взаємодії з  $\text{CuCl}_2$  утворює *син*- $\pi$ -алільний комплекс (4), що перетворюється внаслідок перенесення ліганду (хлору) у продукт реакції – *транс*-4-арил-1-хлор-2-бутєн (5). Якби утворився комплекс (2б), то кінцевий продукт мав би *цис*-будову.





За цією схемою реакції галогенарилування і Зандмейєра починаються однаково – утворенням комплексного інтермедиату (I).

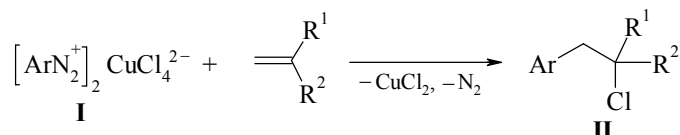
Як випливає з наведеного вище, останньою стадією хлорарилування є окиснення аралкільного радикала (3) з переносом ліганду. Ця стадія в радикальних реакціях добре вивчена [40, 41]. Розрізняють два варіанти такої взаємодії: безпосереднє перенесення ліганду (а) і окиснювальне заміщення з утворенням купрумівмісних інтермедиатів (б) [41]:



Очевидно, вихід продуктів хлорарилування значною мірою залежить від відносних швидкостей взаємодії радикалів  $\text{ArCH}_2\text{C}^\bullet\text{HR}$  з  $\text{CuCl}_2$  та конкуруючих реакцій. Одна з таких можливостей – реакція росту ланцюга, що є характерною для типових радикальних процесів. Експериментальні дані [1–8] свідчать про те, що винільні мономери чи дієни дають в умовах реакції Мервейна адукти 1:1, а утворення полімерів, олігомерів чи теломерів не відбувається.

В [29–33] зазначено, що при взаємодії солей арендіазонію з ненасиченими сполуками, яка каталізується хлоридом купруму(II), на початковій стадії реакції утворюються комплексні сполуки солей арендіазонію з  $\text{CuCl}_2$ . Авторам [34] вдалося виділити їх з реакційної суміші й ідентифікувати. Це тетрахлоорокупрати(II) арендіазонію  $(\text{ArN}=\text{N})_2^+\text{CuCl}_4^{2-}$ . Подібні подвійні комплексні солі для багатьох металів добре вивчені, їх використовують для синтезу металорганічних сполук за реакцією Несмеянова [45]. Щодо подвійних комплексних солей купруму(II) і хлоридів арендіазонію, то вони досліджені мало і здебільшого спектральними методами [46–48]. Це пов'язано з тим, що тетрахлоорокупрати(II) арендіазонію добре розчинні у воді і важко виділяються у кристалічному вигляді [46].

Процес розкладу тетрахлоорокупратів(II) арендіазонію досліджений авторами [48] в присутності ненасичених сполук – похідних акрилової кислоти. З'ясовано, що ці алкени ефективно реагують із солями (I), утворюючи продукти хлорарилування (II).

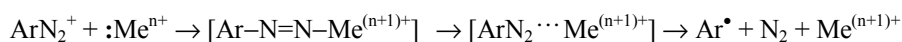


Продукти (II) одержані з вищими виходами, ніж за традиційною методикою проведення реакції Меєрвейна (використання водного розчину галогенідів арендіазонію, водно-ацетонного середовища і каталітичних кількостей  $\text{CuCl}_2$ ) [7]. Солі (I) ідентичні комплексним інтермедіатам, виділеним на початковій стадії реакції хлоридів арендіазонію з ненасиченими сполуками при каталізі галогенідами купруму(II) (реакція Меєрвейна).

При дослідженні взаємодії тетрахлокоупратів(II) арендіазонію зі стиреном і акрилонітрилом методом ЕПР з використанням спінових пасток зафіксовані арил-кільні радикали  $\text{ArCH}_2\dot{\text{C}}\text{HPh}$  і  $\text{ArCH}_2\dot{\text{C}}\text{HNCN}$  у вигляді спін-аддуктів з нітрозодуролом, проте немає сигналів спін-аддуктів арильних радикалів [49]. Очевидно, арильний радикал реагує з подвійним зв'язком у межах активованого потрійного комплексу без виходу з клітки розчинника [9, 27]. Потрібно зазначити, що в цій роботі каталізатор – сіль купруму(II) – використано при проведенні реакції в ДМФА та ДМСО, які не можуть відновлювати купрум(II) до купруму(I). У свій час при інтерпретації механізму реакції Меєрвейна можливість такого відновлення в ацетоні ( $\text{CuCl}_2 + \text{Me}_2\text{CO} \rightarrow \text{CuCl} + \text{MeC(O)CH}_2\text{Cl}$ ) відіграла ключову роль на користь каталізу солями купруму(I) [3,9,35], оскільки саме йон купруму(I) може генерувати арильні радикали ( $\text{ArN}_2^+ + \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ar}^\bullet + \text{N}_2 + \text{Cu}^{2+}$ ).

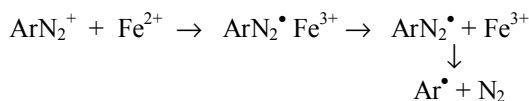
#### 4. Некупрокаталітичне ініціювання реакції Меєрвейна

Гомолітичний розклад солей арендіазонію за допомогою катіонів перехідних металів – найпоширеніший спосіб генерування ароматичних радикалів. Солі міді найчастіше використовують як відновники діазокатіонів, оскільки вони мають низький окиснювально-відновний потенціал (0,16 В), що сприяє передачі електрона на діазокатіон. Зазначимо також дедіазоніюючу здатність і інших перехідних металів та систем з порівняно низьким окиснювально-відновним потенціалом: аскорбінової кислоти [50, 51],  $\text{Sn}^{\text{II}}$  [50, 51],  $\text{Cr}^{\text{II}}$  [52],  $\text{Ti}^{\text{III}}$  [52–54],  $\text{V}^{\text{II}}$  [52],  $\text{Fe}^{\text{II}}$  [50, 55, 56],  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  [56–58], фероцену [50, 59], гемоглобіну [60],  $\text{Cu}^0$  [61], тетрагіафульвалену [62]. Відносна ефективність цих редокс-систем визначається величиною окиснювально-відновного потенціалу. Знайдено [50], що ліпший відновник (має менший редокс-потенціал) виявляє і більшу ефективність у реакції хлородіазоніювання (заміщення діазонієвої групи хлором). Визначено порогове значення потенціалу, вище якого не виявляється каталітична активність – 1,1 В [50].

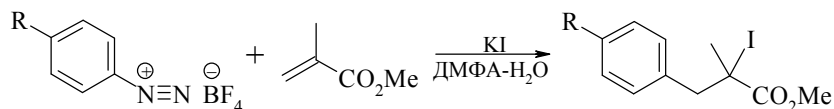


Процес дедіазоніювання може відбуватись шляхом зовнішньосферного чи внутрішньосферного електронного переходу. Реалізація одного з цих шляхів, очевидно, визначається природою відновлюючого агента. При використанні як донора електрона гексаціаноферату(II) калію, в якому центральний йон  $\text{Fe}^{2+}$  має повністю насичену координаційну сферу з високою константою стійкості, на думку авторів [65], відбувається зовнішньосферний перехід електрона. Таким самим є механізм перенесення електрона при використанні як редокс-каталізатора фероцену [42, 50].

При дії інших каталізаторів дедіазоніювання, зокрема міді, не виключена можливість утворення ковалентно побудованого аддукту каталізатора та дізোকатиона, який перебуває у рівновазі з парою діазонієвий радикал – окиснена форма катиона металу-відновника. В [69] знайдено, що магнітне поле впливає на швидкість реакції дедіазоніювання тетрафтороборатів арендіазонію під впливом катіонів  $Fe^{2+}$ . Прояв такого ефекту може бути доказом існування пар парамагнітних частинок (а), утворених внаслідок внутрішньосферного перенесення електрона у ковалентно побудованому аддукті катиона діазонію з катіоном каталізатора:



Особливим випадком реакції галогенарилування є некаталізована реакція йодарилування. За відсутності солей купруму солі арендіазонію при додаванні до суміші йодиду калію та метилакрилату утворюють лише арильїодиди [63]:

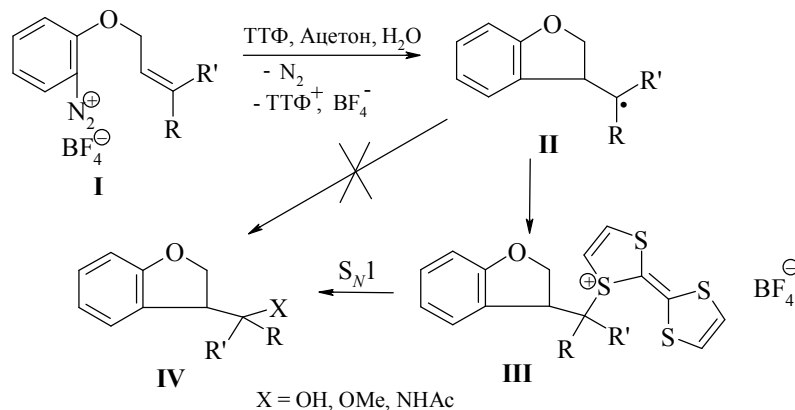


Автори [63] вважають, що арильні радикали генеруються відновленням діазоній-катиона йодид-аніоном. Цікавим виявився той факт, що в цій реакції оптимальні виходи продуктів йодарилування одержують при використанні надлишку солі арендіазонію щодо олефіну. Оскільки в реакції Меєрвейна відбувається паралельне утворення продуктів Зандмейера для підвищення виходу продукту аніонарилування використовують надлишок алкену! В реакції йодарилування, навпаки, надлишок йодид-іонів запобігає проходженню реакції теломеризації, яка характерна для радикальних процесів [63–66]. Самі йодид-іони з арендіазонієвими радикалами не реагують [42], але сприяють розкладу діазонієвих катіонів у реакційному середовищі і запобігають утворенню біарилів у реакції [65]. Зазначимо, що реакція йодарилування характерна лише для активованих алкенів [63, 66].

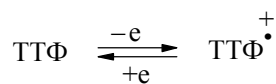
Без каталізатора відбувається і реакція солей арендіазонію з алкенами та ксантат-аніонами [64]. Реакція відбувається через проміжне утворення радикалів, про що свідчить виділення, крім продуктів приєднання арильних радикалів до алкенів, ще й біциклічних ксантатів.

Цікавий випадок некаталізованої реакції солей діазонію з алкенами описали автори [80] – це препаративний метод одержання  $\alpha$ -арилметилкетонів реакцією арилювання за Меєрвейном у відсутності йонів перехідних металів. Ініціаторами реакції є нуклеофільні промотори – солі оцтової та трифлуороцтової кислот в ацетоні або ацетонітрилі. Зазначають [80], що додаткове введення води в реакційне середовище суттєво підвищує вихід продуктів реакції.

Хочемо виділити роботу Мерфі [62], який досліджував внутрішньомолекулярну реакцію Меєрвейна з використанням тетрафтороборатів арендіазонію. Цікаво, що в цій реакції роль каталізатора, яку зазвичай виконують йони  $Cu(I)$  або  $Cu(II)$ , виконує тетраіофільвален (ТТФ):

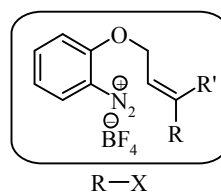
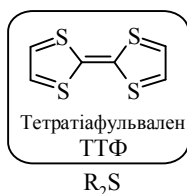
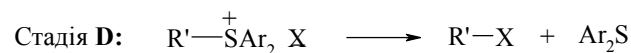
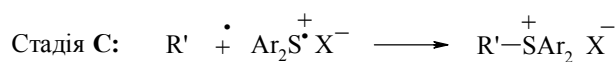
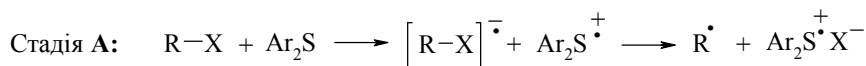


Безпосереднє перетворення **I**  $\longrightarrow$  **IV** неможливе, бо вода є найбільш інертним до радикальних реакцій розчинником. Автори виділили проміжні продукти **II**. Цікаво, що сильні нуклеофіли (X) руйнують комплекс **III**. Автор [62], як і автори [34, 67, 68], постулює проміжне утворення катіон-радикалів під дією тетрагіофульвалену:



який є донором електрона, і пропонує радикал-полярний механізм реакцій нуклеофільного заміщення (radical – polar crossover reaction) для багатостадійного каталітичного перетворення, яке за своєю суттю є йон-радикальним процесом, а формально за кінцевим результатом – реакцією нуклеофільного заміщення.

Схема радикал-полярного нуклеофільного заміщення [62]

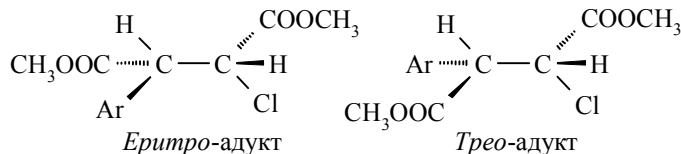


### 5. Стереохімічні аспекти реакції хлорарилування

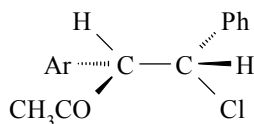
Важливим аспектом при розгляді механізму реакції є стереохімія процесу. Дослідженню стереохімії приєднання арильного радикала та атома хлору до кратного зв'язку при купрокаталітичній взаємодії солей арендіазонію з ненасиченими сполуками присвячені роботи [36, 69, 70]. Висновки, зроблені різними авторами, дещо суперечливі, що утруднює використання одержаних результатів для інтерпретації механізму реакції.

Автори [69] дійшли висновку, що реакція хлорарилування ненасичених сполук не є стереоспецифічною, оскільки одержаний цільовий продукт при взаємодії хлоридів арендіазонію з метиловими (або бутиловими) естерами фумарової та малеїнової кислот у всіх випадках був сумішшю діастереомерних естерів. Однак подальші дослідження засвідчили, що основне припущення, яке використовували автори для визначення співвідношення одержаних діастереомерів у реакції, було хибним, бо дегідрохлорування за допомогою колідину (як було виявили подальші дослідження) не є стереоселективним процесом [36].

В [36] суміші діастереомерних естерів, що утворюються у купрокаталітичній реакції хлориду *para*-хлоробензендіазонію з метиловими естерами фумарової та малеїнової кислот, хроматографічно розділені на складові – *еритро*- та *трео*-ізмери:



З'ясовано, що співвідношення *еритро*- : *трео*-ізомер у реакційній суміші залишається практично незмінним при переході від диметилфумарату (72:28) до диметилмалеїнату (71:29). У цій же праці з'ясовано поведінку у реакції хлорарилування геометричних ізомерів бензиліденацетону. Знайдено, що в результаті реакції з *цис*- та з *транс*-ізомерів бензиліденацетону також утворюється переважно *еритро*-аддукт

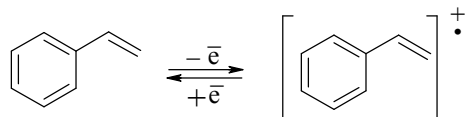


Тобто, реакція є стереоселективною (але не стереоспецифічною).

Зазначено також, що *цис*-бензиліденацетон значно пасивніший у реакції порівняно з *транс*-ізомером. Вихід продукту хлорарилування для *транс*-ізомеру складає 45%, тоді як для *цис*-бензиліденацетону – 12%. Зазначено, що в умовах реакції спостерігається значна ( $\approx 60\%$ ) *цис/транс*-ізомеризація вихідного *цис*-бензиліденацетону, що не вступив у реакцію. У [70] одержано аналогічний результат: метилові та бутилові естери фумарової кислоти значно активніші, ніж естери малеїнової кислоти, а та частина діалкілмалеїнату, що не вступає у взаємодію з сіллю діазонію, більше ніж наполовину ізомеризується у діалкілфумарат. Зауважимо, що саме *цис-транс*-ізомеризація алкенів в процесі реакції є тестом на йон-радикальний процес [71]!



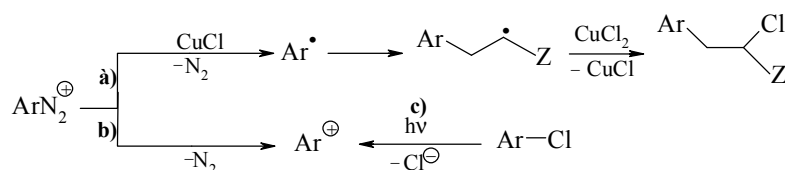
Енергія утворення катіон-радикалів етенів досить висока, їхнє утворення часто є зворотнім процесом [72]:



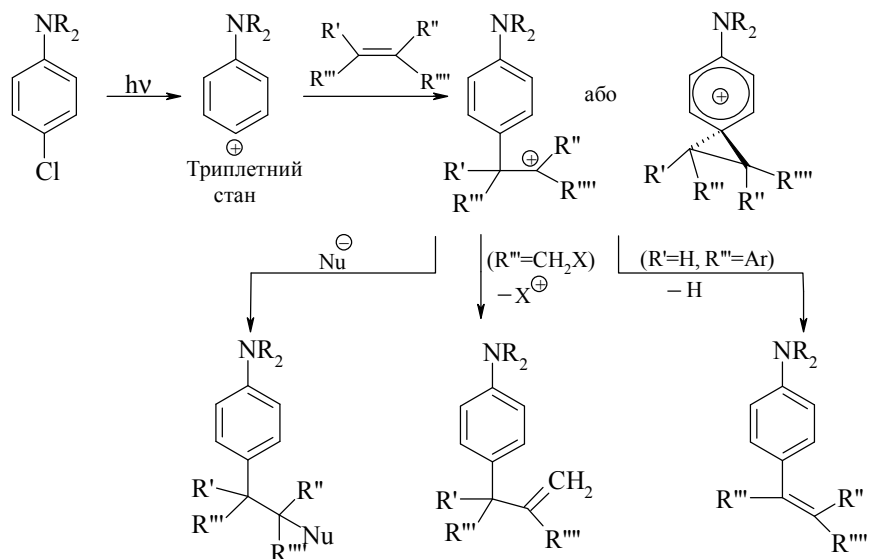
У йон-радикалах *p*-зв'язок етиленового фрагмента досить ослаблений порівняно з нейтральним алкеном. Це означає зниження бар'єра обертання навколо подвійного зв'язку і робить можливим ізомеризацію етиленів [73]. Здатність алкенів до утворення йон-радикальних форм залежить від природи замісників біля подвійного зв'язку. Ротаційний бар'єр для *цис-транс*-ізомеризації особливо низький в арилетенах, помітно нижчий, ніж для відповідної *транс-цис*-ізомеризації. Різниця ця існує і для нейтральних молекул, і для йон-радикалів. Автор [73] виявив, що наявність ароматичного та акцепторного замісника полегшує процеси одноелектронного перенесення порівняно з аліфатичними аналогами і сприяє стабільності відповідних йон-радикалів [74]. Це добре узгоджується з результатами досліджень реакції Меєрвейна: найактивнішими субстратами є алкени з акцепторними замісниками [1–6, 8].

Як видно з наведених літературних даних, особливо характерним є утворення йон-радикалів для алкенів, що містять електроноакцепторні замісники, здатні до стабілізації йон-радикального стану, які володіють низькою енергією НВМО (при одноелектронному відновленні утворюються аніон-радикали алкенів) [75], алкени з донорними замісниками, в яких неспарений електрон є на ВЗМО, утворюють катіон-радикали тоді, коли утворений катіон-радикал може стабілізуватися подальшим викидом радикальної часточки з утворенням стабільного карбокатиона, оскільки енергія ВЗМО, на якій є неспарений електрон, є досить високою. Цей випадок спостерігають для реакцій Меєрвейна з заміщеними стиренами –  $\alpha$ - і  $\beta$ -хлоро(бромо-)стирени, коричні кислоти, гетарилкарбонові кислоти [67, 68, 78, 79].

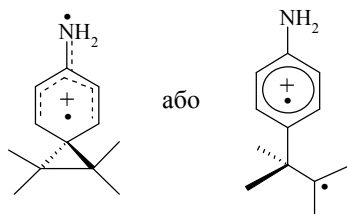
У [76] наведено цікаву реакцію арилювання олефінів за Меєрвейном методом фотоініціювання:



Якщо стадію *c*) проводити в присутності алкenu, то залежно від природи замісника біля подвійного зв'язку отримують різні продукти:



Автори провели розрахунки поверхневої потенціальної енергії для синглетного і триплетного станів арильного катіона і виявили, що для триплетного стану поверхнева енергія взаємодії з водою, і з етиленом менша, ніж для синглетного стану, а сам арильний катіон стабілізується аміногрупою і перебуває переважно у вигляді катіон-радикальної форми:

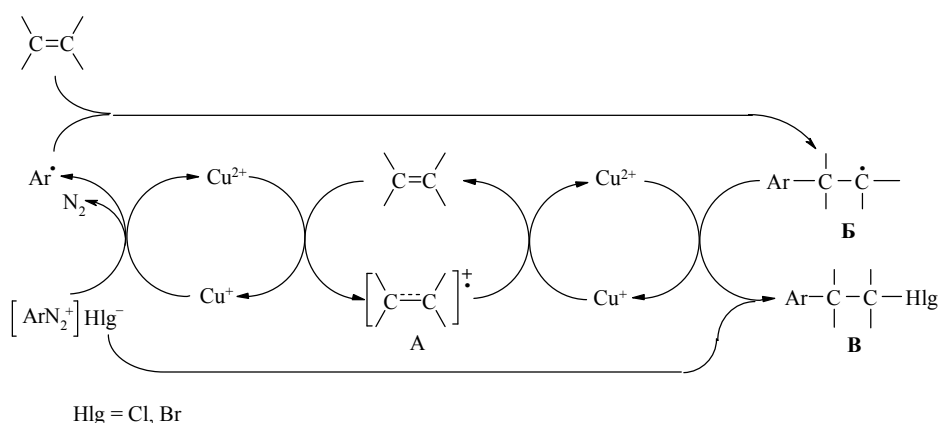


Перегрупування охоплює передачу електрона на лінійний або ексиплексний інтермедіат. Зазначено, що донорні групи алкенів не сприяють реакції.

### 6. Механізм реакції Меєрвейна як приклад йон-радикального приєднання до кратного зв'язку

Аналіз літературних даних засвідчує, що головною моделлю для перебігу реакцій арендіазонієвих солей з олефінами є йон-радикальна взаємодія. Про це свідчать і основні сучасні дослідження, і перші піонерські роботи з вивчення механізму реакції Меєрвейна. Однак значний експериментальний матеріал, що стосується цієї реакції, незаперечно вказує на те, що природа алкену є важливим чинником, яким не можна нехтувати при спробі пояснення механізму. *цис-транс*-Ізомеризація алкенів у цій реакції, численні перегрупування, вплив замісників біля подвійного зв'язку олефінів може знайти пояснення лише в рамках йон-радикального механізму.

Саме в рамках йон-радикального механізму пояснюють каталітичну активність йонів купруму(II) автори [33, 34, 67, 68, 77]. Це підтверджується незвичним перебігом реакції Мерсвейна в низці випадків, зокрема, заміною галогену арильної групою в галогеностиренах [67, 68, 77–79]. Катіон-радикали в системі ( $>C=C< + Cu^{2+}$ ) зафіксували автори [67,68] методом УФ спектроскопії. Описані раніше випадки часткової *цис-транс*-ізомеризації непрореагованих субстратів – бензиліденацетону [36] і ефірів малеїнової кислоти [36, 69, 70] – можна пояснити обертанням замісників навколо подвійного зв'язку в катіон-радикальному стані. *Цис-транс*-ізомеризація внаслідок розпушення подвійного зв'язку в катіон-радикальному стані описана [81]. Враховуючи ці дані, автори [34] запропонували таку загальну схему механізму каталізованої галогенідами купруму(II) взаємодії арендіазонієвих солей з ненасиченими сполуками:



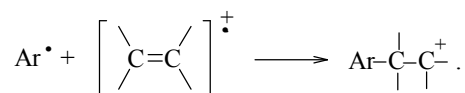
Перенесення електрона від олефіну до діазокатіона відбувається через утворення каталітичної системи  $Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+}$ . Одержаний арильний радикал без виходу за межі активованого комплексу [тетрахлорокупрат(II) арендіазонію – олефін або сіль арендіазонію – каталізатор – олефін] реагує з подвійним зв'язком, утворюючи арилзаміщений алкільний радикал (**Б**), який і був зафіксований методом ЕПР [49]. Цей радикал передає електрон через йон купруму(II) катіон-радикала (**А**), одержаного в першому циклі, з утворенням продукту реакції (**В**). Зі схеми видно, що частина мономера перебуває в катіон-радикальному стані (**А**) і саме на цій стадії можлива зміна конфігурації субстрату.

Ефективність тетрахлококупратів арендіазонію опосередковано підтвержує активну роль тетрахлококупрат-іонів при хлорарилуванні. Це відповідає і літературним даним: у [82–84] доведено вищу активність аніона  $CuCl_4^{2-}$  в реакціях з перенесенням електрона порівняно з іншими формами купруму(II) в розчині. Зокрема, реакції алкільних радикалів з перенесенням ліганду (внутрішньоферне окиснення) за участю тетрахлококупрат-іонів відбуваються на порядок швидше, ніж для йонів  $Cu^{2+}$  [82, 83]. Арилзаміщені алкільні радикали (**Б**) також ефективніше реагують з  $CuCl_4^{2-}$  на останній стадії.

Солі купруму(II) в розчині утворюють гексааква-іони  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ , в яких молекули води легко заміщаються іншими лігандами [20]. Заміщаються здебільшого

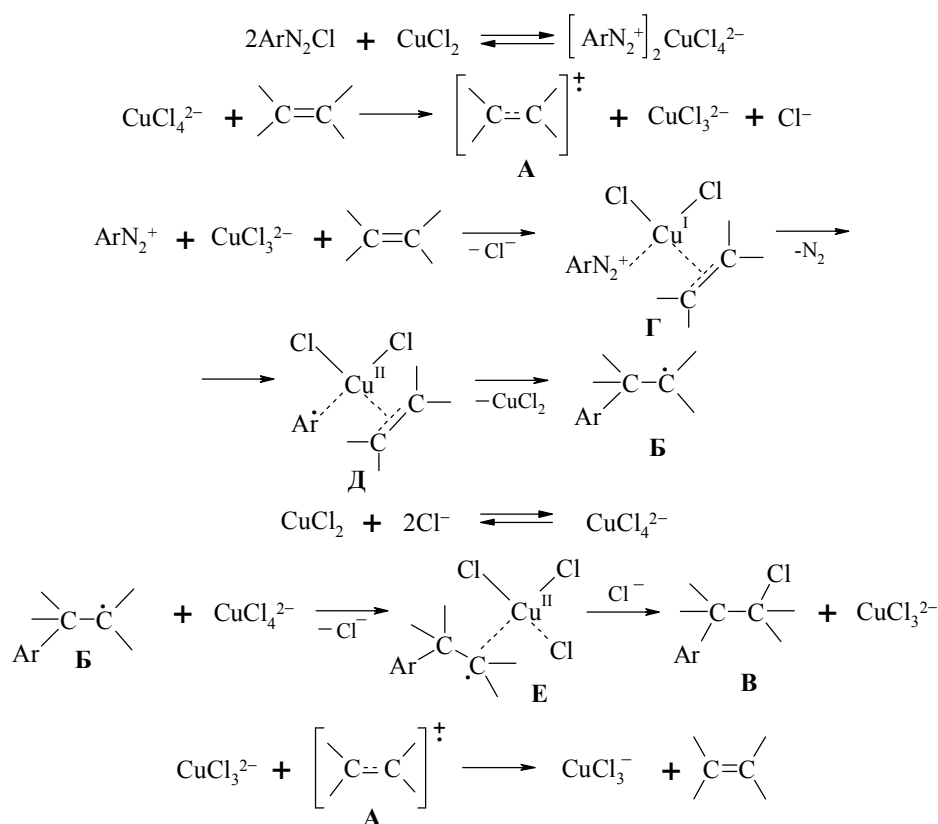
не більше чотирьох молекул води (внутрішня координаційна сфера). Зокрема, при додаванні HCl, HBr, LiCl, LiBr до водних розчинів солей купруму(II) утворюються галогенідні комплекси, в яких можлива окисно-відновна взаємодія купруму(II) з галогенід-іонами. За наявності інших лігандів (ацетон, олефін) відбувається їхнє галогенування [85]. Очевидно, обмін лігандами і взаємодія між ними відіграє важливу роль у реакції хлорарилування [14].

Каталіз солями купруму(I) і купруму(II) в реакції Меєрвейна автори [33, 34] пояснюють двома каталітичними циклами  $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$  і утворенням різнолігандного комплексного йона. В процесах одноелектронного перенесення беруть участь обидві форми каталізатора: Cu(II) окиснює молекулу субстрату, а Cu(I) відновлює діазокатіон. Про наявність двох каталітичних циклів свідчить утворення катіон-радикалів (**A**) і радикалів (**B**), оскільки один каталітичний цикл не може пояснити утворення радикала (**B**). Бо в цьому випадку відбувався би процес:



Відомо, що активнішими в реакції Меєрвейна є олефіни, які містять електроноакцепторні групи біля подвійного зв'язку. Радикали, які утворюються з таких олефінів, окиснюються з перенесенням ліганду за внутрішньосферним механізмом [55, 57]. Автори [30] вважають, що аддукт (**B**) утворюється внаслідок окиснення радикала (**B**) з перенесенням ліганду. Альтернативний шлях – зовнішньосферне окиснення з перенесенням електрона й утворенням карбокатиона менш імовірний для досліджуваної реакції. Це характерно і для інших каталітичних реакцій приєднання [86], зокрема таких, які відбуваються в умовах металокомплексного каталізу і охоплюють обмін лігандів [87, 88]. При використанні в реакціях з солями арендіазонію похідних стирену радикали (**B**) можуть окиснюватися, що узгоджується з даними [89]. У цьому випадку утворюється карбокатион, який реагує з зовнішнім нуклеофілом або елімінує протон [34].

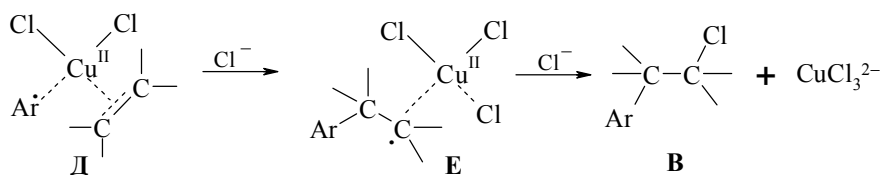
Автори [34] запропонували такий механізм хлорарилування:



Тетрахлорокупрат(II)-іон в результаті першого каталітичного циклу переносить електрон від молекули олефіну до діазокатіона з утворенням інтермедіату (Д). Утворення такого “радикального комплексу” ( $\text{ArSO}_2^{\cdot}$  і  $\text{CuX}^{n+}$ ;  $n = 0, 1$ ) обговорено в [62]. Вагомим доказом його утворення є відсутність арильних радикалів в умовах реакції (визначено методом ЕПР [49]) і продуктів їхньої димеризації – біарилів, які все ж утворюються з невисокими виходами в окремих випадках [2]. Однак варто врахувати, що в близьких експериментальних умовах, в яких не можуть утворюватися інтермедіати типу (Д), біарили є основними продуктами реакції (інтермедіатом в цьому випадку є арилкупрум(I) і діарилкупрум(II) [90]). Крім того, використання деяких реагентів, які генерують арильні радикали, але не здатні до комплексоутворення, виявилось неефективним у цій реакції [90, 91].

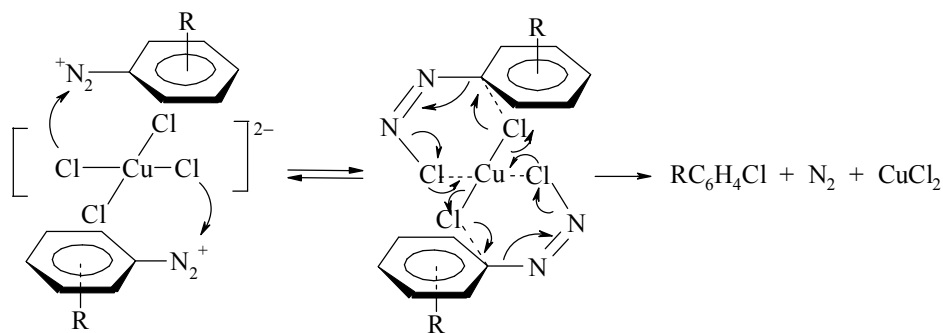
В інтермедіатах (Г, Д) олефін утворює  $\pi$ -комплекси з центральним йоном купруму [9, 27, 92]. Цікаво, що в реакцію ціаноарилування вдалося ввести лише 1,3-дієни [94]. Відомо, що  $\text{CuCN}$  не утворює  $\pi$ -комплексів [35, 93], проте у випадку дієнів окиснення арилзаміщеного алкільного радикала (Б) можливе і внаслідок перенесення електрона, а не лише ліганду (Е  $\rightarrow$  В), що може сприяти ціаноарилуванню дієнів.

Перетворення інтермедіатів (Д → Е) можливе з утворенням радикала (Б) і в межах комплексу. Враховуючи те, що радикал (Б) зафіксований методом ЕПР, на схемі подано перший варіант. Якщо вихід радикалів (Б) за межі реакційного комплексу не є основним напрямом реакції, то для другого каталітичного циклу буде переважати крипторадикальний механізм:



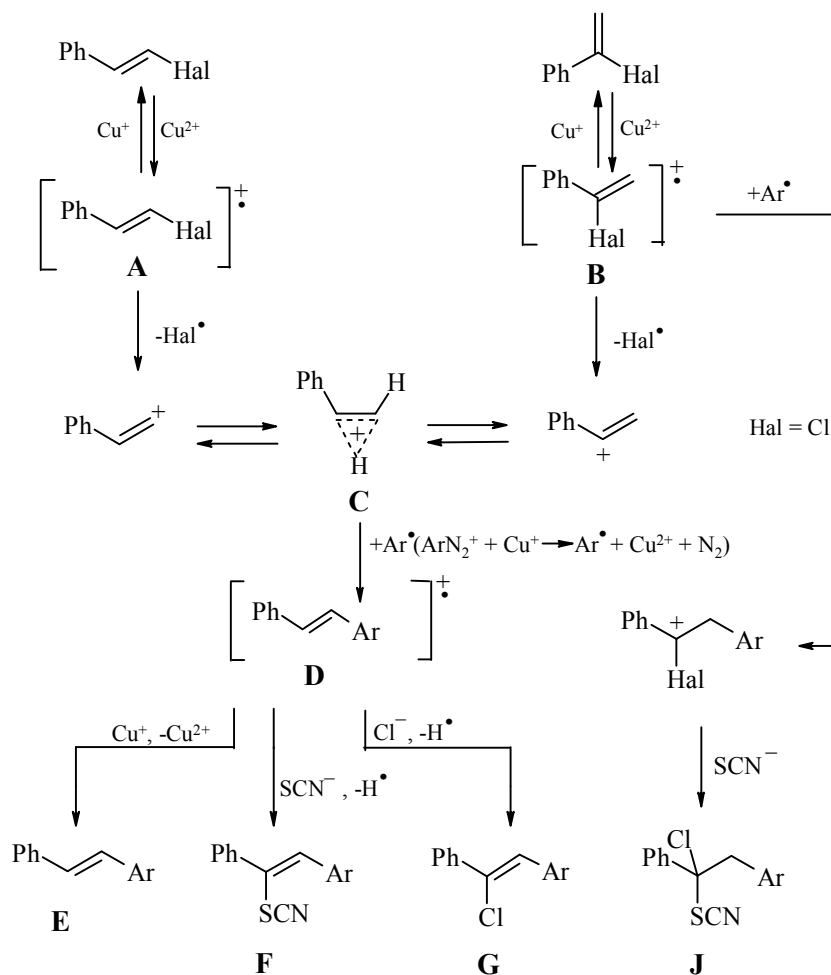
При утворенні активних проміжних комплексів, що містять різні за природою ліганди, можлива взаємодія між ними [69], особливо у випадку лабільних комплексів. Крім викладених фактів, успішному перебігу реакції Меєрвейна в умовах, в яких можливе утворення й інших продуктів, сприяє унікальна роль галогенідів купруму(I) і (II), які легко окиснюються і відновлюються, і є каталізаторами не лише в реакціях приєднання, а й розкладу діазонієвих солей.

У випадку тетрахлорокупратів не виключене й утворення комплексів з участю двох діазонієвих фрагментів:



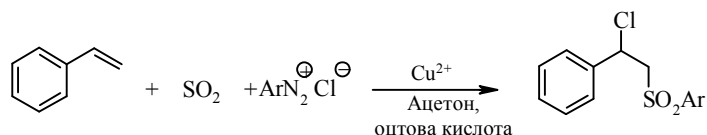
Про стабілізацію лабільних *син*-діазосполук через утворення циклічних комплексів повідомляли раніше [94]. Реалізації цього механізму повинні сприяти полярні розчинники, що і спостерігали в експерименті.

Зазначимо, що майже аналогічна схема реакції Меєрвейна у варіанті тіоціанатоарилювання ще раніше запропонували автори [67]:

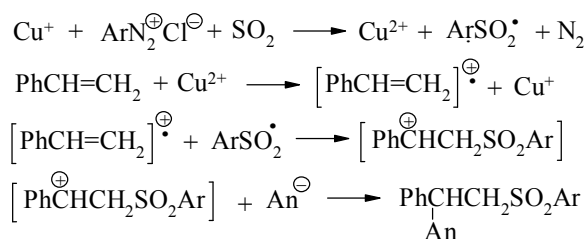


Для цієї реакції автори на прикладі  $\alpha$ - і  $\beta$ -галогенстиренів в умовах купрокаталізу отримали і продукти аніонарилювання **J**, і арилювання **E** і **G**, і продукти ізомеризації за участі проміжного циклічного фенілетенільного карбокатиона **F**. У праці [67] досліджено стереоефективність реакції та вплив розчинника. Всі ці чинники свідчать на користь йон-радикального механізму реакції. Запропонований йон-радикальний механізм реакції автори підтвердили не лише аналізом продуктів, одержаних в процесі, а й фіксацією катіон-радикалів для системи  $\alpha$ -хлоростирен– $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ – $\text{KSCN}$  методом УФ спектроскопії [67].

Детальне дослідження ймовірності йон-радикального механізму провели ці автори і для складнішої мультикомпонентної реакції – купрокаталітичної взаємодії солей арендіазонію, стирену та оксиду сульфуру(IV) [95]:



Уважають [95], що реакція відбувається як одноелектронне перенесення за безпосередньої участі каталітичної системи  $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$ .



З'ясовано, що проведення реакції в присутності кисню веде до значного (майже удвічі) зниження виходу продуктів хлорарилсульфонілювання. Це однозначно свідчить про те, що утворення радикалів є однією з необхідних елементарних стадій реакції. УФ-опромінення реакційної суміші веде до зростання виходів продуктів на 5–10%, а фотохімічне ініціювання процесу є, як відомо, тестом на перебіг реакції за схемою одноелектронного перенесення. Дослідження впливу природи каталізатора на перебіг реакції засвідчило, що тоді як хлорид купруму(II) каталізує утворення продуктів хлораренсульфонілювання, використання хлориду кобальту(II) веде лише до значної полімеризації вихідного стирену, що свідчить про явно радикальний механізм процесу в цьому випадку. Якщо реакцію проводили з хлоридом кобальту(II) при УФ-опроміненні, то, крім полімеру стирену, виділено незначну кількість продукту хлораренсульфонілювання. Цей факт також підтверджує йон-радикальний механізм реакції, оскільки опромінення сприяє одноелектронному перенесенню з утворенням проміжних йон-радикалів. Автори [95] вважають, що комплексоутворення з каталізатором (утворення комплексу з перенесенням заряду) є також важливою стадією реакції, оскільки додаткове введення у реакційне середовище каталізатора хлориду купруму(I) веде до зростання виходу цільового продукту майже на 50%.

**Висновки.** Аналіз літературних даних та отримані результати засвідчують, що взаємодія ненасичених сполук з солями арендіазонію, яка може відбуватися і як аніонарилювання, і як арилювання, є йон-радикальним процесом. Механізм реакції можна трактувати як йон-радикальне приєднання до подвійного зв'язку  $A_{RN}$ .

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Домбровский А.В. Галоидарилрование и арирование непредельных соединений // Реакции и методы исследования органических соединений. – М.: Химия. – 1962. – Т. 11. – С. 285-373.



2. *Rondestedt X.C.* Арилирование непредельных соединений солями диазония (реакция арилирования Меервейна) // Органические реакции. – М.: Мир. – 1965. – Т. 11. – С. 199-266.
3. *Rondestedt C.S.* Arylation of unsaturated compounds by diazonium salts (the Meerwein arylation reaction) // Organic Reactions. – N.Y. – L.: John Wiley and Sons. – 1976. – Vol. 24. – P. 225-259.
4. *Домбровский А.В.* Реакции ароматических диазосоединений с непредельными соединениями // Успехи химии. – 1957. – Т. 26, № 6. – С. 689-716.
5. *Домбровский А.В.* Развитие и синтетическое использование реакции Меервейна // Успехи химии. – 1984. – Т. 53, № 10. – С. 1625-1647.
6. *Saunders K.H., Allen R.L.M.* Aromatic diazo compounds. 3-d Ed. – London : Edward Arnold, 1985. – P. 594-612.
7. *Meerwein H., Büchner E., van Emster K.* Über die Einwirkung aromatischer Diazoverbindungen auf  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen // J. prakt. Chem. – 1939. – B. 152, № 2. – S. 237-266.
8. *Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Домбровский А.В.* Реакции ароматических солей диазония с непредельными соединениями в присутствии нуклеофилов // Успехи химии. – 1994. – Т. 63, № 3. – С. 269-279.
9. *Ганущак Н.И., Голик В.Д., Мигайчук И.В.* Галогенарилрование непредельных соединений ароматическими диазосоединениями. XL. О роли солей меди в реакции хлорарилрования сопряженных диенов // Журн. орган. химии. – 1972. – Т. 8. Вып. 11. – С. 2356-2361.
10. *Koelsch C.F., Boekelheide V.* The Coupling of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Compounds with Diazonium Salts // J. Am. Chem. Soc. – 1944. – Vol. 66, № 1. – P. 412-415.
11. *Müller E.* Über die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf ungesättigte aliphatische Verbindungen. Ausweitung der «Meerwein-Reaction» // Angew. Chem. – 1949. – B. 61, № 5. – S. 179-183.
12. *Kochi J.K.* The Meerwein Reaction. Catalysis by Cuprous Chloride // J. Am. Chem. Soc. – 1955 – Vol. 77, № 19. – P. 5090-5092.
13. *Kochi J.K.* The Reduction of Cupric Chloride by Carbonyl Compounds // J. Am. Chem. Soc. – 1955. – Vol. 77, № 20. – P. 5272-5278.
14. *Kochi J.K.* The Mechanism of the Sandmeyer and Meerwein Reactions // J. Am. Chem. Soc. – 1957. – Vol. 79, № 11. – P. 2942-2948.
15. *Kochi J.K.* Homolytic Addition to Olefins: Chain Termination by Metal Halides // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – Vol. 78, № 20. – P. 4815.
16. *Dickerman S.C., Weiss K., Ingberman A.K.* The Kinetics of the Sandmeyer and Meerwein reactions // J. Am. Chem. Soc. – 1958. – Vol. 80, № 8. – P. 1904-1911.]
17. *Домбровский А.В.* Реакции галоидарилрования и арилирования непредельных соединений ароматическими диазосоединениями и ее использование в синтезе: Автореф. ... дис. докт. хим. наук. Москва, 1958.
18. *Rondestedt C.S., Vogl O.* Arylation of unsaturated systems by free radicals. II. Arylation of maleimide by diazonium salts // J. Am. Chem. Soc. – 1955. – Vol. 77, № 4. – P. 2313-2315.
19. *Kochi J.K.* The Kinetics of the Meerwein Reaction // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – Vol. 78, № 3. – P. 1228-1233.
20. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия. М. : Мир, 1969.
21. *Kruh R.A.* Spectrophotometric Study of Copper Halide Complexes // J. Am. Chem. Soc. – 1954. – Vol. 76, № 16. – P. 4865-4871.
22. *Dickerman S.C., DeSouza D.J., Jakobson N.* The Role of Copper Chlorides in the Sandmeyer and Meerwein Reactions // J. Org. Chem. – 1969. – Vol. 34, № 3. – P. 710-713

23. *Dickerman S.C., DeSouza D.J., Fryd M., Megna I.S., Skoultchi M.M.* Relative Reactivities and Linear Free-Energy Relationships in Competitive Addition of Substituted Phenyl Radicals to Vinyl Monomers // *J. Org. Chem.* – 1969. – Vol. 34, № 3. – P. 714-719.
24. *Mastrolilli P., Nobile C.F., Taccardi N.* Chloride based ionic liquids as promoting agents for Meerwein reaction in solventless conditions // *Tetrahedron Lett.* – 2006. – Vol. 47. – P. 4759-4762.
25. *Heinrich M.R.* Intermolecular Olefin functionalisation Involving Aryl Radicals Generated from Arenediazonium Salts // *Chem. Eur. J.* – 2009. – Vol. 15. – P. 820-833.
26. *Ek F., Axelsson O., Wistrand L-J, Frejd T.* Aromatic allylation via Diazotization: Metal-Free C-C Bond Formation // *J. Org. Chem.* – 2002. – Vol. 67. – P. 6376-6381.
27. *Ганущак Н.И., Обушак Н.Д., Ковальчук Е.П., Трифонова Г.В.* Электрохимическое восстановление хлоридов арилдиазония в присутствии непредельных соединений // *Журн. общ. химии.* – 1984. – Т. 54, Вып. 10. – С. 2334-2337.
28. *Galli K.* Radical reactions of arenediazonium ions: an easy entry into the chemistry of the aryl radical // *Chem. Rev.* – 1988. – Vol. 88, № 5. – P. 765-792.
29. *Обушак Н.Д.* Закономірності редокс-каталітичних реакцій ненасичених сполук з солями арендіазонію: Автореф. ... дис. докт. хім. наук. Львів, 1999.
30. *Обушак Н.Д., Ганущак Н.И., Ляхович М.Б.* Тетрахлоркупрат 1-нафтил-диазония – новый арилирующий реагент // *Журн. орган. химии.* – 1991. – Т. 27. Вып. 8. – С. 1757-1762.
31. *Обушак Н.Д., Ляхович М.Б., Федорович И.С., Ганущак Н.И.* Комплексы хлорида меди (II) с 4,4'-бисдиазонийдиарил дихлоридами. Их превращение в 4,4'-хлордиарилы и взаимодействие с непредельными соединениями // *Журн. орган. химии.* – 1996. – Т. 32, Вып. 10. – С. 1522-1527.
32. *Обушак Н.Д., Ляхович М.Б., Федорович И.С., Ганущак Н.И.* 1-Антрахинондиазоний тетрахлоркупрат(II) и его дедиазонирование // *Журн. орган. химии.* – 1997. – Т. 33, Вып. 3. – С. 392-394.
33. *Obushak M.D., Lyakhovych M.B., Ganushchak M.I.* Arenediazonium tetrachlorocuprates (II). Modification of the Meerwein and Sandmeyer reactions // *Tetrahedron Lett.* – 1998. – № 39. – P. 9567-9570.
34. *Обушак Н.Д., Ляхович М.Б., Билая Е.Е.* Тетрахлоркупраты арендиазониев. Модифицированные варианты реакций Meerвейна и Зандмейера // *Журн. орган. химии.* – 2002. – Т. 38. Вып. 1. – С. 47-55.
35. *Schrauzer G.N.* Ein Beitrag zum Mechanismus der Meerwein-Reaktion // *Chem. Ber.* – 1961. – Vol. 94. – P. 1891-1898.
36. *Allard M., Levisalles J.* Chimie organometallique. I. Reaction de Meerwein. I. Etude stereochemique // *Bull. Soc. Chim. France.* – 1972. – № 5. – P. 1921-1925.
37. *Allard M., Levisalles J.* Chimie organometallique. II. Reaction de Meerwein. II. Arylation des ketones // *Bull. Soc. Chim. France.* – 1972. – № 5. – P. 1926-1931.
38. *Al Adel I., Salami B.A., Levisalles J., Rudler H.* Chimie organometallique. V. Reaction de Meerwein. III. Arylation de cetonnes et de leurs derives // *Bull. Soc. Chim. France.* – 1976. – № 5-6. – P. 930-933.
39. *Al Adel I., Salami B.A., Levisalles J., Rudler H.* Chimie organometallique. VI. Reaction de Meerwein. IV. Aspects mecanistiques // *Bull. Soc. Chim. France.* – 1976. – № 5-6. – P. 934-938.
40. *Minisci F.* Free-radical additions to olefins in the presence of redox systems // *Accounts Chem. Res.* – 1975. – Vol. 8. – P. 165-171.

41. *Jenkins C.L., Kochi J.K.* Homolytic and ionic mechanisms in the ligand-transfer oxidation of alkyl radicals by copper (II) halides and pseudohalides // *J. Am. Chem. Soc.* – 1972. – Vol. 94, № 3. – P. 856-865.
42. *Galli K.* Radical reactions of arenediazonium ions : an easy entry into the chemistry of the aryl radical // *Chem. Rev.* – 1988. – Vol. 88, № 5. – P. 765-792.
43. *Becker H.G.O., Israel G.* Photo-Meerwein Addition von Aryldiazoniumsalzen an Olefine // *Z. phys. Chem.* – 1975. – В. 256, № 3. – S. 436-452.
44. *Гануцак Н.И.* Исследование каталитического взаимодействия 1,3-диенов с ароматическими солями диазония и превращения продуктов реакции // Дис. ... докт. хим. наук. – Ленинград, 1973.
45. *Nesmeyanov A.N.* Aus dem Gebiet der quecksilberorganischen Verbindungen. I. Mitteilung: Eine neue Methode zur Synthese von aromatischen quecksilber-organischen Verbindungen // *Ber.* – 1929. – В. 62. – S. 1010-1018.
46. *Казицына Л.А., Реутов О.А., Бучковский З.Ф.* Двойные диазониевые соли хлоридов двухвалентных кобальта и меди // *Журн. общ. химии.* – 1961. – Т. 31, № 9. – С. 2943-2950.
47. *Казицына Л.А., Куплетская Н.Б., Птицына В.А. Реутов О.А.* Электронные спектры двойных диазониевых солей двухвалентных меди и кобальта // *Журн. общ. химии.* – 1963. – Т. 33, Вып. 10. – С. 3243-3248.
48. *Казицына Л.А., Реутов О.А., Кикоть Б.С.* Инфракрасные спектры поглощения двойных солей орто- и мета-замещенных арендидазоний-хлоридов с хлоридами металлов // *Ж. общ. химии.* – 1961. – Т. 31, № 9. – С. 2950-2957.
49. *Ляхович М.Б., Гасанов Р.Г., Обушак Н.Д., Гануцак Н.И., Тодрес З.В.* Фиксация методом ЭПР жирно-ароматических радикалов в реакции хлорарилрования // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1991. – № 5. – С. 1214-1216.
50. *Galli C.* An investigation of the two-step nature of the Sandmeyer reaction // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. Part 2.* – 1981. – № 11. – P. 1459-1461.
51. *Galli C.* Stimulation by Sn<sup>2+</sup> or ascorbic acid on diazonium salts reactions // *Tetrahedron Lett.* – 1980. – Vol. 21. – P. 4515-4516.
52. *Citterio A., Minisci F., Albinati A., Bruckner S.* Steric and polar effects in free-radical reactions. - An unusual type of azocoupling by free radical decomposition of diazonium salts // *Tetrahedron Lett.* – 1980. – Vol. 21. – P. 2909-2910.
53. *Citterio A., Cominelli A., Bonavoglia F.* Reductive arylation of maleic and fumaric acid derivatives by arenediazonium and titanium (III) salts // *Synthesis.* – 1986. – № 4. – P. 308-309.
54. *Citterio A., Minisci F., Vismara E.* Steric, polar and resonance effects in reactivity and regioselectivity of aryl radical addition to  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compounds // *J. Org. Chem.* – 1982. – Vol. 47, № 1. – P. 81-88.
55. *Nakatani Y.* Reaction de Sandmeyer par le chlorure ferreux // *Tetrahedron Lett.* – 1970. – № 51. – P. 4455-4458.
56. *Werner R., Ruchardt Ch.* Elektronenübertragung als Mechanismus der Meerwein-Reduktion aromatischer Diazoniumsalze // *Tetrahedron Lett.* – 1969. – № 28. – P. 2407-2412.
57. *Doyle M.P., Guy J.K., Brown K.C., Mahapatro S.N., Van Zyl C.M., Pladziewicz J.R.* Outer-sphere one-electron reductions of arenediazonium salts // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – Vol. 109, № 5. – P. 1536-1540.
58. *Багал И.Л., Степанов Н.Д., Белик Т.Д., Ельцов А.В.* Реакционная способность ароматических диазосоединений. IV. Окислительно-восстановительное титрование и природа взаимодействия с нуклеофильной частицей. // *Журн. орган. химии.* – 1974. – Т. 10, Вып. 8. – С. 1744-1753.

59. Фрейдлина Р.Х., Кандрор И.И., Копылова Б.В. Новые радикальные реакции в ряду органических соединений двухвалентной серы // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1983. – № 8. – С. 1799-1815.
60. Doyle M.P., Mahapatro S.N., Guy J.K., Hester M.R., Van Zyl C.M. Boudry K.L. Electron transfer between hemoglobin and arenediazonium salts. Mechanism of heme aryl-iron complex formation // Inorg. Chem. – 1987. – Vol. 26, № 20. – P. 3387-3392.
61. Citterio A., Ferrario F. Free-radical chain process in the reaction of arenediazonium salts with acetylacetone. A novel synthesis of 3-arylpentane-2,4-diones // J. Chem. Res. (S). – 1983. – P. 308-309; J. Chem. Res. (M). – 1983. – № 26-28. – P. 2656-2668.
62. Murphy J.A. Free radicals in synthesis. Clean reagents affording oxidative or reductive termination // Pure and Appl. Chem. – 2000. – V. 72, N 7. – P. 1327-1334.
63. Ганущак Н.И., Обушак Н.Д., Полищук О.П. Иодарилрование акрилонитрила и эфиров акриловых кислот солями арилдиазония // Журн. орган. химии. – 1986. – Т. 22, Вып. 12. – С. 2554-2558.
64. Heinrich M.R., Blank O., Wetzel A. Oxidative and Reductive Carbodiazonylation of Nonactivated Olefins // J. Org. Chem. – 2007. – Vol. 72, № 2. – P. 476-484.
65. Blank O., Wetzel A., Ulrich D., Heinrich M.R. Radical Carbodiazonylation – A Convenient and Effective Method to Achieve Carboamination of Non-Activated Olefins // Eur. J. Org. Chem. – 2008. – P. 3179-3189.
66. Обушак Н.Д., Матийчук В.С., Ганущак Н.И. Синтез гетероциклов на основе продуктов анионарилрования непредельных соединений. II. Способ получения 2,5-дизамещенных 4-тиазолидонов // Журн. орган. химии. – 1998. – Т. 34, Вып. 2. – С. 266-271.
67. Bila E.E., Obushak M.D., Ganushchak M.I. Reaction of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Halogenostyrenes with Arenediazonium Tetrafluoroborates and Potassium Thiocyanate // Polish J. Chem. – 2000. – Vol. 74, № 11. – P. 1567-1573.
68. Билая Е.Е., Обушак Н.Д., Ганущак Н.И. О взаимодействии  $\alpha$ -хлорстирола с тетрафторборатом 4-нитрофенилдиазония в присутствии тиоцианата калия // Вестн. Львов. ун-та. Сер. хим. – 1989. – Вып. 30. – С. 74-78.
69. Vogl O., Rondstedt C.S. Arylation of unsaturated systems by free radicals. VI. The Meerwein reaction. IV. The stereochemistry of the arylation of maleic and fumaric acid derivatives // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – Vol. 78. – P. 3799-3803.
70. Исаев С.Д., Юрченко А.Г., Чернова Ю.С., Мраморнова С.А. Изучение стереохимии хлорарилрования эфиров фумаровой и малеиновой кислот // Журн. орган. химии. – 1972. – Т. 8, Вып. 10. – С. 2054-2057.
71. Todres Z.V. Organic Ion Radicals. Chemistry and Applications. New York–Basel. Marcel Dekker, Inc.
72. Тодрес З.В., Ионина Е.А. Спектроскопическое исследование стерических и полярных факторов при присоединении радикалов к непредельным соединениям. // Изв. РАН. Сер. хим. – 1992. – С. 1271-1273.
73. Todres Z.V. Radical ion electron memory // Am. Chem. Soc. – 2001. – Vol. 31, № 7. – P. 26-31.
74. Todres Z.V. Activating Neutral Organic Dinitro Compounds // Chemtech. – 1998. – Vol. 28, № 3. – P. 22-27.
75. Todres Z.V., Safronov A.I., Ermekov D.S., Minaev R.M. Radical ions electron memory // J. Org. Chem. – 1999. – P. 444, 479-486.
76. Mella M., Coppo P., Guizzardi B., Fagnoni M., Freccero M., Albini A. Photoinduced, Ionic Meerwein Arylation of Olefins // J. Org. Chem. – 2001. – Vol. 66. – P. 6344-6352.
77. Обушак Н.Д., Билая Е.Е., Ганущак Н.И. Взаимодействие  $\alpha$ - и  $\beta$ -галогенстиролов с хлоридами арилдиазония и диоксидом серы. Синтез замещенных стирларилсульфонов // Журн. орган. химии. – 1991. – Т. 27, Вып. 11. – С. 2372-2376.

78. *Обушак Н.Д., Ляхович М.Б., Гануцак Н.И., Билая Е.Е.* О взаимодействии  $\beta$ -галогенстиролов с хлоридами арилдiazония // Журн. орган. химии. – 1983. – Т. 19, Вып. 7. – С. 1545.
79. *Обушак Н.Д., Гануцак Н.И., Билая Е.Е.* Взаимодействие  $\beta, \beta$ -дихлор- и  $\alpha, \beta, \beta$ -трихлорстиролов с хлоридами арилдiazония // Журн. орган. химии. – 1989. – Т. 25, Вып. 11. – С. 2459-2460.
80. *Molinaro C., Mowat J., Gosselin F., O'Shea P.D., Marcoux J-F., Angelaund R., Davies I.W.* A Practical Synthesis of  $\alpha$ -Aryl Methyl ketones via a transition-Metal-Free Meerwein Arylation // J. Org. Chem. – 2007. – Vol. 72, № 5. – P. 1856-1858.
81. *Тодрес З.В.* Ион-радикалы в органическом синтезе. М.: Химия, 1986.
82. *Jenkins C.L., Kochi J.K.* Homolytic and ionic mechanisms in the ligand-transfer oxidation of alkyl radicals by copper (II) halides and pseudohalides // J. Am. Chem. Soc. – 1972. – Vol. 94, № 3. – P. 856-865.
83. *Jenkins C.L., Kochi J.K.* Solvolytic routes via alkylcopper intermediates in the electron-transfer oxidation of alkyl radicals // J. Am. Chem. Soc. – 1972. – Vol. 94, № 3. – P. 843-855.
84. *Jenkins C.L., Kochi J.K.* Kinetics of ligand transfer oxidation of alkyl radicals. Evidence for carbonium ion intermediates // J. Org. Chem. – 1971. – Vol. 36, № 21. – P. 310-3111.
85. *Ondrejović G., Čislovová J., Gažo J.* Vplyv ziarenia na halogenacny ucinek halogenomednatych a halogenozelezitych komplexov // Chem. zvesti. – 1966. – Vol. 20, № 10. – P. 729-737.
86. *Звездин В.Л., Домрачев Г.А., Сангалов Ю.А., Семчиков Ю.Д.* К вопросу о роли комплексообразования в радикальной реакции теломеризации // Докл. АН СССР. – 1971. – Т. 198, № 1. – С. 102-105.
87. *Зубрицкий Л.М., Фомина Т.Н., Бальян Х.В.* Комплексы переходных металлов в химии сопряженных систем. II. Механизм каталитического присоединения арилмагний-галогенидов к ениновым углеводородам // Журн. орган. химии. – 1982. – Т. 18, Вып. 7. – С. 1391-1401.
88. *Kochi J.K., Bemis A.* Carbonium Ions from Alkyl Radicals by Electron Transfer // J. Am. Chem. Soc. – 1968. – Vol. 90, № 15. – P. 4038-4051.
89. *Cohen T., Lewarchik R.J., Tarino J.Z.* Role of radical and organocopper intermediates in aromatic diazonium decomposition induced by cuprous ion // J. Am. Chem. Soc. – 1974. – Vol. 96, № 25. – P. 7753-7760.
90. *Vogl O., Rondestvedt C.S.* Arylation of unsaturated systems by free radicals. III. The action of radical generators upon coumarin // J. Am. Chem. Soc. – 1955. – Vol. 77, № 11. – P. 3067-3069
91. *Гануцак Н.И., Обушак Н.Д., Ковальчук Е.П., Федоров Б.С.* Взаимодействие солей диарилдiazония с непредельными соединениями // Укр. хим. журн. – 1985. – Т. 51, Вып. 10. – С. 1081-1083.
92. *Херберхольд М.*  $\pi$ -Комплексы металлов. М.: Мир, 1975.
93. *Обушак Н.Д., Гануцак Н.И., Матийчук В.С.* Цианоариллирование 1,3-бутадиена // Ж. орг. химии. – 1996. – Т. 32, Вып. 5. – С. 797.
94. *Эфрос Л.С., Горелик М.В.* Химия и технология промежуточных продуктов. Л.: Химия, 1980.
95. *Біла Є., Цялковська Л., Обушак М., Гануцак М.* Деякі закономірності перебігу реакції стирену та арендiazонієвих солей в присутності  $\text{SO}_2$  // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2005. – Вып. 46. – С. 183-186.

## SUMMARY

Evgenia BILA, Mykola OBUSHAK

MECHANISM OF REACTION BETWEEN UNSATURATED COMPOUNDS WITH  
ARENEDIAZONIUM SALTS. ION-RADICAL ADDITION AT DOUBLE BOND

*Ivan Franko National University of Lviv  
Kyryla & Mefodia Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: ebila@txnet.com*

Results of Meerwein reaction study have been reviewed. Current article analyzes available data on catalyst role in the reaction process, as well as kinetic study of reaction, role of complex intermediates, noncatalytic methods of initiations and stereochemistry of reaction. Analysis of literature data suggests that the main model for the course of reaction of arenediazonium salts with olefins is ion-radical reaction.

The novel ion-radical mechanism for interaction of unsaturated compounds with arenediazonium salts is proposed. The reaction takes place at the catalyst surface. The catalyst is not the ion of Cu(I) or Cu(II), but a catalytic system  $\text{Cu}^+ \text{D}^- \text{Cu}^{2+}$ , enabling electron transfer from olefine to diazonium ion and cation-radical of alkene was formed. Huge experimental material related to this reaction undoubtedly indicates that the important factor needed for explanation of the mechanism is the nature of alkene. *Cis-trans*-isomerisation of alkenes in this reaction, numerous rearrangements, and influence of substituents could be explained only in frames of ion-radical mechanism. The criteria of reaction course through the formation of ion-radicals can serve *cis-trans*-isomerisation of unreacted substrates as a result of loosening of double bond in ion-radical state. By UV-spectroscopy the radical cations in the system ( $>\text{C}=\text{C}^{\cdot+} + \text{Cu}^{2+}$ ) were detected.

Catalysis by Cu(I) and Cu(II) salts in Meerwein reaction is explained by two catalytic cycles  $\text{Cu}^+ \text{D}^- \text{Cu}^{2+}$  and formation of heteroligandous complex ion. In the process of single electron transfer both forms of catalyst take place: Cu(II) is oxidizing substrate molecule, while Cu(I) is reducing diazonium ion. The presence of two catalytic cycles is suggested by formation of both ion-radicals and radicals. The formed aryl radical without exiting an activated complex of [arenediazonium tetrachlorocuprate(II) – olefin or arenediazonium salt–catalyst–olefin] reacts with double bond and forms aryl-substituted alkyl radical, the later was detected by ESR. This radical transfers electron through copper(II) to cation-radical of alkene with the formation of reaction product. The needed reaction component is water, whose role is, probably, in the formation of hexaqua ions  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , in which water molecules are easily replaced by other ligands. Substituted usually are not more than four water molecules (inner-sphere coordination). Ligand exchange and reaction between them play important role in anionarylation reaction. During the formation of active intermediate complexes, containing ligands of different nature, the reaction between them is possible, especially in the case of labile complexes. This can explain the formation of isomerization products during the use of arylalkenes, when formation of intermediate cyclic phenilenylic carbocation is possible.

The detailed study of possibility of ion-radical mechanism for more complex multicomponent reaction – cuprocatalytic reaction of arenediazonium salts, styrene and sulphur(IV) oxide – also confirms the occurrence of single-electron transfer by participation of  $\text{Cu}^+ \text{D}^- \text{Cu}^{2+}$  system.

Analysis of literature data and obtained results suggests that interaction of unsaturated compounds with arenediazonium salts, which can be realized as anionarylation or as arylation, is an ion-radical process. Reaction mechanism can be interpreted as ion-radical addition to double bond ARN.

Key words: Meerwein reaction, arenediazonium salts, cuprous catalysis, ion-radicals.

**АННОТАЦІЯ****Евгения БИЛА, Николай ОБУШАК****МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С СОЛЯМИ АРЕНДИАЗОНИЯ.  
ИОН-РАДИКАЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ К КРАТНОЙ СВЯЗИ**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,  
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина  
e-mail: [ebila@txnet.com](mailto:ebila@txnet.com)*

Обобщены результаты исследований реакции Меервейна. Проанализировано роль купрокатализа в процессе, кинетические данные, роль комплексных интермедиатов, некупрокаталитические методы иницирования и стереохимические аспекты реакции. Предложен новый ион-радикальный механизм для взаимодействия непредельных соединений с солями арендиазония.

Ключевые слова: реакция Меервейна, соли арендиазония, купрокатализ, ион-радикалы.

Стаття надійшла 09.11.2009.  
Після доопрацювання 06.12.2009.  
Прийнята до друку 12.02.2010.