

УДК 547.638 + 547.556.7

КАТАЛІТИЧНІ І НЕКАТАЛІТИЧНІ РЕАКЦІЇ АРОМАТИЧНИХ СОЛЕЙ ДІАЗОНІЇУ З АЛКЕНАМИ У ПРИСУТНОСТІ НУКЛЕОФІЛІВ

Б.Д.Грищук, П.М.Горбовий, В.С.Барановський, М.І.Ганущак*

Тернопільський національний педагогічний університет ім. Володимира Гнатюка
46027, м. Тернопіль, вул. М.Кривоноса, 2. E-mail: baranovsky@tnpu.edu.ua

* Львівський національний університет ім. Івана Франка

Ключові слова: ароматичні солі діазонію; ненасичені сполуки; нуклеофіли; аніонарилювання**В огляді узагальнено та систематизовано дані досліджень каталітичних і некаталітичних реакцій ароматичних солей діазонію з алкенами у присутності нуклеофілів і розглянуті їх імовірні механізми.****CATALYTIC AND NON-CATALYTIC REACTIONS OF DIAZONIUM AROMATIC SALTS WITH ALKENES IN THE PRESENCE OF NUCLEOPHILES****B.D.Grishchuk, P.M.Horbovy, V.S.Baranovsky, N.I.Ganushchak****The research data of catalytic and non-catalytic reactions of diazonium aromatic salts with alkenes in the presence of nucleophiles have been generalized and systematized in the review and their probable mechanisms have been considered.****КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И НЕКАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ С АЛКЕНАМИ В ПРИСУТСТВИИ НУКЛЕОФИЛОВ****Б.Д.Грищук, П.М.Горбовой, В.С.Барановский, Н.И.Ганущак****В обзоре обобщены и систематизированы данные исследований каталитических и некаталитических реакций ароматических солей диазония с алкенами в присутствии нуклеофилов и рассмотрены их вероятные механизмы.**

Минуло понад 70 років з часу відкриття Гансом Мейервейном реакції хлоридів арилдіазонію з ненасиченими сполуками [1] (схема 1).

Реакція знайшла широке застосування в синтетичній органічній хімії для одержання хлоро- і аренопохідних [2-6].

На початку 80-тих років минулого століття були знайдені умови, за яких сульфати, нітрати і тетрафтороборати арилдіазонію також реагують з ненасиченими сполуками у присутності нуклеофілів з утворенням продуктів приєднання ариль-

ної групи та аніону за місцем розриву кратного зв'язку. Таку взаємодію нами запропоновано називати реакцією аніонарилювання [6-8]. При використанні як аніоноідного реагенту хлориду натрію реакція Мейервейна стає частковим випадком реакції аніонарилювання [9] (схема 2).

З часу опублікування огляду з реакцій ароматичних солей діазонію з ненасиченими сполуками у присутності нуклеофілів минуло більше 10 років [7]. За цей час опублікована значна кількість робіт, присвячених цьому цікавому напрямку

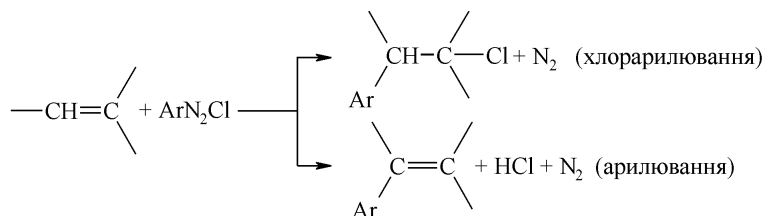


Схема 1

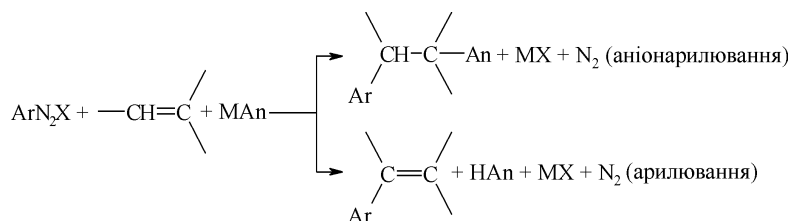


Схема 2

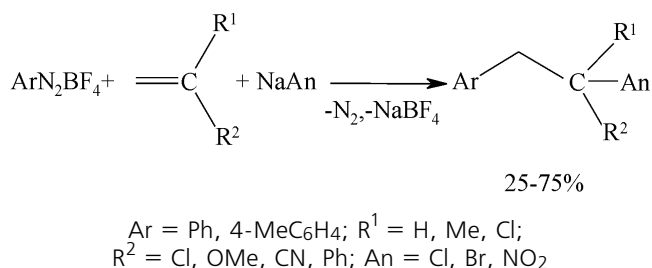


Схема 3

синтетичної органічної хімії, значно розширене коло ненасичених сполук і нуклеофілів, відкритий новий напрямок — некаталітичні реакції ароматичних солей діазонію з ненасиченими сполуками у присутності нуклеофілів, досліджені механізми таких реакцій. Розроблено підходи до синтезу 5-заміщених похідних 4-тіазолідинону та 2,4-тіазолідиндіону на основі гетероциклізації продуктів галоген- та тиоціанатоарилування ненасичених сполук. Сполуки такого типу заслуговують на увагу як потенційні протидіабетичні засоби. Ряд речовин, одержаних реакцією аніонарилування, містять фармакофорні фрагменти і є перспективними в плані біологічної активності. У даному огляді розглянуті та узагальнені літературні джерела за останні 15 років. Дані більш ранніх досліджень згадуються тільки в міру необхідності.

Фактори, що визначають ефективність реакції

Соли діазонію. В реакції аніонарилування використовувалися сульфати, нітрати, ацетати й тетрафтороборати арилдіазонію. Останні виявилися найбільш зручними, тому що є досить стійкими при кімнатній температурі протягом тривалого часу.

Природа замісників у молекулах ароматичних солей діазонію суттєво не впливає на виходи цільових продуктів. У випадку використання ароматичних солей діазонію, що містять замісники в *мета*-положенні, виходи продуктів реакції суттєво знижуються.

Ненасичені сполуки. В реакції аніонарилування вивчені дієнові, мононенасичені та біненасичені сполуки з ізолюваними кратними зв'язками.

Найбільш легко вступають у реакцію аніонарилування вінільні похідні CH₂=CH—X і CH₂=CX₂, в яких кратний зв'язок активований однією або двома електроакцепторними групами (X = Cl, CN, Ar, COR, COOH, COOAlk і т.п.).

Каталізатори. Як каталізатори реакції аніонарилування випробувані солі міді — ацетат, гідроксокарбонат, тетрафтороборат, N,N-діетилдитіокарбамат, O,O-діетилдитіофосфат, етилксантогенат, а також хлорид і сульфат заліза. Оптимальне молярне співвідношення каталізатора до солі діазонію перебуває в межах від 0.1 до 0.01-0.025. Слід відзначити, що аніон солі міді або заліза практично не впливає на перебіг реакції. Крім того, у цих умовах відбувається реакція обміну між солями міді (заліза) і аніоноідними реагентами з утворенням CuAn₂ і FeAn₂. У більшості випадків наявність

каталізатора — солей міді або заліза є обов'язковою умовою. Знайдено, що в присутності сильних нуклеофілів аніонарилування задовільно проходить і у відсутності каталізатора.

Аніоноідні реагенти. Досліджені такі аніоноідні реагенти як хлориди, броміди, йодиди, сульфіді, нітрити, роданіди, O,O-діалкіл(діарил)дитіофосфати, O-алкілксантогенати, N,N-діетилдитіокарбамати, які вводились у реакції у вигляді солей лужних металів або амонію.

Розчинники. Реакція аніонарилування може відбуватися в різних розчинниках: воді, ацетоні, ацетонітрилі, діетиловому етері, диметилсульфоксиді, диметилформаміді, етанолі. Якщо ненасичена сполука розчиняється у воді, то реакцію можна проводити у водному середовищі, але оскільки більшість ненасичених сполук нерозчинна у воді, реакцію зазвичай проводять у водно-органічному середовищі. Оптимальними є суміші вода-ацетон або вода-ацетонітрил у співвідношенні 1:(1-4). В окремих випадках реакція задовільно перебігає тільки в органічних розчинниках.

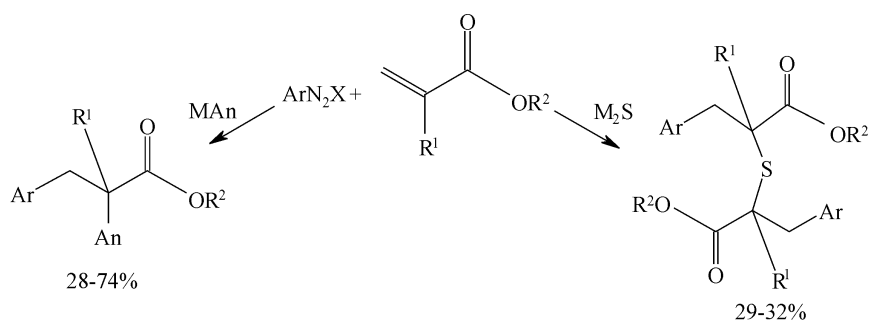
Кислотність середовища. Оптимальні значення pH реакційного середовища знаходяться у межах 4÷6. Для підтримки і регулювання необхідного значення pH у випадку використання сульфатів і нітратів арилдіазонію вводять CH₃COONa, CaO, Ca(OH)₂, NaHCO₃.

Температурний режим. Реакція аніонарилування в залежності від ступеня нуклеофільності аніону, що вводиться, і порядку додавання реагентів відбувається в інтервалі температур від -65 до +25°C. Якщо не регулювати температуру, то реакція стає неконтрольованою, швидко зростає температура, інтенсивно виділяється азот; у таких випадках домінує процес заміщення діазогрупи на аніони, які є у реакційному середовищі з утворенням похідних типу AgAn.

Проведення реакції. Рекомендується наступний порядок введення реагентів у реакційне середовище: каталізатор, розчинник, ненасичена сполука, аніоноідний реагент, сіль діазонію. Якщо останнім вводиться аніоноідний реагент, то реакція перебігає, як правило, дуже швидко, про що свідчить активне виділення азоту. При введенні останнім реагентом солі діазонію процес перебігає значно спокійніше навіть при вищій температурі. Найкращим є співвідношення реагентів — сіль діазонію : ненасичена сполука : аніоноідний реагент у межах 1:(1-1.5):(1.25-2).

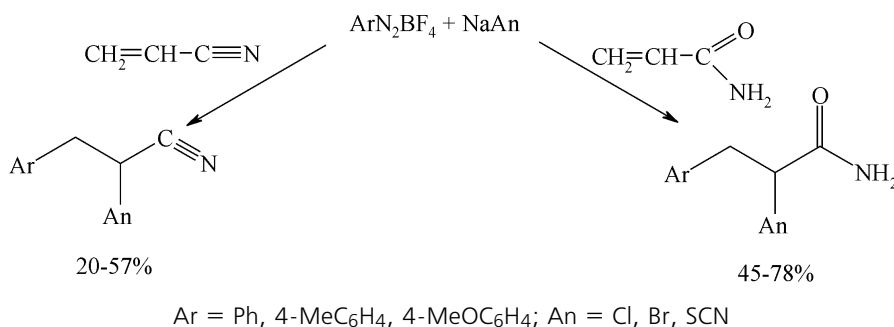
Каталітичні реакції ароматичних солей діазонію з алкенами у присутності нуклеофілів

Можливість аніонарилування мононенасичених сполук вперше була описана в роботі [8]. Показано, що тетрафтороборати арилдіазонію взаємодіють з акрилонітрилом, метилметакрилатом, хлористим вінілом, 1,1-дихлоретиленом і стиролом у присутності хлориду, броміду, нітриту натрію і каталітичних добавок солей міді таким чином, що за місцем розриву кратного зв'язку від-



X = NO₃, HSO₄, BF₄; Ar = Ph, 3- і 4- MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄; R¹ = H, Me; R² = Me, Et, Bu, Buⁱ; An = Cl, SCN, NO₂

Схема 4



Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄; An = Cl, Br, SCN

Схема 5

бувається спряжене приєднання арильного радикалу та аніона з утворенням хлоро(бромо, нітро)арилетанів (схема 3).

Пізніше [9, 10] показано, що незалежно від аніону солі діазонію, сульфати, нітрати і тетрафторборати арилдіазонію при взаємодії з зазначеними вище ненасиченими сполуками у присутності галогенідів або нітриту натрію і каталізатора (ацетату міді) утворюють ті ж самі аніонарилетани.

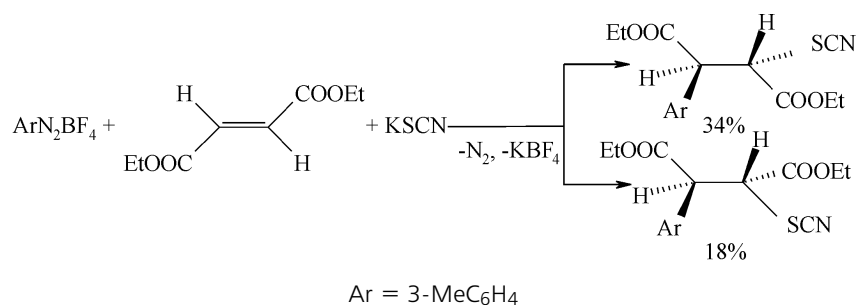
У роботах [10-13] встановлено, що тетрафторборати (сульфати, нітрати) арилдіазонію взаємодіють з естерами акрилової і метакрилової кислот у присутності хлоридів (роданідів, нітритів) лужних металів з утворенням 1-хлоро(тіоціанато, нітро)-1-алкоксикарбоніл-2-арилетанів, а у присутності сульфідів лужних металів або амонію — з утворенням *bis* (1-арил-2-алкоксикарбоніл-2-метилетил)сульфідів [8, 14]. Реакції супроводжуються утворенням побічних продуктів — відповідно хлоро-, ізотіоціанато-, нітроаренів і діарилсульфідів у кількості 10-20%. Слід відзначити, що перебіг реакції тіоціанатоарилування акрилатів у відсутності каталізатора зумовлює зниження ви-

ходів цільових продуктів приблизно у два рази (схема 4).

В аналогічних умовах тетрафторборати арилдіазонію взаємодіють з акриламідом та акрилонітрилом у присутності роданіду (хлориду, броміду) натрію відповідно з утворенням 2-тіоціанато(хлоро, бромо)-3-арилпропіонамідів та 1-ціано-1-хлоро(бромо, нітро, тіоціанато)-2-арилетанів [14-16]. У відсутності каталізатора аніонарилування акриламідом та акрилонітрилом практично не відбувається (схема 5).

Стереохімія реакції тіоціанатоарилування досліджена на прикладі взаємодії діетилового естеру фумарової кислоти з тетрафторборатом *метатоллідіазонію* і роданідом калію, що приводить до суміші *еритро*- і *трео*-діастереомерів 3-(3-метилфеніл)-2-тіоціанатобутандіонової кислоти у співвідношенні 2:1 [17]. Одержані результати дозволяють стверджувати, що тіоціанатоарилування відбувається, в основному, як *транс*-приєднання арильного радикалу і тіоціанатної групи до подвійного зв'язку (схема 6).

У роботі [18] показано, що у присутності етилксантогенатів калію та міді акрилонітрил реагує з



Ar = 3-MeC₆H₄

Схема 6

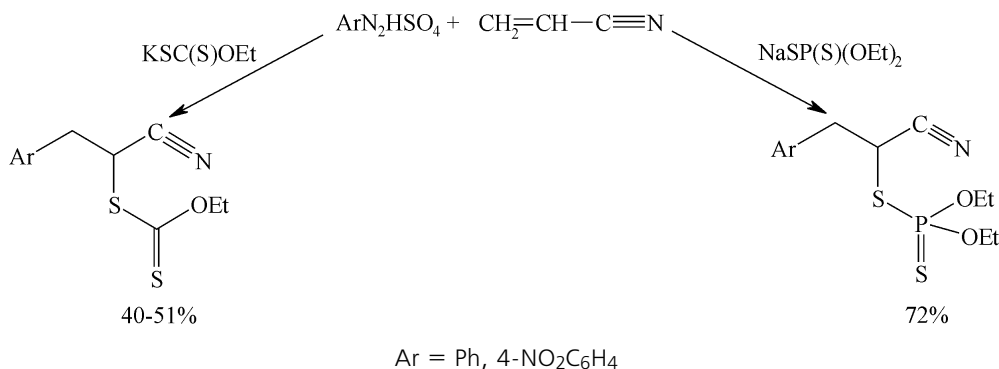


Схема 7

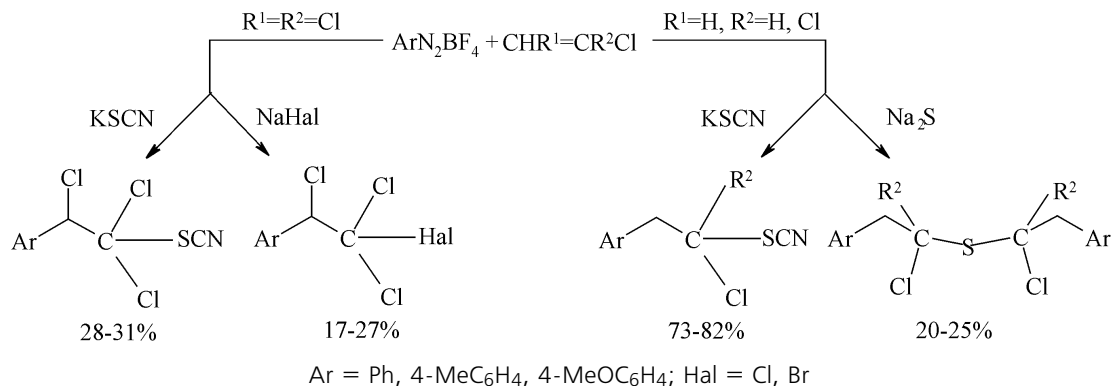


Схема 8

сульфатами феніл- і 4-нітрофенілдіазонію з утворенням 2-(*O*-етилдитіокарбонато)-3-фенілпропіонітрилу і 2-(*O*-етилдитіокарбонато)-3-(4-нітрофеніл)пропіонітрилу. В аналогічних умовах сульфат 4-нітрофенілдіазонію взаємодіє з акрилонітрилом у присутності *O,O*-діетилдитіофосфатів натрію і міді, утворюючи 2-(*O,O*-діетилдитіофосфато)-3-(4-нітрофеніл)пропіонітрил [19] (схема 7).

Відомо [20], що арилалкільні тиоціанати, які містять галогени в аліфатичному фрагменті, є біологічно активними речовинами. Для одержання таких сполук використана реакція тетрафтороборатів арилдіазонію з хлористим вінілом, 1,1-дихлоретиленом та трихлоретиленом у присутності роданіду калію [21-24]. Без каталізатора реакція практично не відбувається. Використання як аніонідного реагенту сульфиду натрію дозволяє одержати з невисокими виходами продукти сульфідарилювання хлористого вінілу та 1,1-дихлоретилену [14], а у присутності галогенідів утворюються продукти галогенарилювання трихлоретилену (схема 8).

Наведені вище приклади підтверджують, що активними субстратами в реакції аніонарилювання є вінільні похідні, в яких подвійний зв'язок активований однією або двома електроноакцепторними групами.

З метою виявлення закономірностей взаємодії солей діазонію з ненасиченими сполуками, подвійний зв'язок яких ізольований від впливу електроноакцепторних груп, вивчені похідні пропену-1. Об'єктами досліджень були вибрані алілгалогеніди та алілізотиоціанат.

Тетрафтороборати арилдіазонію взаємодіють із вказаними сполуками у присутності роданіду калію з утворенням 2-тіоціанато-1-арил-3-хлоро(бромо, йодо, ізотиоціанато)пропанів [25-28] (схема 9).

Необхідною умовою здійснення цієї реакції є наявність каталізатора. При використанні як аніонідного реагенту хлориду натрію утворюються 3-арил-2,3-дихлорпропани [29]. У присутності калієвих солей *O*-бутил(*ізо*-бутил)ксантогенатних кислот тетрафтороборати арилдіазонію взаємодіють з алілізотиоціанатом з утворенням 1-арил-2-[*O*-бутил(*ізо*-бутил)дитіокарбонато]-3-ізотиоціана-

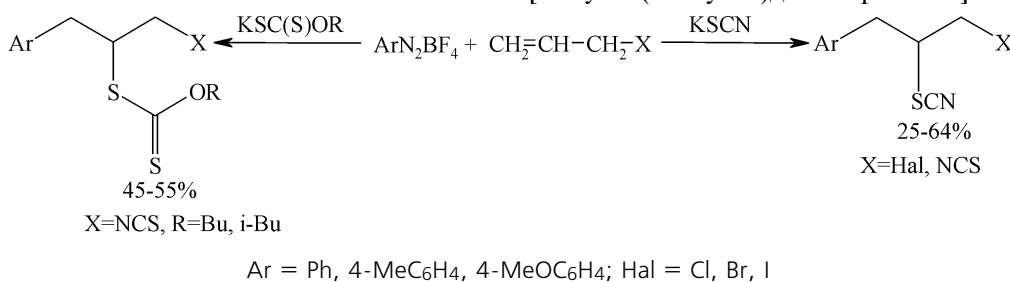


Схема 9

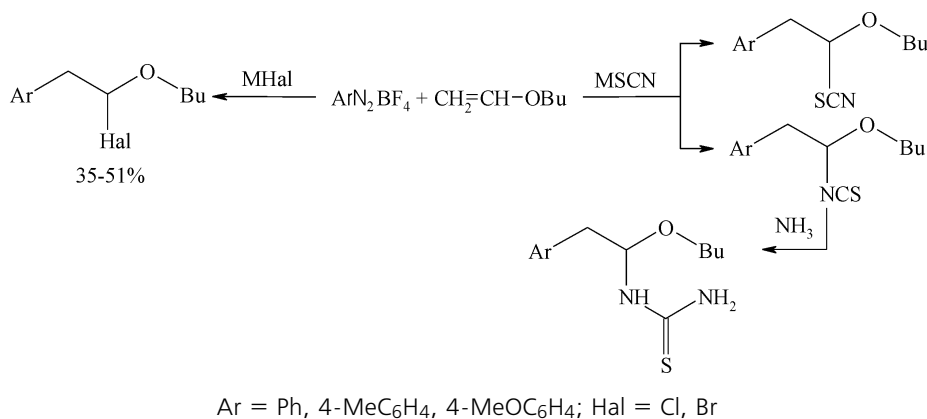


Схема 10

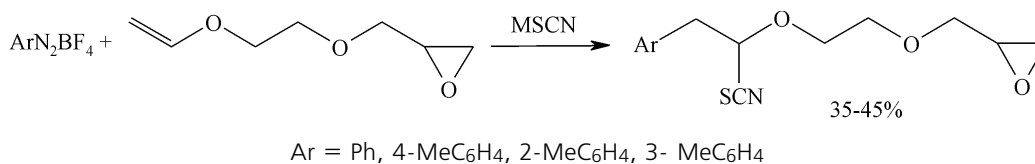


Схема 11

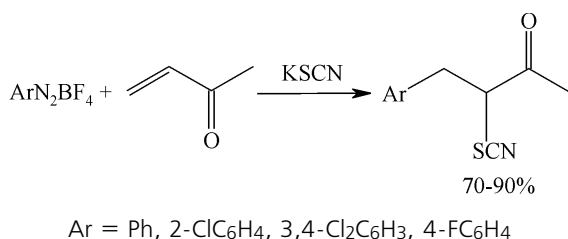


Схема 12

топропанів [30]. Нижчі виходи продуктів тіоціанатоарилування хлористого алілу в порівнянні з хлористим вінілом і 1,1-дихлоретиленом підтверджують, що одним з найбільш важливих факторів, який сприяє перебігу реакції аніонарилування, є активація подвійного зв'язку електроноакцепторними групами.

З метою вивчення впливу електроноакцепторних груп на активацію кратного зв'язку в молекулах ненасичених сполук у реакції аніонарилування досліджений вінілбутиловий етер [31, 32]. Встановлено, що його взаємодія з тетрафторборатами арилдіазонію у присутності галогенідів лужних металів приводить до 1-хлоро(бромо)-1-бутоксид-2-арилетанів, а у випадку роданідів утворюються суміші 1-тіоціанато- та 1-ізотіоціанато-1-бутоксид-2-арилетанів [31] (схема 10).

Утворення суміші продуктів тіоціанато- та ізотіоціанатоарилування насамперед пояснюється амбідентним характером роданід-аніону і близькими значеннями теплоти їх утворення, що узгоджується з даними квантово-хімічних розрахунків [31]. Встановлено, що тіоціанати та ізотіоціанати утворюються в співвідношенні 3:1. При обробці суміші продуктів реакції надлишком аміаку з кількісними виходами були одержані N-(1-арил-2-бутоксидетил)тіосечовини.

Натомість вінілоксиетилловий етер гліцидолу в умовах реакції купрокаталітичного роданарилу-

вання утворює виключно 2-[2-(1-тіоціанато-2-арилетокси)етоксиметил]оксирані [33]. Реакція перебігає при $-25 \div -35^\circ\text{C}$ і супроводжується побічними процесами — утворенням ізотіоціанатоаренів (9-11%) і смолоподібних речовин невідомої будови. Тіоціанатоарилування вінілоксиетиллового етеру гліцидолу відбувається і у відсутності каталізатора при $0-5^\circ\text{C}$, але виходи цільових продуктів знижуються до 10-15%, а виходи ізотіоціанатоаренів зростають на 15-17% (схема 11).

Серед вінільних похідних, подвійний зв'язок яких активований карбонільною групою, в реакції тіоціанатоарилування досліджений метилвінілкетон [34], який взаємодіє з тетрафторборатами арилдіазонію у присутності роданіду калію, утворюючи високі виходи 4-арил-3-тіоціанато-2-бутанонів (схема 12).

З метою вивчення впливу фенільного фрагменту на реакційну здатність ненасичених сполук у реакціях аніонарилування досліджений стирол [14]. Тетрафторборати, сульфати і нітрати арилдіазонію взаємодіють з ним у присутності хлоридів, нітритів, роданідів лужних металів з утворенням 1-хлоро(нітро, тіоціанато)-1-феніл-2-арилетанів (схема 13).

Побічні продукти — хлоро-, нітро- та ізотіоціанатоарени. Методом ГРХ у продуктах реакції хлороарилування ідентифіковані фенол і *para*-хлорфенол. Слід відзначити, що тіоціанатоарилування стиролу може відбуватися і за відсутності каталізатора, але виходи цільових продуктів знижуються на 35-50%, а виходи ізотіоціанатоаренів зростають. У цих умовах у присутності каталізатора і сульфиду натрію одержані продукти сульфідарилування — *bis* (1-арил-2-фенілетил)сульфіди (~25%) [14]. При обробці продуктів хлоро-, бромо- і тіоціанатоарилування стиролу спиртовим розчином луку з кількісними виходами утворюються стильбени [14].

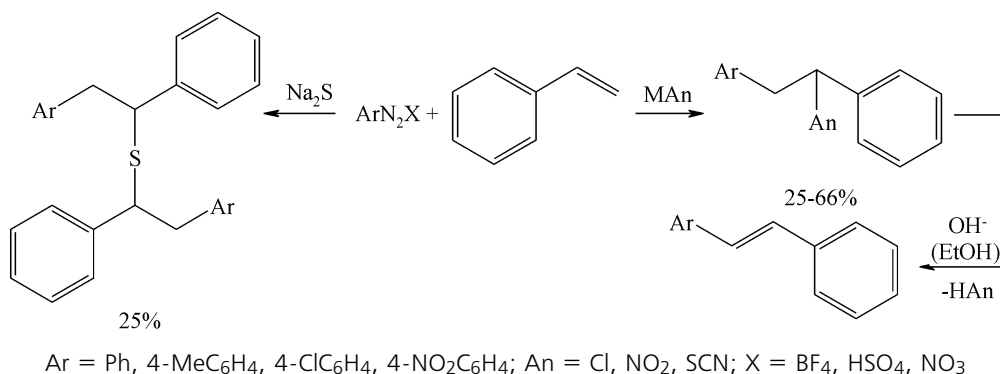


Схема 13

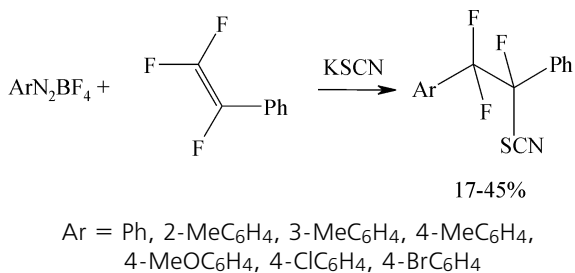


Схема 14

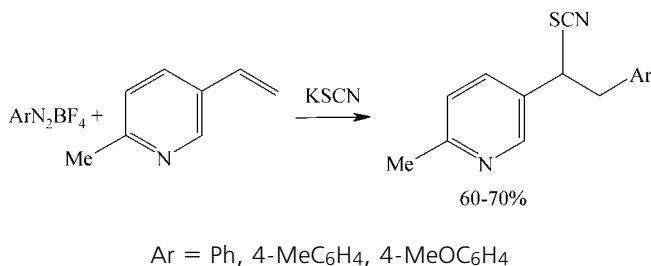


Схема 15

Аніонарилювання фторолефінів практично не вивчалось, за винятком тіоціанатоарилювання α,β,β -трифторостирола, який утворює 1-тіоціанато-1,2,2-трифторо-1-феніл-2-арилетани [35, 36]. У некаталітичних умовах виходи продуктів тіо-

ціанатоарилювання зменшуються на 5-10% і збільшується індукційний період реакції (схема 14).

Можливість тіоціанатоарилювання вінільних похідних, що містять гетероциклічні фрагменти, показана на прикладі 2-метил-5-вінілпіридину. Тетрафтороборати арилдіазонію взаємодіють з цією сполукою в присутності роданідів з утворенням 2-(1-тіоціанато-2-арилетил)-5-метилпіридинів [37] (схема 15).

Одним з перспективних напрямків розширення синтетичних можливостей реакцій аніонарилювання є використання ненасичених сполук з двома ізольованими кратними зв'язками [38]. Встановлено, що тетрафтороборати арилдіазонію взаємодіють з діакрилатами тетраметиле-, діетилен- і дипропіленгліколів у присутності роданідів і каталітичних кількостей тетрафтороборату міді з утворенням продуктів приєднання до одного з двох кратних зв'язків (моноадуктів) [39-42]. Двократне збільшення кількостей солі діазонію і роданіду не забезпечує вступ у реакцію другого кратного зв'язку, який модифікується приєднанням арильного фрагмента і тіоціанатаніону тільки в умовах безпосереднього тіоціанатоарилювання моноадуктів [43] (схема 16).

Методом ВЕРХ показано, що взаємодія тетрафтороборатів арилдіазонію з діакрилатом тетра-

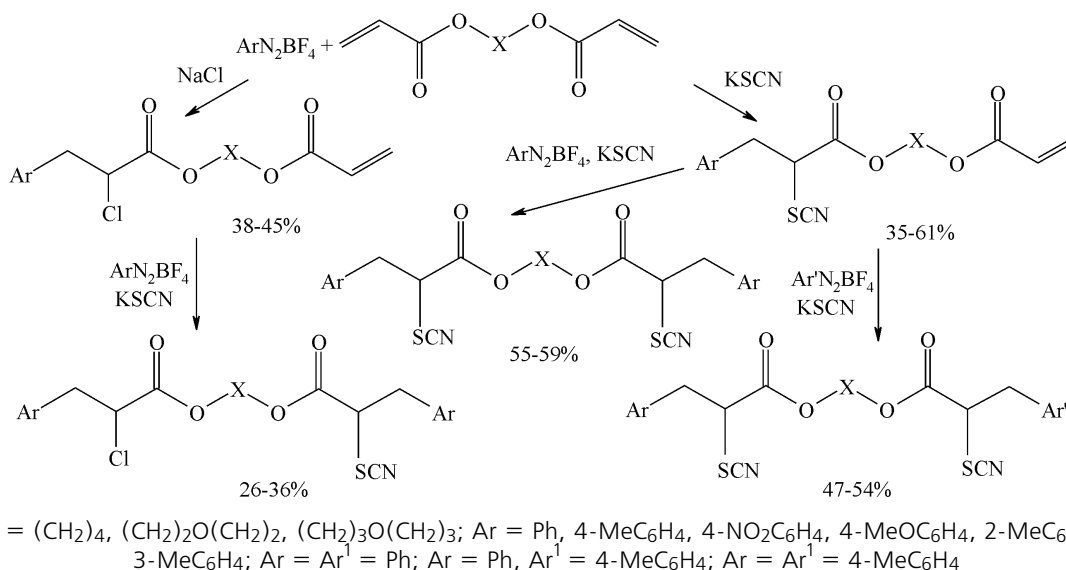


Схема 16

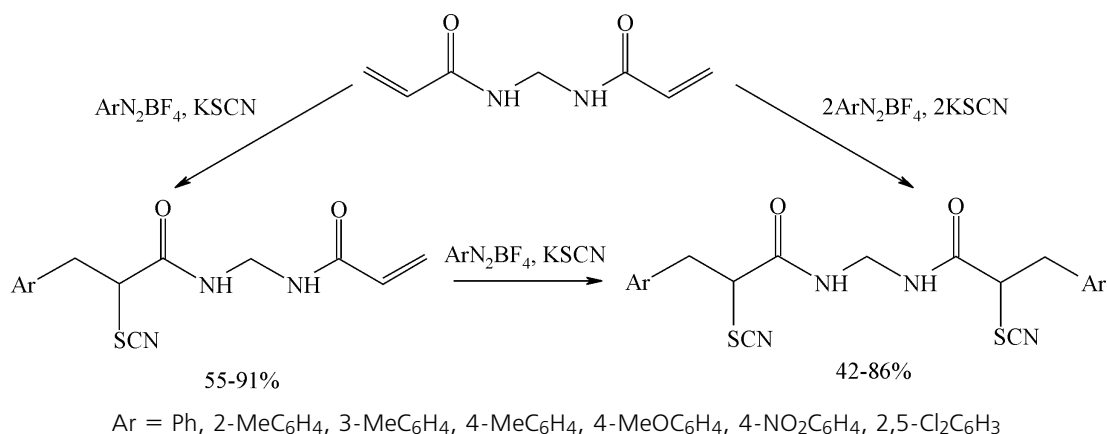


Схема 17

метиленгліколю в присутності роданидів відбувається неоднозначно. У суміші продуктів реакції ідентифіковано наступні сполуки: ізотіоціанатобензол, тіоціанатобензол, діакрилат тетраметиленгліколю, *cis*-азобензол, 1-(2-тіоціанато-3-фенілпропіоніокси)-4-акрилоїлокси-бутан, дифеніл, 1,4-*bis*(2-тіоціанато-3-фенілпропіоніокси)бутан, причому останній утворюється в незначних кількостях (до 5%) незалежно від співвідношення реагентів [44].

Оскільки тіоціанатоарилування діакрилатів гліколів проходить спочатку за одним, а потім за другим кратним зв'язком з утворенням моно- і бісадуктів відповідно, на прикладі діакрилатів тетраметилен- і діетиленгліколів реалізована реакція змішаного аніонарилування [45]. Взаємодією хлоридів арилдіазонію з даними ненасиченими сполуками одержані моноадукти хлороарилування, введенням яких у реакцію тіоціанатоарилування синтезовані відповідні бісадукти.

З метою одержання нових закономірностей реакцій ароматичних солей діазонію з ненасиченими сполуками, що містять два ізольовані кратні зв'язки, у роботах [46, 47] досліджено тіоціанатоарилування *N,N*-метиленбісакриламід. Встановлено, що його реакція з тетрафтороборатами арилдіазонію у присутності роданиду калію приводить до утворення продуктів тіоціанатоарилування за участю одного та двох кратних зв'язків — [(3-арил-2-тіоціанатопропіоніламіно)метил]-2-акриламідів і *N,N*-метилен *bis*(2-тіоціанато-3-арилпропіонамідів). Реакція відбувається у середовищах вода-ДМФА (1:3) або вода-ДМСО (1:4) у присутності каталітичних кількостей тетрафтороборату міді. З'ясовано, що при еквімолярному співвідношенні реа-

гентів сіль діазонію : *N,N*-метиленбісакриламід : роданид калію утворюються моноадукти, а при збільшенні кількості солі діазонію і роданиду в 2 рази — бісадукти тіоціанатоарилування (схема 17).

На прикладах *N*-алілакриламід і алілметакрилату досліджено тіоціанатоарилування біненасичених сполук, що містять два ізольовані кратні зв'язки різної реакційної здатності [48, 49]. Взаємодія тетрафтороборатів арилдіазонію з такими сполуками в присутності роданиду калію відбувається селективно з утворенням продуктів тіоціанатоарилування за участю кратного зв'язку акриламідного та метакрилатного фрагментів відповідно — *N*-аліл-3-арил-2-тіоціанатопропіонамідів та алілових естерів 2-тіоціанато-2-метил-3-арилпропіонових кислот, незважаючи на використання двократного надлишку солі діазонію і роданиду калію (схема 18).

Тіоціанатоарилування діалільних систем вивчалось на прикладах діалілоксиду, діалілсульфіду, діалілових естерів фталевої та ізофталевої кислот, а також діалілового етеру 1,1,1-триметилпропану. Встановлено, що тетрафтороборати арилдіазонію реагують з діалілоксидом і діалілсульфідом у присутності роданид-аніонів за участю тільки одного алільного фрагмента з утворенням 2-тіоціанато-1-арил-3-алілокси(тіо)пропанів [50, 51]. Аналогічно з утворенням моноадуктів відбувається взаємодія тетрафтороборатів арилдіазонію з діалілфталатом і діалілізофталатом та діаліловим етером 1,1,1-триметилпропану [52-54] (схема 19).

Досліджені реакції можуть відбуватися і за відсутності каталізатора, однак при цьому виходи цільових продуктів зменшуються вдвічі. Збільшення кількості солі діазонію та аніоноідного

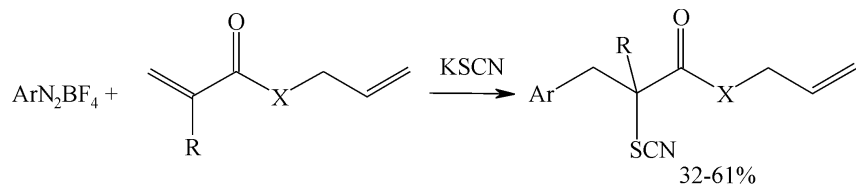


Схема 18

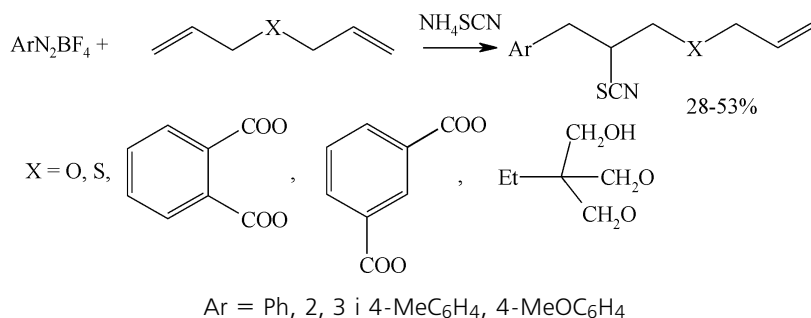


Схема 19

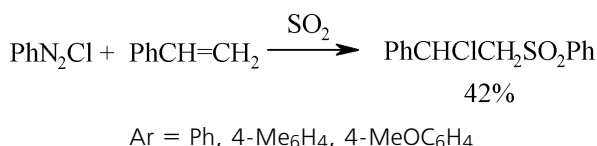


Схема 20

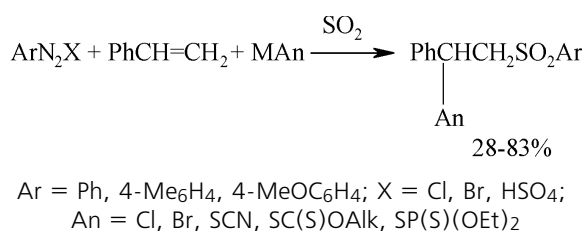


Схема 21

реагенту в два рази не приводить до залучення в реакцію другого алільного фрагмента або ж зміни регіоселективності процесу.

Синтетичні можливості реакції аніонарилювання значно розширюються при її проведенні в присутності діоксиду сірки. Так, у роботі [55] показано, що насичений діоксидом сірки розчин хлориду фенілдіазонію реагує із стиролом з приєднанням атома хлору і фенілсульфонільної групи до подвійного вуглець-вуглецевого зв'язку з утворенням 1-хлоро-1-феніл-2-фенілсульфонілетану (схема 20).

В аналогічних умовах реакція стиролу з ароматичними солями діазонію у присутності хлорид-,

бромід-, роданід-, *O,O*-діетилдитіофосфат-, алкілксантогенат-аніонів і каталитичних кількостей іонів міді приводить відповідно до 1-хлоро-, 1-бромо-, 1-тіоціанато-, 1-*O,O*-діетилдитіофосфато- і 1-*O*-етилдитіокарбонато-1-феніл-2-арилсульфонілетанів [55, 56] (схема 21).

З метою розширення препаративних можливостей реакції аніонарилювання в ній вивчені бісдіазонієві солі на основі бензидину та його похідних. У роботі [57] вперше досліджено взаємодію тетрафтороборатів бісдіазотованого бензидину та його аналогів — 4,4'-діамінодіфенілметану, 4,4'-діамінодіфенілоксиду та 4,4'-діамінодіфенілсульфіду з ненасиченими сполуками типу CH₂=CR¹R² з однаковими або різними замісниками біля одного з атомів карбону в присутності хлорид-аніонів. Встановлено, що тетрафтороборат дифеніл-4,4'-бісдіазонію реагує з названими сполуками залежно від природи замісників R¹ і R² з утворенням продуктів трьох типів (схема 22):

1. Продукти хлороарилування за участю двох діазогруп.

2. Продукти хлороарилування за участю однієї діазогрупи із заміщенням іншої хлором.

3. Продукти арилювання за участю однієї діазогрупи із заміщенням іншої хлором.

Продукти реакції (2) і (3) утворюються у випадку стиролу та його похідних. Слід зазначити,

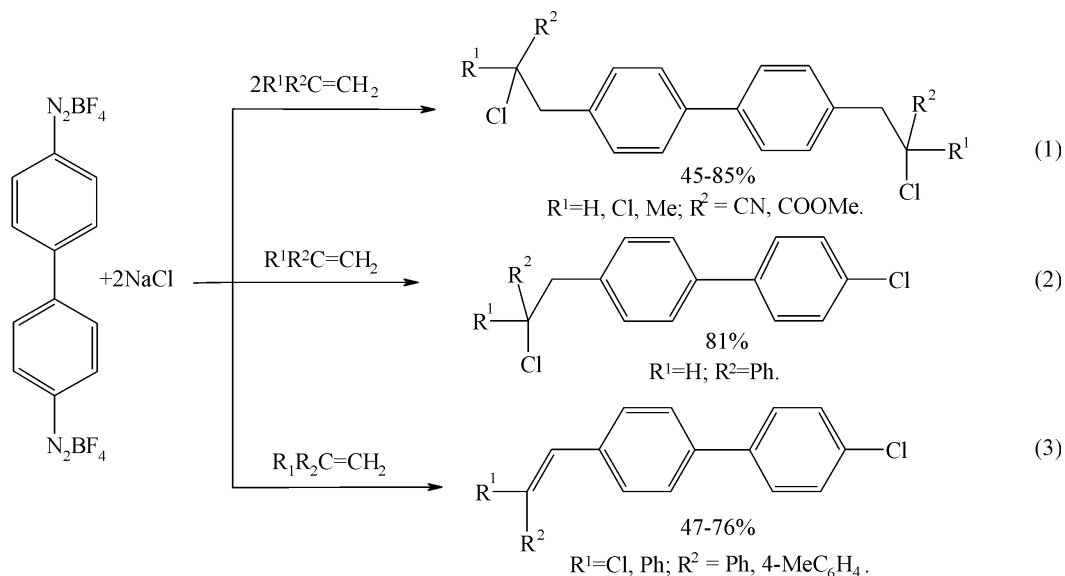


Схема 22

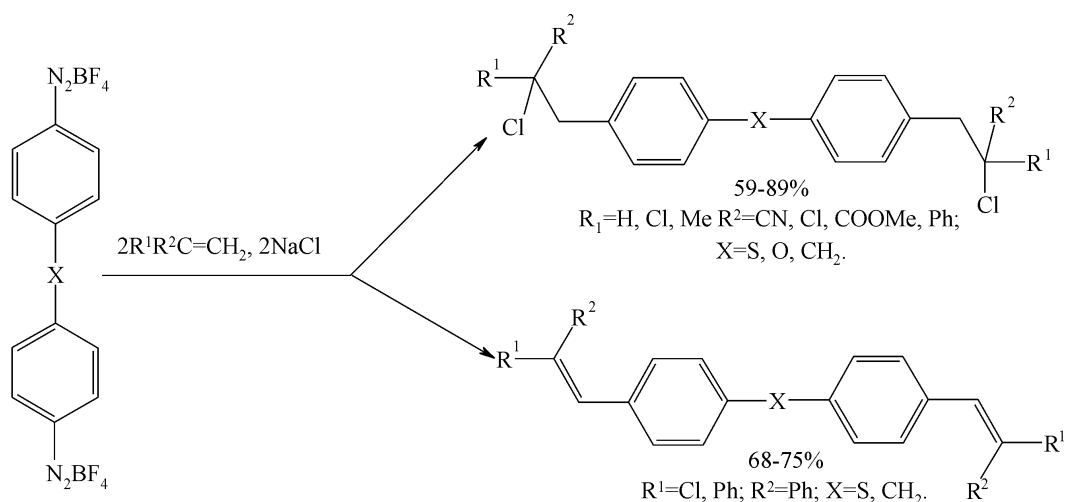


Схема 23

що виходи продуктів хлороарилування або арилування олефінів при використанні тетрафтороборату дифенілбисдіазонію вищі, ніж у випадку відповідного хлориду.

Похідні бензидину, що містять між ядрами місткові атоми S, O і групу CH_2 — тетрафтороборати 4,4'-бис(діазонійдифенілсульфіду(оксиду, метану)), взаємодіють з цими ж олефінами з утворенням продуктів хлороарилування або арилування за участю двох діазогруп незалежно [58]. У всіх випадках у залежності від використаних бисдіазотованих діамінів у невеликих кількостях (~10%) виділені продукти реакції Зандмейера типу $Cl-C_6H_4-X-C_6H_4-Cl$ ($X = зв'язок, S, O, CH_2$) (схема 23).

Тetraфтороборати арилдіазонію на основі бензидину і 4,4'-діамінодифенілоксиду взаємодіють з естерами акрилової і метакрилової кислот у присутності *O,O*-діалкілдитіофосфатів калію, ацетату міді і мідного порошку з утворенням продуктів *O,O*-діалкілдитіофосфатоарилування за участю двох діазогруп [59] (схема 24).

Поряд з тим, діазонієві солі на основі фенілендіамінів у реакціях аніонарилування практично не використовувалися. Досліджена лише взаємодія тетрафтороборату *мета*-феніленбисдіазонію з акрилонітрилом, стиролом, естерами акрилової

і метакрилової кислот у присутності хлориду натрію і $CuCl_2$, що супроводжується утворенням продуктів хлороарилування за участю однієї діазогрупи і заміщенням іншої хлором за реакцією Зандмейера, що є основним напрямком процесу [60] (схема 25).

На основі одержаних експериментальних даних запропонована ймовірна схема механізму реакції ароматичних солей діазонію з ненасиченими сполуками в присутності зовнішніх нуклеофілів у каталітичних умовах [61].

На першій стадії тетрафтороборати арилдіазонію взаємодіють із аніоноідними реагентами з утворенням солей аніонарилдіазонію. В умовах реакції Cu (II) відновлюється до Cu (I). Далі утворена на стадії (2) сіль Cu (I) утворює з аніонарилдіазонієвою подвійну сіль, в якій діазогрупа координується з комплексним аніоном $[Cu(An)_2]^-$. Подвійна сіль утворює з ненасиченими сполуками реакційний комплекс (стадія 3), в якому діазогрупа та олефін з'єднані з іоном міді відповідно до його координаційного числа.

Утворення комплексів перехідних металів, у т.ч. міді і заліза з солями арилдіазонію описане в літературі [62-68]. Такі комплекси є відносно стійкими у водних, водно-органічних і органічних розчинах на холоді і при кімнатній температурі,

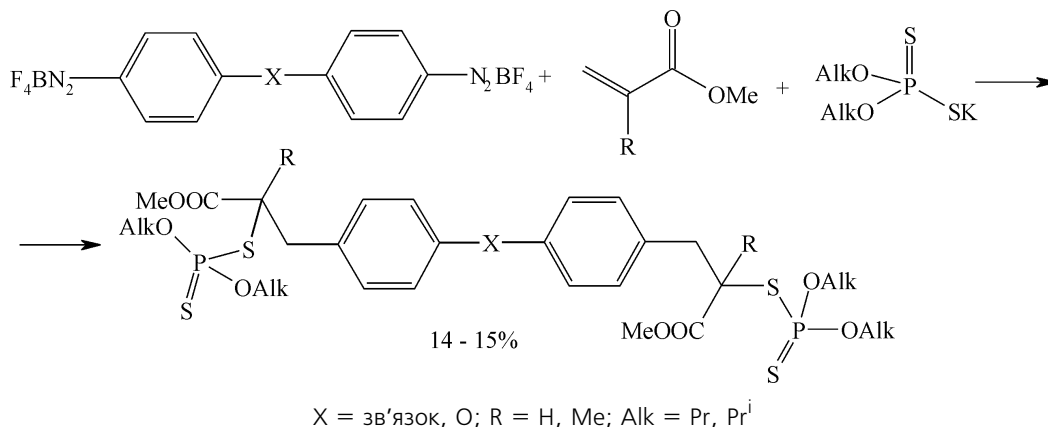


Схема 24

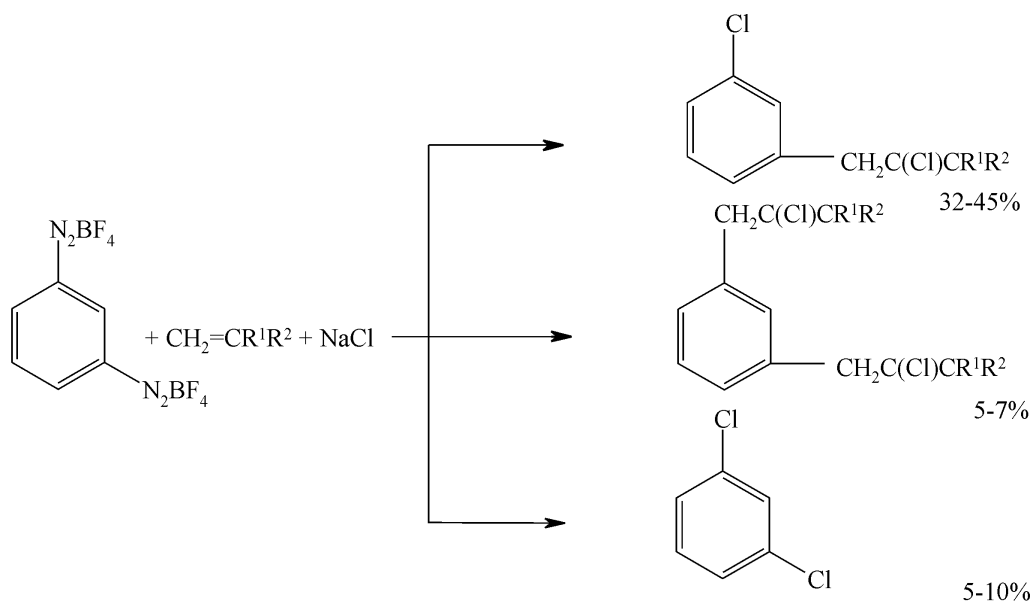
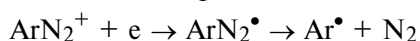


Схема 25

проте починають розкладатися при додаванні до них ненасичених сполук. Також відомо, що солі Cu (I) утворюють π -комплекси з ненасиченими сполуками в органічних, водно-органічних і водних середовищах, на чому ґрунтується метод промислового хемосорбційного розділення вуглеводнів [69]. За рахунок переносу електрону від Cu (I) до діазоній-катиону в комплексі (A) проходить виділення азоту діазогрупи з утворенням радикалу Ar^{\bullet} і Cu (II). Встановлено, що за поляризуючої дії іону міді катіон арилдіазонію відновлюється до радикалу Ar^{\bullet} за одноелектронним механізмом [70-72].



Далі без виходу в об'єм середовища радикал Ar^{\bullet} утворює з ненасиченою сполукою жирноароматичний радикал. Утворення таких радикалів зафіксовано методом ЕПР за допомогою спінових пасток [73, 74]. Арилалкільний радикал, що утворився, при взаємодії з $Cu(An)_2$ в результаті переносу аніон-радикалу дає продукти аніонарилювання (схема 26).

У випадку застосування як каталізатора солей заліза (II) реакція, очевидно, також проходить за вищенаведеною схемою, в якій має місце перехід $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} \rightarrow Fe^{+2}$.

У роботі [14] показано, що аніонарилювання ненасичених сполук є прикладом хімічних коливань реакцій з газовиділенням. Період такого коливання визначається переходом Cu (I) через стадію Cu (II) знову до Cu (I). У випадку використання як каталізатора солей заліза (II) період коливання визначається часом переходу Fe (II) через стадію Fe (III) знову до Fe (II). Умови каталітичних реакцій ароматичних солей діазонію з алкенами представлені в табл. 1.

Некаталітичні реакції ароматичних солей діазонію з алкенами в присутності нуклеофілів

Необхідною умовою перебігу реакції аніонарилювання є наявність каталізатора — солей міді або заліза [7]. Однак в окремих випадках реакція аніонарилювання може відбуватися і без купро- або ферокаталізу. Так, наприклад, тиоціанатоарилювання естерів акрилової і метакрилової кислот

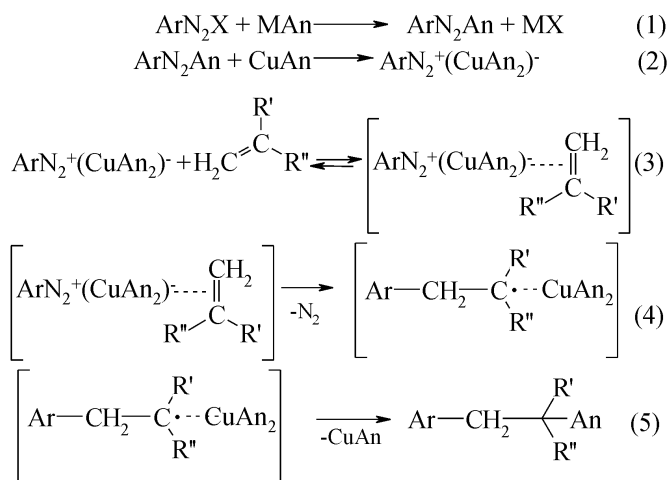


Схема 26

Таблиця 1

Умови каталітичних реакцій ароматичних солей діазонію з алкенами в присутності нуклеофілів

Реакція аніонарилювання	Сіль діазонію	Алкен	Аніоноідний реагент	Каталізатор	Сіль діазонію: алкен : аніоноідний реагент : каталізатор	Реакційне середовище	Вихід, %	Посилання
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Хлороарилування	ArN ₂ BF ₄ ArN ₂ HSO ₄ ArN ₂ NO ₃	Акрилонітрил, метилметакрилат, стирол, хлористий вініл, 1,1-дихлоретилен	NaCl	CuAc ₂	1:1:0,01	Ацетон-вода (2:1)	25-75%	8
	ArN ₂ BF ₄	Трихлоретилен	NaCl	CuCl ₂	1:1,25:1,25:0,1	Ацетон-вода (2:1)	22-27%	23
	ArN ₂ BF ₄	Акриламід	MCl	Cu(BF ₄) ₂	1:1:1,5:0,1	Ацетон-вода (2:1)	45-71%	15
	ArN ₂ BF ₄	Хлористий аліл	MCl	CuCl ₂	1:1,25:1,25:0,1	Ацетон-вода (3:1)	51-60%	25
	ArN ₂ BF ₄	Вінілбутиловий ефір	MCl	CuCl ₂	1:1,2:1,5:0,1	Ацетон-вода (2:1)	35%	31
	ArN ₂ BF ₄ ArN ₂ HSO ₄ ArN ₂ NO ₃	Стирол	MCl	CuCl ₂	1:1:1,5:0,1	Ацетон- вода (2:1)	25-30%	14
	(BF ₄ N ₂ -C ₆ H ₄) ₂ (BF ₄ N ₂ -C ₆ H ₄)X	Акрилонітрил, метилакрилат, метилметакрилат, стирол, хлористий вініл	NaCl	CuCl ₂ , FeCl ₂ , CuAc ₂ , Cu(BF ₄) ₂ , (CuOH) ₂ CO ₃	1:2,5:2,5:0,2	Ацетон-вода (2:1)	45-89%	57, 58
m-C ₆ H ₄ (N ₂ BF ₄) ₂	Акрилонітрил, естери акрилової та метакрилової кислот, стирол	NaCl	CuCl ₂	1:3:1,15:0,1	Ацетон	32-45%	60	
Бromoарилування	ArN ₂ BF ₄ ArN ₂ HSO ₄ ArN ₂ NO ₃	Акрилонітрил, метилметакрилат, стирол, хлористий вініл, 1,1-дихлоретилен	NaCl	CuAc ₂	1:1:0,01	Ацетон-вода (2:1)	25-75%	8
	ArN ₂ BF ₄	Трихлоретилен	NaBr	CuBr ₂	1:1,25:1,25:0,1	Ацетон-вода (2:1)	17-22%	23
	ArN ₂ BF ₄	Акриламід	MBr	Cu(BF ₄) ₂	1:1:1,5:0,1	Ацетон-вода (2:1)	67-69%	15
	ArN ₂ BF ₄	Вінілбутиловий етер	MBr	CuBr ₂	1:1,2:1,5:0,1	Ацетон-вода (2:1)	51%	31
Тіоціанатоарилування	ArN ₂ BF ₄ ArN ₂ HSO ₄ ArN ₂ NO ₃	Естери акрилової і метакрилової кислот	MSCN	Cu(CH ₃ COO) ₂ (CuOH) ₂ CO ₃ Cu(BF ₄) ₂	1:1,12:0,05	Ацетон-вода (2:1)	41-72%	11
	ArN ₂ BF ₄	Акриламід	MSCN	Cu(BF ₄) ₂ Fe(BF ₄) ₃	1:1:1,5:0,1	Ацетон-вода (2:1)	65-78%	15
	ArN ₂ BF ₄	Акрилонітрил	MSCN	CuSCN Cu(BF ₄) ₂	1:1,2:2:0,1	Ацетон, ацетон-вода (2:1)	50-59%	14, 16
	ArN ₂ BF ₄	Хлористий вініл, 1,1-дихлоретилен	MSCN	Cu(BF ₄) ₂ , Fe(SCN) ₂	1:2:1,5:0,1	Ацетон, ацетон-вода (4:1)	73-82%	21
	ArN ₂ BF ₄	Трихлоретилен	MSCN	CuSCN Fe(SCN) ₂	1:1,25:1,25:0,1	Ацетон-вода (2:1)	28-31%	23
	ArN ₂ BF ₄	Хлористий, бромистий, йодистий та ізотіоціанатний аліли	MSCN	Cu(BF ₄) ₂ CuAc ₂	1:1,2:1,3:0,5	Ацетон-вода (3:1)	25-54%	25, 27, 28
	ArN ₂ BF ₄	Вінілбутиловий етер	NH ₄ SCN	Cu(BF ₄) ₂	1:1,2:1,2:0,1	Ацетон-вода (2:1)	55-69%	31
	ArN ₂ BF ₄	Вінілоксіетиловий етер гліцидолу	MSCN	Cu(BF ₄) ₂ CuAc ₂	1:1,2:1,4:0,1	Ацетон-вода (3:1)	35-45%	33
	ArN ₂ BF ₄	Метилвінілкетон	KSCN	CuSO ₄	1:1:1,1:0,1	Ацетон-вода (2:1)	70-90%	34
	ArN ₂ BF ₄ ArN ₂ HSO ₄ ArN ₂ NO ₃	Стирол	KSCN	CuAc ₂	1:1:1,5:0,1	Ацетон-вода (2:1)	45-66%	14
	ArN ₂ BF ₄	α,β,β-Трифторостирол	KSCN	CuAc ₂	1:1:1,5:0,1	Ацетон-вода	17-45%	36
	ArN ₂ BF ₄	Діакрилати тетраметилен-, діетилен- і дипропіленгліколів	MSCN	Cu(BF ₄) ₂ CuAc ₂	1,2:1:1,3:0,1	Ацетон-вода (2:1)	35-61%	39, 40
	ArN ₂ BF ₄	N,N-метиленбісакриламід	KSCN	Cu(BF ₄) ₂	1,1:1:1,1:0,1 2,2:1:2,2:0,2	ДМФА-вода (3:1)	55-91% 42-86%	46
	ArN ₂ BF ₄	N-алілакриламід	KSCN	CuAc ₂	1:1:1,25:0,1	Ацетон-вода (2:1)	52-61%	48
	ArN ₂ BF ₄	Діалілоксид, діалілсульфід	NH ₄ SCN	Cu(BF ₄) ₂ CuAc ₂	1:1:1,2:0,1	Ацетон-вода (2:1)	31-42%	50
	ArN ₂ BF ₄	Діалілові естери фталевої та ізопталевої кислот	NH ₄ SCN	Cu(BF ₄) ₂	2,2:1:2,3:0,22	Ацетон-вода (3:1)	34-53%	52
ArN ₂ BF ₄	Діаліловий етер 1,1,1-триметилпропану	NH ₄ SCN	Cu(BF ₄) ₂	1,5:1:1,5:0,15	Ацетон-вода (3:1)	28-35%	54	
Хлоро- та тіоціанатоарилування	ArN ₂ Cl, ArN ₂ BF ₄	Діакрилати тетраметилен- і діетиленгліколів	NaCl, KSCN	CuCl ₂ , Cu(BF ₄) ₂	1,3:1:1,3:0,1	Ацетон-вода (3:1)	26-38%	45
Нітроарилування	ArN ₂ BF ₄ ArN ₂ HSO ₄ ArN ₂ NO ₃	Стирол, метилметакрилат, акрилонітрил	NaNO ₂	CuAc ₂ (CuOH) ₂ CO ₃	1:1:1:0,1	Ацетон-вода (4:1)	20-29%	14

Продовження табл. 1

Сульфідарилювання	ArN ₂ BF ₄	Стирол, 1,1-дихлоретилен, акрилонітрил	Na ₂ S	CuAc ₂	1:1:0,1	Ацетон-вода (4:1)	20-32%	14
1	2	3	4	5	6	7	8	9
О-Алкілдітіокарбонатоарилювання	ArN ₂ HSO ₄	Акрилонітрил	KSC(S)OEt	Cu(SC(S)OEt) ₂	1:1:1,25:0,25	Ацетон-вода (3:1)	40-51%	18
	ArN ₂ BF ₄	Алілізотіоціанат	KSC(S)OBu KSC(S)OBU ^l	Cu(BF ₄) ₂ CuAc ₂	1:1,5:1,2:0,1	Ацетон-вода (3:1)	45-55%	30
О,О-Діалкілдітіофосфатоарилювання	ArN ₂ BF ₄	Акрилонітрил	KSP(S)(OEt) ₂	Cu(SP(S)(OEt) ₂) ₂	1:1,1,1,2:0,25	Ацетон-вода (3:1)	72%	19
	(BF ₄ N ₂ -C ₆ H ₄) ₂ X	Естери акрилової і метакрилової кислот	KSP(S)(OPr) ₂ KSP(S)(OPr ^l) ₂	CuAc ₂ +Cu	1:2:2:0,15	Ацетон	14-15%	59
Хлоросульфоарилювання	ArN ₂ Cl	Стирол	SO ₂ , NaCl	CuCl ₂	1:3:2:0,3	Ацетон-НАс (4:3)	63-70%	55
Бромосульфоарилювання	ArN ₂ Br, ArN ₂ HSO ₄	Стирол	SO ₂ , KBr	CuBr ₂	1:3:2:0,3	Ацетон-НАс (4:3)	56-83%	55
Тіоціанатосульфоарилювання	ArN ₂ HSO ₄	Стирол	SO ₂ , NH ₄ SCN	CuSCN	1:3:2:0,3	Ацетон-НАс (4:3)	40-69%	56
Алкілксантогена тосульфоарилювання	ArN ₂ HSO ₄	Стирол	SO ₂ , KSC(S)OEt	Cu(SC(S)OEt) ₂	1:3:2:0,3	Ацетон-НАс (4:3)	45-81%	55

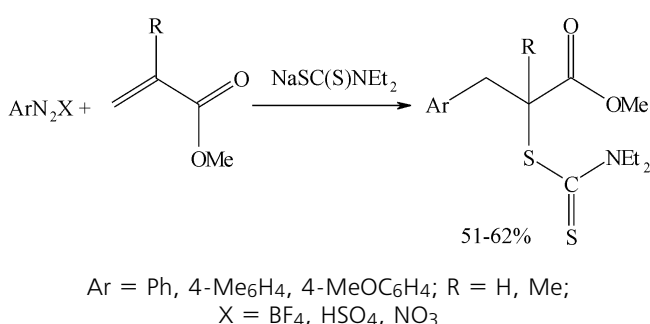


Схема 27

[11], стиrolу [14], α-хлоро- і α, β, β-трифторостиrolів [35, 36] відбувається як у каталітичних, так і некаталітичних умовах, але виходи продуктів тіоціанатоарилювання при відсутності каталізатора значно нижчі. У цих же умовах при відсутності каталізатора, наприклад, хлороарилювання зазначених ненасичених сполук практично не відбувається. Виходячи з цих фактів, у роботі [75] було висунуте припущення, що одним з найбільш важливих факторів, який визначає перебіг реакції аніонарилювання при відсутності каталізатора, є збільшення нуклеофільності аніона.

З метою перевірки висунутого припущення в роботі [76] вивчена взаємодія солей діазонію з естерами акрилової і метакрилової кислот у присутності *N,N*-діетилдітіокарбамат-аніона, більш нуклеофільного ніж роданід-аніон. Встановлено, що тетрафтороборати, сульфати і нітрати арилдіазонію взаємодіють з естерами акрилової і метакрилової кислот у присутності солей *N,N*-діетилдітіокарбаматної кислоти з утворенням 1-*N,N*-діетилдітіокарбамато-1-метоксикарбоніл-2-арилетанів [76] (схема 27).

Слід зазначити, що *N,N*-діетилдітіокарбаматоарилювання акрилатів відбувається практично однаково як з каталізатором (солі Cu або Fe), так і без нього. У випадку застосування сульфатів і нітратів арилдіазонію виходи цільових продуктів зменшуються на 25-30%.

Значна різниця в нуклеофільності тіоціанат- та *N,N*-діетилдітіокарбамат-аніонів, а також наявність неподіленої пари електронів на атомі сірки, з'єднаному з нуклеофільним центром, найімовірніше, може бути поясненням того, що процес дітіокарбаматоарилювання проходить і при відсутності каталізатора.

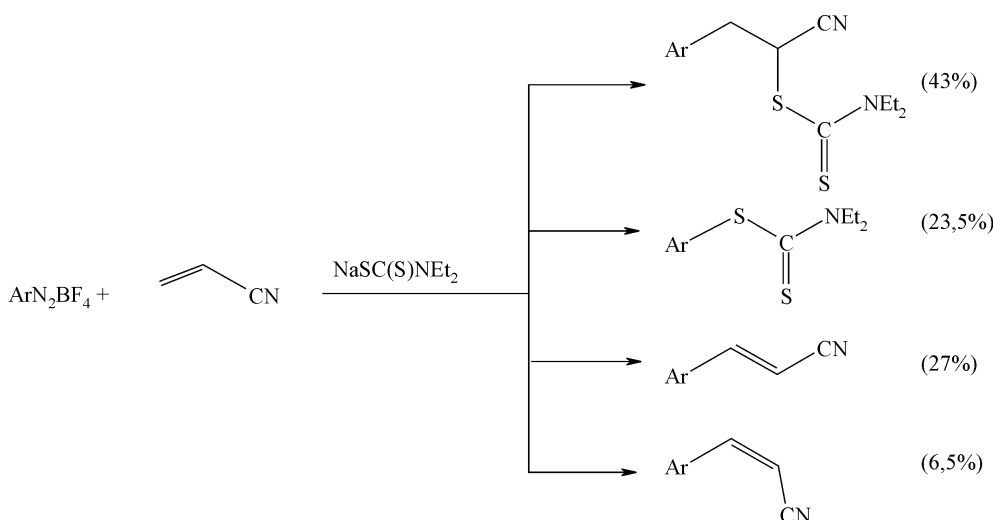


Схема 28

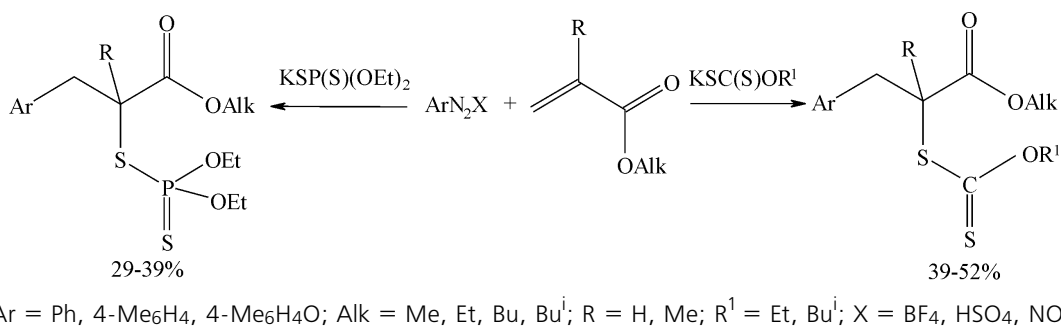


Схема 29

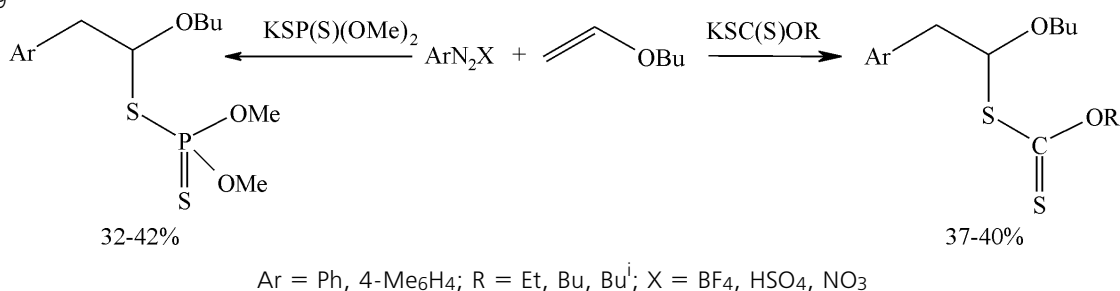


Схема 30

У роботі [77] вивчено поведінку акрилонітрилу в реакції *N,N*-діетилдитіокарбаматоарилування і показано, що на відміну від естерів акрилової та метакрилової кислот такий процес у некаталітичних умовах проходить неоднозначно, причому в некаталітичних умовах реакції аніонарилування і арилування перебігають паралельно (схема 28).

Одержані результати дозволили зробити припущення, що ароматичні солі діазонію будуть вступати в некаталітичну реакцію з ненасиченими сполуками у присутності інших аніонідних реагентів, близьких за ступенем нуклеофільності до *N,N*-діетилдитіокарбаматної групи. Так, у роботах [78, 79, 82, 83] показано, що взаємодія солей діазонію з естерами акрилової і метакрилової кислот у присутності ксантогенат- та *O,O*-діетилдитіофосфат-аніонів приводить відповідно до 1-*O*-алкілдитіокарбонато-1-алкоксикарбоніл-2-арилетанів та 1-(*O,O*-діетилдитіофосфато-1-алкоксикарбоніл)-2-арилетанів. Реакції також супроводжуються утворенням *O*-алкілдитіокарбонато- та *O,O*-діетилдитіофосфатоаренів у кількостях 10-20% (схема 29).

Хлоро(бромо-, тїоціанато-, ізотїоціанато)арилювання вінілбутилового етеру проходить тільки у присутності каталізатора [31]. У зв'язку з цим певний інтерес викликало дослідження взаємодії солей діазонію з вінілбутиловим етером у присутності більш сильних нуклеофільних реагентів. Показано, що тетрафтороборати, сульфати і нітрати арилдіазонію взаємодіють з вінілбутиловим етером у присутності калієвих солей ксантогенатних кислот з утворенням *O*-алкіл(2-арил-1-бутоксietил)дитіокарбонатів [80, 81], а у присутності калієвої солі *O,O*-диметилдитіофосфатної кислоти утворюються *O,O*-диметилдитіофосфато-1-бутоксietил-2-арилетани [84, 85]. Реакції проходять практично однаково як з каталізатором, так і без нього і супроводжуються утворенням побічних продуктів — *O*-алкілдитіокарбонато- та *O,O*-діетилдитіофосфатоаренів (схема 30).

Хлоро(бромо-, тїоціанато-)арилювання хлористого і бромистого алїлів реалізується тільки в каталітичних умовах [25]. У роботах [86-88] досліджено тїоціанато- та *O*-алкілдитіокарбонатоарилювання алїлгліцидилового етеру — біфункціо-

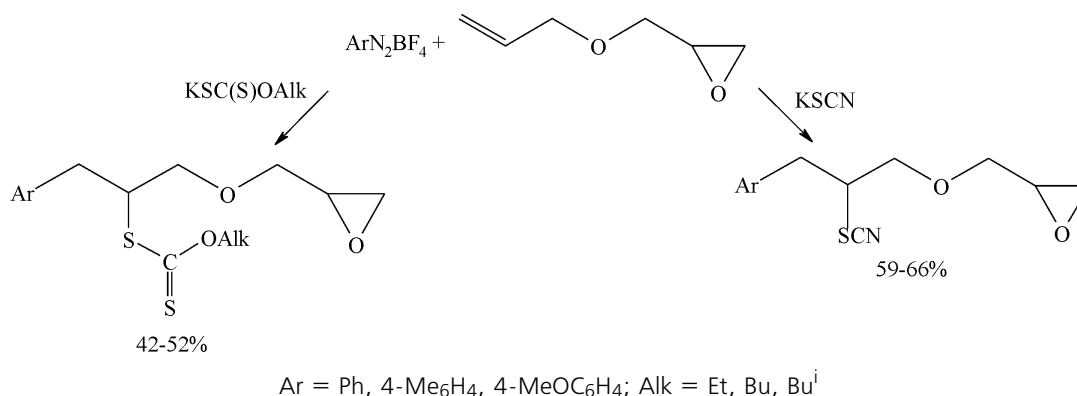
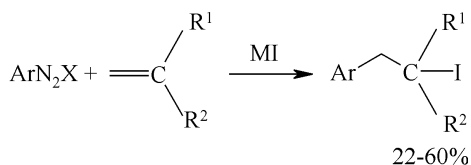
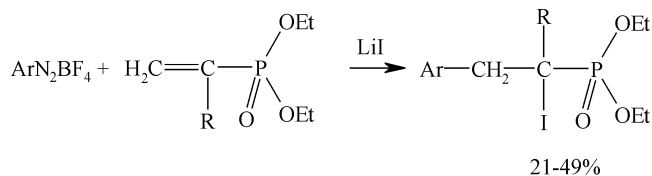


Схема 31



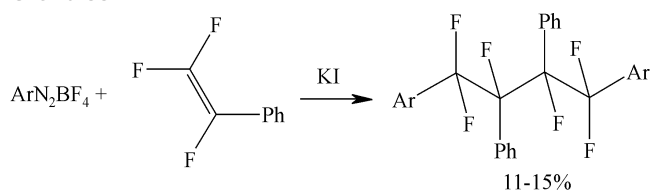
Ar = Ph, 2-Me₆H₄, 3-Me₆H₄, 4-Me₆H₄, 4-MeOC₆H₄;
R¹ = H, Me, Pr; R² = COOMe, COOBu, CN;
X = Cl, BF₄, HSO₄; M = K, Na, NH₄

Схема 32



Ar = Ph, 2-Me₆H₄, 3-Me₆H₄, 4-Me₆H₄,
4-MeOC₆H₄; R = H, Me

Схема 33



Ar = Ph, 4-Me₆H₄, 4-NO₂C₆H₄

Схема 34

нальної сполуки, що містить алільний фрагмент і епоксигрупу. Тетрафтороборати арилдіазонію взаємодіють з алілгліцидоловим естером у присутності роданіду калію з утворенням (2-тіоціанато-3-арилпропоксиметил)оксиранів [86, 87], а у присутності

калієвих солей ксантогенатних кислот з утворенням (2-*O*-алкідитіокарбонато-3-арилпропоксиметил)оксиранів [88]. Виходи продуктів тіоціанато- і алкілксантогенатоарилування алілгліцидолового етеру практично однакові в каталітичних і некаталітичних умовах (схема 31).

У роботах [89, 90] вперше описано йодоарилування похідних акрилової кислоти. Реакцію проводять у водному середовищі або в органічних розчинниках (етанолі, бензолі, діоксані, ДМСО, ДМФА). На виходи арилйодоетанів впливає будова субстрату, а також природа і положення замісника в ароматичному ядрі солі діазонію. Йодоарилування акрилонітрилу проходить більш інтенсивно, ніж йодоарилування естерів акрилової кислоти. Виходи йодоарилпохідних зростають при переході від метилових естерів акрилових кислот до бутилових і при введенні алкільних замісників в α-положення, що, можливо, пояснюється стійкістю інтермедіату Ar-C*(R¹)C(O)Oalk.

Введення в реакцію солей діазонію, які містять донорні замісники в *para*-положенні, сприяє збільшенню виходів цільових продуктів у порівнянні з *ortho*- і *meta*-ізомерами [91]. У всіх випадках поряд із продуктами йодоарилування утворюються продукти йодування ароматичного ядра (схема 32).

При обробці спиртовим лугом 1-йодо-1-метоксикарбоніл(ціано)-2-арилалканів відбувається дегідройодування і гідроліз естерної групи з утворенням з високими виходами (70-90%) похідних коричної кислоти, що містять замісники в α-положенні і в ароматичному ядрі [90].

Вплив гетероатомних замісників на можливість вступу подвійного зв'язку в реакцію йодоарилування

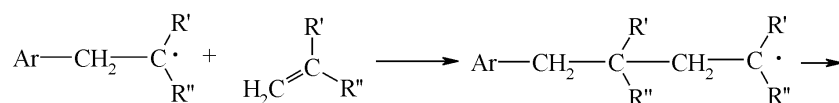
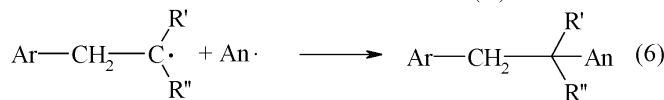
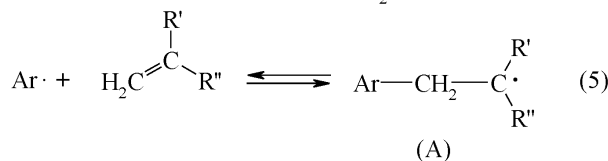
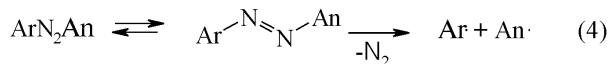
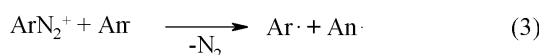
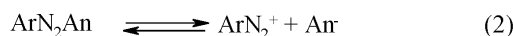


Схема 35

Таблиця 2

Умови некаталітичних реакцій ароматичних солей діазонію з алкенами в присутності нуклеофілів

Реакція аніонарилювання	Сіль діазонію	Алкен	Аніоноідний реагент	Сіль діазонію : алкен : аніоноідний реагент	Реакційне середовище
N,N-Діетилдитіокарбаматоарилювання	ArN ₂ BF ₄ ArN ₂ HSO ₄ ArN ₂ NO ₃	Естери акрилової і метакрилової кислот	NaSC(S)NEt ₂	1:1,2:1,5	Ацетон-вода (2:1)
	ArN ₂ BF ₄	Акрилонітрил	NaSC(S)NEt ₂	1:1:1,25	Ацетон-вода (2:1)
O-Алкілдитіокарбонатоарилювання	ArN ₂ BF ₄ ArN ₂ HSO ₄ ArN ₂ NO ₃	Естери акрилової і метакрилової кислот	KSC(S)OEt KSC(S)OBu ^t	1:1,4:1,5	Ацетон, ацетон-вода (2:1)
	ArN ₂ BF ₄ ArN ₂ HSO ₄ ArN ₂ NO ₃	Вінілбутиловий етер	KSC(S)OEt KSC(S)OBu ^t KSC(S)OBu ^t	1:1.1:1.2	Ацетон-вода (3:1)
	ArN ₂ BF ₄	Алілгліцидиловий етер	KSC(S)OEt KSC(S)OBu ^t KSC(S)OBu ^t	1:1,2:1,5	Ацетон, ацетонітрил, ацетон-вода (2:1)
O,O-Діалкілдитіофосфатоарилювання	ArN ₂ BF ₄ ArN ₂ HSO ₄ ArN ₂ NO ₃	Естери акрилової і метакрилової кислот	KSP(S)(OEt) ₂	1:1,4:1,5	Ацетон-вода (2:1)
	ArN ₂ BF ₄	Вінілбутиловий етер	KSP(S)(OMe) ₂	1:1,2:1,2	Ацетон, ацетонітрил, ацетон-вода (2:1)
Тіоціанатоарилювання	ArN ₂ BF ₄	Алілгліцидиловий етер	KSCN	1:1,25:1,5	Ацетон, ацетон-вода (2:1)
Йодоарилювання	ArN ₂ Cl ArN ₂ HSO ₄ ArN ₂ BF ₄	Естери акрилової і метакрилової кислот, акрилонітрил	MI	1,6:1:1,6	Вода, бензол, діоксан, ДМСО, ДМФА

досліджений на прикладі вінільних похідних фосфору, зокрема етилових естерів вінілфосфонової і 2-пропенілфосфонової кислот [91] (схема 33).

У реакції тетрафтороборатів арилдіазонію з α,β , β -трифторостиролом у присутності йодиду калію замість очікуваних продуктів йодоарилювання виділені 1,4-діарил-2,3-дифеніл-1,1,2,3,4,4-гексафторбутани [92]. У даному випадку утворюються винятково *мезо*-ізомери тетраарилперфторобутанів, отже реакція перебігає за радикальним механізмом з утворенням проміжних радикалів складу PhCFCF₂Ar з наступною їх димеризацією, що узгоджується з даними роботи [93] (схема 34).

Ймовірно схему механізму некаталізованої взаємодії солей діазонію з ненасиченими сполуками у присутності сильних нуклеофілів можна представити наступним чином (схема 35).

У розчинниках, які не викликають дисоціації на стадії (1), перебігає обмінна реакція між аніоном солі діазонію і зовнішнім аніоном. У воді або водно-ацетоновому середовищі сіль діазонію дисоціює за схемою (2).

У присутності таких сильних нуклеофільних груп як роданидні, *N,N*-діетилдитіокарбаматні, *O*-алкілксантогенатні, *O,O*-діалкілдитіофосфатні відбувається одноелектронне перенесення від них на катіон арилдіазонію з утворенням арильного радикалу (реакція 3). У нейтральному або лужному середовищах сіль діазонію переходить в азосполуку, що далі розкладається з виділенням азоту і утворенням вільних радикалів (реакція 4). Далі

арильні радикали взаємодіють з ненасиченими сполуками з утворенням арилалкільних радикалів (реакція 5), які вдалося зафіксувати методом ЕПР [73, 74]. Надалі напрямок реакції визначається стабільністю цих радикалів. Якщо радикал (А) достатньо стабільний, то проходить аніонарилювання ненасичених сполук (реакція 6). Якщо він нестабільний, то перебігають реакції (7, 8) які приводять до утворення функціалізованих похідних бензолу типу ArAn і смолоподібних полімерних речовин [94-96]. Утворення похідних типу ArAn є побічним процесом реакції аніонарилювання олефінів, що стає основним у відсутності останніх [94, 97-101].

Умови некаталітичних реакцій ароматичних солей діазонію з алкенами у присутності нуклеофілів представлені в табл. 2.

Висновки

Узагальнення та систематизація літературних даних свідчать, що для органічного синтезу значний інтерес становить подальше розширення кола використаних у реакції аніонарилювання ненасичених сполук, солей діазонію, особливо на основі гетероциклічних амінів та діамінів ароматичного ряду, а також не вивчених на теперішній час нуклеофілів. Важливим аспектом залишається розробка ефективних та вдосконалення існуючих методик реакцій аніонарилювання, а також зведення до мінімуму конкуруючих процесів з метою одержання важкодоступних жирноароматичних синтонів, які містять декілька реакційних центрів.

Література

1. Meerwein H., Bucher E., Emster K. // *J. Pract. Chem.* — 1939. — Vol. 152. — P. 237-266.

2. Рондестведт Х.С. *Органические реакции*. — М.: Мир, 1965. — Т. 11. — С. 199-266.
3. Rondstvedt C.S. // *Org. Reaction*. — N-Y-L. John Wiley and Sons, 1976. — Vol. 247. — P. 224-259.
4. Домбровский А.В. *Реакции и методы исследования органических соединений*. — М.: ГНТХЛ, 1962. — С. 286-373.
5. Ганущак Н.И. *Дис. ... докт. хим. наук*. — Л., 1973. — 352 с.
6. Домбровский А.В. // *Усп. хим.* — 1984. — Т. 53, №10. — С. 1625-1645.
7. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Домбровский А.В. // *Усп. хим.* — 1994. — Т. 63. — С. 269-279.
8. Ганущак М.І., Гришук Б.Д., Баранов В.О. та ін. // *Укр. хім. журн.* — 1977. — Т. 43, №12. — С. 1299-1303.
9. Ганущак Н.И. // *Вест. Львов. у-та. Сер. хим.* — 1980. — №22. — С. 53-57.
10. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И. *Новые методы и реагенты в тонком органическом синтезе* // *Тез. докл. V Всесоюз. симп. по орг. синтезу*. — М., 1988. — С. 30-31.
11. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И. // *ЖОХ*. — 1989. — Т. 59, №8. — С. 1868-1872.
12. Гришук Б.Д., Проданчук Н.Г., Горбовой П.М., Синченко В.Г. // *Хим.-фарм. журн.* — 1990. — Т. 24, №2. — С. 139-140.
13. Гришук Б.Д., Горбовий П.М., Ганущак М.І. // *Тез. доп. XVI Укр. конф. з орг. хім.* — Тернопіль, 1992. — С. 244.
14. Гришук Б.Д. *Автореф. дис. ... докт. хім. наук*. — Львів, 1995. — 40 с.
15. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Кудрик Е.Я., Ганущак Н.И. // *ЖОХ*. — 1993. — Т. 63, №10. — С. 2335-2341.
16. Найдан В.М., Найдан Г.Д. // *ЖОрХ*. — 1974. — Т. 10, №3. — С. 664, 665.
17. Обушак Н.Д. // *ЖОрХ*. — 1998. — Т. 34, №10. — С. 1576-1577.
18. Найдан В.М., Найдан Г.Д., Литвин Г.В. // *ЖОрХ*. — 1978. — Т. 14, №9. — С. 2010, 2011.
19. Найдан В.М., Найдан Г.Д. // *ЖОХ*. — 1978. — Т. 48, №12. — С. 2787, 2788.
20. Pataj S. *The Chemistry of Cyanates and Their Thio Derivatives*. — Jerusalem, 1977. — Pt II. — P. 819-886.
21. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Кудрик Е.Я., Ганущак Н.И. // *ЖОХ*. — 1991. — Т. 61, №11. — С. 2583-2588.
22. Гришук Б.Д., Проданчук Н.Г., Синченко В.Г. и др. // *Хим.-фарм. журн.* — 1991. — № 12. — С. 47, 48.
23. Гришук Б.Д., Кудрик Е.Я., Горбовой П.М. и др. // *ЖОХ*. — 1994. — Т. 64, №8. — С. 1294-1297.
24. Гришук Б.Д., Синченко В.Г., Горбовой П.М. и др. // *Хим.-фарм. журн.* — 1995. — № 6. — С. 33-36.
25. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И. и др. // *ЖОХ*. — 1993. — Т. 63, №7. — С. 1655-1658.
26. Гришук Б.Д., Синченко В.Г., Горбовой П.М., Кудрик Е.Я. // *Хим.-фарм. журн.* — 1994. — №9. — С. 39-41.
27. Обушак Н.Д., Ганущак Н.И., Карпьяк В.В., Роговий М.П. // *ЖОХ*. — 1993. — Т. 63, №8. — С. 1823-1827.
28. Гришук Б.Д., Загричук Г.Я., Горбовой П.М., Барановский В.С. // *ЖОХ*. — 1999. — Т. 69, №6. — С. 995-998.
29. Обушак Н.Д., Карпьяк В.В., Ганущак Н.И. // *Вест. Львов. у-та. Сер. хим.* — 1987. — №28. — С. 71-73.
30. Гришук Б.Д., Горбовий П.М. // *Наук. зап. Тернопільського пед. ун-ту. Сер. хім.* — 1997. — №1. — С. 29-32.
31. Гришук Б.Д., Кудрик Е.Я., Горбовой П.М. и др. // *ЖОХ*. — 1996. — Т. 66, №4. — С. 639-642.
32. Гришук Б.Д., Власык Л.И., Блиндер А.В. и др. // *Хим.-фарм. журн.* — 1996. — №10. — С. 25-27.
33. Горбовой П.М., Загричук Г.Я., Барановский В.С. и др. // *ЖОХ*. — 2000. — Т. 70, №11. — С. 1872-1875.
34. Остап'юк Ю.В., Матійчук В.С., Обушак М.Д. // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* — 2005. — №46. — С. 170-176.
35. Билая Е.Е., Обушак Н.Д., Ганущак Н.И. // *Вест. Львов. у-та. Сер. хим.* — 1989. — №30. — С. 74-78.
36. Билая Е.Е., Обушак Н.Д., Ганущак Н.И. // *ЖОрХ*. — 1997. — Т. 33, №7. — С. 1068-1071.
37. Гришук Б.Д., Горбовий П.М., Кудрик Е.Я. та ін. // *Тез. доп. XVI Укр. конф. з орг. хім.* — Тернопіль, 1992. — С. 243.
38. Grishchuk B.D., Gorbovoy P.M., Baranovskyy V.S., Ganushchak M.I. // *The 2nd Conf. on Multicomponent Reactions, Combinatorial and Related Chemistry, MCR 2003. (Abstr. of Reports)*. — Genova, 2003. — P. 133.
39. Горбовой П.М., Барановский В.С., Ковальский Я.П., Гришук Б.Д. // *ЖОХ*. — 2002. — Т. 72, №8. — С. 1311-1314.
40. Гришук Б.Д., Барановский В.С., Горбовой П.М. и др. // *ЖОХ*. — 2002. — Т. 72, №9. — С. 1497-1500.
41. Гришук Б.Д., Климнюк С.И., Барановский В.С. и др. // *Хим.-фарм. журн.* — 2001. — Т. 35, №7. — С. 26-27.
42. Гришук Б.Д., Климнюк С.И., Барановский В.С. и др. // *Хим.-фарм. журн.* — 2001. — Т. 35, №9. — С. 33-34.
43. Гришук Б.Д., Барановський В.С., Горбовий П.М., Дроздова Е.Л. // *Наук. зап. Тернопільського пед. ун-ту. Сер. хім.* — 2001. — №5. — С. 3-9.
44. Horbovy P., Baranovsky V., Grishchuk B. // *The 8th Intern. Symp. on Separation Sci. (Abstr. of Reports)*. — Torun' (Poland), 2002. — P. 227.
45. Гришук Б.Д., Барановский В.С., Горбовой П.М. // *ЖОХ*. — 2005. — Т. 75, №4. — С. 650-653.
46. Гришук Б.Д., Барановский В.С., Горбовой П.М., Ганущак Н.И. // *ЖОХ*. — 2003. — Т. 73, № 6. — С. 1011-1014.
47. Гришук Б.Д., Власик Л.И., Барановский В.С. и др. // *Хим.-фарм. журн.* — 2002. — Т. 36, №2. — С. 30-32.
48. Гришук Б.Д., Загричук Г.Я., Горбовой П.М. // *ЖОХ*. — 1999. — Т. 69, №2. — С. 283-285.
49. Гришук Б.Д., Загричук Г.Я., Климнюк С.И. и др. // *Хим.-фарм. журн.* — 1999. — Т. 33, №3. — С. 30-31.
50. Гришук Б.Д., Загричук Г.Я., Горбовой П.М. // *ЖОХ*. — 2000. — Т. 70, №5. — С. 809-814.
51. Загричук Г.Я. *Автореф. дис. ... канд. хім. наук*. — Львів, 2000. — 18 с.
52. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Барановский В.С., Ганущак Н.И. // *ЖОХ*. — 2003. — Т. 73, №8. — С. 1342-1345.
53. Горбовой П.М., Барановский В.С., Гришук Б.Д. и др. // *Хим.-фарм. журн.* — 2002. — Т. 36, №3. — С. 20-22.
54. Гришук Б.Д., Барановский В.С., Ковальский Я.П., Горбовой П.М. // *ЖОХ*. — 2004. — Т. 74, №12. — С. 2019-2022.
55. Найдан В.М., Найдан Г.Д. // *ЖОХ*. — 1980. — Т. 50, №11. — С. 2611-2615.

56. Найдан В.М., Найдан Г.Д., Домбровский А.В. // *ЖОХ*. — 1979. — Т. 49, №8. — С. 1829-1830.
57. Гришук Б.Д. Реакції бісдіазотованих солей ароматичних місткових діамінів з алкенами і алкадієнами у присутності хлорид-аніона. — *НМК ВО*. — К., 1993. — 24 с.
58. Гришук Б.Д. Взаимодействие тетрафторобората бифенил-4,4'-бисдиазония и его производных с мононепредельными соединениями в присутствии хлорида натрия и некоторые превращения продуктов реакции. — К., 1993. *Деп. в Укр. НИИНТИ №578-Ук 933*. — 16 с.
59. Ганущак Н.И., Обушак Н.Д., Федорович И.С. // *Укр. хим. журн.* — 1987. — Т. 53, №9. — С. 970-972.
60. Обушак Н.Д., Ганущак Н.И., Лесюк А.И. и др. // *ЖОрХ*. — 1997. — Т. 33, №4. — С. 490-493.
61. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Барановский В.С., Ганущак Н.И. // *Механизмы каталитических реакций. (Тез. докл. 6 Росс. конф.)*. — М., 2002. — Т. 2. — С. 105.
62. Казицына Л.А., Реутов О.А., Бучковский З.Ф. // *ЖОХ*. — 1961. — Т. 31, №9. — С. 2943-2950.
63. Обушак Н.Д., Ганущак Н.И., Ляхович М.Б. // *ЖОрХ*. — 1991. — Т. 27, №8. — С. 1757-1761.
64. Ляхович М.Б., Федорович И.С., Обушак М.Д., Ганущак М.И. // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* — 1992. — №32. — С. 113-116.
65. Обушак Н.Д., Ляхович М.Б., Федорович И.С., Ганущак Н.И. // *ЖОрХ*. — 1996. — Т. 32, №10. — С. 1522-1527.
66. Ляхович М.Б. Автореф. дис. ... канд. хім. наук. — Львів, 1997. — 151 с.
67. Обушак Н.Д., Ляхович М.Б., Федорович И.С., Ганущак Н.И. // *ЖОрХ*. — 1997. — Т. 33, №3. — С. 392-394.
68. Obushak M.D., Lyakhovych M.V., Ganushchak M.I. // *Tetrahedron Lett.* — 1998. — Vol. 39. — P. 9567-9570.
69. Павлов С.Ю. Выделение и очистка мономеров для синтетического каучука. — Л.: *Химия*, 1987. — С. 115-128.
70. Ковальчук Е.П., Ганущак Н.И., Обушак Н.Д., Круняк И.Н. // *Укр. хим. журн.* — 1983. — Т. 49, №2. — С. 161-164.
71. Киприанова Л.А., Левит А.Ф., Грагеров И.П. // *Теор. и эксперим. химия*. — 1976. — Т. 12. — С. 219-224.
72. Грушин В.В., Толстая Т.П., Лисичкина И.П. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* — 1981. — Т. 30 — С. 2175-2178.
73. Ляхович М.Б., Гасанов Р.Г., Обушак Н.Д. и др. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* — 1991. — №5. — С. 1214-1216.
74. Muller U., Utterodt A., Morke W. et al. // *J. of Photochem. and Photobiol., A: Chem.* — 2001. — Vol. 140. — P. 53-56.
75. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Свицерская Л.П., Ганущак Н.И. // *Синтез и реакционная способность органических соединений серы. (Тез. докл. XVII Всесоюз. конф.)*. — Тбилиси, 1989. — С. 163.
76. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Свицерская Л.П. и др. // *ЖОХ*. — 1990. — Т. 60, №2. — С. 432-436.
77. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Кудрик Е.Я., Ганущак Н.И. // *Укр. хим. журн.* — 1995. — Т. 61, №5. — С. 14-16.
78. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Кудрик Е.Я., Ганущак Н.И. // *ЖОХ*. — 1996. — Т. 66, №4. — С. 635-638.
79. Гришук Б.Д., Власик В.И., Блиндер А.В. и др. // *Хим.-фарм. журн.* — 1996. — Т. 30, №11. — С. 46-48.
80. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Кудрик Е.Я., Ганущак Н.И. // *ЖОХ*. — 1996. — Т. 66, №9. — С. 1522-1525.
81. Гришук Б.Д., Власик В.И., Блиндер А.В. и др. // *Хим.-фарм. журн.* — 1996. — Т. 30, №11. — С. 49-51.
82. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Кудрик Е.Я. и др. // *ЖОХ*. — 1997. — Т. 67, №3. — С. 387-390.
83. Гришук Б.Д., Власик В.И., Блиндер А.В. и др. // *Хим.-фарм. журн.* — 1998. — Т. 32, №1. — С. 34-35.
84. Гришук Б.Д., Кудрик Е.Я., Горбовой П.М. и др. // *ЖОХ*. — 1997. — Т. 67, №10. — С. 1654-1656.
85. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Власик Л.И. и др. // *Хим.-фарм. журн.* — 1997. — Т. 31, №11. — С. 37-38.
86. Гришук Б.Д., Загрчичук Г.Я., Горбовой П.М. // *ЖОХ*. — 1999. — Т. 69, №6. — С. 999-1001.
87. Гришук Б.Д., Загрчичук Г.Я., Власик Л.И. и др. // *Хим.-фарм. журн.* — 1999. — Т. 33, №1. — С. 22-23.
88. Горбовой П.М., Кудрик Е.Я., Гришук Б.Д. // *ЖОХ*. — 1998. — Т. 68, №7. — С. 1186-1188.
89. Ганущак Н.И., Обушак Н.Д., Полищук О.П. // *ЖОрХ*. — 1984. — Т. 20, №3. — С. 654-655.
90. Ганущак Н.И., Обушак Н.Д., Полищук О.П. // *ЖОрХ*. — 1986. — Т. 22, №4. — С. 2554-2558.
91. Полищук О.П. Автореф. ... дис. канд. хім. наук. — Львов, 1988. — 16 с.
92. Ганущак Н.И., Билая Е.Е., Обушак Н.Д. // *ЖОХ*. — 1990. — Т. 60, №2. — С. 403-405.
93. Тодрес З.В. // *Итоги науки и техники. Орг. хим.* — Т. 4. — М.: *ВИНИТИ*, 1984. — С. 156.
94. Гришук Б.Д., Загрчичук Г.Я., Горбовой П.М. и др. // *ЖОХ*. — 1999. — Т. 69, №8. — С. 1349-1353.
95. Ганущак Н.И., Голик В.Д., Мигайчук И.В. // *ЖОрХ*. — 1972. — Т.8, №11. — С. 2356-2361.
96. Ганущак Н.И., Обушак Н.Д., Ковальчук Е.П., Трифонова Г.В. // *ЖОХ*. — 1984. — Т.54, №10. — С. 2334-2337.
97. Kochi J.K. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1957. — Vol. 79. — P. 2942-2948.
98. Dickerman S.C., DeSouza D.J., Jacobson N. // *J. Org. Chem.* — 1969. — №3. — P. 710-713.
99. Kumar R., Singh P.R. // *Tetrahedron Lett.* — 1972. — №7. — P. 613-616.
100. Opgenorth H.-J., Ruchardt Ch. // *Liebigs Ann. Chem.* — 1974. — №10. — S. 1333-1347.
101. Singh P.R., Kumar R., Khanna R.K. // *Tetrahedron Lett.* — 1982. — Vol. 23, №49. — P. 5191-5194.

Надійшла до редакції 31.10.2007 р.