Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук
(ИОХ РАН)

на правах рукописи

ДОРОНИН МИХАИЛ МАКСИМОВИЧ

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ СИНТЕЗ С ОБРАЗОВАНИЕМ СВЯЗИ C-S: РЕАКЦИИ СТИРОЛОВ С ДОНОРАМИ S-ФРАГМЕНТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА И СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

1.4.3 – Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
академик РАН,
д.х.н. Терентьев А. О.

Москва – 2025

Выражаю глубокую благодарность научному руководителю академику РАН, проф. РАН, д.х.н. Терентьеву Александру Олеговичу, за предоставленную возможность выполнять научную работу в лаборатории мирового уровня, в окружении высоко квалифицированного научного состава, и неоценимую помощь по ходу её выполнения.

Выражаю особую благодарность своему соруководителю с.н.с, к.х.н. Мулиной Ольге Михайловне за предоставление актуальной и интересной темы работы, а также за переданные знания и опыт, чуткое отношение и индивидуальный подход, за неоценимую помощь и поддержку в ходе выполнения диссертационного исследования.

Благодарю с.н.с., к.х.н. Виль Веру Андреевну и к.х.н. Иловайского Алексея Игоревича за ценные рекомендации и конструктивную критику в ходе выполнения работы, к.х.н. Крылова Игоря Борисовича, к.х.н. Яременко Ивана Андреевича, к.х.н. Павельева Станислава Алексеевича, к.х.н. Демчука Дмитрия Валентиновича, к.х.н. Радулова Петра Сергеевича, к.х.н. Битюкова Олега Вадимовича, к.х.н. Барсегян Яну Артуровну, к.х.н. Белякову Юлию Юрьевну, к.х.н. Фоменкова Дмитрия Игоревича, к.х.н. Сегиду Олега Олеговича, к.х.н. Лопатьеву Елену Романовну, к.х.н. Гришина Сергея Сергеевича, аспиранта Устюжанина Александра Олеговича, аспиранта Дворецкого Андрея Анатольевича, аспиранта Калинина Валерия Игоревича, студента Иванова Юрия Александровича и студентку Заикину Ладу Алексеевну за полезные советы и плодотворный научный диалог, к.х.н. Даеву Елену Дмитриевну за регистрацию спектров ЯМР, к.х.н. Колотыркину Наталью Георгиевну, к.х.н. Чижова Александра Сергеевича за регистрацию масс-спектров высокого разрешения, к.х.н. Миняева Михаила Евгеньевича за проведение рентгеноструктурных исследований, к.ф.-м.н. Медведева Михаила Геннадьевича и студента Кликушина Александра Сергеевича за проведение квантово-химических расчетов.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ **5**

ГЛАВА 1. Синтез соединений серы высшей валентности из S(II)-субстратов. One-pot синтез с образованием связей S-O и S-X (X = C, N). (литературный обзор) **9**

1. Введение 9
2. Синтез сульфоксидов. Образование S-O и C-S связей 11
3. Синтез сульфинамидов. Образование S-O и S-N связей 42
4. Синтез сульфонов. Образование S-O и C-S связей 48
5. Синтез сульфоксиминов. Образование S-O и S-N связей 57
6. Синтез сульфамидов. Образование S-O и S-N связей 62
7. Синтез сульфонимидамидов. Образование S-O и S-N связей 71
8. Заключение 74

ГЛАВА 2. Окислительный синтез с образованием связи C-S: реакции стиролов с донорами S-фрагментов с применением электрического тока и солей металлов переменной валентности (обсуждение результатов) **75**

2.2 Электрохимическое дисульфенилирование винилазидов тиолами с образованием *гем*-бистиоенаминов 76

2.2 Электросинтез *N*-незамещенных енаминосульфонов из винилазидов и сульфинатов натрия 80

2.3 Электросинтез *(E)*-винилсульфонов из дисульфидов и алкенов 84

2.4 Сульфонилирование винилазидов сульфинатами натрия под действием $Mn(OAc)_3$ 91

2.5 Радикальное сульфонилирование винилазидов с использованием церий (IV) аммоний нитрата (CAN) для окисления сульфинатов натрия 95

2.6 Окислительное ксантилирование винилазидов при окислении ксантогенатов калия церий (IV) аммоний нитратом (CAN) 106

ГЛАВА 3. Экспериментальная часть **113**

Экспериментальная часть к главе 2.1. 113

Экспериментальная часть к главе 2.2. 116

Экспериментальная часть к главе 2.3. 120

Экспериментальная часть к главе 2.4. 132

Экспериментальная часть к главе 2.5. 137

Экспериментальная часть к главе 2.6. 155

ВЫВОДЫ **168**

ПЕРЕЧЕНЬ СТАТЕЙ ПО ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ **169**

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ **170**

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 171

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Диссертационная работа посвящена развитию новых подходов к образованию связи C-S в окислительных реакциях, протекающих как под действием окислителей на основе металлов переменной валентности, так и под действием электрического тока.

Процессы окислительного сочетания перспективны для органического синтеза, поскольку позволяют образовывать связи C-C, C-Het и Het-Het без предварительной функционализации исходных субстратов. Активация последних в этих превращениях осуществляется путем окисления, в ходе которого образуются высоко реакционноспособные интермедиаты – радикалы, ион-радикалы и ионы. Однако существенным ограничением этого подхода является большое число побочных процессов, именно поэтому поиск подходящих условий для селективного окислительного сочетания является ключевой задачей. Так, особое место в этой области занимает поиск и разработка окислительных подходов к образованию связей C-S и S-Het.

Обычно в реакциях окислительного сочетания применяют различные окислители на основе металлов переменной валентности, пероксидов и гипервалентных соединений галогенов. Окислители на основе металлов переменной валентности в процессах окислительного сочетания особенно интересны, поскольку зачастую природа металлсодержащего окислителя может оказывать существенное влияние на реакционную способность получающихся радикалов. В этой связи применение окислительных систем на основе металлов переменной валентности позволяет контролировать реакционную способность радикалов через их координацию с соединениями металлов.

Другим активно развивающимся направлением является электрохимическое окислительное сочетание, поскольку оно позволяет избежать использования стехиометрических количеств окислителя. Благодаря возможности изменения большого числа параметров электролиза можно тонко регулировать реакционную способность исходных соединений. Однако для достижения высокой селективности электросинтеза нередко требуется проведение реакций при контролируемом потенциале, либо в разделенной электрохимической ячейке. Напротив, реакции в экспериментально простом гальваностатическом режиме в неразделенной электрохимической ячейке зачастую протекают недостаточно селективно, поскольку наряду с процессами окисления, могут проходить и процессы восстановления. Поэтому поиск компромисса между простотой и эффективностью электросинтеза в этих процессах является одной из актуальных задач.

Настоящее диссертационное исследование направлено на поиск и разработку новых подходов к вовлечению разнообразных сераорганических соединений в окислительные процессы

с образованием связи C-S, как под действием электрического тока, так и при окислении соединениями металлов переменной валентности.

Цель работы. Поиск и исследование реакций с образованием связи C-S в условиях окисления как окислителями на основе металлов переменной валентности, так и электрическим током.

Научная новизна и практическая значимость работы. Настоящее диссертационное исследование направлено на изучение окислительных процессов с образованием связи C-S, либо протекающих в условиях электролиза, либо под действием окислителей на основе металлов переменной валентности. Большинство этих процессов включает промежуточное образование свободных S-центрированных радикалов.

Разработан метод сульфенилирования винилазидов тиофенолами в электрохимических условиях. Продукты, образующиеся вследствие этой трансформации - *гем*-бистиоенамины - являются результатом образования двух связей C-S за одну синтетическую стадию.

Предложен электрохимический метод сульфонилирования винилазидов сульфинатами натрия с образованием *N*-незамещенных енаминосульфонов. Реакция протекает селективно с образованием енаминосульфонов с *Z*-конфигурацией.

Впервые удалось задействовать относительно инертные дисульфиды в процессе электроокислительного сульфонилирования алкенов. В результате этой реакции получаются *(E)*-винилсульфоны, при этом за одну синтетическую стадию образуется два типа связей: C-S и S-O. Реакция протекает в гальваностатическом режиме в смеси диоксан:вода (1:1) с применением конструкционно простой неразделенной электрохимической ячейки. Тонко подобранная комбинация растворителя, электролита и режима электролиза позволяет получать *(E)*-винилсульфоны.

Осуществлен синтез *N*-незамещенных енаминосульфонов из винилазидов и сульфинатов натрия с использованием ацетата марганца (III). Разработанный подход позволяет использовать окислитель в субстехиометрических количествах, приводя к енаминосульфонам с высокими выходами.

Впервые реализован синтез α-сульфонилированных кетазинов из винилазидов и сульфинатов натрия, протекающий через каскад радикальных реакций с образованием связей C-S/N-N. Этот процесс проливает свет на одну из редких граней реакционной способности иминильных радикалов, а именно, на радикальное N-N сочетание, которое протекает вопреки типичным для них процессов восстановления, внутримолекулярной циклизации и 1,n-HAT.

Показано, что лабильные ксантогенаты могут быть использованы в окислительных трансформациях как источники S-радикалов, и они успешно вступают в реакцию с образованием

связи C-S. Результатом этой трансформации является последовательное селективное образование связей C-S и N-N.

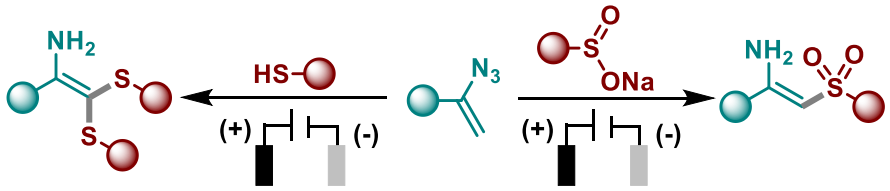
Публикации. По результатам проведенных исследований опубликовано 5 статей в ведущих международных журналах и 11 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на IX Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2021), I Всероссийской конференции "Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты" (Москва, 2021), 6-ом Северо-Кавказском симпозиуме по органической химии (Ставрополь, 2022), XVIII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 2022), III Всероссийской конференции им. академика В.И. Овчаренко "Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты" (Москва, 2023), X Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2023), XXX и XXXI Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (МГУ, Москва), XXVI и XXVII Всероссийских конференциях молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород).

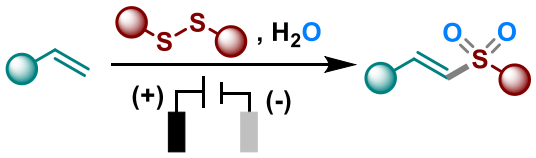
Структура и объем работы. Материал диссертации изложен на 195 страницах и состоит из введения, обзора литературы на тему «Синтез соединений серы высшей валентности из S(II)-субстратов. One-pot синтез с образованием связей S-O и S-X (X = C, N)», обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Поскольку диссертационная работа связана с получением сераорганических соединений, литературный обзор посвящен one-pot синтезу с образованием связей S-O и S-X (X = C, N), при окислении S(II)-субстратов. Библиографический список включает 309 источников. Содержание диссертационной работы представлено в 6 главах (Схема 1).

Схема 1. Общий план диссертационной работы

Главы 2.1 и 2.2 - Электрохимическое сульфенилирование и сульфонилирование винилазидов

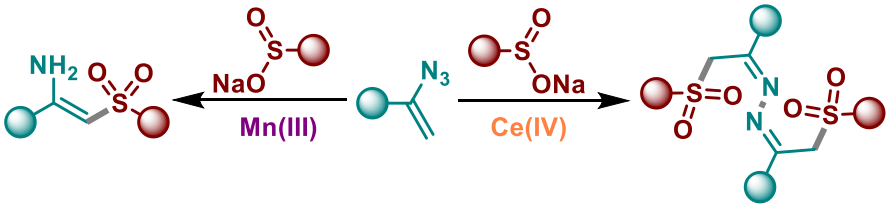


Глава 2.3 - Сульфонилирование алкенов дисульфидами в условиях электролиза

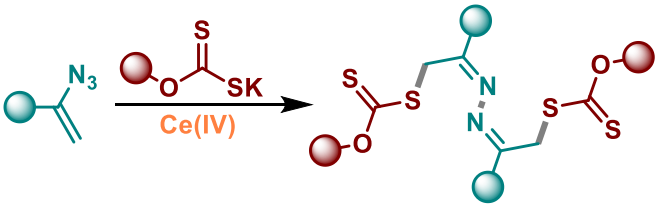


дисульфиды - как новые агенты сульфонилирования алкенов

Главы 2.4 и 2.5 - Окислительное сульфонилирование винилазидов сульфинатами натрия под действием Mn(III) и Ce(IV)



Глава 2.6 - Окислительное ксантилирование винилазидов при окислении ксантогенатов калия церий (IV) аммоний нитратом (CAN)

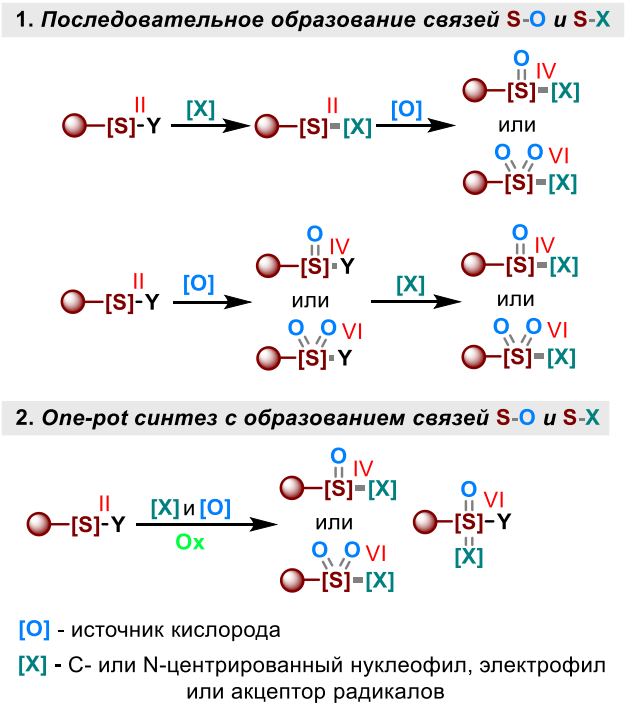


ГЛАВА 1. Синтез соединений серы высшей валентности из S(II)-субстратов. One-pot синтез с образованием связей S-O и S-X (X = C, N). (литературный обзор)

1. Введение

В последние десятилетия активно изучаются окислительные процессы, сопровождающиеся образованием различных связей C-C, C-Het и Het-Het.[1-7] Такой интерес вызван тем, что до недавнего времени окислительные реакции с one-pot образованием нескольких типов связей считались недостаточно контролируемыми для достижения высокой селективности. Однако прогресс в области фоторедокс катализа,[8, 9] электросинтеза[10, 11] и окислительного кросс-сочетания[5, 12] демонстрирует, что высокая степень направленности для окислительных процессов представляется достижимой. Тем не менее, одним из основных вызовов в этой области является поиск подходящих условий и субстратов для проведения таких трансформаций. Важно отметить, что для окислительных реакций характерно большое число побочных процессов, таких как переокисление и фрагментация, что существенно усложняет поиск и разработку соответствующей методологии.

Схема 2. Подходы к синтезу сераорганических соединений S(IV) и S(VI)



Серосодержащие соединения широко применяются в дизайне биологически активных молекул,[13] материаловедении,[14, 15] и органическом синтезе[16]. Так, благодаря широкому ряду стабильных валентных состояний атомов серы, а также способности образовывать устойчивые связи S-S и S-Het сераорганические соединения обладают огромным структурным

разнообразием. Принимая во внимание обилие сераорганических соединений, подходы к их получению, особенно для молекул содержащих большое число различных заместителей при атоме серы, долгое время представляли собой многостадийную функционализацию (Схема 2, 1). По этой причине, ряд перспективных серосодержащих молекул был ранее синтетически труднодоступен и не учитывался в качестве фармакофоров.[17] К настоящему моменту, как альтернатива существующим стратегиям к синтезу разнообразных серосодержащих соединений, могут выступать трансформации, в которых за одну синтетическую стадию образуется несколько разных связей S-Het (Схема 2, 2). Для реализации такого подхода могут быть использованы сераорганические соединения S(II), такие как тиолы, дисульфиды, сульфиды, соли Бунте и т. д. Однако, образование нескольких связей может протекать неселективно и приводить к смеси разнообразных продуктов функционализации, либо приводить к продуктам тривиального окисления с образованием одного типа связей S-X (сульфокислоты, сульфиновые кислоты, дисульфиды и т. д.). Помимо этого, при синтезе сераорганических соединений S(IV) могут проходить процессы переокисления с образованием побочных S(VI)-продуктов. Поэтому поиск и разработка методов синтеза соединений серы S(IV) и S(VI) с использованием структурно более простых и доступных соединений серы S(II) является перспективным направлением и в последние годы привлекает все большее внимание.

Несмотря на то, что существует ряд обзоров по синтезу сераорганических соединений S(IV) и S(VI), обзоры по одностадийному получению таких соединений из S(II)-субстратов, в которых описывается one-pot синтез с образованием двух связей S-O и S-X (X = C, N) к настоящему времени отсутствуют. Настоящий обзор восполняет этот пробел, обобщая литературные данные за последние 10 лет, при необходимости привлекая более ранние работы.

2. Синтез сульфоксидов. Образование S-O и C-S связей

Сульфоксидный фрагмент широко распространен в соединениях природного происхождения и фармацевтических препаратах.[18] Синтетический потенциал сульфоксидов весьма значителен и включает различные трансформации, в том числе такие известные, как перегруппировки Пуммерера и Мислоу-Эванса.[16] Помимо этого, конфигурационная стабильность стереогенного атома серы в сульфоксидах (барьеры пирамидальной инверсии имеют значения в среднем ~ 30-40 ккал/моль)[19] представляет особый интерес в разработке хиральных лигандов и синтезе энантиомерночистых соединений.[20-22] Синтетически сульфоксиды могут быть получены путем прямого окисления сульфидов пероксидами[23], соединениями гипервалентного йода[24, 25] и металлами переменной валентности[26]. Тем не менее, эффективность такого подхода ограничена тенденцией сульфоксидов к дальнейшему окислению с образованием сульфонов. К настоящему времени разработан ряд эффективных подходов к введению сульфинильных заместителей, которые подразумевает синтез сульфоксидов посредством окисления S(II)-субстратов, таких как тиолы, дисульфиды, сульфиды, соли Бунте и тиосульфонаты, с последующим образованием связей C-S. Такая стратегия позволяет за одну синтетическую стадию образовать две химические связи S-O и C-S с использованием структурно более простых исходных веществ.

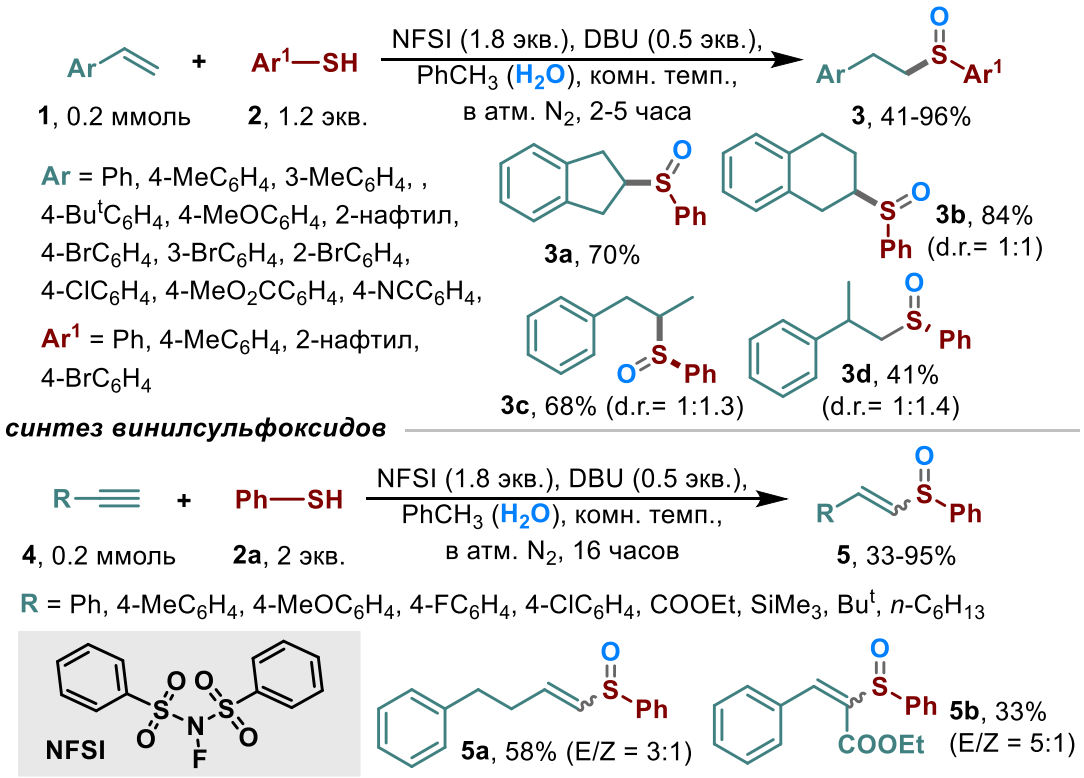
2.1. Сульфинилирование кратных связей

2.1.1. Монофункционализация кратных связей

Различные подходы к сульфинилированию кратных связей были предложены с использованием систем на основе электрофильных фторирующих агентов, таких как NFSI и T-FEDA. Так, было показано, что сульфинилирование ароматических алкенов **1** и алкинов **4** под действием NFSI протекает с образованием сульфоксидов **3** и винилсульфоксидов **5**, если в качестве S(II)-субстратов использовать тиолы **2** (Схема 3).[27] В оптимальных условиях различные ароматические алкены и тиолы образуют сульфоксиды **3** с выходами от 41% до 96%. Следует отметить, что использование алкенов алифатического ряда не приводило к целевым продуктам **3**, тогда как инден, 1,2-дигидронафталин, β-метилстирол и α-метилстирол давали с сопоставимыми выходами продукты **3a**, **3b**, **3c** и **3d**, соответственно. В случае электрон-дефицитного 2,3,5,6-тетрафторбензолтиола вместо продуктов сульфоксидирования был получен исключительно сульфид. Важной особенность разработанного подхода является его универсальность в отношении алкинов **4**. В присутствии двухкратного избытка тиофенола **2a** ароматические и алифатические алкины приводили к образованию винилсульфоксидов в виде

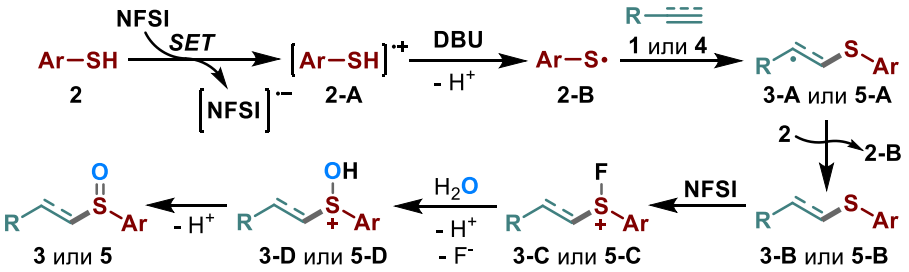
смеси *E*- и *Z*-изомеров с выходами до 95%. Тем не менее, при использовании интернального алкена – этилфенилпропиолата было отмечено уменьшение выхода продукта **5b**.

Схема 3. Сульфинилирование алкенов и алкинов с использованием NFSI в качестве окислителя



Ряд контрольных экспериментов позволил полагать, что образование сульфоксидов обусловлено окислением промежуточного сульфида и генерацией сульфониевых катионов (Схема 4). Это предположение также согласуется с отсутствием сульфоксида в эксперименте с 2,3,5,6-тетрафторбензолтиолом, для которого формирование сульфониевого катиона осложнено.

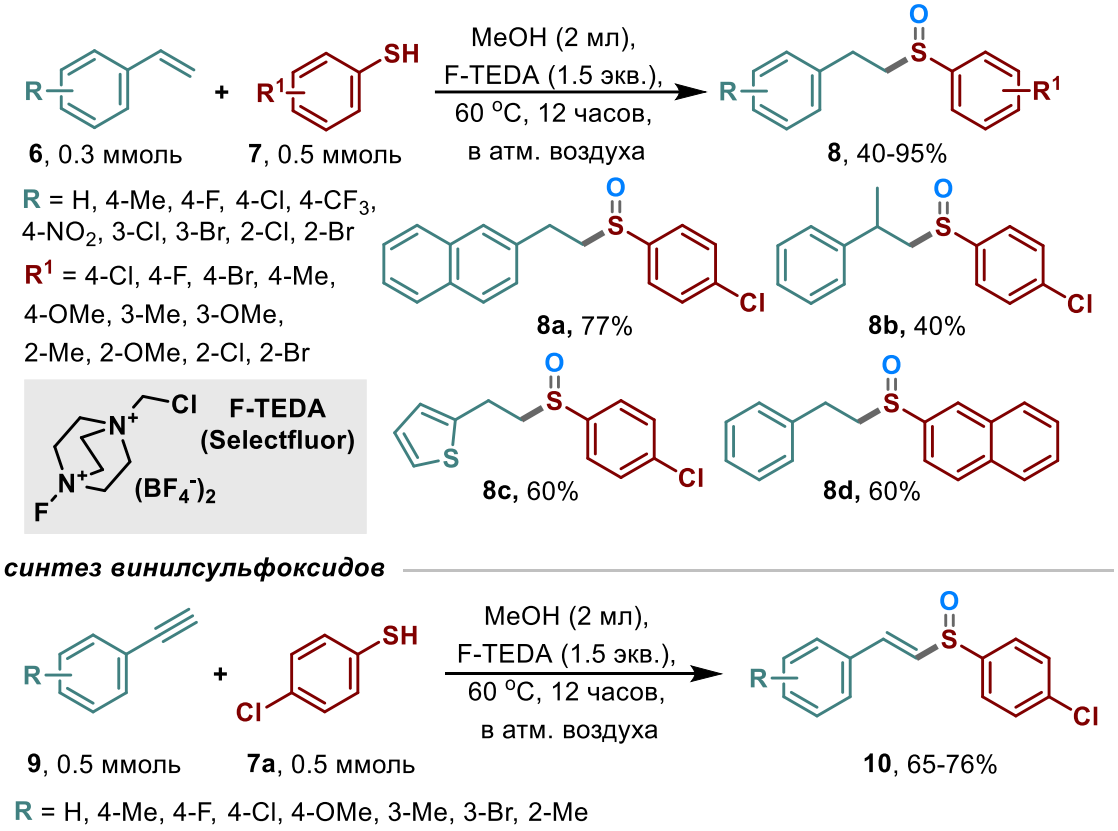
Схема 4. Предполагаемый механизм реакции сульфинилирования алкенов и алкинов с помощью NFSI



Вероятный механизм образования сульфоксидов **3** и винилсульфоксидов **5** включает первоначальную генерацию тиильных радикалов **2-B** в ходе одноэлектронного окисления тиола **2** до катион-радикала **2-A** и его депротонирования основанием. Радикал **2-B** перехватывается кратной связью алкена **3** или алкина **5** с образованием С-центрированного радикала **3-A** или **5-A.** Этот радикал в ходе переноса атома водорода с тиофенола переходит в продукт **3-B** или **5-B.**

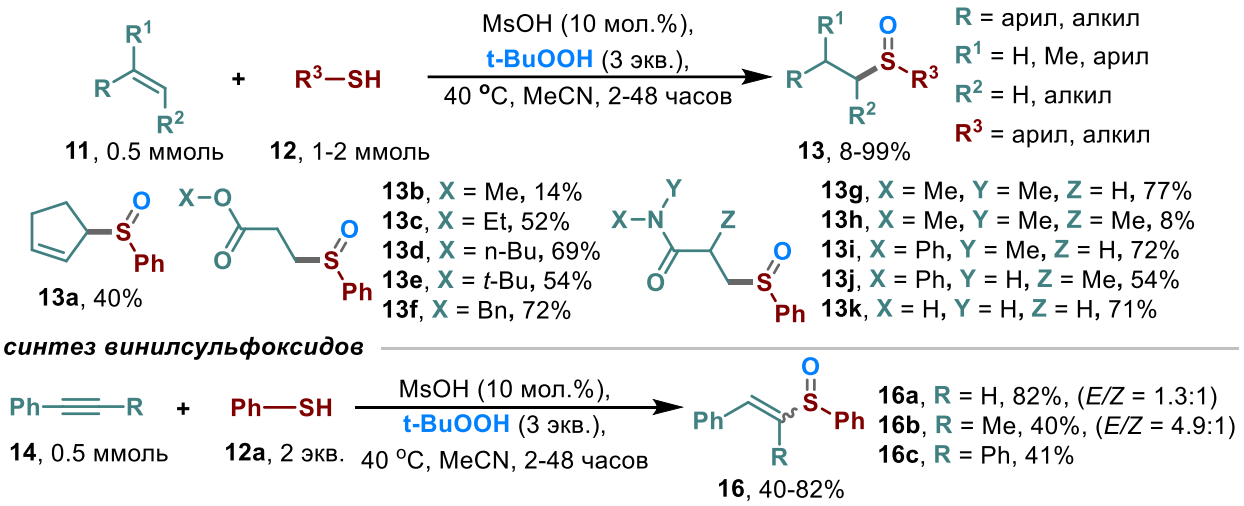
Сульфид **3-B** или **5-B** подвергается электрофильному фторированию по атому серы с образованием сульфониевого катиона **3-C** или **5-C,** который в ходе гидролиза переходит в катион **3-D** или **5-D.** Последующая стадия депротонирования приводит к конечному сульфоксиду **3** или **5**.

Схема 5. Окислительное сульфинилирование алкенов



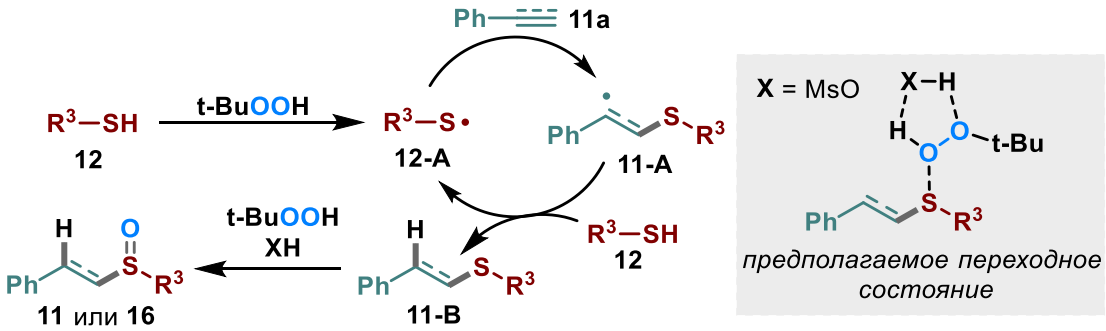
В аналогичном процессе с участием T-FEDA тиолы **7** образуют продукты моносульфинилирования кратных связей – сульфоксиды **8** и винилсульфоксиды **10** (Схема 5).[28] В реакцию с образованием сульфоксидов **8** успешно вступали различные стиролы **6**, содержащие донорные и акцепторные заместители в ароматическом кольце. В случае α-метилстирола выход сульфоксида **8b** несколько ниже. Из ароматических тиолов также были получены сульфоксиды **8** с хорошими выходами. Однако тиолы и алкены алифатического ряда в данных условиях не образуют конечных сульфоксидов **8**. Такая же тенденция была выявлена и для гетероароматических тиолов, пара-нитрофенилмеркаптана и бензилмеркаптана. В оптимальных условиях с использованием ароматических терминальных алкинов винилсульфоксиды **10** были получены в виде *E*-изомеров с выходами от 65% до 76%. Контрольные эксперименты показали, что в данном процессе T-FEDA способствует генерации тиильных радикалов, а также приводит к образованию сульфониевых катионов, которые в ходе гидролиза превращаются в сульфоксиды аналогично вышеупомянутому механизму (Схема 4).

Схема 6. Синтез сульфоксидов с использованием *трет*-бутилгидропероксида



В синтезе сульфоксидов **13** посредством окислительной реакции между алкенами **11** и тиолами **12** в качестве окислителя использовался трет-бутилгидропероксид (TBHP) в присутствии каталитических количеств метансульфоновой кислоты (Схема 6).[29] В оптимальных условиях синтезирован широкий ряд сульфоксидов из ароматических алкенов **11** и тиолов **12**. Напротив, в случае алифатических алкенов **11** или тиолов **12** сульфоксиды **13** образовывались с существенно более низкими выходами (5-17%). Примечательно, что при использовании циклопентена был получен продукт сульфинилирования по аллильному положению **13a** с выходом 40%.

Схема 7. Вероятный механизм образования сульфоксидов **11** и **16**

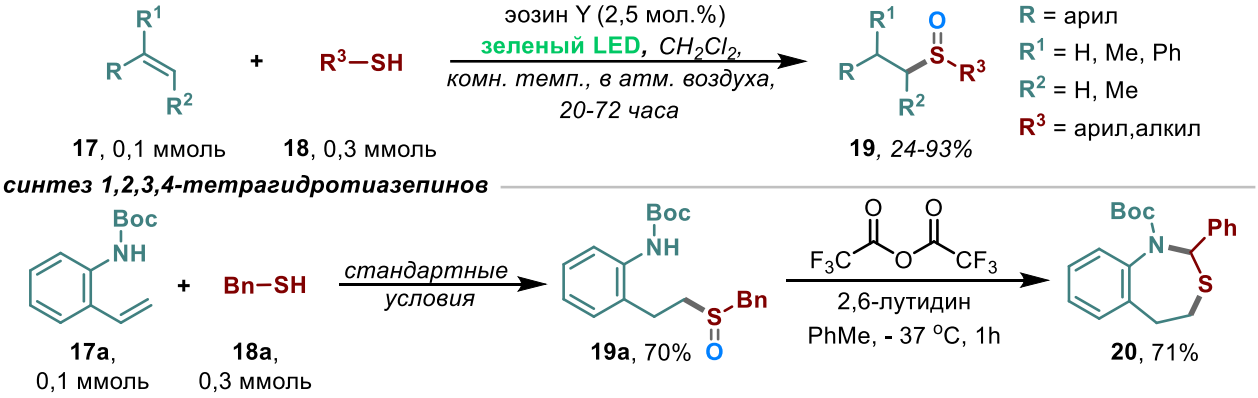


Для активированых алкенов, таких как эфиры и амиды акриловой кислоты наблюдалось образование продуктов **13b-13k** с выходами до 77%. Из ароматических алкинов **14** получены винилсульфоксиды **16** в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров; использование интернальных метилфенилацетилена и дифенилацетилена приводило к снижению выходов целевых сульфоксидов **16b** и **16c** на 40%.

Вероятный механизм включает окисление тиола **12** трет-бутилгидропероксидом до тиильного радикала **12-A**, который присоединяется по кратным связям алкена или алкина **11a** с образованием С-центрированного радикала **11-A** (Схема 7). Последующий перенос атома

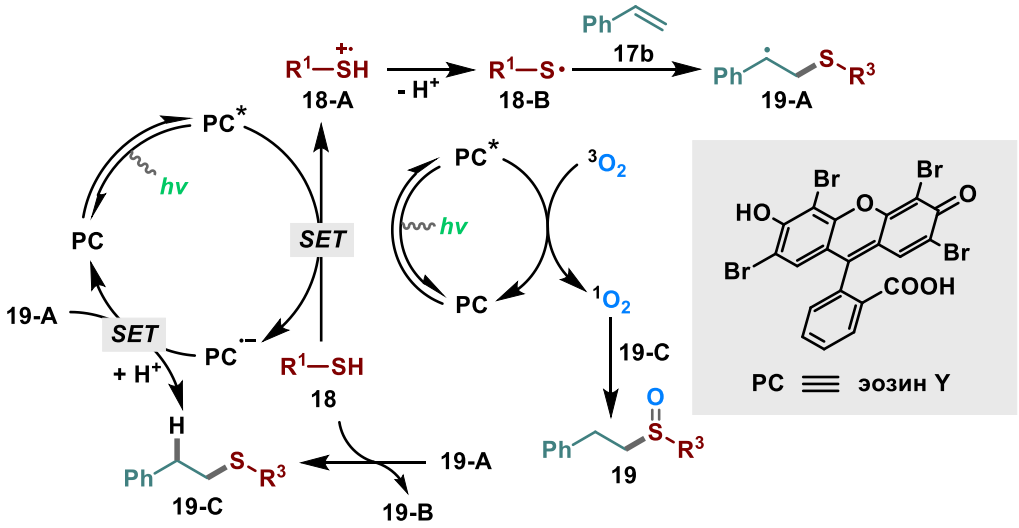
водорода с тиофенола **12** приводит к сульфиду **11-B** и тиильному радикалу **12-A**. Сульфид **11-B** далее окисляется избытком t-BuOOH при содействии метансульфоновой кислоты в сульфоксид **11** или винилсульфоксид **16**.

Схема 8. Фотокаталитическое сульфинилирование алкенов тиолами с использованием эозина Y



Другая группа методов основана на использовании кислорода в качестве терминального окислителя. Так, в большинстве этих процессов используется фоторедокс катализ. В частности, с использованием фотокатализатора эозина Y из тиолов **18** ароматического и алифатического ряда и стиролов **17** получены продукты сульфинилирования **19** с выходами до 93% (Схема 8).[30] При использовании стиролов **17**, содержащих электронодонорные заместители (-OMe и -NHBoc), а также алифатических тиолов **18** и α- и β-замещенных стиролов выход целевых сульфоксидов **19** снижается. Синтетическая применимость данного подхода была продемонстрирована синтезом 1,2,3,4-тетрагидротиазепина **20** из продукта сульфоксидирования **19a** в реакции, протекающей через перегруппировку Пуммерера.

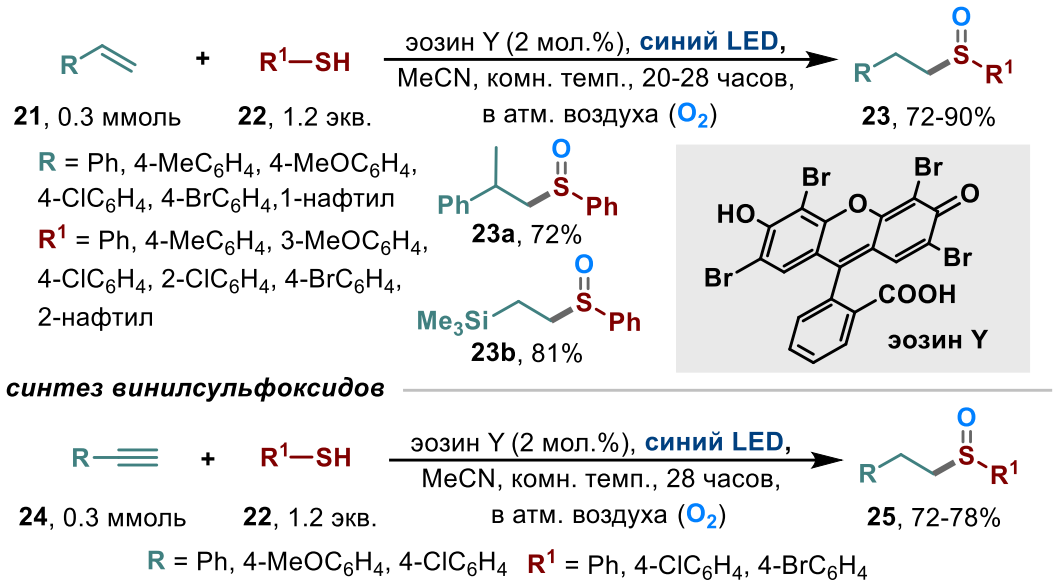
Схема 9. Предполагаемый механизм фотохимического сульфинилирования алкенов **17**



Согласно предполагаемому механизму, на первой стадии фотокатализатор - эозин Y (**PC**) под действием света переходит в возбужденное состояние **PC*** (Схема 9). Одноэлектронное

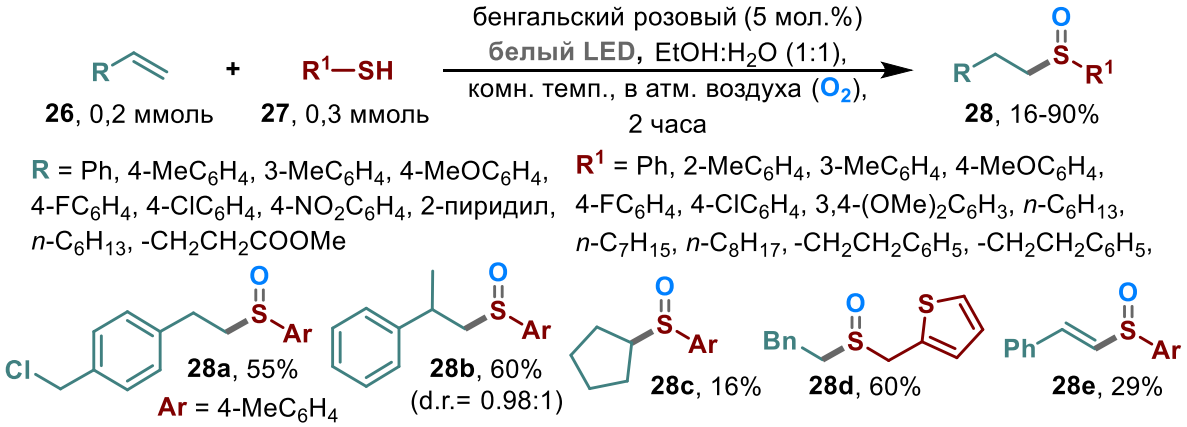
окисление тиола **18** с образованием катион-радикала **18-A** протекает в ходе окислительного гашения **PC***. Стадия депротонирования катион-радикала **18-A** влечет за собой образование тиильного радикала **18-B**, перехват которого кратной связью алкена **17b** приводит к С-центрированному радикалу **19-A**.

Схема 10. Синтез сульфоксидов с использованием фоторедокс катализатора эозина Y



Было предложено два варианта обрыва цепи (Схема 9). В первом случае интермедиат **19-A** восстанавливается фотокатализатором в результате стадии восстановительного гашения и протонируется с образованием сульфида **19-C**. Во втором случае С-центрированный радикал **19-A** отрывает атом водорода от исходного тиола **18**, также приводя к интермедиату **19-C**. Образование конечного сульфоксида **19** происходит в результате окисления сульфида **19-C** синглетным кислородом, образующимся параллельно в результате переноса энергии с **PC***.

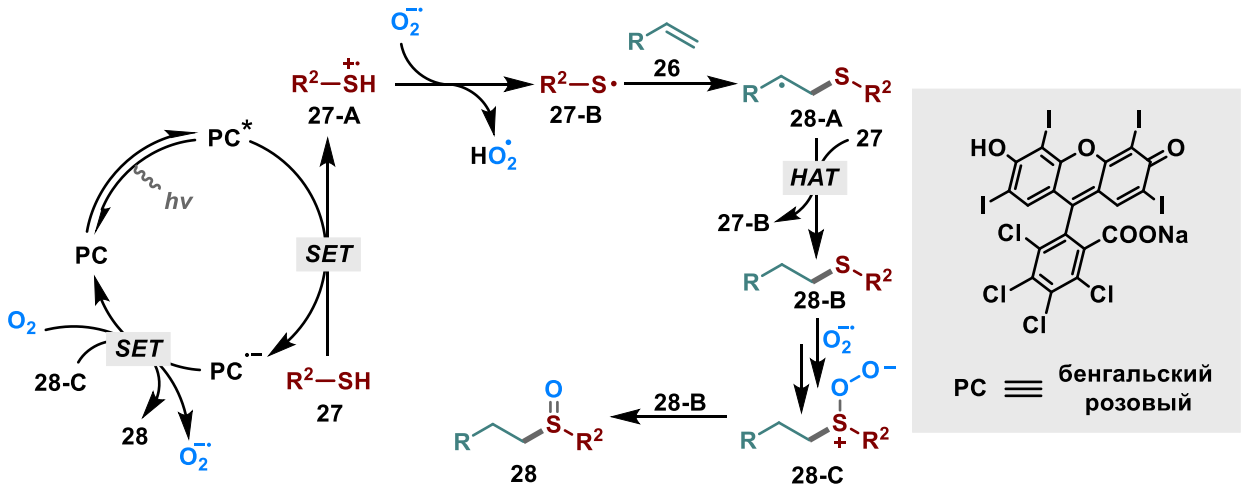
Схема 11. Фотокаталитическое сульфинилирование алкенов тиолами с использованием бенгальского розового



Позднее аналогичный синтез сульфоксидов **23** из тиолов **22** и алкенов **21** был осуществлен при облучении эозина Y синим светом (Схема 10).[31] Разработанный подход применим для

различных стиролов **21** и ароматических тиолов **22**, при этом продукты **23** образуются с выходом от 72% до 90%. Из винилтриметилсилана получен сульфоксид **23b** с выходом 81%. Ароматические алкины **24** в данной реакции дают винилсульфоксиды **25** с выходом 72–78%. Механизме данного процесса до стадии образования сульфида схож с ранее упомянутым механизмом (Схема 9). Однако образование сульфоксидов **23** и **25** предполагается через окисление сульфида промежуточно образующимся супероксид анион-радикалом.

Схема 12. Предполагаемый механизм фотохимического сульфинилирования



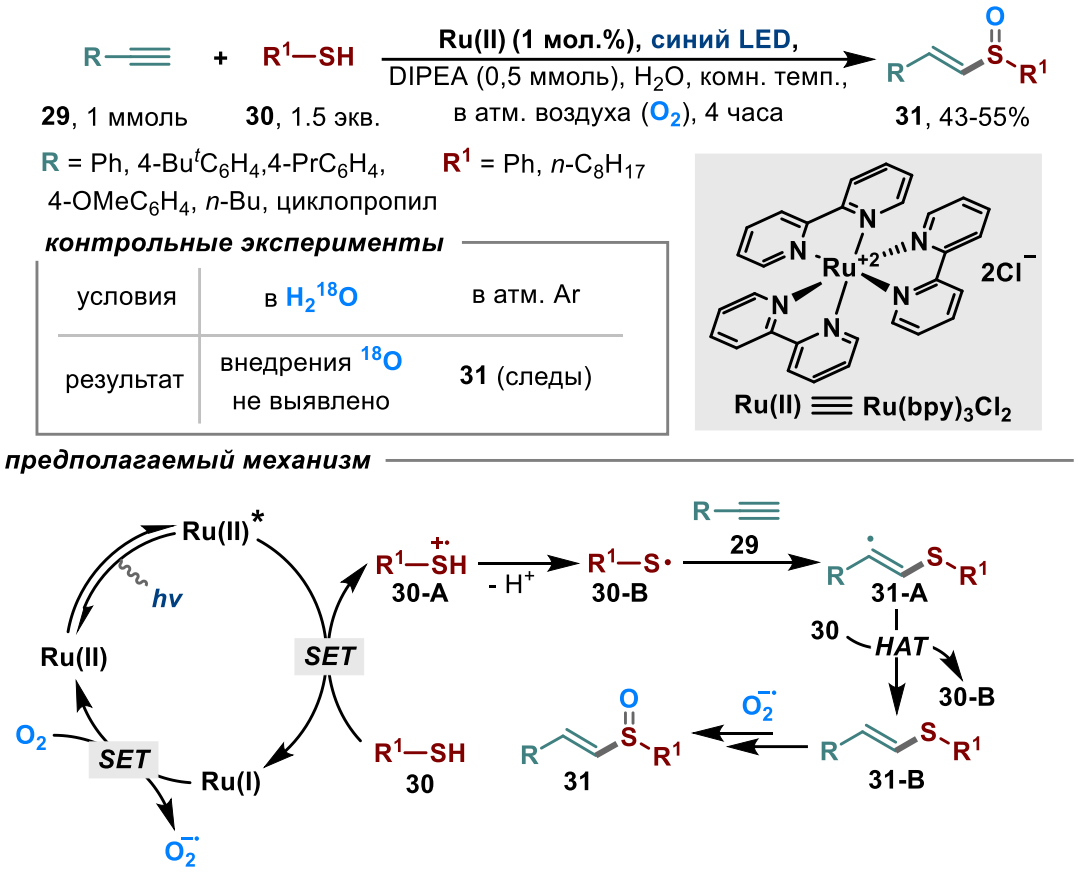
Окислительная система на основе фоторедокс-катализатора бенгальского розового в присутствии кислорода позволяет эффективно получать сульфоксиды **28** из разнообразных стиролов **26** и тиолов **27** ароматического и алифатического ряда; выходы сульфоксидов **28** составляют 16-90% (Схема 11).[32] С сохранением тенденции к высоким выходам реакция протекала и для 2-винилпиридина. При введении в реакцию α-метилстирола продукт **23b** был получен с меньшим выходом. Тем не менее, для алкенов **26** алифатического ряда продукты сульфинилирования **28** образуются с существенно меньшим выходом (16-19%). Помимо алкенов **26**, в реакцию с пара-толилтиолом вступал и фенилацетилен, при этом винилсульфоксид **28e** был получен с выходом 29%.

Эксперименты с введением в реакцию $H_2{}^{18}O$ и проведение реакции в инертной атмосфере показали, что образование сульфоксида **28** обеспечивается наличием кислорода в системе, а не гидролизом образующихся в ходе реакции сульфониевых катионов. Вероятный механизм протекания процесса начинается с перехода фотокатализатора бенгальского розового **PC** в возбужденное состояние **PC*** (Схема 12). Далее в ходе одноэлектронного окисления тиол **27** превращается в катион-радикал **27-A**, который депротонируется с образованием тиильного радикала **27-B**. Радикал **27-B** перехватывается кратной связью алкена **26** с образованием С-центрированного радикала **28-A**, который в ходе отрыва атома водорода от тиола **27** преобразуется в сульфид **28-B**. Далее сульфид **28-B** окисляется супероксид анион-радикалом с

образованием интермедиата **28-C**. Этот интермедиат превращается в конечный сульфоксид **28** при восстановлении исходным сульфидом **28-B**, либо в ходе восстановительного гашения.

E-винилсульфоксиды **31** получены из тиолов **30** и терминальных алкинов **29** в воде при облучении синим светом в присутствии фоторедокс-катализатора $Ru(bpy)_3Cl_2$ с выходами от 43% до 55% (Схема 13).[33] Эффективность подхода сохранялась и при применении тиолов **30** алифатического ряда. Контрольные эксперименты позволили установить, что введение меченой воды $H_2{}^{18}O$ не приводит к изменению соотношения изотопов кислорода в конечном винилсульфоксиде **31**, который образуется с выходом 50%. Однако при проведении реакции в атмосфере аргона, винилсульфоксид **31** был получен только в следовых количествах.

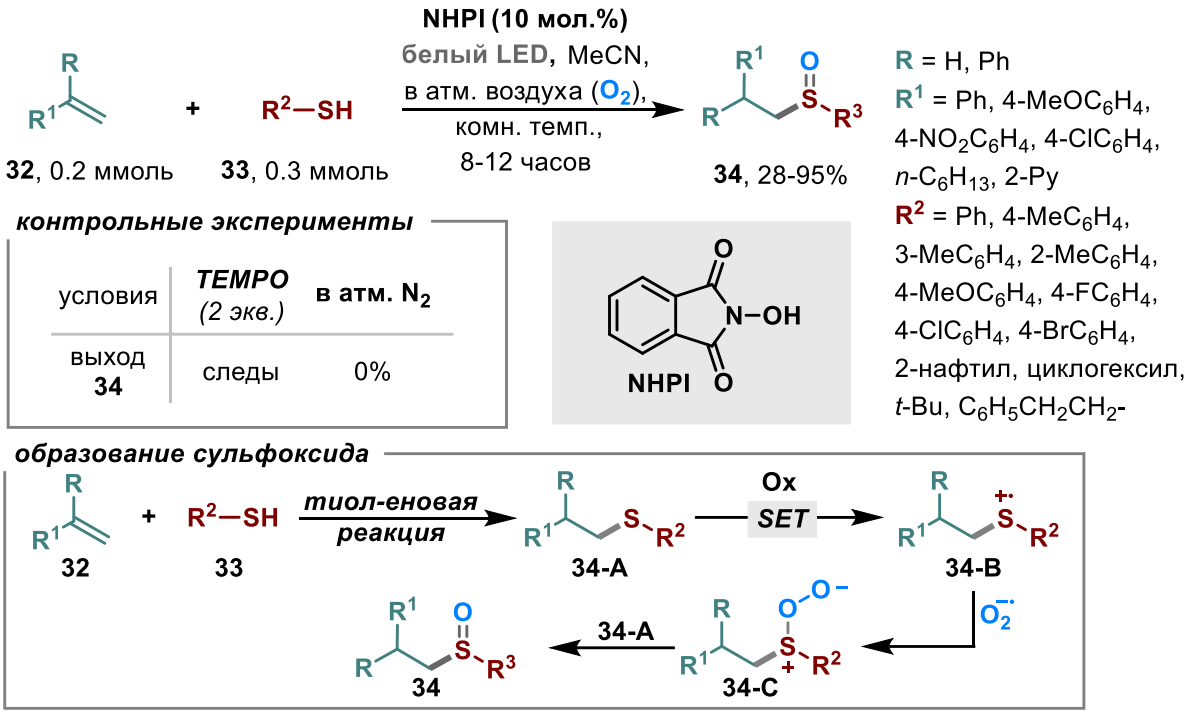
Схема 13. Сульфинилирование алкинов с использованием фотокатализатора $Ru(bpy)_3Cl_2$



На основании этих результатов, а также других контрольных экспериментов, был сформулирован наиболее вероятный механизм (Схема 13). Процесс начинается с перехода фотокатализатора **Ru(II)** в возбужденное состояние **Ru(II)***. Перенос электрона с тиола **30** на **Ru(II)*** приводит к образованию катион-радикала **30-A**, депротонирование которого предполагается как основной путь генерации тиильных радикалов **30-B**. Присоединение радикала **30-B** к кратной связи алкина **29** и последующий перенос атома водорода ведет к винилсульфиду **31-B**. Конечный винилсульфоксид **31** образуется в ходе окисления

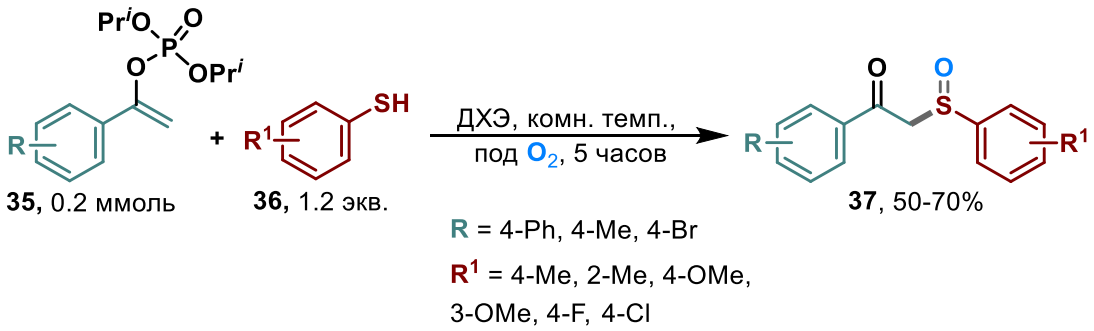
винилсульфида **31-B** супероксид анион-радикалом, образующегося при окислительном гашении **Ru(I)**.

Схема 14. Фотоиндуцированное сульфинилирование алкенов с применением NHPI



Реализован также синтез сульфоксидов **34** из алкенов **32** и тиолов **33** при облучении видимым светом в аэробных условиях с использованием медиатора окисления *N*-гидроксифталимида – NHPI (Схема 14).[34] Подход применим для тиолов **33** как ароматического, так и алифатического рядов. Замещенные стиролы и 2-винилпиридин образуют целевые сульфоксиды с выходом 78–95%, тогда как использование в реакции гексена-1 приводило к уменьшению выхода сульфоксида до 28%. Предположительно, данный процесс протекает по механизму тиол-еновой реакции, с образованием сульфида **34-A**, дальнейшее окисление которого до катион-радикала **34-B** и перехват супероксид анион-радикала приводят к интермедиату **34-C**. В результате восстановления **34-C** образуется конечный сульфоксид **34**.

Схема 15. Окислительное сульфинилирование винилфосфатов

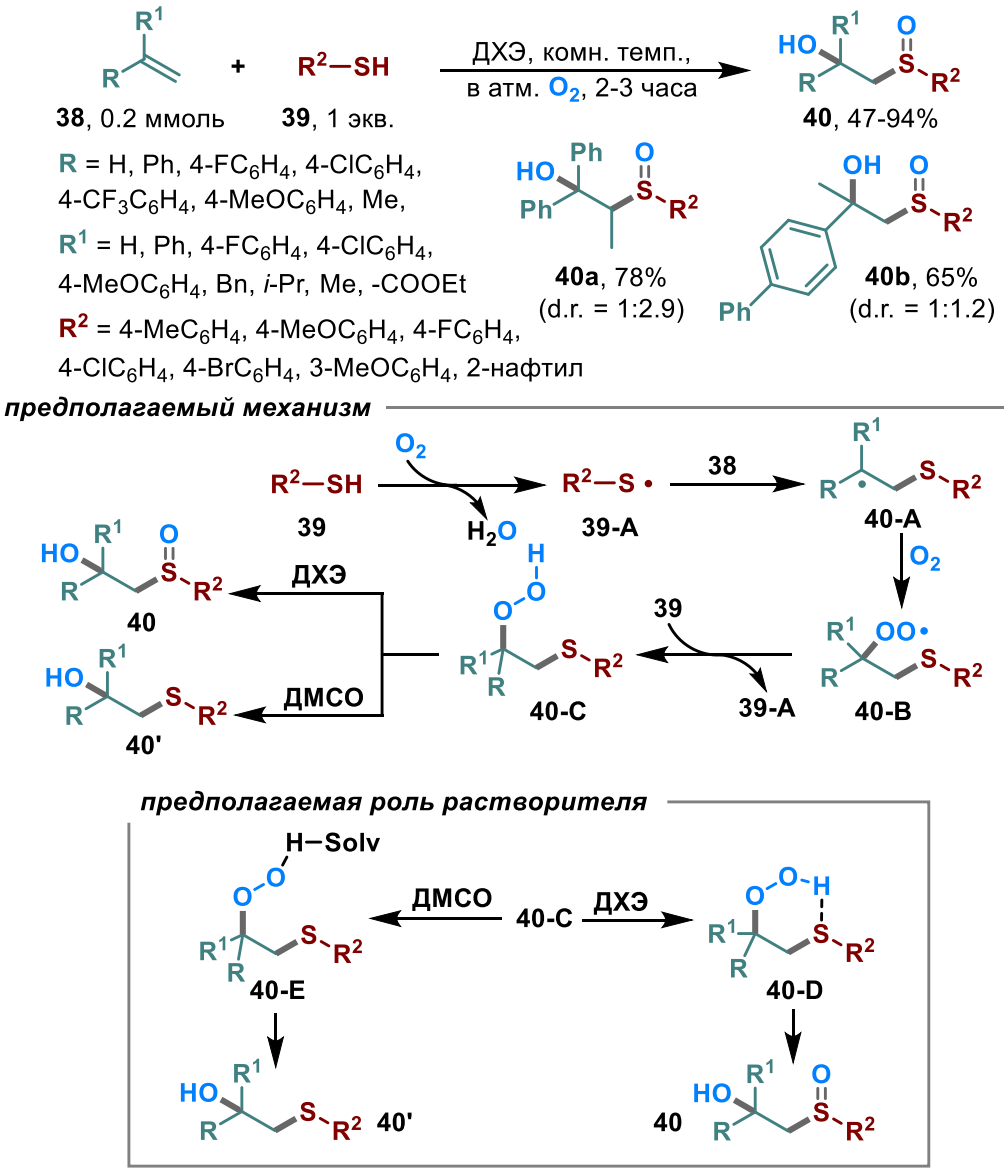


Помимо неактивированных алкенов в реакцию с образованием продуктов моносульфинилирования вступают винилфосфаты **35** (Схема 15).[35] Данный процесс протекает за счет аэробного окисления тиолов в дихлорэтане и приводит к β-кетосульфоксидам **37**. В оптимальных условиях из различных ароматических винилфосфатов **35** и ароматических тиолов **36** получены β-кетосульфоксиды **37** с выходами 50–70%.

2.1.2 Дифункционализация кратных связей

Стратегия дифункционализации ненасыщенных связей С-С активно исследуется в последние годы.[36-38] Такой интерес вызван в первую очередь доступностью алкенов и алкинов, а также количеством связей, образующихся за одну синтетическую стадию.

Схема 16. Аэробное сульфинилирование алкенов с образованием β-гидроксисульфоксидов

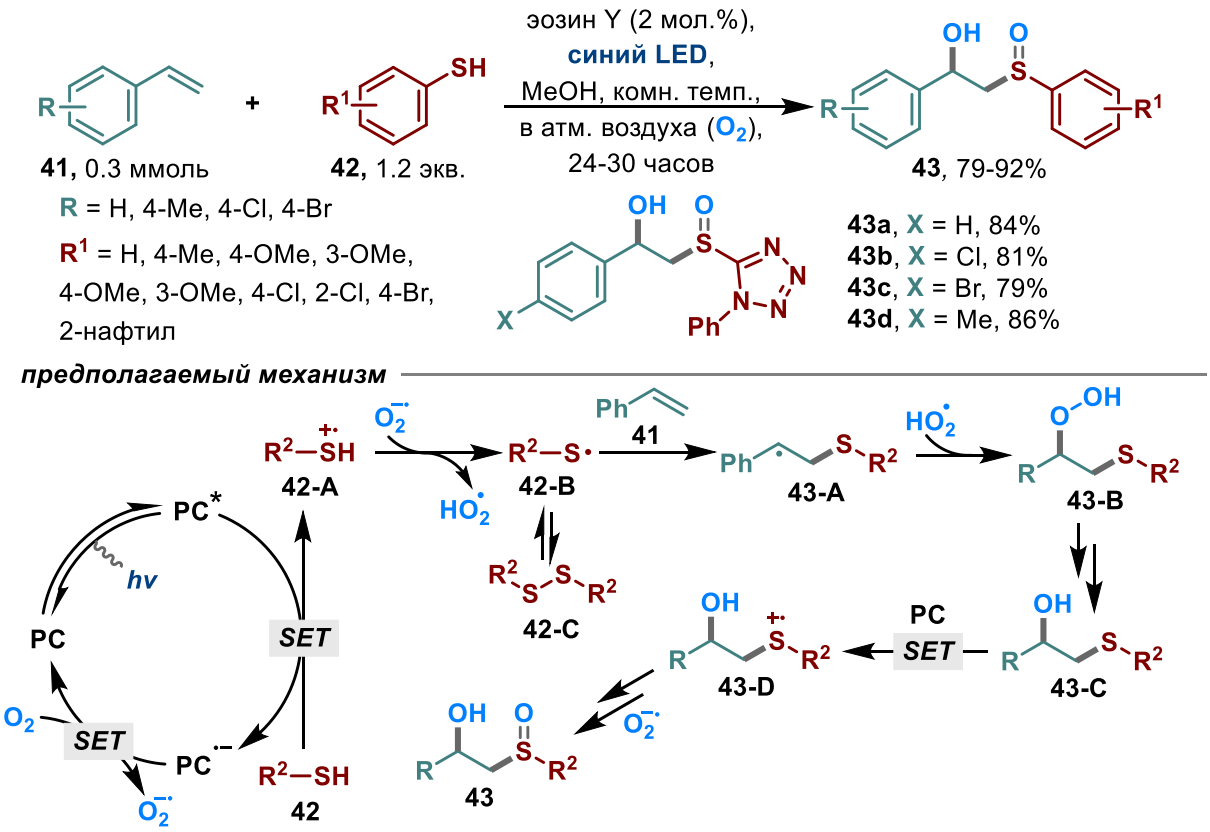


Так, модификация тиол-еновой реакции позволяет в одну синтетическую стадию получать из алкенов **38** и тиолов **39** β-гидроксисульфоксиды **40** (Схема 16).[35] В зависимости от выбранного

растворителя, а также от типа субстрата удается менять направление тиол-еновой реакции либо в сторону β-гидроксисульфоксидирования либо в направлении β-гидроксисульфенилирования алкенов. Из ароматических тиолов содержащих электронодонорные и электроноакцепторные заместители, получены β-гидроксисульфоксиды **40** с выходами 84–87%; для α-незамещенных стиролов выходы продуктов **40** снижаются до 47–61%. Из 2-метил-1,1-дифенилэтилена получен продукт **40a** с выходом 78%. Эфиры метакриловой кислоты также давали продукты **40** с выходами 71–82%.

На основании серий контрольных экспериментов с меченым кислородом, радикальными перехватчиками и проведении ИК-мониторинга был предложен механизм для данного превращения. Первоначально в ходе аэробного окисления тиола **39** образуется тиильный радикал **39-A**, присоединение его по кратной связи алкена **38** приводит к С-центрированному радикалу **40-A**, который быстро перехватывает кислород с образованием пероксильного радикала **40-B**. В ходе отрыва атома водорода от тиола радикал **40-B** переходит в ключевой интермедиат – гидропероксисульфид **40-C**. В зависимости от используемого растворителя реализуется либо межмолекулярная сольватация пероксидного фрагмента, либо внутримолекулярная координация пероксидной группы по атому серы с последующим его окислением с образованием сульфоксида **40** (Схема 16).

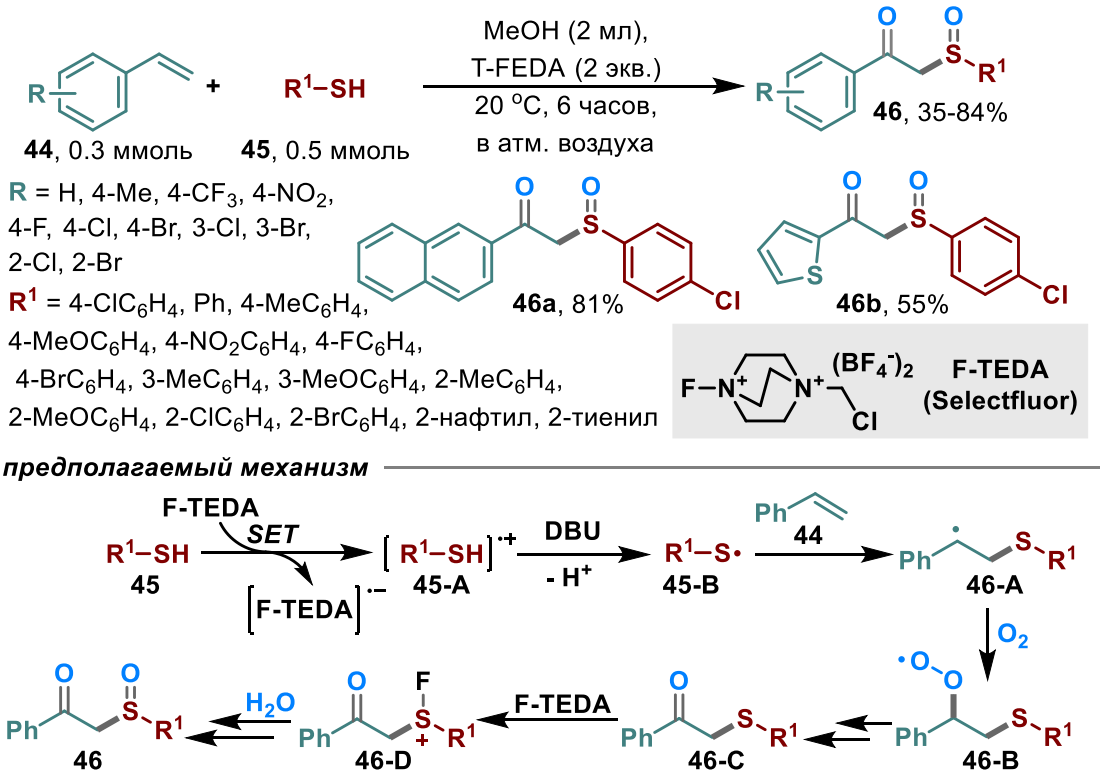
Схема 17. Фоторедокс-катализируемый синтез β-гидроксисульфоксидов из алкенов и тиолов



β-Гидроксисульфоксиды **43** были также получены с высокими выходами из алкенов **41** и тиолов **42** в условиях фоторедокс-катализа эозином Y в присутствии воздуха. В реакцию вступали различные стиролы и тиолы ароматического и гетероароматического рядов, при этом выходы продуктов **43** существенно не изменялись (Схема 17). [31]

Контрольные эксперименты с перехватчиками радикалов и активных форм кислорода, проведение реакции в отсутствие света и использование в качестве S-компоненты дисульфидов, позволили предположить вероятный механизм для данного процесса (Схема 17). На первой стадии реализуется классический фотокаталитический цикл с участием эозина Y, который аналогичен описанному выше (Схема 10) и приводит к образованию тиильных радикалов **42-B**. Эти тиильные радикалы **42-B** присоединяются по кратным связям алкена **41** с образованием C-центрированного радикала **43-A**. Формирование β-гидроксисульфоксидов **43** происходит в результате перехвата радикалом **43-A** гидропероксильного радикала, приводя к ключевому интермедиату **43-B**. Этот интермедиат **43-B** разлагается с образованием β-гидроксисульфида **43-C**, который далее подвергается окислению в β-гидроксисульфоксид **43**.

Схема 18. Окислительное сочетание стиролов и тиолов с образованием β-кетосульфоксидов

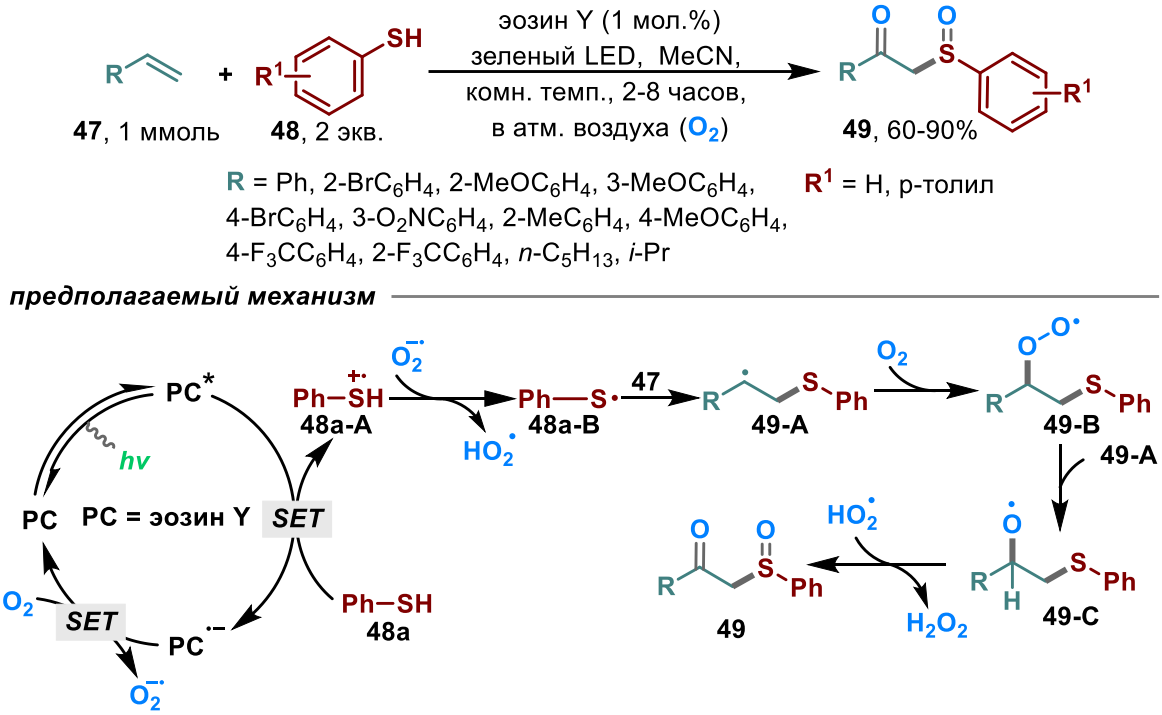


Дифункционализация алкенов с образованием β-кетосульфоксидов реализована при использовании в качестве окислителя T-FEDA(Selectfuor); из различных ароматических алкенов **44** и тиолов **45** получены β-кетосульфоксиды **46** с выходами 35–84% (Схема 18).[28] К сожалению, этот подход оказался неприменим для синтеза β-кетосульфоксидов **46**, исходя из алкенов и тиолов алифатического ряда. Важно отметить, что для 2-винилпиридина образование

продукта **46** не наблюдалось, однако для 2-винилтиофена продукт **46b** был получен с выходом 55%.

Предполагаемый механизм включает образование тиильных радикалов **45-B** в ходе окисления тиолов (Схема 18). Присоединение радикалов **45-B** по кратным связям стирола **44** приводит к интермедиату **46-A**, далее радикал **46-A** перехватывает кислород с образованием пероксильного радикала **46-B**. Этот радикал переходит в β-кетосульфид **46-C**, который под действием T-FEDA окисляется до сульфониевого катиона **46-D**. Гидролиз катиона **46-D** приводит к целевому β-кетосульфоксиду **46.**

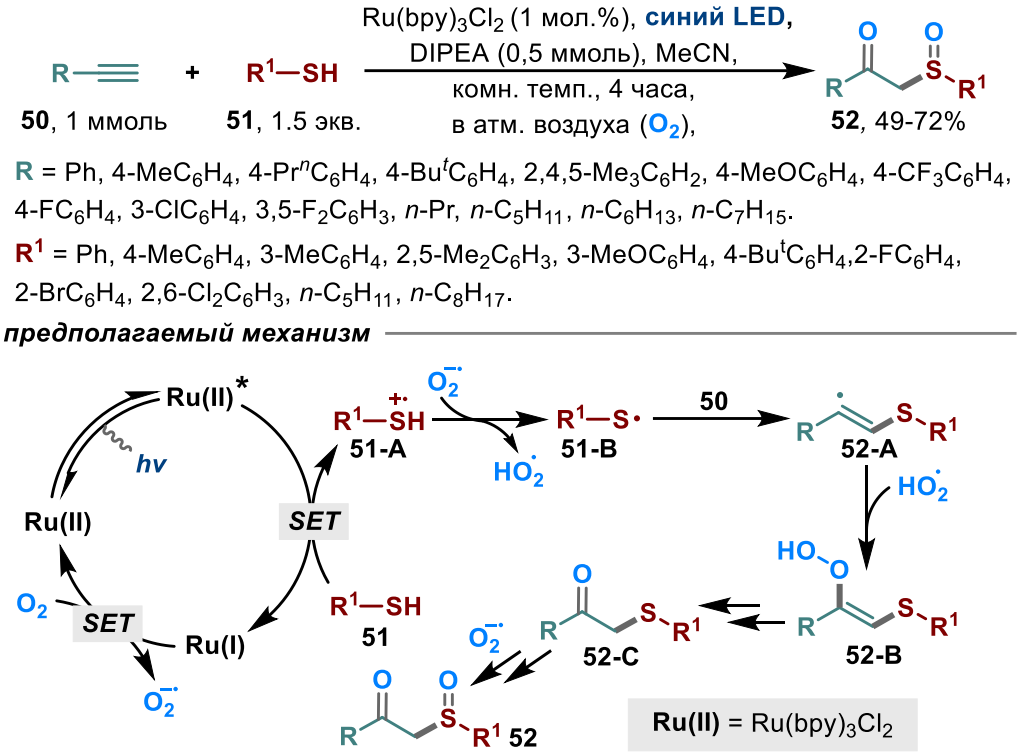
Схема 19. Синтез β-кетосульфоксидов из алкенов с использованием фотокатализатора эозина Y



Описаны также фотокаталитические методы получения β-кетосульфоксидов. В частности, β-кетосульфоксиды **49** с высокими выходами получены из тиолов **48** и алкенов **47** с использованием фоторедокс-катализатора эозина Y при облучении зеленым светом (Схема 19).[39] Однако для алифатических алкенов наблюдалось уменьшение выходов β-кетосульфоксидов **49** до 60%.

Предполагается, что сначала в ходе окислительного гашения возбужденной формы эозина Y – **PC*** из тиофенола **48a** образуется катион-радикал **48a-A** (Схема 19). Дальнейшее депротонирование **48a-A** приводит к ключевому тиильному радикалу **48a-B**, который присоединяется по кратной связи алкена **47** с образованием С-центрированного радикала **49-A**. Этот радикал перехватывает кислород с образованием пероксильного радикала **49-B**, который затем переходит в О-центрированный радикал **49-C** в ходе реакции с радикалом **49-A**. Дальнейший отрыв атома водорода от О-центрированного радикала **49-C** приводит к образованию β-кетосульфида; окисление последнего дает конечный β-кетосульфоксид **49**.

Схема 20. Синтез β-кетосульфоксидов из алкинов с использованием фотокатализатора $Ru(bpy)_3Cl_2$



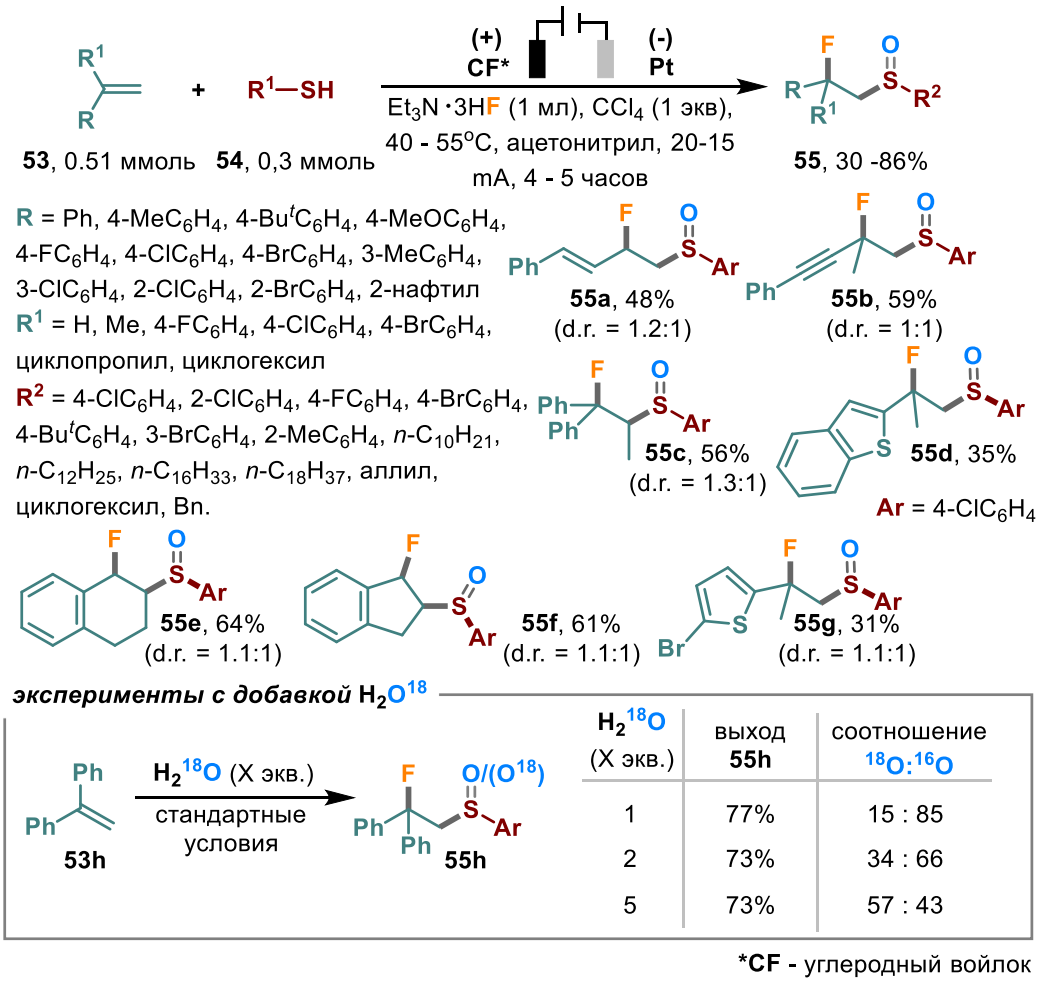
С использованием фотокатализатора $Ru(bpy)_3Cl_2$ в атмосфере воздуха из алкинов **50** и тиолов **51** как алифатического, так и ароматического ряда были получены β-кетосульфоксиды **52** (Схема 20).[33]

На основании контрольных экспериментов с введением меченой воды был сделан вывод о том, что основным источником атомов кислорода в β-кетосульфоксидах **52** является молекулярный кислород. Предположительно данный процесс начинается с генерации тиильных радикалов **51-B** в ходе фотокатализируемого окисления тиолов **51**. Радикалы **51-B** присоединяются по кратной связи алкина **50** с образованием винильного радикала **52-A**. Авторы полагают, что в ходе фотохимической стадии из кислорода образуются гидропероксильные радикалы, которые и перехватываются радикалом **52-A** приводя к интремедиату **52-B**. Далее винилсульфид **52-B** превращается в β-кетосульфид **52-C**, окисление которого на последней стадии дает β-кетосульфоксид **52**.

Окислительное сульфинилирование алкенов также может сопровождаться образованием β-галосульфоксидов. Электролиз смеси алкенов **53** и тиолов **53** в ацетонитриле приводит к β-фторсульфоксидам **55** (Схема 21).[40] В качестве фонового электролита использован $Et_3N{\cdot}3HF$, который также выполняет роль источника фторид-аниона. Реакция эффективно протекает для широкого ряда стиролов, винилгетероаренов, 1,3-диенов и 1,3-енинов, а также показывает хорошую субстратную толерантность к различным ароматическим тиолам **54**, однако наблюдается тенденция к уменьшению выходов при использовании тиолов алифатического ряда.

Образующиеся β-фторсульфоксиды **55** представляют собой смесь диастереоизомеров. Контрольные эксперименты подтвердили радикальный механизм процесса и роль воды в качестве источника атома кислорода в сульфоксидах **55** (Схема 21).

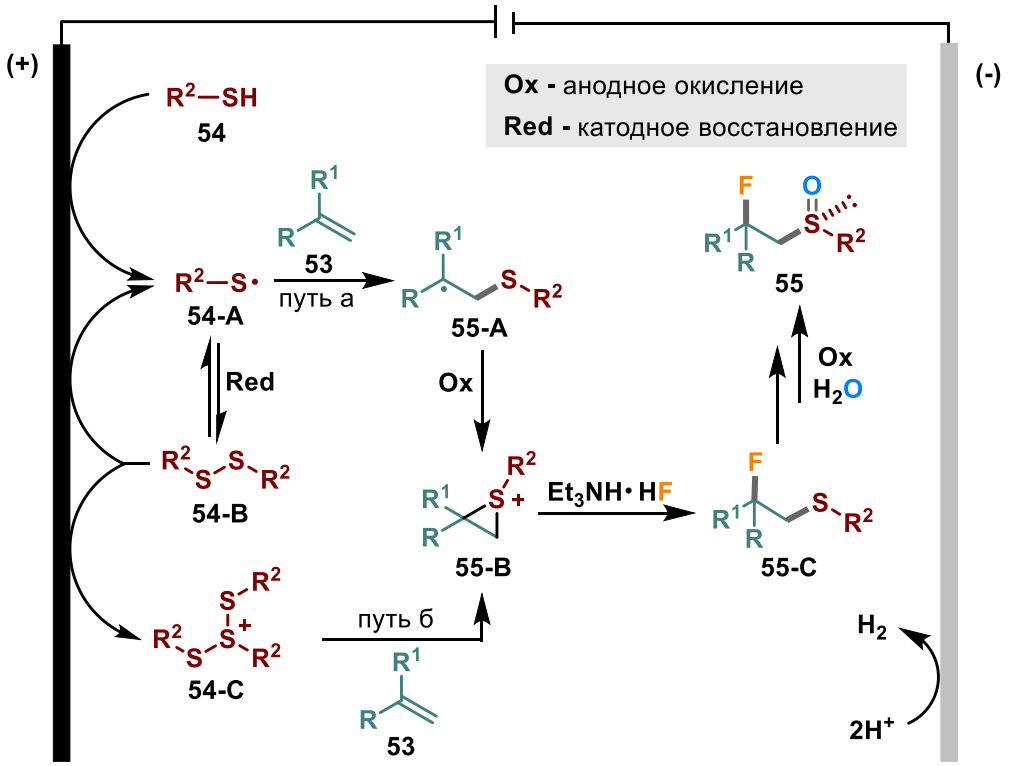
Схема 21. Электрохимическая дифункционализация алкенов с образованием β-фторсульфоксидов



Вероятно, процесс начинается с анодного окисления тиола **54** с образованием тиильного радикала **54-A**, который может димеризоваться с образованием дисульфида **54-B** (Схема 22). Дисульфид **54-B** далее подвергается анодному окислению с образованием тиильного радикала **54-A**, который затем перехватывается кратной связью алкена **53**. Альтернативный путь образования тиильных радикалов **54-A** предполагает катодное восстановление дисульфида **54-B**. Во всех случаях образующийся радикал **54-A** перехватывается кратной связью алкена **53** с образованием С-центрированного радикала **55-A**. Дальнейшее окисление интермедиата **55-A** может приводить к образованию эписульфониевого катиона **55-B**. Образование интермедиата **55-B** также может протекать в результате электрофильного присоединения по кратной связи интермедиата **54-C**. Эписульфониевый катион **55-B** подвергается нуклеофильной атаке фторид-

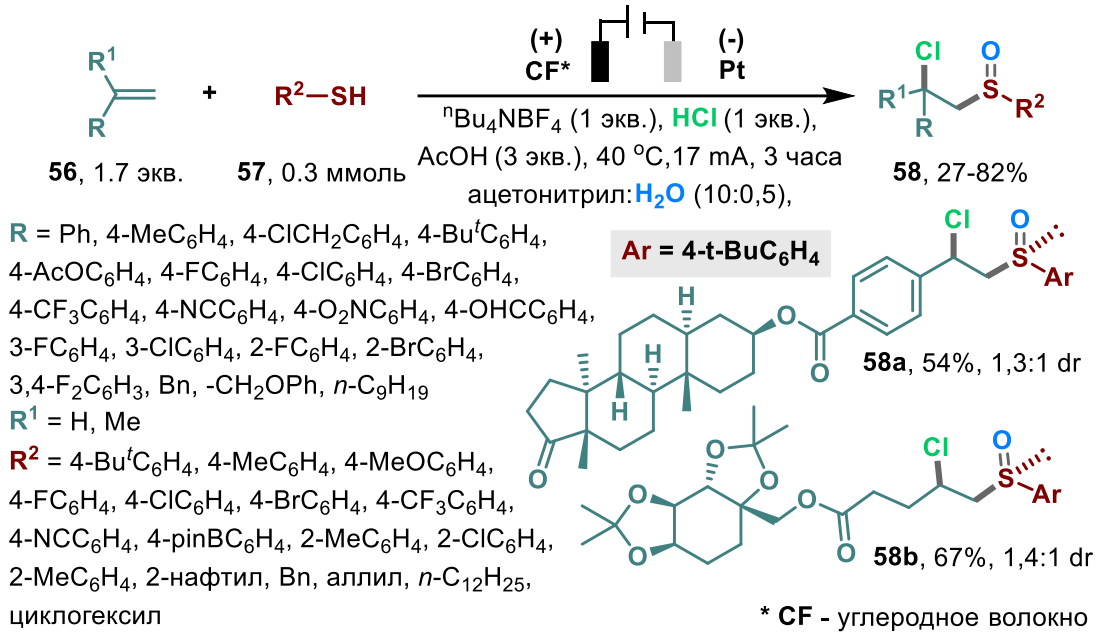
анионом с образованием сульфида **55-C**. Дальнейшее электрохимическое окисление **55-C** в присутствии H_2O приводит к целевому β-фторсульфоксиду **55**.

Схема 22. Предполагаемый механизм образования β-фторсульфоксидов из тиолов и алкенов в условиях электролиза



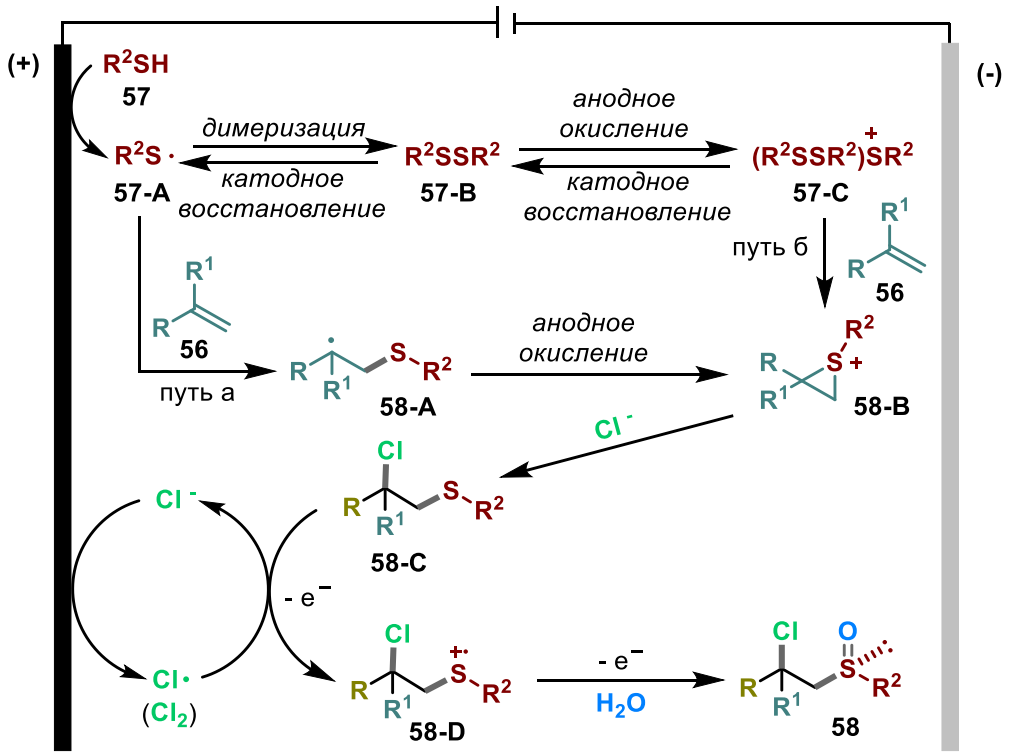
Позднее теми же авторами был предложен метод электрохимического β-хлорсульфоксидирования алкенов **56**, в котором в качестве сульфинилирующего агента были выбраны тиолы **57**, а в качестве источника хлора - соляная кислота, которая также выступает как медиатор в непрямом электроокислении S(II)-интермедиатов (Схема 23).[41] Данный подход позволяет синтезировать разнообразные β-хлорсульфоксиды **58** с использованием различных стиролов, алифатических алкенов, 1,3-диенов и 1,3-енинов. Реакция эффективно протекает с разнообразными ароматическими тиолами, однако при использовании тиолов алифатического ряда наблюдалось уменьшение выходов целевых β-хлорсульфоксидов **58**. На примере синтеза соединений **58a** и **58b** была продемонстрированная применимость данного подхода при синтезе β-хлорсульфоксидов **58** на последних стадиях.

Схема 23. Электрохимический синтез β-хлорсульфоксидов из тиолов и алкенов



На основании контрольных экспериментов было сделано заключение, что данный процесс протекает через образование свободных радикалов. Дополнительные эксперименты с $H_2{}^{18}O$ показали, что вода участвует в образовании сульфоксида **58**.

Схема 24. Вероятный механизм электрохимической дифункционализации алкенов с образованием β-хлорсульфоксидов



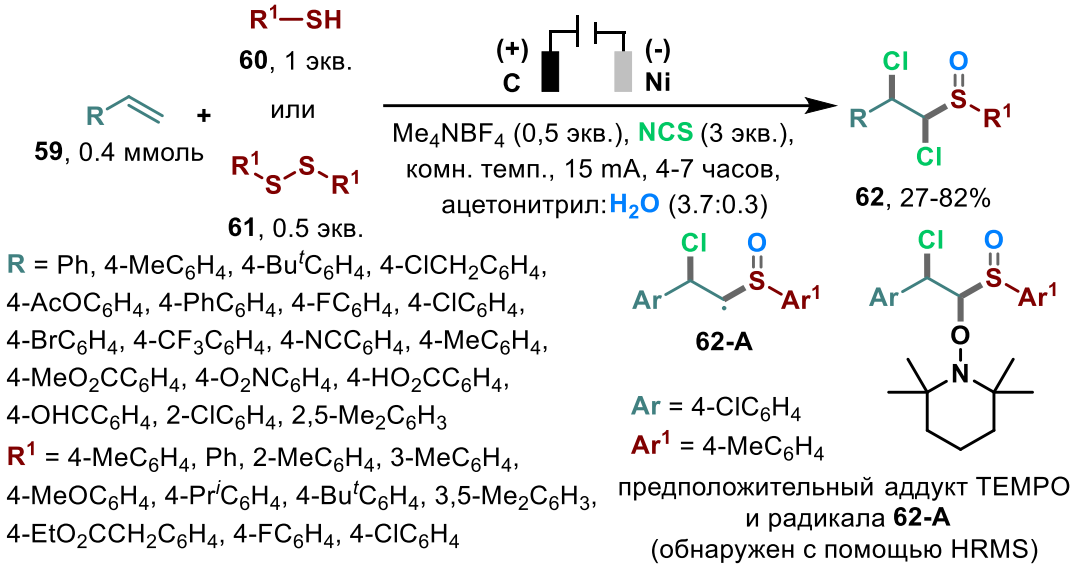
Процесс начинается с анодного окисления тиола **57** с образованием тиильного радикала **57-A**, который перехватывается алкеном **56** с образованием С-центрированного радикала **58-A** (Схема 24). Часть тиильных радикалов димеризуется, приводя к дисульфиду **57-B**; тот в свою очередь,

может быть далее окислен с образованием сульфониевого катиона **57-C**, который перехватывается алкеном **56** с образованием эписульфониевого катиона **58-B**. Дальнейшее окисление радикала **58-A** приводит к аналогичному катиону **58-B**. Этот катионный интермедиат может раскрываться под действием присутствующих в реакционной смеси нуклеофилов (H_2O, Cl^-) с образованием сульфида **58-C**. Окисление **58-C** хлором, который образуется в ходе анодного окисления хлорид-аниона, приводит к катион-радикалу **58-D**. Этот катион-радикал повторно окисляется до катиона, который гидролизуется с образованием конечного β-хлорсульфоксида **58**.

2.1.3 Полифункционализация кратных связей

В родственном электрохимическому процессу описанному выше (Схема 23), осуществлена функционализация алкенов **59** с образованием α,β-дихлорарилсульфоксидов **62**. В этой реакции в качестве S(II)-субстратов используются ароматические тиолы **60** и диарилдисульфиды **61**, а источником хлора выступает *N*-хлорсукцинимид (Схема 25).[42] В оптимальных условиях синтезированы разнообразные α,β-дихлорарилсульфоксиды **62** из широкого ряда стиролов, однако в случае алифатических тиолов **64** и дисульфидов **65** целевые продукты **62** не образуются.

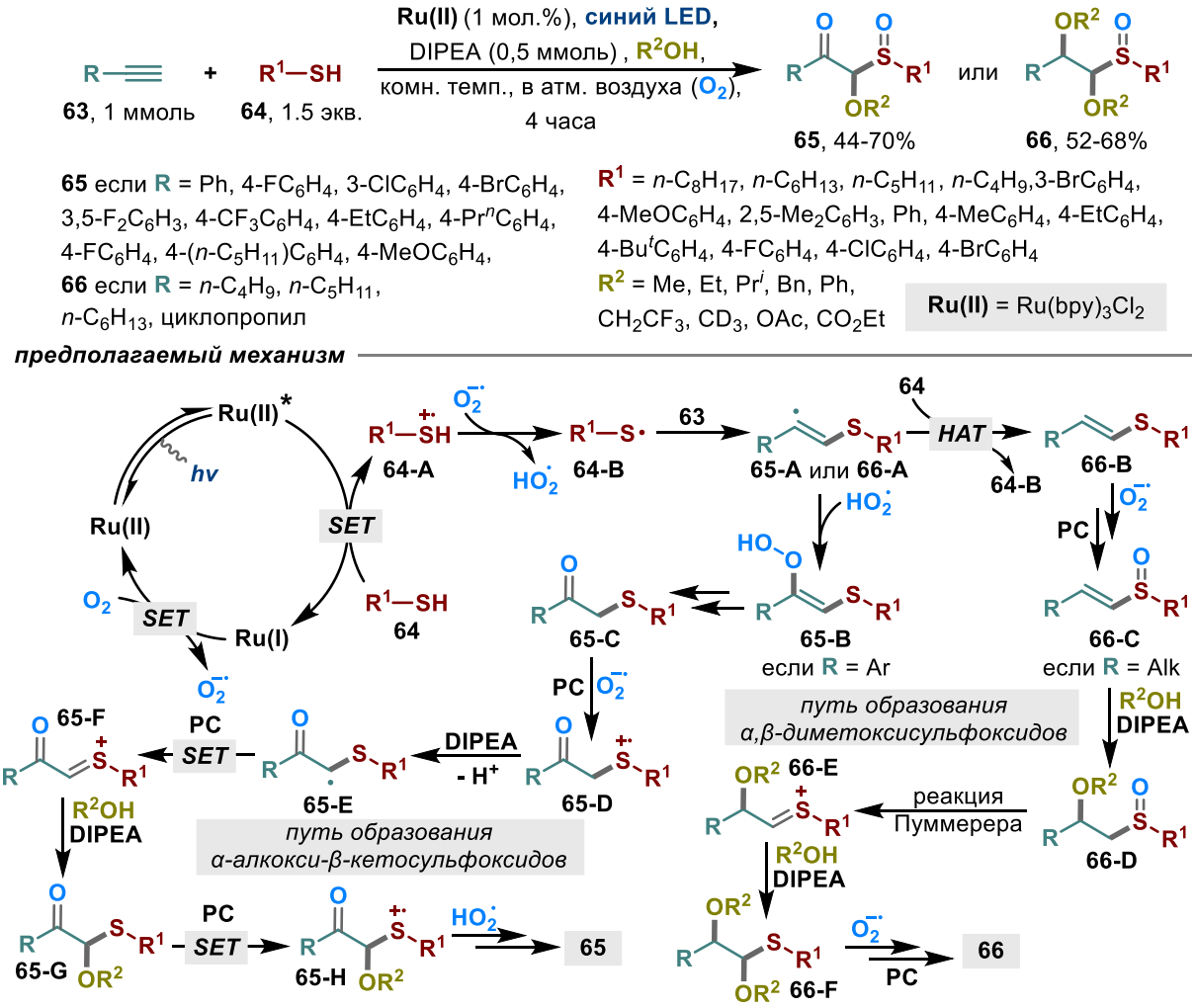
Схема 25. Электрохимическое сульфинилирование алкенов с образованием α,β-дихлорарилсульфоксидов



При добавлении в систему $H_2{}^{18}O$ регистрировалось изменение соотношения изотопов ^{18}O и ^{16}O в конечном продукте реакции **62**, что подтверждает ключевую роль воды в образовании α,β-дихлорарилсульфоксидов **62**. Проведение реакции в присутствии радикальной ловушки TEMPO позволило задетектировать продукт перехвата ключевого радикального интермедиата **62-A**, хлорирование которого на последней стадии процесса приводит к целевому продукту.

Для синтеза α-алкокси-β-кетосульфоксидов **65** и α,β-диметоксисульфоксидов **66** из алкинов **63** и тиолов **64** предложен фотохимический подход с использованием $Ru(bpy)_3Cl_2$. Для ароматических алкинов **63** реакция протекает с образованием α-алкокси-β-кетосульфоксидов **65**, тогда как алифатические алкины **63** дают α,β-диметоксисульфоксиды **66**. В качестве растворителя и реагента в этом процессе выступает спирт; при замене его на уксусный или пропионовый ангидриды были получены α-ацилокси-β-кетосульфоксиды **66** (Схема 26).[33]

Схема 26. Фотокатализируемый синтез α-алкокси-β-кетосульфоксидов и α,β-диметоксисульфоксидов из алкинов и тиолов



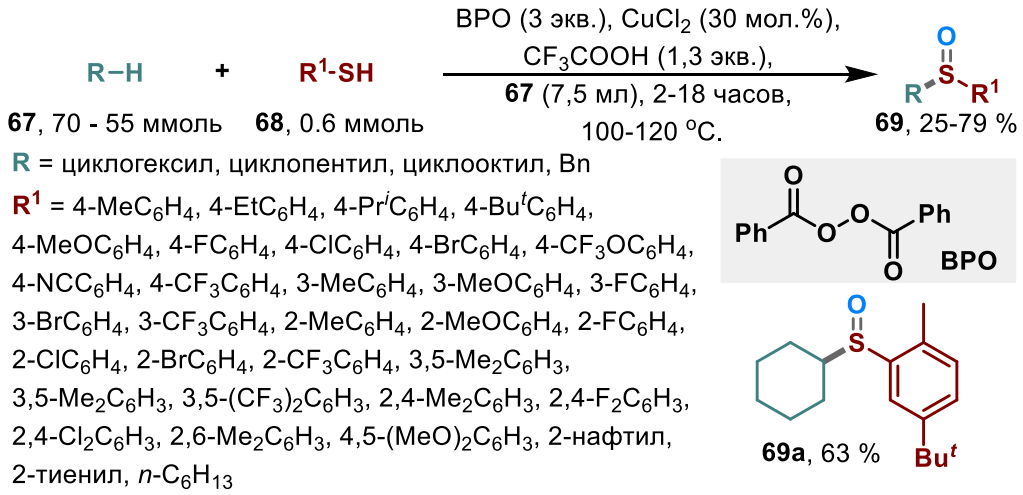
Согласно предложенному механизму, процесс начинается с поглощения синего света с образованием возбужденной формы фотокатализатора – **Ru(II)***, которая подвергается восстановительному гашению тиолом **64**, приводя к катион-радикалу **64-A** (Схема 26). Депротонирование этого катион-радикала пероксильным анион-радикалом приводит к образованию ключевого интермедиата – тиильного радикала **64-B**. **Ru(II)** регенерируется в результате окислительного гашения кислородом воздуха, которое сопровождается образованием супероксид анион-радикалов. Тиильный радикал **64-B** присоединяется к ароматическим или алифатическим алкинам **63** с образованием радикалов **65-A** и **66-A** соответственно.

Предположительно, достаточно стабильный радикал **65-A** пероксидируется в **65-B** и далее превращается в β-кетосульфид **65-C**. Дальнейшее окисление β-кетосульфида **65-C** приводит к образованию катион-радикала **65-D**. Под действием основания интремедиат **65-D** депротонируется и переходит в радикал **65-E**, который окисляется, давая тиониевый катион **65-F**. Сольволиз катиона **65-F** приводит к α-алкокси-β-кетосульфиду **65-G**. Окисление сульфида **65-G** в присутствии продуктов восстановления кислорода предполагается как основной путь образования α-алкокси-β-кетосульфоксидов **65**. Напротив, для алифатических алкинов винильный радикал **66-A**, предположительно, менее стабилен и быстро превращается в винилсульфид **66-B**. Сульфид **66-B** окисляется до сульфоксида **66-C**, который в ходе присоединения алкоголят-аниона приводит к β-алкоксисульфоксиду **66-D**. Последний в ходе реакции Пуммерера присоединяет еще один алкоголят-анион с образованием α,β-диалкоксисульфида **66-F**, дальнейшее окисление которого дает продукт **66**.

2.2 Сульфинилирование C(sp^3)-H связей

Разработан ряд методов синтеза сульфоксидов путем сульфинилирования связей C(sp^3)-H(X) тиолами и тиосульфонатами; в качестве терминального окислителя использовали пероксиды или кислород воздуха. Реакция протекает через промежуточное образование алкильных радикалов, которые могут быть сгенерированы либо в ходе отрыва атома водорода, либо в результате гомолиза связи C-X.

Схема 27. C-H сульфинилирование циклоалканов и толуола с образованием сульфоксидов

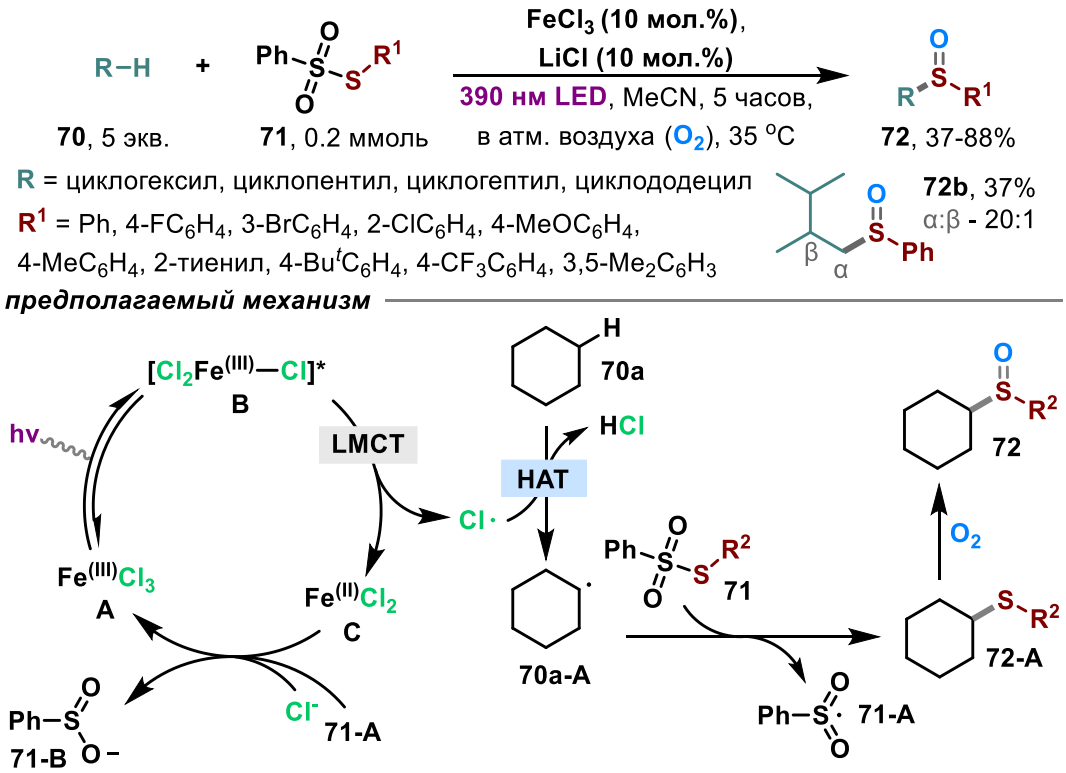


Так, сульфинилирование неактивированных C(sp^3)-H связей в циклоалканах и толуоле тиолами **68** позволяет синтезировать сульфоксиды **69** в одну синтетическую стадию. В качестве окислителя использовали бензоилпероксид (**BPO**) в присутствии каталитических количеств $CuCl_2$ и добавки CF_3COOH (Схема 27).[43] В оптимизированных условиях реакции с

использованием ароматических, алифатических и гетероароматических тиолов **68** синтезирован структурный ряд сульфоксидов **69** с выходами до 78%, однако для циклоалканов **67**, отличных от циклогексана, наблюдалось уменьшение выходов реакции. Контрольные эксперименты показали, что процесс протекает по радикальному механизму с образованием циклоалкилсульфида и его последующим окислением до сульфоксида **69**.

Альтернативными S(II) прекурсорами для сульфоксидирования алканов могут выступать тиосульфонаты [44]. В частности, предложен фотокаталитический подход к синтезу несимметричных сульфоксидов **72** из циклоалканов с использованием тиосульфонатов **71** в присутствии каталитических количеств $FeCl_3$ при облучении светом с длиной волны 400 нм. (Схема 28).[45] При проведении реакции в атмосфере N_2 наблюдается только процесс тиолирования алканов, что явно указывает на роль кислорода в образовании сульфоксидов **72**. В оптимальных условиях с использованием ароматических и гетероароматических тиосульфонатов **71** получены сульфоксиды **72**, как из циклических, так и из нециклических алканов с выходами 37–88%; из 2,3-диметилбутана образуется смесь региоизомеров **72b**.

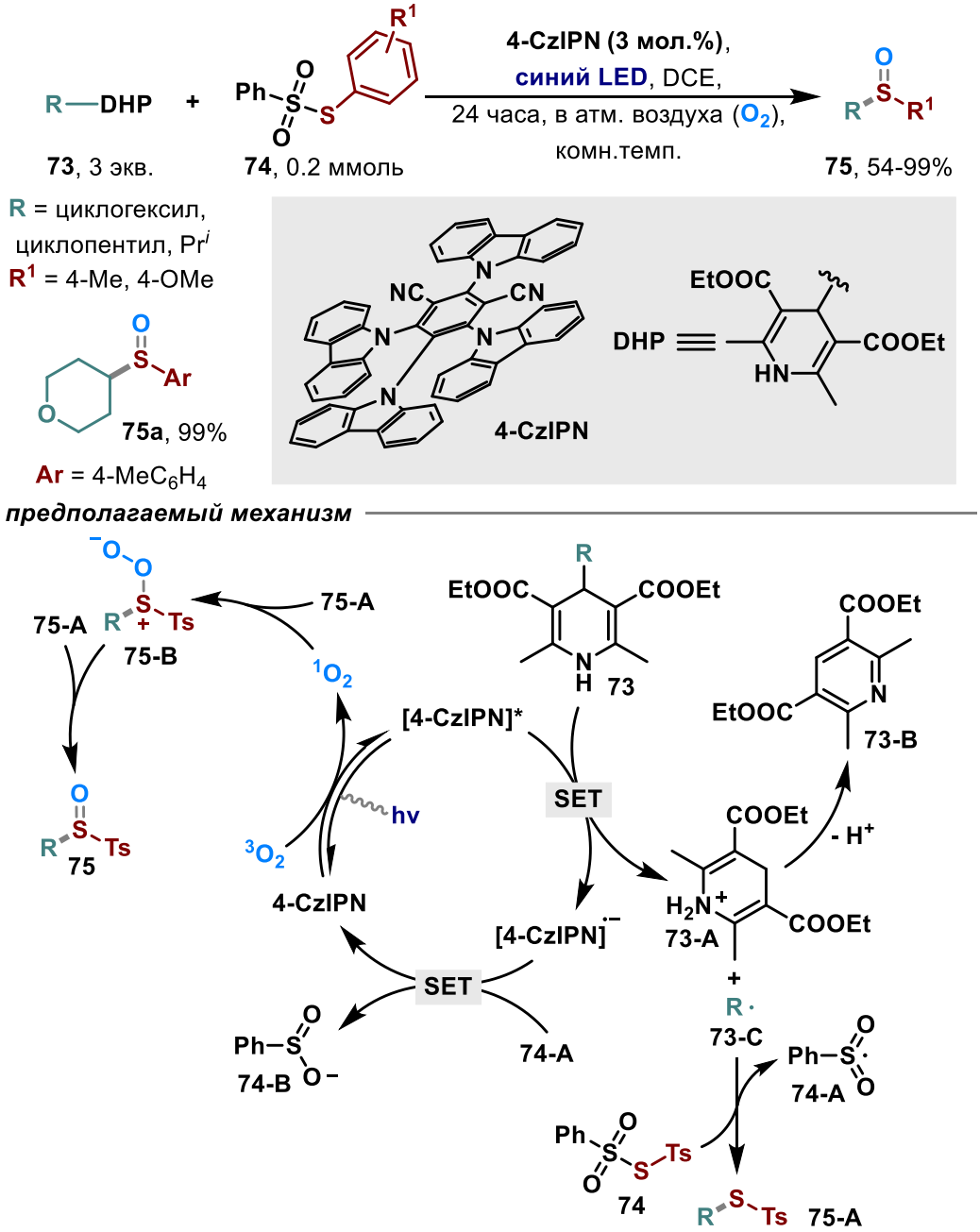
Схема 28. Фотоиндуцируемое аэробное сульфинилирование алканов с использованием тиосульфонатов



Контрольные эксперименты показали, что реакция протекает через образование свободных радикалов и напрямую зависит от наличия источника хлорид-анионов в системе (Схема 28). На первой стадии процесса происходит образование основного HAT-интермедиата в данной реакции – Cl-радикала, который генерируется в результате LMCT (переноса заряда с лиганда на

металл). Отрыв атома водорода от циклоалкана **70a** радикалом хлора приводит к С-центрированному радикалу **70a-A**, который перехватывается тиосульфонатом **71** с образованием сульфида **72-A** и сульфонильного радикала **71-A**. Авторы предположили, что регенерация Fe(III) может происходить в результате окисления Fe(II) сульфонильными радикалами **71-A**. Образовавшийся сульфид **72-A** окисляется с образованием целевого сульфоксида **72** под действием кислорода воздуха, однако конкретный механизм для данной стадии не был предложен.

Схема 29. Синтез сульфоксидов с использованием фоторедокс-катализатора 4-CzIPN из тиосульфонатов и 4-алкилзамещенных-1,4-дигидропиридинов



Фотохимическое сульфинилирование с образованием связей C(sp^3)-S при реализовано также для 4-алкилзамещенных-1,4-дигидропиридинов **73** (Схема 29). Процесс протекает при облучении синим светом в присутствии каталитических количеств фотокатализатора 4-CzIPN.[46] В оптимальных условиях с использованием тиосульфонатов **74** ароматического ряда и 4-алкилзамещенных-1,4-дигидропиридинов **73** синтезирован структурный ряд несимметричных сульфоксидов **75** с выходами 54-99%. В атмосфере азота реакция приводит исключительно к образованию продуктов тиолирования - сульфидов.

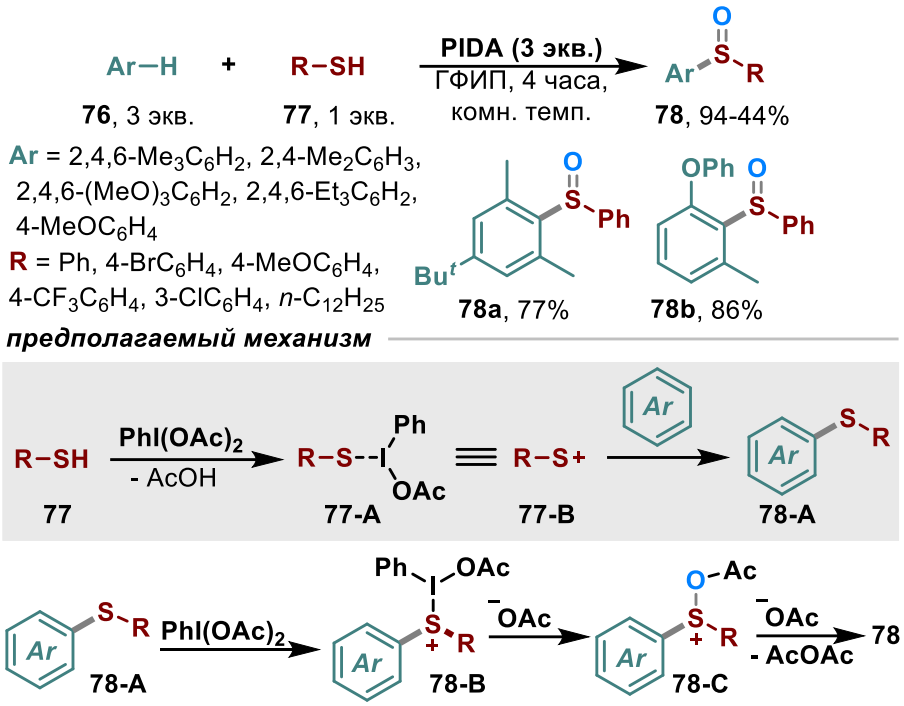
На основании контрольных экспериментов предложен механизм процесса (Схема 29). При облучении синим светом фотокатализатор 4-CzIPN переходит в возбужденное состояние; далее 4-CzIPN* окисляет 4-алкилзамещенный-1,4-дигидропиридин **73** с образованием катиона **73-A** и C-центрированного радикала **73-C**. Этот радикал перехватывается тиосульфонатом **74** с образованием сульфида **75-A** и сульфонильного радикала **74-A** в ходе стадии десульфонилирования. Фотокатализатор регенерируется в результате восстановления сульфонильного радикала **74-A** до сульфинат-аниона **74-B**. Параллельно с этим в присутствии кислорода образуется синглетный кислород, который окисляет сульфид **75-A**, приводя к целевому сульфоксиду **75**.

2.3 Сульфинилирование связей C(sp^2-Ar)-H(X).

В данном разделе описаны одностадийные методы синтеза ароматических сульфоксидов с использованием химических окислителей, а также при облучении видимым светом или электролизе. В качестве S(II)-субстратов применялись тиолы, дисульфиды, тиосульфонаты, соли Бунте и сульфиды.

Окислительное C-S сочетание донорных аренов **76** и тиолов **77** под действием PIDA в среде ГФИП приводит к образованию несимметричных диарилсульфоксидов **78** с выходами до 94% (Схема 30).[47] С тиолами **77** алифатического ряда наблюдается с незначительное уменьшение выходов целевых сульфоксидов **78**. Контрольные эксперименты показали, что процесс не является радикальным и, вероятно, протекает по механизму электрофильного ароматического замещения. На первой стадии при окислении тиола **77** PIDA образуется сульфениевый катион **77-B**, электрофильное ароматическое замещения с участием которого приводит к сульфиду **78-A**. Сульфид **78-A** подвергается окислению избытком фенилйодозодиацетата, давая сульфоксид **78**. Отмечено, что дисульфиды также приводят к образованию сульфидов **78-A** с выходами до 86%.

Схема 30. Окислительное C(sp^2-Ar)-H сульфинилирование донорных аренов с использованием PIDA



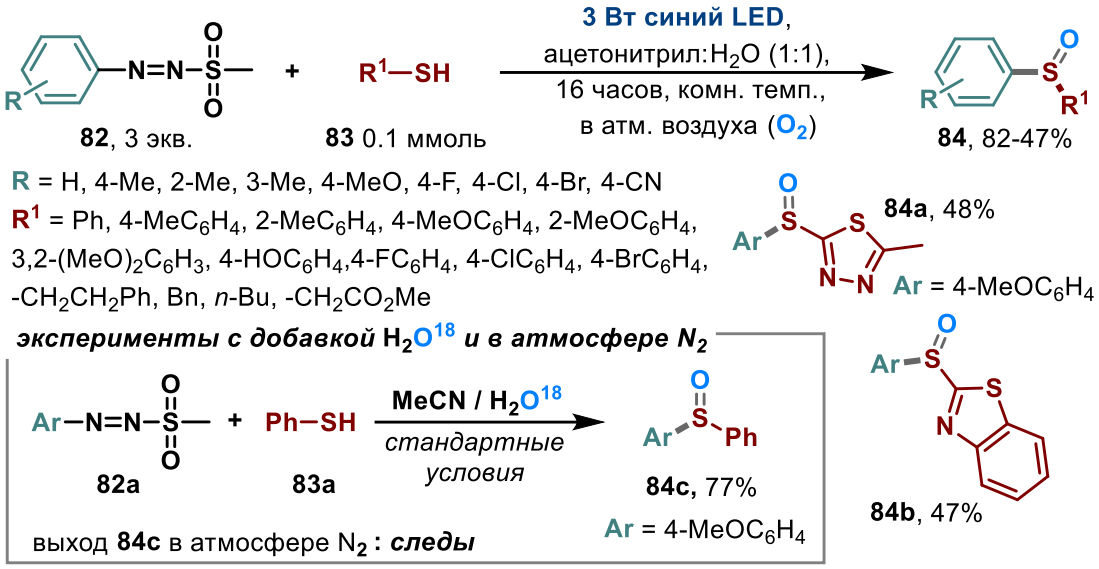
Разработан метод синтеза несимметричных и симметричных ароматических сульфоксидов **81** из тиолов **80** и солей арилдиазония **79**, в котором комбинируется фотохимическое окисление синглетным кислородом $^1O_2$ и катализ $AgNO_3$ (Схема 31).[48] В рамках данного подхода не применяется добавка фоторедокс катализатора, а изменение растворителя позволяет направлять реакцию либо в сторону образования арилсульфоксидов **81** в случае DMSO, либо в сторону образования арилсульфонов в случае использования DMF. Процесс протекает в мягких условиях при облучении светом с длиной волны 530 нм, и может быть использован для синтеза различных несимметричных и симметричных ароматических сульфоксидов **81** из солей арилдиазония **79** и ароматических и гетероароматических тиолов **80** с хорошими выходами.

Схема 31. Синтез несимметричных биарилсульфоксидов из солей арилдиазония и тиолов при окислении системой $K_2S_2O_8$-$AgNO_3$

Позднее был обнаружен процесс фотохимического окислительного сочетания арилдиазосульфонов **82** и тиолов **83** с образованием сульфоксидов **84** (Схема 32).[49] Данный метод также не требует добавок фотосенсибилизаторов, поскольку арилдиазосульфоны **82** при

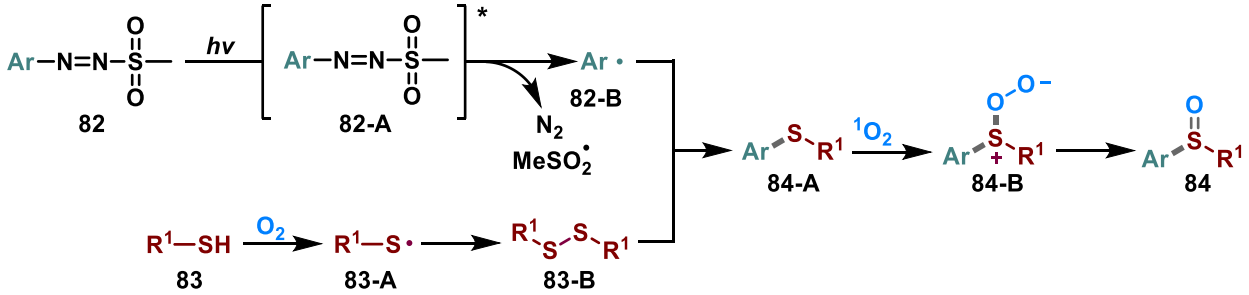
облучении синим светом распадаются с образованием арильных радикалов. В оптимальных условиях разнообразные ароматические и алифатические тиолы приводят к диарилсульфоксидам **84** с хорошими выходами, однако из гетероароматических тиолов продукты **84a** и **84b** образуются менее эффективно.

Схема 32. Фотоиндуцируемое сульфинилирование арилдиазосульфонов с образованием диарилсульфоксидов



Серия контрольных экспериментов показала, что реакция в присутствии TEMPO и перехватчика $^1O_2$ DABCO, а также в атмосфере N_2 не приводила к целевому диарилсульфоксиду **84**, либо наблюдались только его следовые количества. Добавка меченой воды $H_2{}^{18}O$ не повлияла на изменение соотношения изотопов ^{18}O и ^{16}O в конечном продукте реакции **84c**; таким образом, вода не участвует в образовании SO-фрагмента. Данные результаты подтверждают радикальный механизм реакции и роль кислорода воздуха в образовании сульфоксида.

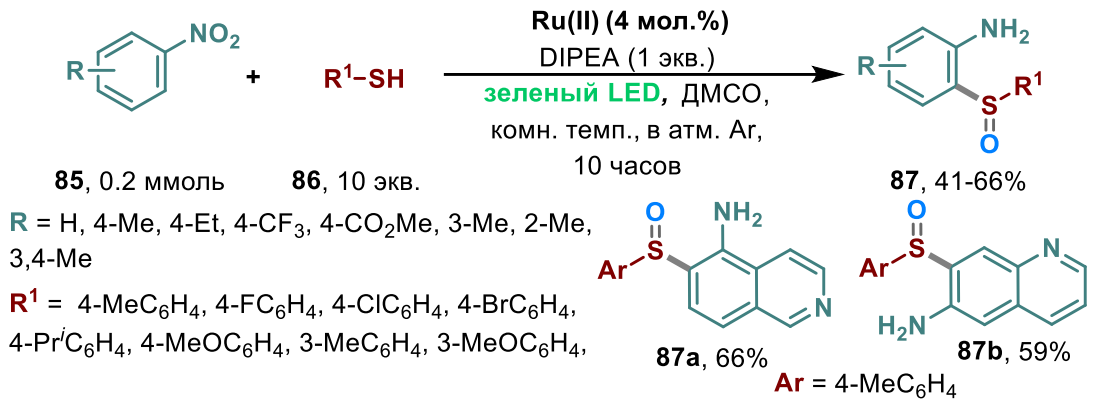
Схема 33. Предполагаемый механизм фотоиндуцированного образования диарилсульфоксидов



На основании этих экспериментов был предложен механизм данного превращения (Схема 33). Сначала арилдиазосульфон **82** поглощает свет и переходит в возбужденное состояние **82-A**, которое подвергается распаду с образованием N_2, сульфонильного радикала и радикала **82-B**. Параллельно с этим тиол **83** окисляется кислородом воздуха с образованием тиильного радикала **83-A** и димеризуется в дисульфид **83-B**. Радикал **82-B** перехватывается дисульфидом **83-B** с

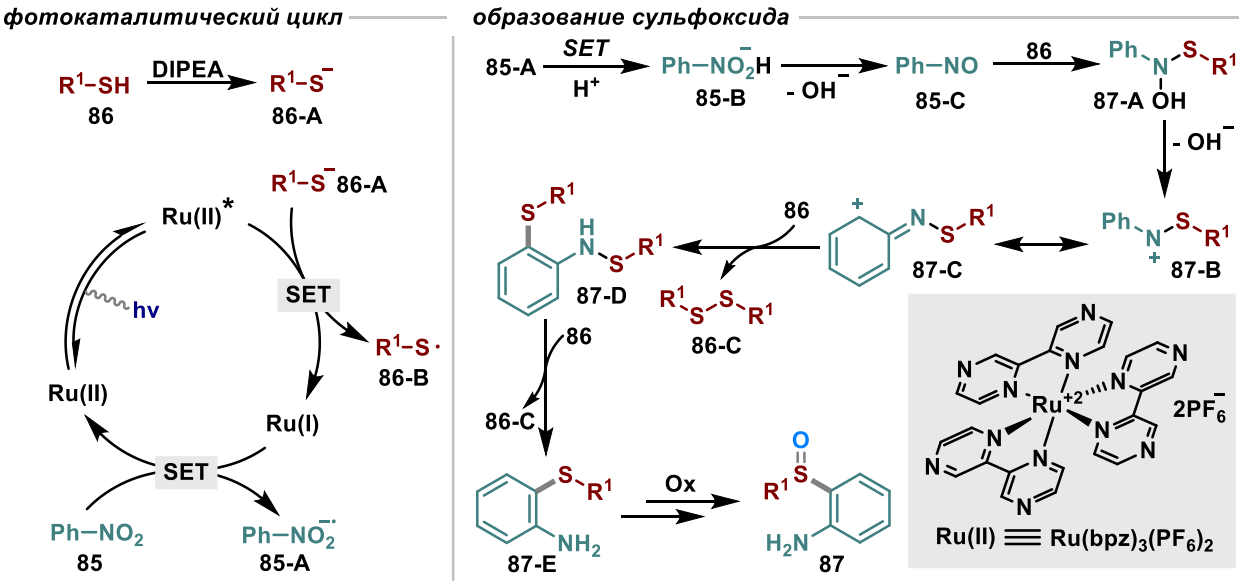
образованием сульфида **84-A**, который окисляется $^1O_2$ приводя к пероксисульфиду **84-B**. Дальнейший распад интермедиата **84-B** дает конечный сульфоксид **84**.

Схема 34. Фоторедокс катализируемое сульфинилирование нитроаренов с образованием биарилсульфоксидов



С использованием фоторедокс-катализатора $Ru(bpz)_3(PF_6)_2$ синтезированы несимметричные диарилсульфоксиды **87** из тиофенолов **86** и нитроаренов **85** (Схема 34).[50] Следует отметить, что в ходе процесса образование связи S-C(sp^2-Ar) происходит региоселективно в орто-положении по отношению к нитрогруппе. В оптимальных условиях реакции из нитроаренов **85** и тиофенолов **86** был синтезирован структурный ряд сульфоксидов **87** с выходами до 66%, причем, заместители в ароматическом кольце как тиофенолов, так и нитроаренов не оказывают существенного влияния на выход конечного продукта **87**. Примечательно, что реакция успешно протекала для 5-нитроизохинолина и 9-нитрохинолина с образованием продуктов **87a** и **87b**, соответственно.

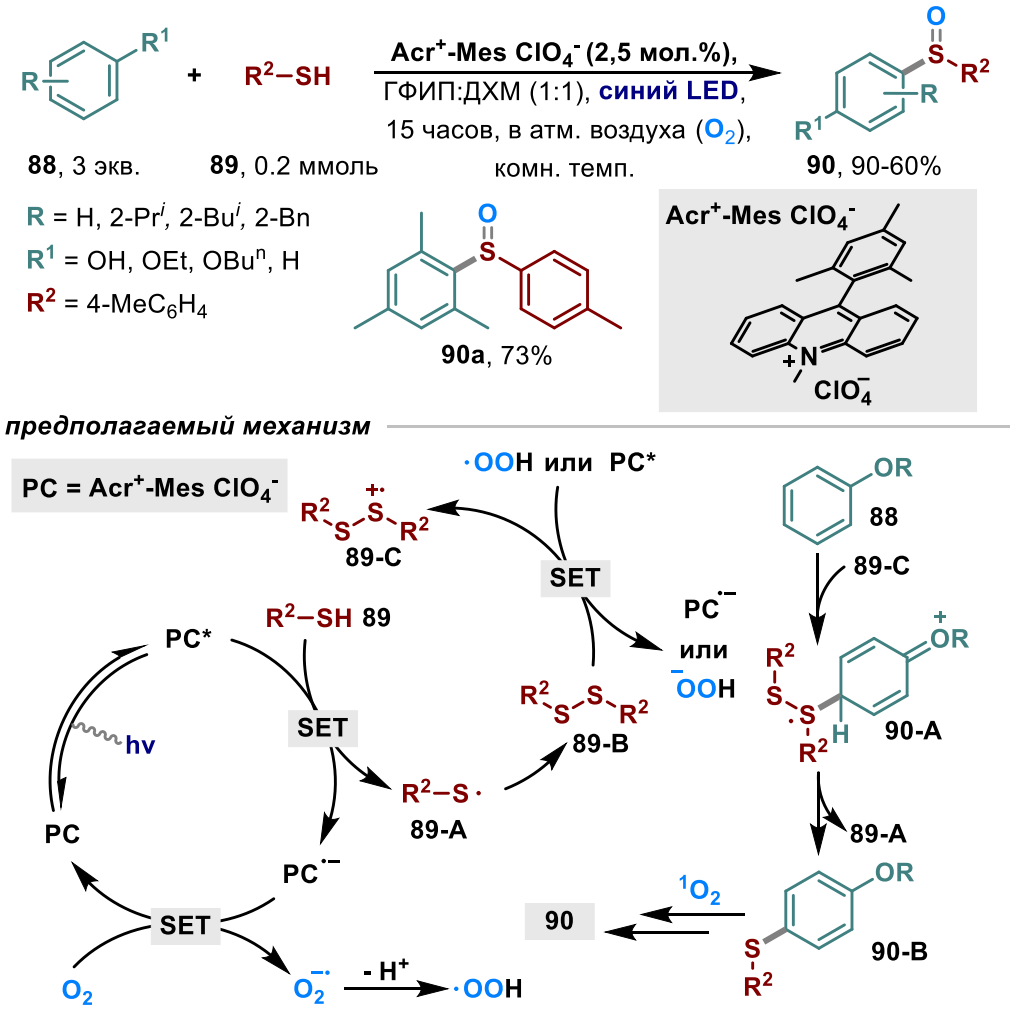
Схема 35. Предполагаемый механизм образования сульфоксидов **87**



В данном процессе реализуется классический фотокаталитический цикл с участием $Ru(bpz)_3(PF_6)_2$ (Схема 35). На стадии восстановительного гашения из тиолят-аниона **86-A**

образуется тиильный радикал **86-B**, а рециклизация фотокатализатора происходит в результате окислительного гашения, в ходе которого нитроарен **85** восстанавливается до анион-радикала **85-A**. Дальнейшее восстановление **85-A** приводит к нитрозоарену **85-C**, который реагирует с тиофенолом с образованием интермедиата **87-A** и дает катион **87-C**. В ходе нуклеофильного присоединения тиофенола **86** из катиона **87-C** образуется сульфид **87-D**, который взаимодействует с избытком тиофенола **86**, приводя к орто-аминосульфиду **87-E**. На последней стадии орто-аминосульфид **87-E** окисляется с образованием сульфоксида **87**.

Схема 36. Фотокатализируемое C(sp^2-Ar)-H сульфинилирование донорных аренов с использованием 9-мезил-10-метилакридиний перхлората

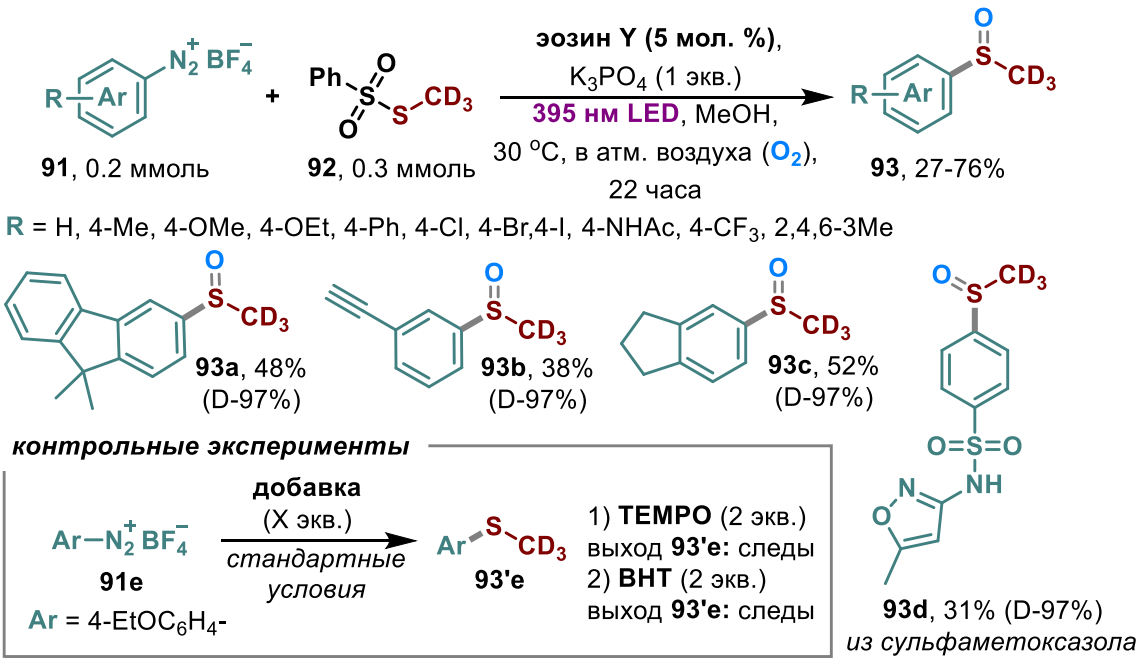


Для фотокаталитического сульфинилирования электронодонорных аренов **88** тиофенолами **89** при облучении светом длинной волны 460 нм в качестве фоторедокс катализатора использовали 9-мезил-10-метилакридиния перхлорат Acr$^+$-Mes ClO_4, при этом несимметричные диарилсульфоксиды **90** получены с выходами до 90% (Схема 36).[51] Для этокси- и трет-бутоксибензола реакция протекает региоселективно с образованием сульфоксидов **90** с выходами 90% и 86% соответственно. Однако для орто-замещенных фенолов **88** с такими заместителями как *i*-Pr, *t*-Bu и Bn наблюдалось уменьшение выхода целевых продуктов **90** до 60%. В реакцию

вступают не только фенолы, но и алкилированные арены; в частности, из мезителена получен продукт сульфинилирования **90a** с выходом 73%.

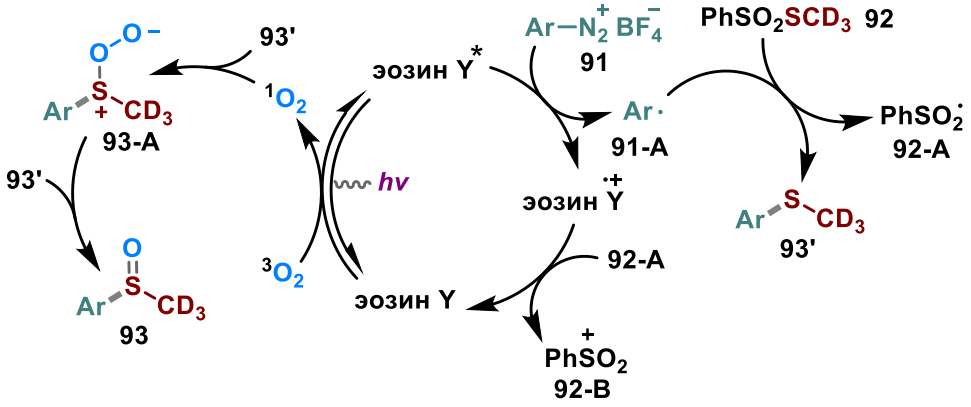
Вероятный механизм процесса включает возбуждение фотокатализатора Acr^{+}-Mes ClO_4 под действием видимого света, в ходе которого тиофенол **89** окисляется с образованием дисульфида **89-B** (Схема 36). Регенерация фотокатализатора происходит в результате окислительного гашения кислорода с образованием супероксид анион-радикала. Далее дисульфид **89-B** окисляется с образованием катион-радикала **89-C** либо под действием образующегося пероксильного радикала, либо под действием фотокатализатора. Этот катион-радикал **89-C** в ходе стадии ароматического электрофильного замещения приводит к сульфиду **90-B**, который далее окисляется синглетным кислородом $^1O_2$ с образованием конечного сульфоксида **90**.

Схема 37. Фотохимическое сульфинилирование тетрафторборатов арилдиазония с образованием тридейтерометилированных сульфоксидов



Синтез тридейтерометилированных сульфоксидов **93** с выходами от 27% до 76% осуществлен в условиях фоторедокс-катализа из солей тетрафторборатов арилдиазония **91**, содержащих в ароматическом ядре как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители, и тиосульфонатов **92** (Схема 37).[52] Применимость такого подхода на последних стадиях была показана на примере использования соли диазония сульфаметоксазола, для которой был получен продукт тридейтерометилсульфоксидирования **93d** с выходом 31% и 97%-ным содержанием ядер дейтерия. Образование сульфоксидов **93** наблюдается только в атмосфере воздуха, в то время как в инертной атмосфере получены только соответствующие сульфиды. Эксперименты с добавками TEMPO и BHT не приводили к сульфиду **93'e**, что свидетельствует о радикальном механизме процесса.

Схема 38. Предполагаемый механизм образования тридейтерометилированных сульфоксидов

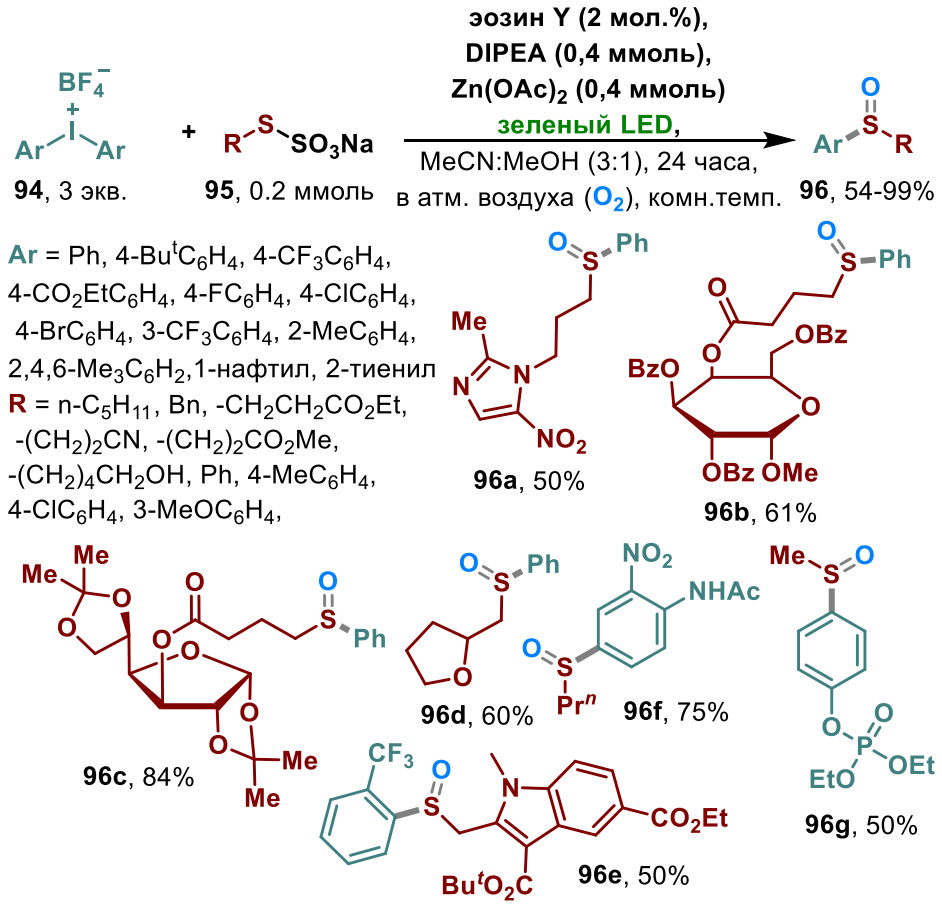


Предположительно, на первой стадии под действием света **эозин Y** переходит в возбужденное состояние **эозин Y*** (Схема 38). Затем в ходе окислительного гашения соль арилдиазония **91** с отщеплением N_2 приводит к образованию арильного радикала **91-A**. Этот радикал **91-A** перехватывается тиосульфонатом **92** с образованием тридейтерометиларилсульфида **93'** и сульфонильного радикала **92-A**. Регенерация фотокатализатора протекает в ходе окисления сульфонильного радикала **92-A** до сульфонил-катиона **92-B**. Параллельно с этим возбужденная форма эозина Y приводит к образованию синглетного кислорода $^1O_2$, который окисляет образующийся сульфид **93'** до сульфоксида **93**.

Альтернативными S(II)-прекурсорами сульфинилирования являются органические тиосульфаты – соли Бунте **95**. При использовании солей Бунте **95** алифатического и ароматического ряда и диарилйодониевых солей **94** в условиях фоторедокс катализа получены несимметричные ароматические сульфоксиды **96** с выходами от 50% до 88% (Схема 39).[53] Применимость данного подхода на последних стадиях была показана синтезом соответствующих сульфоксидов с высоким выходом из метронидазола **96a**, производных пиранозы **96b** и фуранозы **96c**.

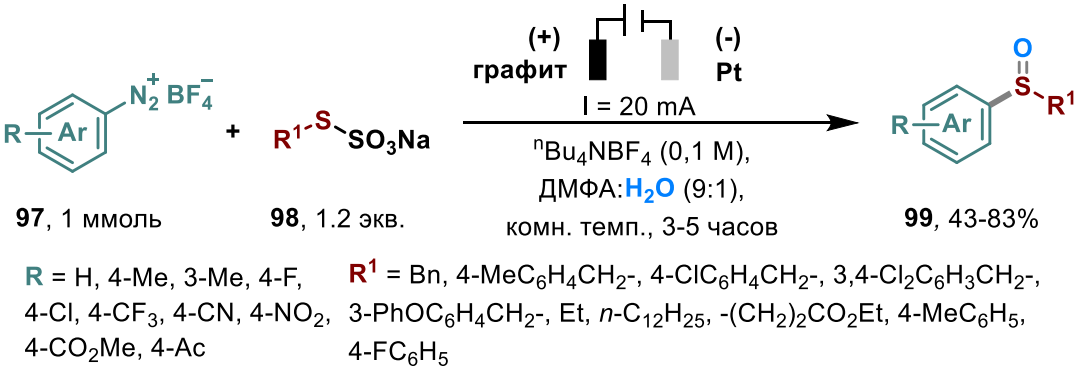
Контрольные эксперименты с изучением гашения флуоресценции эозина Y, радикальными ловушками и использованием сульфида показали, что данный процесс является радикальным, причем, образование сульфоксидов **96** происходит при окислении промежуточно образующихся сульфидов синглетным кислородом $^1O_2$.

Схема 39. Фотокаталитическое сульфинилирование диарилйодониевых солей солями Бунте



Описано также получение арилсульфоксидов электрохимическими методами. Так, несимметричные сульфоксиды **99** получены с выходами 43-83% в электрохимических условиях из ароматических и алифатических солей Бунте **98** и тетрафторборатов арилдиазония **97** в гальваностатическом режиме в неразделенной электрохимической ячейке (Схема 40).[54] Реакция успешно масштабирована до граммовых количеств с выходом продукта 68%.

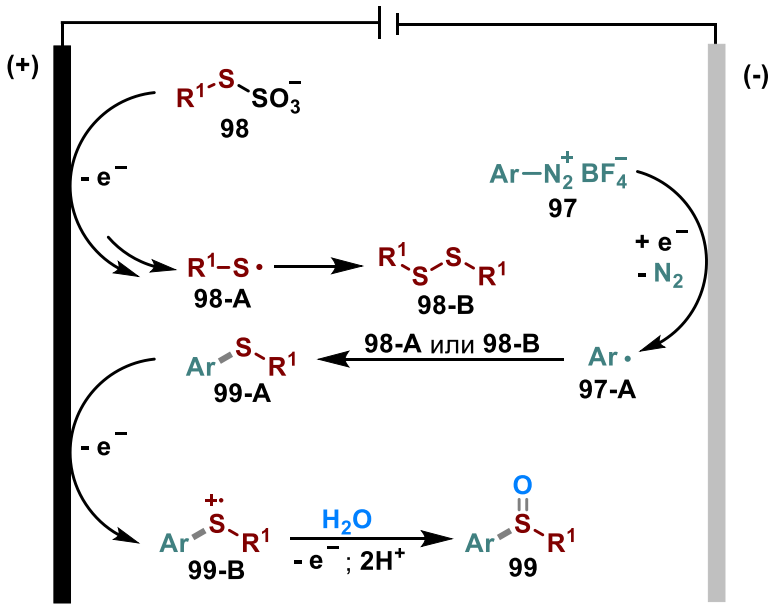
Схема 40. Электрохимическое сульфинилирование тетраборфторатов арилдиазония солями Бунте



Вероятный механизм включает анодное окисление соли Бунте **98** до тиильного радикала **98-A**, который димеризуется, приводя к дисульфиду **98-B** (Схема 41). Параллельно в результате катодного восстановления тетрафторбората арилдиазония **97** образуется арильный радикал **97-A**,

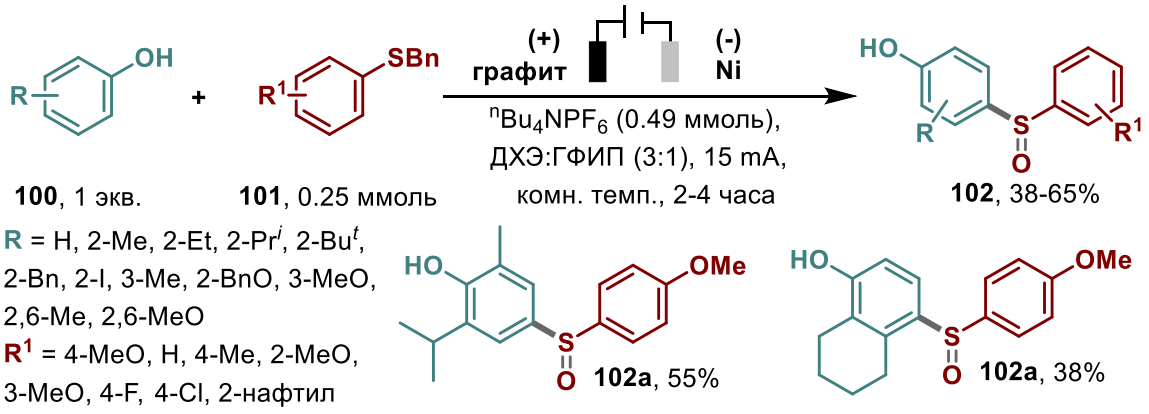
который перехватывается тиильным радикалом **98-A**, либо дисульфидом **98-B** с образованием сульфида **99-A**. Дальнейшее анодное окисление сульфида **99-A** до катион-радикала **99-B**, гидролиз и окисление последнего приводит к конечному продукту реакции – сульфоксиду **99**.

Схема 41. Предполагаемый механизм образования сульфоксидов **99** из солей Бунте и тетрафторборатов арилдиазония в условиях электролиза



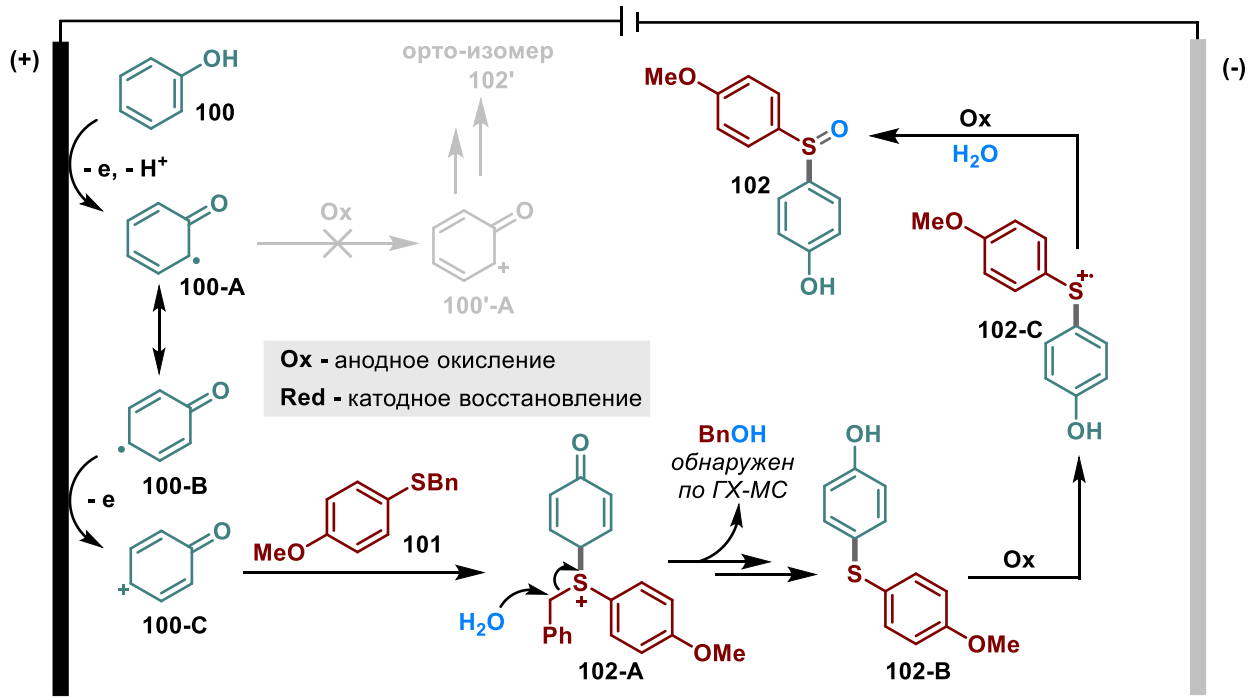
Несмотря на то, что при окислении сульфидов обычно образуются сульфоксиды, в электрохимических условиях бензиларилсульфиды **101** использованы для сульфинилирования фенолов **100** (Схема 42).[55]

Схема 42. Электрохимическое сульфинилирование фенолов



В рамках данного подхода из бензиларилсульфидов **101** и фенолов **100**, содержащих электронодонорные заместители, с хорошими выходами синтезирован широкий ряд несимметричных диарилсульфоксидов **102**. При использовании фенолов **100**, содержащих электроноакцепторные заместители, такие как $-NO_2$, $-COCH_3$, -CHO, -F и $-CO_2Et$ конечный продукт **102** не образуется.

Схема 43. Вероятный механизм электрохимического сульфинилирования фенолов бензиларилсульфидами



Вероятно, на первой стадии происходит анодное одноэлектронное окисление фенола **100** с образованием радикала **100-A**, резонансная форма которого **100-B** далее окисляется на аноде до катиона **100-C** (Схема 43). Последний подвергается нуклеофильной атаке сульфидом **101** с образованием сульфониевого катиона **102-A**. В присутствии воды катион **102-A** гидролизуется до сульфида **102-B** и бензилового спирта. Дальнейшее окисление **102-B** дает катион-радикал **102-C**, который в ходе анодного окисления и гидролиза превращается в сульфоксид **102-C**.

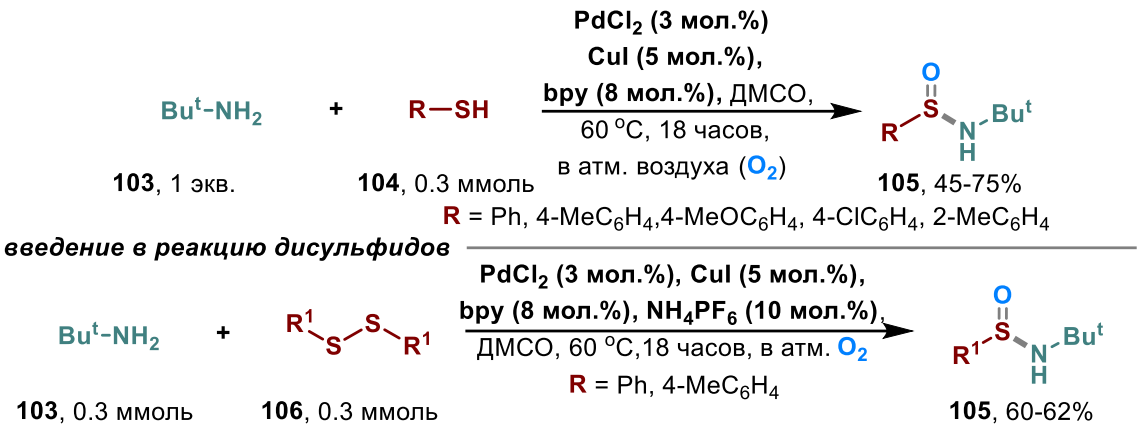
3. Синтез сульфинамидов. Образование S-O и S-N связей

Сульфинамиды представляют собой важный класс соединений, который находит широкое применение в органическом синтезе,[56-58] и дизайне лекарственных препаратов[59-61]. Основные пути синтеза сульфинамидов предполагают использование в качестве исходных соединений сульфинилхлоридов, сульфиновых кислот, сульфинатов и т. д, которые зачастую являются труднодоступными.[56] В настоящее время активно развиваются методы синтеза сульфинамидов путем одностадийной функционализации тиолов и дисульфидов с one-pot образованием связей S-O и S-N.

Так, сульфинамиды **105** получены из трет-бутиламина **103** и тиолов **104** или дисульфидов **106** напрямую с применением каталитической системы $PdCl_2$/CuI-bpy в условиях аэробного окисления (Схема 44).[62] В отсутствие $PdCl_2$ образуется смесь, состоящая из сульфинамида **105**, сульфенамида и сульфонамида; наличие CuI-bpy также является необходимым. В оптимальных условиях из тиолов **104** и дисульфидов **106** ароматического ряда сульфинамиды **105** получены с

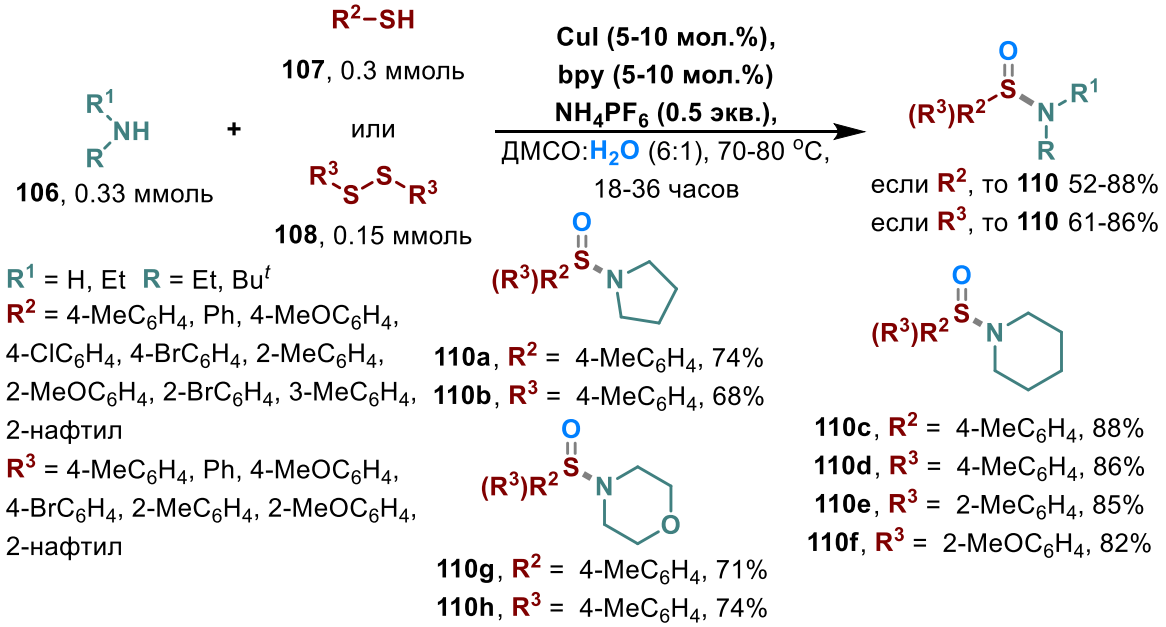
выходами 45–75%. Наиболее эффективно реакция протекала в атмосфере кислорода с добавкой NH_4PF_6 в случае дисульфидов.

Схема 44. Окислительное сочетание тиолов и *трет*-бутиламина с образованием сульфенамидов при окислении системой $PdCl_2$/CuI-bpy



Позднее было показано, что сульфинамиды **110** могут быть получены без добавки $PdCl_2$ в Cu(I)-катализируемом варианте (Схема 45). В отличие от ранее предложенного подхода, в данном процессе используется система растворителей ДМСО-H_2O (6:1).[63] В оптимальных условиях синтезирован широкий ряд сульфинамидов **110** из разнообразных ароматических тиолов **107** и дисульфидов **108**. При использовании пара-хлоранилина сульфинамиды **110** были получены в следовых количествах; в случае бутантиола и дибутилдисульфида продукты **110** не образуются. Введение в реакцию дисульфидов **108** требовало добавки 10 мольных % CuI-bpy.

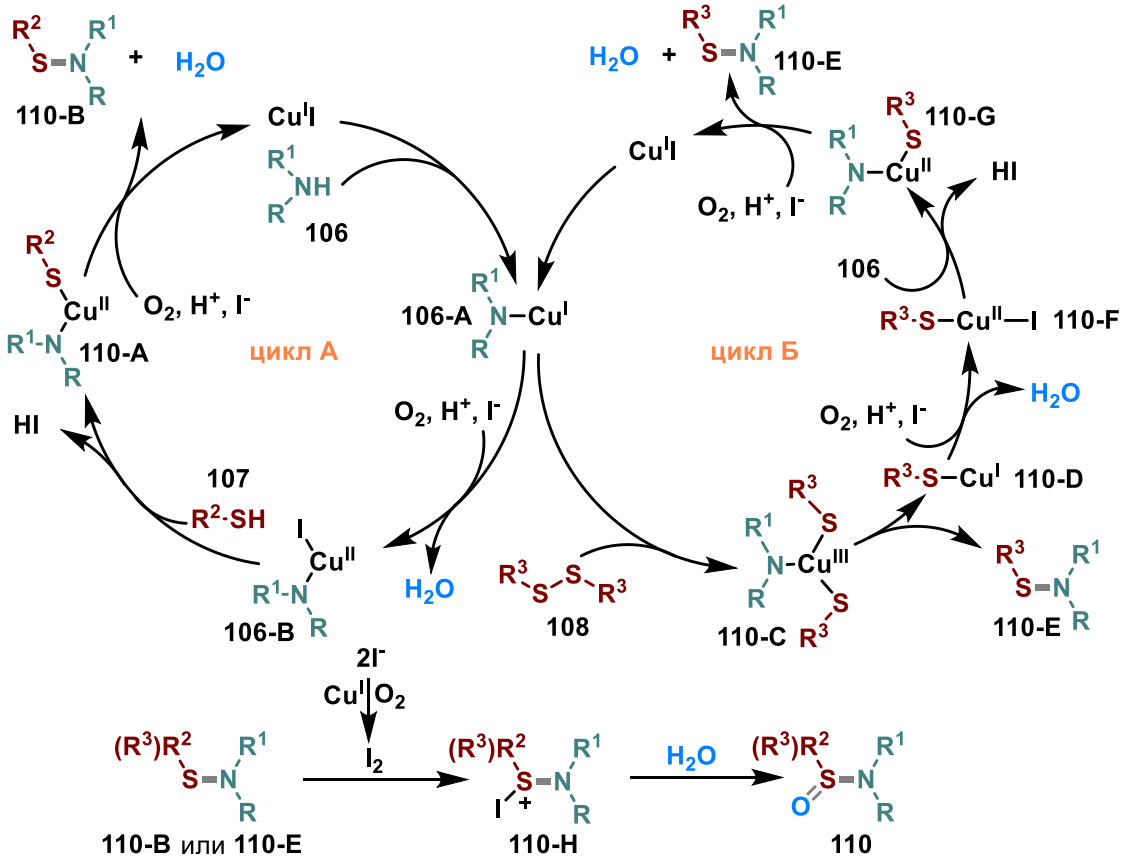
Схема 45. Аэробное окислительное сульфенилирование аминов тиолами и дисульфидами с образованием сульфенамидов



Контрольные эксперименты, включающие опыт с ТЕМРО, проведение реакции в атмосфере N_2 и в отсутствие йодид-аниона, добавка $H_2{}^{18}O$, а также введение в реакцию тиолата меди (I) и

сульфенамида дали основания полагать, что процесс является металл-катализируемым аэробным окислением (Схема 46). Цикл А начинается с координации Cu(I) амином **106** с образованием комплекса **106-A**, который в ходе окисления переходит в комплекс **106-B**. Дальнейшая координация тиола **107** с образованием комплекса **110-A** и последующее восстановительное элиминирование приводит к сульфенамиду **110-B**. Цикл Б также начинается с образования комплекса **106-A**, который в ходе окислительного присоединения дисульфида **108** приводит к комплексу **110-C**. В результате стадии восстановительного элиминирования образуется сульфинамид **110-E** и тиолат Cu(I) **110-D**, окисление которого ведет к тиолату Cu(II) **110-F**. Интермедиат **110-F** в результате внедрения амина 106 переходит в комплекс **110-G**, а последующее восстановительное элиминирование приводит к сульфенамиду **110-E** с регенерацией медного катализатора. Предположительно, на последней стадии сульфенамид **110-B** или **110-E** окисляется йодом с образованием сульфониевого катиона **110-H**, гидролиз которого приводит к конечному продукту реакции сульфинамиду **110**.

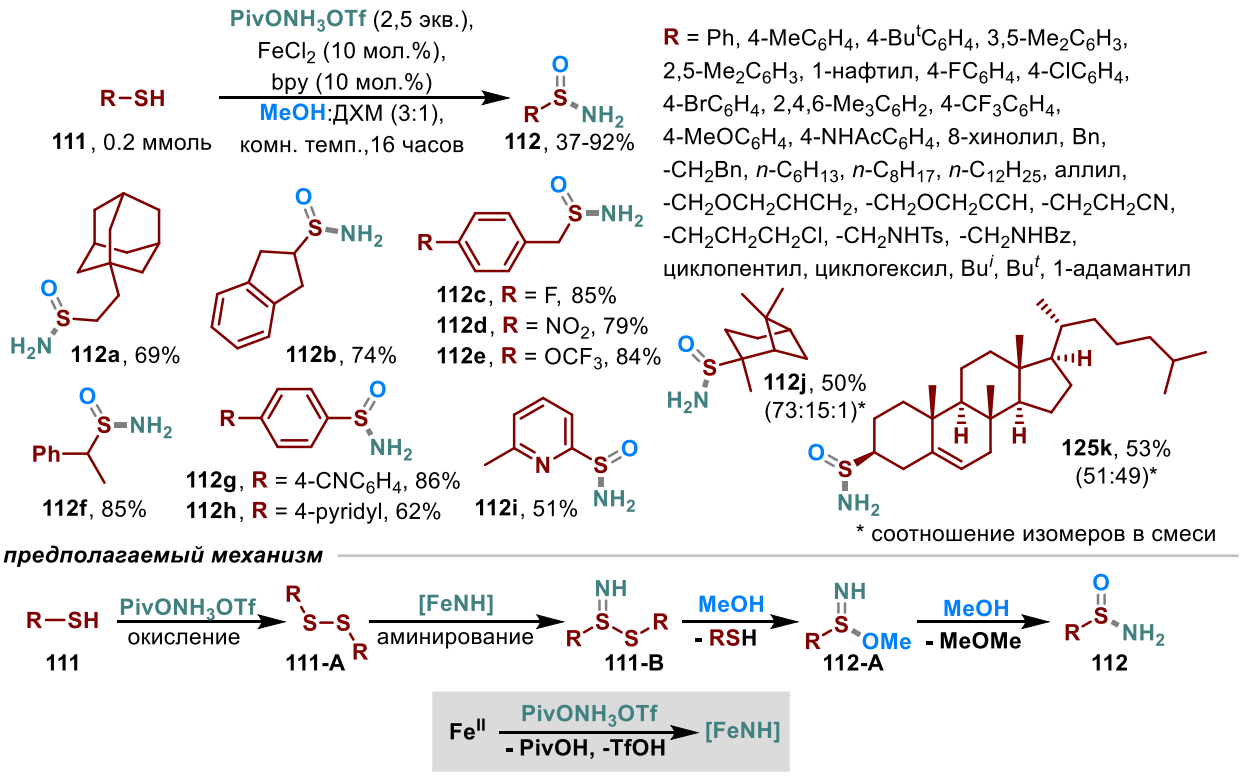
Схема 46. Предполагаемый механизм образование сульфинамидов **110**



N,*N*-незамещённые сульфинамиды **112** селективно получены из тиолов **111** ароматического, алифатического, алициклического и гетероароматического рядов и $PivONH_3OTf$ при катализе Fe(II) (Схема 47).[64] Данный подход может быть использован и для функционализации тиолов **112** на последних стадиях, что было продемонстрированно на примере субстратов природного

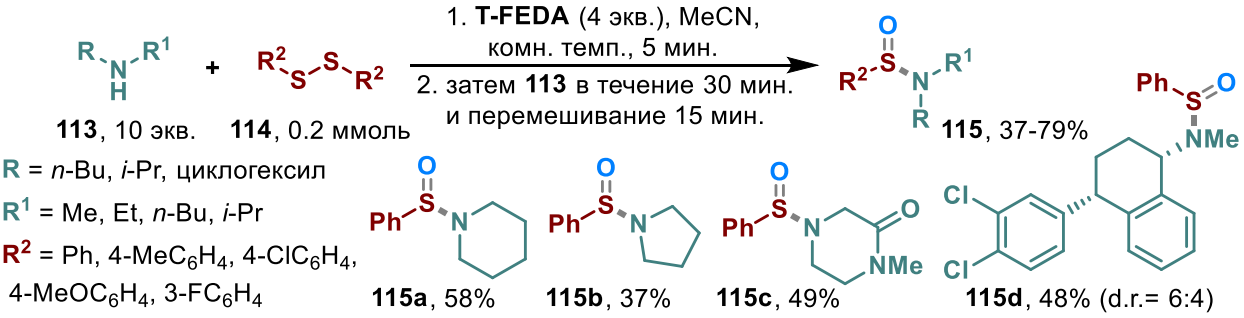
происхождения - 2-пинантиола и тиохолестерола (продукты **112j** и **112k**). Контрольные эксперименты показали, что источником кислорода в реакции является метанол, а не кислород воздуха. Вероятный механизм приведен на схеме 47.

Схема 47. Синтез *N*,*N*-незамещённые сульфинамидов из тиолов с использованием О-пивалоилгидроксиламмоний трифлата



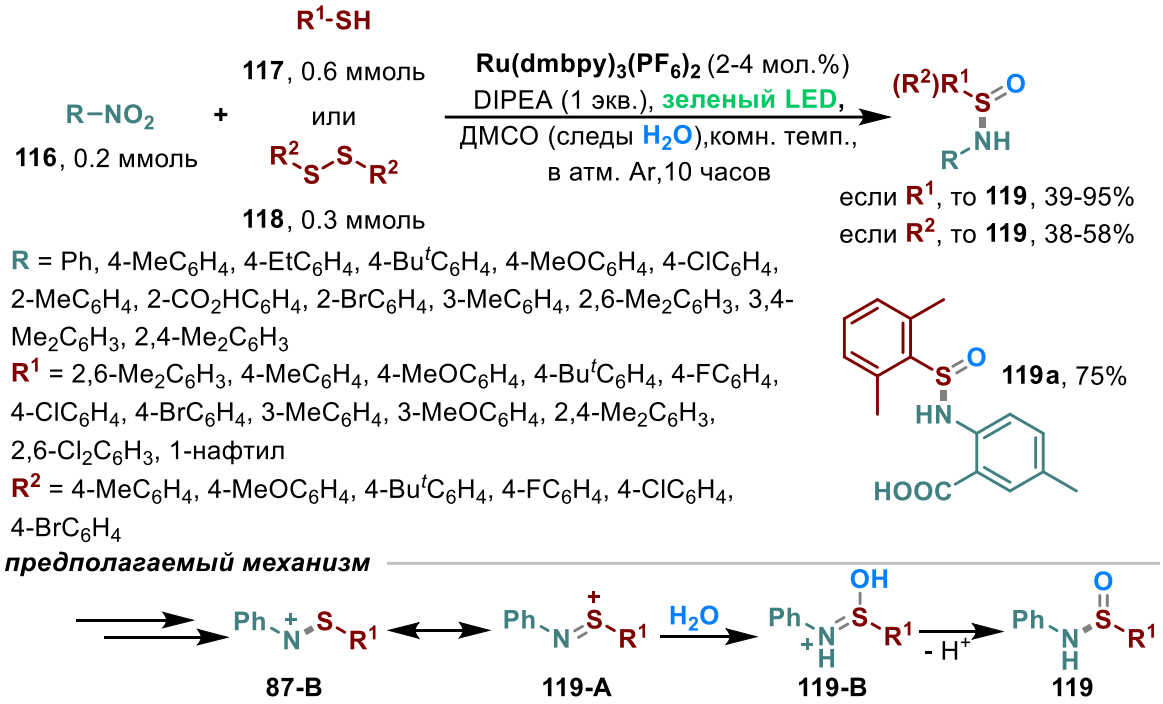
На первой стадии тиол **111** окисляется О-пивалоилгидроксиламмоний трифлатом ($PivONH_3OTf$) с образованием дисульфида **111-A** (Схема 47). Авторы полагают, что при этом генерируется комплекс железа [FeNH], который аминирует дисульфид **111-A**, приводя к интермедиату **111-B**. В результате сольволиза метанолом интермедиата **111-B** образуется сульфинимидат **112-A**, дальнейший сольволиз которого приводит к конечному продукту **112**. Интермедиаты **111-B** и **112-A** были детектированы в реакционной смеси с помощью ESI-MS, а образование диметилового эфира на стадии сольволиза **112-A** было подтверждено газовой хроматографией.

Схема 48. Сульфинилирование аминов при окислении тиолов T-FEDA



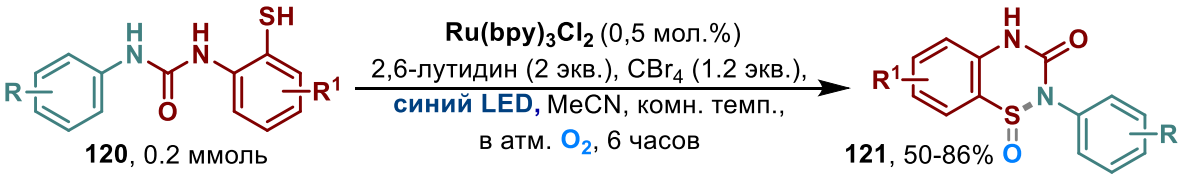
N,N-замещённые сульфинамиды **115** получены из ароматических дисульфидов **114** и вторичных алифатических аминов **113** с использованием T-FEDA в качестве окислителя (Схема 48).[65] Отмечалось, что с удлинением алифатического заместителя в аминах выходы сульфинамидов **115** снижаются. Из 1-метилпиперазин-2-она и сертралина получены продукты **115c** и **115d** соответственно. При использовании гетероароматических и алифатических дисульфидов **114** сульфинамиды **115** не образуются.

Схема 49. Фоторедокс катализируемый синтез сульфинамидов из нитроаренов и тиолов



Фотокаталитический подход к синтезу сульфинамидов **119** из ароматических тиолов **117** и нитроаренов **116** был реализован с фотокатализатором $Ru(dmbpy)_3(PF_6)_2$ при облучении зеленым светом (Схема 49).[50] При этом увеличение количества тиола до 10 эквивалентов приводит к образованию биарилсульфоксидов **87** (Схема 34). Помимо тиолов в реакцию вступают ароматические дисульфиды, хотя выход продукта **119** в данном случае с существенно меньше. Контрольные эксперименты с применением в стандартных условиях $H_2{}^{18}O$ приводили к изменению соотношения изотопов $^{16}O/^{18}O$ в конечном сульфинамиде **119**. Механизм данного процесса аналогичен ранее упомянутому (Схема 34), в котором постулируется образование нитрениевого катиона **87-B**, резонансно стабилизированного локализацией положительного заряда на сере (Схема 49). Гидролиз тиониевого катиона **119-A** приводит к образованию сульфинамида **119**.

Схема 50. Фотокаталитический синтез циклических сульфинамидов - бензотиадиазин-3-он 1-оксидов

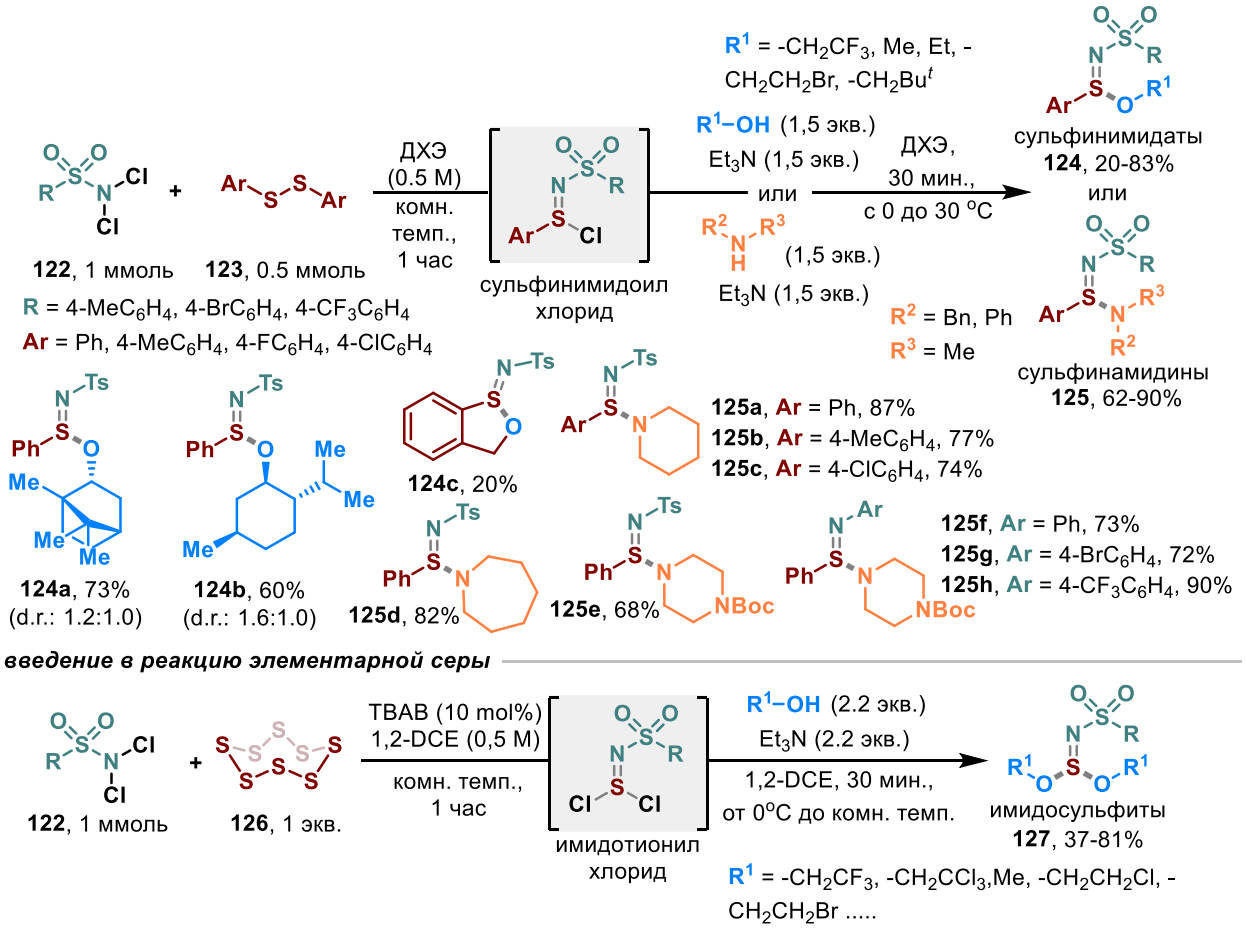


R = 4-Me, 4-OMe, 4-CN, 4-F, 4-Cl, 3-Me, 3-Cl, 2-OMe, 2-F, 2-Br, 3,4-Me_2, 3,5-2Me, 2-нафтил, t-Bu, циклогексил, *n*-Bu

R^1 = H, 4-Cl

Описана также внутримолекулярная реакция с образованием сульфинамидного фрагмента. Из *N*-(2-меркаптоарил)-*N*'-(арил) мочевин **120** в присутствии CBr_4 в условиях фоторедокс катализа $Ru(bpy)_3Cl_2$ получены бензотиадиазин-3-он-1-оксиды **121** с выходами до 86% (Схема 50).[66] Максимальный выход целевых соединений наблюдался при использовании *N*-(2-меркаптоарил)-*N*'-(алкил) мочевин **120**. Следует отметить, что в условиях реакции из *N*-арил 2-меркаптоариламидов внутримолекулярно образовывались сульфенамиды, а не сульфинамиды. Предположительно, сульфинамиды **121** получаются в ходе последовательного образования связи S-N и S-O, а источником кислорода в S-O фрагменте является кислород.

Схема 51. Окислительное амидирование дисульфидов с образованием сульфинимидатов и сульфинамидинов



Как было показано выше, S(II)-прекурсоры удается успешно вовлечь в синтез сульфинамидов без образования продуктов переокисления. Труднодоступные структурные S(IV)-аналоги сульфинамидов – сульфинимидаты - тоже могут быть получены из S(II)-субстратов. В частности, сульфинимидаты **124** и сульфинамидины **125** образуются из дисульфидов **123** в ходе реакции окисления-амидирования *N*,*N*-дихлорсульфонамидами **122** (Схема 51).[67] Прежде синтез подобного класса азотсодержащих соединений S(IV) предполагал использование сульфенамидов и сульфиниламинов в качестве прекурсоров. Помимо ценных сульфинимидатов **124** и сульфинамидинов **125**, в рамках этого подхода удается задействовать элементарную серу **126** с образованием имидосульфитов **127**. С использованием разнообразных ароматических дисульфидов **123**, *N*,*N*-дихлорсульфонамидов **122**, алифатических и ароматических спиртов и вторичных аминов синтезирован обширный структурный ряд сульфинимидатов **124** и сульфинамидинов **125**. При использовании дисульфида, полученного из 2-меркаптобензилового спирта синтезирован циклический сульфинимидат **124c**. Сульфинимидаты **124** могут быть далее модифицированы с образованием сульфоксиминов, сульфилиминов, сульфонимидатов, сульфонимидамидов, сульфондиимидамидов.

4. Синтез сульфонов. Образование S-O и C-S связей

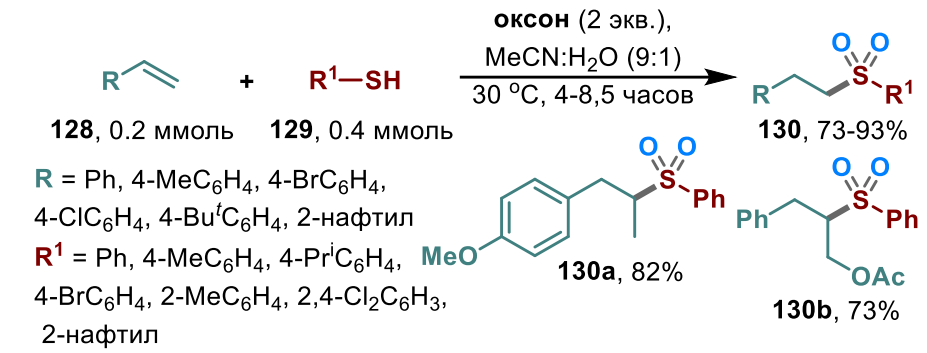
Сульфоны широко представлены в многочисленных коммерчески доступных лекарственных средствах,[68] функциональных материалах[69] и агрохимикатах[70]. Демонстрируя многогранный биоизостеризм, эти соединения привлекают большой интерес благодаря разнообразию ценных свойств, таких как повышенная липофильность и метаболическая стабильность. В последнее время подход, основанный на окислительном сульфонилировании, стал эффективной альтернативой традиционным методам синтеза сульфонов.[3]

4.1 Сульфонилирование кратных связей

4.1.1 Монофункционализация кратных связей

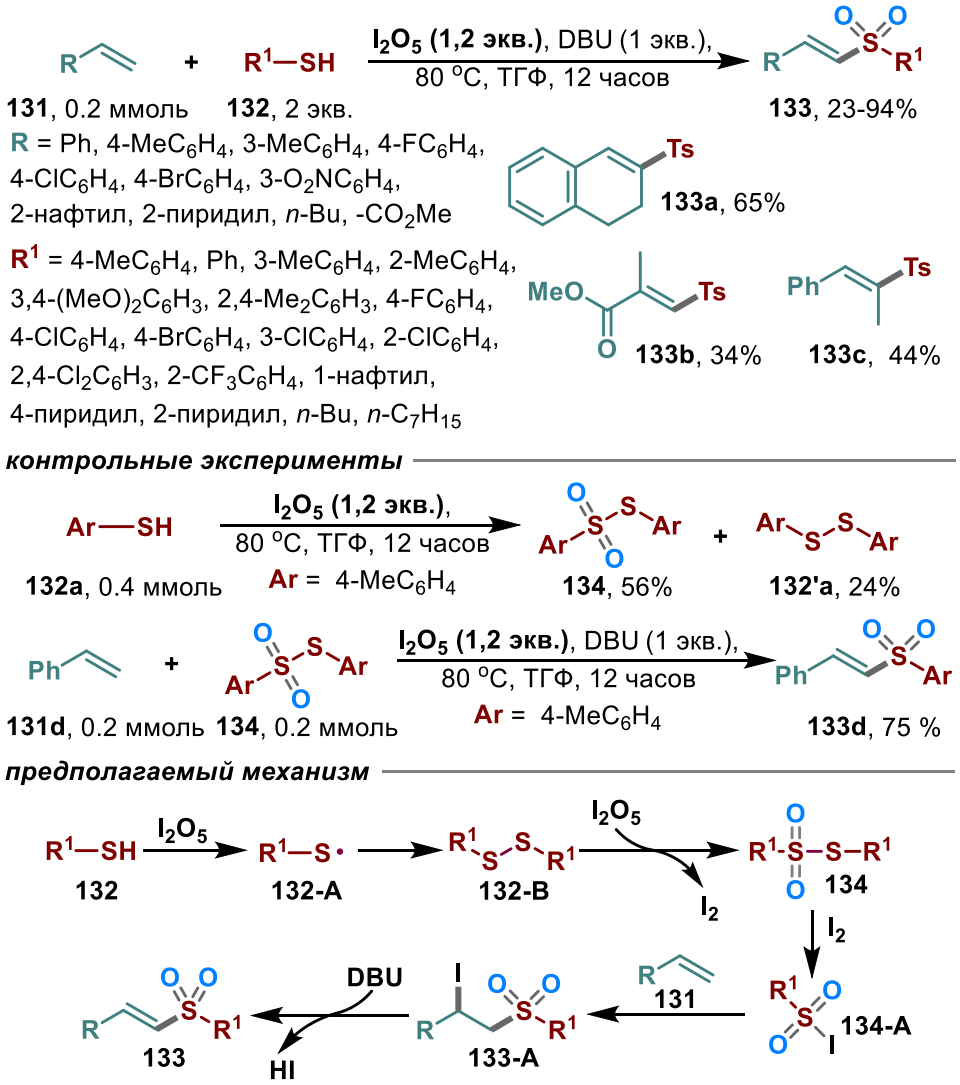
Сульфонилирование кратных связей с образованием монофункционализированных продуктов приводит к алкилсульфонам или винилсульфонам. Наиболее распространенными сульфонилирующими агентами в окислительных реакциях являются соли сульфиновых кислот и сульфонилгидразиды вместе с тем, использование тиолов и дисульфидов для введения RSO_2-заместителей представляется весьма перспективным, поскольку этот процесс включает как окисление S(II)-прекурсора, так и образование связи C-S в одну синтетическую стадию.

Схема 52. Сульфонилирование алкенов при окислении тиолов оксоном



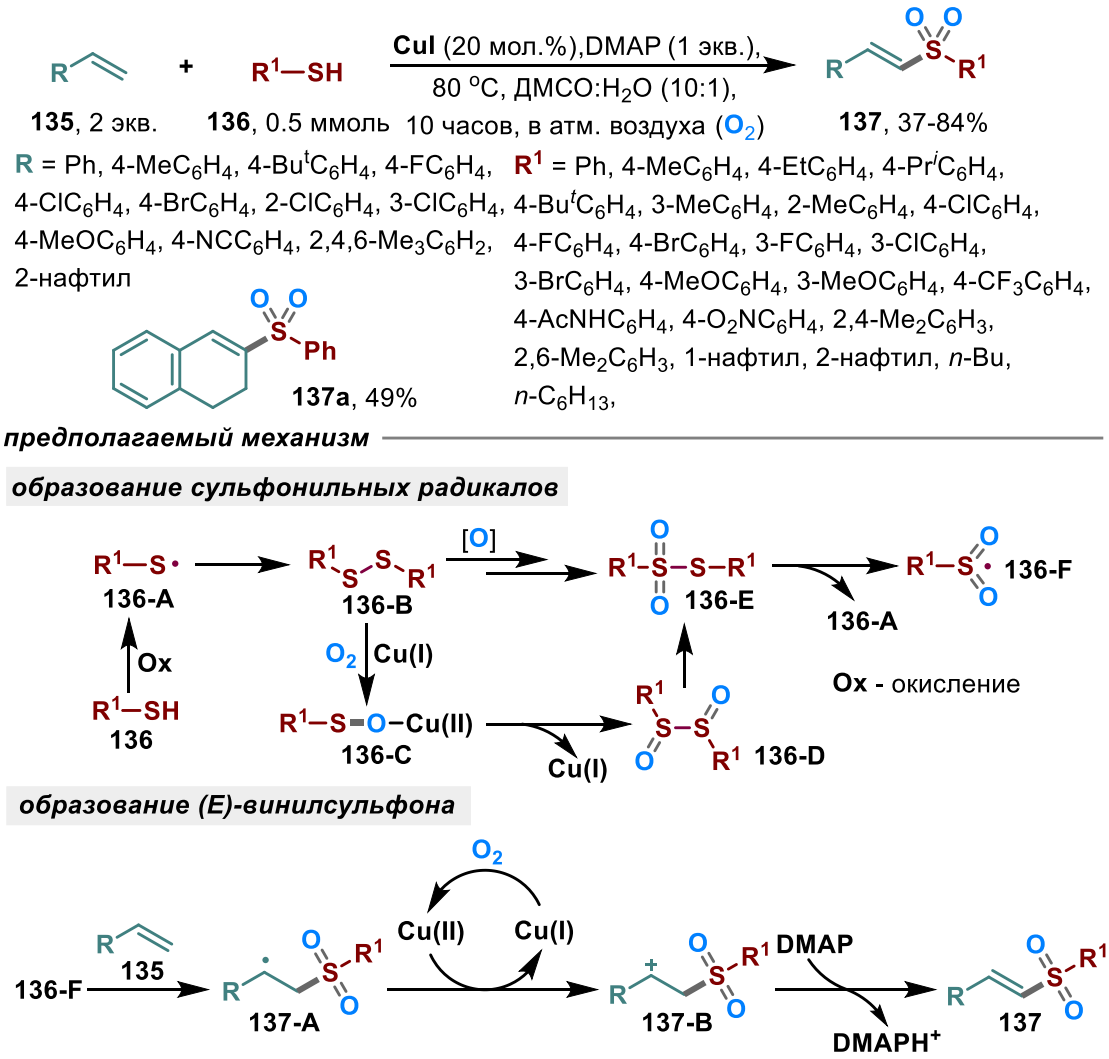
Сульфонилирование стиролов **128** с использованием тиофенолов **129** при окислении оксоном в системе растворителей ацетонитрил-вода (9:1) приводит к сульфонам **130** с выходами до 93% (Схема 52).[71] Однако в случае пара-нитростирола, пара-нитротиофенола и алифатических тиолов продукты сульфонилирования не образуются.

Схема 53. Окислительное сочетание алкенов и тиолов с образованием винилсульфонов



Широкий ряд (*E*)-винилсульфонов синтезирован с хорошими выходами из алкенов **131** и тиолов **132** ароматического, гетероароматического и алифатического рядов с использованием I_2O_5 (Схема 53).[72] При переходе к гетероароматическим и алифатическим тиолам **132** выход продуктов **133** уменьшался. Аналогичная тенденция была выявлена и для α- и β-замещенных алкенов **131**. В отсутствие алкена образуется смесь продуктов окисления тиофенола **132a**, состоящая из тиосульфоната **134** и дисульфида **132'a**. Введение тиосульфоната **134** в реакцию с алкеном **131d** в оптимальных условиях приводило к образованию винилсульфона **133d** с выходом 75%.

Схема 54. Аэробное Cu(I)-катализируемое сульфонилирование стиролов с образованием винилсульфонов

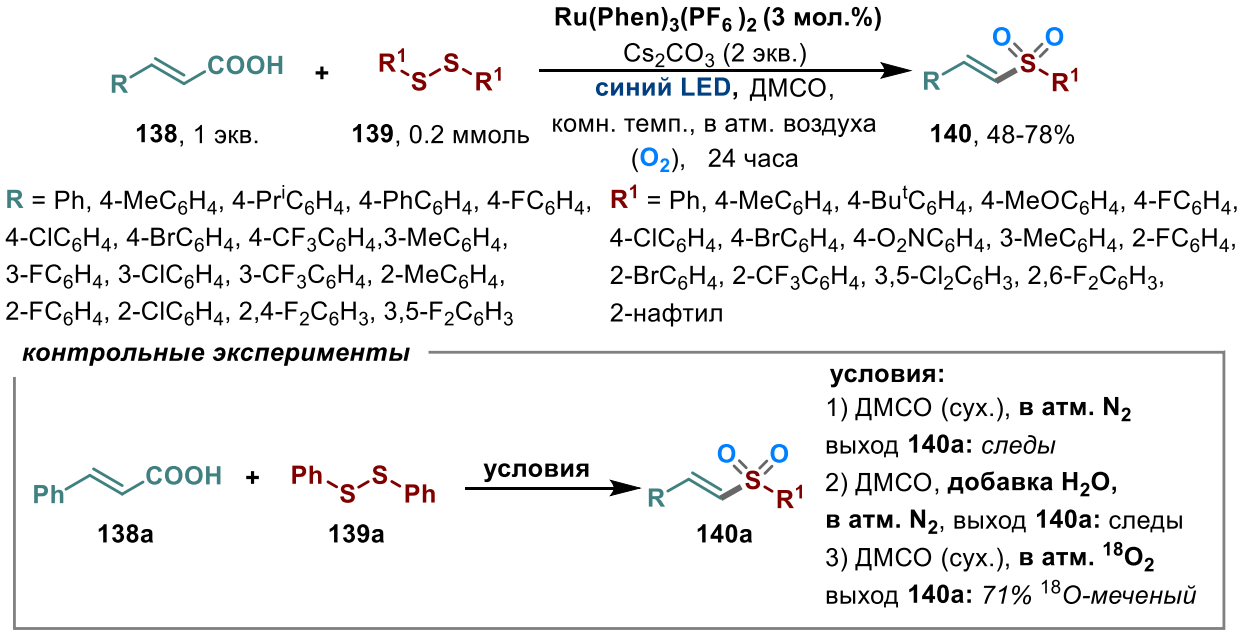


Вероятно, на первой стадии процесса происходит окисление тиола **132** с образованием тиильного радикала **132-A** (Схема 53). Димеризация радикалов **132-A** приводит к дисульфиду **132-B**, который затем окисляется с образованием тиосульфоната **134**. Интермедиат **134** под действием образующегося в ходе реакции I_2 превращается в йодсульфон **134-A**. На следующей стадии в ходе электрофильного присоединения йодсульфона **134-A** по кратной связи алкена **131**

образуется β-йодосульфон **133-A**. Дальнейшая стадия элиминирования, протекающая под действием DBU, приводит к конечному продукту **133**.

(*E*)-винилсульфоны **137** синтезированы также из стиролов **135** и тиолов **136** с использованием CuI в субкаталитических количествах в атмосфере воздуха в присутствии основания DMAP (Схема 54).[73] Наличие акцепторных групп в ароматическом кольце тиофенолов **136** приводит к снижению выхода целевых продуктов **137**, что отмечалось и для алифатических тиолов **136**. Стиролы, содержащие как донорные, так и акцепторные заместители давали винилсульфоны **137** с выходами в среднем 70%, однако в случае пара-нитростирола, акрилонитрила, метилакрилата и α-метилстирола, 1,2-дифенилэтилена и 1-гексена образование винилсульфонов не наблюдалось **137**. Контрольные опыты показали, что добавка радикальных ловушек полностью подавляет образование продукта **137**, а введение в реакцию дисульфида **135-B** и тиосульфоната **136-E** приводит к винилсульфону **137**.

Схема 55. Фотохимическое сульфонилирование производных коричной кислоты с образованием винилсульфонов

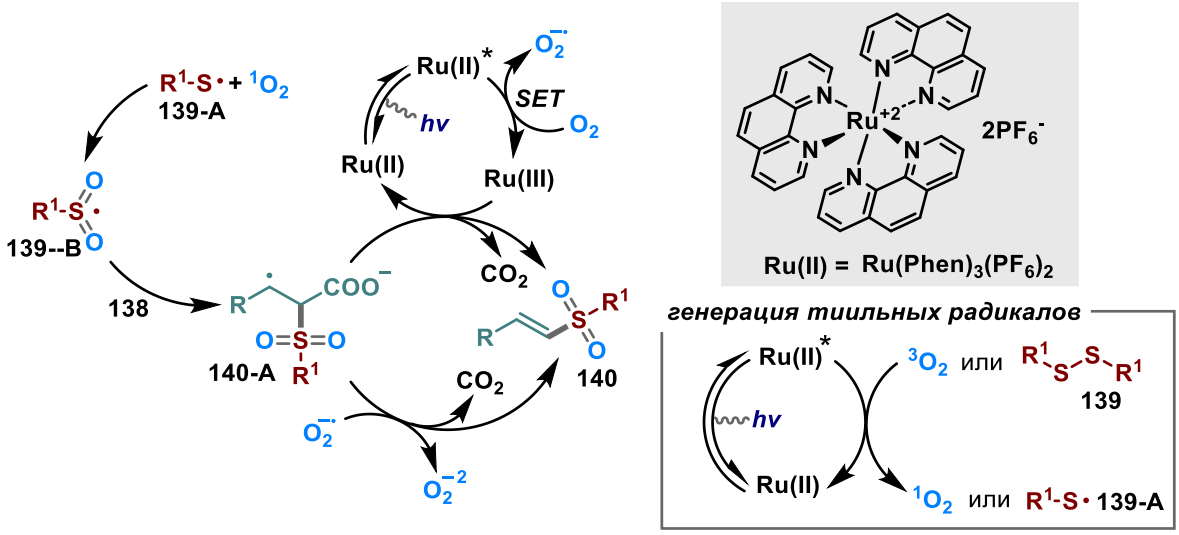


Предположительно, процесс начинается с окисления тиола **136** с образованием тиильного радикала **136-A**, который далее димеризуется с образованием дисульфида **136-B** (Схема 54). Дисульфид **136-B**, в свою очередь, подвергается аэробному окислению с образованием комплекса меди(II) **136-C**, который в ходе переноса заряда с лиганда на металл дает неустойчивый бисульфоксид **136-D**. Интермедиат **136-D** быстро переходит в тиосульфонат **136-E**. Дальнейший гомолиз связи S-S в тиосульфонате **136-E** приводит к образованию сульфонильного **136-F** и тиильного **136-A** радикалов. Радикал **136-F** перехватывается кратной связью алкена **135** с образованием С-центрированного радикала **137-A**. Далее в ходе аэробного

окисления, катализируемого Cu(I), образуется карбокатион **137-B**, который депротонируется, приводя к конечному продукту - (*E*)-винилсульфону **137**.

В условиях фоторедокс-катализа с участием $Ru(Phen)_3(PF_6)_2$ в атмосфере воздуха с хорошими выходами синтезированы (*E*)-винилсульфоны **140** из диарилдисульфидов **139** и производных коричной кислоты **138** (Схема 55).[74] С меньшей эффективностью реакция протекала для пара-нитрофенилдисульфида, выход соответствующего винилсульфона составил лишь 48%. В случае 2-пиридилдисульфида целевой продукт **140** был получен в следовых количествах.

Схема 56. Предполагаемый механизм образования винилсульфонов из производных коричных кислот и дисульфидов в фотохимических условиях

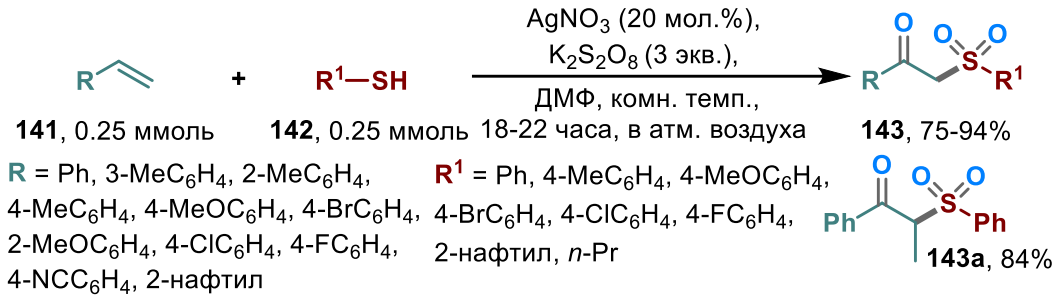


На основании контрольных опытов был предложен механизм, в соответствии с которым реакция начинается с поглощения света фотокатализатором $Ru(Phen)_3(PF_6)_2$ с переходом его в возбужденное состояние Ru(II)* (Схема 56). Комплекс Ru(II)* инициирует гомолиз связи S-S в дисульфиде **139** с образованием тиильных радикалов **139-A**, а также приводит к образованию синглетного кислорода $^1O_2$. Предположительно, синглетный кислород рекомбинирует с тиильным радикалом **139-A** с образованием сульфонильного радикала **139-B**, который перехватывается кратной связью циннамат-аниона. Дальнейшее фотохимическое или индуцированное супероксид анион-радикалом декарбоксилирование С-центрированного радикала **140-A** приводит к образованию конечного продукта **140**.

4.1.2 Дифункционализация кратных связей

Для дифункционализации кратных связей с образованием кетосульфонов и галосульфонов также использовались как тиолы, так и дисульфиды.

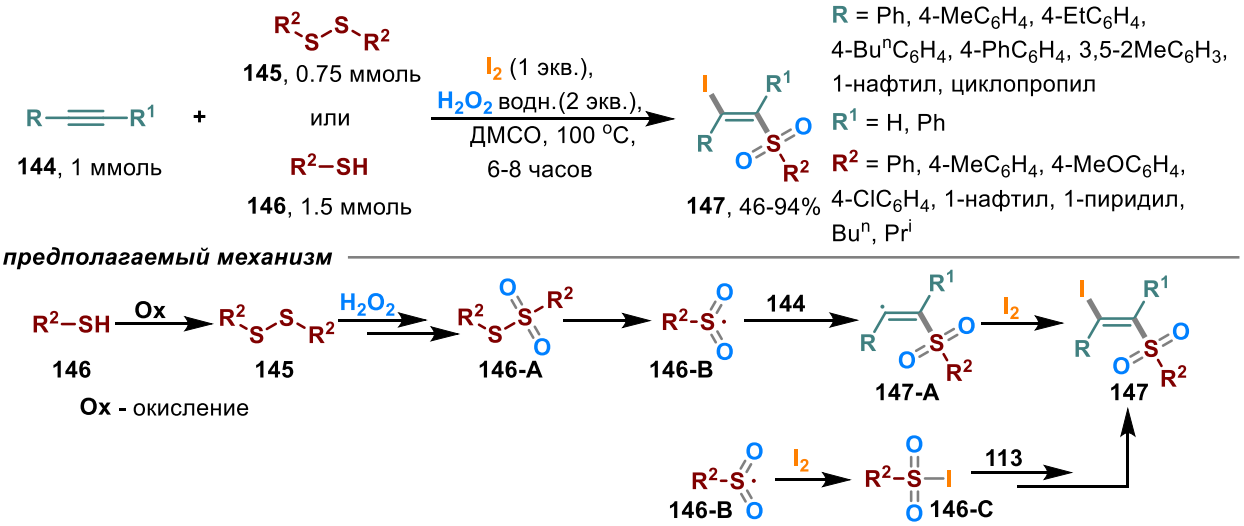
Схема 57. Окислительное сочетание стиролов и тиолов с образованием β-кетосульфонов



Так, β-кетосульфоны **143** получены с выходами от 75% до 94% из алифатических и ароматических тиолов **142** и стиролов **141** при окислении персульфатом калия в присутствии субкаталитических количеств $AgNO_3$ (Схема 57).[75] Из β-метилстирола получен продукт **143a** с выходом 84%. Контрольные эксперименты показали, что образующийся кетон **143**, вероятно, является продуктом разложения β-гидропероксисульфида (Схема 16). Отсутствие экспериментов с введением в условия реакции дисульфида и тиосульфоната не дает полного представления о том, на какой стадии происходит формирование сульфона - до формирования связи C-S, либо после.

Описан метод синтеза (*E*)-йод винилсульфонов **147** с выходами от 46% до 94% из ароматических и алифатических алкинов **144** и тиолов **146** и дисульфидов **145** ароматического, гетероароматического и алифатического рядов при окислении пероксидом водорода (Схема 58).[76]

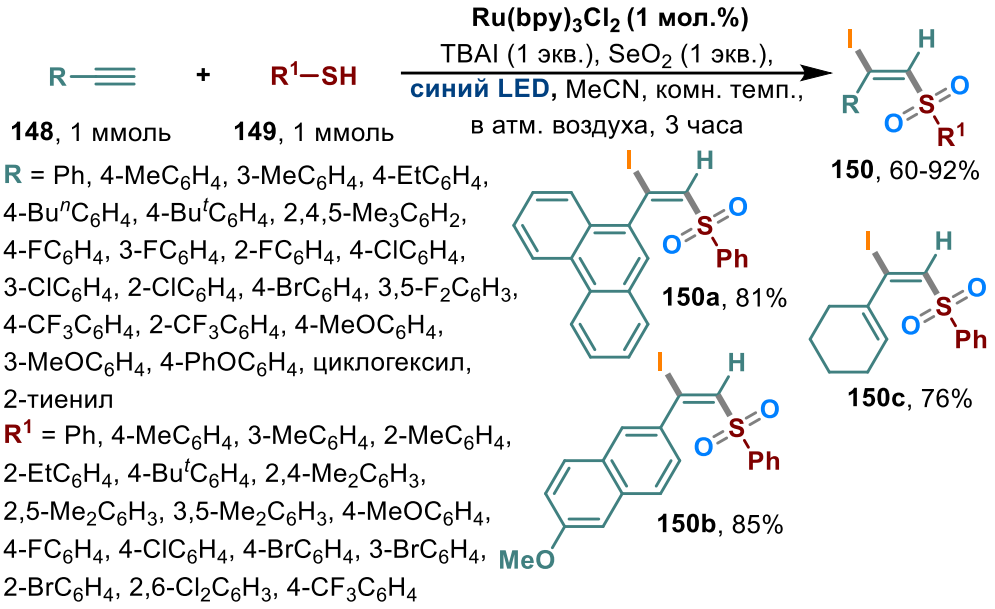
Схема 58. Синтез (E)-йод винил сульфонов из тиолов и алкинов при окислении пероксидом водорода



Контрольные эксперименты подтвердили генерацию тиосульфоната **146-A** в ходе реакции и его ключевую роль в образовании (*E*)-йод винил сульфонов **147**. Сначала тиол **146** окисляется с образованием дисульфида **145**, который претерпевает дальнейшее окисление до тиосульфоната **146-A**, гомолиз связи S-S в котором приводит к сульфонильному радикалу **146-B**. Радикал **146-B**

присоединяется по кратной связи алкина **144**, приводя к радикальному интермедиату **147-A**. Последний перехватывает молекулярный йод с образованием конечного (*E*)-йодвинилсульфона **147**. Также был предложен ионный путь, приводящий к сульфону **147** через сульфойодид **146-C**.

Схема 59. Фотокаталилический синтез *(E)*-йодвинилсульфонов из тиолов и алкинов



Позднее было показано, что (*E*)-йодвинилсульфоны **150** могут быть получены из алкинов **148** и тиолов **149** в условиях фотокатализа. Так, при использовании фотокатализатора $Ru(bpy)_3Cl_2$ в присутствии TBAI, как источника йода, синтезированы разнообразные (*E*)-йодвинилсульфоны **150** из ароматических, гетероароматических и алифатических алкинов **148**, 1,3-енинов и арилтиолов **149** (Схема 59).[77] Исследование тушения флуоресценции $Ru(bpy)_3Cl_2$ с отдельными компонентами смеси показало, что наибольшее уменьшение квантового выхода флуоресценции происходило в случае добавки тиофенола. Этот результат свидетельствует о том, что реакция протекает через образование тиильного радикала; его присоединение к алкину приводит к винилсульфиду, который далее окисляется с образованием целевого продукта.

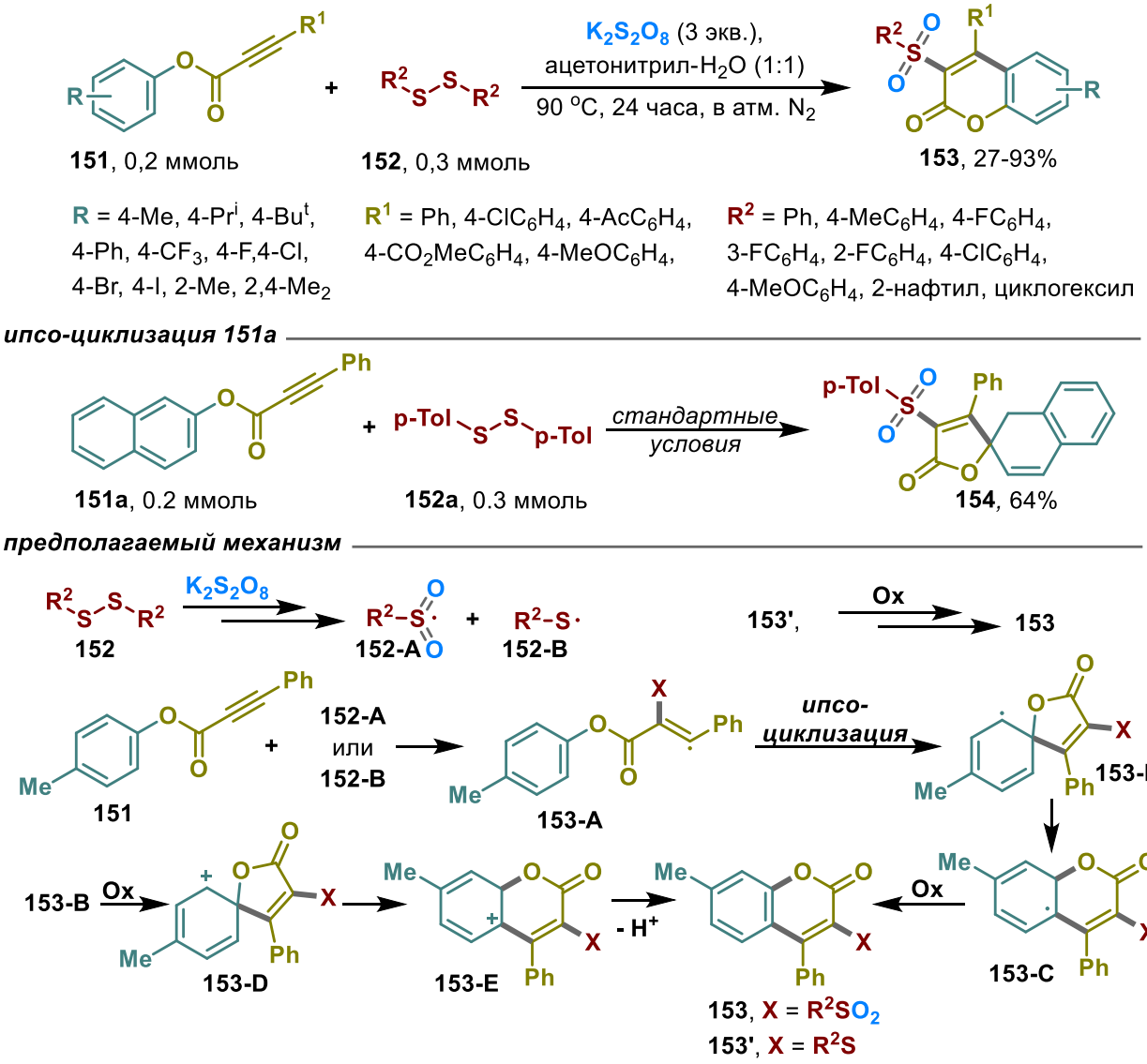
4.1.3 Сульфонилирование, сопровождающееся аннелированием

Дисульфиды в окислительных условиях могут образовывать сульфонилированные карбоциклы. Для этих превращений постулируется механизм, включающий присоединение сульфонильных радикалов, генерированных из дисульфидов в ходе окисления.

Так, из арил-3-арилпропиолатов **151** и ароматических и алифатических дисульфидов **152** при окислении персульфатом калия получены 3-сульфонил кумарины **153** с выходами от 27% до 93% (Схема 60).[78] В этих условиях из **151a** образуется продукт спироциклизации **154**.

Предполагается, что в ходе окисления дисульфида **152** образуется сульфонильный **152-A** и тиильный **152-B** радикалы. Рассматриваются два пути образования конечного продукта **153** (Схема 60). В первом случае сульфонильный **152-A** или тиильный **152-B** радикалы перехватываются кратной связью **151** с образованием С-центрированного радикала **153-A**. На следующей стадии ипсо-циклизации образуется радикальный интермедиат **153-B**, который в ходе 1,2-радикальной миграции эфирной группы переходит в радикал **153-C**. Далее окисление **153-C** приводит к целевому кумарину **153** или **153'**.

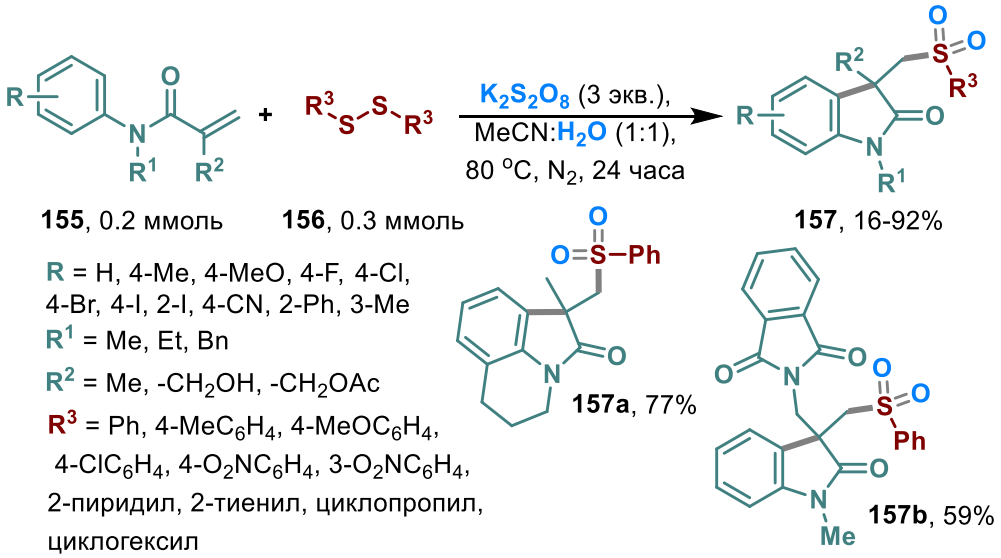
Схема 60. Окислительное аннелирование арил-3-арилпропиолатов с образованием 3-сульфонил кумаринов



Второй путь предполагает окисление радикала **153-B** с образованием карбокатиона **153-D**. Дальнейшая 1,2-катионная перегруппировка и последующая стадия депротонирования приводит к **153'** или **153**. Экспериментально было показано, что в условиях реакции сульфид **153'** окисляется с образованием сульфонилированного кумарина **153**.

Синтез сульфонилированных оксииндолов **157** осуществлен, исходя из разнообразных орто- и -пара замещенных *N*-акриламидов **155** и дисульфидов **156** (Схема 61). При использовании $K_2S_2O_8$ в качестве стехиометрического окислителя, в системе растворителей MeCN-H_2O (1:1) и нагревании смеси до 80°C сульфонилированные оксииндолы **157** получены с выходами до 92%;[79] однако пара-нитро замещенный *N*-акриламид давал только следовые количества целевого продукта **157**. Хорошие выходы целевых продуктов наблюдались также для α-замещенных *N*-акриламидов **155**. Высокие выходы конечных продуктов **157** сохранялись для замещенных диарилдисульфидов, а также гетероароматических дисульфидов, однако при использовании дициклопропил- и дициклогексилдисульфидов выход продуктов уменьшался до 33% и 17% соответственно.

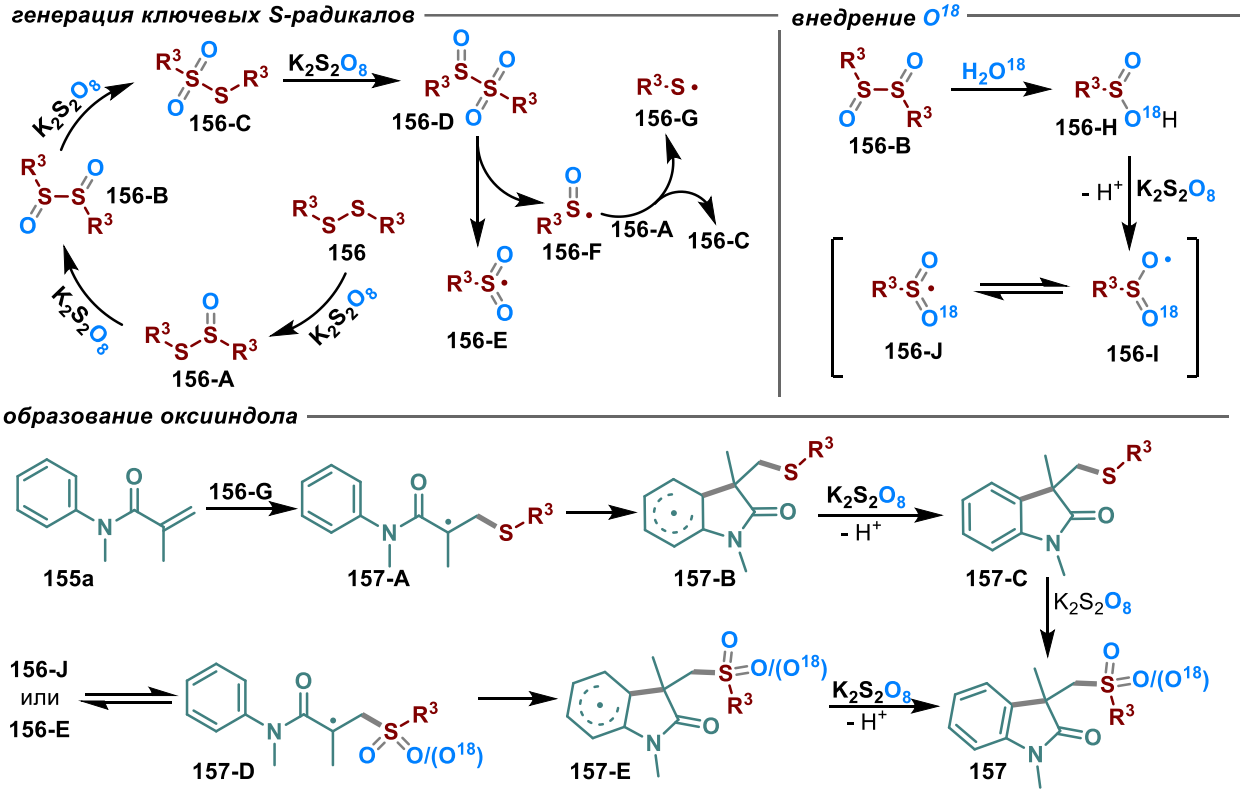
Схема 61. Синтез сульфонилированных оксииндолов из *N*-акриламидов и дисульфидов



Вероятно, на первой стадии происходит последовательное окисление дисульфида **156** персульфатом калия с образованием основного интермедиата - тиосульфоната **156-C**, который был задетектирован в реакционной смеси (Схема 62). Дальнейшее окисление тиосульфоната **156-C** приводит, предположительно, к образованию сульфинилсульфона **156-D**, который гомолитически распадается с образованием двух S-центрированных радикалов: сульфонильного **156-E** и сульфинильного **156-F**. Образование тиосульфоната **156-C** может протекать в ходе перехвата сульфинильного радикала **156-F** интермедиатом **156-A** с образованием **156-B** и его последующей перегруппировкой. Далее было предложено два пути образования оксииндолов **157**, протекающих через перехват либо тиильного радикала **156-G**, либо сульфонильного радикала **156-E**. В обоих случаях в ходе перехвата кратной связью *N*-акриламидов **155** образуются C-центрированные радикалы **157-A** и **157-D**, которые ходе внутримолекулярной радикальной циклизации приводят к оксииндолам **157**. Однако в случае тиильного радикала **156-G** образующийся сульфид **157-C** претерпевает дополнительную стадию окисления персульфатом

калия с образованием сульфона **157**. Источниками кислорода в данном процессе могут выступать как персульфат калия, так и присутствующая в смеси вода, что было подтверждено экспериментами с $H_2{}^{18}O$. В частности, возможен гидролиз интермедиата **156-B** с образованием сульфиновой кислоты **156-H**, которая окисляется персульфатом с образованием сульфонильного радикала **156-J**.

Схема 62. Вероятный механизм образования сульфонилированных оксиндолов

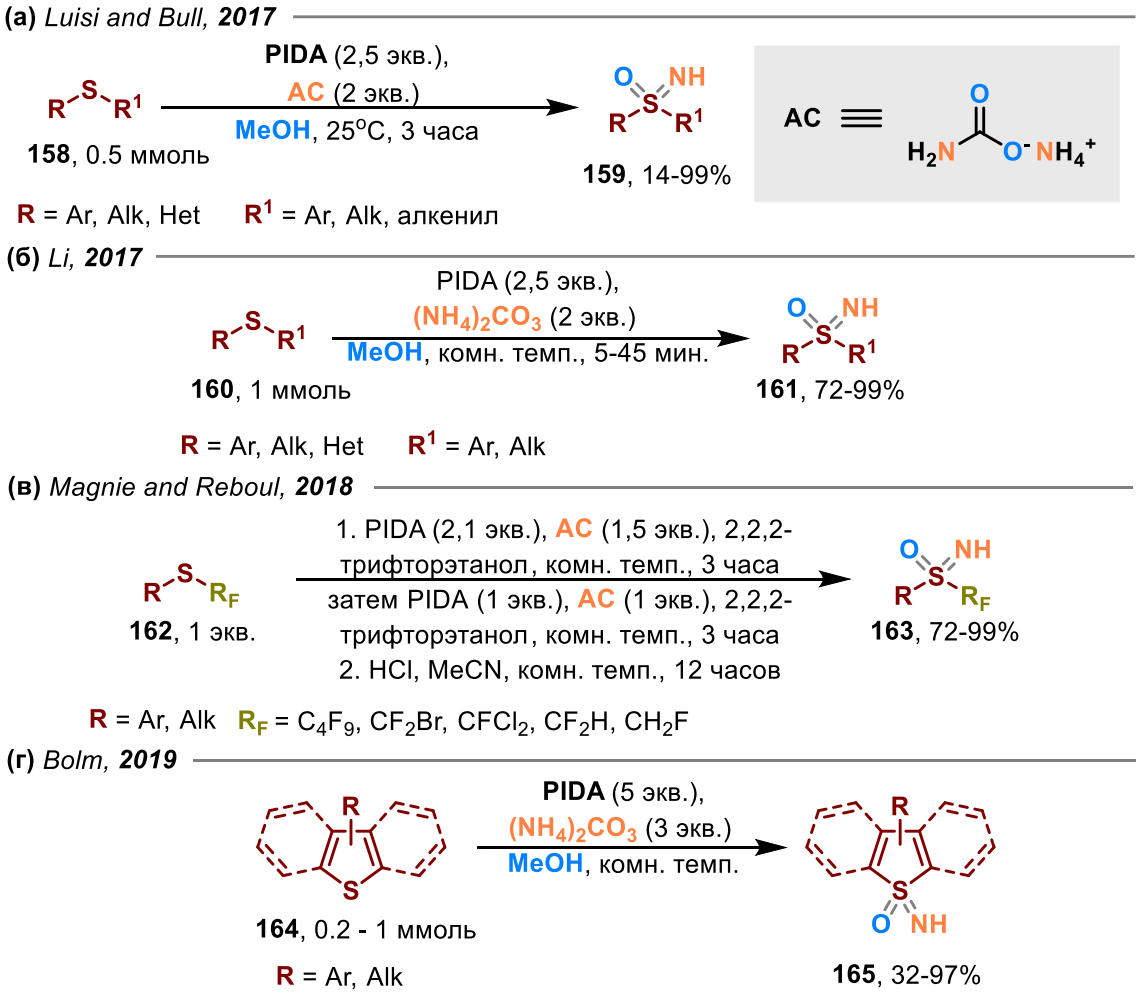


5. Синтез сульфоксиминов. Образование S-O и S-N связей

Сульфоксимины являются моноаза-аналогами сульфонов, однако, в отличие от оптически неактивных несимметричных сульфонов, несимметричные сульфоксимины хиральны, поскольку имеют конфигурационно стабильный асимметрический атом серы.[80] Способность сульфоксиминов координировать по атому азота ионы металлов и образовывать соли с кислотами, а также наличие хирального атома серы делает их потенциально перспективными лигандами для асимметрического синтеза.[81-85] Помимо этого, было показано, что сульфоксимины активно применяются в синтезе гетероциклических соединений,[86] в реакциях С-Н активации[87] и т. д. Во многом интерес к сульфоксиминам связан с их биологической активностью и большей биодоступностью в сравнении с сульфонами, благодаря их повышенной полярности и растворимости.[88-90]

Впервые сульфоксимины были синтезированы из сульфоксидов в результате перегруппировки, подобной перегруппировке Шмидта, протекающей при присоединении азидоводорода.[91] До недавнего времени сульфоксимины получали, исходя из предсинтезированных сульфинилиминов или сульфоксидов, которые подвергали окислению либо иминированию.[80] Однако менее электронодонорные в сравнении с сульфидами сульфинилимины и сульфоксиды хуже вступают в реакции с разнообразными электрофильными агентами и требуют более жестких условий, поэтому прямой синтез сульфокисиминов из S(II)-субстратов представляется весьма привлекательным.

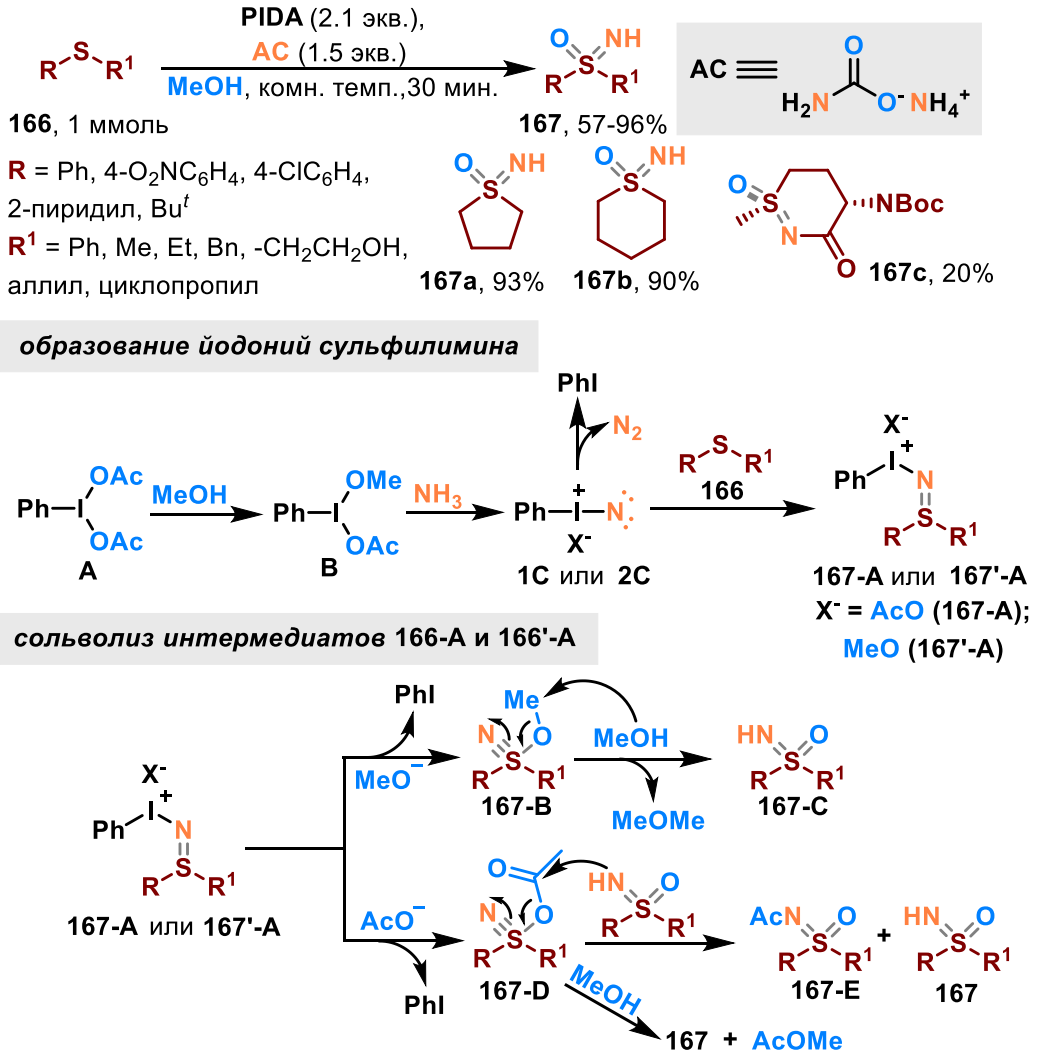
Схема 63. Подходы к синтезу сульфоксиминов с использованием соединений гипервалентного йода для генерации йоднитренов



Существенный прогресс в синтезе сульфоксиминов произошел в последние годы благодаря комбинированному подходу, сочетающему окисление и иминирование, проходящие в одну синтетическую стадию. Было показано, что сульфоксимины могут быть получены напрямую из S(II)-субстратов при внедрении йоднитренов по атому серы. Так, опубликована серия работ, посвященных синтезу N-H сульфоксиминов из сульфидов с генерацией *in situ* йодонитренов. Предложенный подход позволяет синтезировать сульфоксимины **159** из сульфидов **158** с

использованием системы PIDA-ацетамид аммония (Схема 63, а). В оптимальных условиях разнообразные арил-арил, арил-алкил, алкил-алкил, гетарил-алкил и арил-алкенил сульфиды **158** образуют конечный продукт **159** с выходами до 99%. Аналогичный подход, но с использованием карбоната аммония в качестве источника азота, был предложен другой группой исследователей (Схема 63, б). Позднее было показано, что такой метод может быть использован для синтеза *N*-незамещенных сульфоксиминов **163** из арил-перфторалкил и алкил-перфторалкил сульфидов **162** (Схема 63, в). Йоднитрены также способны внедряться по атому серы в тиофенах **164** с образованием тиофен N-H сульфоксиминов **165** (Схема 63, г). Аналогичная система для синтеза сульфоксиминов была предложена с использованием проточного реактора.[92] Также с использованием системы для генерации йоднитрена были синтезированы винилсульфоксимины из винилсульфидов.[93] Как правило, в качестве окислителя в синтезе сульфокиминов использовали PIDA.

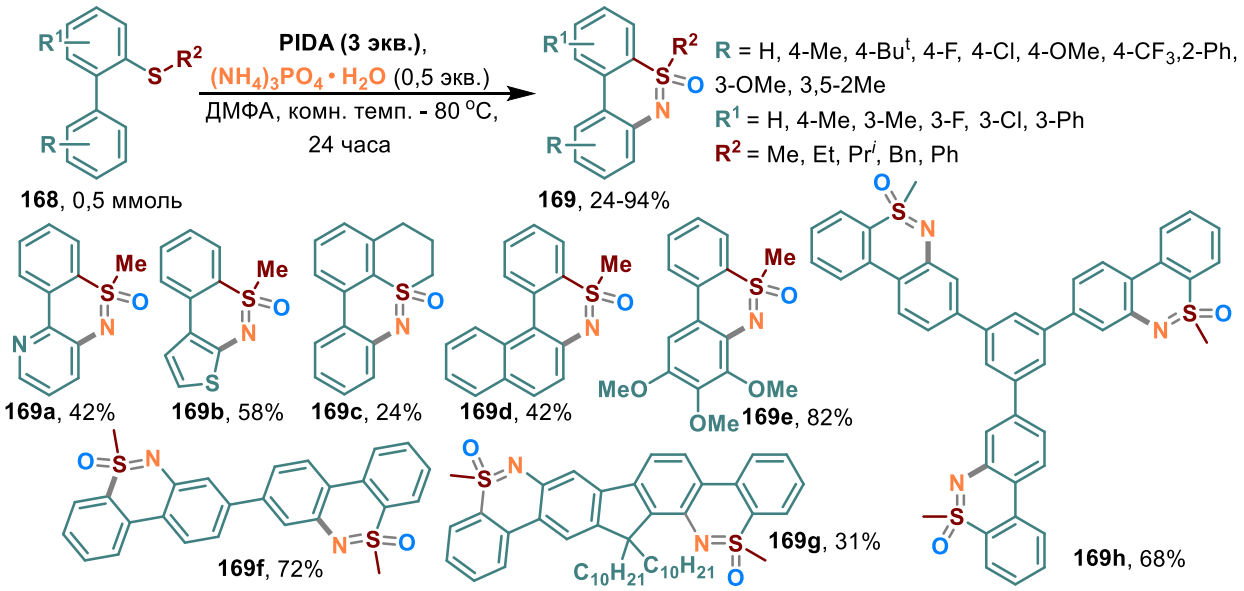
Схема 64.Синтез N-H сульфоксиминов из сульфидов с использованием системы PIDA-карбамата аммония для генерации йоднитрена



В частности, разнообразные N-H сульфоксимины **167** синтезированы с выходами до 96% из алкил-арил, арил-арил, алкил-алкил, гетарил-алкил и циклических сульфидов **166** при окислении PIDA в присутствии источника аммиака – карбамата аммония (Схема 64).[94] На основании контрольных экспериментов, включающих использование изотопных меток, был предложен механизм образования N-H сульфоксиминов **167** в описанных условиях (Схема 64). Предположительно, процесс начинается с образования йодонитрена **C** (**1C** или **2C**) в ходе взаимодействия NH_3 с PIDA. Йодонитрен **C** постепенно разлагается в ходе димеризации с образованием N_2, именно поэтому в качестве источника атома азота был выбран карбамат аммония, медленно разлагающийся в ходе реакции с образованием NH_3 в низкой концентрации. Внедрение йоднитрена **C** по атому серы в сульфиде **166** приводит к йодоний сульфилимину **167-A** или **167'-A**. Далее в результате нуклеофильной атаки ацетат-анионом или метилат-анионом параллельно образуются тиазины **167-B** и **167-D**, соответственно. Повторный сольволиз этих интермедиатов, либо нуклеофильная атака образующегося N-H сульфоксимина приводит к конечному продукту реакции **167**.

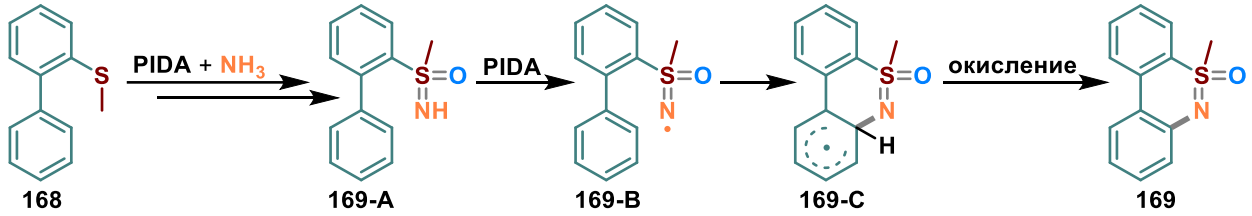
Известно, что сульфоксимины могут быть задействованы в реакциях металл-катализируемого аннелирования с внедрением по C-H связям. Вышеупомянутый подход с внедрением йоднитренов по атому серы в сульфидах с образованием сульфоксиминов в системе PIDA-фосфат аммония предложен как наиболее простой способ синтеза дибензотиазинов **169** из 2-биарилсульфидов **168** в отсутствие металлов переменной валентности (Схема 65).[95] Реакция эффективно протекает для разнообразных 2-биарилсульфидов **169** с образованием продуктов анелирования с внедрением по C-H связям в аренах; для гетаренов выходы целевых продуктов **169** несколько ниже.

Схема 65. Синтез циклических сульфоксиминов с использованием системы PIDA-фосфат аммония



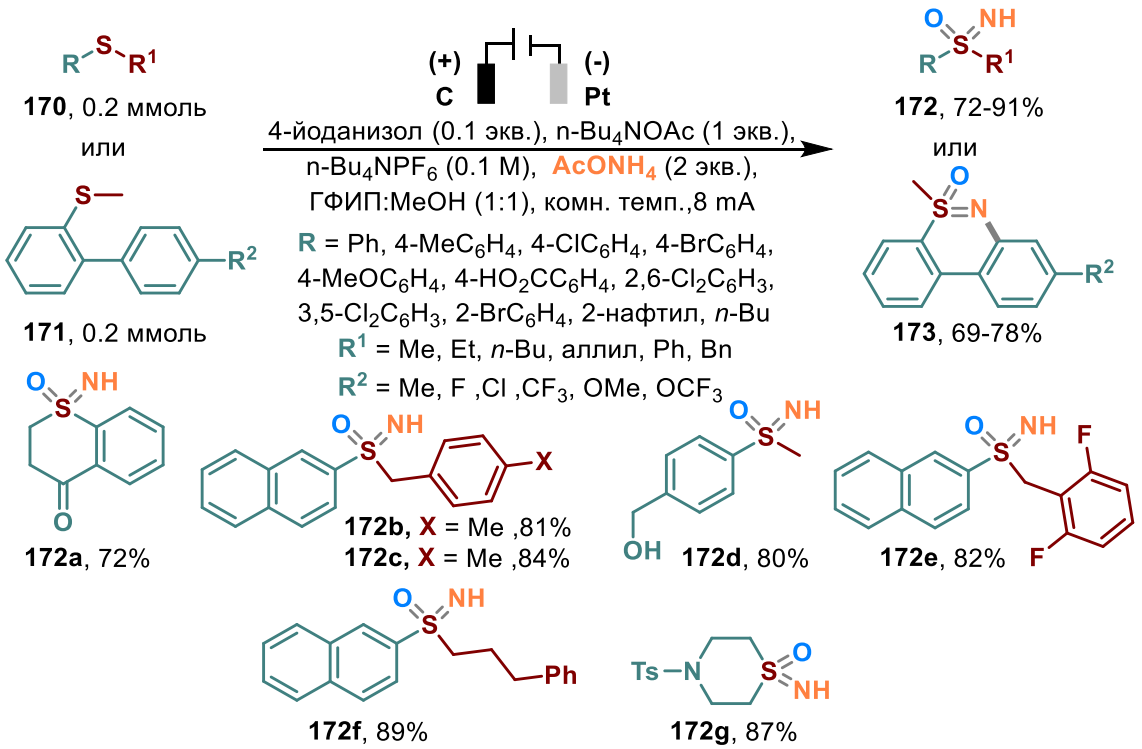
Вероятный механизм данного процесса приведен на схеме 66. Так, образующийся в ходе реакции сульфида **168** с йоднитреном N-H сульфоксимин **169-A** подвергается последующему окислению избытком PIDA с образованием иминильного радикала **169-B**, который внедряется в ароматическое кольцо с образованием радикального интермедиата **169-C**. Последующее окисление и депротонирование приводят к конечному продукту реакции **169**.

Схема 66. Предполагаемый механизм образования продуктов **169**



Реализован электрохимический синтез N-H сульфоксиминов **172** и **173** из сульфидов **170** и **171** в присутствии каталитических количеств 4-йоданизола, что позволяет избежать использования стехиометрических количеств соединений гипервалентного йода.[96] Присутствующий в смеси ацетат аммония в этом процессе выступает как источник азота для генерируемого йоднитрена. В оптимальных условиях реакции синтезирован широкий структурный ряд *N*-незамещенных сульфоксиминов **172** с выходами 72-91% из арил-алкил, арил-арил и алкил-алкил сульфидов **170**; при этом из 2-биарил сульфидов **171** образовывались дибензотиазины **173** (Схема 67).

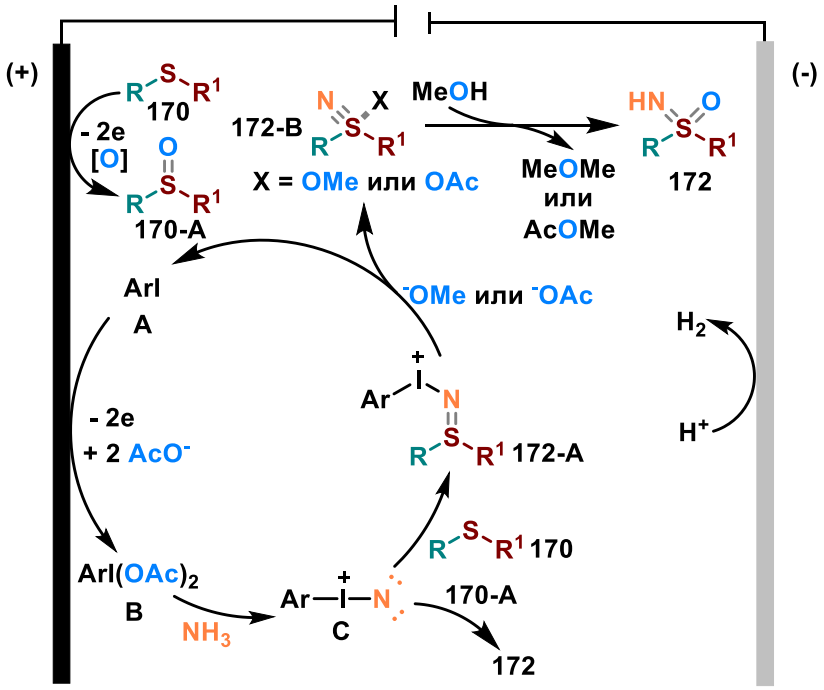
Схема 67. Электрохимический синтез сульфоксиминов из сульфидов



На основании контрольных экспериментов для данной реакции был предложен механизм, включающий первоначальное анодное окисление йодарена **A** с образованием соединений

гипервалентного йода **B** (Схема 68). Присутствующий в смеси аммиак, образующийся в ходе разложения ацетата аммония, взаимодействует с I(III)-реагентом, приводя к йоднитрену **C**. Дальнейшее внедрение йоднитрена **C** по атому серы в сульфиде **170** дает йодоний сульфилимин **172-A**, сольволиз которого приводит к конечному продукту реакции **172**. Альтернативный путь образования продуктов **172** и **173** начинается с анодного окисления сульфида **170**. В ходе этого процесса образуется сульфоксид **170-A**; предполагается, что сгенерированный йоднитрен **C** может внедряться по атому серы в **170-A,** приводя к конечному продукту **172**.

Схема 68. Вероятный механизм образования сульфоксиминов **172** в условиях электролиза



6. Синтез сульфамидов. Образование S-O и S-N связей

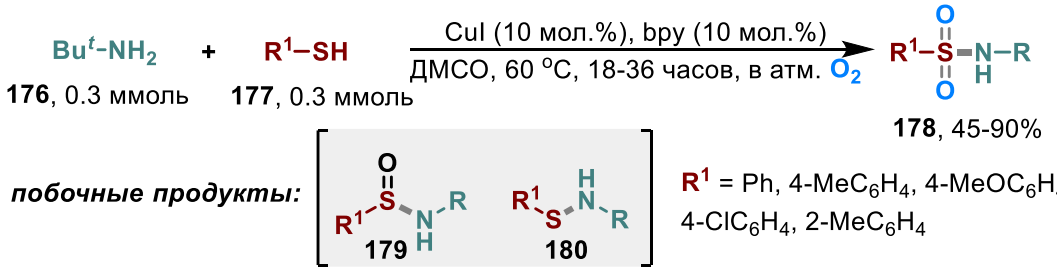
Хотя сульфамиды редко встречаются среди соединений природного происхождения,[97] они широко распространены среди лекарственных препаратов[98] и агрохимикатов[70] благодаря их высокой биологической активности, химической и метаболической стабильности. Исторически, подход к синтезу сульфонамидов основан на реакции между сульфонилхлоридами и аминами.[99, 100] Однако сульфонилхлориды являются токсичными, нестабильными, а иногда труднодоступными агентами. Наиболее доступные S(II)-субстраты, такие как тиолы и дисульфиды, могут служить альтернативными прекурсорами в синтезе сульфамидов при разработке соответствующей методологии, заключающейся в one-pot образовании связей S-N и S-O под действием различных окислителей.

Схема 69. Окислительное аэробное сульфамидирование тиолов с использованием катализатора β-MnO_2

R = Ph, 4-MeC_6H_4, 2-MeC_6H_4, 4-$MeOC_6H_4$, 4-FC_6H_4, 4-ClC_6H_4, 4-BrC_6H_4, 4-NCC_6H_4, 4-$O_2NC_6H_4$, 2-нафтил, 2-тиенил, 2-пиридил

Так, при сульфамидировании тиолов **174** с использованием катализатора β-MnO_2 в присутствии 28%-водного раствора аммиака в атмосфере кислорода с хорошими выходами получены *N,N*-незамещенные сульфамиды **175** (Схема 69).[101] В реакцию с образованием продуктов **175** вступали различные ароматические тиолы, однако при переходе к тиолам, содержащим акцепторные заместители, такие как -CN и -NO_2, отмечалось уменьшение выхода сульфамидов **175** до 58-68%; из 2-нафталинтиола и 2-меркаптотиофена конечные продукты **175** получены с выходами 41% и 59%, соответственно.

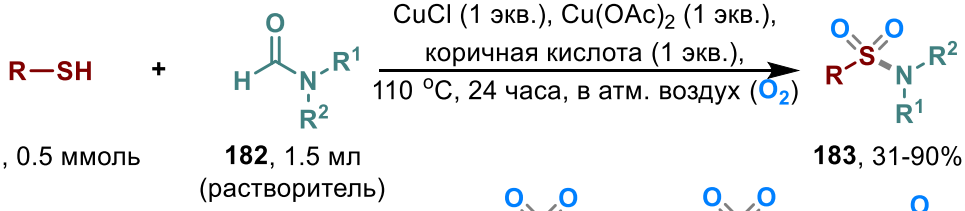
Схема 70. Аэробный Cu(I)-катализируемый синтез сульфамидов из аминов и тиолов



R^1 = Ph, 4-MeC_6H_4, 4-$MeOC_6H_4$, 4-ClC_6H_4, 2-MeC_6H_4

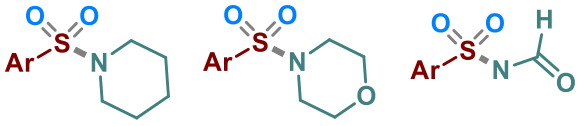
Сульфамиды **178** получены с выходами до 90% с использованием окислительной системы CuI в присутствии 10-мольных % bpy из ароматических тиолов **177** и трет-бутиламина **176** (Схема 70).[62] Помимо целевых продуктов **178**, в реакционной смеси присутствовали следовые количества промежуточных соединений - сульфинамида **179** и сульфенамида **180**.

Схема 71. Окислительное сочетание тиолов и формамидов с образованием сульфонамидов



R = 4-ClC_6H_4, 4-BrC_6H_4, 4-FC_6H_4, 4-$O_2NC_6H_4$, 4-$MeOC_6H_4$, 4-MeC_6H_4, 4-$F_3CC_6H_4$, 3-ClC_6H_4, 3-$MeOC_6H_4$, 2-ClC_6H_4, 3,4-$Cl_2C_6H_3$, Ph

R^1 = Me, Et **R^2** = Me

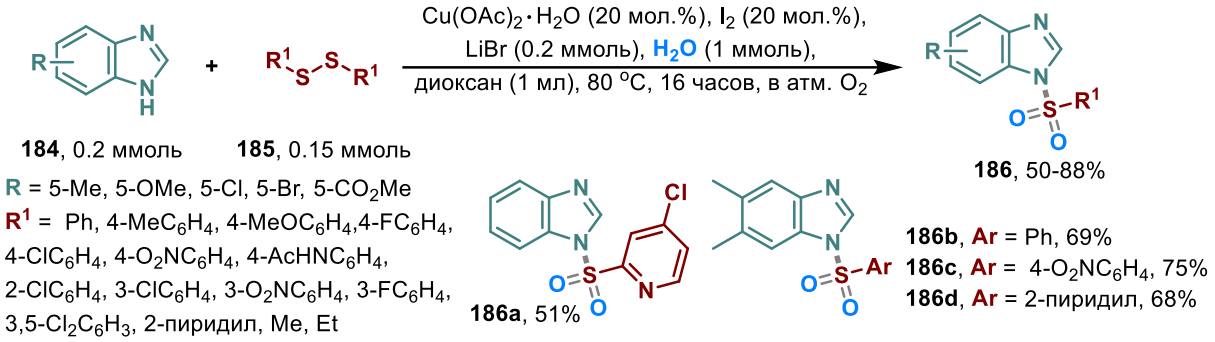


183a, 72% **183b**, 68% **183c**, 31%

Ar = 4-ClC_6H_4,

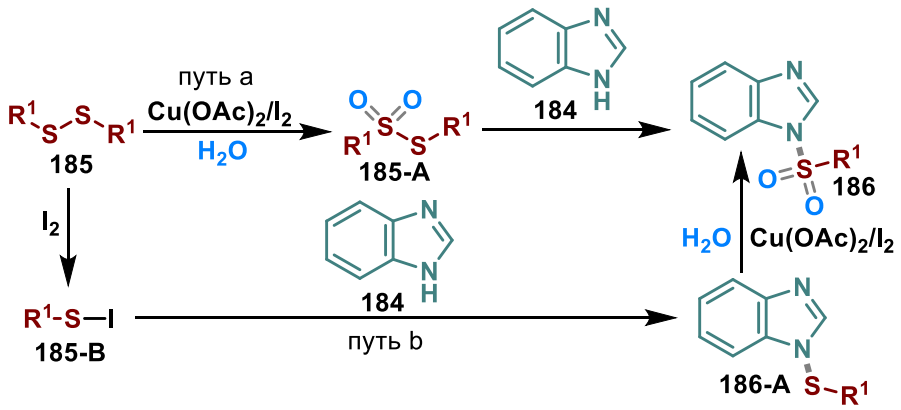
Позднее был предложен метод синтеза сульфонамидов **183** с выходами до 90% из ароматических тиолов **181** и формамидов **182** с использованием системы CuCl-$Cu(OAc)_2$-коричная кислота в атмосфере воздуха (Схема 71).[102] Интересно, что из бензилмеркаптана и 2-пиридинмеркаптана целевые продукты **183** в данных условиях не образуются. Контрольные эксперименты показали, что реакция предположительно протекает по радикальному механизму в ходе аэробного окисления субстратов.

Схема 72. Синтез *N*-сульфонилированных бензо[d]имидазолов с использованием окислительной системы $Cu(OAc)_2$-I_2



Окислительная система $Cu(OAc)_2$-I_2 позволяет получать *N*-сульфонилированные бензо[d]имидазолы **186** с выходами до 88% из разнообразных замещенных бензо[d]имидазолов **184** и дисульфидов **185** ароматического, алифатического и гетероароматического рядов (Схема 72).[103] В контрольном эксперименте с меченой водой $H_2{}^{18}O$ наблюдалось изменение соотношения изотопов $^{16}O/^{18}O$ в конечном сульфонамиде **186**. Также отмечалось, что при проведении реакции в отсутствие бензоимидазола **184**, из дисульфида **185** образовывался тиосульфонат **185-A**, из которого в стандартных условиях реакции получен целевой сульфамид **186** с сопоставимым выходом.

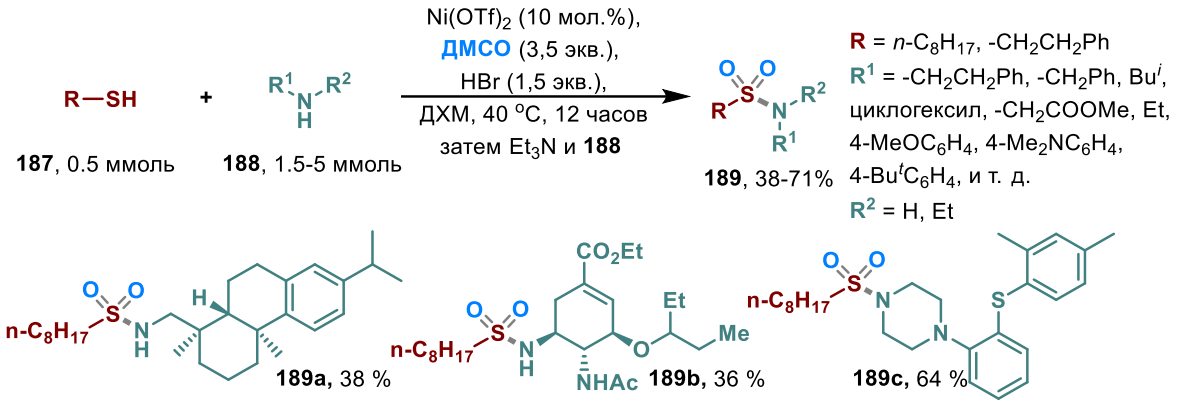
Схема 73. Предполагаемый механизм образования *N*-сульфонилированных бензо[d]имидазолов



Предположительно, процесс может протекать по двум возможным путям (Схема 73). В первом случае дисульфид **185** окисляется в тиосульфонат **185-A**, который сульфонилирует бензоимидазол **184** с образованием продукта **186**. Помимо этого, дисульфид **185** под действием

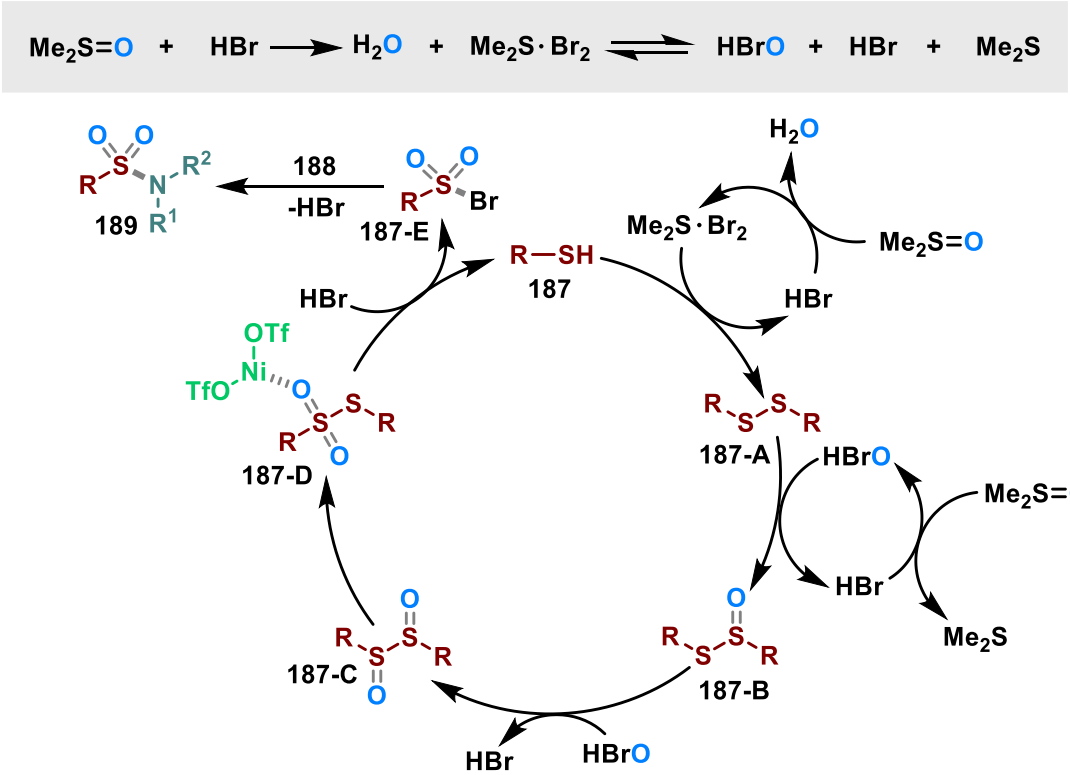
йода может давать интермедиат **185-B**, сульфенилирование бензоимидазола **184** которым приводит к сульфиду **186-A**. В ходе окисления сульфида **186-A** образуется сульфамид **186**.

Схема 74. Окислительное сочетание тиолов и аминов с образованием сульфонамидов



Реализован синтез сульфамидов **189** из ароматических и алифатических тиолов **187** и аминов **188** с использованием системы окислителей ДМСО-HBr в присутствии каталитических количеств кислоты Льюиса - $Ni(OTf)_2$; при введении в реакцию аммиака получены *N,N*-незамещенные сульфамиды **189** (Схема 74). [104] Универсальность данного подхода была продемонстрирована синтезом сульфамидов **189a**, **189b** и **189c** из (+)-дегидроабиетиламина, осельтамивира и вортиоксетина.

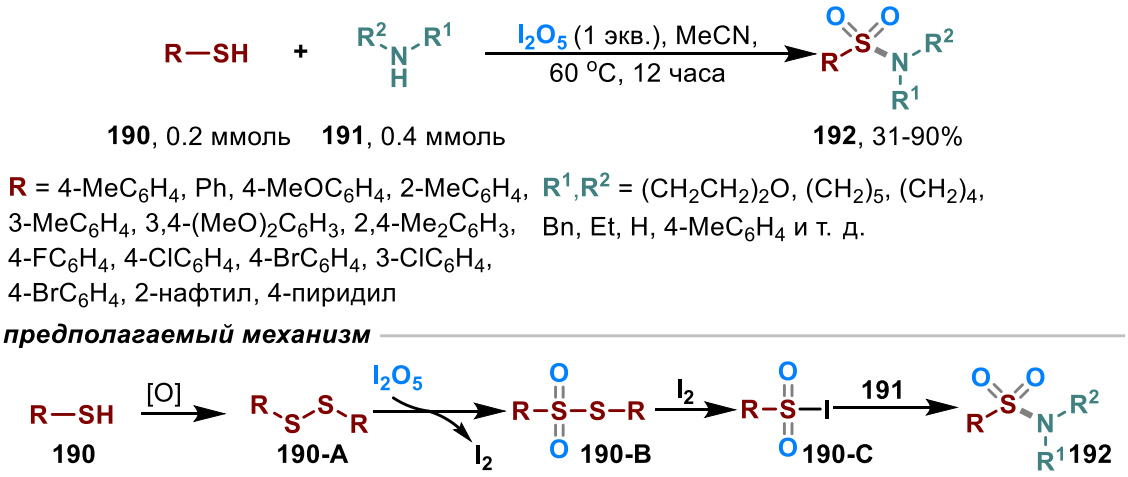
Схема 75. Вероятный механизм образования сульфонамидов **189**



На основе экспериментов, включающих введение меченых $DMS^{18}O$ и $H_2{}^{18}O$ было предположено, что реакция начинается с окисления HBr ДМСО с образованием H_2O и

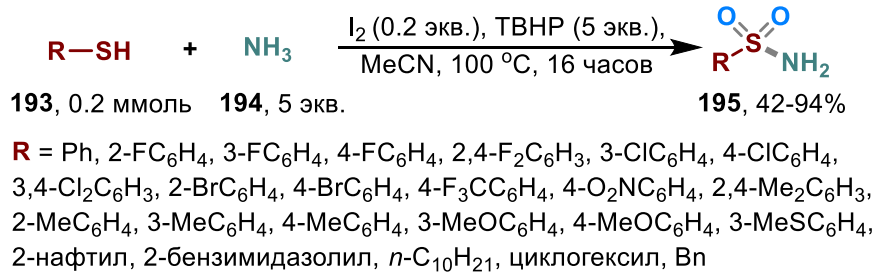
диметилсульфид-Br_2 аддукта (Схема 75). Диспропорционирование этого аддукта в присутствии воды приводит к HBr и HBrO. На следующей стадии тиол **187** окисляется с образованием дисульфида **187-A**, который далее окисляется в бис-сульфоксид **187-C**. Бис-сульфоксид **187-C** диспропорционирует в тиосульфонат **187-D**, который координируется с $Ni(OTf)_2$ по атому кислорода и образует сульфонилбромид **187-E**. На конечной стадии сульфонилбромид **187-E** подвергается нуклеофильной атаке амином **188** с образованием конечного сульфамида **189**.

Схема 76. Синтез сульфонамидов из тиолов и аминов при окислении I_2O_5



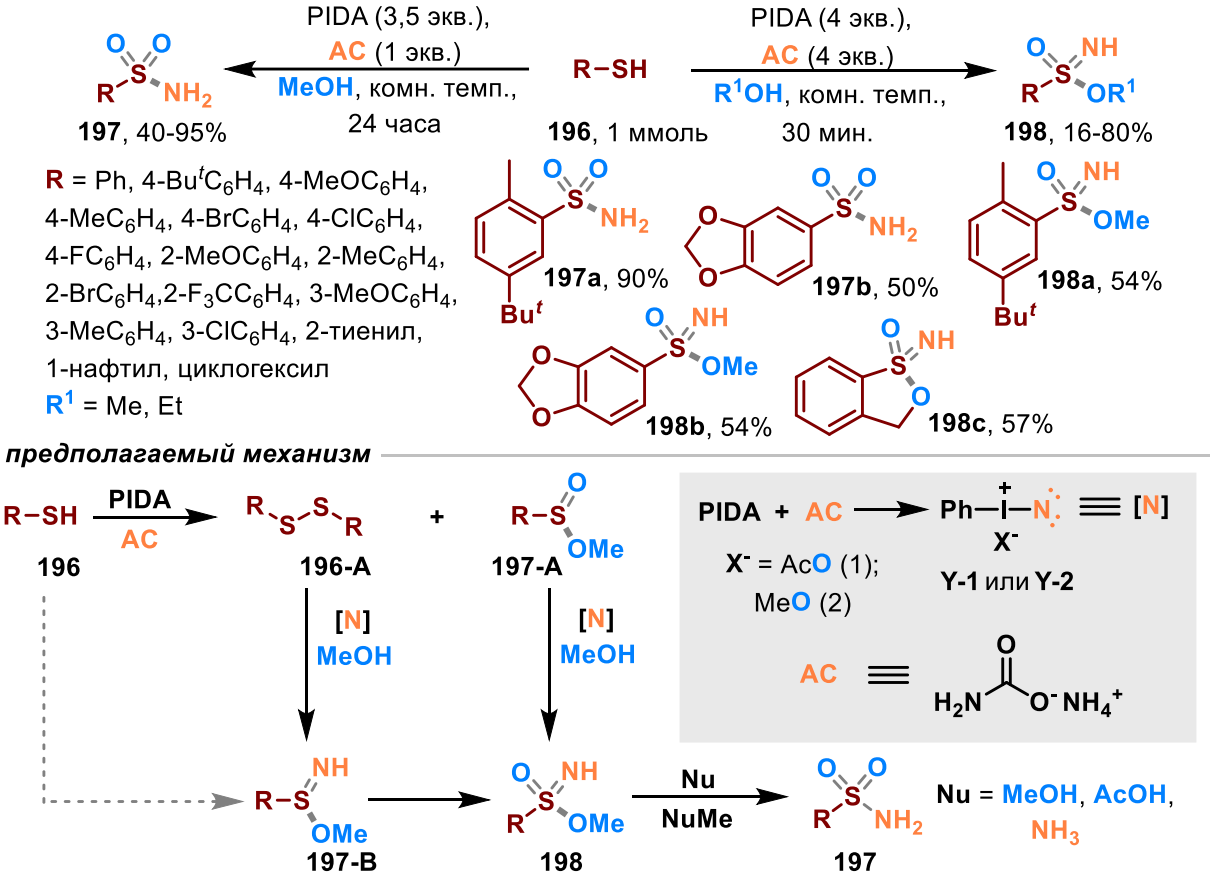
Предложен ряд методов синтеза сульфамидов с использованием йодсодержащих окислителей. В частности, под действием I_2O_5 из тиолов **190** ароматического и гетероароматического ряда и первичных и вторичных аминов **191** получены сульфамиды **192** с выходами до 88% (Схема 76).[105] С первичными аминами **191** выход сульфамидов **192** уменьшался до 42–66%. Предполагаемый механизм процесса включает первоначальное окисление тиола **190** с образованием дисульфида **190-A**, дальнейшее окисление которого приводит к тиосульфонату **190-B**. В ходе взаимодействия тиосульфоната **190-B** с молекулярным йодом образуется сульфонил йодид **190-C**, который предполагается в качестве основного сульфонилирующего агента в этом процессе. На последней стадии сульфамид **192** образуется в результате нуклеофильного замещения иодида в сульфонилиодиде **190-C** амином **191** (Схема 76).

Схема 77. Окислительное сочетание тиолов и аммиака с образованием *N,N*-незамещенных сульфамидов **195**



N,N-Незамещенные сульфамиды **195** синтезированы из тиолов ароматического, гетероароматического и алифатического ряда **193** и аммиака **194** с использованием системы окислителей I_2-TBHP с выходами до 94% (Схема 77).[106] Для алифатических и гетероароматических субстратов наблюдалось снижение выходов конечного продукта **195** до 46-71%. Этот подход может быть применен и для синтеза *N*-монозамещенных сульфамидов **195** из тиолов **193** и первичных аминов, что было показано на примере синтеза *N*-(трет-бутил)бензолсульфонамида.

Схема 78. Синтез сульфамидов и сульфинимидатов из тиолов с использованием системы для генерации йоднитрена PIDA-карбамат аммония

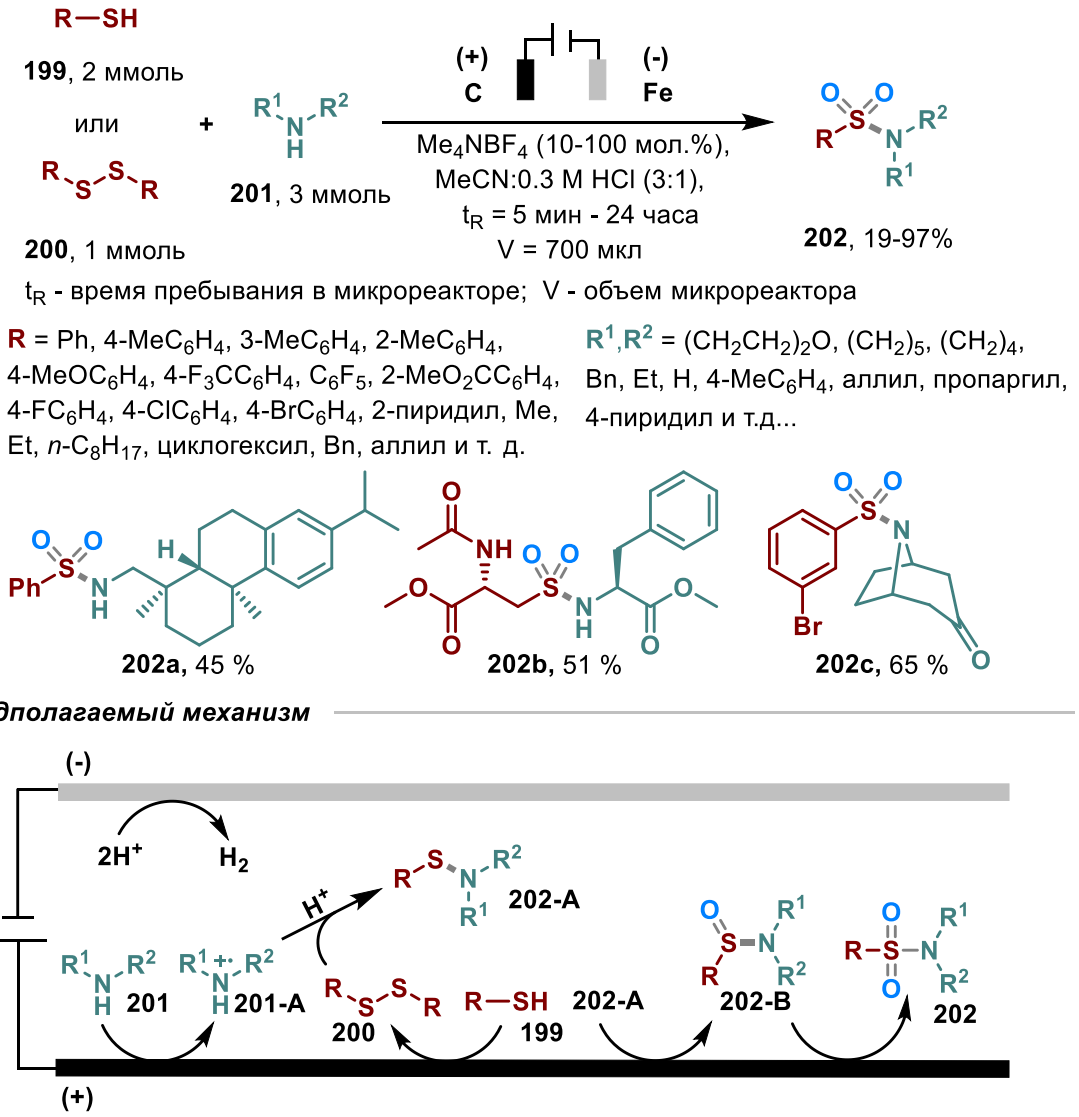


С использованием системы PIDA-карбамат аммония разработан метод синтеза *N,N*-незамещенных сульфамидов **197** с выходами до 95% из тиолов **196** ароматического, алифатического и гетероароматического ряда (Схема 78).[107] При использовании четырехкратного избытка PIDA и карбамата аммония получены синтетически труднодоступные сульфонимидаты **198**. Предположительно, реакция начинается с внедрения йоднитрена **Y-1** или **Y-2** либо непосредственно по атому серы в тиоле **196**, либо по атому серы в образующемся дисульфиде **196-A** с образованием эфира сульфинимидата **197-B** либо эфира сульфиновой кислоты **197-A**. Окисление **197-B** избытком PIDA или внедрение йоднитрена по атому серы в

197-A приводит к сульфонимидату **198**. Продукт **198** переходит в сульфамид **197** под действием нуклеофилов, присутствующих в растворе.

Реализован проточный электрохимический синтез сульфамидов **202** из аминов **201** и тиолов **199** или дисульфидов **200** (Схема 79).[108] Данный подход позволяет синтезировать сульфамиды **202** из ароматических, гетероароматических и алифатических тиолов с использованием первичных и вторичных аминов; в реакцию также успешно вступают гетероциклы, содержащие пиррольные атомы азота - имидазол и пиразол. Применимость метода на последних стадиях была показана на примере синтеза соответствующих сульфамидов из (+)-дегидроабиетиламина **202a**, фенилаланина **202b** и нортропинона **202c**. Помимо этого, эффективность подхода была показана выбором случайных комбинаций исходных тиолов **199** и аминов **201** без существенных изменений в выходе целевых сульфамидов **202**.

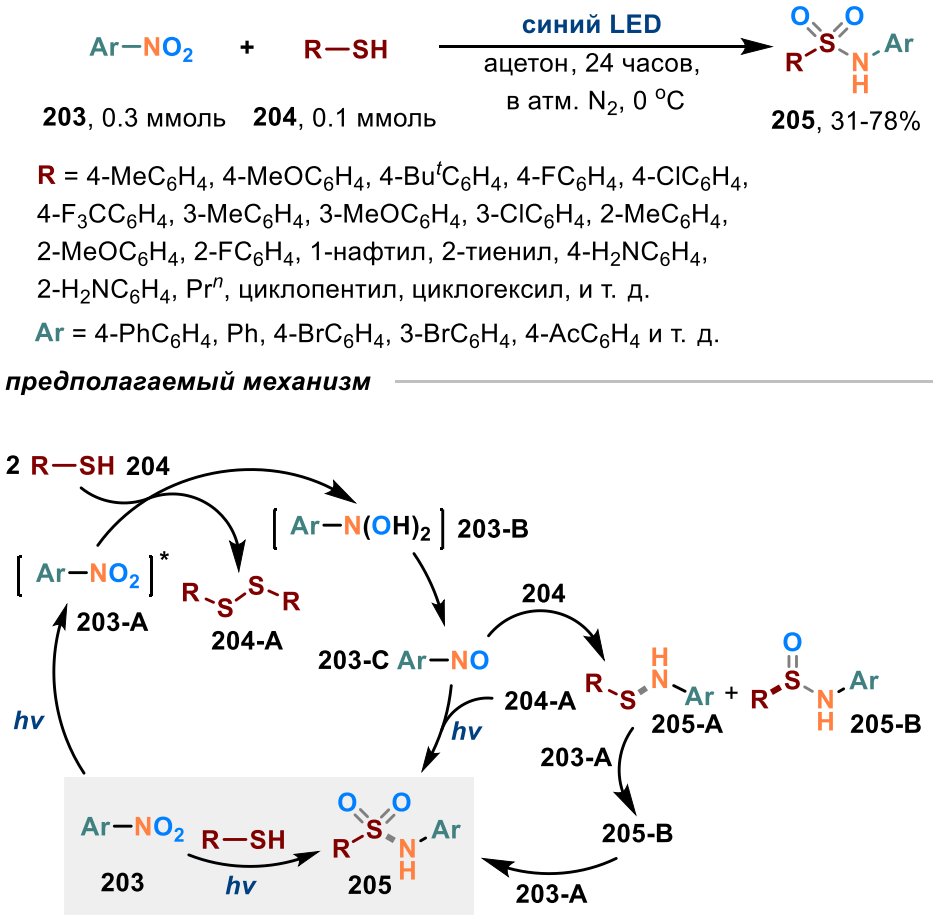
Схема 79. Проточный электрохимический синтез сульфамидов из тиолов и аминов



Исследование кривых ЦВА показало, что при меньшем окислительном потенциале протекает окисление тиола **199** до дисульфида **200**, тогда как окисление амина **201**, сульфенамида **202-A** и

сульфинамида **202-A** проходило последовательно при существенно больших окислительных потенциалах. Эксперименты с TEMPO подтвердили образование N-центрированного радикала в ходе окисления амина. Вероятно, реакция начинается с анодного окисления тиола **199** до дисульфида **200** и анодного окисления амина **201** до катион-радикала **201-A** (Схема 79). В ходе взаимодействия **201-A** и дисульфида **200** образуется промежуточный сульфенамид **202-A**, окисление на аноде которого приводит к конечному сульфамиду **202**.

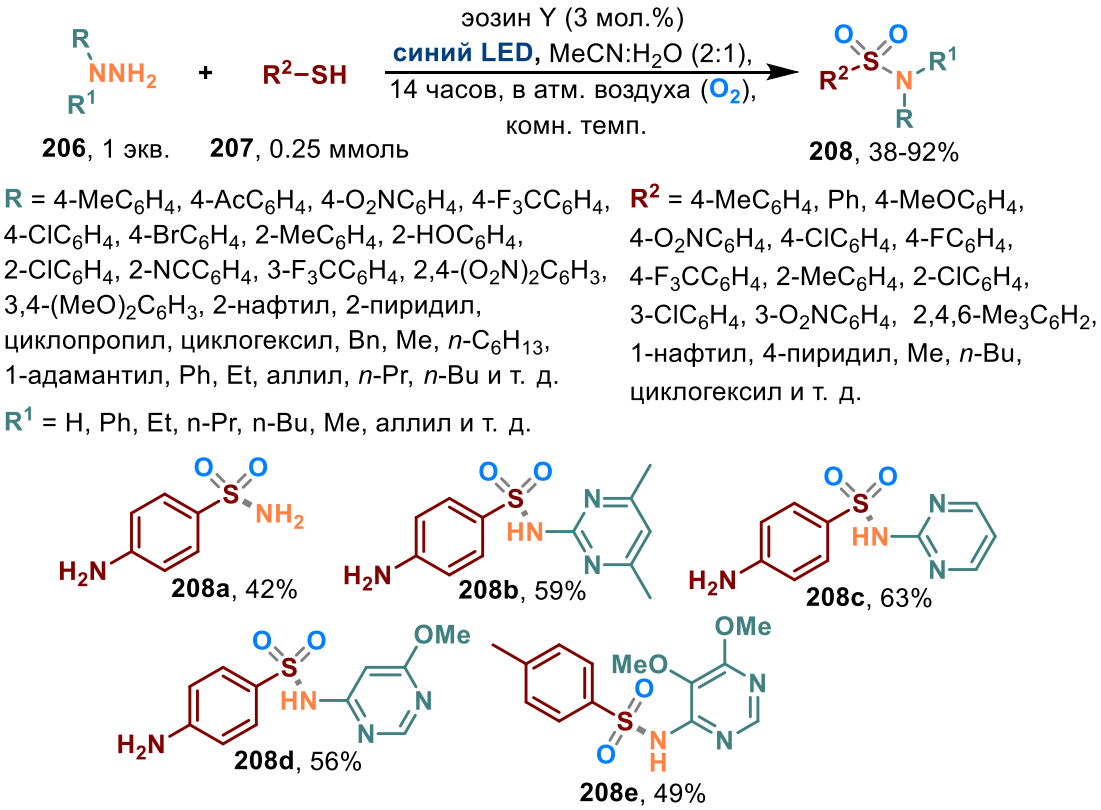
Схема 80. Фотоиндуцируемое окислительное сочетание тиолов и нитроаренов с образованием сульфамидов



Предложены также фотохимические методы синтеза сульфамидов. В отсутствие фотокатализатора при облучении светом с длиной волны 440–445 нм из нитроаренов **203** и алифатических, ароматических и гетероароматических тиолов **204** образуются сульфамиды **205** с выходами до 78% (Схема 80).[109] Отмечалось уменьшение выходов продуктов **205** при наличии донорных заместителей, таких как -SMe, -OH в исходном нитроарене; существенно падал выход продукта **205** и для нитробензола. Для тиолов зависимость выходов от наличия акцепторных и донорных заместителей в ароматическом ядре не наблюдалась, однако тиолы **204**, имеющие NH_2-заместители, давали сульфамиды **205** с меньшими выходами. Изучение спектров поглощения UV-Vis подтвердило, что нитроарен непосредственно поглощает свет при 450 нм, а комплексы с переносом заряда между электронодонорным ароматическим кольцом тиола и

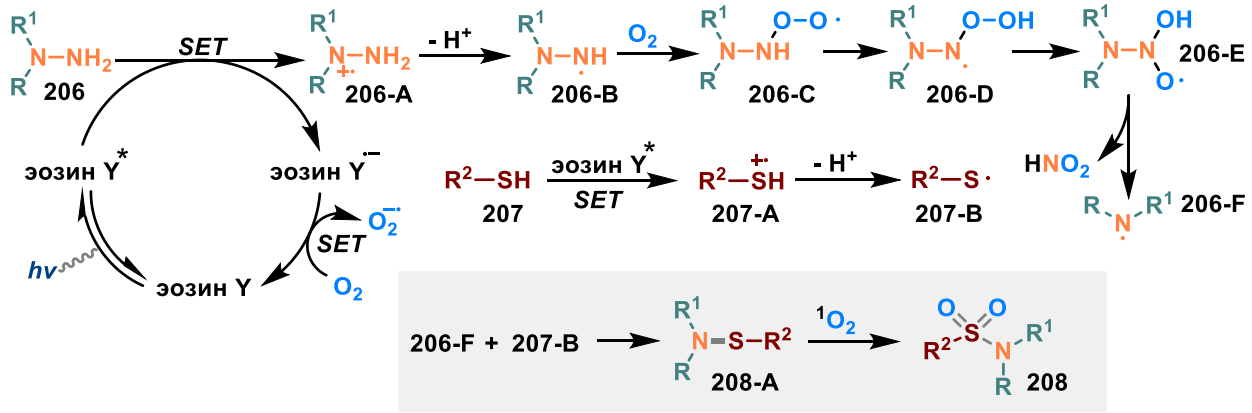
электронодефицитным ароматическим кольцом нитроарена не образуются. Вероятно, реакция начинается с поглощения нитроареном **203** видимого света с переходом в возбужденное состояние **203-A** (Схема 80). Последующее окисление тиола нитроареном в возбужденном состоянии **203-A** приводит к дисульфиду **204-A**, а **203-A** в ходе последовательного одноэлектронного восстановления, протонирования и дегидратации переходит в нитрозоарен **203-C**. Образование сульфамида **205** может проходить двумя возможными путями. В первом случае конечный продукт **205** образуется в ходе фотохимически индуцированной реакции между дисульфидом **204-A** и нитрозоареном **203-C**. Однако возможен путь, в котором тиол **204** перехватывается нитрозоареном **203-C** с образованием продуктов диспропорционирования сульфенамида **205-A** и сульфинамида **205-B**. Дальнейшее окисление этих полупродуктов нитроареном в возбужденном состоянии **203-A** приводит к сульфамиду **205**.

Схема 81. Фотокатализируемое сульфонилирование гидразинов с помощью тиолов



Позднее было показано, что в условиях фоторедокс-катализа из тиолов **207** и гидразинов **206** могут быть получены *N*-замещенные и *N,N*-замещенные сульфамиды **208** (Схема 81).[110] В рамках данного подхода синтезированы разнообразные моно- и дизамещенные сульфамиды из алифатических, ароматических и гетероароматических тиолов и гидразинов с выходами целевых продуктов до 92%. Универсальность метода была продемонстрирована синтезом ряда коммерчески доступных сульфаниламидных препаратов, таких как сульфаниламид **208a**, сульфаметазин **208b**, сульфадиазин **208c**, сульфамонометоксин **208d** и сульфадоксин **208e**.

Схема 82. Предполагаемый механизм образования сульфонамидов



Процесс начинается с окисления гидразина **206** возбуждённой формой фотокатализатора с образованием катион-радикала **206-A**, который в ходе депротонирования переходит в N-центрированный радикал **206-B** (Схема 82). Присоединение кислорода к **206-B** и ряд последующих стадий приводят к N-центрированному радикалу **206-F.** Параллельно с этим происходит окисление тиола **207** с образованием тиильных радикалов **207-A**. Одновременно образующиеся в смеси S- и N-центрированные радикалы рекомбинируют с образованием сульфенамида **207-A**, окисление которого синглетным кислородом $^1O_2$ приводит к сульфамиду **208**.

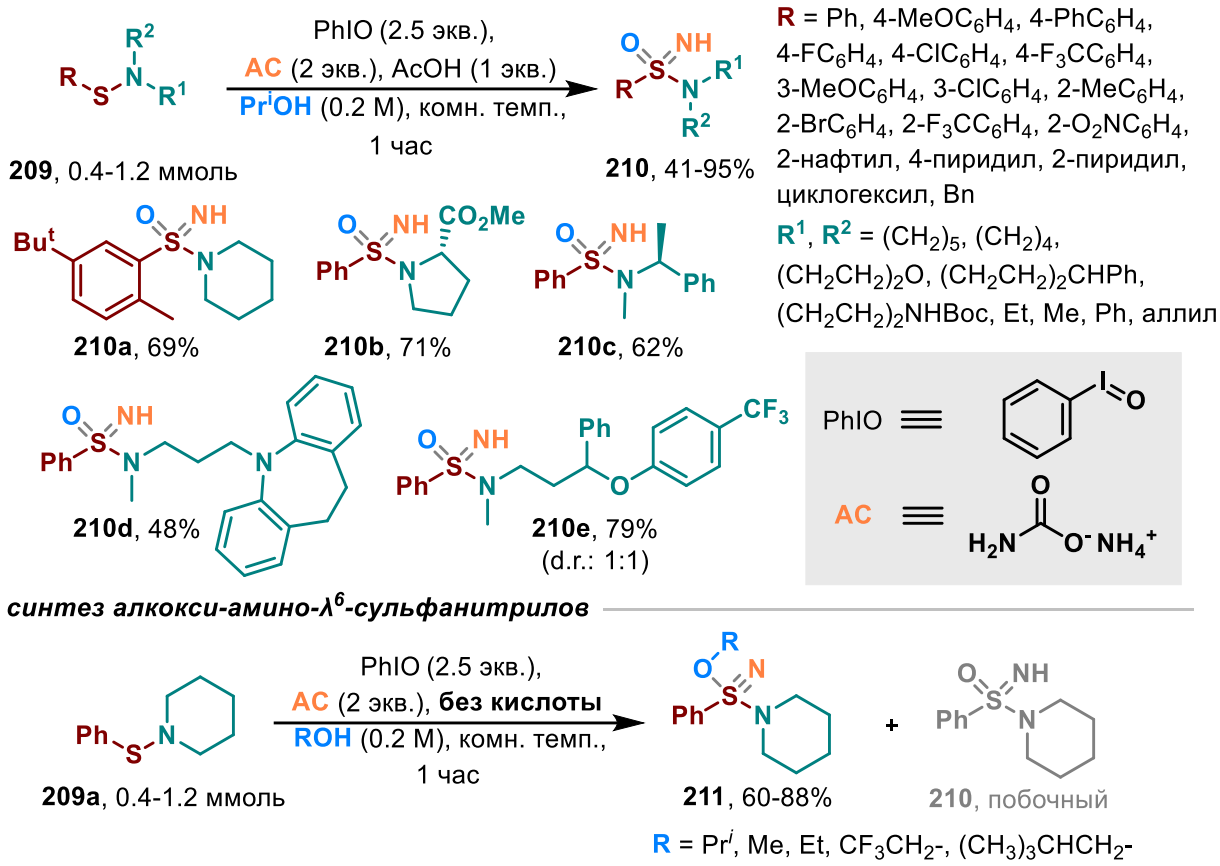
7. Синтез сульфонимидамидов. Образование S-O и S-N связей

Сульфонимидамиды представляют собой аза-аналоги сульфамидов, в которых один атом кислорода заменён на атом азота. В последние годы возрос интерес к разработке эффективной методологии синтеза этого класса сераорганических соединений, поскольку они содержат асимметрический атом S(VI), обладают лучшей растворимостью, а также высокой химической и метаболической стабильностью в сравнении с сульфамидами.[17, 111] Традиционно сульфонимидамиды получают в несколько стадий из *N*-сульфинилтритиламинов,[112] сульфамидов,[113] тетрафторида сульфинила (SOF_4),[114] а также из сульфинамидов[115] и метилсульфоксиминов[116]. В настоящее временя показано, что сульфонимидамиды могут быть получены в одну синтетическую стадию при внедрении йоднитренов по атому серы в сульфенамидах.

Так, разработан метод синтеза сульфонимидамидов **210** из сульфенамидов **209**, содержащих ароматические, гетероароматические и алифатические заместители при внедрении йоднитрена, который был сгенерирован с помощью системы карбамат аммония-PhIO (Схема 83).[117] Для образования конечных сульфонимидамидов **210** необходимо наличие кислоты в системе, тогда как в отсутствие уксусной кислоты преимущественно получались алкокси-амино-λ^6-сульфанитрилы **211**. Наблюдалось небольшое уменьшение выходов **210** для сульфенамидов **209**

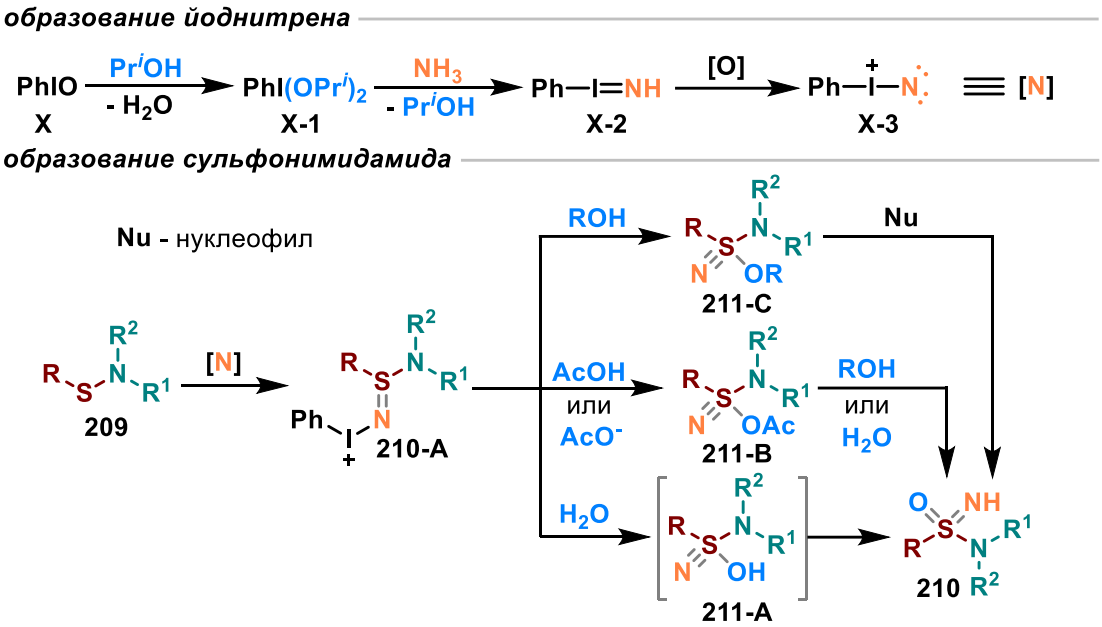
содержащих электроноакцепторные группы, в то время как для электронодонорных заместителей выход **210** несколько увеличивался. Применимость данного подхода была продемонстрирована введением в реакцию дезипрамина и флуоксетина с образованием продуктов **210d** и **210e**, соответственно.

Схема 83. Синтез сульфонимидамидов из сульфенамидов при использовании системы PhIO-карбамат аммония



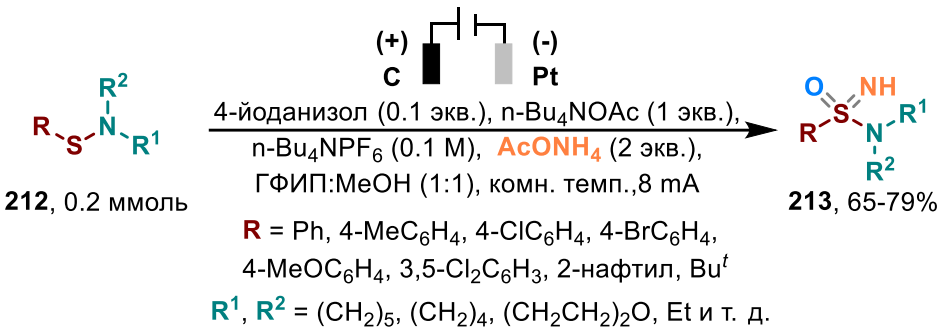
Вероятно, процесс начинается с сольволиза PhIO с образованием **X-1**, заимодействие которого с аммиаком дает йоднитрен **X-3** (Схема 84). На следующей стадии йоднитрен **X-3** внедряется по атому серы в сульфенамиде **209** с образованием йодоний сульфилимина **210-A**. Дальнейший сольволиз интермедиата **210-A** может приводить к алкокси-амино-λ^6-сульфанитрилам **211-A**, **211-B** и **211-C**. На последней стадии сульфонимидамиды **210** образуются либо в результате второй стадии сольволиза, либо при взаимодействии с присутствующими в смеси нуклеофилами.

Схема 84. Предполагаемый механизм образования сульфонимидамидов



Позднее было показано, что электрохимически сгенерированные соединения гипервалентного йода также позволяют получать сульфонимидамиды **213** из сульфенамидов **212** (Схема 85).[96] Проведение реакции в условиях электролиза позволяет использовать каталитические количества 4-йоданизола. В оптимальных условиях сульфонимидамиды **213** получены с выходами 65–79%. Механизм данного процесса аналогичен вышеупомянутому механизму (см. Схема 66).

Схема 85. Электрохимический синтез сульфонимидамидов из сульфенамидов



8. Заключение

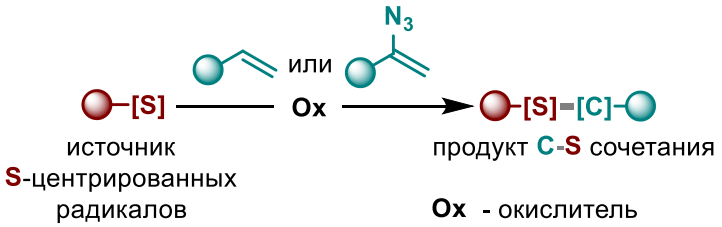
Анализ литературных данных свидетельствует о том, что применение окислительной стратегии one-pot синтеза с образованием связей S-O и S-X, где X = C, N в последние годы получило большое развитие благодаря внедрению новых подходов к генерации высокореакционных ионных и радикальных интермедиатов, в том числе с применением фотокатализа и электросинтеза. Образование двух связей за одну синтетическую стадию в этих процессах зачастую обусловлено сольволизом серацентрированных катионов или аутоокислением промежуточных S(II)-продуктов. Важным преимуществом этой стратегии является сокращение количества синтетических стадий, повышение атомной эффективности и уменьшение числа отходов.

Таким образом, развитие окислительной стратегии one-pot синтеза с образованием связей S-O и S-X, где X = C, N, представляется весьма перспективной, поскольку существенно упрощает синтез сераорганических соединений. В настоящем диссертационном исследовании реализованы подходы к образованию связей C-S, не только под действием металлов переменной валентности, но и под действием электрического тока.

ГЛАВА 2. Окислительный синтез с образованием связи C-S: реакции стиролов с донорами S-фрагментов с применением электрического тока и солей металлов переменной валентности (обсуждение результатов)

В настоящей диссертации реализованы новые подходы к образованию связи C-S в окислительных реакциях, протекающих как под действием окислителей на основе металлов переменной валентности, так и при пропускании электрического тока. В этих процессах под действием окислителей образуются S-центрированные радикалы, которые перехватываются акцепторами радикалов – двойными связями (Схема 1.1). Так, в качестве источника S-фрагмента использовались тиолы, сульфинаты натрия, дисульфиды и ксантогенаты калия, в то время как C-компонентами выступали стиролы и весьма необычные с точки зрения реакционной способности - винилазиды[118].

Схема 1.1. Основная идея диссертационного исследования

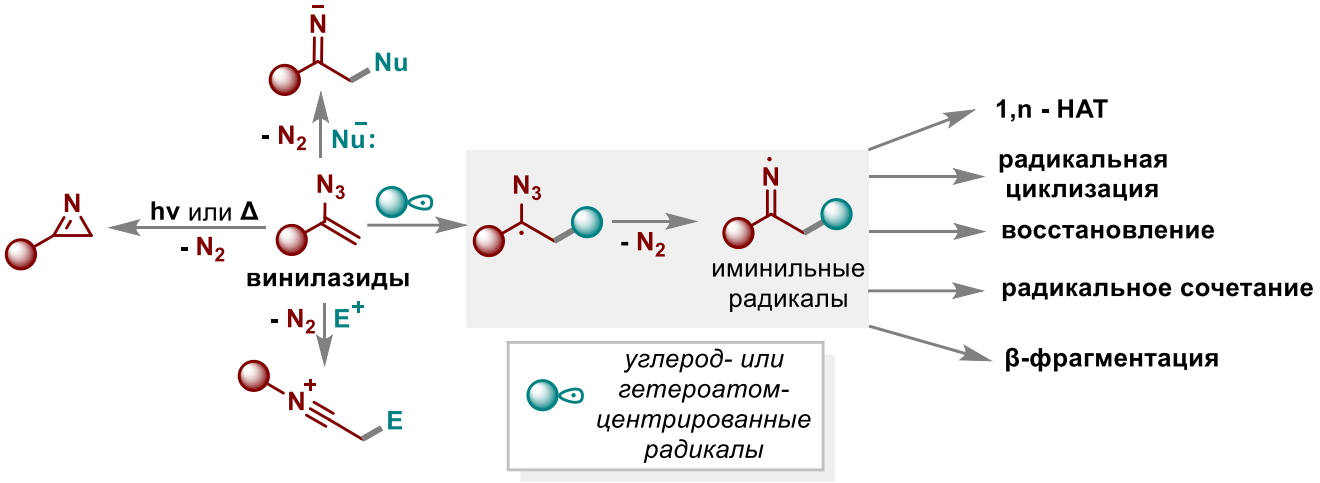


Благодаря наличию в структуре винилазидов двойной связи и N_3-группы у одного и того же атома углерода они могут выступать не только как электрофилы или нуклеофилы,[119-123] но и как акцепторы радикалов[124-126] (Схема 1.2). Присоединение углерод- или гетероатом-центрированных радикалов к двойным связям винилазидов с последующим элиминированием N_2 позволяет генерировать функционализированные иминильные радикалы (Схема 1.2).[118, 127, 128] Используя это уникальное свойство винилазидов, был синтезирован ряд соединений, таких как пирролы,[129] пиридины,[130] изохинилины,[131] β-функционализированные кетоны[124, 132], енамины[133, 134] и т. д. Сгенерированные из винилазидов иминильные радикалы, могут далее подвергаться большому числу трансформаций (Схема 1.2), включающих внутримолекулярную циклизацию,[135, 136] внутри- или межмолекулярный HAT[137-139] и т.д.

Что касается окислительных систем, то в настоящей диссертации были использованы электрический ток и окислители на основе солей металлов переменной валентности, каждая из этих систем обладает рядом преимуществ. Так, электрический ток является одним из наиболее перспективных окислителей для реакций окислительного сочетания.[11, 140-143] Благодаря большому числу параметров электролиза удается тонко регулировать реакционную способность

субстратов.[144-147] Однако эффективное проведение реакций в неразделенной электрохимической ячейке, которая является наиболее конструкционно простой, является довольно сложной задачей. Так, исходные субстраты и продукты могут подвергаться побочным анодным и катодным процессам, которые снижают селективность и эффективность электросинтеза.[148]

Схема 1.2. Реакционная способность винилазидов

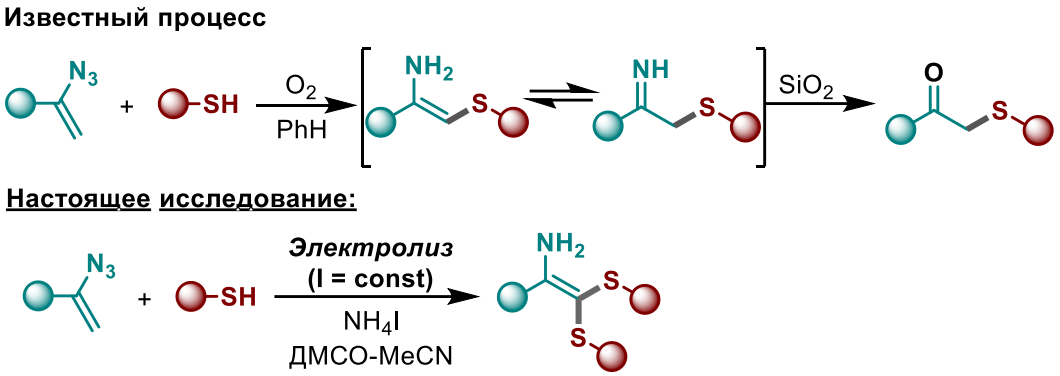


Нередко в качестве окислителей для генерации свободных радикалов используются системы на основе солей металлов переменной валентности. Так, большинство этих окислителей зачастую имеют весьма отличительную реакционную способность, а потому могут приводить к образованию разных продуктов реакции исходя из одних и тех же субстратов лишь только путем замены соли металла. Поэтому понимание роли окислителей на основе металлов в радикальных процессах имеет важное значение, поскольку металл может существенно влиять на образующиеся радикалы посредством координации, заставляя их терять свой радикальный характер в результате одноэлектронного переноса и т. д.[149-154]

2.2 Электрохимическое дисульфенилирование винилазидов тиолами с образованием *гем*-бистиоенаминов

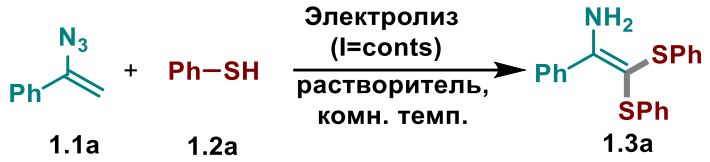
Тетразамещенные двойные связи являются важным структурным фрагментом в органической химии, присутствующим во многих соединениях природного происхождения[155, 156] и лекарственных препаратах[157, 158]. Однако из-за стерической нагруженности тетразамещенных двойных связей существует ограниченное число подходов к синтезу подобного рода соединений. Особое место среди таких структур занимают *гем*-бис-замещенные алкены[159] как удобные строительные блоки в синтезе полиненасыщенных соединений,[160] гетероциклов,[161] карбоновых кислот[162] и других ценных веществ[163, 164].

Схема 1.3. Окислительное сульфенилирование винилазидов



Ранее было показано, что присоединение тиильных радикалов, образующихся из тиолов в аэробных условиях, к винилазидам приводит к смеси замещенных иминов и енаминов, которые во время хроматографии на силикагеле гидролизуются с образованием соответствующих кетонов (Схема 1.3).[165] В ходе выполнения диссертационного исследования было обнаружено, что реакция винилазидов с тиолами в электрохимических условиях с NH_4I в качестве поддерживающего электролита и медиатора окисления приводит к образованию *гем*-бис(сульфенил)енаминов, содержащих как тетразамещенную двойную связь, так и *N*-незамещенный енаминовый фрагмент (Схема 1.3). Процесс проводили в гальваностатическом режиме в конструкционно простой электрохимической ячейке, снабженной платиновыми электродами.

Таблица 1.1 Оптимизация электрохимического дисульфенилирования винилазида **1.1a** тиофенолом **1.2a**.[a]



Опыт	Электролит, (моль/моль **1.1a**)	Растворитель	N, F/моль **1.1a**	Анод-Катод[b]	Выход **1.3aa**, %[c]
1	NH_4I (1)	ДМСО-ТГФ (1:1)	1,1	C-SS	22
2	NH_4I (1)	ДМСО-ТГФ (1:1)	2	C-SS	42
3	NH_4I (1)	ДМСО-ТГФ (1:1)	3	C-SS	47
4[d]	NH_4I (1)	ДМСО-ТГФ (1:1)	3	C-SS	36
5	KI	ДМСО-ТГФ (1:1)	3	C-SS	34
6	NH_4Br (1)	ДМСО-ТГФ (1:1)	3	C-SS	8
7	NH_4I (0,5)	ДМСО-ТГФ (1:1)	3	Pt-Pt	33

8	NH_4I (1)	ДМСО-ТГФ (1:1)	3	Pt-Pt	55
9	NH_4I (1)	ДМСО	3	Pt-Pt	40
10	NH_4I (1)	ДМСО-диоксан (1:1)	3	Pt-Pt	36
11	NH_4I (1)	ДМСО-MeOH (1:1)	3	Pt-Pt	34
12	NH_4I (1)	ДМСО-MeCN (1:1)	3	Pt-Pt	58
13	NH_4I (1)	ДМСО-MeCN (1:3)	3	Pt-Pt	**65(58)**

[a] **Условия реакции**: винилазид **1.1a** (1 ммоль, 145 мг) добавляли при перемешивании к раствору тиофенола **1.2a** (2.5 экв., 275 мг) и электролита (0.5–1 экв.) в 20 мл растворителя. Электрический ток пропускали при перемешивании реакционной массы [I = const (60 мА), j = 20 мА/см^2]. [b] (C) графит, (SS) нержавеющая сталь и (Pt) платина. [c] Выходы определены методом ^{1}H ЯМР спектроскопии (внутренний стандарт 1,4-динитробензол); Выходы на выделенный продукт указаны в скобках. [d] Реакцию проводили при j = 10 мА/см^2

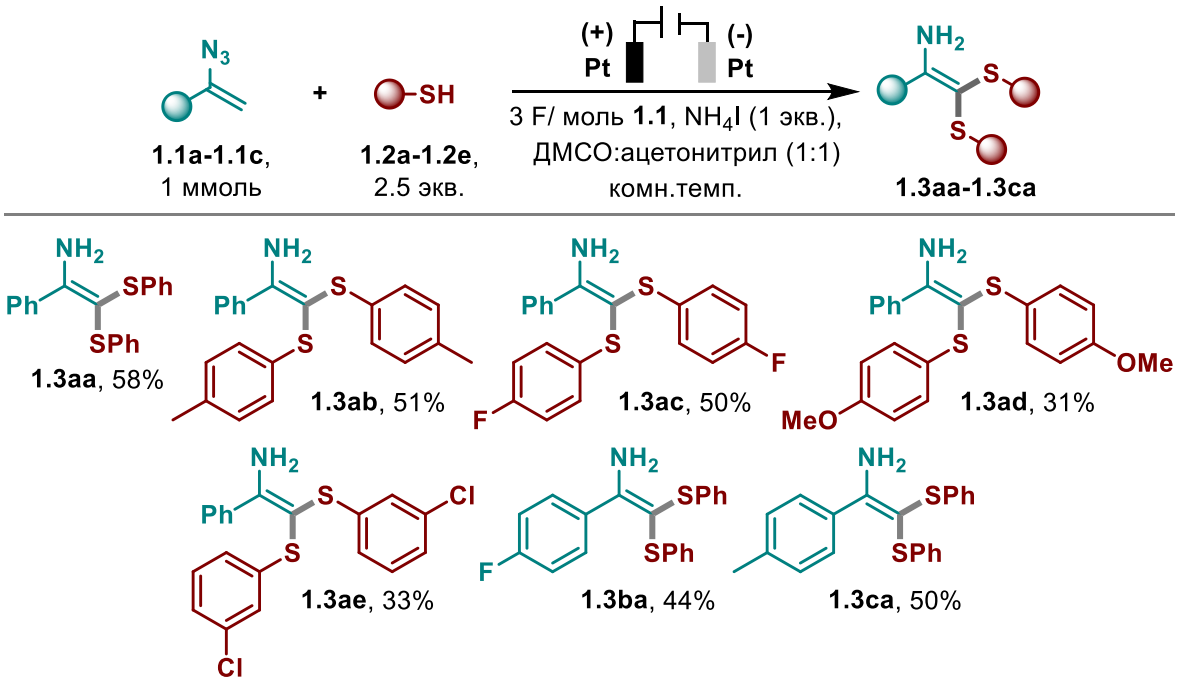
Оптимизация условий данного процесса была проведена на примере реакции винилазида **1.1a** с тиофенолом **1.2a**, приводящей к 1-фенил 2,2-бис(фенилсульфанил)этенамину **1.3a**. Варьировали такие параметры, как тип электролита и его количество, растворитель, количество пропущенного электричества, плотность тока и материалы электродов (Таблица 1.1).

В ходе оптимизации (Таблица 1.1) было показано, что постепенное увеличение количества пропущенного электричества от 1.1 F/моль **1.1a** до 3 F/моль **1.1a** увеличивало выход продукта **1.3a** с 22% до 47% (опыты 1–3). Полная конверсия исходного винилазида **1.1a** достигалась уже при 3 F/моль **1.1a**. Снижение плотности тока в два раза не приводило к увеличению выхода **1.3a** (опыт 4). Электролиты, отличные от NH_4I (опыты 5 и 6), не увеличивали выход целевого соединения. Уменьшение количества NH_4I с 1 экв. до 0.5 экв. приводило к снижению выхода **1.3a** до 33% (опыт 7). Замена электродов C/Fe на платиновые увеличила выход продукта **1.3a** до 55% (опыт 8). Исследование влияния природы растворителя на эффективность электросинтеза (опыты 9–12) показало, что наилучшие результаты получены при использовании смеси ДМСО–MeCN (опыт 12). Варьируя соотношение компонентов в смеси растворителей, удалось добиться наибольшего выхода соединения **1.3a** (опыт 13). Таким образом, оптимальными условиями для электрохимического синтеза *гем*-бистиоенамина **1.3a** являются: анод/катод - Pt/Pt, 1 экв. NH_4I в качестве фонового электролита и медиатора процесса, смесь ДМСО–MeCN (1:3) в качестве растворителя, 3 F/моль **1.1a** пропущенного электричества (Таблица 1.1, опыт 13).

В оптимальных условиях синтезирован ряд *гем*-бистиоенаминов **1.3aa-1.3ca** (Таблица 1.2). Реакция успешно протекала для различных ароматических винилазидов **1.1a-1.1c** и тиолов **1.2a-1.2e**. Наличие в ароматических тиолах **1.2d** и **1.2e** MeO-заместителя в пара-положении и Cl-заместителя в мета-положении приводило к снижению выходов продуктов **1.3ad** и **1.3ae** до 31 и

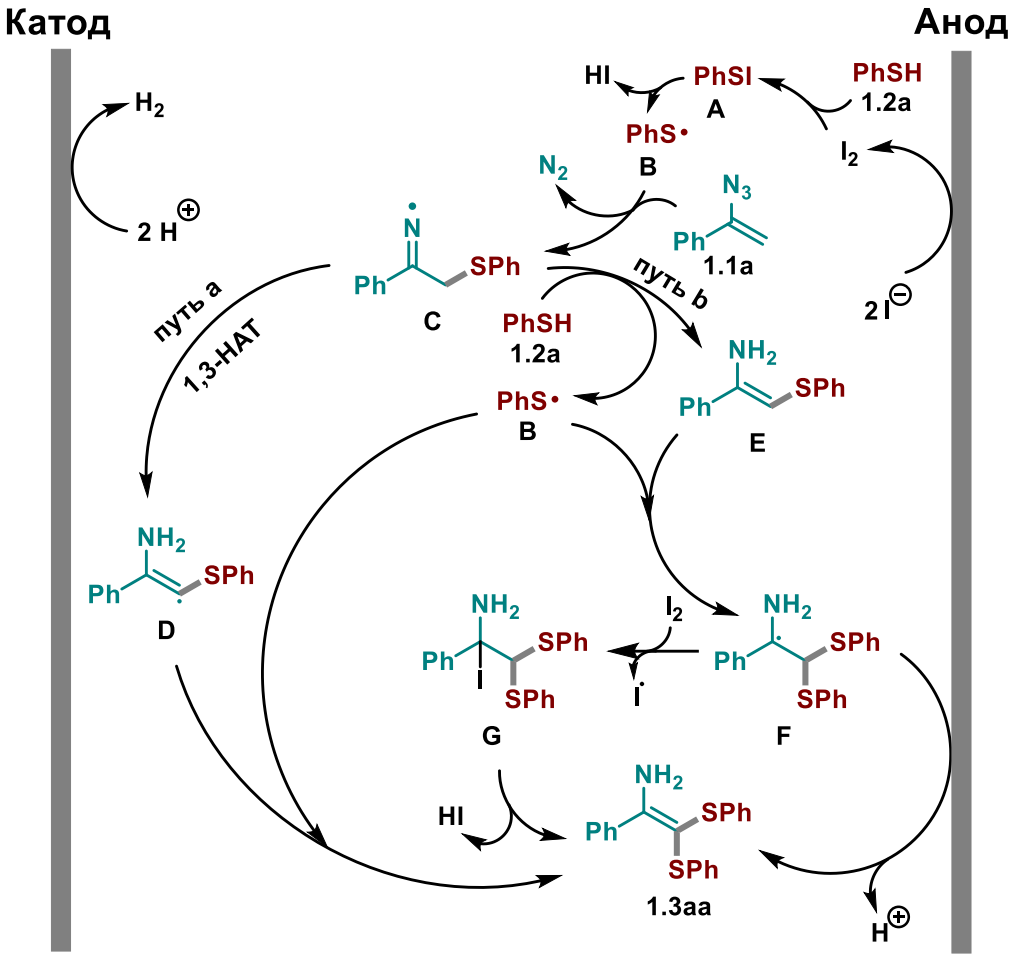
33% соответственно. В остальных случаях выходы *гем*-бистиоенаминов **1.3** находились в диапазоне 44–58%.

Таблица 1.2. Электрохимический синтез *гем*-бистиоенаминов **1.3aa-1.3ca** из винилазидов **1.1a-1.1c** и тиолов **1.2a-1.2e**.



На основании экспериментальных и литературных данных для данного превращения предложен следующий механизм (Схема 1.4). Процесс начинается с анодного окисления йодид-аниона с образованием молекулярного йода, который, реагируя с тиофенолом **1.2a**, приводит с сульфенил йодиду **A**. Гомолиз связи S-I ведет к образованию тиильного радикала **B**. Этот радикал перехватывается кратной связью винилазида **1.1a**, что приводит к элиминированию N_2 и образованию иминильного радикала **C**. Предложено несколько путей, приводящих к конечному *гем*-бистиоенамину **1.3aa**. Первый путь предполагает 1,3-HAT, в ходе которого образуется C-центрированный радикал **D**, рекомбинация тиильного радикала **B** с которым приводит к целевому продукту **1.3aa**. Другой путь начинается с отрыва атома водорода иминильным радикалом **C** от тиофенола **1.2a** с образованием енамина **E** и тиильного радикала **B**. Перехват тиильного радикала кратной связью енамина **E** приводит к C-центрированному радикалу **F**. На конечной стадии *гем*-бистиоенамин **1.3aa** образуется в ходе последовательного анодного окисления и депротонирования или йодирования с последующим элиминированием HI из интермедиата **G**.

Схема 1.4. Предполагаемый механизм реакции электрохимического дисульфенилирования винилазида **1.1a** тиофенолом **1.2a**.



Заключение:

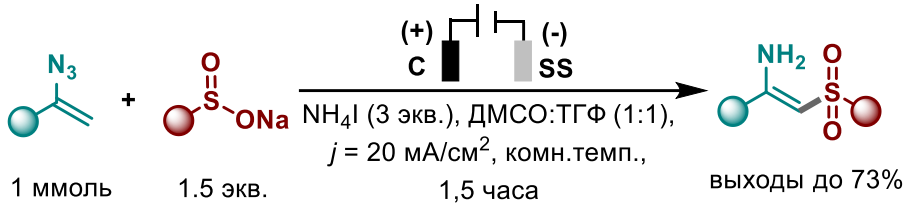
Таким образом, реакция между винилазидами и тиолами, протекающая под действием электрического тока, позволяет получать *гем*-бистиоенамины, содержащие как тетразамещенную двойную связь, так и *N*-незамещенный енаминовый фрагмент.

2.2 Электросинтез *N*-незамещенных енаминосульфонов из винилазидов и сульфинатов натрия

В настоящее время интенсивно изучается электрохимическое сульфонилирование[166-172] в силу большой ценности соединений, содержащих SO_2-фрагмент. Сульфоны широко представлены в многочисленных коммерчески доступных лекарственных средствах,[173-176] функциональных материалах[44, 177] и агрохимикатах[178] [179]. Демонстрируя многогранный биоизостеризм[180, 181] эти соединения приобрели широкий интерес благодаря разнообразию ценных свойств, таких как повышенная липофильность и метаболическая стабильность.[182] Одними из наиболее широко используемых реагентов сульфонилирования в этих процессах

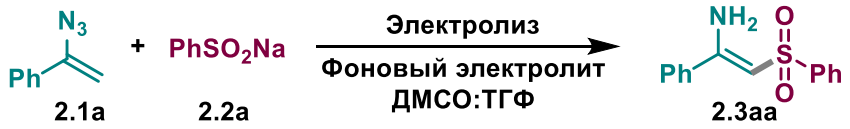
электрохимического сульфонилирования выступают сульфонилгидразиды[183, 184] и сульфинаты натрия[185, 186]. В окислительных условиях они являются предшественниками сульфонильных радикалов, которые эффективно могут быть вовлечены в процессы сульфонилирования широкого спектра субстратов.[187-193] Однако из-за резких различий в их физико-химических свойствах, особенно окислительном потенциале, они не являются взаимозаменяемыми, поскольку далеко не все процессы с участием сульфинатов натрия могут быть выполнены с использованием сульфонилгидразидов, и наоборот.[194]

Схема 2.1. Электрохимическое сульфонилирование винилазидов сульфинатами натрия с образованием *N*-незамещенных енаминосульфонов.



В настоящей диссертационной работе показано, что сульфинаты натрия могут быть успешно использованы в качестве исходных реагентов в электрохимическом сульфонилировании винилазидов, приводя к *N*-незамещенным енаминосульфонам (Схема 2.1).

Таблица 2.1 Оптимизация условий электрохимического сульфонилирования винилазида **2.1a** бензолсульфинатом натрия **2.2a**.[a]



Опыт	Электролит, ммоль	N, F/моль **2.1a**	Плотность тока, мА/см^2	Электроды, анод-катод	Выход **2.3aa**, %[b]
1	NH_4I (1)	3.5	20	C-SS	42
2	KI (1)	3.5	20	C-SS	24
3	Bu_4NI (1)	3.5	20	C-SS	следы
4	NH_4Br (1)	3.5	20	C-SS	10
5	Bu_4NClO_4 (1)	3.5	20	C-SS	следы
6	NH_4I (0.5)	3.5	20	C-SS	14
7	NH_4I (3)	3.5	20	C-SS	**79 (74)**
8	NH_4I (5)	3.5	20	C-SS	69
9[c]	NH_4I (3)	2	20	C-SS	47

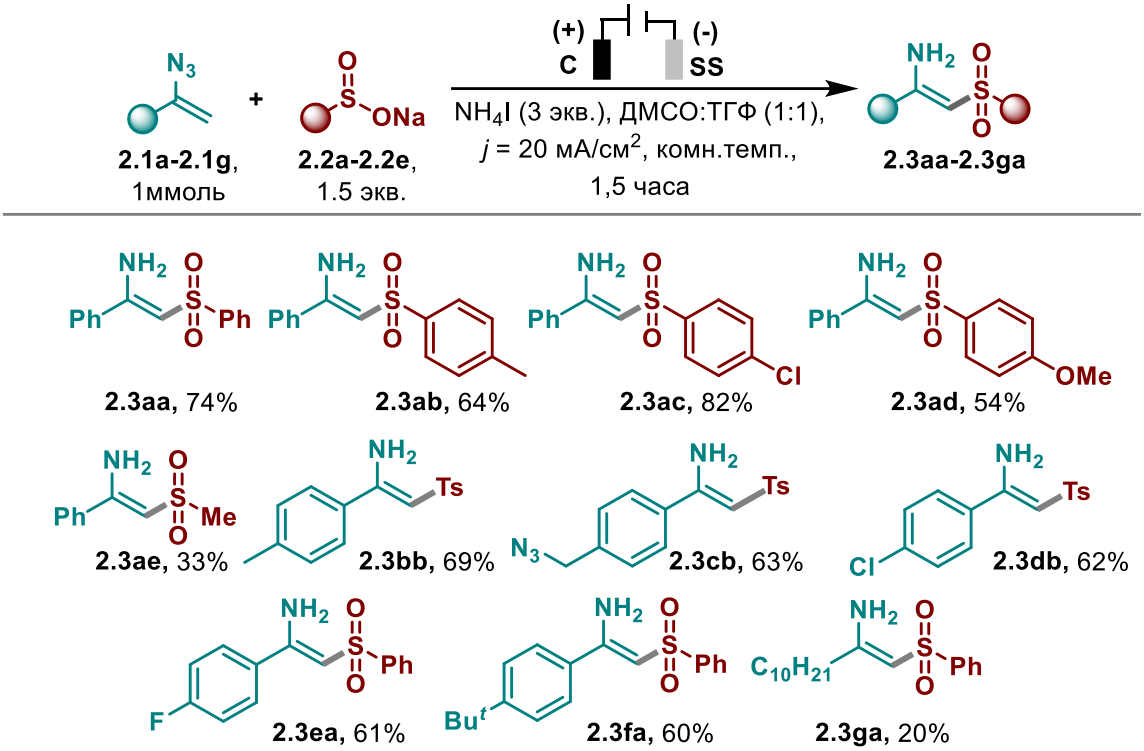
10[d]	NH_4I (3)	3.5	10	C-SS	38
11	NH_4I (3)	3.5	20	Pt-Pt	63

[a] **Условия реакции**: раствор винилазида **2.1a** (1 ммоль, 145 мг), бензолсульфината натрия **2.2a** (246 мг, 1.5 ммоль, 1.5 экв.) и фоновый электролит (0.5–3 ммоль, 0.5–3 экв.) растворяли в 20 мл ДМСО:ТГФ (1:1). Через полученный раствор пропускали электрический ток в гальваностатическом режиме при перемешивании в течение 90 минут. [b] Выходы определены методом ^{1}H ЯМР спектроскопии с внутренним стандартом 1,4-динитробензолом. Выходы на выделенный продукт указаны в скобках. [c] Электролиз проводили в течение 60 минут. [d] Электролиз проводили в течение 180 минут.

Для оптимизации условий в качестве модельных субстратов были выбраны (1-азидовинил)бензол **2.1a** и бензолсульфинат натрия **2.2a**. Была исследовано влияние различных факторов, таких как природа поддерживающего электролита и его количество, плотность тока и количество пропущенного электричества, а также материалы электродов, на эффективность электросинтеза енаминосульфона **2.3aa** (Таблица 2.1).

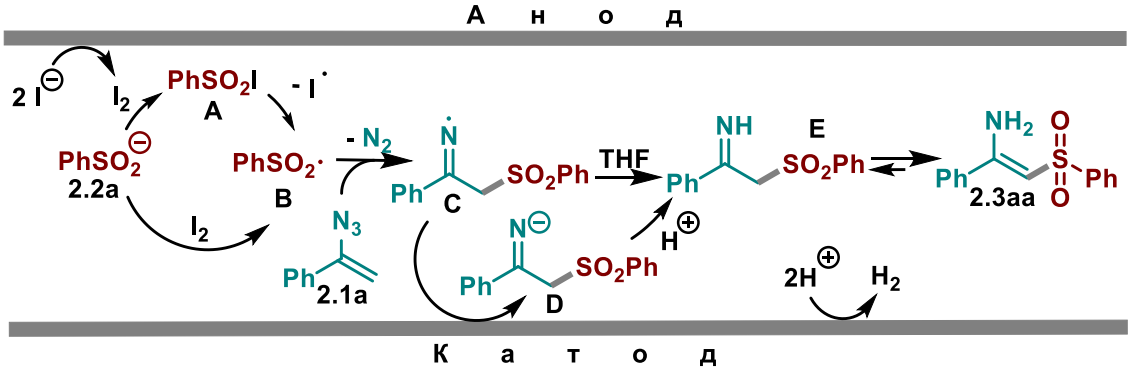
В ходе оптимизации первоначально было установлено влияние природы фонового электролита на протекание реакции (Таблица 2.1, опыты 1–5). Образование енаминосульфона **2.3aa** в количествах, превышающих следовые, наблюдалось только для йодсодержащих электролитов, при этом лучшие выходы давал NH_4I (Таблица 2.1, опыт 1). Уменьшение количества NH_4I до 0.5 ммоль приводило к существенному падению выхода целевого продукта **2.3aa** (Таблица 2.1, опыт 6). Напротив, при использовании 3 экв. NH_4I выход енаминосульфона **2.3aa** увеличился до 79% (Таблица 2.1, опыт 7). Дальнейшее повышение количества NH_4I до 5 ммоль не приводило к существенному увеличению выхода продукта **2.3aa** (Таблица 2.1, опыт 8). В опытах с пропусканием меньшего количества электричества (Таблица 2.1, опыт 9) либо с уменьшением плотности тока (Таблица 2.1, опыт 10) выход енаминосульфона **2.3aa** был существенно меньше. Так, в качестве оптимальных условий электросинтеза енаминосульфона **2.3aa** были выбраны условия опыта 7 из винилазида **2.1a** и сульфината натрия **2.2a**, а именно использование в качестве поддерживающего электролита 3 эквивалентов NH_4I, 3.5 F/моль **2.1aa** электричества при плотности тока 20 мА/см^2 в неразделенной электрохимической ячейке, снабженной графитовым анодом и катодом из нержавеющей стали (Таблица 2.1, опыт 7).

Таблица 2.2 Электрохимический синтез енаминосульфонов **2.3aa-2.3ga** из винилазидов **2.1a-2.1g** и сульфинатов натрия **2.2a-2.2e**



В оптимизированных условиях были исследованы границы применимости электросинтеза *N*-незамещенных енаминосульфонов **2.3** (Таблица 2.2). Было показано, что различные ароматические и алифатические винилазиды **2.1** и сульфинаты натрия **2.2**, содержащие как электронодонорные, так и электроноакцепторные группы, приводили к целевым *N*-незамещенным енаминосульфонам **2.3aa-2.3ga** с выходами 20–82%.

Схема 2.2 Возможный путь образования енаминосульфона **2.3aa** из винилазида **2.1a** и бензолсульфината натрия **2.2a.**



Предположительно, процесс начинается с анодного окисления йодид-аниона с образованием молекулярного йода I_2. На следующей стадии в ходе реакции йода с сульфинат-анионом **2.2a** образуется сульфонильный радикал **B** или сульфонил йодид **A**. Последний, в ходе гомолиза связи S-I, может приводить к сульфонильному радикалу **B** и йод-радикалу. На следующей стадии сульфонильный радикал **B** перехватывается кратной связью винилазида **2.1a** с образованием

короткоживущего С-центрированного радикала, который элиминирует азот, приводя к иминильному радикалу **C**. Предположительно, иминильный радикал **C** претерпевает восстановление, либо на катоде, либо в ходе отрыва атома водорода от ТГФ с образованием имина **E**. На последней стадии имин таутомеризуется с образованием енаминосульфона **2.3aa**.

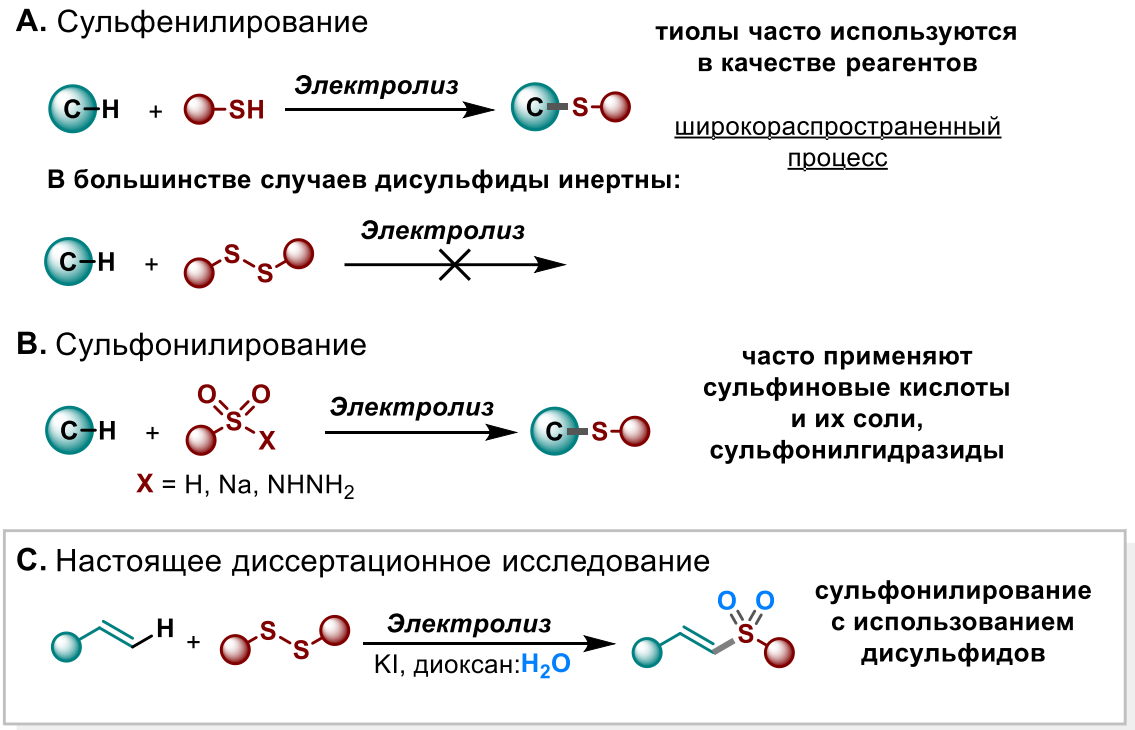
Заключение:

Таким образом, был разработан электрохимический синтез *N*-незамещенных енаминосульфонов из винилазидов и сульфинатов натрия в условиях постоянного тока в неразделенной электрохимической ячейке.

2.3 Электросинтез *(E)*-винилсульфонов из дисульфидов и алкенов

Электрохимическое окислительное C–S-сочетание позволяет создавать сложные сераорганические соединения за минимальное число синтетических стадий. [3, 184, 195-200] Так, в этой области существуют два активно развивающихся направления - сульфенилирование[201-205] и сульфонилирование[206-209].

Схема 3.1. Электрохимические процессы с образованием связей C-S.



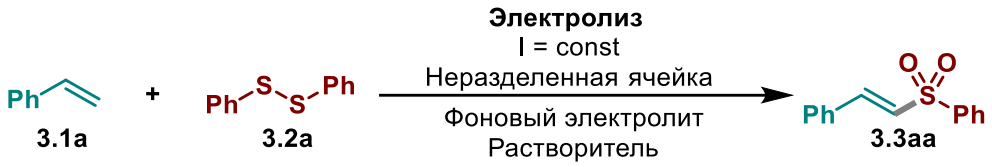
В качестве сульфенилирующих агентов по отношению к непредельным соединениям широко применяются тиолы,[210-214] из которых, как правило, образуются тиильные радикалы, в последствии присоединяющиеся к кратным связям[215-218] (Схема 3.1, A). Параллельно протекающая в окислительных условиях димеризация тиолов с образованием дисульфидов, постепенно выводит тиолы из реакции, а образующиеся дисульфиды зачастую не вступают в

реакции сульфенилирования в мягких условиях.[219-221] В свою очередь, процессы сульфонилирования часто осуществляются посредством окислительной генерации сульфонильных радикалов из сульфиновых кислот, их солей[222-224] или сульфонилгидразидов[138, 167, 225, 226] (Схема 3.1, B).

В диссертационном исследовании разработан электросинтез винилсульфонов из алкенов и дисульфидов (Схема 3.1, C). Последние, несмотря на известные примеры их относительной инертности в подобных процессах, участвуют в реакции окислительного C–S-сочетания в электрохимических условиях. Более того, образование именно винилсульфонов, а не винилсульфидов, является нетривиальным, поскольку ранее реакции с участием дисульфидов приводили исключительно к сульфенилированию с образованием сульфидов; последние могли быть окислены до соответствующих сульфонов лишь последующей обработкой mCPBA или другими донорами кислорода.

Оптимизация условий электрохимического сульфонилирования алкенов с использованием дисульфидов проведена на примере стирола **3.1a** и дифенилдисульфида **3.2a**. Изучено влияние на эффективность реакции природы растворителя, количества фонового электролита, материалов электродов, температуры и количества пропущенного электричества (Таблица 3.1). Все реакции проводились в гальваностатическом режиме с использованием конструкционно простой неразделенной электрохимической ячейки.

Таблица 3.1 Оптимизация электрохимического сульфонилирования стирола **3.1a** с использованием дифенилдисульфида **3.2a.**



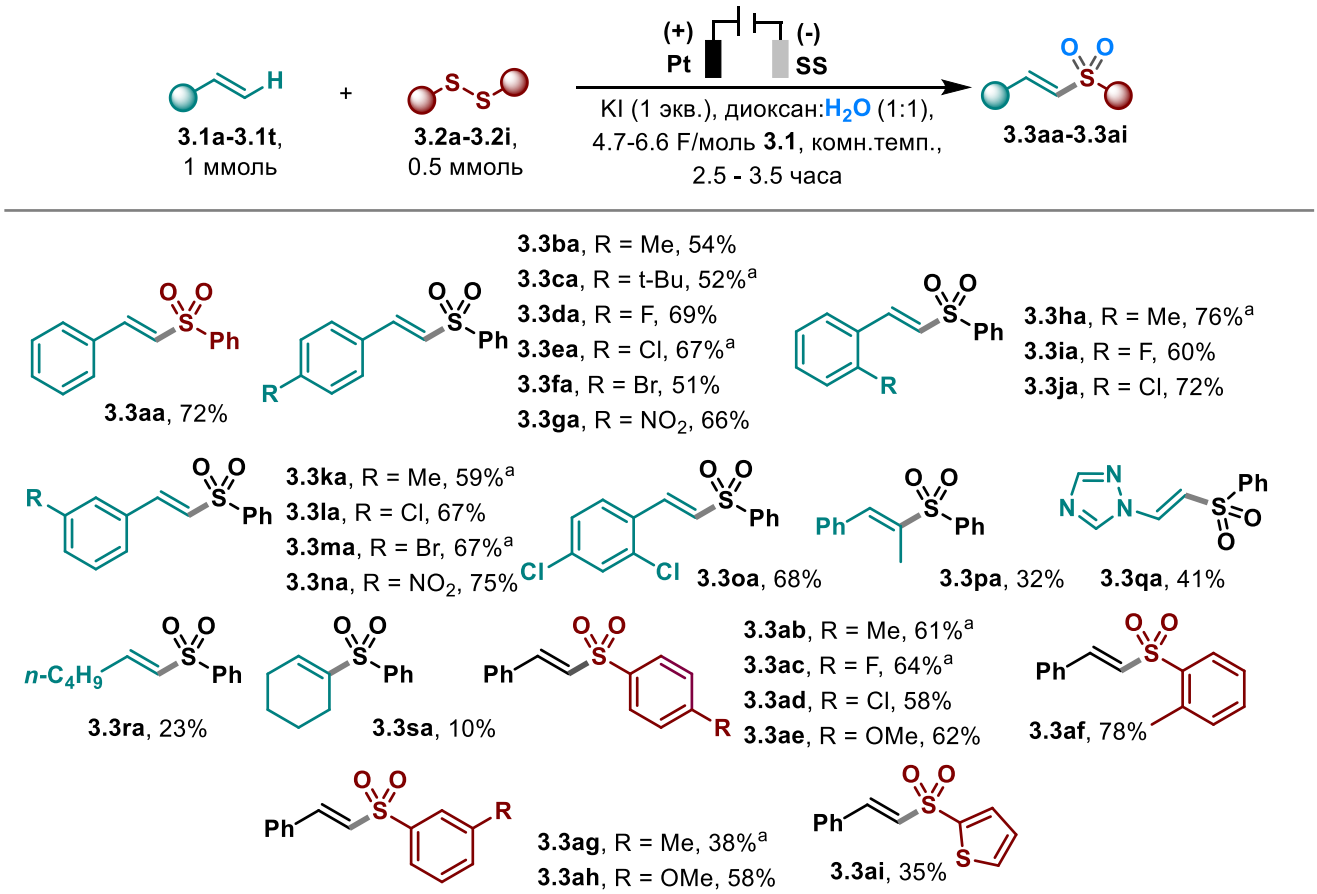
Опыт	Электролит, ммоль	Количество электричества, F/моль **3.1a**	Растворитель	Анод-Катод	Выход **3.3aa**, %[b]
1	KI (1)	2.7	ТГФ-H_2O	Pt-Pt	11
2	NH_4I (1)	2.7	ТГФ-H_2O	Pt-Pt	0
3	TBAI (1)	2.7	ТГФ-H_2O	Pt-Pt	0
4	KBr (1)	2.7	ТГФ-H_2O	Pt-Pt	0
5	Bu_4NBF_4 (1)	2.7	ТГФ-H_2O	Pt-Pt	0
6	Bu_4NClO_4 (1)	2.7	ТГФ-H_2O	Pt-Pt	0
7	KI (1)	4.7	ТГФ-H_2O	Pt-Pt	43

8	KI (1)	5.7	ТГФ-H_2O	Pt-Pt	34
9	KI (0.5)	4.7	ТГФ-H_2O	Pt-Pt	20
10	KI (2)	4.7	ТГФ-H_2O	Pt-Pt	48
11	KI (1)	4.7	диоксан-H_2O	Pt-Pt	70
12	KI (1)	4.7	MeOH	Pt-Pt	0
13	KI (1)	4.7	MeCN-H_2O	Pt-Pt	33
14	KI (1)	4.7	диоксан-H_2O	Pt-C	40
15	KI (1)	4.7	диоксан-H_2O	Pt-Ni	71
16	KI (1)	4.7	диоксан-H_2O	Pt-SS	**76**
17	KI (1)	4.7	диоксан-H_2O	C-Pt	28
18[c]	KI (1)	4.7	диоксан-H_2O	Pt-Pt	70
19[d]	KI (1)	4.7	диоксан-H_2O	Pt-SS	77

[a] **Условия реакции**: стирол **3.1a** (1 ммоль, 104 мг), дифенилдисульфид **3.2a** (109 мг, 0.5 ммоль, 1 экв.) и фоновый электролит (0.5–2 ммоль, 0.5–2 экв.) растворяли в 20 мл растворителя. Через полученный раствор пропускали электрический ток в гальваностатическом режиме при перемешивании (90–190 мин., I = 50 мА, j = 15 мА/см^2). [b] Выходы определены методом ^{1}H ЯМР спектроскопии с внутренним стандартом 1,4-динитробензолом. [c] Электролиз проводили при 40 °C. [d] 1 ммоль **3.2a**.

Первоначально реакцию проводили в ячейке, снабженной платиновыми электродами, при комнатной температуре в присутствии эквимолярного количества KI в качестве фонового электролита в смеси ТГФ-H_2O (1:1) с пропусканием 2.7 F/моль **3.1a** электричества, при этом винилсульфон **3.3aa** был получен с выходом 11% (Таблица 3.1, опыт 1). На следующем этапе было изучено влияние природы фонового электролита на выход целевого продукта. Как можно заметить, применение электролитов отличных от KI (как на основе галогенидов, так и инертных электролитов) не приводило к образованию целевого винилсульфона **3.3aa** (Таблица 3.1, опыты 2–6). В этом случае наблюдались продукты галогенирования стирола и образование эпоксида. Далее были предприняты попытки увеличить количество пропущенного электричества до 4.7 F, что привело к увеличению выхода целевого продукта **3.3aa** до 43% (Таблица 3.1, опыт 7), однако дальнейшее увеличение количества электричества привело к снижению выхода винилсульфона **3.3aa** до 34% (Таблица 3.1, опыт 8). При уменьшении количества KI до 0.5 экв. продукт **3.3aa** получен с выходом 20% (Таблица 3.1, опыт 9). При использовании 2 экв. KI не наблюдалось существенного увеличения выходов реакции (Таблица 3.1, опыт 10).

Таблица 3.2. Электросинтез *(E)*-винилсульфонов **3.3aa-3.3ai** из дисульфидов **3.2a-3.2t** и алкенов **3.1a-3.1i**.



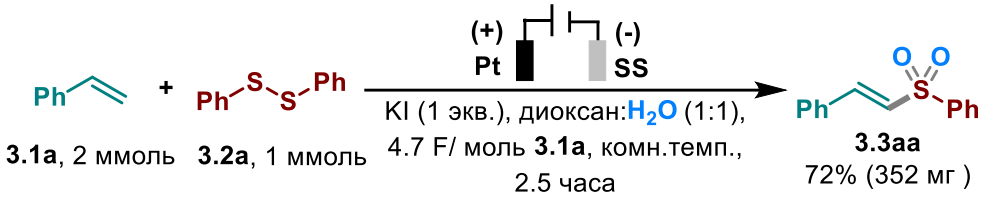
[a] Для достижения полной конверсии было пропущено 6.6 F/моль **3.1**

Далее были апробированы различные растворители (Таблица 3.1, опыты 11–13). При использовании системы диоксан-H_2O (1:1) выход продукта **3.3aa** увеличился до 70% (Таблица 3.1, опыт 11). При варьировании различных материалов электродов (Таблица 3.1, опыты 14–17) наибольшие выходы целевого продукта **3.3aa** наблюдались при использовании пары платина (анод) – нержавеющая сталь (катод) (Таблица 3.1, опыт 16). Ни увеличение температуры (Таблица 3.1, опыт 18), ни использование избытка дифенилдисульфида **3.2a** (Таблица 3.1, опыт 19) не приводило к существенному увеличению выходов целевого продукта **3.3aa**. Таким образом, в качестве оптимальных условий были выбраны условия эксперимента 16.

В оптимальных условиях в реакцию электрохимического сульфонилирования успешно вступают различные алкены и дисульфиды (Таблица 3.2). Стиролы, содержащие разнообразные электронодонорные и электроноакцепторные заместители, образуют целевые продукты сульфонилирования **3.3ba-3.3oa** с выходами от 51% до 76%. В случае ароматических дисульфидов хорошие выходы также сохранялись независимо от заместителя в ароматическом ядре **3.3ab-3.3ah**. Чуть менее эффективно реакция протекала для гетероароматических алкенов и дисульфидов, а также интернальных ароматических алкенов (примеры **3.3qa**, **3.3ai** и **3.3pa**). В

случае алифатических алкенов наблюдалось существенное падение выходов целевых винилсульфонов **3.3ra** и **3.3sa**. В некоторых случаях для достижения полной конверсии исходных субстратов количество электричества было увеличено до 6.6 F/моль **3.1**.

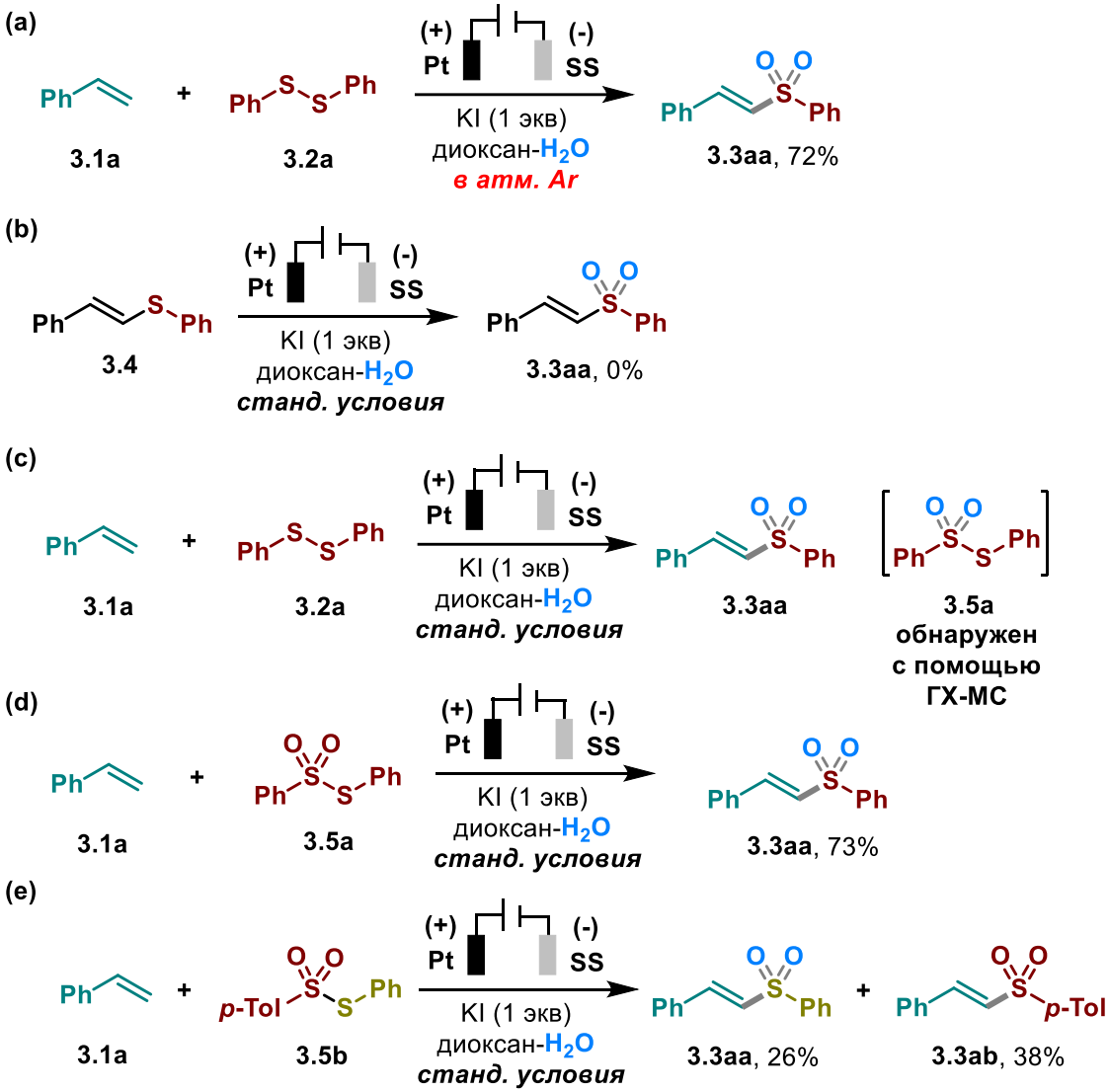
Схема 3.2. Масштабирование электросинтеза *(E)*-винисульфона **3.3aa**



Разработанный подход успешно масштабирован. Так, при использовании 2 ммоль стирола **3.1a** и 1 ммоль дифенилдисульфида **3.2a** целевой продукт **3.3aa** был выделен с выходом 72% (Схема 3.2).

Для установления механизма реакции был проведен ряд контрольных экспериментов. Первоначально в целях определения источника атомов кислорода в конечном винилсульфоне **3.3aa** был проведен эксперимент в инертной атмосфере (Схема 3.3, a). Так, при электролизе стирола **3.1a** и дисульфида **3.2a** в атмосфере аргона выход целевого винилсульфона **3.3aa** существенно не изменился; предположительно, атомы кислорода в молекуле продукта **3.3aa** не появляются в ходе процесса аэробного окисления. Электролиз отдельно полученного винилсульфида **3.4** в оптимальных условиях не давал соответствующего винилсульфона **3.3aa** (Схема 3.3, b). Результаты данного эксперимента подтверждают, что образование сульфонильного фрагмента происходит до образования связи C–S. Анализ реакционной смеси после электросинтеза винилсульфона **3.3aa** с помощью ГХ-МС позволил обнаружить один из основных полупродуктов реакции - тиосульфонат **3.5a** (Схема 3.3, c). Предположительно, он является промежуточным продуктом, приводящим к конечному винилсульфону **3.3aa**. Так, в ходе замены дифенилдисульфида **3.2a** на тиосульфонат **3.5a** в оптимальных условиях (Схема 3.3, d) с выходом 72% был получен продукт **3.3aa**, что подтверждает предположение о возможном образовании продукта **3.3aa** из тиосульфоната **3.5a**. При проведении электролиза смеси стирола **3.1a** и несимметричного тиосульфоната **3.5b** (Схема 3.3, e) была зарегистрирована смесь двух различных винилсульфонов **3.3aa** и **3.3ab** в соотношении близком к 1:1, поэтому можно сделать вывод, что в образовании конечных винилсульфонов **3.3** принимают участие как сульфонильные, так и тиильные фрагменты исходного тиосульфоната **3.5b**.

Схема 3.3. Контрольные эксперименты



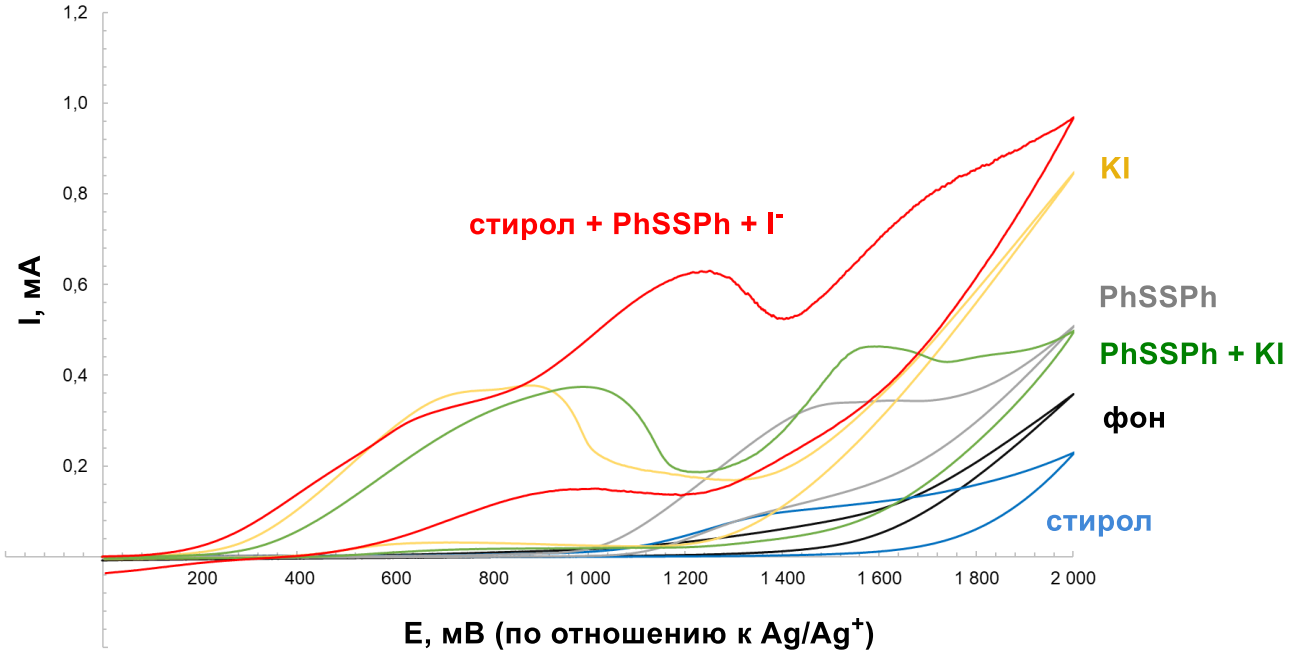
[a] **Стандартные условия**: стирол **3.1a** (1 ммоль, 104 мг), дифенилдисульфид **3.2a** (109 мг, 0.5 ммоль, 1 экв.) и KI (1 ммоль, 1 экв.) растворяли в 20 мл смеси диоксан-вода. Через полученный раствор пропускали электрический ток в гальваностатическом режиме при перемешивании (150 мин., I = 50 мА, j = 15 мА/см^2).

В целях установления механизма реакции были также сняты кривые циклической вольтамперометрии в смеси диоксан:H_2O (1:1) (Рис. 3.1). В качестве рабочего электрода выступал стеклоуглеродный диск, а фоновым электролитом был выбран Bu_4NBF_4, поскольку он не окисляется в данных условиях. Все реагенты использовались в концентрациях, идентичных условиям реакции.

Сначала были получены ЦВА кривые для каждого компонента смеси в отдельности – KI (Рис. 3.1, желтая кривая), исходного стирола **3.1a** (Рис. 3.1, синяя кривая) и дифенилдисульфида **3.2a** (Рис. 3.1, серая кривая). Как видно из вольтамперограмм, при меньшем потенциале окисляется иодид-анион (Рис. 3.1, желтая кривая, +0,89 В). Пик окисления дифенилдисульфида **3.2a** наблюдается при +1,45 В (Рис. 3.1, серая кривая). Стирол **3.1a** не окисляется вплоть до +2 В (Рис.

3.1, синяя кривая). Для смеси дифенилдисульфида **3.2a** и KI было отмечено смещение пиков окисления I− и **3.2a** до +0,99 В и +1,58 В, соответственно (Рис. 3.1, зеленая кривая), что, вероятно, связанно с ассоциацией дисульфида **3.2a** и I_2. Добавление стирола **3.1a** к смеси дифенилдисульфида **3.2a** и KI приводит к дальнейшему смещению пика окисления I− до +1,22 В, значительному увеличению пикового тока и практически полному исчезновению пика окисления дифенилдисульфида **3.2a** (Рис. 3.1, красная кривая). На основании данных ЦВА можно сделать вывод, что, вероятно, после окисления I− до I_2 последний реагирует с дисульфидом **3.2a** с образованием интермедиата, который немедленно расходуется в реакции со стиролом **3.1a**.

Рисунок 3.1. Кривые циклической вольтамперометрии [a]

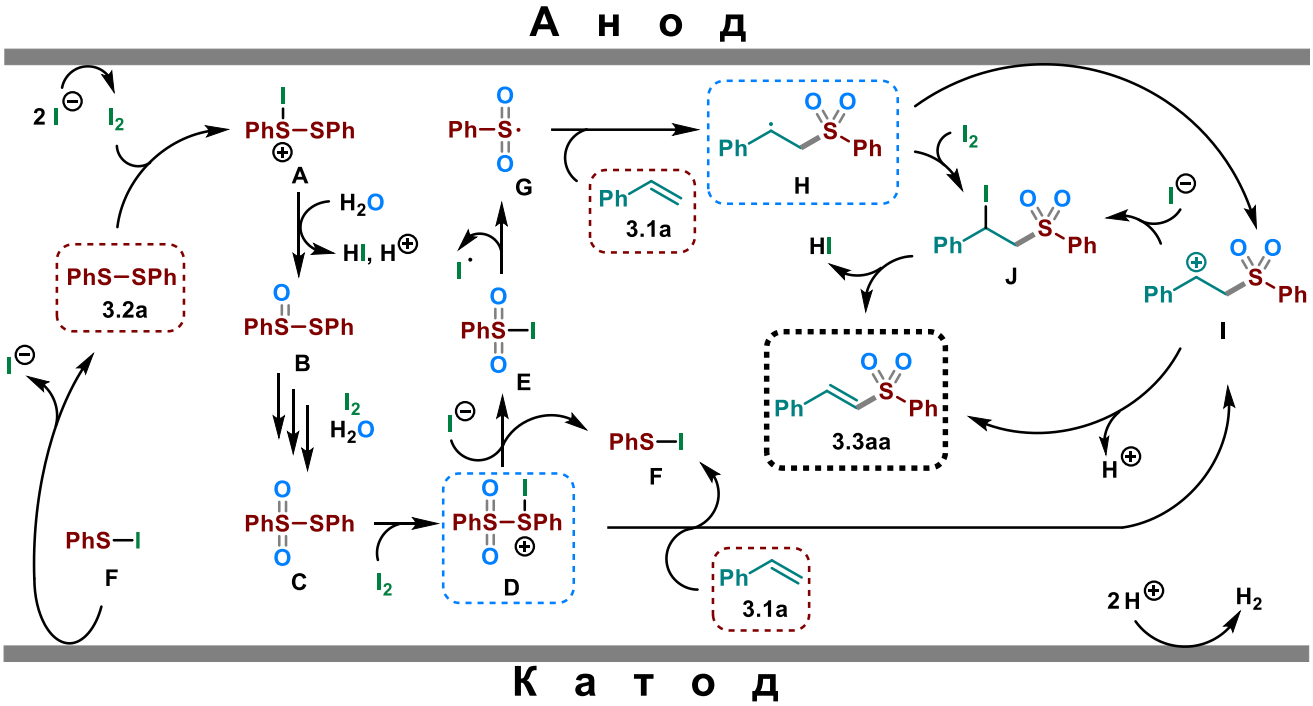


[a] ЦВА для 0,05 М раствора стирола **3.1a** (синяя), KI (желтая), смеси **3.2a** и KI (зеленая), смеси **3.1a**, **3.2a**, KI (красная) и 0,025 М раствор дифенилдисульфида **3.2a** (серая) в 0,05 М Bu_4NBF_4 в растворе диоксан−H_2O (1:1) на рабочем стеклоуглеродном электроде (d = 3 mm) при скорости съемки 0,1 В/с.

Дополнительные механистические исследования позволили предположить вероятный путь протекания данного процесса (Схема 3.4). Предположительно на первой стадии йодид-анион окисляется на аноде с образованием молекулярного йода, который окисляет дисульфид **3.2a** с образованием сульфониевого катиона **A**. Гидролиз интермедиата **A** приводит к тиосульфинату **B**, последний окисляется до тиосульфоната **C**. Предполагается, что тиосульфонат **C** реагирует с йодом, давая катион сульфония **D**, который в присутствии йодид-аниона разлагается на сульфонилиодид **E** и сульфенилиодид **F**. В результате гомолиза связи S–I в интермедиате **E** образуется сульфонильный радикал **G**; в свою очередь, сульфенилиодид **F** может быть катодно восстановлен с образованием исходного дисульфида **3.2a**. Радикал **G** перехватывается стиролом

3.1a, в результате чего образуется С-центрированный радикал **H**, который затем окисляется на аноде в соответствующий катион **I**. Последний также может быть получен в результате реакции сульфониевого катиона **D** со стиролом **3.1a**. Депротонирование катиона **I** дает конечный винилсульфон **3.3aa**. Последний также может образовываться в ходе элиминирования HI от иодосульфона **J**, который является продуктом реакции либо катиона **I** и йодид аниона, либо радикала **H** и молекулярного йода.

Схема 3.4 Предполагаемый механизм образования *(E)*-винилсульфона **3.3aa.**



Заключение:

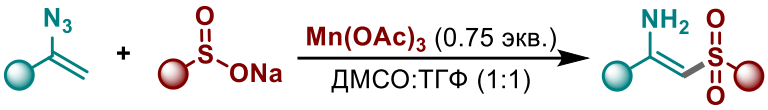
Таким образом, разработан электрохимический синтез винилсульфонов из алкенов и дисульфидов, в котором за одну синтетическую стадию образуются связи C-S и S-O. Тщательный подбор электролита, растворителя и режима электролиза позволил задействовать дисульфиды в качестве сульфонирующих агентов. Обнаруженное превращение является первым примером одностадийного электрохимического сульфонилирования, где в качестве исходных реагентов используются дисульфиды.

2.4 Сульфонилирование винилазидов сульфинатами натрия под действием $Mn(OAc)_3$

Окислительные превращения, протекающие под действием солей или комплексов переходных металлов, активно используются в современном органическом синтезе.[227-231] Среди большинства таких окислительных систем $Mn(OAc)_3$ является одним из наиболее распространённых одноэлектронных окислителей.[232, 233] Благодаря своей высокой

окислительной способности (E_0= +1,5 В) $Mn(OAc)_3$ может применяться для окисления широкого спектра органических соединений.[234, 235] $Mn(OAc)_3$ особенно активно используется в окислительных превращениях с участием моно- и дикарбонильных соединений.[236] В таких процессах образуется комплекс Mn(III), который приводит к образованию С-центрированных радикалов. Однако реакции окислительного сульфонилирования под действием $Mn(OAc)_3$ как единственного окислителя являются довольно редкими.[237-240]

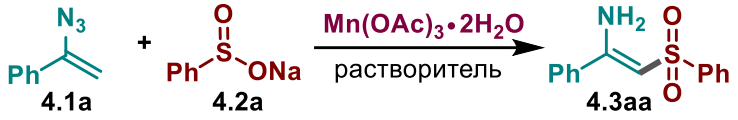
Схема 4.1. Окислительное сульфонилирование винилазидов сульфинатами натрия с образованием енаминосульфонов



В настоящем исследовании реализован синтез *N*-незамещенных енаминосульфонов из винилазидов и сульфинатов натрия при окислении $Mn(OAc)_3$ (Схема 4.1). Сульфинаты натрия в данной реакции выступают как источники сульфонильных радикалов,[241-243] которые присоединяются к двойной связи винилазидов.[137-139] Разработанный процесс протекает в мягких условиях и дает целевые продукты с высокими выходами.

Оптимизация условий реакции была проведена на примере синтеза енаминосульфона **4.3aa** (Таблица 4.1). Было изучено влияние соотношения реагентов, количества $Mn(OAc)_3 \cdot 2H_2O$, растворителя, температуры и времени на выход продукта **4.3aa**. Изначально реакцию проводили в течение 60 минут при соотношении **4.1a** и **4.2a** (1:1) с использованием 1 экв. $Mn(OAc)_3 \cdot 2H_2O$, в системе ДМСО-ТГФ (1:1); в данных условиях продукт **4.3aa** получен с выходом 80% (Таблица 4.1, опыт 1). При уменьшении количества $Mn(OAc)_3 \cdot 2H_2O$ до 0.5 экв. выход продукта оставался неизменным (Таблица 4.1, опыты 2 и 3), однако дальнейшее уменьшение количества $Mn(OAc)_3 \cdot 2H_2O$ до 0.2 экв. приводило к резкому падению выхода **4.3aa** (Таблица 4.1, опыт 4). Дальнейшие исследования показали, что полная конверсия достигается уже при 20 минутах перемешивания без потери эффективности (Таблица 4.1, опыт 5). Использование 1.5 экв. бензолсульфината натрия **4.2a** увеличило выход **4.3aa** до 93% (Таблица 4.1, опыт 6). Замена растворителя на ДМСО или ДМСО-MeCN дало енаминосульфон **4.3aa** с выходами 62% и 84% соответственно (Таблица 4.1, опыты 7 и 8). Максимальная эффективность достигалась при использовании 0.75 экв. $Mn(OAc)_3 \cdot 2H_2O$; енаминосульфон **4.3aa** был получен с выходом 97% (Таблица 4.1, опыт 9).

Таблица 4.1 Подбор оптимальных условий сульфонилирования винилазида **4.1a** бензолсульфинатом натрия **4.2a**

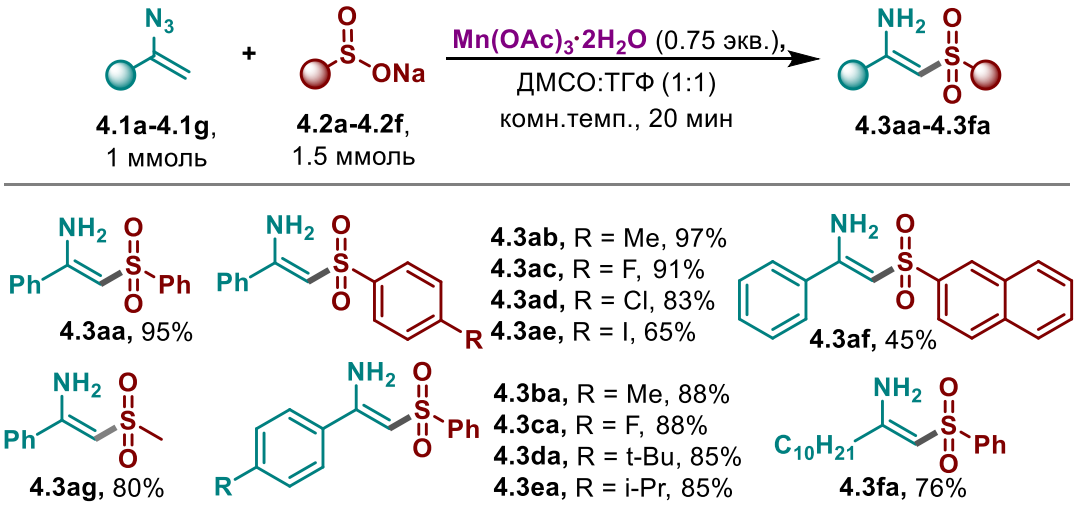


Опыт	Соотношение **4.1a**:**4.2a** (ммоль/ммоль)	$Mn(OAc)_3$, экв.	Растворитель	Время, мин.	Выход **4.3aa**, %[b]
1	1:1	1	ДМСО-ТГФ (1:1)	60	80
2	1:1	0.75	ДМСО-ТГФ (1:1)	60	83
3	1:1	0.5	ДМСО-ТГФ (1:1)	60	82
4	1:1	0.2	ДМСО-ТГФ (1:1)	20	39
5	1:1	0.5	ДМСО-ТГФ (1:1)	20	82
6	1:1.5	0.5	ДМСО-ТГФ (1:1)	20	93
7	1:1.5	0.5	ДМСО	20	62
8	1:1.5	0.5	ДМСО-MeCN (1:1)	20	84
9	1:1.5	0.75	ДМСО-ТГФ (1:1)	20	**98**

Условия реакции: к раствору в 10 мл растворителя винилазида **4.1a** (1 ммоль, 104 мг) и бензолсульфината натрия **4.2a** (1-1.5 ммоль, 1-1.5 экв., 164 –246 мг) добавляли $Mn(OAc)_3 \cdot 2H_2O$ (0.2-1 ммоль, 54–268 мг) при перемешивании. Реакционную смесь оставляли при перемешивании в течение 20–60 мин. [b] Выходы определены методом ^{1}H ЯМР спектроскопии с внутренним стандартом 1,4-динитробензолом.

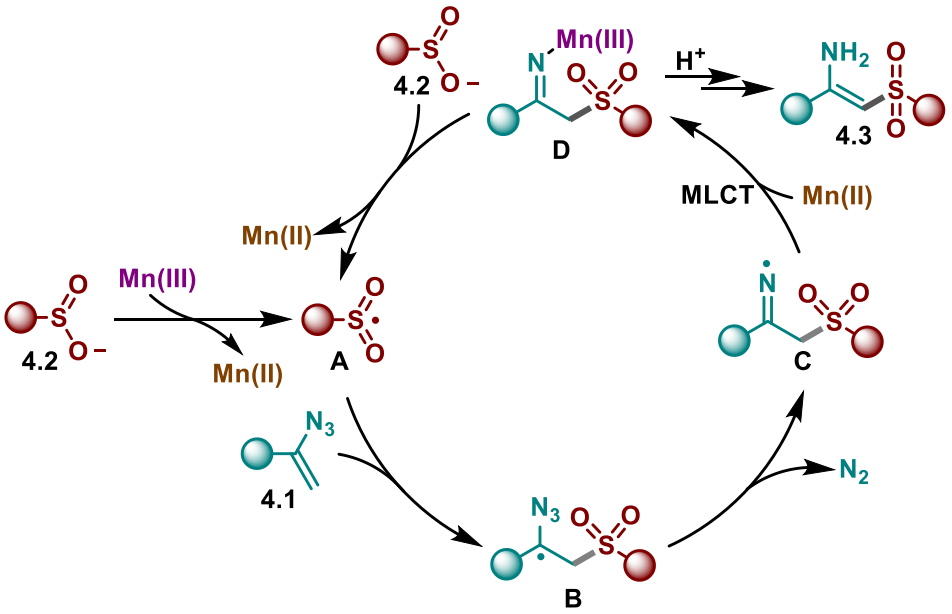
На следующем этапе была продемонстрирована применимость разработанной методики к широкому кругу винилазидов **4.1** и сульфинатов натрия **4.2**. Проведение синтеза в течение 20 минут с использованием 1.5 экв. сульфинатов **4.2**, 75 мол.% $Mn(OAc)_3$ и ДМСО-ТГФ в качестве растворителя (Таблица 4.1, опыт 9) обеспечивало полную конверсию исходных винилазидов **4.1**. Различные винилазиды **4.1** и сульфинаты натрия **4.2** успешно вступали в реакцию с образованием енаминосульфонов **4.3** (Таблица 4.2). Практически все целевые продукты **4.3** были получены с высокими выходами. Отдельно следует отметить, что реакция применима к винилазидам **4.1** алифатического ряда; в частности, винилазид **4.1f** давал енаминосульфон **4.3fa** с выходом 76%.

Таблица 4.2 Синтез енаминосульфонов **4.3aa-4.3fa** из винилазидов **4.1a-4.1g** и сульфинатов натрия **4.2a-4.2f** при окислении $Mn(OAc)_3$



Вероятный механизм процесса представлен на Схеме 4.2. Первоначально сульфинат анион **4.2** окисляется Mn(III) с образованием сульфонильного радикала **A** и ионов Mn(II). Присоединение сульфонильного радикала **A** к кратной связи винилазида **4.1** приводит к С-центрированному радикалу **B**, который быстро переходит в иминильный радикал **C** в ходе элиминирования N_2.

Схема 4.2. Предполагаемый механизм образования енаминосульфонов **4.3** из винилазидов **4.1** и сульфинатов натрия **4.2** при окислении Mn(OAc)3



Предположительно, накопление ионов Mn(II) в смеси способствует восстановлению иминильных радикалов, протекающего через координацию радикалов **C** как лигандов X-типа с образованием комплекса имин-Mn(III) **D**. При образовании комплекса **D** происходит регенерация Mn(III), что делает возможным использование субстехиометрических количеств Mn(III) в реакции. В частности, координация образующихся иминильных радикалов на ионах металлов с переносом заряда от металла к лиганду (MLCT) была предложена в качестве основного пути

регенерации окислительной функции металлического окислителя.[129, 130, 244, 245] Благодаря этому, иминильные радикалы были задействованы в качестве интермедиатов в реакциях с участием окислителей на основе металлов переменной валентности в каталитических количествах.[246] Конечный енаминосульфон **4.3aa** образуется в результате протонирования комплекса **D** с последующей таутомеризацией имина в более стабильный енаминосульфон.

Заключение:

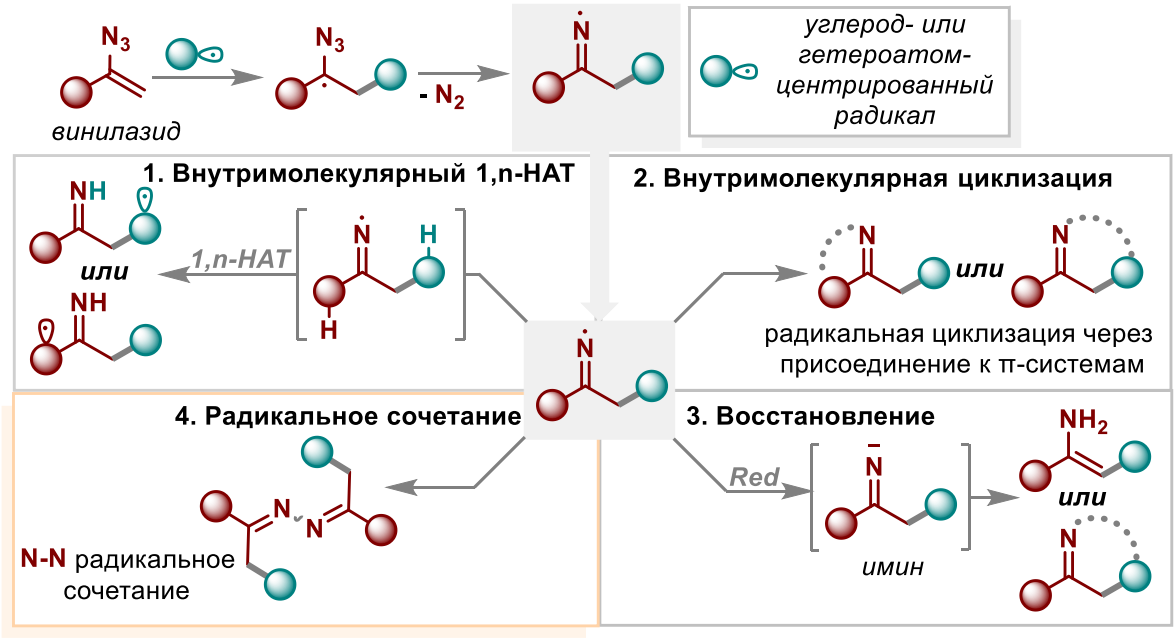
Таким образом, реакция винилазидов с сульфинатами натрия эффективно протекает, под действием окислителя - $Mn(OAc)_3$, с образованием *N*-незамещенных енаминосульфонов. Ключевой интермедиат – иминильный радикал образуется в результате присоединения сульфонильного радикала к двойной связи винилазида. Иминильный радикал также участвует в регенерации окислительной функции металлического окислителя, что объясняет субстехиометрические количества $Mn(OAc)_3$. *N*-незамещенные енаминосульфоны были получены с высокими выходами, а образования побочных продуктов, которые могут быть результатом димеризации иминильных радикалов, гидролиза или окисления енаминов, не наблюдалось.

2.5 Радикальное сульфонилирование винилазидов с использованием церий (IV) аммоний нитрата (CAN) для окисления сульфинатов натрия

Среди всех окислителей, системы на основе Ce(IV),[247] например церий (IV) аммоний нитрат (CAN)[248, 249] широко используются в органическом синтезе в качестве одноэлектронных окислителей. Однако в этих процессах координация ионов Ce(IV) и Ce(III) с радикалами зачастую не учитывалась.

В настоящем диссертационном исследовании было выявлено ключевое различие между двумя широко используемыми окислителями на основе металлов переменной валентности, CAN и $Mn(OAc)_3$, по отношению к N-центрированным иминильным радикалам, сгенерированным из винилазидов. В большинстве случаев образующиеся иминильные радикалы подвергаются процессам 1,n-HAT[132, 250] (Схема 5.1, 1) или внутримолекулярной радикальной циклизации путем присоединения к π-системам[251, 252] (Схема 5.1, 2). Кроме того, иминильные радикалы могут легко превращаться в имины в ходе восстановления, внутри- или межмолекулярных HAT процессов с последующей таутомеризацией,[133, 137] циклизацией[244] или гидролизом[124] (Схема 5.1, 3). Напротив, димеризация является весьма нехарактерной для иминильных радикалов из-за их склонности к восстановлению, с образованием иминов (Схема 5.1, 4).

Схема 5.1. Присоединение радикалов к винилазидам и трансформации иминильных радикалов.



В ходе настоящего исследования обнаружен радикальный каскад с образованием связей C-S и N-N, который протекает через присоединение сульфонильных радикалов к винилазидам (Схема 5.2), приводя к образованию α-сульфонилированных кетазинов. Данный процесс представляет собой редкий пример димеризации иминильных радикалов. Примечательно, что ранее описанный в главе 2.4 процесс, протекающий при окислении $Mn(OAc)_3$, давал енаминосульфоны (Схема 5.2).

Схема 5.2. Обнаруженный процесс димеризации иминильных радикалов, протекающий при присоединении сульфонильных радикалов к винилазидам и его сравнение с описанным в главе 4 процессом.

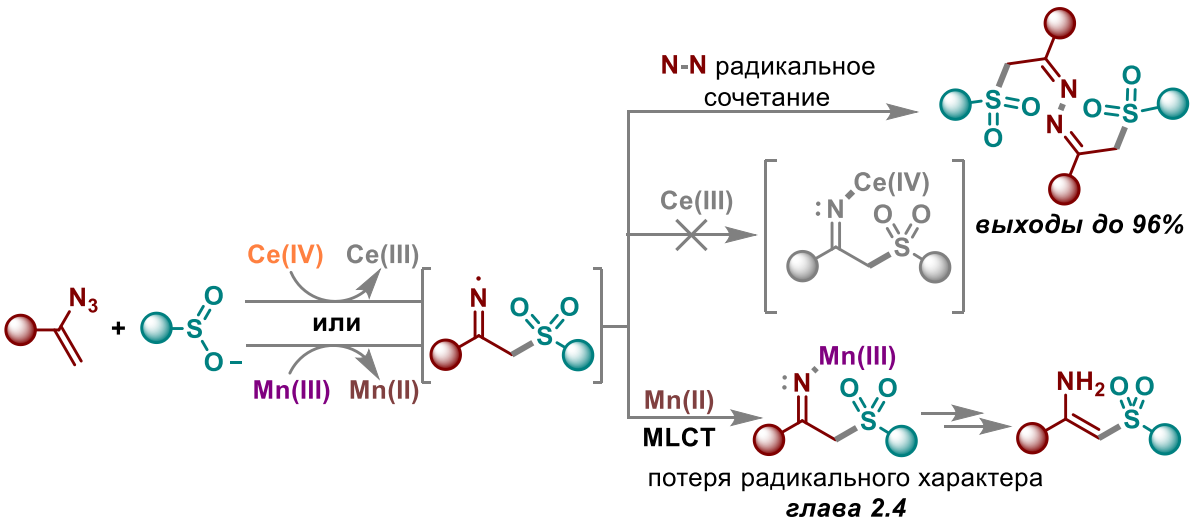
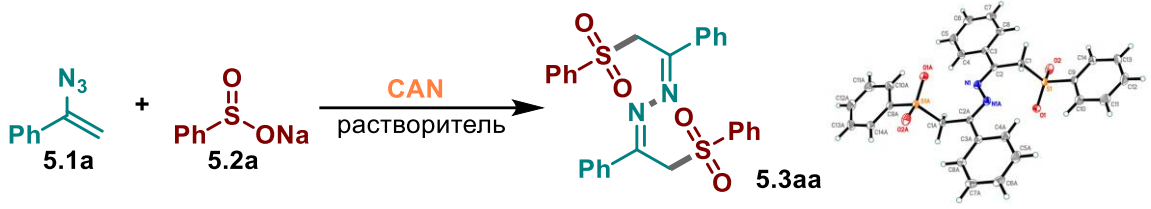


Таблица 5.1 Оптимизация условий образования α-сульфонилированого кетазина **5.3aa** из винилиазида **5.1a** и сульфината натрия **5.2a**. [a]



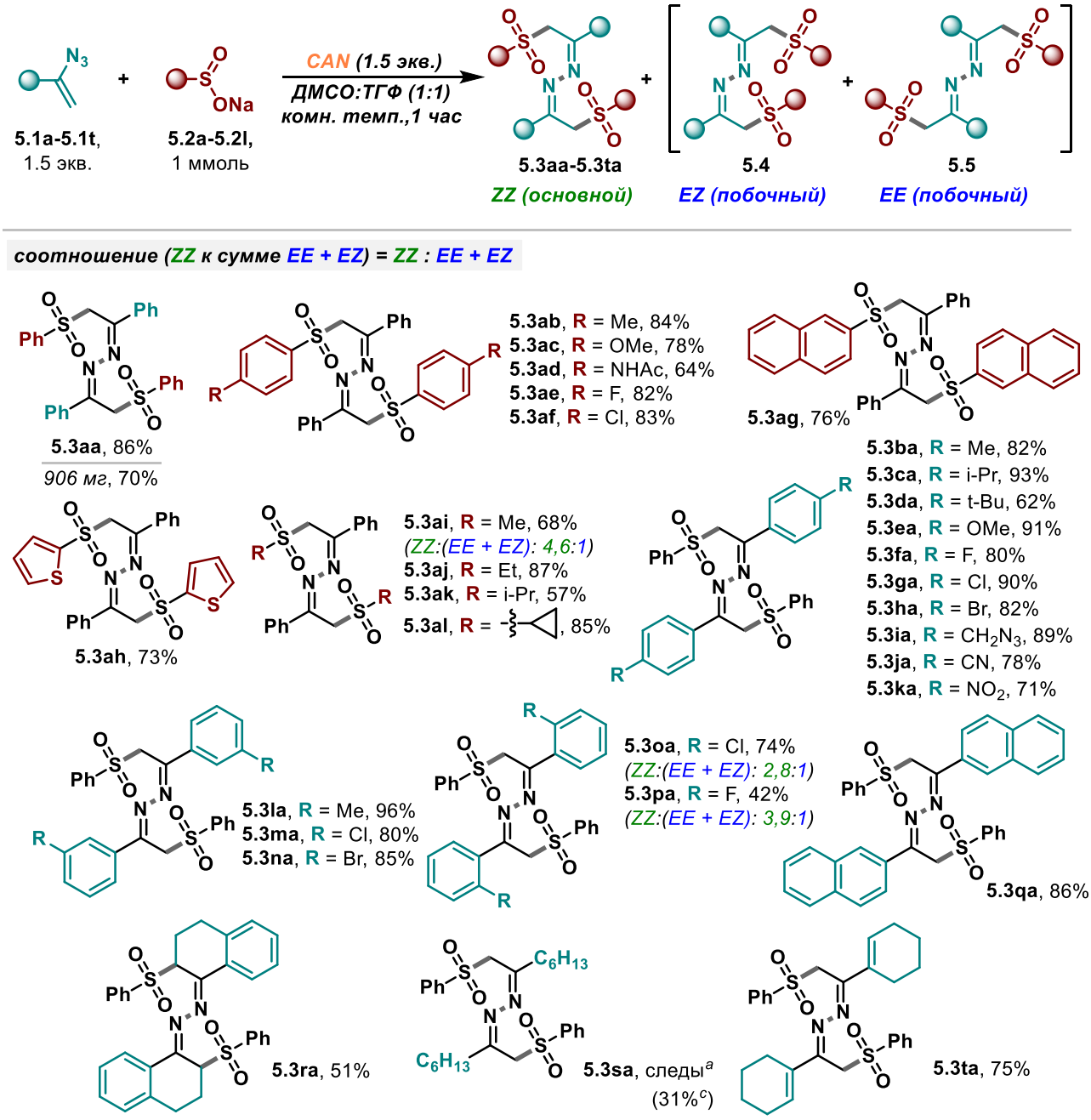
Опыт	Соотношение **5.1a**:**5.2a**, (ммоль/ммоль)	CAN, экв.	Растворитель	Время, мин.	**5.3aa**, выход, %[b]
1	1 : 1	1	ДМСО-ТГФ	60	73
2	1 : 1	0.5	ДМСО-ТГФ	60	43
3	1 : 1	1.5	ДМСО-ТГФ	60	80
4	1 : 1	1.5	ДМСО-ТГФ	30	67
5	1 : 1	1.5	ДМСО-ТГФ	90	76
6[c]	1 : 1	1.5	ДМСО-ТГФ	60	71
7	1 : 1	1.5	ДМСО-MeCN	60	61
8	1 : 1	1.5	ДМСО-H_2O	60	13
9	1 : 1	1.5	ДМСО-MeOH	60	70
10	1 : 1	1.5	ДМСО	60	60
11	1 : 1	1.5	MeOH	60	63
12	1 : 1.5	1.5	ДМСО-ТГФ	60	51
13	1.5 : 1	1.5	ДМСО-ТГФ	60	**92**

[a] **Условия реакции**: CAN (0.5-1.5 ммоль, 274-822 мг) добавляли при перемешивании к раствору винилазида **5.1a** (1-1.5 ммоль, 145-218 мг) и бензолсульфината натрия **5.2a** (1-1.5 ммоль, 164-246 мг) в 10 мл растворителя. Реакционную смесь перемешивали в течение 30–90 минут при комнатной температуре. [b] Выход целевого продукта определяли с помощью ^{1}H ЯМР с использованием 1,4-динитробензола в качестве внутреннего стандарта. [c] Реакцию проводили при 40 °C

Оптимизация условий реакции проведена на примере получения кетазина **5.3aa** из винилазида **5.1a** и бензолсульфината натрия **5.2a** (Таблица 5.1). При этом исследовалось влияние количества CAN, времени реакции, природы растворителя и молярного соотношения исходных реагентов на выход продукта сульфонилирования **5.3aa**. Реакция между **5.1a** и **5.2a** под действием 1 экв. CAN в ДМСО-ТГФ (1:1) в течение 60 минут давала кетазин **5.3aa** с выходом 73% (Таблица 5.1, опыт 1). Структура соединения **5.3aa** была однозначно подтверждена с помощью РСА, который

показал, что кетазин **5.3aa** представляет собой изомер с Z,Z'-конфигурацией. Других продуктов сульфонилирования винилазида **5.1a** не наблюдалось.

Таблица 5.2. Синтез α-сульфонилированных кетазинов **5.3aa-5.3ta** из винилазидов **5.1a-5.1t** и сульфинатов натрия **5.2a-5.2l** при окислении церий (IV) аммоний нитратом (CAN)



[c] Реакцию проводили с 2 ммоль бензолсульфината натрия **5.2a** и 2 ммоль CAN.

Использование 0.5 экв. CAN приводило к снижению выхода **5.3aa** до 43% (Таблица 5.1, опыт 2), тогда как при применении 1.5 экв. продукт **5.3aa** образовывался с выходом 80% (Таблица 5.1, опыт 3). При уменьшении времени реакции до 30 минут выход **5.3aa** снизился (Таблица 5.1, опыт 4). Увеличение времени реакции до 90 минут не приводило к существенному изменению эффективности процесса (Таблица 5.1, опыт 5). Аналогично, нагревание не сказывалось на

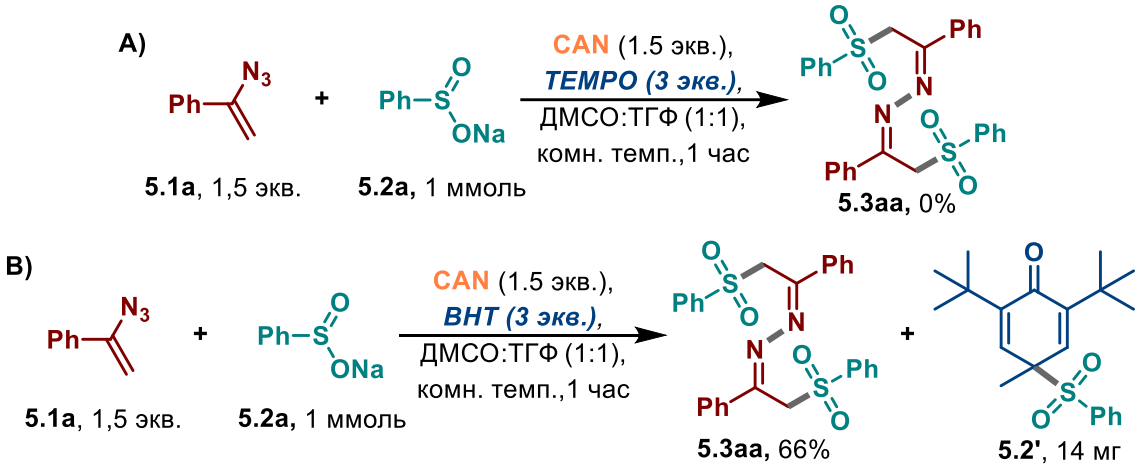
увеличении выхода кетазина **5.3aa** (Таблица 5.1, опыт 6). Варьирование различных растворителей (Таблица 5.1, опыты 7–11) показало, что смесь ДМСО-ТГФ (1:1) является оптимальным растворителем для разработанного подхода. Исследование влияния молярного соотношения исходных реагентов (Таблица 5.1, опыты 11–13) показало, что применение 1.5-кратных избытков винилазида **5.1a** и CAN приводит к образованию **5.3aa** с выходом, близким к количественному (Таблица 5.1, опыт 13); данные условия были выбраны в качестве оптимальных.

В оптимизированных условиях (Таблица 5.1, опыт 13) был синтезирован широкий спектр α-сульфонилированных кетазинов **5.3** из разнообразных винилазидов **5.1** и сульфинатов натрия **5.2** (Таблица 5.2). В большинстве случаев выходы желаемых α-сульфонилированных кетазинов **5.3** превышали 70%. Ароматические сульфинаты **5.2** с электронодонорными и электроноакцепторными группами давали целевые продукты **5.3aa**-**5.3af** с выходами 64–86%. Аналогично, нафтил- и тиенил-замещенные сульфинаты давали кетазины **5.3ag** и **5.3ah** с выходами 76% и 73%, соответственно. Сульфинаты натрия алифатического ряда приводили к кетазинам **5.3ai**-**5.3al** с выходами 57–87%.

Что касается винилазидов **5.1**, следует отметить, что заместители в мета- и пара-положениях не оказывали существенного влияния на эффективность реакции и выходы конечных соединений **5.3ba**-**5.3na** составляли 62–96%. Нафтил- и 1,2-дигидронафтилпроизводные **5.3qa** и **5.3ra** были синтезированы с выходами 86% и 51% соответственно. При применении алифатического винилазида **5.1s** в оптимальных условиях наблюдали лишь следовые количества продукта **5.3sa**, в то время как при использовании винилазида **5.1t** кетазин **5.3ta** был выделен с выходом 75%. Тем не менее, при применении двукратного избытка CAN и сульфината **5.2a** кетазин **5.3sa** был получен с выходом 31%. Было также показано, что синтез может быть эффективно масштабирован. Так, из 7,5 ммоль винилазида **5.1a** (1088 мг) и 5 ммоль бензолсульфината натрия **5.2a** (820 мг) соответствующий кетазин **5.3aa** получен с выходом 70% (904 мг) (Таблица 5.2).

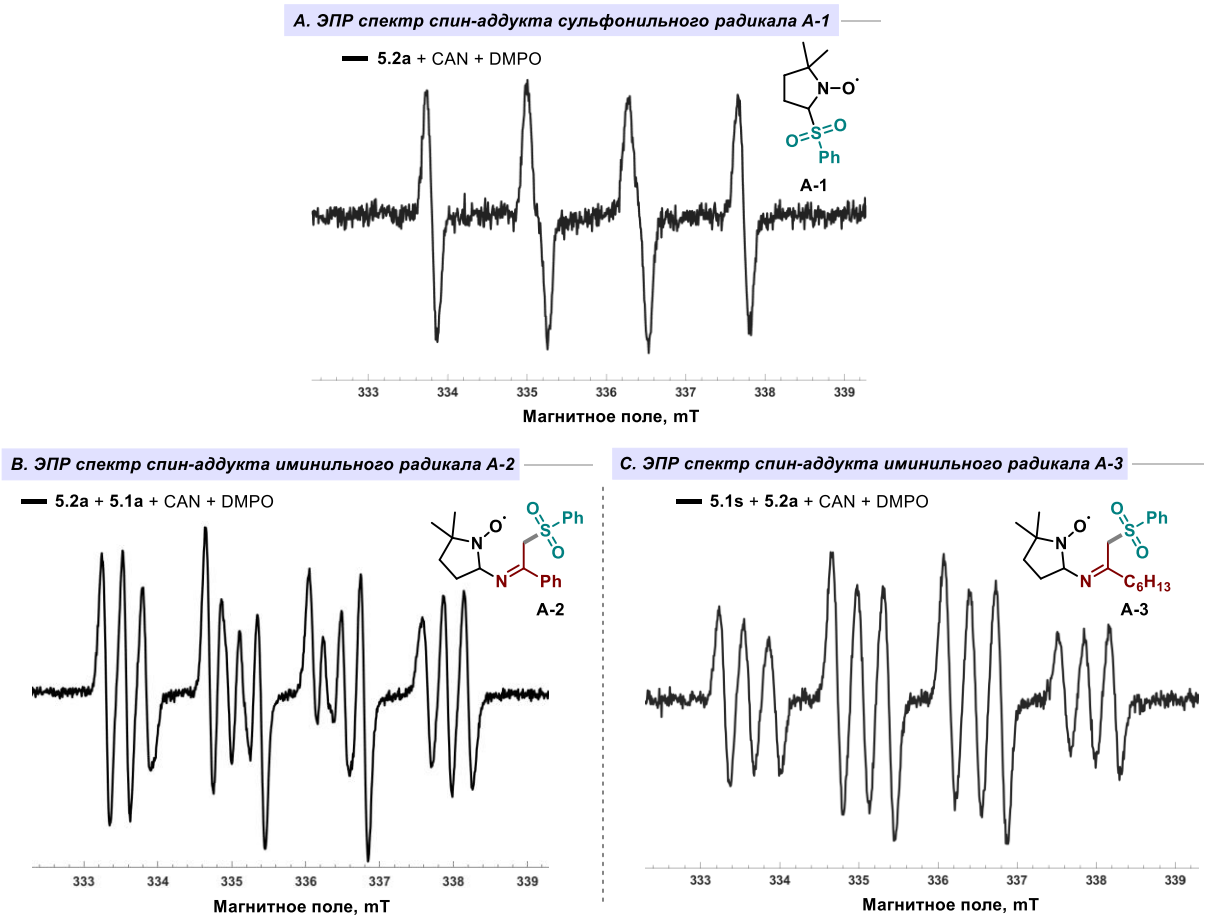
Для подтверждения радикального механизма данного процесса и выявления ключевых интермедиатов были проведены эксперименты с радикальными ловушками. Так, добавление TEMPO и BHT либо полностью подавляло образование продукта димеризации **5.3aa**, либо приводило к заметному снижению его выхода (Схема 5.3, A и B). В случае BHT (Схема 5.3, B) был выделен и охарактеризован продукт перехвата сульфонильного радикала **5.2'**.

Схема 5.3. Контрольные эксперименты с радикальными ловушками TEMPO и BHT



Наличие в реакционной смеси иминильных радикалов также было подтверждено с помощью ЭПР при добавлении раствора CAN к растворам **5.1a** и **5.2a** в присутствии добавок DMPO Дополнительные ЭПР эксперименты, анализ данных, моделирование и расчеты показали, что полученный спектр может быть однозначно приписан спин-аддукту иминильного радикала **A-2** (g_{iso}=2,0058, a_N^1= 0,27 мТл, a_N^2 = 1,39 мТл, a_H= 1,57 мТл) (Рис. 5.1, B).

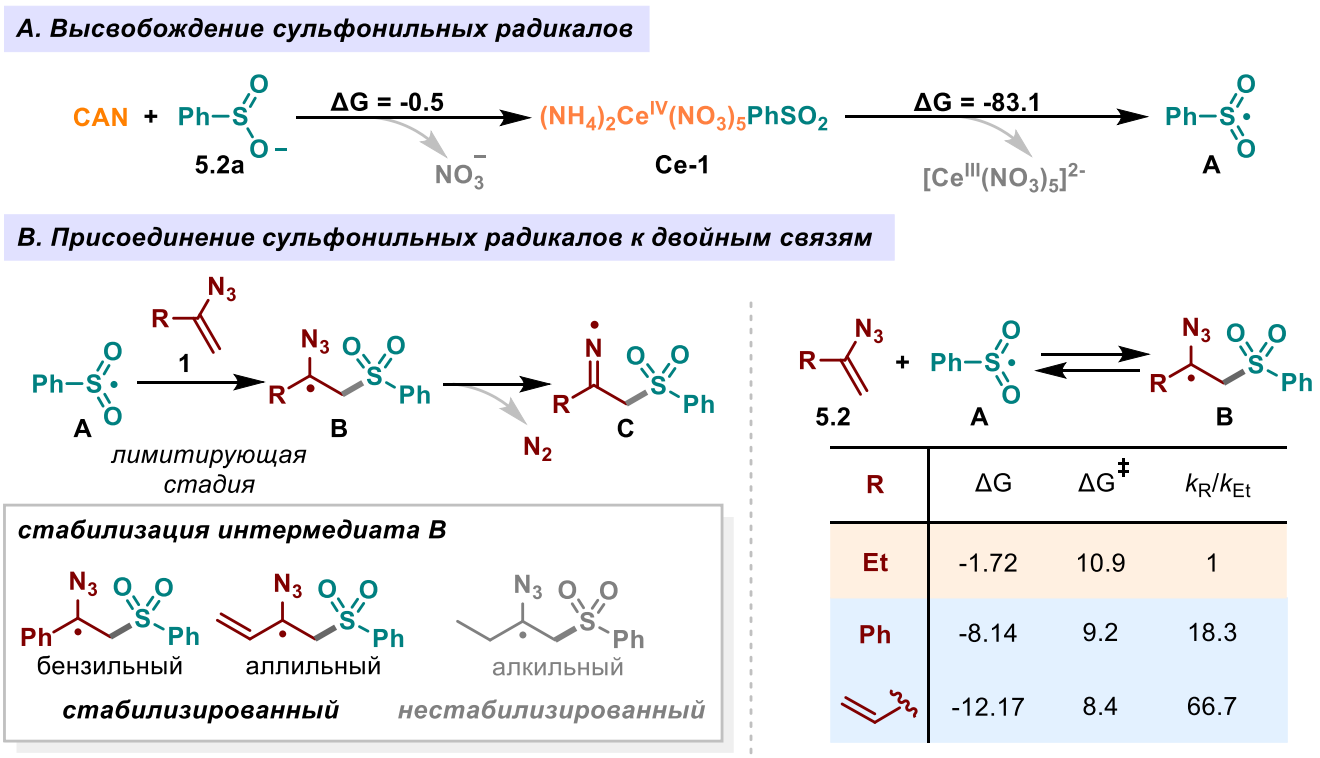
Рисунок 5.1. ЭПР спектры спин-аддуктов DMPO и сульфонильного радикала **A-1** и DMPO и иминильных радикалов **A-2** и **A-3**.



Примечательно, что спектр ЭПР также был получен для спин-аддукта иминильного радикала **A-3**, который образуется из алифатического винилазида **5.1s**. Моделирование и вычисления позволили подтвердили образование спин-аддукта иминильного радикала (g_{iso}=2,0057, a_N^1= 0,32 мТл, a_N^2= 1,42 мТл, a_H= 1,47 мТл) (Рис. 5.1, C).

После обнаружения ключевых интермедиатов была оценена термодинамика реакции замещения лиганда в координационной сфере церий (IV) аммоний нитрата на сульфинат-анион (Схема 5.4, A). Расчет показал, что замещение нитрат-аниона на сульфинат-анион происходит с небольшим выигрышем в энергии, однако на следующем этапе перенос заряда с лиганда на металл приводит к сульфонильному радикалу **A** с существенным выигрышем в энергии.

Схема 5.4. A) Рассчитанные ΔG° координации сульфинат-аниона **5.2** и высвобождения сульфонильного радикала **A**. B) Рассчитанные ΔG°, ΔG$^{\neq}$ и относительные скорости (k_R/k_{Et}) присоединения сульфонильного радикала **A** к двойной связи винилазидов в зависимости от заместителей.

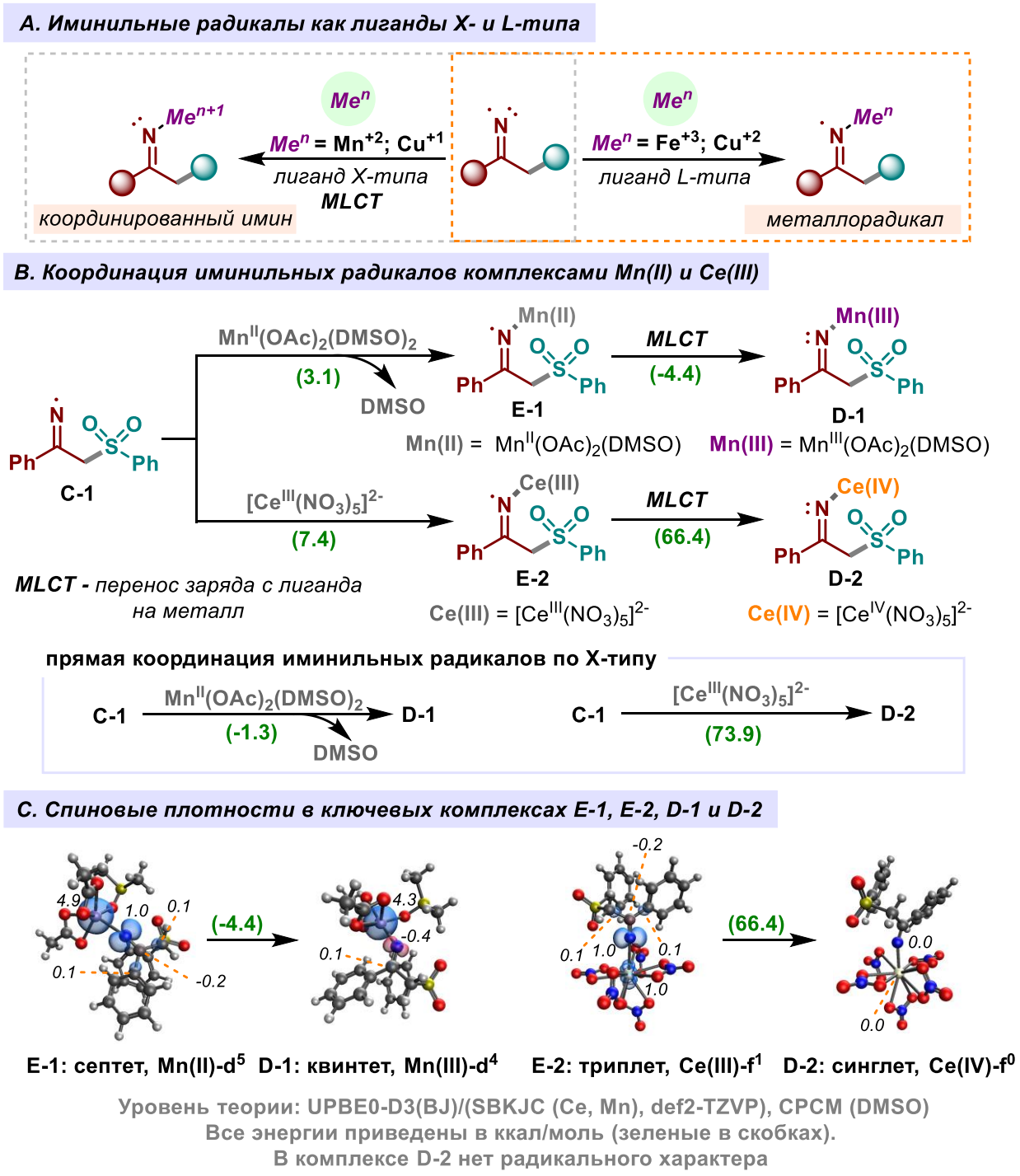


Энергии в ккал/моль. Уровень теории: UPBE0-D3(BJ)/(SBKJC (Ce), def2-TZVP), CPCM (DMSO)

Как было показано выше из алифатического винилазида **5.1s** в оптимальных условиях кетазин **5.3sa** образуется лишь в следовых количествах (Таблица 5.2). В то же время ароматические или алифатические винилазиды, содержащие сопряженную двойную связь, эффективно присоединяют сульфонильные радикалы с образованием кетазинов **5.3aa-5.3ra** и **5.3ta**. Предположительно, быстро образующиеся короткоживущие сульфонильные радикалы **A** эффективнее перехватываются винилазидами **5.1**, содержащими заместители в α-положении, которые стабилизируют C-центрированный радикал **B** (Схема 5.4, B). Образование

интермедиатов **B** в достаточной концентрации приводит к накоплению иминильных радикалов **C** в смеси, которые в свою очередь димеризуются (Схема 5.4, B).

Схема 5.5. A) Иминильные радикалы как лиганды X- и L-типа. B) Рассчитанные свободные энергии переноса заряда от металла к лиганду для комплексов Mn(II) и Ce(III). C) Спиновые плотности в ключевых комплексах **D-1**, **D-2**, **E-1** и **E-2**.



Для подтверждения этого предположения коллегами из группы теоретической химии №24 ИОХ РАН Кликушиным Александром и Михаилом Медведевым были проведены расчеты энергий активации и свободных энергий присоединения сульфонильного радикала **A** к кратным связям винилазидов в зависимости от заместителей в α-положении в интермедиате **B** (Схема 5.4,

B). В случае насыщенного алифатического заместителя (Et) присоединение сульфонильного радикала **A** термодинамически и кинетически менее предпочтительно по сравнению с фенил- и аллилзамещенными винилазидами. Наличие фенильного или винильного заместителя в α-положении к С-центрированному радикалу **B** приводит к небольшому снижению энергии активации присоединения к двойной связи при большем выигрыше свободной энергии в отличие от насыщенного алифатического заместителя. Принимая во внимание данный результат, с помощью уравнения Эйринга-Поляни были рассчитаны относительные константы скорости присоединения сульфонильного радикала **A** к двойным связям винилазидов **5.1**. В ряду α-замещенных радикалов **B** относительные константы скорости присоединения сульфонильных радикалов (k_R/k_{Et}) возрастают в ряду этил<фенил<винил (Схема 5.4, B). Эти результаты подтверждают, что генерация иминильных радикалов в необходимом количестве регулируется обратимостью и скоростью присоединения сульфонильного радикала **A** к двойной связи винилазида **5.1**.

Имея два координационных центра, иминильные радикалы могут действовать как лиганды X- или L-типа (Схема 5.5, A). По этой причине формальное восстановление иминильных радикалов может протекать, когда они координируются как лиганды X-типа в соответствии с электронными требованиями металла. Для оценки возможности переноса заряда от металла к лиганду (MLCT) для ранее описанных процессов, протекающих в присутствии Mn(III) и настоящего процесса, в присутствии Ce(IV), коллегами из группы теоретической химии №24 ИОХ РАН Кликушиным Александром и Михаилом Медведевым были проведены расчеты для потенциальных комплексов Mn(II) и Ce(III) с иминильным радикалом **C-1** (Схема 5.5, B). Существует два возможных пути для одноэлектронного переноса от металла к координированному иминильному радикалу **C-1**. В первом случае иминильный радикал **C-1** координируется с металлом как лиганд L-типа, за которым следует стадия переноса заряда от металла к лиганду, приводя к формальному восстановлению **C-1**. Кроме того, иминильный радикал **C-1** может напрямую выступать как лиганд X-типа с потерей радикального характера.

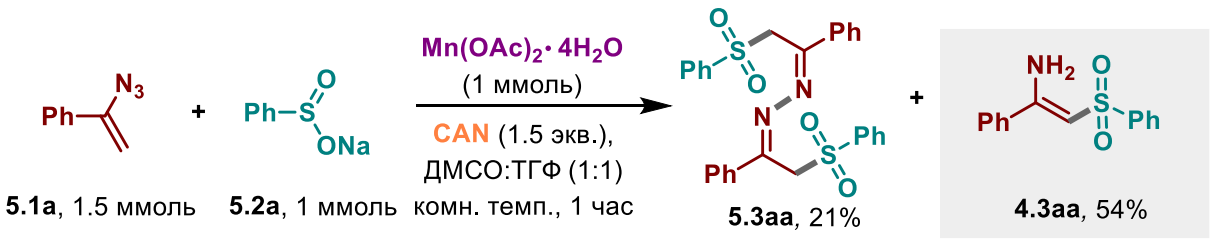
Так, координация **C-1** комплексами Mn (II) как лиганда L-типа (комплекс **E-1**) протекает без выигрыша в энергии, в то время как последующая стадия переноса заряда с металла на лиганд, приводящая к комплексу Mn(III) **D-1**, является термодинамически выгодной (Схема 5.5, B). Напротив, координация **C-1** с комплексом Ce(III) как лиганда L-типа (комплекс **E-2**) протекает без выигрыша в энергии. Кроме того, последующая стадия переноса заряда с металла на лиганд, приводящая к образованию комплекса Ce(IV) **D-2**, является термодинамически невыгодной. Данные результаты указывают на то, что ионы Ce(III) не эффективны ни в стабилизации иминильного радикала **C-1** посредством координации L-типа, ни в формальном восстановлении **C-1** в ходе переноса заряда с металла на лиганд. Прямая координация иминильного радикала **C-**

1 как лиганда X-типа комплексом Mn(II) протекает с небольшим выигрышем в энергии, что потенциально является основным путем формального восстановления иминильных радикалов в присутствии комплексов Mn(II) через образование комплекса **D-1** (Схема 5.5, B). Напротив, аналогичное преобразование, включающее перенос заряда в комплексе Ce(III) **D-2**, является термодинамически невыгодным.

Дополнительный анализ распределения спиновой плотности в комплексе Mn(III) **D-1** также показал, что потеря радикального характера на атоме азота координированного имина в сравнении с распределением спиновой плотности для комплекса **E-1** (Схема 5.5, C). Так, аналогичный процесс «гашения» иминильных радикалов с образованием комплекса Ce(IV) **D-2** из комплекса Ce(III) **E-2** является высоко эндотермичным, что подтверждает невозможность процесса переноса заряда с металла на лиганд в случае координированного Ce(III).

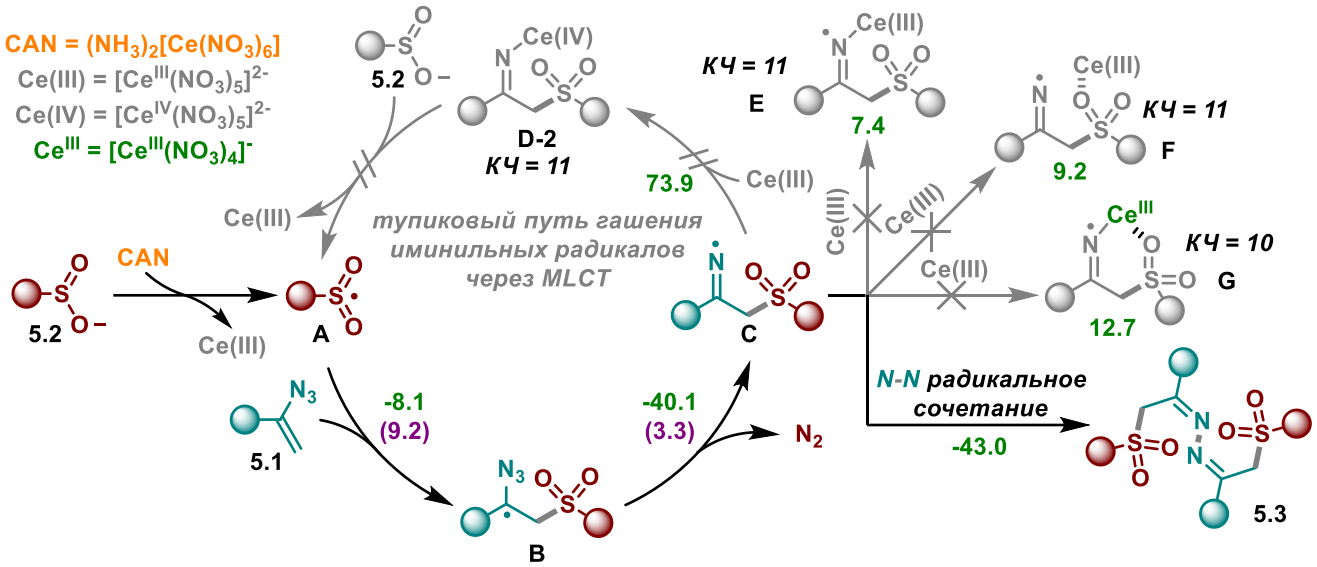
Принимая во внимание расчеты и ранее опубликованные данные, в которых предполагалось формальное восстановление иминильных радикалов ионами металлов, такими как Mn(II), было предположено, что для процесса с участием CAN иминильные радикалы не подвергаются стадии формального восстановления под действием образующихся ионов Ce(III). Для подтверждения этих предположений был проведен контрольный эксперимент с добавлением предполагаемого восстановителя иминильных радикалов - $Mn(OAc)_2$ (Схема 5.5). При добавлении 1 ммоль $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ с выходом 54% был получен *N*-незамещенный енаминосульфон **4.3aa** - продукт формального восстановления иминильного радикала.

Схема 5.5. Подавление димеризации иминильных радикалов в присутствии солей марганца (II)



Подавление процесса димеризации иминильных радикалов может указывать на механизм, по которому иминильный радикал координируется с ионами Mn(II), что приводит к потере его радикального характера. Однако при наличии в реакционной смеси ионов Ce(III) этот путь, по-видимому, не реализуется, и эффективно протекает димеризация иминильных радикалов. Подводя итог, ионы Mn(II), образованные при восстановлении Mn(III), восстанавливают иминильные радикалы, в ходе координации с последующим переносом заряда с металла на лиганд, образуя комплекс Mn(III)-имин **D-1**. Напротив, ионы Ce(III), образующиеся из CAN, не координируются с радикалом **C-1** ни как лиганды L-типа, ни как лиганды X-типа, тем самым предотвращая потерю его радикального характера.

Схема 5.6. Вероятный механизм образования α-сульфонилированных кетазинов **5.3aa-5.3ta** из винилазидов **5.1a-5.1t** и сульфинатов натрия **5.2a-5.2l** при окислении церий (IV) аммоний нитратом (CAN).



Свободные энергии (зелёным цветом) и барьеры активации (фиолетовым цветом в скобках) приведены для винилазида 5.1a и сульфината 5.2a. Все энергии даны в ккал/моль.
КЧ - координационное число

На основании контрольных экспериментов, расчетов и литературных данных нами предложен механизм образования α-сульфонилированных кетазинов **5.3** (Схема 5.6). Сначала сульфинат-анион **5.2** окисляется CAN с образованием сульфонильного радикала **A** и ионов Ce(III), которые быстро накапливаются в растворе. Следующая стадия реакции является лимитирующей и включает перехват сульфонильного радикала **A** двойной связью винилазида **5.1** с образованием C-центрированного радикала **B**. Этот радикал быстро подвергается элиминированию N_2, в результате чего образуется ключевой иминильный радикал **C**. Скорость накопления иминильных радикалов **C** зависит от эффективности присоединения сульфонильных радикалов **A** к двойной связи винилазида **5.1**, которая напрямую связана с заместителем в α-положении относительно образующегося радикального центра в интермедиате **B**, а именно, чем стабильнее интермедиат **B**, тем больше образуется иминильных радикалов **C**. Накопленные в достаточном количестве иминильные радикалы **C**, по-видимому, не могут выступать в качестве лигандов X-типа (в противном случае радикал **C** был бы восстановлен ионами Ce(III) с образованием комплекса имин-Ce(IV) **D-2**). С другой стороны, ионы Ce(III), вероятно, не могут стабилизировать иминильный радикал **C** посредством координации L-типа ни на азоте **E**, ни на кислороде **F**. Образование хелатного комплекса **G** также является термодинамически невыгодным процессом. В результате координация иминильных радикалов **C** образующимся ионами Ce(III) не протекает, благодаря чему иминильные радикалы остаются интактными, что и приводит к их димеризации с образованием азинов **5.3**.

Заключение:

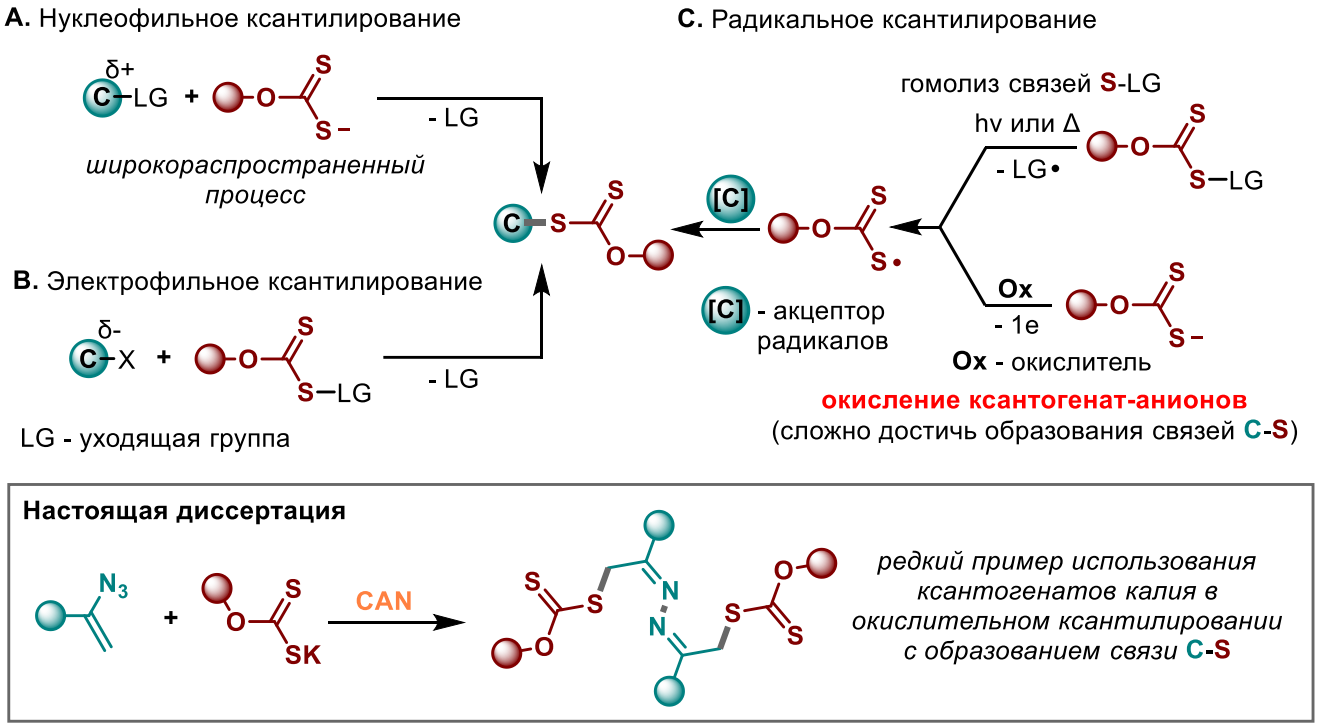
Таким образом, успешно реализован синтез α-сульфонилированных кетазинов из винилазидов и сульфинатов натрия, протекающий через каскад радикальных реакций C–S/N–N сочетания. Реакция протекает через промежуточное образование иминильных радикалов, димеризация которых дает конечные α-сульфонилированные кетазины с выходами до 96%. Этот процесс представляет собой одну из редких граней реакционной способности иминильных радикалов, а именно их димеризацию в обход типичных для них реакций восстановления, внутримолекулярной циклизации и 1,n-HAT.

2.6 Окислительное ксантилирование винилазидов при окислении ксантогенатов калия церий (IV) аммоний нитратом (CAN)

Ксантогенаты и их аналоги, как разновидность сераорганических соединений находят широкое применение в синтетической[253-255] и медицинской[256, 257] химии, агрохимии[258, 259] и материаловедении[260-264]. Так, в синтетической практике ксантогенаты зачастую используются в синтезе алкенов[254, 265-267] и тиолов[268], дезоксигенировании,[269-273] генерации алкильных или ацильных радикалов,[253, 274] образовании гетероциклов[255, 275] и т. д. К настоящему времени существует ряд походов к синтезу ксантогенатов (Схема 6.1). Среди данных стратегий наиболее изученной является нуклеофильное ксантилирование, требующее наличия уходящих групп (Схема 6.1, A).[276-280] В качестве альтернативы также были разработаны подходы к электрофильному ксантилированию, которые, однако, предполагают использование малоустойчивых реагентов,[281] либо взаимодействие слабых электрофильных ксантилирующих агентов с сильными нуклеофилами[282-284] (Схема 6.1, B).

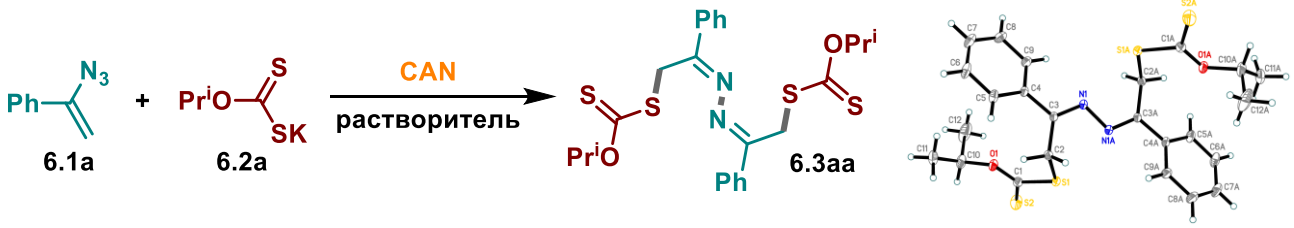
В настоящее время довольно активно исследуются процессы радикального ксантилирования, которые условно можно разделить по типу генерации ксантильных радикалов: протекающие при гомолизе связей S-X[285-287] или протекающие при окислении прекурсоров ксантильных радикалов (Схема 6.1, C). В первом случае используются труднодоступные и неустойчивые прекурсоры, которые требуют дополнительных синтетических стадий и часто используются в количествах выше стехиометрических. По этой причине одним из перспективных, но менее изученных, направлений является окислительное ксантилирование, в ходе которого удается непосредственно задействовать ксантогенат-анионы в образовании ксантильных радикалов, с последующим образованием связи C-S. В силу низкой энергии связи C-S в конечных продуктах, стабильности ксантильных радикалов,[288] а также из-за побочных процессов димеризации и десульфирования, поиск подходящих окислительных систем и субстратов является весьма нетривиальной задачей.

Схема 6.1. Подходы к ксантилированию с образованием связи C-S



В ходе выполнения настоящего диссертационного исследования был обнаружен редкий процесс окислительного ксантилирования винилазидов с образованием α-ксантилированных кетазинов (Схема 6.1). В данной реакции под действием CAN из ксантогенатов калия образуются ксантильные радикалы, которые присоединяются к кратным связям винилазидов с образованием связи C-S, несмотря на ограничения, продиктованные обратимостью присоединения ксантильных радикалов к кратным связям и склонностью к гомолизу связей C-S в конечных продуктах. Помимо связи C-S, в обнаруженном процессе селективно образуется связь N-N, а ксантильный заместитель не подвергается десульфированию и гидролизу.

Таблица 6.1. Оптимизация условий синтеза кетазина **6.3aa** из винилазида **6.1a** и ксантогената **6.2a.**



Опыт	Соотношение **6.1a**:**6.2a**, (ммоль:ммоль)	CAN, ммоль	Растворитель	Время, мин.	Выход **6.3aa**, %[b]
1	1:1	1	MeCN	20	18
2	1:1	1	MeOH	20	37

3	1:1	1	ДМФ	20	32
4	1:1	1	ДМСО	20	49
5	1:1	1	ДМСО	40	52
6	1:1	1	ДМСО	10	38
7	1:1	0.75	ДМСО	20	32
8	1:1	1.5	ДМСО	20	54
9[c]	1:1	1	ДМСО	20	34
10	1:1.5	1	ДМСО	20	46
11	1.5:1	1	ДМСО	20	69
12	1.2:1	1	ДМСО	20	**68**

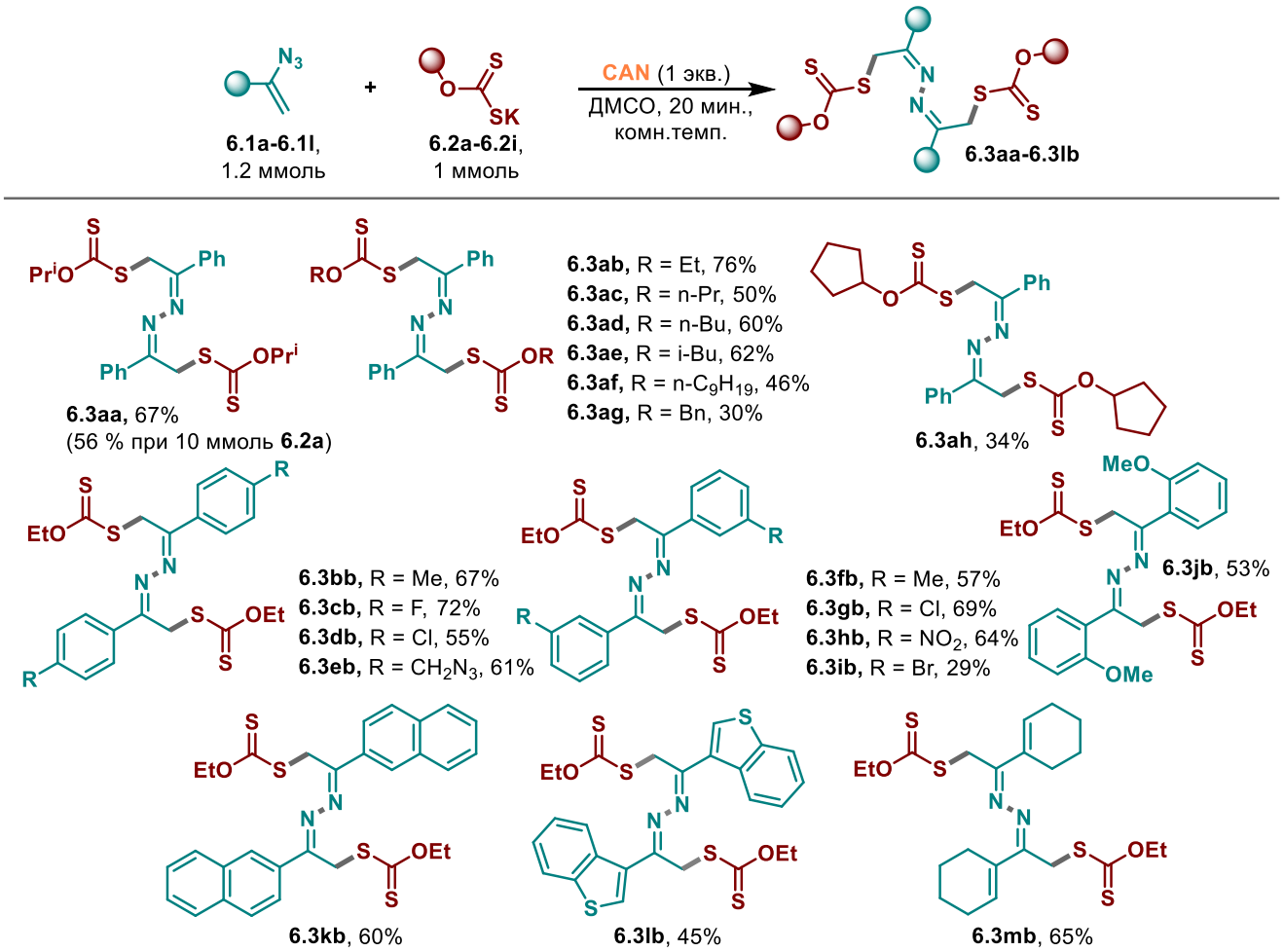
[a] **Условия реакции**: CAN (0.75-1.5 ммоль, 411-822 мг) добавляли при перемешивании к раствору винилазида **6.1a** (1-1.5 ммоль, 145-218 мг) и изопропил ксантогената калия **6.2a** (1-1.5 ммоль, 174-261 мг) в 5 мл растворителя. Реакционную смесь перемешивали в течение 10–40 минут при комнатной температуре. [b] Выход целевого продукта **6.3aa** определяли с помощью ^{1}H NMR с использованием 1,4-динитробензола в качестве внутреннего стандарта. [c] Реакцию проводили при 40 °C

Оптимизация условий реакции проводилась на винилазиде **6.1a** и изопропилксантогенате калия **6.2a** (Таблица 6.1). Исследовалось влияние природы растворителя, времени реакции, количества CAN и молярного соотношения исходных реагентов на выход продукта радикального ксантилирования **6.3aa**. В качестве стартовых условий были выбраны соотношение реагентов **6.1a** и **6.2a** (1:1) с добавлением 1 экв. CAN в ацетонитриле. При проведении реакции в течение 20 минут α-ксантилированный кетазин **6.3aa** был получен с выходом 18% (Таблица 6.1, опыт 1). Дальнейший поиск оптимального растворителя показал, что ни в случае метанола, ни в случае ДМФА не удавалось существенно повысить выход (Таблица 6.1, опыты 2–3). Однако при проведении реакции в ДМСО наблюдалось повышение выхода целевого азина до 49% (Таблица 6.1, опыт 4). Увеличение или уменьшение времени реакции не приводило к увеличению выхода продукта **6.3aa** (Таблица 6.1, опыты 5–6), как и варьирование количеств CAN (Таблица 6.1, опыты 7–8). Нагревание реакционной смеси до 40 °C снижало выход продукта **6.3aa** до 34% (Таблица 6.1, опыт 9). Проведение реакции с 1.5 экв. ксантогената **6.2a**, также не повысило выход продукта **6.3aa** (Таблица 6.1, опыты 10), однако эффективность процесса существенно улучшалась при использовании 1.2–1.5 экв. винилазида **6.1a**, при этом выход целевого кетазина достиг 68% (Таблица 6.1, опыты 11–12). Условия опыта 12 были выбраны в качестве оптимальных.

В оптимизированных условиях были синтезированы разнообразные α-ксантилированные кетазины **6.3** из широкого ряда винилазидов **6.1** и ксантогенатов калия **6.2**; для большинства

субстратов выходы целевых α-ксантилированных кетазинов **6.3** превышали 60% (Таблица 6.2). При увеличении длины и разветвленности алифатического заместителя в ксантогенатах калия **6.2** выходы продуктов **6.3** снижались; в частности, при применении ксантогената калия **6.2h**, полученного из вторичного спирта – циклопентанола, продукт **6.3ah** был получены с выходом лишь 34%.

Таблица 6.2. Синтез α-ксантилированных кетазинов **6.3aa-6.3mb** из винилазидов **6.1a-6.1l** и ксантогенатов калия **6.2a-6.2i**

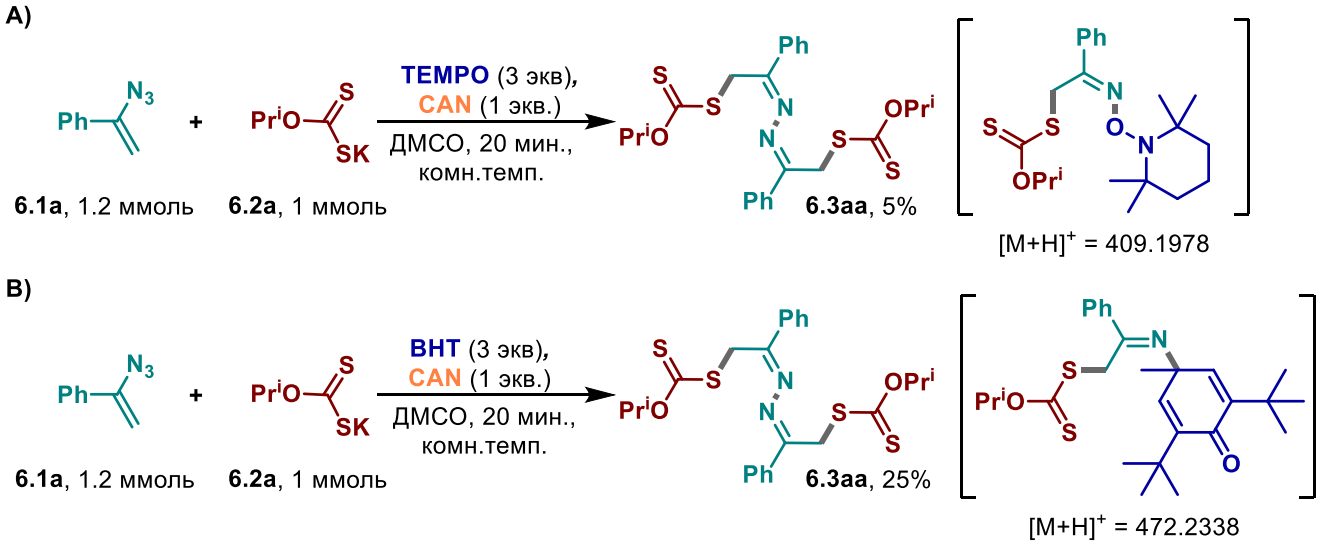


Что касается структуры винилазидов **6.1**, наличие электронодонорных и электроноакцепторных заместителей в мета- или параположениях не оказывало значительного влияние на выходы продуктов **6.3bb-6.3hb**, которые составляли в среднем около 60%. Однако для пара-бромзамещенного винилазида **6.1i** выход продукта **6.3ib** составил всего 29%. Наличие метокси-группы в орто-положении ароматического ядра винилазида **6.1j** не приводило к существенному снижению выходов кетазина **6.3jb**. Из 2-(1-азидовинил) нафталина **6.1k** получен продукт **6.3kb** с выходом 60%. В оптимальных условиях также успешно образовывался α-ксантилированный кетазин **6.3lb** из винилазида гетероароматического ряда **6.1l**. Для алифатического винилазида, содержащего сопряженную кратную связь, целевой кетазин **6.3mb** получен с выходом 65%. Разработанный подход масштабирован для синтеза α-

ксантилированного кетазина **6.3ab** в граммовых количествах. Так, при использовании 12 ммоль винилазида **6.1a** и 10 ммоль этилксантогената калия **6.2b** продукт **6.3ab** был получен с выходом 56% (Таблица 6.2).

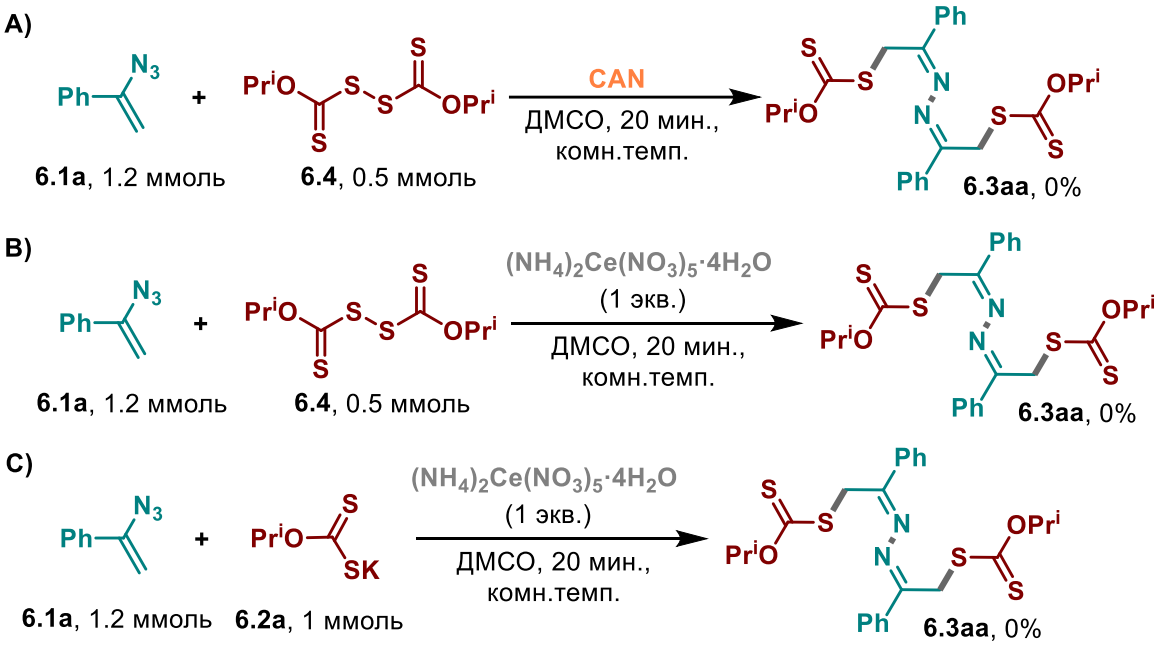
Для установления основных путей протекания данной реакции были проведены контрольные эксперименты. Так, при добавлении в реакционную смесь в оптимальных условиях 3 экв. TEMPO продукт **6.3aa** образовывался в следовых количествах (Схема 6.2, A). Дополнительный анализ полученной смеси с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения показал присутствие молекулярного иона, соответствующего по массе продукту рекомбинации радикалов TEMPO и радикала **C**. В аналогичном эксперименте с BHT образовывался продукт **6.3aa**, а с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения также обнаружен продукт перехвата иминильного радикала BHT (Схема 6.2, B).

Схема 6.2. Эксперименты с радикальными ловушками TEMPO и BHT



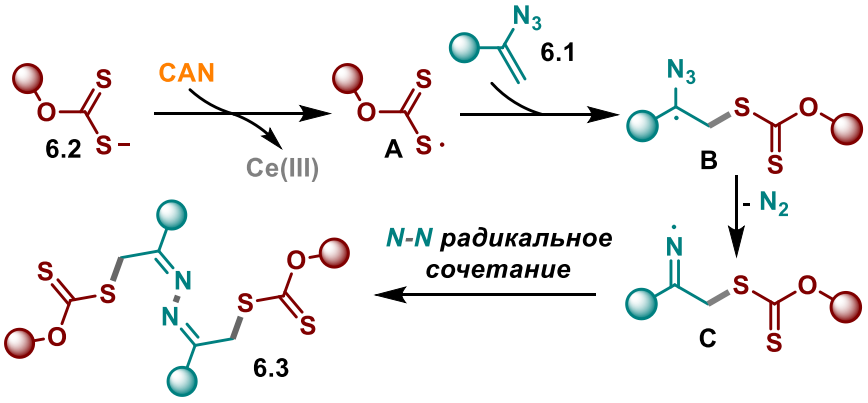
Опыт с введением в реакцию продукта димеризации ксантильных радикалов - диксантогендисульфида **6.4** - показал, что его образование является тупиковым путем и не приводит к α-ксантилированному кетазину **6.3aa** (Схема 6.3, A). При замене CAN на церий (III) аммоний нитрат продукт **6.3aa** также не был зафиксирован ни для диксантогендисульфида **6.4** ни для ксантогената калия **6.2a** (Схема 6.3, B и C). На основании этих экспериментов было предположено, что реакция протекает через образование ксантильных радикалов и их последующее присоединение к винилазидам с образованием иминильных радикалов.

Схема 6.3. Контрольные эксперименты с диксантогендисульфидом **6.4** и церий (III) аммоний нитратом



С учетом контрольных экспериментов, описанных в главе 5 и литературных данных был предложен вероятный путь образования α-ксантилированных кетазинов **6.3** (Схема 6.4). На первой стадии процесса ксантогенат калия окисляется церий (IV) аммоний нитратом (CAN) с образованием ксантильного радикала **A**. Ксантильный радикал **A** перехватывается кратной связью винилазида **6.1** приводя к С-центрированному радикалу **B**, который быстро переходит в иминильный радикал **C** в ходе элиминирования N_2. Накопленные в достаточной концентрации иминильные радикалы **C** в отсутствие интермедиатов, способных вызвать потерю их радикального характера (см. Схема 4.3), димеризуются с образованием α-ксантилированных кетазинов **6.3**.

Схема 6.4. Предполагаемый механизм образования α-ксантилированных кетазинов **6.3** из ксантогенатов калия **6.2** и винилазидов **6.1**



Заключение:

Таким образом, успешно реализован синтез α-ксантилированных кетазинов из винилазидов и ксантогенатов калия с использованием церий (IV) аммоний нитрата (CAN) в качестве окислителя. Данный процесс протекает через радикальный каскад с образованием связей C-S и N-N. Это редкий пример применения ксантогенатов в качестве источников ксантильных радикалов ввиду их склонности к димеризации, десульфированию и гидролизу.

ГЛАВА 3. Экспериментальная часть

Спектральные приборы. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометрах Bruker AVANCE II 300 и Bruker Fourier 300HD (300.13 МГц для ^{1}H, 75.4 МГц для ^{13}C) в растворителях $CDCl_3$, ДМСО-d_6. Химические сдвиги приведены в м.д. по шкале δ относительно ТМС с использованием пика растворителя в качестве внутреннего стандарта: ^{1}H ($CDCl_3$ δ = 7.26 м.д., ДМСО-d_6 δ = 2.50 м.д.), ^{13}C ($CDCl_3$ δ = 77.16 м.д., ДМСО-d_6 δ = 39.52 м.д.). Мультиплетность указывалась следующим образом: уш. с. (уширенный синглет), с (синглет), д (дублет), т (триплет), к (квартет), м (мультиплет), дд (дублет дублетов). Константы спин-спинового взаимодействия приведены в герцах (Гц). Масс-спектры высокого разрешения (HRMS) получены с использованием ионизации распылением в электрическом поле (ESI), прибор Bruker MicroTOF, прибор Bruker MaXis. Данные рентгеноструктурного анализа были получены при 100K на дифрактометре Bruker Quest D8, оснащенном детектором Photon-III (графитовый монохроматор, беззатворная техника φ- и ω-сканирования), с использованием Mo Kα-излучения (0.71073 Å). ЭПР спектры были записаны под атмосферой Ar на спектрометре Adani Spinscan X (X-диапазон, около 9.4 ГГц) при 30–32 °C с амплитудой модуляции 100 мкТл, центральным полем – 336 мТ, шириной развертки – 7 мТл, временем развертки – 60 сек и мощностью микроволнового излучения 2.8 мВт.

Хроматографические методы. ТСХ-анализ проводили с использованием хроматографических пластинок Macherey-Nagel (DC-Fertigfolien Alugram Xtra Sil G/UV_{254}. Для хроматографии применяли силикагель (0.060–0.200 мм, 60 Å, CAS 7631-86-9, Acros).

Прочие приборы. Температуры плавления определяли с использованием нагревательного столика Кофлера.

Экспериментальная часть к главе 2.1.

Исходные материалы. Стирол, 4-фторстирол, 4-метилстирол, тиофенол, 1,4-диоксан, 3-хлорбензолтиол, 4-метилбензолтиол, 4-фторбензолтиол, 4-метоксибензолтиол, NH_4I, NH_4Br, KI, ДМСО, ТГФ, метанол, ацетонитрил, 1,4-диоксан, этилацетат, петролейный эфир 40/70, триэтиламин (Et_3N), Na_2SO_4 были приобретены у коммерческих поставщиков и использованы без предварительной очистки. Винилазиды **1.2a-1.2c** были получены из соответствующих стиролов по методике, описанной в литературе.[122]

Описание эксперимента к Таблице 1.1:

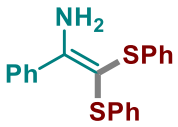
Винилазид **1.1a** (1 ммоль, 1 экв, 145 мг) добавляли к перемешиваемому раствору тиофенола **1.2a** (2.5 экв, 2.5 ммоль, 275 мг) и электролита (0.5–1 экв, 0,5–1 ммоль) в 20 мл ДМСО или смеси ДМСО–растворитель (1 : 1), в неразделенной электрохимической ячейке. Затем через

перемешиваемый раствор пропускали электрический ток (I = const (60 мА), j = 20 мА/см^2). После завершения реакции смесь разбавляли 1М $Na_2S_2O_3$ (15 мл) и водой (35 мл), а затем экстрагировали этилацетатом (5 × 10 мл). Объединенный органический слой промывали водой (10 мл) и рассолом (10 мл), осушали над Na_2SO_4. Растворитель удаляли в вакууме (10–15 мм рт. ст.) при комнатной температуре. Выход продукта **1.3aa** определяли с помощью ^{1}H ЯМР спектроскопии с внутренним стандартом – 1,4-динитробензолом.

Описание эксперимента к Таблице 1.2:

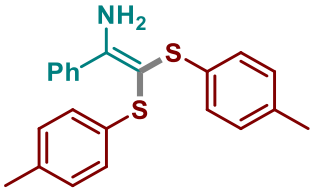
Винилазид **1.1** (1 ммоль, 1 экв) добавляли к перемешиваемому раствору тиола **1.2** (2.5 экв, 2.5 ммоль) и NH_4I (1 экв, 1 ммоль, 145 мг) в 20 мл смеси ДМСО–MeCN 1:3, в неразделенной электрохимической ячейке, снабженной платиновыми электродами. Затем через перемешиваемый раствор пропускали электрический ток [I = const (60 мА), j = 20 мА/см^2]. После завершения реакции смесь разбавляли 1М $Na_2S_2O_3$ (15 мл) и водой (35 мл), а затем промывали этилацетатом (5 × 10 мл). Объединенную органическую фазу промывали водой (10 мл) и рассолом (10 мл) и осушали над Na_2SO_4. Растворитель упаривали на роторном испарителе при комнатной температуре. Целевые продукты **1.3aa–1.3ca** выделяли с помощью колоночной хроматографии на SiO_2 с элюэнтом ПЭ–ЭА, постепенно увеличивая долю ЭА от 5 до 20 об. %. Во все элюенты также добавляли 2% триэтиламина для предотвращения гидролиза продуктов.

1-Фенил-2,2-бис(фенилтио)этенамин (1.3aa).



Желтый порошок, $T_{пл.}$ = 135–137 °C. Выход 195 мг (58%). R_f = 0.33 (ПЭ–ЭА, 10:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 5.10 (уш. с., 2H), 7.08–7.21 (м, 4H), 7.24–7.26 (м, 2H), 7.29–7.31 (м, 4H), 7.33–7.39 (м, 3H), 7.48–7.52 (м, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 85.7, 124.8, 125.4, 126.1, 126.4, 127.8, 128.2, 128.7, 129.0, 129.4, 136.2, 137.2, 139.4, 162.3.

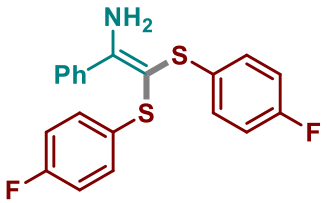
1-Фенил-2,2-бис(*p*-толилсульфанил)этенамин (1.3ab).



Желтый порошок, $T_{пл.}$ = 113–115°C. Выход 185 мг (51%). R_f = 0.37 (ПЭ–ЭА, 10:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 2.31 (с, 3H), 2.33 (с, 3H), 5.05 (уш. с., 2H), 7.06–7.13 (м, 6H), 7.21 (д, J =

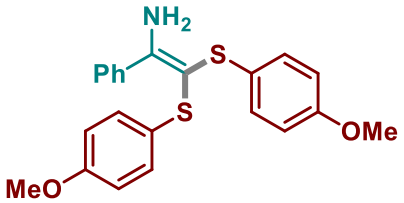
8.1 Гц, 2H), 7.33–7.41 (м, 3H), 7.49–7.52 (м, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 20.9, 21.0, 87.3, 126.4, 126.9, 127.9, 128.1, 129.2, 129.5, 129.8, 132.6, 134.6, 135.3, 135.8, 137.4, 161.3.

2,2-Бис(4-фторфенилтио)-1-фенилэтенамин (1.3ac).



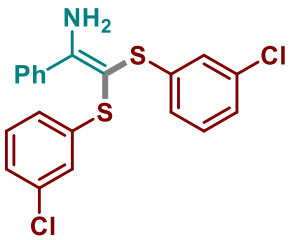
Белый порошок, $T_{пл.}$ = 144–146°C. Выход 186 мг (50%). R_f = 0.46 (ПЭ–ЭА, 5:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 5.09 (уш. с., 2H), 6.91–7.03 (м, 4H), 7.12 (дд, J = 8.8, 5.1 Гц, 2H), 7.23–7.28 (м, 2H), 7.33–7.48 (м, 5H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 87.6, 115.7 (д, J = 22.0 Гц), 116.1 (д, J = 22.0 Гц), 127.8, 128.2, 128.4 (д, J = 7.7 Гц), 128.9 (д, J = 7.7 Гц), 129.4, 131.1 (д, J = 2.6 Гц), 134.0 (д, J = 2.6 Гц), 137.1, 160.4 (д, J = 245.0 Гц), 160.8 (д, J = 245.0 Гц), 161.6. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M - H]^-$ = 370.0529, вычислено для $[C_{20}H_{14}F_2NS_2]^-$. Найдено: 370.0530.

2,2-Бис(4-метоксифенилтио)-1-фенилэтенамин (1.3ad).



Желтый порошок, $T_{пл.}$ = 73–75 °C. Выход 126 мг (32%). R_f = 0.31 (ПЭ–ЭА, 5:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 3.77 (с, 3H), 3.79 (с, 3H), 5.00 (уш. с., 2H), 6.77–6.87 (м, 4H), 7.09–7.14 (м, 2H), 7.23–7.28 (м, 2H), 7.34–7.40 (м, 3H), 7.46–7.51 (м, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 55.3, 55.4, 90.5, 114.4, 114.7, 126.9, 128.1, 128.2, 129.1, 129.1, 129.5, 129.7, 137.6, 158.0, 158.3, 159.7.

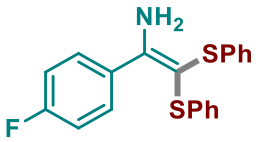
2,2-Бис(3-хлорфенилтио)-1-фенилэтенамин (1.3ae).



Светло-желтый порошок, $T_{пл.}$ = 108–110 °C. Выход 133 мг (33%). R_f = 0.46 (ПЭ–ЭА, 5:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 5.21 (уш. с., 2H), 7.04–7.12 (м, 2H), 7.14–7.22 (м, 5H), 7.27–7.28 (м, 1H), 7.36–7.44 (м, 3H), 7.48–7.51 (м, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 83.6, 124.1, 124.5, 125.1, 125.6, 125.7, 126.0, 127.6, 128.4, 129.7, 129.7, 130.1, 134.7, 135.0, 136.7, 138.2, 141.6, 163.5. **Масс-**

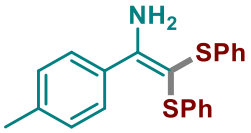
спектр высокого разрешения (ESI), *m/z* [*M* –H]$^-$ = 401.9929, вычислено для [$C_{20}H_{14}{}^{35}Cl_2NS_2$]$^-$. Найдено: 401.9939.

1-(4-Фторфенил)-2,2-бис(фенилтио)этенамин (1.3ba).



Светло-желтый порошок, $T_{пл.}$ = 144–146 °C. Выход 156 мг (44%). R_f = 0.50 (ПЭ–ЭА, 5:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 5.07 (уш. с., 2H), 7.03 (т, J = 8.8 Гц, 2H), 7.10–7.19 (м, 4H), 7.24–7.33 (м, 6H), 7.48 (дд, J_1 = 8.8, 5.8 Гц, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 86.4, 115.2 (д, J = 21.6 Гц), 125.0, 125.5, 126.0, 126.6, 128.8, 129.0, 129.7 (д, J = 8.3 Гц), 133.1, 136.1, 139.2, 161.1, 163.2 (д, J = 249.2 Гц).

2,2-Бис(фенилтио)-1-*пара*-толилэтенамин (1.3ca).



Желтый порошок, $T_{пл.}$ = 115–117°C. Выход 175 мг (50%). R_f = 0.34 (ПЭ–ЭА, 10:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 2.37 (с, 3H), 5.09 (уш. с., 2H), 7.09–7.22 (м, 6H), 7.25 (д, *J* = 7.1 Гц, 2H), 7.29–7.31 (м, 4H), 7.40 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 21.3, 85.2, 124.8, 125.3, 126.0, 126.3, 127.7, 128.7, 128.9, 129.0, 134.3, 136.3, 139.4, 139.6, 162.4.

Экспериментальная часть к главе 2.2.

Исходные материалы. Бензолсульфинат натрия, *пара*-толуолсульфинат натрия, метансульфинат натрия, 4-хлорбензолсульфонилхлорид, 4-метоксибензолсульфонилхлорид, 4-ацетамидбензолсульфонилхлорид, стирол, 4-метилстирол, 1-(хлорметил)-4-винилбензол, 4-хлорстирол, 1-фторстирол, 4-*трет*-бутилстирол, додец-1-ен, тетрабутиламмоний перхлорат, тетрабутиламмоний йодид, NH_4I, NH_4Br, KI, Na_2SO_4, t-BuOK, Br_2, I_2, NaN_3, KOH, ТГФ, ДМСО, MeOH, Et_2O, NEt_3, петролейный эфир (ПЭ, 40/70), этилацетат (ЭА) были приобретены у коммерческих поставщиков и использовались без предварительной очистки. 4-Хлорбензолсульфинат натрия, 4-метоксибензолсульфинат натрия были получены из соответствующих сульфонилхлоридов по методике, описанной в литературе.[193] (1-Азидовинил)бензол, 1-(1-азидовинил)-4-метилбензол, 1-(1-азидовинил)-4-хлорбензол, 1-(1-азидовинил)-4-фторбензол, 1-(1-азидовинил)-4-*трет*-бутилбензол, 1-(азидометил)-4-(1-азидовинил)бензол были получены из соответствующих стиролов по методике, описанной в

литературе.[122] 2-Азидододец-1-ен был получен из додец-1-ена по методике, описанной в литературе.[289]

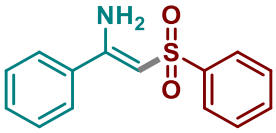
Описание эксперимента к Таблице 2.1:

Неразделенная ячейка была снабжена графитовым анодом (3 см^2) и катодом из нержавеющей стали (3 см^2) (опыты 1–10) или платиновыми электродами (3 см^2 для каждого электрода, опыты 11) и подключена к регулируемому источнику постоянного тока. Через раствор (1-азидовинил)бензола **2.1a** (1 экв, 1 ммоль, 145 мг), бензолсульфината натрия **2.2a** (246 мг, 1.5 ммоль, 1.5 экв) и фонового электролита (0.5−5 ммоль, 0.5−5 экв) в 20 мл ДМСО−ТГФ (1:1) при перемешивании магнитной мешалкой в гальваностатическом режиме пропускали электрический ток в течение 90 мин (опыты 1–9, 11) или 180 мин (опыт 10) (I = 30–60 мА, *j* = 10–20 мА/см^2) при комнатной температуре. После этого реакционную смесь разбавляли 1 М раствором $Na_2S_2O_3$ (50 мл) и экстрагировали ЭА (5×10 мл). Объединенный органический слой промывали 1 М раствором $Na_2S_2O_3$ (10 мл), водой (10 мл) и рассолом (10 мл), осушали над Na_2SO_4 и упаривали при пониженном давлении. Выход желаемого продукта **2.3aa** определяли с помощью ^{1}H ЯМР спектроскопии с использованием 1,4-динитробензола в качестве внутреннего стандарта.

Описание эксперимента к Таблице 2.2:

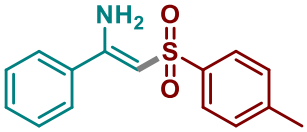
Неразделенная ячейка была снабжена графитовым анодом (3 см^2) и катодом из нержавеющей стали (3 см^2) и подключена к регулируемому источнику постоянного тока. Через раствор винилазида **2.1** (1 ммоль), сульфината натрия **2.2** (1.5 ммоль) и фонового электролита NH_4I (3 ммоль) в 20 мл ДМСО-ТГФ (1:1) при перемешивании магнитной мешалкой в гальваностатическом режиме пропускали электрический ток (I = 60 мА, j = 20 мА/см^2 при комнатной температуре, τ = 90 мин). По окончании реакции смесь разбавляли 1 М раствором $Na_2S_2O_3$ (50 мл) и промывали ЭА (5×10 мл). Объединенный органический слой промывали 1 М раствором $Na_2S_2O_3$ (10 мл), водой (10 мл) и рассолом (10 мл), осушали над Na_2SO_4 и упаривали при пониженном давлении. Продукты **2.3aa-2.3ga** выделяли с помощью колоночной хроматографии с элюэнтом ПЭ-ЭА в градиенте этилацетата от 5 до 50 об.%. Во все элюенты также добавляли 2% триэтиламина для предотвращения гидролиза продуктов.

(*Z*)-1-фенил-2-(фенилсульфонил)этенамин (2.3aa)



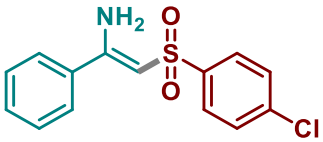
Бесцветный порошок. $T_{пл.}$ = 117.0-119.0°C. Выход 192 мг (74%). R_f = 0.42 (ПЭ-ЭА, 2:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 5.07 (с, 1H), 6.01 (уш. с., 2H), 7.33–7.56 (м, 8H), 7.93 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 91.5, 125.8, 126.2, 128.9, 128.9, 130.8, 132.2, 136.8, 144.4, 156.5.

(*Z*)-1-фенил-2-тозилэтенамин (2.3ab)



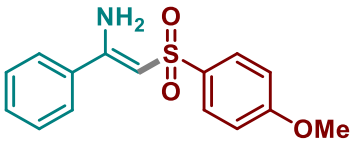
Бесцветный порошок. $T_{пл.}$ = 116.0-118.0°C. Выход 175 мг (64%). R_f = 0.44 (ПЭ-ЭА, 2:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 2.40 (с, 3H), 5.08 (с, 1H), 5.96 (уш. с., 2H), 7.28 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H), 7.35–7.47 (м, 5H), 7.82 (д, *J*= 8.1 Гц, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 21.5, 92.3, 126.0, 126.3, 128.9, 129.5, 130.7, 136.9, 141.6, 143.0, 156.0.

(*Z*)-2-(4-хлорфенилсульфонил)-1-фенилэтенамин (2.3ac)



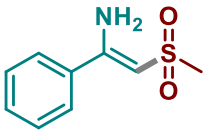
Желтый порошок. $T_{пл.}$ = 127.0-129.0°C. Выход 241 мг (82%). R_f = 0.43 (ПЭ-ЭА, 1.5:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 5.04 (с, 1H), 6.03 (уш. с., 2H), 7.34–7.46 (м, 7H), 7.85 (д, *J* = 8.8 Гц, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 91.1, 126.2, 127.4, 129.0, 129.2, 130.9, 136.6, 138.6, 143.0, 156.9.

(*Z*)-2-(4-метоксифенилсульфонил)-1-фенилэтенамин (2.3ad)



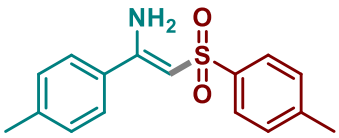
Бесцветный порошок. $T_{пл.}$ = 121.0-122.5°C. Выход 156 мг (54%). R_f = 0.40 (ПЭ-ЭА, 2:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 3.84 (с, 3H), 5.07 (с, 1H), 5.92 (уш. с., 2H), 6.95 (д, *J* = 8.9 Гц, 2H), 7.34–7.46 (м, 5H), 7.86 (д, *J* = 8.9 Гц, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 55.5, 92.8, 114.1, 126.2, 128.1, 128.9, 130.7, 136.3, 137.0, 155.6, 162.7.

(*Z*)-2-(метилсульфонил)-1-фенилэтенамин (2.3ae)



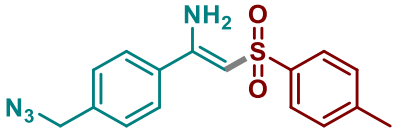
Коричневое масло. Выход 65 мг (33%). R_f = 0.30 (ПЭ-ЭА, 1.5:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 3.00 (с, 3H), 5.02 (с, 1H), 5.86 (уш. с., 2H), 7.37–7.50 (м, 5H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 44.6, 91.0, 126.2, 129.0, 130.8, 136.7, 156.9.

(*Z*)-1-*пара*-толил-2-тозилэтенамин (2.3bb)



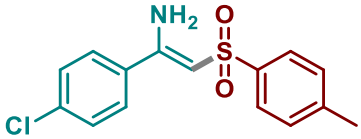
Желтый порошок. $T_{пл.}$ = 106.0-108.0°C. Выход 198 мг (69%). R_f = 0.48 (ПЭ-ЭА, 2:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 2.35 (с, 3H), 2.40 (с, 3H), 5.06 (с, 1H), 5.93 (уш. с., 2H), 7.16 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H), 7.27 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H), 7.34 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H), 7.81 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 21.2, 21.5, 91.7, 126.0, 126.1, 129.5, 129.5, 134.0, 141.1, 141.7, 142.9, 156.0.

(*Z*)-1-(4-(азидометил)фенил)-2-тозилэтенамин (2.3cb)



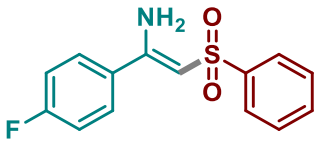
Желтый порошок. $T_{пл.}$ = 58.5-60.0°C. Выход 207 мг (63%). R_f = 0.34 (ПЭ-ЭА, 2:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 2.41 (с, 3H), 4.35 (с, 2H), 5.09 (с, 1H), 5.93 (уш. с., 2H), 7.29 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H), 7.32 (д, *J* = 7.7 Гц, 2H), 7.47 (д, *J* = 7.7 Гц, 2H), 7.82 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 21.5, 54.1, 92.7, 126.0, 126.8, 128.6, 129.6, 136.9, 138.2, 141.4, 143.1, 155.3.

(*Z*)-1-(4-хлорфенил)-2-тозилэтенамин (2.3db)



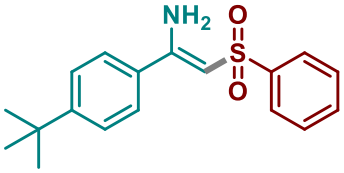
Желтый порошок. $T_{пл.}$ = 120.0-121.0°C. Выход 191 мг (62%). R_f = 0.73 (ПЭ-ЭА, 1:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 2.40 (с, 3H), 5.04 (с, 1H), 5.93 (уш. с., 2H), 7.27–7.40 (м, 6H), 7.80 (д, *J* = 8.0 Гц, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 21.5, 92.9, 126.0, 127.7, 129.1, 129.6, 135.4, 136.8, 141.3, 143.2, 154.7.

(*Z*)-1-(4-фторфенил)-2-(фенилсульфонил)этенамин (2.3ea)



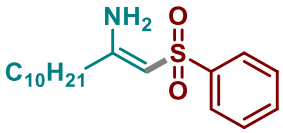
Бесцветный порошок. $T_{пл.}$ = 98.0-100.0°C. Выход 169 мг (61%). R_f = 0.61 (ПЭ-ЭА 2:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 5.01 (с, 1H), 6.02 (уш. с., 2H), 7.03 (т, *J* = 8.4 Гц, 2H), 7.42–7.56 (м, 5H), 7.91 (д, *J* = 7.3 Гц, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 91.8, 115.8 (д, *J* = 22.0 Гц), 125.9, 128.4 (д, *J* = 9.0 Гц), 128.9, 132.3, 132.9 (д, *J* = 3.3 Гц), 144.3, 155.4, 164.0 (д, *J* = 252.0 Гц). **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 278.0657, вычислено для $[C_{14}H_{13}FNO_2S]^+$. Найдено: 278.0646.

(*Z*)-1-(4-*трет*-бутилфенил)-2-(фенилсульфонил)этенамин (2.3fa)



Бесцветный порошок. $T_{пл.}$ = 149.0-150.0°C. Выход 189 мг (60%). R_f = 0.78 (ПЭ-ЭА, 2:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 1.29 (с, 9H), 5.09 (с, 9H), 5.99 (с, 2H), 7.40 (с, 4H), 7.44–7.55 (м, 3H), 7.94 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 31.1. 34.8, 91.2, 125.8, 126.0, 128.9, 132.2, 133.8, 144.6, 154.4, 156.4. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 316.1366, вычислено для $[C_{18}H_{22}NO_2S]^+$. Найдено: 316.1366.

(*Z*)-1-(фенилсульфонил)додец-1-ен-2-амин (2.3ga)



Бесцветное масло. Выход 65 мг (20%). R_f = 0.40 (ПЭ-ЭА, 5:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 0.86 (т, *J* = 6.6 Гц, 3H), 1.15–1.21 (м, 14H), 1.46–1.51 (м, 2H), 2.07 (т, *J* = 7.7 Гц, 2H), 4.70 (с, 1H), 7.45–7.51 (м, 3H), 7.86 (д, *J* = 7.3 Гц, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 14.0, 22.6, 27.5, 28.8, 29.2, 29.2, 29.4, 29.4, 31.8, 36.8, 90.0, 125.7, 128.8, 132.0, 144.8, 159.4. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+Na]^+$ = 346.1811, вычислено для $[C_{18}H_{29}NNaO_2S]^+$. Найдено: 346.1808.

Экспериментальная часть к главе 2.3.

Исходные материалы. Дифенилдисульфид, стирол, 4-метилстирол, 2-метилстирол, 3-метилстирол, 4-*трет*-бутилстирол, 4-фторстирол, 4-хлорстирол, 4-бромстирол, 2-фторстирол, 2-хлорстирол, 3-хлорстирол, 3-бромстирол, 3-нитростирол, 1-винил-1H-1,2,4-триазол, гексен-1, циклогексен, 4-метилбензолтиол, 2-метилбензолтиол, 3-метилбензолтиол, 4-фторбензолтиол, 4-метоксибензолтиол, 4-хлорбензолтиол, 3-метоксибензолтиол, тиофен-2-тиол, метилтрифенилфосфония бромид, 4-нитробензальдегид, 2,4-дихлорбензальдегид, 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (DBU), йод, тетрабутиламмония перхлорат, тетрабутиламмония йодид, NH_4I, KBr, KI, Na_2SO_4, NaOH, тетрагидрофуран (THF), диметилсульфоксид (DMSO), метанол (MeOH), диэтиловый эфир (Et_2O), петролейный эфир (ПЭ, 40/70), этилацетат (ЭА) были приобретены у коммерческих поставщиков и использованы без предварительной очистки. 1-Нитро-4-винилбензол,[290] 2,4-дихлор-1-винилбензол,[291] дисульфиды **3.2b-3.2i** [292], (E)-

фенил(стирил)сульфан **3.4**,[293] S-фенил бензолсульфонотионат **3.5a**[294] и S-фенил 4-метил бензолсульфонотионат **3.5b** [170] были получены согласно методикам описанным в литературе. Перед использованием 1,4-диоксан очищали от перекисей. Для этого 400 мл 1,4-диоксана промывали раствором, содержащим $FeSO_4$ (60 г), концентрированную H_2SO_4 (6 мл) и воду (100 мл). После этого, в промытый органический слой добавляли NaOH для того, чтобы удалить остатки кислоты и воды. Полученную смесь фильтровали и перегоняли. Перегнанный 1,4-диоксан хранили под атмосферой аргона. После каждого электрохимического эксперимента электроды последовательно промывали водой и ацетоном.

Описание эксперимента к Таблице 3.1:

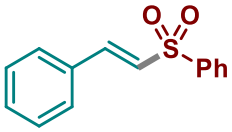
Неразделенная ячейка была оснащена анодом в виде платиновой или графитовой пластины (3.4 см^2) (опыт 15) и катодом в виде платиновой (опыты 1-11,16), графитовой (опыты 12,15), никелевой пластины (опыт 13) или пластины из нержавеющей стали (опыт 14) (5 см^2 для каждого электрода) и подключена к регулируемому источнику постоянного тока. Через раствор стирола **3.1a** (1 экв., 1 ммоль, 104 мг), дифенилдисульфида **3.2a** (109-218 мг, 0.5-1 ммоль, 1-2 экв.) и фонового электролита (0.5-2 ммоль, 0.5-2 экв.) в 20 мл соответствующего растворителя в гальваностатическом режиме пропускали электрический ток в течение 90 мин (опыт 1-6), 150 мин (опыт 7, 9-16) или 190 мин (опыт 8) при магнитном перемешивании (I = 50 мА, j = 15 мА/см^2) при 25-40°C. После этого реакционную смесь разбавляли водой (50 мл) и 1 М раствором $Na_2S_2O_3$ (10 мл). Экстракцию проводили этилацетатом (4×10 мл), а объединенный органический слой промывали водой (10 мл) и рассолом (10 мл), осушали над Na_2SO_4 и упаривали при пониженном давлении. Выход продукта **3.3aa** определяли с помощью ^{1}H ЯМР спектроскопии с использованием 1,4-динитробензола в качестве внутреннего стандарта.

Описание эксперимента к Таблице 3.2:

В неразделенную ячейку, снабженную платиновым анодом (3.4 см^2) и катодом из нержавеющей стали (5 см^2) добавляли раствор стирола **3.1** (1 ммоль), дисульфида **3.2** (0.5 ммоль) и KI (1 ммоль) в 20 мл смеси 1,4-диоксан-вода (1:1). Электроды подключали к регулируемому источнику постоянного тока и затем при перемешивании пропускали ток в гальваностатическом режиме электролиза (I = 50 мА, j = 15 мА/см^2 при комнатной температуре, τ = 150 мин, для примеров **3.3ca, 3.3ea, 3.3ha 3.3ka**, **3.3ma**, **3.3ab** и **3.3ag** время электролиза было увеличено до 210 мин). После этого реакционную смесь разбавляли водой (50 мл) и 1 М раствором $Na_2S_2O_3$ (10 мл). Экстракцию проводили этилацетатом (4×10 мл), а объединенный органический слой промывали водой (10 мл) и рассолом (10 мл), осушали над Na_2SO_4 и упаривали при пониженном

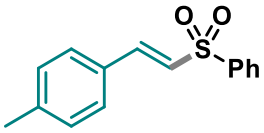
давлении. Продукты **3.3aa-3.3ai** выделяли хроматографией на SiO_2 с элюированием ПЭ-ЭА в градиенте ЭА от 5 до 50 об.%.

(E)-(2-(фенилсульфонил)винил)бензол (3.3aa).



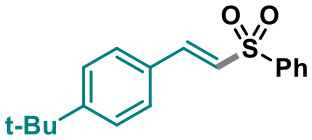
Бесцветный порошок. $T_{пл.}$ = 70.0-71.0 °C (Лит.[72] $T_{пл.}$ = 71.0-73.0 °C). Выход 183 мг (75%). R_f= 0.42 (ПЭ-ЭА, 5:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 6.86 (д, J = 15.4 Гц, 1H), 7.39–7.41 (м, 3H), 7.47–7.50 (м, 2H), 7.52–7.65 (м, 3H), 7.69 (д, J = 15.4 Гц, 1H), 7.95–7.97 (м, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 127.6, 127.8, 128.7, 129.2, 129.5, 131.3, 132.6, 133.5, 140.9, 142.6

(E)-1-метил-4-(2-(фенилсульфонил)винил)бензол (3.3ba).



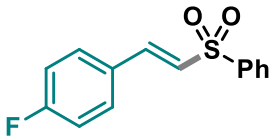
Бесцветный порошок. $T_{пл.}$ = 133.0-134.0 °C (Лит.[295] $T_{пл.}$ = 134.1-136.3 °C). Выход 140 мг (54%). R_f= 0.46 (ПЭ-ЭА, 5:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 2.36 (с, 3H), 6.81 (д, J = 15.4 Гц, 1H), 7.19 (д, J = 7.9 Гц, 2H), 7.37 (д, J = 8.0 Гц, 2H), 7.51–7.61 (м, 3H), 7.66 (д, J = 15.3 Гц, 1H), 7.95 (д, J = 6.8 Гц, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 21.6, 126.2, 127.7, 128.7, 129.4, 129.7, 129.9, 133.4, 141.1, 141.9, 142.7.

(E)-1-(*трет*-бутил)-4-(2-(фенилсульфонил)винил)бензол (3.3ca).



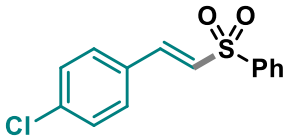
Бесцветный порошок. $T_{пл.}$ = 113.0-114.0 °C (Лит.[73] $T_{пл.}$ = 112.0-113.0 °C). Выход 156 мг (52%). R_f = 0.41 (ПЭ-ЭА, 5:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 1.31 (с, 9H), 6.83 (д, J = 15.4 Гц, 1H), 7.39–7.45 (м, 4H), 7.51–7.63 (м, 3H), 7.68 (д, J = 15.4 Гц, 1H), 7.93–7.96 (м, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 31.2, 35.1, 126.2, 126.4, 127.7, 128.6, 129.4, 129.7, 133.3, 141.1, 142.6, 155.1

(E)-1-фтор-4-(2-(фенилсульфонил)винил)бензол (3.3da).



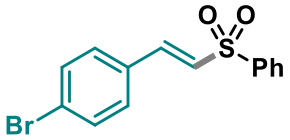
Бесцветный порошок. $T_{пл.}$ = 107.0-108.0 °C (Лит.[295] $T_{пл.}$ = 109.0-110.0 °C). Выход 181 мг (69%). R_f = 0.35 (ПЭ-ЭА, 5:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 6.80 (д, J = 15.4 Гц, 1H), 7.04–7.10 (м, 2H), 7.45–7.67 (м, 6H), 7.93–7.95 (м, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 116.4 (д, J = 22.1 Гц), 127.2, 127.7, 128.8 (д, J = 3.4 Гц), 130.7 (д, J = 8.8 Гц), 133.5, 140.8, 141.3, 164.5 (д, J = 253.1 Гц).

(E)-1-хлор-4-(2-(фенилсульфонил)винил)бензол (3.3ea).



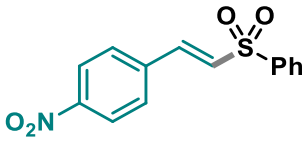
Бесцветный порошок. $T_{пл.}$ = 127.0-128.0 °C (Лит.[295] $T_{пл.}$ = 128.0-130.0 °C). Выход 187 мг (67%). R_f = 0.8 (ПЭ-ЭА, 2:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 6.85 (д, J = 15.4 Гц, 1H), 7.33–7.42 (м, 4H), 7.52–7.65 (м, 4H), 7.93–7.95 (м, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 127.8, 128.0, 129.5, 129.5, 129.8, 130.9, 133.6, 137.3, 140.6, 141.1.

(E)-1-бром-4-(2-(фенилсульфонил)винил)бензол (3.3fa).



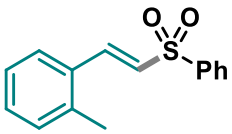
Бесцветный порошок. $T_{пл.}$ = 151.0-152.0 °C (Лит.[295] $T_{пл.}$ = 152.0-154.0 °C). Выход 165 мг (51%). R_f = 0.81 (ПЭ-ЭА, 2:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 6.86 (д, J = 15.4 Гц, 1H), 7.32–7.35 (м, 2H), 7.50–7.64 (м, 6H), 7.93–7.95 (м, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 125.8, 127.8, 128.3, 129.5, 130.0, 131.5, 132.5, 133.6, 140.7, 141.2.

(E)-1-нитро-4-(2-(фенилсульфонил)фенил)бензол (3.3ga).



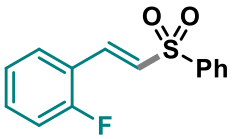
Бесцветный порошок. $T_{пл.}$ = 170.0-171.0 °C (Лит.[295] $T_{пл.}$ = 170.0-172.0 °C). Выход 191 мг (66%). R_f = 0.67 (ПЭ-ЭА, 2:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 7.03 (д, J = 15.5 Гц, 1H), 7.55–7.60 (м, 2H), 7.64–7.66 (м, 3H), 7.72 (д, J = 15.5 Гц, 1H), 7.94–7.97 (м, 2H), 8.22–8.25 (м, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 124.4, 128.0, 129.4, 129.7, 131.8, 134.0, 138.5, 139.4, 139.8.7, 149.1.

(E)-1-метил-2-(2-(фенилсульфонил)винил)бензол (3.3ga).



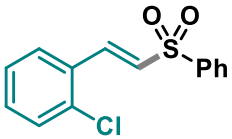
Бесцветный порошок. $T_{пл.}$ = 110.0-111.0 °C (Лит.[296] $T_{пл.}$ = 112.0-115.0 °C). Выход 196 мг (76%). R_f = 0.40 (ПЭ-ЭА, 5:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 2.45 (с, 3H), 6.79 (д, J = 15.3 Гц, 1H), 7.16–7.32 (м, 3H), 7.43 (д, J = 7.8 Гц, 1H), 7.52–7.65 (м, 3H), 7.95–8.00 (м, 3H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 19.8, 126.6, 126.9, 127.7, 128.3, 129.4, 131.0, 131.1, 131.3, 133.4, 138.3, 140.2, 140.8.

(E)-1-фтор-2-(2-(фенилсульфонил)винил)бензол (3.3ia).



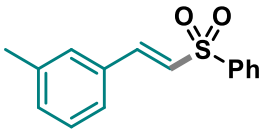
Бесцветный порошок. $T_{пл.}$ = 73.0-74.0 °C. Выход 158 мг (60%). R_f = 0.56 (ПЭ-ЭА, 2:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 7.02 (д, J = 15.6 Гц, 1H), 7.07–7.19 (м, 2H), 7.35–7.49 (м, 2H), 7.52–7.65 (м, 3H), 7.76 (д, J = 15.6 Гц, 1H), 7.94–7.98 (м, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 116.5 (д, J = 21.7 Гц), 120.6 (д, J = 11.4 Гц), 124.8 (д, J = 3.7 Гц), 127.9, 129.5, 130.2 (д, J = 8.5 Гц), 130.4 (д, J = 2.6 Гц), 132.9 (д, J = 9.0 Гц), 133.6, 135.6 (д, J = 2.2 Гц), 140.6, 161.6 (д, J = 255.4 Гц).

(E)-1-хлор-2-(2-(фенилсульфонил)винил)бензол (3.3ja).



Бесцветный порошок. $T_{пл.}$ = 101.0-102.0 °C (Лит.[73] $T_{пл.}$ = 100.0-102.0 °C). Выход 201 мг (72%). R_f = 0.72 (ПЭ-ЭА, 2:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 6.91 (д, J = 15.5 Гц, 1H), 7.24–7.36 (м, 2H), 7.41–7.64 (м, 1H), 7.50–7.66 (м, 4H), 7.96–7.98 (м, 2H), 8.08 (д, J = 15.5 Гц, 1H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 127.3, 127.9, 128.4, 129.5, 130.3, 130.5, 130.8, 132.0, 133.6, 135.4, 138.5, 140.5.

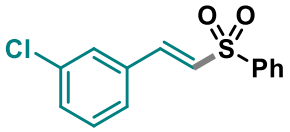
(E)-1-метил-3-(2-(фенилсульфонил)винил)бензол(3.3ka).



Бесцветный порошок. $T_{пл.}$ = 104.0-105.0 °C (Лит.[296] $T_{пл.}$ = 104.0-106.0 °C). Выход 152 мг (59%). R_f = 0.44 (ПЭ-ЭА, 5:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 2.35 (с, 3H), 6.85 (д, J = 15.4 Гц, 1H), 7.20–7.24 (м, 1H), 7.27–7.29 (м, 3H) 7.52–7.61 (м, 3H), 7.66 (д, J = 15.4 Гц, 1H), 7.93–7.96 (м, 2H).

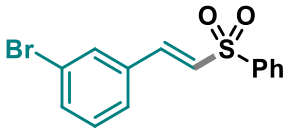
^{13}C ЯМР (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 21.3, 125.9, 127.2, 127.7, 129.0, 129.2, 129.4, 132.1, 132.5, 133.4, 138.9, 141.0, 142.8.

(E)-1-хлор-3-(2-(фенилсульфонил)винил)бензол (3.3la).



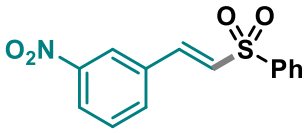
Бесцветный порошок. $T_{пл.}$ = 100.0-101.0 °C (Лит.[297] $T_{пл.}$ = 98.0-100.0 °C). Выход 201 мг (72%). R_f = 0.64 (ПЭ-ЭА, 2:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 6.88 (д, J = 15.4 Гц, 1H), 7.29–7.39 (м, 3H), 7.46 (с, 1H), 7.53–7.66 (м, 4H), 7.93–7.96 (м, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 126.9, 127.9, 128.3, 129.0, 129.5, 130.5, 131.2, 133.7, 134.2, 135.2, 140.4, 140.8.

(E)-1-бром-3-(2-(фенилсульфонил)винил)бензол (3.3ma).



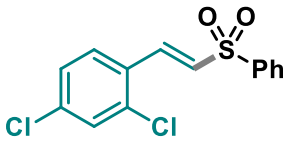
Бесцветный порошок. $T_{пл.}$ = 99.0-100.0 °C (Лит.[298] $T_{пл.}$ = 100.0-103.0 °C). Выход 217 мг (67%). R_f = 0.74 (ПЭ-ЭА, 2:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 6.87 (д, J = 15.5 Гц, 1H), 7.23–7.29 (м, 1H), 7.39–7.41 (м, 1H), 7.51–7.66 (м, 6H), 7.93–7.96 (м, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 123.3, 127.4, 127.9, 129.2, 129.5, 130.7, 131.2, 133.7, 134.1, 134.6, 140.5, 140.7.

(E)-1-нитро-3-(2-(фенилсульфонил)винил)бензол (3.3na).



Бесцветный порошок. $T_{пл.}$ = 136.0-137.0 °C (Лит.[295] $T_{пл.}$ = 136.0-138.0 °C). Выход 217 мг (75%). R_f = 0.49 (ПЭ-ЭА, 2:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 7.04 (д, J = 15.5 Гц, 1H), 7.55–7.81 (м, 6H), 7.95–7.97 (м, 2H), 8.23–8.26 (м, 1H), 8.33 (с, 1H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 122.9, 125.4, 127.9, 129.6, 130.4, 130.9, 133.9, 134.3, 134.4, 139.5, 140.0, 148.8.

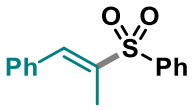
(E)-2,4-дихлор-1-(2-(фенилсульфонил)винил)бензол (3.3oa).



Бесцветный порошок. $T_{пл.}$ = 126.0-127.0 °C. Выход 213 мг (68%). R_f = 0.74 (ПЭ-ЭА, 2:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 6.89 (д, J = 15.4 Гц, 1H), 7.23–7.26 (м, 1H), 7.43–7.45 (м, 2H), 7.54–7.67 (м,

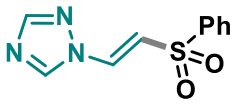
3H), 7.94–8.02 (м, 3H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 127.9, 128.0, 129.1, 129.5, 129.6, 130.4, 130.8, 133.8, 136.1, 137.2, 137.5, 140.3. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 312.9850, вычислено для $[C_{14}H_{11}{}^{35}Cl_2O_2S]^+$. Найдено: 312.9851.

(E)-((1-фенилпроп-1-ен-2-ил)сульфонил)бензол (3.3pa).



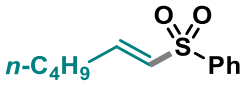
Бесцветный порошок. $T_{пл.}$ = 85.0-86.0 °C (Лит.[299] $T_{пл.}$ = 84.0-86.0 °C). Выход 83 мг (32%). R_f = 0.43 (ПЭ-ЭА, 5:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 2.12 (с, 3H), 7.34–7.45 (м, 5H), 7.52–7.65 (м, 3H), 7.83 (с, 1H), 7.92–7.94 (м, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 13.3, 128.3, 128.8, 128.9, 129.2, 129.3, 129.7, 133.4, 133.9, 137.4, 137.6.

(E)-1-(2-(фенилсульфонил)винил)-1H-1,2,4-триазол (3.3qa).



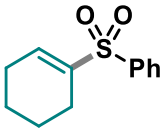
Бесцветный порошок. $T_{пл.}$ = 168.0-169.0 °C. Выход 96 мг (41%). R_f = 0.36 (ПЭ-ЭА, 1:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 7.12 (д, J = 13.2 Гц, 1H), 7.54–7.59 (м, 2H), 7.63–7.68 (м, 1H), 7.93–7.95 (м, 2H), 8.05 (с, 1H), 8.10 (д, J = 13.3 Гц, 1H), 8.40 (с, 1H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 120.5, 127.8, 129.7, 133.1, 134.1, 140.1, 145.7, 154.2. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 236.0488, вычислено для $[C_{10}H_{10}N_3O_2S]^+$. Найдено: 236.0492.

(E)-(гекс-1-ен-1-илсульфонил)бензол (3.3ra).



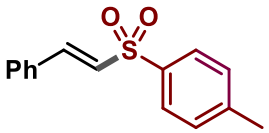
Бесцветное масло. Выход 47 мг (21%). R_f = 0.55 (ПЭ-ЭА, 5:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 0.88 (т, J = 7.2 Гц, 3H), 1.30–1.48 (м, 4H), 2.19–2.27 (м, 2H), 6.30 (д, J = 15.1 Гц, 1H), 6.94 (тд, J = 14.9, 6.9 Гц, 1H), 7.49–7.62 (м, 3H), 7.85–7.93 (м, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 13.8, 22.2, 29.8, 31.3, 127.6, 129.3 129.3, 130.4, 133.3, 140.9, 147.4.

(Циклогекс-1-ен-1-илсульфонил)бензол (3.3sa).



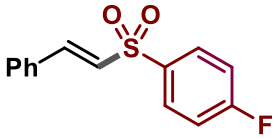
Бесцветное масло. Выход 22 мг (10%). R_f = 0.37 (ПЭ-ЭА, 5:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 1.53–1.68 (м, 4H), 2.16–2.28 (м, 4H), 7.06 (с, 1H), 7.50–7.63 (м, 3H), 7.84–7.87 (м, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 20.9, 21.9, 22.9, 25.6, 128.1, 129.2, 133.2, 138.6, 139.6, 139.9.

(E)-1-метил-4-(стирилсульфонил)бензол (8ab).



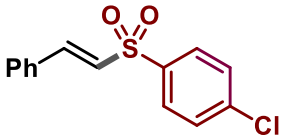
Бесцветный порошок. $T_{пл.}$ = 125.0-126.0 °C (Лит.[72] $T_{пл.}$ = 124.0-124.9 °C). Выход 158 мг (61%). R_f = 0.71 (ПЭ-ЭА, 2:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 2.43 (с, 3H), 6.85 (д, J = 15.4 Гц, 1H), 7.33–7.40 (м, 5H), 7.46–7.48 (м, 2H), 7.66 (д, J = 15.4 Гц, 1H), 7.82–7.84 (м, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 21.7, 127.9, 128.6, 129.2, 130.1, 131.2, 132.6, 137.9, 142.1, 144.5.

(E)-1-фтор-4-(стирилсульфонил)бензол (3.3ac).



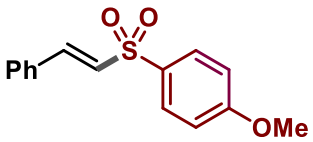
Бесцветный порошок. $T_{пл.}$ = 78.0-79.0 °C (Лит.[72] $T_{пл.}$ = 78.8-80.1 °C). Выход 168 мг (64%). R_f = 0.77 (ПЭ-ЭА, 2:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 6.85 (д, J = 15.4 Гц, 1H), 7.22 (т, J = 8.5 Гц, 2H), 7.39–7.41 (м, 3H), 7.47–7.50 (м, 3H), 7.68 (д, J = 15.4 Гц, 1H), 7.97 (дд, J = 8.7, 5.1 Гц, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 116.8 (д, J = 22.7 Гц), 127.3, 128.7, 129.3, 130.6 (д, J = 9.5 Гц), 131.5, 132.4, 137.0 (д, J = 2.2 Гц), 142.8, 165.8 (д, J = 255.9 Гц).

(E)-1-фтор-4-(стирилсульфонил)бензол (3.3ad).



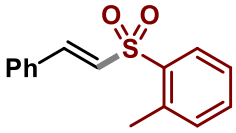
Бесцветный порошок. $T_{пл.}$ = 85.0-86.0 °C (Лит.[72] $T_{пл.}$ = 83.4-84.5 °C). Выход 162 мг (58%). R_f = 0.77 (ПЭ-ЭА, 2:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 6.84 (д, J = 15.4 Гц, 1H), 7.39–7.44 (м, 3H), 7.45–7.53 (м, 4H), 7.69 (д, J = 15.4 Гц, 1H) 7.88 (д, J = 8.6 Гц, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 127.1, 128.8, 129.3, 129.3, 129.8, 131.5, 132.4, 139.5, 140.2, 143.2.

(E)-1-метокси-4-(стирилсульфонил)бензол (3.3ae).



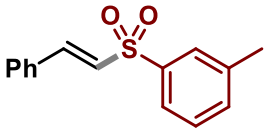
Бесцветный порошок. $T_{пл.}$ = 73.0-74.0 °C (Лит.[73] $T_{пл.}$ = 74.0-75.0 °C). Выход 168 мг (62%). R_f = 0.56 (ПЭ-ЭА, 2:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 3.87 (с, 3H), 6.84 (д, J = 15.4 Гц, 1H), 7.00 (д, J = 8.7 Гц, 2H), 7.38–7.39 (м, 3H), 7.45–7.48 (м, 2H), 7.63 (д, J = 15.4 Гц, 1H), 7.87 (д, J = 8.7 Гц, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 55.8, 114.7, 128.2, 128.6, 129.2, 130.0, 131.1, 132.4, 132.7, 141.5, 163.7.

(E)-1-метил-2-(стирилсульфонил)бензол (3.3af).



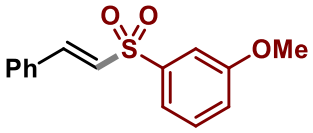
Желтое масло. Выход 202 мг (78%). R_f = 0.78 (ПЭ-ЭА, 2:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 2.64 (с, 3H), 6.85 (д, J = 15.4 Гц, 1H), 7.29–7.32 (м, 1H), 7.37–7.41 (м, 4H), 7.48–7.53 (м, 3H), 7.69 (д, J = 15.4 Гц, 1H), 8.10–8.13 (м, 1H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 20.4, 126.8, 127.0, 128.7, 129.2, 129.6, 131.3, 132.6, 132.7, 133.7, 138.2, 138.6, 142.9.

(E)-1-метил-3-(стирилсульфонил)бензол (3.3ag).



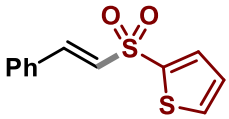
Желтое масло. Выход 98 мг (38%). R_f = 0.78 (ПЭ-ЭА, 2:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 2.42 (с, 3H), 6.87 (д, J = 15.4 Гц, 1H), 7.37–7.43 (м, 5H), 7.46–7.49 (м, 2H), 7.67 (д, J = 15.4 Гц, 1H), 7.74–7.76 (м, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 21.4, 124.8, 127.6, 128.0, 128.6, 129.1, 129.3, 131.2, 132.2, 134.2, 139.7, 140.7, 142.3.

(E)-1-метокси-3-(стирилсульфонил)бензол (3.3ah).



Желтое масло. Выход 159 мг (58%). R_f = 0.73 (ПЭ-ЭА, 2:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 3.86 (с, 3H), 6.86 (д, J = 15.4 Гц, 1H), 7.13 (дд, J = 8.1, 1.5 Гц, 1H), 7.35–7.42 (м, 3H), 7.44–7.54 (м, 5H), 7.67 (д, J = 15.4 Гц, 1H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 55.9, 112.3, 120.0, 127.5, 128.7, 129.2, 130.6, 131.3, 132.6, 142.1, 142.6, 160.3.

(E)-2-(стирилсульфонил)тиофен (3.3ai).



Желтый порошок. $T_{пл.}$ = 97.0-98.0 °C (Лит.[300] $T_{пл.}$ = 97.0-99.0 °C). Выход 88 мг (35%). R_f = 0.31 (ПЭ-ЭА, 5:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 6.97 (д, J = 15.4 Гц, 1H), 7.12–7.15 (м, 1H), 7.37–7.42 (м, 3H), 7.48–7.51 (м, 2H), 7.65–7.73 (м, 3H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 128.0, 128.2, 128.7, 129.2, 131.4, 132.4, 133.6, 134.0, 142.3.

Описание эксперимента к Схеме 3.2:

В неразделенную ячейку, снабженную платиновой пластиной в качестве анода (7 см^2) и катодом из нержавеющей стали (10 см^2) добавляли раствор стирола **3.1a** (2 ммоль), дифенилдисульфида **3.2a** (1 ммоль) и KI (2 ммоль) в 40 мл смеси 1,4-диоксан-вода (1:1). Ячейку подключали к регулируемом источнику постоянного тока и пропускали электрический ток при перемешивании в гальваностатическом режиме (I = 100 мА, j = 15 мА/см^2 при комнатной температуре, τ = 2 ч 30 мин). После этого реакционную смесь разбавляли водой (100 мл) и 1 М раствором $Na_2S_2O_3$ (20 мл). Экстракцию проводили этилацетатом (4×20 мл), а объединенный органический слой промывали водой (20 мл) и рассолом (20 мл), осушали над Na_2SO_4 и упаривали при пониженном давлении. Желаемый продукт **3.3aa** выделяли хроматографией на SiO_2 с элюированием ПЭ-ЭА в градиенте ЭА от 5 до 50 об.%. Выход **3.3aa** составил 72% (352 мг).

Описание эксперимента к Схеме 3.3 (уравнение a):

В неразделенную ячейку, снабженную платиновой пластиной в качестве анода (3.4 см^2), катодом из нержавеющей стали (5 см^2) и подводом аргона добавляли раствор стирола **3.1a** (1 ммоль), дифенилдисульфида **3.2a** (0.5 ммоль) и KI (1 ммоль) в 20 мл смеси 1,4-диоксан-вода (1:1). Через раствор барботировали аргон в течение 5 минут. Затем электроды подключали к регулируемом источнику постоянного тока и пропускали электрический ток при перемешивании и постоянном пропускании аргона в гальваностатическом режиме (I = 50 мА, j = 15 мА/см^2 при комнатной температуре, τ = 150 мин). После этого реакционную смесь разбавляли водой (50 мл) и 1 М раствором $Na_2S_2O_3$ (10 мл). Экстракцию проводили этилацетатом (4×10 мл), а объединенный органический слой промывали водой (10 мл) и рассолом (10 мл), осушали над Na_2SO_4 и упаривали при пониженном давлении. Выход продукта **3.3aa** определяли с помощью ^{1}H ЯМР спектроскопии с использованием 1,4-динитробензола в качестве внутреннего стандарта.

Описание эксперимента к Схеме 3.3 (уравнение b):

В неразделенную ячейку, снабженную платиновой пластиной в качестве анода (3.4 см^2) и катодом из нержавеющей стали (5 см^2) добавляли раствор (E)-фенил(стирил)сульфана **3.4** (1 ммоль) и KI (1 ммоль) в 20 мл смеси 1,4-диоксан-вода (1:1). Ячейку подключали к регулируемом источнику постоянного тока и пропускали электрический ток при перемешивании в гальваностатическом режиме (I = 50 мА, j = 15 мА/см^2 при комнатной температуре, τ = 150 мин). После этого реакционную смесь разбавляли водой (50 мл) и 1 М раствором $Na_2S_2O_3$ (10 мл). Экстракцию проводили этилацетатом (4×10 мл), а объединенный органический слой промывали водой (10 мл) и рассолом (10 мл), осушали над Na_2SO_4 и упаривали при пониженном давлении. Анализ реакционной смеси с помощью ^{1}H ЯМР спектроскопии (с внутренним стандартом – 1,4-динитробензолом) показал, отсутствие целевого винилсульфона **3.3aa**.

Описание эксперимента к Схеме 3.3 (уравнение c):

В неразделенную ячейку, снабженную платиновым пластинчатым анодом (3.4 см^2) и катодом из нержавеющей стали (5 см^2) добавляли раствор стирола **3.1a** (1 ммоль), дисульфида **3.2a** (0.5 ммоль) и KI (1 ммоль) в 20 мл 1,4-диоксана-вода (1:1). Электроды подключали к регулируемому источнику постоянного тока и затем при перемешивании пропускали ток в гальваностатическом режиме электролиза (I = 50 мА, j = 15 мА/см^2 при комнатной температуре, τ = 150 мин). После этого реакционную смесь анализировали с помощью ГХ-МС для обнаружения ключевых интермедиатов.

Рисунок 2.3.1. Хроматограмма реакционной смеси после проведения реакции на Схеме 3.3 (уравнение c)

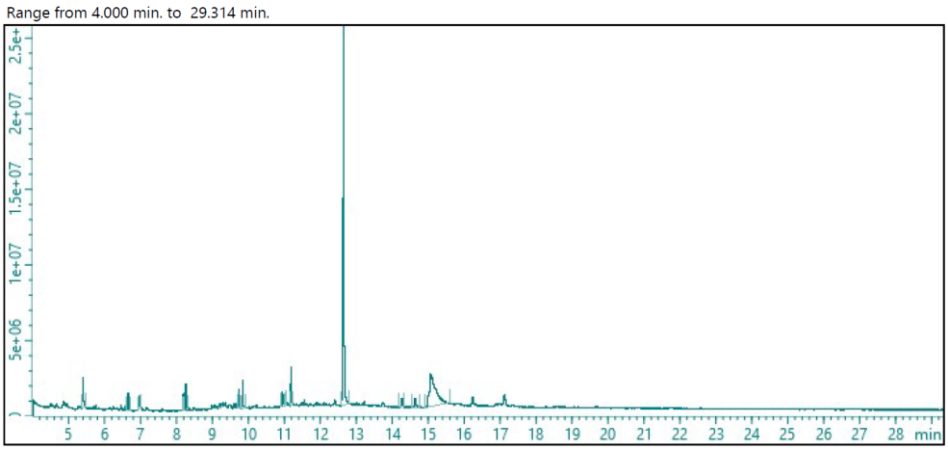


Рисунок 2.3.2. Регистрация промежуточного продукта **3.5a**

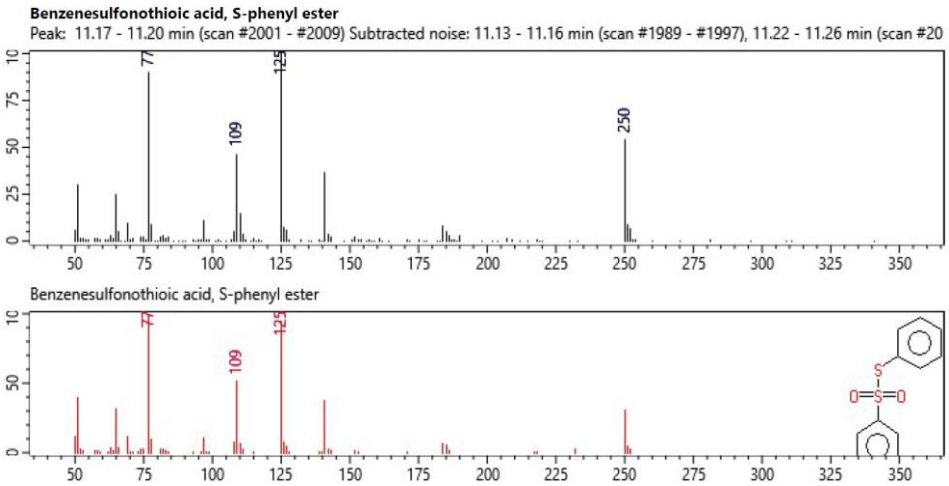
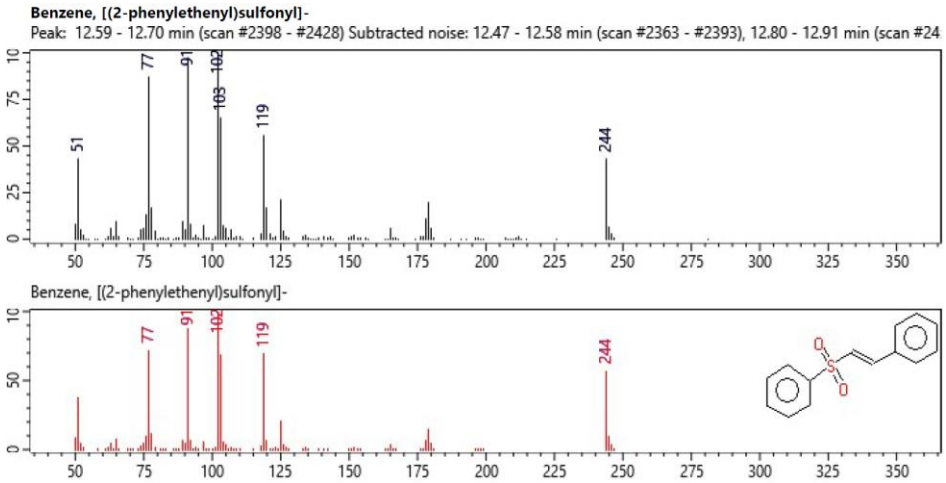


Рисунок 2.3.3. Регистрация продукта **3.3aa**



Описание эксперимента к к Схеме 3.3 (уравнение d):

В неразделенную ячейку, снабженную платиновым анодом (3.4 см^2) и катодом из нержавеющей стали (5 см^2) добавляли раствор стирола **3.1a** (1 ммоль), *S*-фенил бензолсульфонотионат **3.5a** (0.5 ммоль) и KI (1 ммоль) в 20 мл смеси 1,4-диоксан-вода (1:1). Электроды подключали к регулируемому источнику постоянного тока и затем при перемешивании пропускали ток в гальваностатическом режиме электролиза (I = 50 мА, j = 15 мА/см^2 при комнатной температуре, τ = 150 мин). После этого реакционную смесь разбавляли водой (50 мл) и 1 М раствором $Na_2S_2O_3$ (10 мл). Экстракцию проводили этилацетатом (4×10 мл), а объединенный органический слой промывали водой (10 мл) и рассолом (10 мл), осушали над Na_2SO_4 и упаривали при пониженном давлении. Выход продукта **3.3aa** определяли с помощью ^{1}H ЯМР спектроскопии с использованием 1,4-динитробензола в качестве внутреннего стандарта.

Описание эксперимента к Схеме 3.3 (уравнение е):

В неразделенную ячейку, снабженную платиновым анодом (3.4 см^2) и катодом из нержавеющей стали (5 см^2) добавляли раствор стирола **3.1a** (1 ммоль), *S*-фенил 4-метилбензолсульфонотионат **3.5b** (0.5 ммоль) и KI (1 ммоль) в 20 мл смеси 1,4-диоксан-вода (1:1). Электроды подключали к регулируемому источнику постоянного тока и затем при перемешивании пропускали ток в гальваностатическом режиме электролиза (I = 50 мА, j = 15 мА/см^2 при комнатной температуре, τ = 150 мин). После этого реакционную смесь разбавляли водой (50 мл) и 1 М раствором $Na_2S_2O_3$ (10 мл). Экстракцию проводили этилацетатом (4×10 мл), а объединенный органический слой промывали водой (10 мл) и рассолом (10 мл), осушали над Na_2SO_4 и упаривали при пониженном давлении. Выходы продуктов **3.3aa** и **3.3ab** определяли с помощью ^{1}H ЯМР спектроскопии с использованием 1,4-динитробензола в качестве внутреннего стандарта.

Описание эксперимента к Рисунку 3.1:

Циклическая вольтамперометрия (ЦВА) была проведена на потенциостате IPC-Pro M производства Econix (погрешностью сканирования 1.0%; с потенциалом выдержки 0.25 мВ; скоростью сканирования 100 мВ·с$^{-1}$). Эксперименты проводились в пятигорлой стеклянной конической электрохимической ячейке объемом 25 мл с водяной рубашкой для термостатирования. Кривые ЦВА записывались по трехэлектродной схеме. Рабочим электродом служил дисковый стеклоуглеродный электрод (d = 3 мм). Вспомогательным электродом служила платиновая проволока. В качестве электрода сравнения использовался электрод Ag/Ag+, соединенный с раствором пористой стеклянной диафрагмой. Растворы выдерживались при 25±0.5 °C и были барботированы аргоном. Электрохимические эксперименты проводились в атмосфере аргона. Рабочий электрод полировали перед съемкой каждой ЦВА-кривой. В типичном случае использовали 10 мл раствора. Концентрация анализируемых веществ составляла 0.05 М или 0.025 М.

Экспериментальная часть к главе 2.4.

Исходные материалы. Бензолсульфинат натрия, *пара*-толуолсульфинат натрия, метансульфинат натрия, 4-фторбензолсульфонилхлорид, 4-хлорбензолсульфонилхлорид, 4-йодбензолсульфонилхлорид, нафталин-2-сульфонил хлорид, стирол, 4-метилстирол, 4-*изо*-пропилстирол, 4-*трет*-бутилстирол, 4-фторстирол, додец-1-ен, $Mn(OAc)_3{\cdot}2H_2O$, ДМСО, ТГФ, MeCN, Na_2SO_4, $Na_2S_2O_3$, $Na_2S_2O_4$, NaN_3, *t*-BuOK, Br_2, I_2, ДХМ, ДМФА, MeOH, Et_2O, NEt_3, петролейный эфир (ПЭ, 40/70), этилацетат (ЭА) были приобретены у коммерческих поставщиков и использованы без предварительной очистки. *Пара*-фторбензолсульфинат натрия, *пара*-

хлорбензолсульфинат натрия *пара*-йодбензолсульфинат натрия, 2-нафталинсульфинат натрия были получены из соответствующих сульфонилхлоридов по описанной в литературе методике.[193] (1-Азидовинил)бензол, 1-(1-азидовинил)-4-метилбензол, 1-(1-азидовинил)-4-*изо*-пропилбензол, 1-(1-азидовинил)-4-*трет*-бутилбензол и 1-(1-азидовинил)-4-фторбензол были получены из соответствующих стиролов по описанной в литературе методике.[122] 2-Азидододец-1-ен был получен из додец-1-ена по описанной в литературе методике.[289]

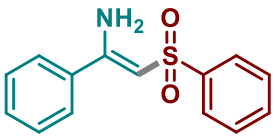
Описание эксперимента к Таблица 4.1:

К раствору (1-азидовинил)бензола **4.1a** (1 ммоль, 145 мг) и бензолсульфината натрия **4.2a** (1-1.5 ммоль, 164-246 мг) в 10 мл ДМСО-ТГФ/MeCN (1:1) или ДМСО при перемешивании добавляли $Mn(OAc)_3{\cdot}2H_2O$ (0.2-1 ммоль, 54-268 мг). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 20–60 мин. После этого реакционную смесь разбавляли водой (50 мл) и экстрагировали этилацетатом (5×10 мл). Объединенный органический слой промывали водой (10 мл) и рассолом (10 мл), осушали над Na_2SO_4 и упаривали при пониженном давлении. Выходы **4.3aa** определяли с помощью ^{1}H ЯМР спектроскопии с внутренним стандартом – 1,4-динитробензолом.

Описание эксперимента к Таблица 4.2:

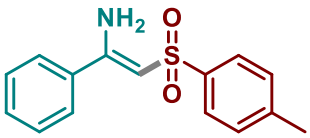
К раствору винилазида **4.1** (1 ммоль) и сульфината натрия **4.2** (1.5 ммоль) в 10 мл ДМСО-ТГФ (1:1) при перемешивании добавляли $Mn(OAc)_3{\cdot}2H_2O$ (0.75 ммоль, 201 мг). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 20 мин. После этого реакционную смесь разбавляли водой (50 мл) и экстрагировали этилацетатом (5×10 мл). Объединенный органический слой промывали водой (10 мл) и рассолом (10 мл), осушали над Na_2SO_4 и упаривали при пониженном давлении. Целевые продукты **4.3aa-4.3fa** выделяли колоночной хроматографией с элюэнтом ПЭ-ЭА в градиенте этилацетата от 5 до 50 об. %. Во все элюенты также добавляли 2% триэтиламина для предотвращения гидролиза продуктов.

(*Z*)-1-фенил-2-(фенилсульфонил)этенамин (4.3aa)



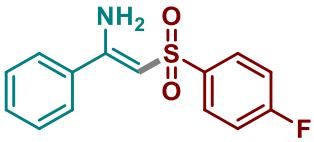
Бесцветный порошок. $T_{пл.}$ = 117.0-119.0°C. Выход 246 мг (95%). R_f = 0.42 (ПЭ-ЭА, 2:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 5.09 (с, 1H), 6.01 (уш. с., 2H), 7.35–7.55 (м, 8H), 7.94 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 91.8, 126.0, 126.4, 129.1, 129.1, 130.9, 132.4, 137.0, 144.6, 156.6.

(*Z*)-1-фенил-2-тозилэтенамин (4.3ab)



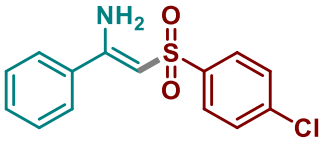
Бесцветный порошок. $T_{пл.}$ = 116.0-118.0°C. Выход 264 мг (97%). R_f = 0.44 (ПЭ-ЭА, 2:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 2.42 (с, 3H), 5.09 (с, 1H), 5.99 (уш. с., 2H), 7.30 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H), 7.36–7.48 (м, 5H), 7.84 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 21.5, 92.2, 126.0, 126.3, 128.9, 129.6, 130.7, 137.0, 141.6, 143.0, 156.1.

(*Z*)-2-((4-фторфенил)сульфонил)-1-фенилэтенамин (4.3ac)



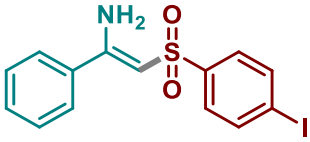
Оранжевый порошок. $T_{пл.}$ = 62.0-63.0°C. Выход 252 мг (91%). R_f = 0.39 (ПЭ-ЭА, 2:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 5.07 (с, 1H), 5.99 (уш. с., 2H), 7.17 (т, *J* = 8.6 Гц, 2H), 7.39–7.48 (м, 5H), 7.96 (дд, *J* = 5.1, 8.8 Гц, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 91.8, 116.2 (д, *J* = 23.2 Гц), 126.4, 128.8 (д, *J* = 8.6 Гц), 129.1, 131.0, 136.9, 140.8 (д, *J* = 3.2 Гц), 156.7, 165.1 (д, *J* = 232.2 Гц).

(*Z*)-2-((4-хлорфенил)сульфонил-1-фенилэтенамин (4.3ad)



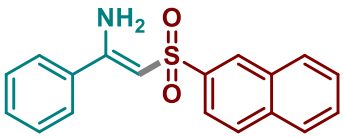
Желтый порошок. $T_{пл.}$ = 127.0-129.0°C. Выход 243 мг (83%). R_f = 0.43 (ПЭ-ЭА, 1.5:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 5.05 (с, 1H), 6.05 (уш. с., 2H), 7.35–7.47 (м, 7H), 7.87 (д, *J* = 8.8 Гц, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 91.2, 126.4, 127.6, 129.1, 129.3, 131.1, 136.8, 138.8, 143.1, 157.1.

(*Z*)-2-((4-йодфенил)сульфонил)-1-фенилэтенамин (4.3ae)



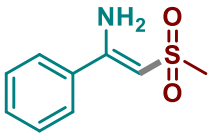
Желтый порошок. $T_{пл.}$ = 163.0-164.5°C. Выход 250 мг (65%). R_f = 0.46 (ПЭ-ЭА, 2:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, DMSO-d_6), δ: 5.13 (с, 1H), 7.16 (уш. с., 2H), 7.39–7.55 (м, 5H), 7.70 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H), 7.96 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, DMSO-d_6), δ: 88.2, 100.0, 126.8, 127.3, 128.6, 130.7, 135.8, 138.0, 144.6, 157.3.

(*Z*)-2-(нафталин-2-илсульфонил)-1-фенилэтенамин (4.3af)



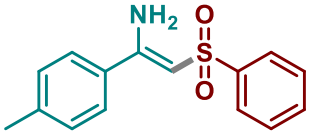
Светло-желтый порошок. $T_{пл.}$ = 122.0-124.0°C. Выход 138 мг (45%). R_f = 0.32 (ПЭ-ЭА, 2:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 5.16 (с, 1H), 6.04 (уш. с., 2H), 7.34–7.48 (м, 5H), 7.56–7.64 (м, 2H), 7.88–7.98 (м, 4H), 8.50 (с, 1H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 92.0, 122.0, 126.4, 126.8, 127.5, 128.0, 128.6, 129.1, 129.4, 129.5, 131.0, 132.4, 134.9, 137.0, 141.4, 156.7.

(*Z*)-2-(метилсульфонил)-1-фенилэтенамин (4.3ag)



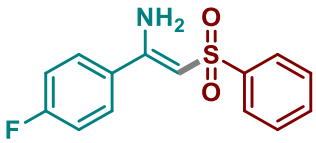
Коричневое масло. Выход 156 мг (80%). R_f = 0.30 (ПЭ-ЭА, 1.5:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 3.00 (с, 3H), 5.02 (с, 1H), 5.86 (уш. с., 2H), 7.37–7.50 (м, 5H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 44.6, 91.0, 126.2, 129.0, 130.8, 136.7, 156.9.

(*Z*)-2-(фенилсульфонил)-1-(*пара*-толил)этенамин (4.3ba)



Светло-желтый порошок. $T_{пл.}$ = 77.0-78.0°C. Выход 240 мг (88%). R_f = 0.60 (ПЭ-ЭА, 2:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 2.36 (с, 3H), 5.08 (с, 1H), 5.98 (уш. с., 2H), 7.18 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H), 7.35 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 7.46–7.57 (м, 3H), 7.95 (дд, *J* = 1.3, 7.9 Гц, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 21.4, 91.3, 126.0, 126.3, 129.0, 129.7, 132.4, 134.1, 141.4, 144.8, 156.7. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 274.0905, вычислено для $[C_{15}H_{16}NO_2S]^+$. Найдено: 274.0896.

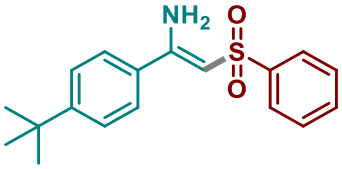
(*Z*)-1-(4-фторфенил)-2-(фенилсульфонил)этенамин (4.3ca)



Бесцветный порошок. $T_{пл.}$ = 98.0-100.0°C. Выход 243 мг (88%). R_f = 0.61 (ПЭ-ЭА, 2:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 5.02 (с, 1H), 6.02 (уш. с., 2H), 7.05 (т, *J* = 8.5 Гц, 2H), 7.43–7.55 (м, 5H), 7.93 (д, *J* = 6.9 Гц, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 91.9, 116.1 (д, *J* = 21.9 Гц), 126.0, 128.5 (д, *J* = 8.6 Гц), 129.1, 132.5, 133.0 (д, *J* = 3.2 Гц), 144.4, 155.6, 164.2 (д, *J* = 251.3 Гц). **Масс-спектр**

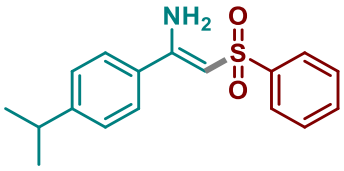
высокого разрешения (ESI), *m/z* $[M+H]^+$ = 278.0657, вычислено для $[C_{14}H_{13}FNO_2S]^+$. Найдено: 278.0646.

(*Z*)-1-(4-(*трет*-бутил)фенил)-2-(фенилсульфонил)этенамин (4.3da)



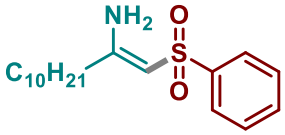
Бесцветный порошок. $T_{пл.}$ = 149.0-150.0°C. Выход 268 мг (85%). R_f = 0.78 (ПЭ-ЭА, 2:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 1.30 (с, 9H), 5.10 (с, 1H), 6.00 (уш. с., 2H), 7.40 (с, 4H), 7.45–7.54 (м, 3H), 7.95 (дд, *J* = 8.0, 1.4 Гц, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 31.2, 34.9, 91.3, 126.0, 126.1, 129.0, 132.3, 134.0, 144.8, 154.5, 156.6. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 316.1366, вычислено для $[C_{18}H_{22}NO_2S]^+$. Найдено: 316.1366.

(*Z*)-1-(4-*изо*-пропилфенил)-2-(фенилсульфонил)этенамин (4.3ea)



Бесцветный порошок. $T_{пл.}$ = 106.0-108.0°C. Выход 270 мг (90%). R_f = 0.80 (ПЭ-ЭА, 2:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 1.22 (д, *J* = 6.9 Гц, 6H), 2.86–2.95 (м, 1H), 5.08 (с, 1H), 6.01 (уш. с., 2H) 7.23 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H), 7.40 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H), 7.46–7.54 (м, 3H), 7.94 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 23.8, 34.0, 91.2, 126.0, 126.4, 127.1, 129.0, 132.3, 134.4, 144.7, 152.2, 156.7. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 302.1209, вычислено для $[C_{17}H_{20}NO_2S]^+$. Найдено: 302.1211.

(*Z*)-1-(фенилсульфонил)додец-1-ен-2-амин (4.3fa)



Бесцветное масло. Выход 246 мг (76%). R_f = 0.40 (ПЭ-ЭА, 5:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 0.89 (т, *J* = 6.6 Гц, 3H), 1.17–1.24 (м, 14H), 1.49–1.53 (м, 2H), 2.09 (т, *J* = 7.7 Гц, 2H), 4.72 (с, 1H), 5.87 (уш. с., 2H), 7.45–7.54 (м, 3H), 7.88–7.91 (м, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 14.1, 22.7, 27.6, 28.8, 29.2, 29.3, 29.4, 29.5, 31.8, 36.9, 90.0, 125.7, 128.8, 132.0, 144.9, 159.4. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+Na]^+$ = 346.1811, вычислено для $[C_{18}H_{29}NNaO_2S]^+$. Найдено: 346.1808.

Экспериментальная часть к главе 2.5.

Исходные материалы. 4-Метоксибензолсульфонилхлорид, 4-ацетамидбензолсульфонилхлорид, 4-фторбензолсульфонилхлорид, 4-хлорбензолсульфонилхлорид, нафталин-2-сульфонилхлорид, тиофен-2-сульфонилхлорид, метансульфонилхлорид (MsCl), этансульфонилхлорид, пропан-2-сульфонилхлорид, циклопропансульфонилхлорид, бензолсульфинат натрия, стирол, 1-метил-4-винилбензол, 1-изопропил-4-винилбензол, 1-(*трет*-бутил)-4-винилбензол, 1-метокси-4-винилбензол, 1-фтор-4-винилбензол, 1-хлор-4-винилбензол, 1-бром-4-винилбензол, 1-(хлорметил)-4-винилбензол, 4-этинилбензонитрил, 1-этинил-4-нитробензол, 1-метил-3-винилбензол, 1-хлор-3-винилбензол, 1-бром-3-винилбензол, 1-хлор-2-винилбензол, 1-фтор-2-винилбензол, 2-винилнафталин, 1,2-дигидронафталин, 1-этинилциклогексан-1-ол, окт-1-ин, 5,5-диметил-1-пирролин N-оксид (DMPO), 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (TEMPO), 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (BHT), Na_2SO_4, $MgSO_4$, Na_2SO_3, $NaHCO_3$, $Na_2S_2O_3$, NaN_3, $AgNO_3$, $Mn(OAc)_2{\cdot}4H_2O$, $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ (CAN), t-BuOK, Et_3N, триметилсилилазид, ICl, Br_2, концентрированная соляная кислота, петролейный эфир (ПЭ, 40/70), этилацетат (ЭА), тетрагидрофуран (THF), диметилсульфоксид (DMSO), метанол (MeOH), диэтиловый эфир (Et_2O), ацетонитрил (MeCN), этанол (EtOH), дихлорметан, $CHCl_3$ были приобретены у коммерческих поставщиков и использованы без предварительной очистки. Сульфинаты натрия **5.2c-5.2h**, **5.2j-5.2l**,[301] 1-этинилциклогекс-1-ен,[302] винилазиды **5.1a-5.1d**, **5.1f**, **5.1g** и **5.1i-5.1n**,[122] винилазиды **5.1e**, **5.1h**, **5.1o** и **5.1p**,[129] и винилазиды **5.1j**, **5.1k**, **5.1s** и **5.1t**,[303] были получены согласно литературным методикам.

Описание эксперимента к Таблице 5.1:

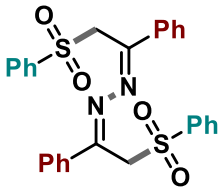
В круглодонной колбе объемом 50 мл, снабженной магнитной мешалкой, растворяли бензолсульфинат натрия **5.2a** (164–246 мг, 1–1.5 ммоль, 1.0–1.5 экв.), (1-азидовинил)бензол **5.1a** (145-218 мг, 1-1.5 ммоль, 1.0–2.0 экв.) и 10 мл соответствующего растворителя. К полученному раствору одной порцией при перемешивании добавляли CAN (274-822 мг, 0.5-1.5 ммоль, 0.5-1.5 экв.) и реакционную смесь перемешивали 30 мин (опыт 4), 60 мин (опыты 1-3 и 7-13) или 90 мин (опыт 5) при комнатной температуре или при 40°C (опыт 6). После завершения реакции, реакционную смесь разбавляли водой (50 мл) и экстрагировали ДХМ (4×10 мл). Объединенный органический слой промывали водой (10 мл) и рассолом (10 мл), сушили над Na_2SO_4 и упаривали при пониженном давлении. Выход продукта **5.3aa** определяли с помощью спектроскопии ^{1}H ЯМР с 1,4-динитробензолом в качестве внутреннего стандарта.

Описание эксперимента к Таблице 5.2:

В круглодонной колбе объемом 50 мл, снабженной магнитной мешалкой, растворяли винилазид **5.1** (1.5 ммоль, 1,5 экв.) и сульфинат натрия **5.2** (1 ммоль, 1.0 экв.), в 10 мл смеси ТГФ-ДМСО (1:1). К полученному раствору одной порцией при перемешивании добавляли CAN (1.5 ммоль, 1.5 экв.) и реакционную смесь перемешивали 60 мин при комнатной температуре. Далее реакционную смесь разбавляли водой (50 мл) и экстрагировали ДХМ (4×10 мл). Объединенный органический слой промывали водой (10 мл) и рассолом (10 мл), осушали над Na_2SO_4 и упаривали при пониженном давлении. Целевые продукты **5.3aa-5.3ta** были выделены с помощью колоночной хроматографии на SiO_2 с градиентным элюированием с использованием смеси $CHCl_3$-ЭА в градиенте ЭА от 2 до 5 об.%.

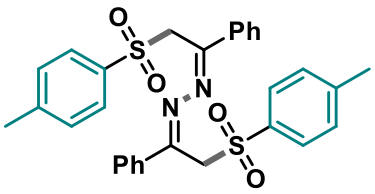
Примечание: *для кетазина* ***5.3ai*** *из-за низкой растворимости в ДХМ процедура выделения была изменена. После завершения реакции полученную смесь разбавляли 50 мл воды и выпавший осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре. Полученный ярко-желтый осадок промывали 20 мл воды, 10 мл холодного этанола и 20 мл диэтилового эфира, а затем сушили на воздухе. Полученный продукт* ***5.3ai*** *был охарактеризован без какой-либо дополнительной очистки.*

(1Z,2Z)-1,2-бис(1-фенил-2-(фенилсульфонил)этилиден)гидразин (5.3aa).



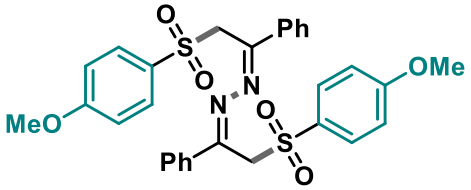
Ярко-оранжевый порошок. $T_{пл.}$ = 185.0-186.0°C. Выход 222 мг (86%). R_f = 0.33 ($CHCl_3$-ЭА, 50:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 4.90 (с, 4H), 7.25–7.31 (м, 4H), 7.38–7.51 (м, 8H), 7.71–7.79 (м, 8H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 55.2, 128.2, 128.4, 128.6, 129.0, 131.3, 133.8, 135.3, 139.8, 155.6. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+Na]^+$ = 539.1070, вычислено для $[C_{28}H_{24}N_2NaO_4S_2]^+$. Найдено: 539.1061.

(1Z,2Z)-1,2-бис(1-фенил-2-тозилэтилиден)гидразин (5.3ab).



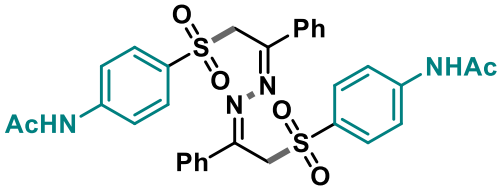
Ярко-оранжевый порошок. $T_{пл.}$ = 190.0-192.0°C. Выход 229 мг (84%). R_f = 0.41 ($CHCl_3$-ЭА, 50:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 2.27 (с, 6H), 4.87 (с, 4H), 7.05 (д, J = 8.1 Гц, 4H), 7.38–7.43 (м, 4H), 7.46–7.51 (м, 2H), 7.59 (д, J = 8.2 Гц, 4H), 7.77 (д, J = 7.4 Гц, 4H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 21.7, 55.3, 128.2, 128.5, 128.5, 129.6, 131.3, 135.4, 137.0, 144.9, 155.8. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 545.1563, вычислено для $[C_{30}H_{29}N_2O_4S_2]^+$. Найдено: 545.1565.

(1Z,2Z)-1,2-бис(2-((4-метоксифенил)сульфонил)-1-фенилэтилиден)гидразин (5.3ac).



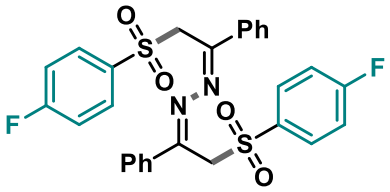
Ярко-оранжевый порошок. $T_{пл.}$ = 171.0-173.0°C. Выход 225 мг (78%). R_f = 0.34 ($CHCl_3$-ЭА, 50:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, DMSO-d_6), δ: 3.70 (с, 6H), 5.09 (с, 4H), 6.86–6.89 (м, 4H), 7.41–7.46 (м, 4H), 7.49–7.54 (м, 2H), 7.57–7.60 (м, 4H), 7.79–7.82 (м, 4H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, DMSO-d_6), δ: 54.4, 55.6, 114.3, 128.0, 128.1, 130.0, 130.9, 131.2, 135.3, 155.9, 163.2. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+Na]^+$ = 599.1281, вычислено для $[C_{30}H_{28}N_2NaO_6S_2]^+$. Найдено: 599.1289.

N,N'-(((2Z,2'Z)-гидразин-1,2-диилиденбис(2-фенилэтан-1-ил-2-илиденсульфонил))бис(4,1-фенилен))диацетамид (5.3ad).



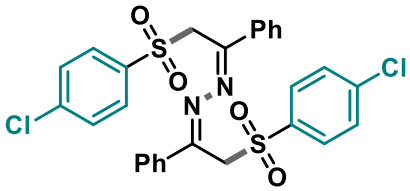
Ярко-оранжевый порошок. $T_{пл.}$ = 238.0-240.0°C. Выход 202 мг (64%). R_f = 0.31 ($CHCl_3$-ЭА, 50:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, DMSO-d_6), δ: 2.08 (с, 6H), 5.04 (с, 4H), 7.39–7.44 (м, 4H), 7.48–7.56 (м, 10H), 7.75–7.78 (м, 4H), 10.25 (м, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, DMSO-d_6), δ: 24.2, 54.4, 118.5, 128.0, 128.1, 129.0, 130.9, 133.0, 135.1, 144.1, 155.5, 169.0. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 631.1680, вычислено для $[C_{32}H_{31}N_4O_6S_2]^+$. Найдено: 631.1680.

(1Z,2Z)-1,2-бис(2-((4-фторфенил)сульфонил)-1-фенилэтилиден)гидразин (5.3ae).



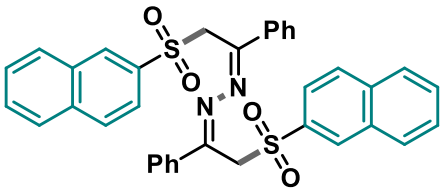
Ярко-оранжевый порошок. $T_{пл.}$ = 189.0-191.0°C. Выход 227 мг (82%). R_f = 0.62 ($CHCl_3$-ЭА, 50:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, DMSO-d_6), δ: 5.22 (с, 4H), 7.16–7.22 (м, 4H), 7.41–7.46 (м, 4H), 7.50–7.55 (м, 2H), 7.72–7.77 (м, 4H), 7.79–7.82 (м, 4H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, DMSO-d_6), δ: 54.1, 116.3 (д, J = 22.9 Гц), 128.1 (д, J = 9.4 Гц), 131.0, 131.0 131.2, 135.1, 135.8 (д, J = 2.6 Гц), 156.1, 165.0 (д, J = 253.4 Гц). **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+K]^+$ = 591.0621, вычислено для $[C_{28}H_{22}F_2N_2KO_4S_2]^+$. Найдено: 591.0624.

(1Z,2Z)-1,2-бис(2-((4-хлорфенил)сульфонил)-1-фенилэтилиден)гидразин (5.3af).



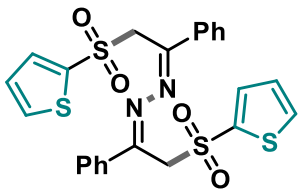
Ярко-оранжевый порошок. $T_{пл.}$ = 249.0-250.0°C. Выход 243 мг (83%). R_f = 0.63 ($CHCl_3$-ЭА, 50:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, DMSO-d_6), δ: 5.18 (с, 4H), 7.42–7.46 (м, 8H), 7.51–7.53 (м, 2H), 7.68–7.71 (м, 4H), 7.78–7.81 (м, 4H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, DMSO-d_6), δ: 54.0, 128.1, 128.2, 129.2, 129.7, 131.0, 135.1, 138.3, 139.1, 156.1. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 587.0443, вычислено для $[C_{28}H_{23}{}^{37}Cl_2N_2O_4S_2]^+$. Найдено: 587.0440.

(1Z,2Z)-1,2-бис(2-(нафталин-2-илсульфонил)-1-фенилэтилиден)гидразин (5.3ag).



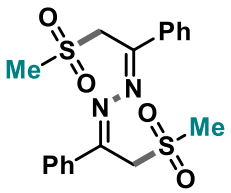
Ярко-оранжевый порошок. $T_{пл.}$ = 168.0-169.0°C. Выход 234 мг (76%). R_f = 0.51 ($CHCl_3$-ЭА, 50:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, DMSO-d_6), δ: 5.07 (с, 4H), 7.21–7.26 (м, 4H), 7.36–7.41 (м, 2H), 7.59–7.72 (м, 10H), 7.72–8.00 (м, 6H), 8.37 (д, J = 1.4 Гц, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, DMSO-d_6), δ: 54.3, 122.5, 127.6, 127.8, 127.8, 128.0, 129.2, 129.3, 129.4, 129.4, 130.8, 131.5, 134.8, 134.9, 136.8, 155.1. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+Na]^+$ = 639.1383, вычислено для $[C_{36}H_{28}N_2NaO_4S_2]^+$. Найдено: 639.1381.

(1Z,2Z)-1,2-бис(1-фенил-2-(тиофен-2-илсульфонил)этилиден)гидразин (5.3ah).



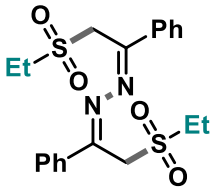
Ярко-оранжевый порошок. $T_{пл.}$ = 211.0-212.0°C. Выход 193 мг (73%). R_f = 0.36 ($CHCl_3$-ЭА, 50:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, DMSO-d_6), δ: 5.27 (с, 4H), 7.02–7.04 (м, 2H), 7.43–7.55 (м, 8H), 7.88–7.92 (м, 6H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, DMSO-d_6), δ: 55.2, 128.1, 128.1, 128.2, 131.0, 134.8, 135.1, 135.8, 139.9, 155.6. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+Na]^+$ = 551.0198, вычислено для $[C_{24}H_{20}N_2NaO_4S_4]^+$. Найдено: 551.0184.

(1Z,2Z)-1,2-бис(2-(метилсульфонил)-1-фенилэтилиден)гидразин (5.3ai).



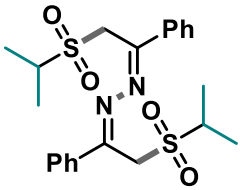
Ярко-желтый порошок. $T_{пл.}$ = 262.0-263.0°C. Выход 131 мг (68%). R_f = 0.32 ($CHCl_3$-ЭА, 50:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, DMSO-d_6), δ: 3.02 (с, 6H), 5.18 (с, 4H), 7.52–7.55 (с, 6H), 8.14–8.17 (м, 4H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, DMSO-d_6), δ: 42.6, 52.8, 128.2, 128.5, 131.1, 135.6, 156.4. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 393.0937, вычислено для $[C_{18}H_{21}N_2O_4S_2]^+$. Найдено: 393.0932.

(1Z,2Z)-1,2-бис(2-(этилсульфонил)-1-фенилэтилиден)гидразин (5.3aj).



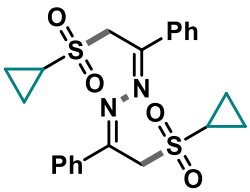
Желтые кристаллы. $T_{пл.}$ = 185.0-186.0°C. Выход 182 мг (87%). R_f = 0.36 ($CHCl_3$-ЭА, 30:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 1.31 (т, *J* = 7.4 Гц, 6H), 3.07 (кв, *J* = 7.4 Гц, 4H), 4.94 (с, 4H), 7.45–7.55 (м, 6H), 8.05–8.07 (м, 4H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 6.7, 49.6, 51.9, 128.1, 129.0, 131.7, 135.7, 156.8. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 421.1250, вычислено для $[C_{20}H_{25}N_2O_4S_2]^+$. Найдено: 421.1254.

(1Z,2Z)-1,2-бис(2-(изопропилсульфонил)-1-фенилэтилиден)гидразин (5.3ak).



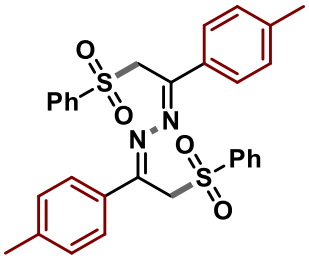
Ярко-желтый порошок. $T_{пл.}$ = 213.0-214.0°C. Выход 128 мг (57%). R_f = 0.41 ($CHCl_3$-ЭА, 30:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 1.33 (д, *J* = 6.9 Гц, 12H), 3.25 (септ, *J* = 6.9 Гц, 2H), 4.85 (с, 4H), 7.44–7.53 (м, 6H), 8.03–8.07 (м, 4H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 15.6, 49.5, 55.4, 128.1, 128.8, 131.4, 135.9, 155.8. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 449.1563, вычислено для $[C_{22}H_{29}N_2O_4S_2]^+$. Найдено: 449.1558.

(1Z,2Z)-1,2-бис(2-(циклопропилсульфонил)-1-фенилэтилиден)гидразин (5.3al).



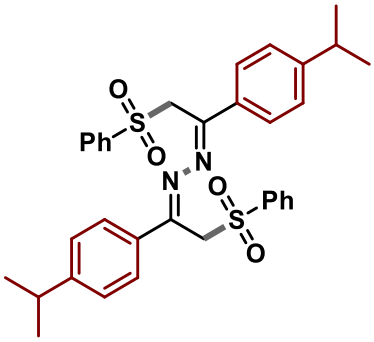
Ярко-желтый порошок. $T_{пл.}$ = 204.0-205.0°C. Выход 189 мг (85%). R_f = 0.35 ($CHCl_3$-ЭА, 50:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, DMSO-d_6), δ: 0.84–0.94 (м, 8H), 2.69–2.77 (м, 2H), 5.22 (с, 4H), 7.47–7.54 (м, 6H), 8.12–8.16 (м, 4H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, DMSO-d_6), δ: 4.8, 31.1, 52.0, 128.2, 128.5, 131.1, 135.6, 155.9. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 445.1250, вычислено для $[C_{22}H_{25}N_2O_4S_2]^+$. Найдено: 445.1251.

(1Z,2Z)-1,2-бис(2-(фенилсульфонил)-1-(*пара*-толил)этилиден)гидразин (5.3ba).



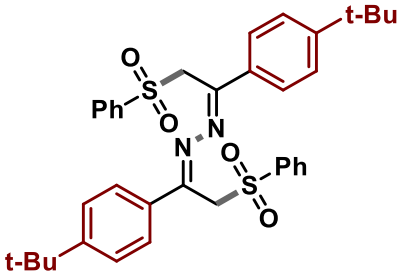
Ярко-оранжевый порошок. $T_{пл.}$ = 245.0-246.0°C. Выход 223 мг (82%). R_f = 0.55 ($CHCl_3$-ЭА, 50:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, DMSO-d_6), δ: 2.39 (с, 6H), 5.08 (с, 4H), 7.25 (д, *J* = 8.2 Гц, 4H), 7.39–7.44 (м, 4H), 7.55–7.60 (м, 2H), 7.63–7.70 (м, 8H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, DMSO-d_6), δ: 21.0, 53.9, 127.7, 128.1, 128.8, 129.1, 132.5, 134.0, 139.6, 141.0, 155.3. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+Na]^+$ = 567.1383, вычислено для $[C_{30}H_{28}N_2NaO_4S_2]^+$. Найдено: 567.1387.

(1Z,2Z)-1,2-бис(1-(4-изопропилфенил)-2-(фенилсульфонил)этилиден)гидразин (5.3ca).



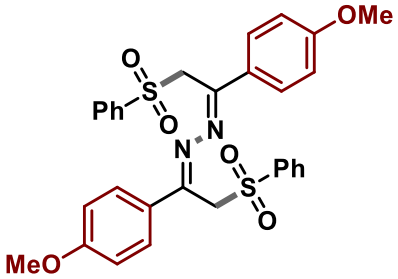
Ярко-оранжевый порошок. $T_{пл.}$ = 226.0-228.0°C. Выход 279 мг (93%). R_f = 0.73 ($CHCl_3$-ЭА, 50:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, DMSO-d_6), δ: 1.28 (д, *J* = 6.9 Гц, 12H), 2.98 (м, 2H), 5.08 (с, 4H), 7.28 (д, *J* = 8.3 Гц, 4H), 7.39–7.44 (м, 4H), 7.54–7.59 (м, 2H), 7.68–7.73 (м, 8H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, DMSO-d_6), δ: 23.5, 33.3, 54.1,126.1, 127.6, 128.0, 128.9, 132.8, 133.7, 139.6, 151.5, 155.1. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+K]^+$ = 639.1748, вычислено для $[C_{34}H_{36}N_2KO_4S_2]^+$. Найдено: 639.1736.

(1Z,2Z)-1,2-бис(1-(4-(*трет*-бутил)фенил)-2-(фенилсульфонил)этилиден)гидразин (5.3da).



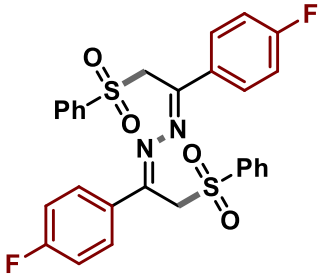
Ярко-оранжевый порошок. $T_{пл.}$ = 229.0-230.0°C. Выход 195 мг (62%). R_f = 0.35 ($CHCl_3$-ЭА, 50:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, DMSO-d_6), δ: 1.36 (с, 18H), 5.09 (с, 4H), 7.38–7.44 (м, 8H), 7.54–7.58 (м, 2H), 7.67–7.73 (м, 8H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, DMSO-d_6), δ: 30.9, 34.6, 54.1, 125.0, 127.7, 127.9, 129.0, 132.5, 133.9, 139.6, 153.8, 155.1. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+Na]^+$ = 651.2322, вычислено для $[C_{36}H_{40}N_2NaO_4S_2]^+$. Найдено: 651.2314.

(1Z,2Z)-1,2-бис(1-(4-метоксифенил)-2-(фенилсульфонил)этилиден)гидразин (5.3ea).



Ярко-оранжевый порошок. $T_{пл.}$ = 249.0-251.0°C. Выход 262 мг (91%). R_f = 0.75 ($CHCl_3$-ЭА, 50:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, DMSO-d_6), δ: 3.86 (с, 6H), 5.08 (с, 4H), 6.97–7.00 (м, 4H), 7.39–7.44 (м, 4H), 7.54–7.60 (м, 2H), 7.63–7.66 (м, 4H), 7.74–7.77 (м, 4H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, DMSO-d_6), δ: 53.7, 55.4, 113.7, 127.7, 127.8, 129.1, 129.9, 133.9, 139.5, 154.7, 161.6. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 577.1462, вычислено для $[C_{30}H_{29}N_2O_6S_2]^+$. Найдено: 577.1467.

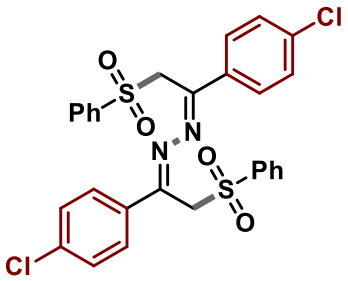
(1Z,2Z)-1,2-бис(1-(4-фторфенил)-2-(фенилсульфонил)этилиден)гидразин (5.3fa).



Ярко-оранжевый порошок. $T_{пл.}$ = 205.0-206.0°C. Выход 221 мг (80%). R_f = 0.38 ($CHCl_3$-ЭА, 50:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, DMSO-d_6), δ: 5.14 (с, 4H), 7.24–7.30 (м, 4H), 7.39–7.44 (м, 4H), 7.53–7.58 (м, 2H), 7.66–7.68 (м, 4H), 7.84–7.89 (м, 4H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, DMSO-d_6), δ: 53.9, 115.2 (д, *J*

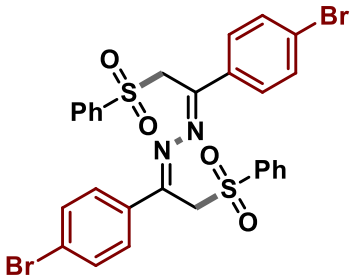
= 21.8 Гц), 127.8, 129.1, 130.6 (д, *J* = 8.8 Гц), 131.7 (д, *J* = 2.9 Гц), 134.0, 139.3, 155.0, 163.8 (д, *J* = 249.7 Гц). **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+K]^+$ = 591.0621, вычислено для $[C_{28}H_{22}F_2N_2KO_4S_2]^+$. Найдено: 591.0613.

(1Z,2Z)-1,2-бис(1-(4-хлорфенил)-2-(фенилсульфонил)этилиден)гидразин (5.3ga).



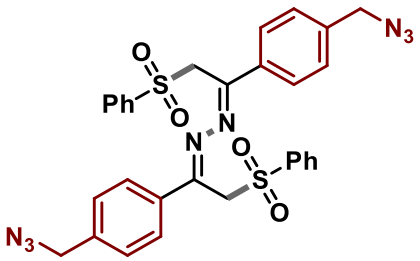
Ярко-оранжевый порошок. $T_{пл.}$ = 247.0-249.0°C. Выход 263 мг (90%). R_f = 0.46 ($CHCl_3$-ЭА, 50:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, DMSO-d_6), δ: 5.10 (с, 4H), 7.41–7.51 (м, 8H), 7.56–7.61 (м, 2H), 7.68–7.71 (м, 4H), 7.80–7.83 (м, 4H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, DMSO-d_6), δ: 53.9, 127.7, 128.2, 129.1, 129.9, 133.9, 134.0, 135.9, 139.2, 155.2. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 585.0471, вычислено для $[C_{28}H_{23}{}^{35}Cl_2N_2O_4S_2]^+$. Найдено: 585.0476.

(1Z,2Z)-1,2-бис(1-(4-бромфенил)-2-(фенилсульфонил)этилиден)гидразин (5.3ha).



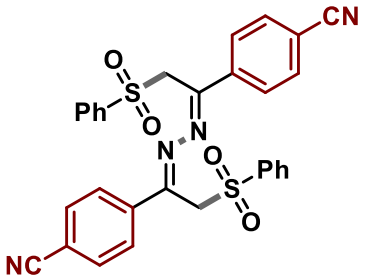
Ярко-оранжевый порошок. $T_{пл.}$ = 265.0-267.0°C. Выход 277 мг (82%). R_f = 0.71 ($CHCl_3$-ЭА, 50:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, DMSO-d_6), δ: 5.11 (с, 4H), 7.40–7.45 (м, 4H), 7.52–7.60 (м, 2H), 7.63–7.67 (м, 8H), 7.72–7.75 (м, 4H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, DMSO-d_6), δ: 53.8, 125.0, 127.8, 129.2, 130.2, 131.2, 134.1, 134.3, 139.2, 155.4. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+Na]^+$ = 694.9280, вычислено для $[C_{28}H_{22}{}^{79}Br_2N_2NaO_4S_2]^+$. Найдено: 694.9270.

(1Z,2Z)-1,2-бис(1-(4-(азидометил)фенил)-2-(фенилсульфонил)этилиден)гидразин (5.3ia).



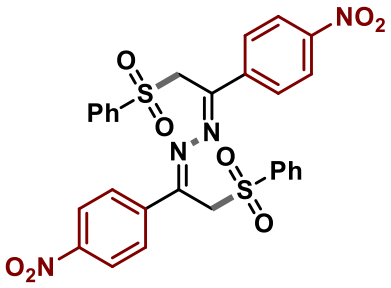
Ярко-оранжевый порошок. $T_{пл.}$ = 183.0-185.0°C. Выход 279 мг (89%). R_f = 0.60 ($CHCl_3$-ЭА, 50:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, DMSO-d_6), δ: 4.56 (с, 4H), 5.14 (с, 4H), 7.37–7.45 (м, 8H), 7.52–7.57 (м, 2H), 7.67–7.69 (m, 4H), 7.82–7.85 (m, 4H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, DMSO-d_6), δ: 53.2, 54.0, 127.7, 128.1, 128.5, 129.1, 134.0, 134.9, 138.6, 139.5, 155.4. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 627.1591, вычислено для $[C_{30}H_{27}N_8O_4S_2]^+$. Найдено: 627.1587.

4,4'-((1Z,1'Z)-гидразин-1,2-диилиденбис(2-фенилсульфонил)этан-1-ил-1-илиден)) дибензонитрил (5.3ja).



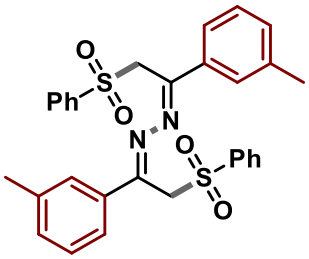
Ярко-оранжевый порошок. $T_{пл.}$ = 162.0-163.0°C. Выход 221 мг (78%). R_f = 0.38 ($CHCl_3$-ЭА, 30:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, DMSO-d_6), δ: 5.19 (с, 4H), 7.39–7.44 (м, 4H), 7.53–7.58 (м, 2H), 7.66–7.69 (м, 4H), 7.91 (д, *J* = 8.4 Гц, 4H), 7.99 (д, *J* = 8.4 Гц, 4H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, DMSO-d_6), δ: 54.0, 113.2, 118.5, 127.9, 127.9, 129.0, 129.2, 132.1, 134.2, 139.1, 155.5. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+Na]^+$ = 589.0975, вычислено для $[C_{30}H_{22}N_4NaO_4S_2]^+$. Найдено: 589.0975.

(1Z,2Z)-1,2-бис(1-(4-нитрофенил)-2-(фенилсульфонил)этилиден)гидразин (5.3ka).



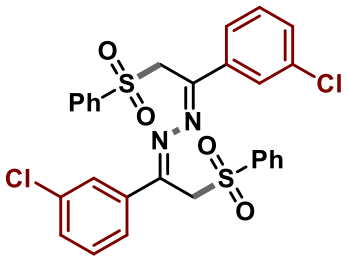
Ярко-оранжевый порошок. $T_{пл.}$ = 181.0-182.0°C. Выход 215 мг (71%). R_f = 0.49 ($CHCl_3$-ЭА, 30:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, DMSO-d_6), δ: 5.22 (с, 4H), 7.39–7.44 (м, 4H), 7.52–7.57 (м, 2H), 7.67–7.69 (м, 4H), 8.09 (д, *J* = 9.0 Гц, 4H), 8.28 (д, *J* = 9.0 Гц, 4H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, DMSO-d_6), δ: 54.2, 123.2, 127.9, 129.3, 129.7, 134.3, 140.0, 140.7, 148.7, 155.4. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 607.0952, вычислено для $[C_{28}H_{23}N_4O_8S_2]^+$. Найдено: 607.0942.

(1Z,2Z)-1,2-бис(2-(фенилсульфонил)-1-(*мета*-толил)этилиден)гидразин (5.3la).



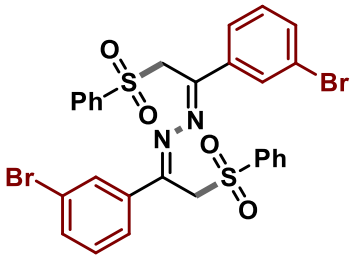
Ярко-оранжевый порошок. $T_{пл.}$ = 225.0-227.0°C. Выход 261 мг (96%). R_f = 0.43 ($CHCl_3$-ЭА, 50:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, DMSO-d_6), δ: 2.36 (с, 6H), 5.10 (с, 4H), 7.31–7.32 (м, 4H), 7.41–7.46 (м, 4H), 7.56–7.63 (м, 6H), 7.70–7.73 (м, 4H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, DMSO-d_6), δ: 21.0, 54.2, 125.3, 127.6, 128.1, 128.4, 129.0, 131.6, 133.9, 135.1, 137.3, 139.7, 155.4. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+Na]^+$ = 567.1383, вычислено для $[C_{30}H_{28}N_2NaO_4S_2]^+$. Найдено: 567.1389.

(1Z,2Z)-1,2-бис(1-(3-хлорфенил)-2-(фенилсульфонил)этилиден)гидразин (5.3ma).



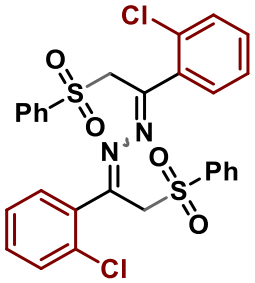
Ярко-оранжевый порошок. $T_{пл.}$ = 237.0-239.0°C. Выход 234 мг (80%). R_f = 0.61 ($CHCl_3$-ЭА, 50:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, DMSO-d_6), δ: 5.14 (с, 4H), 7.43–7.49 (м, 6H), 7.55–7.59 (м, 4H), 7.71–7.74 (м, 4H), 7.77–7.80 (м, 2H), 7.84–7.85 (м, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, DMSO-d_6), δ: 54.1, 126.9, 127.7, 127.7, 129.1,130.0, 130.8, 133.2, 134.0, 137.1, 139.3, 155.1. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+Na]^+$ = 607.0290, вычислено для $[C_{28}H_{22}{}^{35}Cl_2N_2NaO_4S_2]^+$. Найдено: 607.0286.

(1Z,2Z)-1,2-бис(1-(3-бромфенил)-2-(фенилсульфонил)этилиден)гидразин (5.3na).



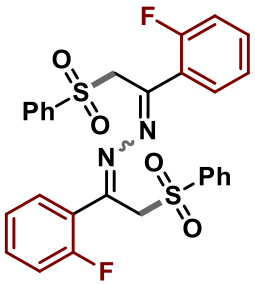
Ярко-оранжевый порошок. $T_{пл.}$ = 233.0-235.0°C. Выход 287 мг (85%). R_f = 0.50 ($CHCl_3$-ЭА, 50:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, DMSO-d_6), δ: 5.16 (с, 4H), 7.38–7.48 (м, 6H), 7.55–7.60 (м, 2H), 7.70–7.73 (м, 6H), 7.82–7.84 (м, 2H), 8.00 (с, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, DMSO-d_6), δ: 54.1, 121.7, 127.2, 127.7, 129.1, 130.2, 130.5, 133.7, 134.0, 137.3, 139.3, 155.1. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+Na]^+$ = 694.9280, вычислено для $[C_{28}H_{22}{}^{79}Br_2N_2NaO_4S_2]^+$. Найдено: 694.9278.

(1Z,2Z)-1,2-бис(1-(2-хлорфенил)-2-(фенилсульфонил)этилиден)гидразин (мажорный) (5.3oa).



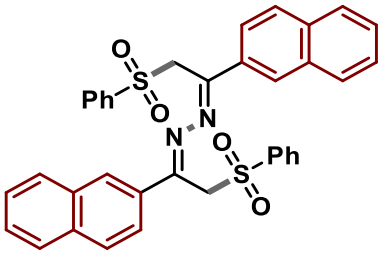
Смесь диастереомеров ZZ : ZE+EE (2.8:1). Ярко-оранжевый порошок. Выход 217 мг (74%). R_f = 0.31 ($CHCl_3$-ЭА, 50:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, DMSO-d_6), δ: *ZZ-изомер (мажорный)*: 5.08 (с, 4H), 7.23–7.98 (м, 18H); *ZE- и EE-изомеры (минорные)*: 4.79 (с, 4H, ZE- или EE-изомер), 4.85 (с, 4H, ZE- или EE-изомер), 7.23–7.98 (м, 18H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, DMSO-d_6), δ: 55.78, 56.56, 62.33, 126.39, 126.78, 126.95, 127.39, 127.51, 127.62, 127.92, 129.00, 129.10, 129.31, 129.67, 130.10, 130.20, 130.26, 130.71, 130.94, 131.05, 131.25, 131.43, 133.92, 134.09, 153.21, 154.04, 154.56. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+Na]^+$ = 607.0290, вычислено для $[C_{28}H_{22}{}^{35}Cl_2N_2NaO_4S_2]^+$. Найдено: 607.0280.

(1Z,2Z)-1,2-бис(1-(2-фторфенил)-2-(фенилсульфонил)этилиден)гидразин (мажорный) (5.3pa).



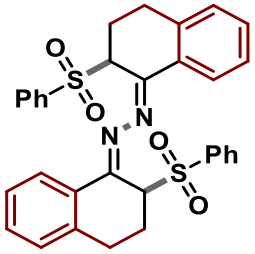
Смесь диастереомеров ZZ : ZE+EE (4.1:1). Ярко-оранжевый порошок. Выход 116 мг (выход 42%). R_f = 0.47 ($CHCl_3$-ЭА, 50:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, DMSO-d_6), δ: *ZZ-изомер (мажорный)*: 4.97 (с, 4H), 7.03–7.86 (м, 18H); *ZE- и EE-изомеры (минорные)*: 4.63 (с, 4H, ZE- или EE-изомер), 4.76 (с, 4H, ZE- или EE-изомер), 7.03–7.86 (м, 18H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, DMSO-d_6), δ: 55.5, 55.5, 56.0, 56.1, 62.8, 115.1, 115.4, 115.8, 116.1, 116.4, 123.5, 123.7, 123.8, 124.3, 124.3, 124.4, 124.4, 127.6, 127.7, 127.9, 129.0, 129.1, 129.3, 129.6, 129.6, 130.3, 130.3, 130.7, 130.8, 132.2, 132.2, 132.2, 132.3, 132.3, 132.4, 132.7, 132.8, 134.0, 134.1, 134.2, 138.8, 139.1, 150.7, 151.5, 151.5, 153.0, 153.0, 158.1, 158.3, 161.7. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+NH_4]^+$ = 570.1327, вычислено для $[C_{28}H_{26}F_2N_3O_4S_2]^+$. Найдено: 570.1327.

(1Z,2Z)-1,2-бис(1-(нафталин-2-ил)-2-(фенилсульфонил)этилиден)гидразин (5.3qa).



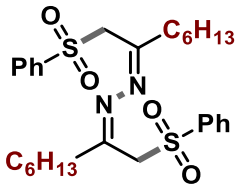
Ярко-оранжевый порошок. $T_{пл.}$ = 246.0-248.0°C. Выход 265 мг (86%). R_f = 0.74 ($CHCl_3$-ЭА, 50:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, DMSO-d_6), δ: 5.30 (с, 4H), 7.36–7.41 (м, 4H), 7.48–7.53 (м, 2H), 7.61–7.65 (м, 4H), 7.74–7.76 (м, 4H), 7.96–8.00 (м, 8H), 8.40 (с, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, DMSO-d_6), δ: 54.0, 124.2, 126.6, 127.5, 127.7, 127.7, 128.9, 129.0, 129.6, 129.6, 132.3, 132.6, 133.9, 134.0, 139.5, 155.5. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+K]^+$ = 655.1122, вычислено для $[C_{36}H_{28}KN_2O_4S_2]^+$. Найдено: 655.1116.

1,2-бис((S,Z)-2-(фенилсульфонил)-3,4-дигидронафталин-1(2H)-илиден)гидразин (5.3ra).



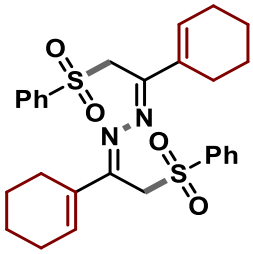
Ярко-оранжевый порошок. $T_{пл.}$ = 246.0-247.0°C. Выход 145 мг (51%). R_f = 0.39 ($CHCl_3$-ЭА, 50:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, DMSO-d_6), δ: 2.07–2.20 (м, 2H), 2.84 (дд, *J* = 16.6, 6.0 Гц, 4H), 3.57–3.69 (м, 2H), 5.40 (дд, *J* = 5.4, 1.8 Гц, 2H), 7.13–7.20 (м, 8H), 7.27–7.32 (м, 2H), 7.35–7.40 (м, 2H), 7.64–7.67 (м, 6H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, DMSO-d_6), δ: 23.2, 25.5, 59.3, 126.1, 126.6, 128.7, 128.7, 129.2, 130.9, 131.2, 133.3, 139.7, 139.9, 156.3. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 569.1563, вычислено для $[C_{32}H_{29}N_2O_4S_2]^+$. Найдено: 569.1563.

(1Z,2Z)-1,2-бис(1-(фенилсульфонил)октан-2-илиден)гидразин (5.3sa).



Бесцветный порошок. $T_{пл.}$ = 106.0-107.0°C. Выход 83 мг (31%). R_f = 0.78 ($CHCl_3$-ЭА, 50:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 0.88–0.91 (м, 6H), 1.22–1.35 (м, 16H), 2.40 (т, *J* = 7.4 Гц, 4H), 4.22 (с, 4H), 7.48–7.53 (м, 4H), 7.60–7.62 (м, 2H), 7.81–7.84 (м, 4H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 14.2, 22.7, 25.6, 29.1, 31.8, 37.2, 56.8, 128.2, 129.2, 133.9, 140.0, 158.6. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 533.2502, вычислено для $[C_{28}H_{41}N_2O_4S_2]^+$. Найдено: 533.2504.

(1Z,2Z)-1,2-бис(1-(циклогекс-1-ен-1-ил)-2-(фенилсульфонил)этилиден)гидразин (5.3ta).



Ярко-желтый порошок. $T_{пл.}$ = 170.0-171.0°C. Выход 197 мг (75%). R_f = 0.6 ($CHCl_3$-ЭА, 50:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 1.59–1.62 (м, 8H), 2.15–2.21 (м, 8H), 4.59 (с, 4H), 6.44 (д, *J* = 4.0 Гц, 2H), 7.43–7.48 (м, 4H), 7.55–7.60 (м, 2H), 7.79–7.81 (м, 4H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 21.9, 22.3, 25.0, 26.7, 53.6, 128.4, 128.9, 133.7, 135.8, 137.3, 140.2, 154.9. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 525.1876, вычислено для $[C_{28}H_{33}N_2O_4S_2]^+$. Найдено: 525.1866.

Описание эксперимента к Таблице 5.1 (масштабирование синтеза кетазина 5.3aa):

В круглодонной колбе объемом 100 мл, снабженной магнитной мешалкой, растворяли винилазид **5.1a** (1088 мг, 7.5 ммоль) и сульфинат натрия **5.2a** (821 мг, 5 ммоль), в 50 мл смеси ТГФ-ДМСО (1:1). К полученному раствору одной порцией при перемешивании добавляли CAN (4.11 г, 7.5 ммоль) и реакционную смесь перемешивали 60 мин при комнатной температуре. Далее реакционную смесь разбавляли водой (100 мл) и экстрагировали ДХМ (4×30 мл). Объединенный органический слой промывали водой (30 мл) и рассолом (30 мл), осушали над Na_2SO_4 и упаривали при пониженном давлении. Целевой продукт **5.3aa** был выделен с помощью колоночной хроматографии на SiO_2 с градиентным элюированием с использованием смеси $CHCl_3$-ЭА в градиенте ЭА от 2 до 5 об.%. Выход продукта **5.3aa** составил 70% (906 мг).

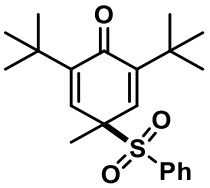
Описание эксперимента к Схеме 5.3 (уравнение а):

В круглодонной колбе объемом 100 мл, снабженной магнитной мешалкой, растворяли винилазид **5.1a** (218 мг, 1.5 ммоль), сульфинат натрия **5.2a** (164 мг, 1 ммоль) и 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил (TEMPO) (469 мг, 3 ммоль) в 10 мл смеси ТГФ-ДМСО (1:1). К полученному раствору одной порцией при перемешивании добавляли CAN (822 мг, 1.5 ммоль) и реакционную смесь перемешивали 60 мин при комнатной температуре. Далее реакционную смесь разбавляли водой (50 мл) и экстрагировали ДХМ (4×10 мл). Объединенный органический слой промывали водой (10 мл) и рассолом (10 мл), осушали над Na_2SO_4 и упаривали при пониженном давлении. Выход продукта **5.3aa** был определен с помощью ^{1}H ЯМР спектроскопии с внутренним стандартом 1,4-динитробензолом.

Описание эксперимента к Схеме 5.3 (уравнение b):

В круглодонную колбу объемом 100 мл снабженную магнитной мешалкой добавляли винилазид **5.1a** (218 мг, 1.5 ммоль), сульфинат натрия **5.2a** (164 мг, 1 ммоль) и 2,6-дитретбутил-4-метилфенол (BHT) (661 мг, 3 ммоль), а затем растворяли в 10 мл ТГФ-ДМСО (1:1). После этого одной порцией при перемешивании добавляли CAN (822 мг, 1.5 ммоль) и оставляли на 60 мин при комнатной температуре. По завершении реакционную смесь разбавляли водой (50 мл), и затем органическую фазу экстрагировали ДХМ (4×10 мл). Объединенный органический слой промывали водой (10 мл) и рассолом (10 мл), осушали над Na_2SO_4 и упаривали при пониженном давлении. Выход продукта **5.3aa** был определен с помощью ^{1}H ЯМР спектроскопии с внутренним стандартом 1,4-динитробензолом. После этого оставшаяся смесь была очищена с помощью колоночной хроматографии на SiO_2 с элюэнтом $CHCl_3$-ЭА в градиенте ЭА от 2 до 5 об.%. Был выделен продукт **5.2'** (14 мг).

2,6-ди-*трет*-бутил-4-метил-4-(фенилсульфонил)циклогекса-2,5-диен-1-он (5.2').

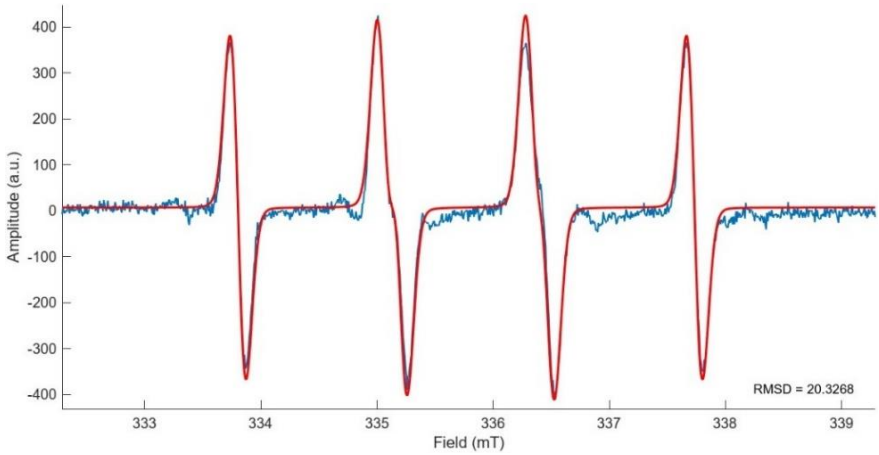


Бесцветный порошок. $T_{пл.}$ = 170.0-171.0°C. Выход 14 мг (4%). R_f = 0.71 (ПЭ-ЭА, 5:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 1.10 (с, 18H), 1.83 (с, 3H), 6.65 (с, 2H), 7.40 (т, *J* = 7.7 Гц, 2H), 7.56 (д, *J* = 7.5 Гц, 1H), 7.65 (д, *J* = 7.5 Гц, 2H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 18.6, 29.1, 35.4, 66.0, 128.4, 130.5, 133.8, 134.4, 135.7, 151.5, 183.8. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 361.1832, вычислено для $[C_{21}H_{29}O_3S]^+$. Найдено: 361.1835.

Описание эксперимента к Рисунку 5.1, A:

DMPO (5,5-диметил-1-пирролин N-оксид, 8 мг, 7×10^{-2} ммоль) был добавлен в виалу снабженную септой. После этого 0.01M раствор бензолсульфината натрия **5.2a** (1.6 мл) был добавлен с помощью шприца на 2 мл, который предварительно продували аргоном. Полученный раствор барботировали аргоном в течение 3 минут и затем добавили с помощью шприца на 2 мл 0.01M раствор церий (IV) аммоний нитрата (1.6 мл). Сразу после добавления CAN раствор помещали в предварительно заполненный аргоном капилляр (с внутренним диаметром ~1.2 мм). Капилляр с раствором помещали в спектрометр (время между добавлением CAN и съемкой составляло 2 минуты). Экспериментальный спектр обрабатывали и симулировали в программе EasySpin 6.0.0 [304] с применением следующих параметров (g_{iso}=2.00572, a_N= 1.27 мТ, a_H= 1.40 мТ) (Рис. 2.5.1).[305, 306]

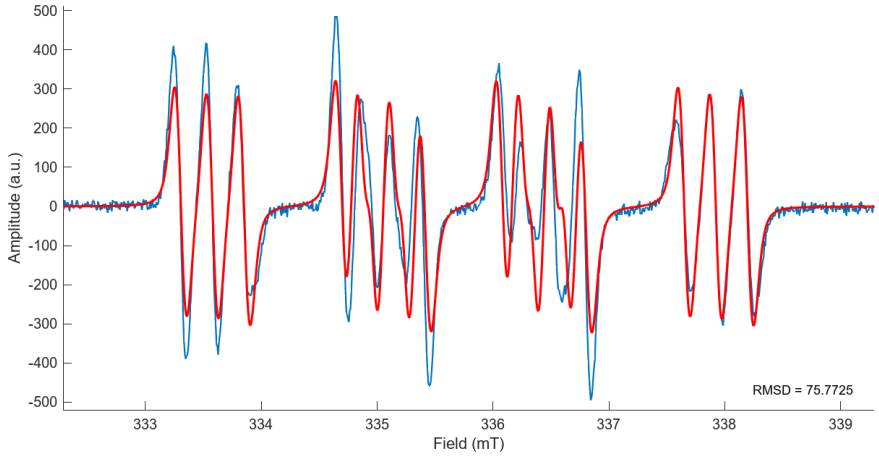
Рисунок 2.5.1. Экспериментальный ЭПР спектр спин-аддукта **A-1** (синяя линия) и симуляция спектра (красная линия).



В дополнение, коллегами из группы теоретической химии №24 ИОХ РАН Кликушиным Александром и Михаилом Медведевым были рассчитаны g-фактор и константы сверхтонкого взаимодействия для спин-аддукта **A-1** (g_{iso}=2.00564, a_N= 0.99 мТ, a_H= 1.97 мТ).

Описание эксперимента к Рисунку 5.1, B:

Рисунок 2.5.2. Экспериментальный ЭПР спектр спин-аддукта **A-2** (синяя линия) и симуляция спектра (красная линия).

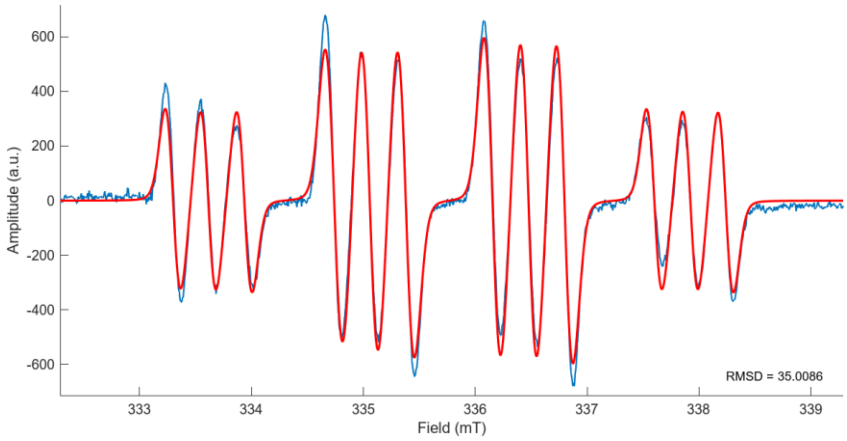


Для детектирования спин-аддукта **A-2**, DMPO (5,5-диметил-1-пирролин N-оксид, 8 мг, 7×10^{-2} ммоль) был добавлен в виалу снабженную септой. После этого 0.01M раствор бензолсульфината натрия **5.2a** (1 мл) и 0.01M раствор (1-азидовинил)бензола **5.1a** (1 мл) добавляли с помощью шприца на 2 мл, который предварительно продували аргоном. Полученный раствор барботировали аргоном в течение 3 минут и затем добавляли с помощью шприца на 2 мл 0.01M раствор церий (IV) аммоний нитрата (1 мл). Сразу после добавления CAN раствор помещали в предварительно заполненный аргоном капилляр (с внутренним диаметром ~1.2 мм). Капилляр с раствором помещали в спектрометр (время между добавлением CAN и съемкой составляло 2 минуты). Экспериментальный спектр обрабатывали и симулировали в программе EasySpin 6.0.0

с применением следующих параметров (g_{iso}=2.00583, a_N^1= 0.27 мТ, a_N^2= 1.39 мТ, a_H= 1.57 мТ) (Рис. 2.5.2). В дополнение, коллегами из группы теоретической химии №24 ИОХ РАН Кликушиным Александром и Михаилом Медведевым были рассчитаны g-фактор и константы сверхтонкого взаимодействия для спин-аддукта **A-2** (g_{iso}=2.00564, a_N^1= 0.17 мТ, a_N^2= 1.19 мТ, a_H= 2.02 мТ).

Описание эксперимента к Рисунку 5.1, C:

Рисунок 2.5.3. Экспериментальный ЭПР спектр спин-аддукта **A-3** (синяя линия) и симуляция спектра (красная линия).



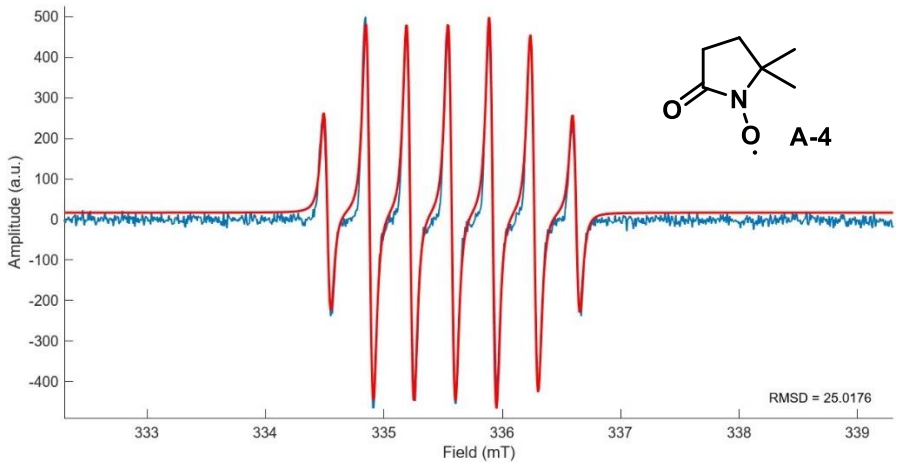
Для детектирования спин-аддукта **A-3**, DMPO (5,5-диметил-1-пирролин N-оксид, 5 мг, 4×10^{-2} ммоль) был добавлен в виалу снабженную септой. После этого 0.01M раствор бензолсульфината натрия **5.2a** (1 мл) и 0.01M раствор 2-азидоокт-1-ена **5.1s** (1 мл) добавляли с помощью шприца на 2 мл, который предварительно продували аргоном. Полученный раствор барботировали аргоном в течение 3 минут и затем добавляли с помощью шприца на 2 мл 0.01M раствор церий (IV) аммоний нитрата (1 мл). Сразу после добавления CAN раствор помещали в предварительно заполненный аргоном капилляр (с внутренним диаметром ~1.2 мм). Капилляр с раствором помещали в спектрометр (время между добавлением CAN и съемкой составляло 2 минуты). Экспериментальный спектр обрабатывали и симулировали в программе EasySpin 6.0.0 [304] с применением следующих параметров (g_{iso}=2.00572, a_N^1= 0.32 мТ, a_N^2= 1.42 мТ, a_H= 1.47 мТ) (Рис. 2.5.3). В дополнение, коллегами из группы теоретической химии №24 ИОХ РАН Кликушиным Александром и Михаилом Медведевым были рассчитаны g-фактор и константы сверхтонкого взаимодействия для спин-аддукта **A-3** (g_{iso}=2.00569, a_N^1= 0.16 мТ, a_N^2= 1.12 мТ, a_H= 2.05 мТ).

Для исключения побочных источников сигналов при регистрации ЭПР спектров в присутствии DMPO дополнительно были проведены эксперименты, подтверждающие источник полученных сингалов.

Описание эксперимента к Рисунку 5.1 (в отсутствие 5.1s и 5.2a):

DMPO (5,5-диметил-1-пирролин N-оксид, 5 мг, 4×10^{-2} ммоль) был добавлен в виалу снабженную септой, после чего его растворили в 1 мл DMSO. Полученный раствор барботировали аргоном в течение 3 минут и затем добавляли с помощью шприца на 2 мл 0.01M раствор церий (IV) аммоний нитрата (1 мл). Сразу после добавления CAN раствор помещали в предварительно заполненный аргоном капилляр (с внутренним диаметром ~1.2 мм). Капилляр с раствором помещали в спектрометр (время между добавлением CAN и съемкой составляло 2 минуты). Экспериментальный спектр обрабатывали и симулировали в программе EasySpin 6.0.0 [304] с применением следующих параметров (g_{iso}= 2.00691, a_N= 0.70 мТ, a_H^1= 0.36 мТ, a_H^2= 0.34 мТ) (Рис. 2.5.4).

Рисунок 2.5.4. Экспериментальный ЭПР спектр радикала **A-4** (синяя линия) и симуляция спектра (красная линия).

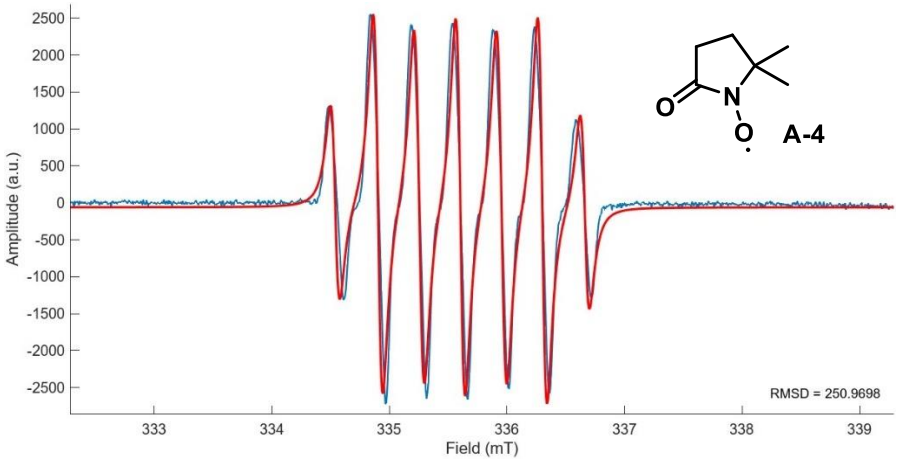


Описание эксперимента Рисунку 5.1 (в отсутствие 5.2a):

DMPO (5,5-диметил-1-пирролин N-оксид, 3.4 мг, 3×10^{-2} ммоль) был добавлен в виалу снабженную септой. После этого 0.01M раствор 2-азидоокт-1-ена **1s** (1 мл) добавляли с помощью шприца на 2 мл, который предварительно продували аргоном. Полученный раствор барботировали аргоном в течение 3 минут и затем добавляли с помощью шприца на 2 мл 0.01M раствор церий (IV) аммоний нитрата (1 мл). Сразу после добавления CAN раствор помещали в предварительно заполненный аргоном капилляр (с внутренним диаметром ~1.2 мм). Капилляр с раствором помещали в спектрометр (время между добавлением CAN и съемкой составляло 2 минуты). Экспериментальный спектр обрабатывали и симулировали в программе EasySpin 6.0.0

[304] с применением следующих параметров (g_{iso}=2.00671, a_N= 0.70 мТ, a_H^1= 0.37 мТ, a_H^2= 0.36 мТ) (Рис. 2.5.5). В дополнение, коллегами из группы теоретической химии №24 ИОХ РАН Кликушиным Александром и Михаилом Медведевым были рассчитаны g-фактор и константы сверхтонкого взаимодействия для радикала **A-4** (g_{iso}=2.00661, a_N= 0.53 мТ, a_H^1= 0.34 мТ, a_H^2= 0.44 мТ). Наблюдаемый ЭПР спектр радикала **A-4** также согласовывался с описанными в литературе данными.[307]

Рисунок 2.5.5. Экспериментальный ЭПР спектр радикала **A-4** (синяя линия) и симуляция спектра (красная линия).



На основании дополнительных экспериментов был сделан вывод, что в отсутствие сульфината **5.2a** или в отсутствие сульфината **5.2a** и винилазида **5.1s** не регистрируется сигнал аналогичный спектрам на Рис. 5.1, а образуется продукт окисления DMPO **A-4**.

Описание эксперимента к Схеме 5.5:

В круглодонной колбе объемом 100 мл, снабженной магнитной мешалкой, растворяли винилазид **5.1a** (218 мг, 1.5 ммоль), сульфинат натрия **5.2a** (164 мг, 1 ммоль) и $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (245 мг, 1 ммоль), в 10 мл смеси ТГФ-ДМСО (1:1). К полученному раствору одной порцией при перемешивании добавляли CAN (822 мг, 1.5 ммоль) и реакционную смесь перемешивали 60 мин при комнатной температуре. Далее реакционную смесь разбавляли водой (50 мл) и экстрагировали ДХМ (4×10 мл). Объединенный органический слой промывали водой (10 мл) и рассолом (10 мл), осушали над Na_2SO_4 и упаривали при пониженном давлении. Выходы продуктов **5.3aa** и **4.3aa** были определены с помощью ^{1}H ЯМР спектроскопии с внутренним стандартом - 1,4-динитробензолом.

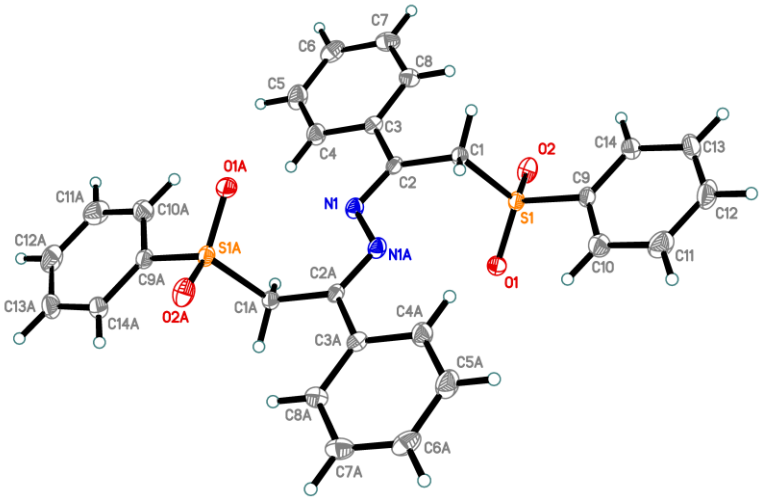
Данные рентгеноструктурного анализа соединения 5.3aa

Соединение **5.3aa** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$ (Таблица 2.5., Рисунок 2.5.).

Таблица 2.5.1. Данные РСА соединения **5.3aa**

Эмпирическая формула	$C_{28}H_{24}N_2O_4S_2$	
Вес	516.61	
Температура	100.0(2) K	
Длина волны	0.71073 Å	
Сингония	Моноклинная	
Пространственная группа	$P2_1/c$	
Размеры элементарной ячейки	a = 5.3963(2) Å	α = 90°.
	b = 17.4674(7) Å	β = 99.1140(12)°.
	c = 13.4272(5) Å	γ = 90°.
Объем	1249.66(8) Å^3	
Z	2	

Рисунок 2.5.6. Структура соединения **5.3aa,** показывающая нумерацию атомов и эллипсоиды смещения с вероятностью 50%



Экспериментальная часть к главе 2.6.

Исходные материалы. Стирол, 4-метилстирол, 4-фторстирол, 1-(хлорметил)-4-винилбензол, 4-хлорстирол, 3-метилстирол, 3-хлорстирол, 3-бромстирол, 3-нитростирол, 2-винилнафталин, 2-нитростирол, 2-метоксистирол, 2-бромстирол, 2-метилстирол, 2-хлорстирол, бензо[b]тиофен-3-карбальдегид, нонан-1-ол, изопропанол, изобутанол, н-бутанол, н-пропанол, циклопентанол, бензиловый спирт петролейный эфир (ПЭ, 40/70), этилацетат (ЭА), 1-этиинилциклогексан-1-ол, метансульфонилхлорид, Et_3N, CS_2, KOH, EtOH, Et_2O, Br_2, $Na_2S_2O_3$, Na_2SO_4, ДМФА, NaN_3, ДМСО, $TMSN_3$, $AgNO_3$, ДХМ, MeCN, ICl, t-BuOK были приобретены у коммерческих поставщиков и использовались без предварительной очистки. Винилазиды **6.1a-6.1i**,[122] винилазиды **6.1j-6.1l**,[129] винилазид **6.1m**,[303] ксантогенаты **6.2a-6.2i**,[308] 3-винилбензо[b]тиофен[309] и 1-этинилциклогекс-1-ен[302] были получены по описанным в литературе методикам.

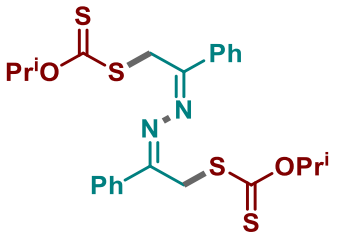
Описание эксперимента к Таблице 6.1:

В круглодонной колбе объемом 50 мл, снабженной магнитной мешалкой, растворяли ксантогенат калия **6.2a** (174–261 мг, 1–1.5 ммоль, 1.0–1.5 экв.) и (1-азидовинил)бензол **6.1a** (145-218 мг, 1-1.5 ммоль, 1.0–1.5 экв.) в 5 мл соответствующего растворителя. К полученному раствору одной порцией при перемешивании добавляли CAN (411-822 мг, 0.75-1.5 ммоль, 0.75-1.5 экв.) и реакционную смесь перемешивали 20 мин (опыты 1-4, 7-12), 40 мин (опыт 5) или 10 мин (опыт 6) при комнатной температуре или при 40 °C (опыт 9). Далее реакционную смесь разбавляли водой (50 мл) и экстрагировали ДХМ (4×10 мл). Объединенный органический слой промывали водой (10 мл) и рассолом (10 мл), сушили над Na_2SO_4 и упаривали при пониженном давлении. Выход продукта **6.3aa** определяли с помощью спектроскопии ^{1}H ЯМР с 1,4-динитробензолом в качестве внутреннего стандарта.

Описание эксперимента к Таблице 6.2:

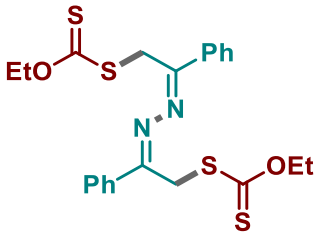
В круглодонной колбе объемом 50 мл, снабженной магнитной мешалкой, растворяли винилазид **6.1** (1.2 ммоль, 1.2 экв.) и ксантогенат калия **6.2** (1 ммоль, 1.0 экв.) в 5 мл ДМСО. К полученному раствору одной порцией при перемешивании добавляли CAN (1 ммоль, 1 экв.) и реакционную смесь перемешивали 20 мин при комнатной температуре. Далее реакционную смесь разбавляли водой (50 мл), и экстрагировали ДХМ (4×10 мл). Объединенный органический слой промывали водой (10 мл) и рассолом (10 мл), осушали над Na_2SO_4 и упаривали при пониженном давлении. Целевые продукты **6.3aa-6.3mb** были выделены с помощью колоночной хроматографии на SiO_2 с градиентным элюированием с использованием смеси ПЭ-ЭА в градиенте ЭА от 0 до 5 об.%.

O,O'-диизопропил S,S'-((2Z,2'Z)-гидразин-1,2-диилиденбис(2-фенилэтан-1-ил-2-илиден)) бис(карбодитионат) (6.3aa).



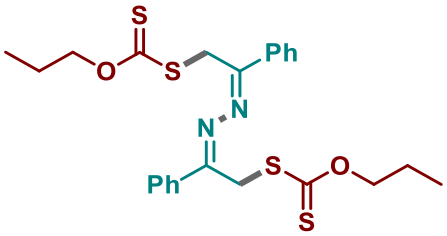
Ярко-желтый порошок. $T_{пл.}$ = 119.0-120.0 °C. Выход 169 мг (67%). R_f = 0.50 (ПЭ-ЭА, 10:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 8.00–7.97 (м, 4H), 7.47–7.44 (м, 6H), 5.76 (гепт, J = 6.2 Гц, 2H), 4.69 (с, 4H), 1.35 (д, J = 6.2 Гц, 12H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 212.9, 160.3, 136.0, 130.9, 128.7, 127.7, 110.2, 32.3, 21.4. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 505.1106, вычислено для $[C_{24}H_{29}N_2O_2S_4]^+$. Найдено: 505.1098.

O,O'-диэтил S,S'-((2Z,2'Z)-гидразин-1,2-диилиденбис(2-фенилэтан-1-ил-2-илиден)) бис(карбодитионат) (6.3ab).



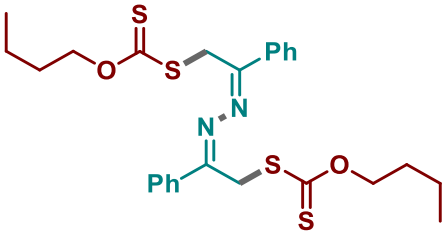
Ярко-желтый порошок. $T_{пл.}$ = 91.0-92.0 °C. Выход 195 мг (82%). R_f = 0.44 (ПЭ-ЭА, 10:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 8.00–7.97 (м, 4H), 7.47–7.45(м, 6H), 4.72 (с, 4H), 4.63 (кв, J = 7.1 Гц, 4H), 1.37 (т, J = 7.1 Гц, 6H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 213.5, 160.2, 135.8, 130.9, 128.7, 127.6, 70.6, 32.4, 13.9. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 477.0793, вычислено для $[C_{22}H_{25}N_2O_2S_4]^+$. Найдено: 477.0790.

O,O'-дипропил S,S'-((2Z,2'Z)-гидразин-1,2-диилиденбис(2-фенилэтан-1-ил-2-илиден)) бис(карбодитионат) (6.3ac).



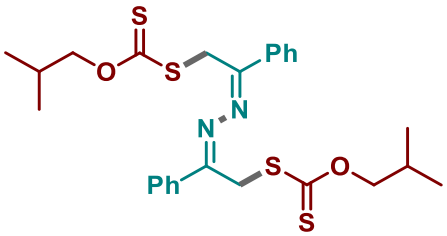
Ярко-желтый порошок. $T_{пл.}$ = 60.0-61.0 °C. Выход 134 мг (53%). R_f = 0.40 (ПЭ-ЭА, 30:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 7.99–7.97 (м, 4H), 7.47–7.45 (м, 6H), 4.73 (с, 4H), 4.53 (т, J = 6.6 Гц, 4H), 1.84–1.72 (м, 4H), 0.97 (т, J = 7.4 Гц, 6H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 213.8, 160.1, 135.8, 130.9, 128.7, 127.6, 76.2, 32.5, 21.8, 10.5. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 505.1106, вычислено для $[C_{24}H_{29}N_2O_2S_4]^+$. Найдено: 505.1100.

O,O'-дибутил S,S'-((2Z,2'Z)-гидразин-1,2-диилиденбис(2-фенилэтан-1-ил-2-илиден)) бис(карбодитионат) (6.3ad).



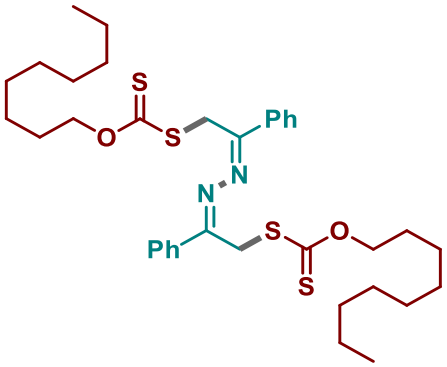
Ярко-желтый порошок. $T_{пл.}$ = 64.0-65.0 °C. Выход 181 мг (68%). R_f = 0.51 (ПЭ-ЭА, 30:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 8.00–7.97 (м, 4H), 7.47–7.45 (м, 6H), 4.72 (с, 4H), 4.58 (т, J = 6.6 Гц, H), 1.79–1.69 (м, 4H), 1.47–1.35 (м, 4H), 0.94 (т, J = 7.4 Гц, 6H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 213.7, 160.1, 135.9, 130.9, 128.7, 127.6, 74.6, 32.5, 30.4, 19.3, 13.8. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 533.1419, вычислено для $[C_{26}H_{32}N_2O_2S_4]^+$. Найдено: 533.1409.

O,O'-диизобутил S,S'-((2Z,2'Z)-гидразин-1,2-диилиденбис-(2-фенилэтан-1-ил-2-илиден)) бис(карбодитионат) (6.3ae).



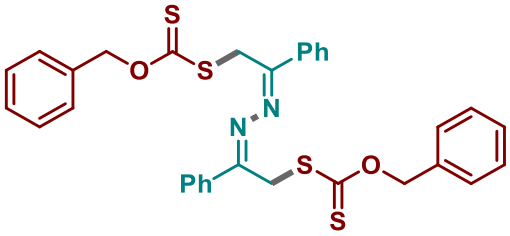
Ярко-желтый порошок. $T_{пл.}$ = 86.0-87.0 °C. Выход 162 мг (62%). R_f = 0.48 (ПЭ-ЭА, 10:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 8.00–7.97 (м, 4H), 7.47–7.45 (м, 6H), 4.74 (с, 4H), 4.36 (д, J = 6.7 Гц, 4H), 2.17–2.03 (м, 2H), 0.97 (д, J = 6.7 Гц, 6H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 213.8, 160.1, 135.8, 130.9, 128.8, 127.6, 80.6, 32.5, 27.9, 19.3. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 533.1419, вычислено для $[C_{26}H_{33}N_2O_2S_4]^+$. Найдено: 533.1411.

O,O'-динонил S,S'-((2Z,2'Z)-гидразин-1,2-диилиденбис-(2-фенилэтан-1-ил-2-илиден)) бис(карбодитионат) (6.3af).



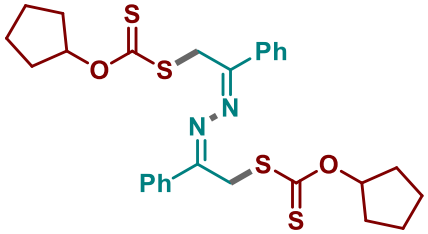
Ярко-желтое масло. Выход 154 мг (46%). R_f = 0.70 (ПЭ-ЭА, 10:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 8.00–7.96 (м, 4H), 7.47–7.44 (м, 6H), 4.72 (с, 4H), 4.57 (т, J = 6.7 Гц, 4H), 1.77–1.72 (м, 4H), 1.46–1.18 (м, 30H), 0.90–0.86 (м, 8H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 213.8, 160.1, 135.9, 130.9, 128.7, 127.7, 110.1, 74.9, 32.5, 32.0, 29.6, 29.3, 28.3, 26.0, 22.8, 14.2. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 673.2984, вычислено для $[C_{36}H_{53}N_2O_2S_4]^+$. Найдено: 673.2971.

O,O'-дибензил S,S'-((2Z,2'Z)-гидразин-1,2-диилиденбис(2-фенилэтан-1-ил-2-илиден)) бис(карбодитионат) (6.3ag).



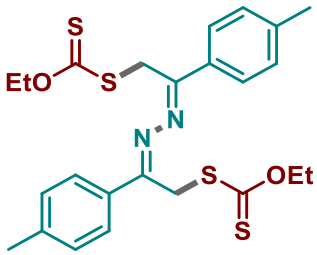
Ярко-желтый порошок. $T_{пл.}$ = 62.0-63.0 °C. Выход 90 мг (30%). R_f = 0.58 (ПЭ-ЭА, 10:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 7.94 (д, J = 6.9 Гц, 4H), 7.46–7.36 (m, 16H), 5.60 (с, 4H), 4.72 (с, 4H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 213.5, 160.4, 135.7, 134.5, 131.0, 128.9, 128.8, 128.8, 128.8, 127.7, 75.7, 32.6. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 601.1106, вычислено для $[C_{32}H_{29}N_2O_2S_4]^+$. Найдено: 601.1104.

O,O'-дициклопентил S,S'-((2Z,2'Z)-гидразин-1,2-диилиденбис(2-фенилэтан-1-ил-2-илиден)) бис(карбодитионат) (6.3ah).



Ярко-желтый порошок. $T_{пл.}$ = 114.0-115.0 °C. Выход 103 мг (34%). R_f = 0.48 (ПЭ-ЭА, 40:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 7.98–7.95 (м, 4H), 7.46–7.44 (м, 6H), 5.86–5.82 (м, 2H), 4.69 (с, 4H), 1.98–1.54 (м, 18H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 212.9, 160.2, 135.9, 130.9, 128.7, 127.6, 88.2, 32.7, 32.4, 24.2. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 557.1419, вычислено для $[C_{28}H_{33}N_2O_2S_4]^+$. Найдено: 557.1407.

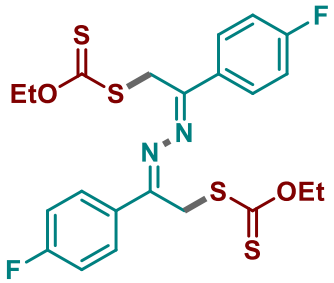
O,O'-диэтил S,S'-((2Z,2'Z)-гидразин-1,2-диилиденбис(2-(*пара*-толил)этан-1-ил-2-илиден)) бис(карбодитионат) (6.3bb).



Ярко-желтый порошок. $T_{пл.}$ = 107.0-108.0 °C. Выход 170 мг (67%). R_f = 0.21 (ПЭ-ЭА, 10:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 7.92–7.89 (м, 4H), 7.28–7.26 (м, 4H), 4.73 (с, 4H), 4.66 (кв, J = 7.1 Гц,

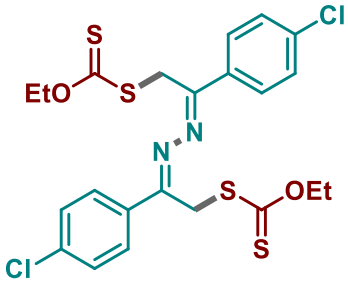
4H), 2.43 (с, 6H), 1.40 (т, J = 7.1 Гц, 6H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 213.9, 160.2, 141.3, 133.1, 129.5, 127.6, 70.6, 32.3, 21.6, 13.9. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 505.1106, вычислено для $[C_{24}H_{29}N_2O_2S_4]^+$.Найдено: 505.1094.

O,O'-диэтил S,S'-((2Z,2'Z)-гидразин-1,2-диилиденбис(2-(4-фторфенил)этан-1-ил-2-илиден)) бис(карбодитионат) (6.3cb).



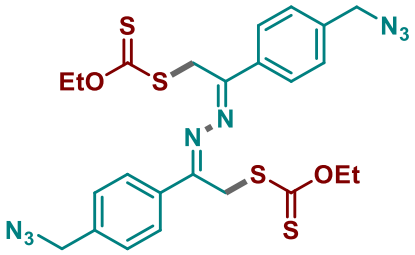
Ярко-желтый порошок. $T_{пл.}$ = 123.0-124.0 °C. Выход 181 мг (72%). R_f = 0.39 (ПЭ-ЭА, 10:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 8.01–7.96 (м, 4H), 7.16–7.10 (м, 4H), 4.70 (с, 4H), 4.65 (кв, J = 7.1 Гц, 4H), 1.39 (т, J = 7.1 Гц, 6H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 213.6, 166.3, 161.26 (д, J = 235.4 Гц), 131.8 (д, J = 3.2 Гц), 129.7 (д, J = 8.6 Гц), 115.7 (д, J = 21.8 Гц), 70.8, 32.5, 13.9. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 513.0605, вычислено для $[C_{22}H_{23}F_2N_2O_2S_4]^+$. Найдено: 513.0602.

O,O'-диэтил S,S'-((2Z,2'Z)-гидразин-1,2-диилиденбис(2-(4-хлорфенил)этан-1-ил-2-илиден)) бис(карбодитионат) (6.3db).



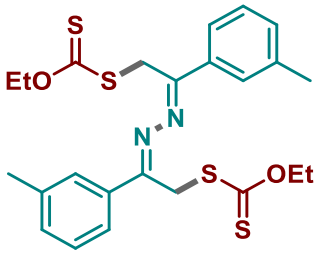
Ярко-желтый порошок. $T_{пл.}$ = 115.0-116.0 °C. Выход 150 мг (55%). R_f = 0.47 (ПЭ-ЭА, 10:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 7.91 (д, J = 8.5 Гц, 4H), 7.42 (д, J = 8.5 Гц, 4H), 4.68–4.60 (м, 8H), 1.38 (т, J = 7.1 Гц, 6H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 213.4, 159.8, 137.3, 134.1, 129.0, 129.0, 70.9, 32.4, 13.9. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 545.0014, вычислено для $[C_{22}H_{23}{}^{35}Cl_2N_2O_2S_4]^+$. Найдено: 545.0027.

O,O'-диэтил S,S'-((2Z,2'Z)-гидразин-1,2-диилиденбис(2-(4-(азидометил)фенил)этан-1-ил-2-илиден)) бис(карбодитионат) (6.3eb).



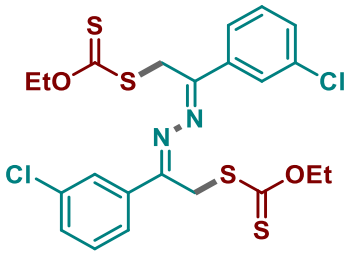
Ярко-желтый порошок. $T_{пл.}$ = 88.0-89.0 °C. Выход 179 мг (61%). R_f = 0.62 (ПЭ-ЭА, 2:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 8.00 (д, J = 8.1 Гц, 4H), 7.40 (д, J = 8.1 Гц, 4H), 4.71 (с, 4H), 4.63 (кв, J = 7.1 Гц, 4H), 4.41 (с, 4H), 1.38 (т, J = 7.1 Гц, 6H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 213.5, 160.0, 138.4, 135.7, 128.4, 128.1, 70.8, 54.5, 32.5, 13.9. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 587.1134, вычислено для $[C_{24}H_{27}N_8O_2S_4]^+$. Найдено: 587.1127.

O,O'-диэтил S,S'-((2Z,2'Z)-гидразин-1,2-диилиденбис(2-(*мета*-толил)этан-1-ил-2-илиден)) бис(карбодитионат) (6.3fb).



Ярко-желтый порошок. $T_{пл.}$ = 102.0-103.0 °C. Выход 144 мг (57%). R_f = 0.33 (ПЭ-ЭА, 10:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 7.79–7.74 (м, 4H), 7.37–7.27 (м, 4H), 4.70 (с, 4H), 4.63 (кв, J = 7.1 Гц, 4H), 2.43 (с, 6H), 1.37 (т, J = 7.1 Гц, 3H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 213.6, 159.9, 138.4, 135.8, 131.7, 128.6, 128.2, 124.8, 70.6, 32.5, 21.7, 13.9. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 505.1106, вычислено для $[C_{24}H_{29}N_2O_2S_4]^+$. Найдено: 505.1104.

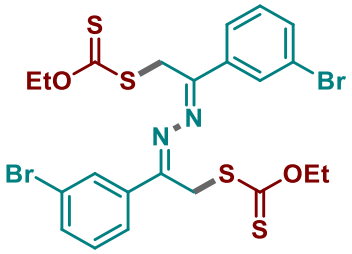
O,O'-диэтил S,S'-((2Z,2'Z)-гидразин-1,2-диилиденбис(2-(3-хлорфенил)этан-1-ил-2-илиден)) бис(карбодитионат) (6.3gb).



Ярко-желтый порошок. $T_{пл.}$ = 102.0-103.0 °C. Выход 188 мг (69%). R_f = 0.55 (ПЭ-ЭА, 5:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 7.96 (с, 2H), 7.82 (д, J = 7.6 Гц, 2H), 7.46–7.36 (м, 4H), 4.68–4.61 (м, 8H), 1.39 (т, J = 7.1 Гц, 6H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 212.88, 159.3, 137.5, 134.9, 131.0,

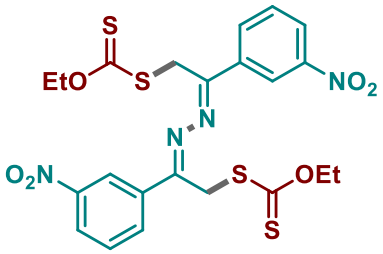
130.0, 127.7, 125.8, 70.9, 32.4, 13.9. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 545.0014, вычислено для $[C_{22}H_{23}{}^{35}Cl_2N_2O_2S_4]^+$. Найдено: 545.0006.

O,O'-диэтил S,S'-((2Z,2'Z)-гидразин-1,2-диилиденбис(2-(3-бромифенил)этан-1-ил-2-илиден))бис(карбодитионат) (6.3hb).



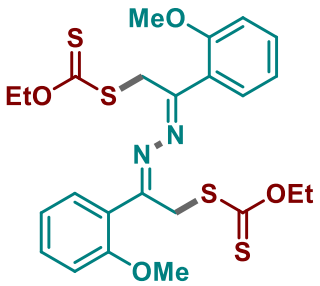
Ярко-желтый порошок. $T_{пл.}$ = 98.0-99.0 °C. Выход 92 мг (29%). R_f = 0.44 (ПЭ-ЭА, 10:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 8.11 (с, 2H), 7.86 (д, J = 7.8 Гц, 2H), 7.60 (d, J = 7.8 Гц, 2H), 7.32 (т, J = 7.8 Гц, 2H), 4.68–4.61 (м, 8H), 1.39 (т, J = 7.1 Гц, 6H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 212.9, 159.2, 137.7, 133.9, 130.6, 130.3, 126.3, 123.1, 70.9, 32.4, 13.9. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 632.9004, вычислено для $[C_{22}H_{23}{}^{79}Br_2N_2O_2S_4]^+$. Найдено: 632.8998.

O,O'-диэтил S,S'-((2Z,2'Z)-гидразин-1,2-диилиденбис(2-(3-нитрофенил)этан-1-ил-2-илиден)) бис(карбодитионат) (6.3ib).



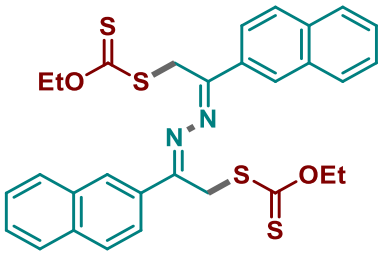
Ярко-желтый порошок. $T_{пл.}$ = 118.0-119.0 °C. Выход 161 мг (64%). R_f = 0.53 (ПЭ-ЭА, 2:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 8.82 (с, 2H), 8.32 (т, J = 8.0 Гц, 4H), 7.66 (т, J = 8.0 Гц, 2H), 4.74 (с, 4H), 4.66 (кв, J = 7.0 Гц, 4H), 1.39 (т, J = 7.1 Гц, 6H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 212.3, 159.2, 148.7, 137.2, 133.4, 129.9, 125.6, 122.7, 71.2, 32.5, 13.9. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 567.0495, вычислено для $[C_{22}H_{23}N_4O_6S_4]^+$. Найдено: 567.0492

O,O'-диэтил S,S'-((2Z,2'Z)-гидразин-1,2-диилиденбис(2-(2-метоксифенил)этан-1-ил-2-илиден))бис(карбодитионат) (6.3jb).



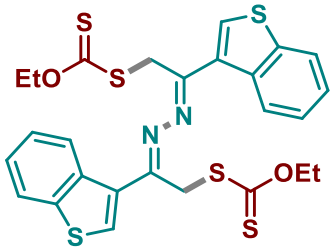
Ярко-желтый порошок. $T_{пл.}$ = 92.0-93.0 °C. Выход 142 мг (53%). R_f = 0.29 (ПЭ-ЭА, 5:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 7.59–7.56 (м, 2H), 7.42–7.36 (м, 2H), 7.02–6.92 (м, 4H), 4.53 (с, 4H), 4.45 (кв, J = 7.1 Гц, 4H), 3.87 (с, 6H), 1.25 (т, J = 7.1 Гц, 6H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 213.7, 160.1, 157.7, 131.2, 130.6, 126.7, 120.9, 111.0, 70.1, 55.6, 35.4, 13.7. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 537.1005, вычислено для $[C_{24}H_{29}N_2O_4S_4]^+$. Найдено: 537.1000.

O,O'-диэтил S,S'-((2Z,2'Z)-гидразин-1,2-диилиденбис(2-(нафталин-2-ил)этан-1-ил-2-илиден))бис(карбодитионат) (6.3kb).



Ярко-желтый порошок. $T_{пл.}$ = 130.0-131.0 °C. Выход 173 мг (60%). R_f = 0.28 (ПЭ-ЭА, 10:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 8.39 (с, 2H), 8.27–8.25 (м, 2H), 7.92–7.86 (м, 6H), 7.59–7.54 (м, 4H), 4.91 (с, 4H), 4.65 (кв, J = 7.1 Гц, 4H), 1.38 (т, J = 7.1 Гц, 6H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 213.8, 160.3, 134.7, 133.2, 133.1, 129.2, 128.5, 128.4, 127.8, 127.6, 126.7, 124.4, 70.7, 32.4, 13.9. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 577.1106, вычислено для $[C_{30}H_{29}N_2O_2S_4]^+$. Найдено: 577.1107.

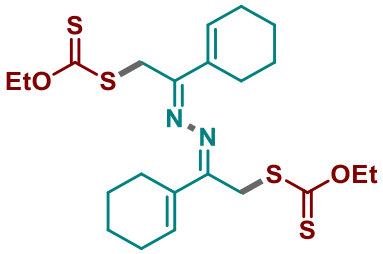
O,O'-диэтил S,S'-((2Z,2'Z)-гидразин-1,2-диилиденбис(2-(бензо[b]тиофен-3-ил)этан-1-ил-2-илиден))бис(карбодитионат) (6.3lb).



Ярко-желтый порошок. $T_{пл.}$ = 164.0-165.0 °C. Выход 133 мг (45%). R_f = 0.56 (ПЭ-ЭА, 5:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 8.92 (д, J = 7.9 Гц, 2H), 8.16 (с, 2H), 7.89 (д, J = 7.8 Гц, 2H), 7.51–

7.40 (м, 4H), 4.87 (с, 4H), 4.63 (кв, J = 7.1 Гц, 4H), 1.36 (т, J = 7.1 Гц, 6H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 214.0, 157.3, 140.6, 136.7, 132.7, 132.5, 126.8, 125.5, 125.4, 122.7, 70.8, 34.4, 13.9. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 589.0235, вычислено для $[C_{26}H_{23}N_2O_2S_6]^+$. Найдено: 589.0229.

O,O'-диэтил S,S'-((2Z,2'Z)-гидразин-1,2-диилиденбис(2-(cyclohex-1-en-1-yl)ethan-1-ил-2-илиден)) бис(карбодитионат) (6.3mb).



Ярко-желтый порошок. $T_{пл.}$ = 156.0-157.0 °C. 158 мг (65%)**.** R_f = 0.80 (ПЭ-ЭА, 5:1). **^{1}H ЯМР** (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ: 6.59–6.49 (м, 2H), 4.66 (кв, J = 7.1 Гц, 4H), 4.36 (с, 4H), 2.49–2.36 (м, 4H), 2.33–2.19 (м, 4H), 1.69–1.65 (м, 8H), 1.42 (т, J = 7.1 Гц, 6H). **^{13}C ЯМР** (75.47 МГц, $CDCl_3$), δ: 214.6, 160.2, 135.9, 134.6, 70.3, 30.6, 26.6, 24.9, 22.5, 22.1, 14.0. **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 485.1419, вычислено для $[C_{22}H_{33}N_2O_2S_4]^+$. Найдено: 485.1408.

Описание эксперимента к Таблице 6.2 (масштабирование синтеза кетазина 6.3aa):

В круглодонной колбе объемом 100 мл, снабженной магнитной мешалкой, растворяли винилазид **6.1a** (1.74 г, 12 ммоль) и ксантогенат калия **6.2a** (1.74 г, 10 ммоль) в 50 мл ДМСО. К полученному раствору одной порцией при перемешивании добавляли CAN (5.48 г, 10 ммоль) и реакционную смесь перемешивали 20 мин при комнатной температуре. Далее реакционную смесь разбавляли водой (100 мл), и экстрагировали ДХМ (4×30 мл). Объединенный органический слой промывали водой (30 мл) и рассолом (30 мл), осушали над Na_2SO_4 и упаривали при пониженном давлении. Целевой продукт **6.3aa** был выделен с помощью колоночной хроматографии на SiO_2 с градиентным элюированием с использованием смеси ПЭ-ЭА в градиенте ЭА от 0 до 5 об.%. Выход продукта **6.3aa** составил 56% (1.41 г).

Описание эксперимента к Схеме 6.2, A:

В круглодонной колбе объемом 50 мл, снабженной магнитной мешалкой, растворяли винилазид **6.1a** (1.2 ммоль, 1.2 экв.), ксантогенат калия **6.2a** (1 ммоль, 1.0 экв.) и 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил (TEMPO) (469 мг, 3 ммоль) в 5 мл ДМСО. К полученному раствору одной порцией при перемешивании добавляли CAN (1 ммоль, 1 экв.) и реакционную смесь перемешивали 20 мин при комнатной температуре. Далее реакционную смесь разбавляли

водой (50 мл) и экстрагировали ДХМ (4×10 мл). Объединенный органический слой промывали водой (10 мл) и рассолом (10 мл), осушали над Na_2SO_4 и упаривали при пониженном давлении. Выход продукта **6.3aa** определяли с помощью спектроскопии ^{1}H ЯМР с 1,4-динитробензолом в качестве внутреннего стандарта. Продукт **6.3aa** образовывался в следовых количествах. Анализ смеси с помощью масс-спектроскопии высокого разрешения позволил зарегистрировать молекулярный ион, соответствующий по массе продукту перехвата иминильного радикала ТЕМРО: **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 409.1978, вычислено для $[C_{21}H_{33}N_2O_2S_2]^+$. Найдено: 409.1975.

Описание эксперимента к Схеме 6.2, B:

В круглодонной колбе объемом 50 мл, снабженной магнитной мешалкой, растворяли винилазид **6.1a** (1.2 ммоль, 1.2 экв.), ксантогенат калия **6.2a** (1 ммоль, 1.0 экв.) и 2,6-дитретбутил-4-метилфенол (BHT) (661 мг, 3 ммоль) в 5 мл ДМСО. К полученному раствору одной порцией при перемешивании добавляли CAN (1 ммоль, 1 экв.) и реакционную смесь перемешивали 20 мин при комнатной температуре. Далее реакционную смесь разбавляли водой (50 мл) и экстрагировали ДХМ (4×10 мл). Объединенный органический слой промывали водой (10 мл) и рассолом (10 мл), осушали над Na_2SO_4 и упаривали при пониженном давлении. Выход продукта **6.3aa** определяли с помощью спектроскопии ^{1}H ЯМР с 1,4-динитробензолом в качестве внутреннего стандарта. Продукт **6.3aa** образовывался в следовых количествах. Анализ смеси с помощью масс-спектроскопии высокого разрешения позволил зарегистрировать молекулярный ион, соответствующий по массе продукту перехвата иминильного радикала BHT: **Масс-спектр высокого разрешения (ESI)**, *m/z* $[M+H]^+$ = 472.2338, вычислено для $[C_{27}H_{38}NO_2S_2]^+$. Найдено: 472.2323.

Описание эксперимента к Схеме 6.3, A:

В круглодонной колбе объемом 50 мл, снабженной магнитной мешалкой, растворяли винилазид **6.1a** (1.2 ммоль, 1.2 экв.) и диизопропилксантоген дисульфид **6.4** (0.5 ммоль, 1.0 экв.) в 5 мл ДМСО. К полученному раствору одной порцией при перемешивании добавляли CAN (1 ммоль, 1 экв.) и реакционную смесь перемешивали 20 мин при комнатной температуре. Далее реакционную смесь разбавляли водой (50 мл) и экстрагировали ДХМ (4×10 мл). Объединенный органический слой промывали водой (10 мл) и рассолом (10 мл), осушали над Na_2SO_4 и упаривали при пониженном давлении. Выход продукта **6.3aa** определяли с помощью спектроскопии ^{1}H ЯМР с 1,4-динитробензолом в качестве внутреннего стандарта. Образование продукта **6.3aa** не наблюдалось.

Описание эксперимента к Схеме 6.3, B:

В круглодонной колбе объемом 50 мл, снабженной магнитной мешалкой, растворяли винилазид **6.1a** (1.2 ммоль, 1.2 экв.) и диизопропилксантоген дисульфид **6.4** (0.5 ммоль, 1.0 экв.) в 5 мл ДМСО. К полученному раствору одной порцией при перемешивании добавляли церий (III) аммоний нитрат (1 ммоль, 1 экв.) и реакционную смесь перемешивали 20 мин при комнатной температуре. Далее реакционную смесь разбавляли водой (50 мл) и экстрагировали ДХМ (4×10 мл). Объединенный органический слой промывали водой (10 мл) и рассолом (10 мл), осушали над Na_2SO_4 и упаривали при пониженном давлении. Выход продукта **6.3aa** определяли с помощью спектроскопии ^{1}H ЯМР с 1,4-динитробензолом в качестве внутреннего стандарта. Образование продукта **6.3aa** не наблюдалось.

Описание эксперимента к Схеме 6.3, C:

В круглодонной колбе объемом 50 мл, снабженной магнитной мешалкой, растворяли винилазид **6.1a** (1.2 ммоль, 1.2 экв.) и ксантогенат калия **6.2a** (1 ммоль, 1.0 экв.) в 5 мл ДМСО. К полученному раствору одной порцией при перемешивании добавляли церий (III) аммоний нитрат (1 ммоль, 1 экв.) и реакционную смесь перемешивали 20 мин при комнатной температуре. Далее реакционную смесь разбавляли водой (50 мл) и экстрагировали ДХМ (4×10 мл). Объединенный органический слой промывали водой (10 мл) и рассолом (10 мл), осушали над Na_2SO_4 и упаривали при пониженном давлении. Выход продукта **6.3aa** определяли с помощью спектроскопии ^{1}H ЯМР с 1,4-динитробензолом в качестве внутреннего стандарта. Образование продукта **6.3aa** не наблюдалось.

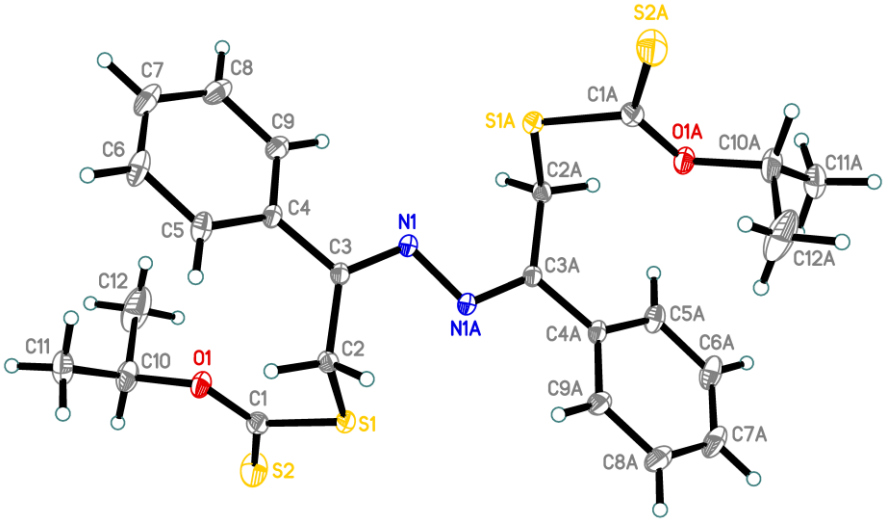
Данные рентгеноструктурного анализа соединения 6.3aa

Соединение **6.3aa** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе P2/n (Таблица 2.5., Рисунок 2.5.).

Таблица 2.6.1. Данные РСА соединения **6.3aa**

Эмпирическая формула	$C_{24}H_{28}N_2O_2S_4$	
Вес	504.72	
Температура	100.00 K	
Длина волны	0.71073 Å	
Сингония	Моноклинная	
Пространственная группа	P2/n	
Размеры элементарной ячейки	a = 11.5136(3) Å	α = 90°.
	b = 8.8045(2) Å	β = 107.9740(10)°.
	c = 13.0485(3) Å	γ = 90°.
Объем	1258.19(5) Å^3	
Z	2	

Рисунок 2.6.1. Структура соединения **6.3aa**, показывающая нумерацию атомов и эллипсоиды смещения с вероятностью 50%



ВЫВОДЫ

1. Созданы подходы к окислительному образованию связи C-S как с участием электрического тока, так и металлов переменной валентности. Разработаны методы сульфенилирования, сульфонилирования и ксантилирования стиролов и винилазидов.
2. Разработан подход к электрохимическому дисульфенилированию винилазидов с образованием *гем*-бистиоенаминов. В данном процессе за одну синтетическую стадию в электрохимических условиях образуется две связи C-S.
3. Реализовано электрохимическое сульфонилирование винилазидов с образованием *N*-незамещенных енаминосульфонов. Этот процесс протекает в конструкционно простой неразделенной электрохимической ячейке в гальваностатическом режиме, в присутствии доступного электролита и медиатора – NH_4I.
4. Впервые в электрохимических условиях удалось задействовать в сульфонилировании алкенов относительно инертные дисульфиды. Данный процесс обладает высокой атомной эффективностью, поскольку за одну синтетическую стадию образуются связи C-S и S-O. Образованию *(E)*-винилсульфонов способствует тонко подобранная комбинация растворителя, электролита и режима электролиза, которая позволяет задействовать воду в качестве источника атомов кислорода для образования связей S-O.
5. Радикальное сульфонилирование винилазидов сульфинатами натрия под действием окислителей $Mn(OAc)_3 \cdot 2H_2O$ или церий (IV) аммоний нитрата (CAN) протекает через образование иминильных радикалов, но приводит к различным продуктам. При применении $Mn(OAc)_3 \cdot 2H_2O$ образуются N-незамещенные енаминосульфоны, тогда как при использовании CAN получены α-сульфонилированные кетазины - продукты димеризации иминильных радикалов. Установлена принципиальная роль координации ионов металлов на процессы гашения и димеризации иминильных радикалов, что определяет их различную реакционную способность.
6. Показано, что синтетический потенциал ксантогенатов может быть эффективно задействован для образования связи C-S в условиях окислительного ксантилирования. В обнаруженном процессе под действием сильного окислителя церий (IV) аммоний нитрата (CAN) из лабильных к окислению ксантогенатов калия и винилазидов получены α-ксантилированные кетазины.

ПЕРЕЧЕНЬ СТАТЕЙ ПО ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ

1. Mulina O.M. Electrochemical Synthesis of gem-Bis(sulfenyl)enamines from Vinyl Azides and Thiols / Mulina O.M., **Doronin M.M.**, Kostyagina V.A., Timofeev G.P. // *Russian Journal of Organic Chemistry.* – **2021**, 57, 2021, 1302–1308.
2. Mulina O. M. Electrosynthesis of N-unsubstituted enaminosulfones from vinyl azides and sodium sulfinates mediated by NH_4I / Mulina O. M., **Doronin M. M.,** Terent'ev A. O. // *Tetrahedron Letters*. – **2021**, 84, 153436.
3. Mulina O.M. $Mn(OAc)_3$-Mediated Sulfonylation of Vinyl Azides Resulting in N-Unsubstituted Enaminosulfones / Mulina O. M., **Doronin M. M.,** O. Terent'ev A. // *ChemistrySelect*. – 2021, 6, 38, 10250-10252.
4. Mulina O.M. Disulfides as versatile starting reagents: effective sulfonylation of alkenes with disulfides under electrochemical conditions / Mulina, O. M., **Doronin, M.M.,** He, L. N., Terent'ev, A. O. // *Organic Chemistry Frontiers*. – **2023**, 10, 14, 3559-3566.
5. **Doronin, M.M.** α-Sulfonylated ketazine synthesis from vinyl azides and sodium sulfinates using CAN: Radical C-S/N-N coupling cascade as a key reaction pathway / **Doronin M.M.**, Klikushin A.S., Mulina O. M., Medvedev M.G., Vil' V.A., He, L. N., Terent'ev, A. O. // *Organic Chemistry Frontiers*. – **2025**, DOI: 10.1039/D5QO00508F.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ЦВА	Циклическая вольтамперометрия	OAlk	Алкоксил
ТСХ	Тонкослойная хроматография	Bz	Бензоил
ESI	Ионизация электроспреем	Ts	Тозил
HAT	Перенос атома водорода	Ms	Мезил
SET	Одноэлектронный перенос	Boc	*Трет*-бутоксикарбонил
LMCT	Перенос заряда с лиганда на металл	dmbpy	4,4'-Диметил-2,2'-бипиридин
LED	Светодиод	bpy	2,2'-Бипиридин
CF	Углеродный войлок	Phen	1,10-Фенантролин
ГХ-МС	Газовая хромато-масс-спектрометрия	bpz	2,2′-Бипиразин
ЯМР	Ядерный магнитный резонанс	SS	Нержавеющая сталь
TBHP	*Трет*-бутилгидропероксид	TFE	2,2,2-Трифторэтанол
BHT	2,6-Ди-*трет*-бутил-4-метил-фенол	DIPEA	Диизопропилэтиламин
TBAI	Тетрабутиламмоний иодид	PIDA	(Диацетоксииод)бензол
DMAP	4-Диметиламинопиридин	CAN	Церий (IV) аммоний нитрат
ГФИП	1,1,1,3,3,3-Гексафторизопропанол	F-TEDA	Дитетрафторборат 1-фтор-4-хлорметил-1,4-диазониабицикло[2.2.2]октана
ЭА	Этилацетат	NFSI	*N*-Фторбензолсульфонамид
ПЭ	Петролейный эфир	DMPO	5,5-Диметил-1-пирролин-*N*-оксид
ДМСО	Диметилсульфоксид	DBU	1,8-Диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен
ДХЭ	Дихлорэтан	BPO	Бензоил пероксид
ТГФ	Тетрагидрофуран	NHPI	*N*-гидроксифталимид
Ac	Ацетил	MLCT	Перенос заряда с металла на лиганд
Me	Метил	*i*-Bu	*изо*-Бутил
Alk	Алкил	Ph	Фенил
Ar	Арил	Bu	Бутил
Et	Этил	*i*-Pr	*изо*-Пропил
Pr	Пропил		

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kozlowski M. C. Oxidative Coupling in Complexity Building Transforms // Accounts of Chemical Research. – 2017. – Т. 50, № 3. – С. 638-643.
2. Yang Y., Lan J., You J. Oxidative C–H/C–H Coupling Reactions between Two (Hetero)arenes // Chemical Reviews. – 2017. – Т. 117, № 13. – С. 8787-8863.
3. Mulina O. M., Ilovaisky A. I., Parshin V. D., Terent'ev A. O. Oxidative Sulfonylation of Multiple Carbon-Carbon bonds with Sulfonyl Hydrazides, Sulfinic Acids and their Salts // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2020. – Т. 362, № 21. – С. 4579-4654.
4. Yuan Y., Yang J., Lei A. Recent advances in electrochemical oxidative cross-coupling with hydrogen evolution involving radicals // Chemical Society Reviews. – 2021. – Т. 50, № 18. – С. 10058-10086.
5. Funes-Ardoiz I., Maseras F. Oxidative Coupling Mechanisms: Current State of Understanding // ACS Catalysis. – 2018. – Т. 8, № 2. – С. 1161-1172.
6. Jia F., Li Z. Iron-catalyzed/mediated oxidative transformation of C–H bonds // Organic Chemistry Frontiers. – 2014. – Т. 1, № 2. – С. 194-214.
7. Zhang Z., Chen P., Liu G. Copper-catalyzed radical relay in C(sp3)–H functionalization // Chemical Society Reviews. – 2022. – Т. 51, № 5. – С. 1640-1658.
8. Romero N. A., Nicewicz D. A. Organic Photoredox Catalysis // Chemical Reviews. – 2016. – Т. 116, № 17. – С. 10075-10166.
9. Shaw M. H., Twilton J., MacMillan D. W. C. Photoredox Catalysis in Organic Chemistry // The Journal of Organic Chemistry. – 2016. – Т. 81, № 16. – С. 6898-6926.
10. Frontana-Uribe B. A., Little R. D., Ibanez J. G., Palma A., Vasquez-Medrano R. Organic electrosynthesis: a promising green methodology in organic chemistry // Green Chemistry. – 2010. – Т. 12, № 12. – С. 2099-2119.
11. Zhu C., Ang N. W. J., Meyer T. H., Qiu Y., Ackermann L. Organic Electrochemistry: Molecular Syntheses with Potential // ACS Central Science. – 2021. – Т. 7, № 3. – С. 415-431.
12. Lu L., Li H., Lei A. Oxidative Cross-Coupling Reactions between Two Nucleophiles† // Chinese Journal of Chemistry. – 2022. – Т. 40, № 2. – С. 256-266.
13. Ruhee R. T., Roberts L. A., Ma S., Suzuki K. Organosulfur Compounds: A Review of Their Anti-inflammatory Effects in Human Health // Frontiers in Nutrition. – 2020. – Т. Volume 7 - 2020.
14. Wang M., Jiang X. Prospects and Challenges in Organosulfur Chemistry // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2022. – Т. 10, № 2. – С. 671-677.

15. Guo W., Wang D.-Y., Chen Q., Fu Y. Advances of Organosulfur Materials for Rechargeable Metal Batteries // Advanced Science. – 2022. – T. 9, № 4. – C. 2103989.
16. Kaiser D., Klose I., Oost R., Neuhaus J., Maulide N. Bond-Forming and -Breaking Reactions at Sulfur(IV): Sulfoxides, Sulfonium Salts, Sulfur Ylides, and Sulfinate Salts // Chemical Reviews. – 2019. – T. 119, № 14. – C. 8701-8780.
17. Lücking U. Neglected sulfur(vi) pharmacophores in drug discovery: exploration of novel chemical space by the interplay of drug design and method development // Organic Chemistry Frontiers. – 2019. – T. 6, № 8. – C. 1319-1324.
18. Wojaczyńska E., Wojaczyński J. Sulfoxides in medicine // Current Opinion in Chemical Biology. – 2023. – T. 76. – C. 102340.
19. Marom H., Biedermann P. U., Agranat I. Pyramidal inversion mechanism of simple chiral and achiral sulfoxides: A theoretical study // Chirality. – 2007. – T. 19, № 7. – C. 559-569.
20. Carmen Carreño M., Hernández-Torres G., Ribagorda M., Urbano A. Enantiopure sulfoxides: recent applications in asymmetric synthesis // Chemical Communications. – 2009.10.1039/B908043K № 41. – C. 6129-6144.
21. Han J., Soloshonok V. A., Klika K. D., Drabowicz J., Wzorek A. Chiral sulfoxides: advances in asymmetric synthesis and problems with the accurate determination of the stereochemical outcome // Chemical Society Reviews. – 2018. – T. 47, № 4. – C. 1307-1350.
22. Carreno M. C. Applications of Sulfoxides to Asymmetric Synthesis of Biologically Active Compounds // Chemical Reviews. – 1995. – T. 95, № 6. – C. 1717-1760.
23. Kaczorowska K., Kolarska Z., Mitka K., Kowalski P. Oxidation of sulfides to sulfoxides. Part 2: Oxidation by hydrogen peroxide // Tetrahedron. – 2005. – T. 61, № 35. – C. 8315-8327.
24. Xia M., Chen Z.-C. Hypervalent Iodine in Synthesis XXIII: Oxidation with [Hydroxy(tosyloxy)iodo]benzene: Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides // Synthetic Communications. – 1997. – T. 27, № 8. – C. 1315-1320.
25. Yu B., Guo C.-X., Zhong C.-L., Diao Z.-F., He L.-N. Metal-free chemoselective oxidation of sulfides by in situ generated Koser's reagent in aqueous media // Tetrahedron Letters. – 2014. – T. 55, № 10. – C. 1818-1821.
26. Dai W., Li J., Chen B., Li G., Lv Y., Wang L., Gao S. Asymmetric Oxidation Catalysis by a Porphyrin-Inspired Manganese Complex: Highly Enantioselective Sulfoxidation with a Wide Substrate Scope // Organic Letters. – 2013. – T. 15, № 22. – C. 5658-5661.
27. Zhang Y., Wong Z. R., Wu X., Lauw S. J. L., Huang X., Webster R. D., Chi Y. R. Sulfoxidation of alkenes and alkynes with NFSI as a radical initiator and selective oxidant // Chemical Communications. – 2017. – T. 53, № 1. – C. 184-187.

28. Wang J., Liu M., Zhang Y., Bi G., Zhao Y., Yang K., Huang X. Switchable Synthesis of Sulfoxides and α-Alkoxy-β-ketothioethers Regulated by Temperature in a Selectfluor–Methanol System // The Journal of Organic Chemistry. – 2021. – T. 86, № 21. – C. 14404-14419.
29. Yue H.-L., Klussmann M. Acid-Catalyzed Oxidative Addition of Thiols to Olefins and Alkynes for a One-Pot Entry to Sulfoxides // Synlett. – 2016. – T. 27, № 17. – C. 2505-2509.
30. Guerrero-Corella A., María Martinez-Gualda A., Ahmadi F., Ming E., Fraile A., Alemán J. Thiol–ene/oxidation tandem reaction under visible light photocatalysis: synthesis of alkyl sulfoxides // Chemical Communications. – 2017. – T. 53, № 75. – C. 10463-10466.
31. Rahaman R., Hoque M. T., Maiti D. K. Organophotoredox-Catalyzed Sulfurization of Alkenes and Alkynes: Selective and Controlled Synthesis of Sulfoxides, β-Hydroxysulfoxides, and β-Keto Sulfides // Organic Letters. – 2022. – T. 24, № 38. – C. 6885-6890.
32. Cui H., Wei W., Yang D., Zhang Y., Zhao H., Wang L., Wang H. Visible-light-induced selective synthesis of sulfoxides from alkenes and thiols using air as the oxidant // Green Chemistry. – 2017. – T. 19, № 15. – C. 3520-3524.
33. Kumar J., Ahmad A., Rizvi M. A., Ganie M. A., Khajuria C., Shah B. A. Photoredox-Mediated Synthesis of Functionalized Sulfoxides from Terminal Alkynes // Organic Letters. – 2020. – T. 22, № 14. – C. 5661-5665.
34. Singh M., Yadav A. K., Yadav L. D. S., Singh R. K. P. Visible-light-activated selective synthesis of sulfoxides via thiol-ene/oxidation reaction cascade // Tetrahedron Letters. – 2018. – T. 59, № 5. – C. 450-453.
35. Wang H., Lu Q., Qian C., Liu C., Liu W., Chen K., Lei A. Solvent-Enabled Radical Selectivities: Controlled Syntheses of Sulfoxides and Sulfides // Angewandte Chemie International Edition. – 2016. – T. 55, № 3. – C. 1094-1097.
36. Zhang M., Liu T., Chen X.-Q., Jin H., Lv J.-J., Wang S., Yu X., Yang C., Wang Z.-J. Recent advances in electrochemical 1,2-difunctionalization of alkenes: mechanisms and perspectives // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2025. – T. 23, № 10. – C. 2323-2357.
37. Yao H., Hu W., Zhang W. Difunctionalization of Alkenes and Alkynes via Intermolecular Radical and Nucleophilic Additions // Molecules. – 2021. – T. 26, № 1. – C. 105.
38. Zhang Y., Zhou Z.-L., Li J.-H., Li Y.-T. Electrochemical Difunctionalization of Alkenes // The Chemical Record. – 2025. – T. 25, № 6. – C. e202400263.
39. Keshari T., Yadav V. K., Srivastava V. P., Yadav L. D. S. Visible light organophotoredox catalysis: a general approach to β-keto sulfoxidation of alkenes // Green Chemistry. – 2014. – T. 16, № 8. – C. 3986-3992.

40. Yu Y., Jiang Y., Wu S., Shi Z., Wu J., Yuan Y., Ye K. Electrochemistry enabled selective vicinal fluorosulfenylation and fluorosulfoxidation of alkenes // Chinese Chemical Letters. – 2022. – T. 33, № 4. – C. 2009-2014.
41. Yu Y., Jiang Y.-M., Zhu X.-B., Lin Y.-Y., Yuan Y., Ye K.-Y. Electrochemical β-chlorosulfoxidation of alkenes // Organic Chemistry Frontiers. – 2022. – T. 9, № 20. – C. 5586-5591.
42. Qin G., Wang R., Cheng Z., Zhang Y., Wang B., Xia Y., Jin W., Liu C. Electrooxidative trifunctionalization of alkenes with N-chlorosuccinimide and ArSSAr/ArSH to α,β-dichloride arylsulfoxides // Green Synthesis and Catalysis. – 2024. – T. 5, № 2. – C. 131-135.
43. Hou Y.-J., Li Y., Zhao Z.-W., Fan T.-G., Sun B.-X., Wang X.-N., Li Y.-M. Oxidative Dehydrogenative Coupling of Thiols with Alkanes for the Synthesis of Sulfoxides // Organic Letters. – 2023. – T. 25, № 3. – C. 517-521.
44. Chu X.-Q., Ge D., Cui Y.-Y., Shen Z.-L., Li C.-J. Desulfonylation via Radical Process: Recent Developments in Organic Synthesis // Chemical Reviews. – 2021. – T. 121, № 20. – C. 12548-12680.
45. Hu A.-M., Tu J.-L., Luo M., Yang C., Guo L., Xia W. An iron-catalyzed C–S bond-forming reaction of carboxylic acids and hydrocarbons via photo-induced ligand to metal charge transfer // Organic Chemistry Frontiers. – 2023. – T. 10, № 19. – C. 4764-4773.
46. Li J., Yang X.-E., Wang S.-L., Zhang L.-L., Zhou X.-Z., Wang S.-Y., Ji S.-J. Visible-Light-Promoted Cross-Coupling Reactions of 4-Alkyl-1,4-dihydropyridines with Thiosulfonate or Selenium Sulfonate: A Unified Approach to Sulfides, Selenides, and Sulfoxides // Organic Letters. – 2020. – T. 22, № 12. – C. 4908-4913.
47. Choudhuri K., Maiti S., Mal P. Iodine(III) Enabled Dehydrogenative Aryl C−S Coupling by in situ Generated Sulfenium Ion // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2019. – T. 361, № 5. – C. 1092-1101.
48. Kim D. H., Lee J., Lee A. Visible-Light-Driven Silver-Catalyzed One-Pot Approach: A Selective Synthesis of Diaryl Sulfoxides and Diaryl Sulfones // Organic Letters. – 2018. – T. 20, № 3. – C. 764-767.
49. Liu Q., Wang L., Yue H., Li J.-S., Luo Z., Wei W. Catalyst-free visible-light-initiated oxidative coupling of aryldiazo sulfones with thiols leading to unsymmetrical sulfoxides in air // Green Chemistry. – 2019. – T. 21, № 7. – C. 1609-1613.
50. Feng C.-W., Wang D.-Y., Lu H.-L., Xi Z.-W., Shen Y.-M., Cao J. Photocatalytic Synthesis of Sulfinamides and Sulfoxides from Nitroarenes and Thiophenols // Organic Letters. – 2022. – T. 24, № 24. – C. 4485-4489.
51. Liang G., Wang J.-H., Lei T., Cheng Y.-Y., Zhou C., Chen Y.-J., Ye C., Chen B., Tung C.-H., Wu L.-Z. Direct C–H Thiolation for Selective Cross-Coupling of Arenes with Thiophenols via Aerobic Visible-Light Catalysis // Organic Letters. – 2021. – T. 23, № 20. – C. 8082-8087.

52. Huang C.-M., Li J., Ai J.-J., Liu X.-Y., Rao W., Wang S.-Y. Visible-Light-Promoted Cross-Coupling Reactions of Aryldiazonium Salts with S-Methyl-d3 Sulfonothioate or Se-Methyl-d3 Selenium Sulfonate: Synthesis of Trideuteromethylated Sulfides, Sulfoxides, and Selenides // Organic Letters. – 2020. – T. 22, № 22. – C. 9128-9132.
53. Li Y., Wang M., Jiang X. Controllable Sulfoxidation and Sulfenylation with Organic Thiosulfate Salts via Dual Electron- and Energy-Transfer Photocatalysis // ACS Catalysis. – 2017. – T. 7, № 11. – C. 7587-7592.
54. Kumar S., Chand S., Singh K. N. Electro-oxidative coupling of Bunte salts with aryldiazonium tetrafluoroborates: a benign access to unsymmetrical sulfoxides // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2024. – T. 22, № 4. – C. 850-856.
55. Kumar R., Taily I. M., Banerjee P. Electrochemical sulfinylation of phenols with sulfides: a metal- and oxidant-free cross-coupling for the synthesis of aromatic sulfoxides // Chemical Communications. – 2023. – T. 59, № 3. – C. 310-313.
56. Zhang Q., Xi J., Ze H., Qingle Z. Syntheses and Transformations of Sulfinamides // Synthesis. – 2021. – T. 53, № 15. – C. 2570-2582.
57. Philip R. M., Treesa G. S. S., Saranya S., Anilkumar G. Applications of aryl-sulfinamides in the synthesis of N-heterocycles // RSC Advances. – 2021. – T. 11, № 33. – C. 20591-20600.
58. Das S., Dhibar A., Sahoo B. Strategic Synthesis of Sulfinamides as Versatile S(IV) Intermediates // ACS Organic & Inorganic Au. – 2025. – T. 5, № 1. – C. 1-12.
59. Gaowa A., Horibe T., Kohno M., Tabata Y., Harada H., Hiraoka M., Kawakami K. Enhancement of anti-tumor activity of hybrid peptide in conjugation with carboxymethyl dextran via disulfide linkers // European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. – 2015. – T. 92. – C. 228-236.
60. Sun Y., Zhang X., Yan Y., Tu Y., Feng X., Jiang W., Zheng F. Identification and genotoxicity evaluation of two carbamate impurities in rasagiline // RSC Advances. – 2016. – T. 6, № 108. – C. 106268-106274.
61. McGrath N. A., Brichacek M., Njardarson J. T. A Graphical Journey of Innovative Organic Architectures That Have Improved Our Lives // Journal of Chemical Education. – 2010. – T. 87, № 12. – C. 1348-1349.
62. Taniguchi N. Copper-Catalyzed Formation of Sulfur–Nitrogen Bonds by Dehydrocoupling of Thiols with Amines // European Journal of Organic Chemistry. – 2010. – T. 2010, № 14. – C. 2670-2673.
63. Taniguchi N. Copper-Catalyzed Oxidative Synthesis of Sulfinamides Using Thiols or Disulfides with Amines // European Journal of Organic Chemistry. – 2016. – T. 2016, № 12. – C. 2157-2162.

64. Chatterjee S., Makai S., Morandi B. Hydroxylamine-Derived Reagent as a Dual Oxidant and Amino Group Donor for the Iron-Catalyzed Preparation of Unprotected Sulfinamides from Thiols // Angewandte Chemie International Edition. – 2021. – T. 60, № 2. – C. 758-765.
65. Mei H., Liu J., Pajkert R., Röschenthaler G.-V., Han J. A Selectfluor-promoted oxidative reaction of disulfides and amines: access to sulfinamides // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2020. – T. 18, № 19. – C. 3761-3766.
66. Li H., Xiong Z., Sheng S., Chen J. Chemodivergent Synthesis of Benzothiadiazin-3-one 1-Oxides and Benzisothiazol-3-ones via Visible Light-Promoted Intramolecular N–S Bond Formation // The Journal of Organic Chemistry. – 2023. – T. 88, № 24. – C. 16949-16959.
67. Wu P., Demaerel J., Statham B. J., Bolm C. Azasulfur(iv) derivatives of sulfite and sulfinate esters by formal S–S bond insertion of dichloramines // Chemical Science. – 2024. – T. 15, № 14. – C. 5333-5339.
68. Minghao F., Bingqing T., Steven H. L., Xuefeng J. Sulfur Containing Scaffolds in Drugs: Synthesis and Application in Medicinal Chemistry // Current Topics in Medicinal Chemistry. – 2016. – T. 16, № 11. – C. 1200-1216.
69. Guo M., Huang Y., Cao J., Sun G., Zhao X., Zhang J., Feng S. Recyclable sulfone-containing polymers via ring-opening polymerization of macroheterocyclic siloxane monomers: synthesis, properties and recyclability // Polymer Chemistry. – 2019. – T. 10, № 45. – C. 6166-6173.
70. Jeanguenat A., Lamberth C. Sulfur-based functional groups in agrochemistry // Pest Management Science. – 2023. – T. 79, № 8. – C. 2647-2663.
71. Payra S., Yadav N., Moorthy J. N. Solvent-mediated switching between oxidative addition and addition–oxidation: access to β-hydroxysulfides and β-arylsulfones by the addition of thiols to olefins in the presence of Oxone // New Journal of Chemistry. – 2022. – T. 46, № 2. – C. 582-591.
72. Wang L., Yue H., Yang D., Cui H., Zhu M., Wang J., Wei W., Wang H. Metal-free Oxidative Coupling of Aromatic Alkenes with Thiols Leading to (E)-Vinyl Sulfones // The Journal of Organic Chemistry. – 2017. – T. 82, № 13. – C. 6857-6864.
73. Liang X., Xiong M., Zhu H., Shen K., Pan Y. Aerobic Copper-Catalyzed Synthesis of (E)-Vinyl Sulfones by Direct C–S Bond Oxidative Coupling // The Journal of Organic Chemistry. – 2019. – T. 84, № 17. – C. 11210-11218.
74. Li X., Wang M., Wang Z., Wang L. Synthesis of Vinyl Sulfones through Visible Light-Induced Decarboxylative Sulfonylation of Cinnamic Acids with Disulfides // Asian Journal of Organic Chemistry. – 2019. – T. 8, № 8. – C. 1426-1435.
75. Singh A. K., Chawla R., Keshari T., Yadav V. K., Yadav L. D. S. Aerobic oxysulfonylation of alkenes using thiophenols: an efficient one-pot route to β-ketosulfones // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2014. – T. 12, № 42. – C. 8550-8554.

76. Samanta S. K., Sarkar R., Bera M. K. Synthesis of (E)-iodo vinylsulfones via oxidative addition of thiol into alkyne under metal free condition // Tetrahedron. – 2021. – T. 94. – C. 132310.
77. Kumar S., Kumar J., Naqvi T., Raheem S., Rizvi M. A., Shah B. A. Synthesis of (E)-β-Iodovinyl Sulfones via Photoredox Catalyzed Difunctionalization of Terminal Alkynes // ChemPhotoChem. – 2022. – T. 6, № 10. – C. e202200110.
78. Ren H., Zhang M., Zhang A. Q. Synthesis of 3-sulfonyl coumarins through radical sulfonylation with disulfides under catalyst-free conditions // Tetrahedron. – 2018. – T. 74, № 33. – C. 4435-4444.
79. Zhang M.-Z., Ji P.-Y., Liu Y.-F., Xu J.-W., Guo C.-C. Disulfides as Sulfonylating Precursors for the Synthesis of Sulfone-Containing Oxindoles // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2016. – T. 358, № 18. – C. 2976-2983.
80. Andresini M., Tota A., Degennaro L., Bull J. A., Luisi R. Synthesis and Transformations of NH-Sulfoximines // Chemistry – A European Journal. – 2021. – T. 27, № 69. – C. 17293-17321.
81. Johnson C. R. Utilization of sulfoximines and derivatives as reagents for organic synthesis // Accounts of Chemical Research. – 1973. – T. 6, № 10. – C. 341-347.
82. Gais H.-J., Babu Gadamsetti S., Günter M., Das P. Asymmetric Synthesis of Cycloalkenyl and Alkenyloxiranes From Allylic Sulfoximines and Aldehydes and Application to Solid-Phase Synthesis // European Journal of Organic Chemistry. – 2004. – T. 2004, № 7. – C. 1464-1473.
83. Harmata M., Hong X. The Intramolecular, Stereoselective Addition of Sulfoximine Carbanions to α,β-Unsaturated Esters // Journal of the American Chemical Society. – 2003. – T. 125, № 19. – C. 5754-5756.
84. Bolm C., Simić O. Highly Enantioselective Hetero-Diels−Alder Reactions Catalyzed by a C2-Symmetric Bis(sulfoximine) Copper(II) Complex // Journal of the American Chemical Society. – 2001. – T. 123, № 16. – C. 3830-3831.
85. Harmata M., Ghosh S. K. A New, Chiral Bis-Benzothiazine Ligand // Organic Letters. – 2001. – T. 3, № 21. – C. 3321-3323.
86. Wu P., Ward J. S., Rissanen K., Bolm C. Cyclic Sulfoximine and Sulfonimidamide Derivatives by Copper-Catalyzed Cross-Coupling Reactions with Elemental Sulfur // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2023. – T. 365, № 4. – C. 522-526.
87. Su W., Xu P., Petzold R., Yan J., Ritter T. Ligand-to-Copper Charge-Transfer-Enabled C–H Sulfoximination of Arenes // Organic Letters. – 2023. – T. 25, № 6. – C. 1025-1029.
88. Ertl P., Altmann E., McKenna J. M. The Most Common Functional Groups in Bioactive Molecules and How Their Popularity Has Evolved over Time // Journal of Medicinal Chemistry. – 2020. – T. 63, № 15. – C. 8408-8418.
89. Boulard E., Zibulski V., Oertel L., Lienau P., Schäfer M., Ganzer U., Lücking U. Increasing Complexity: A Practical Synthetic Approach to Three-Dimensional, Cyclic Sulfoximines and First

Insights into Their in Vitro Properties // Chemistry – A European Journal. – 2020. – T. 26, № 19. – C. 4378-4388.
90. Mäder P., Kattner L. Sulfoximines as Rising Stars in Modern Drug Discovery? Current Status and Perspective on an Emerging Functional Group in Medicinal Chemistry // Journal of Medicinal Chemistry. – 2020. – T. 63, № 23. – C. 14243-14275.
91. Bentley H. R., McDermott E. E., Whitehead J. K. Action of Nitrogen Trichloride on Proteins: a Synthesis of the Toxic Factor from Methionine // Nature. – 1950. – T. 165, № 4201. – C. 735-735.
92. Degennaro L., Tota A., De Angelis S., Andresini M., Cardellicchio C., Capozzi M. A., Romanazzi G., Luisi R. A Convenient, Mild, and Green Synthesis of NH-Sulfoximines in Flow Reactors // European Journal of Organic Chemistry. – 2017. – T. 2017, № 44. – C. 6486-6490.
93. Craven G. B., Briggs E. L., Zammit C. M., McDermott A., Greed S., Affron D. P., Leinfellner C., Cudmore H. R., Tweedy R. R., Luisi R., Bull J. A., Armstrong A. Synthesis and Configurational Assignment of Vinyl Sulfoximines and Sulfonimidamides // The Journal of Organic Chemistry. – 2021. – T. 86, № 11. – C. 7403-7424.
94. Lohier J.-F., Glachet T., Marzag H., Gaumont A.-C., Reboul V. Mechanistic investigation of the NH-sulfoximination of sulfide. Evidence for λ6-sulfanenitrile intermediates // Chemical Communications. – 2017. – T. 53, № 12. – C. 2064-2067.
95. Ma Y.-N., Guo C.-Y., Zhao Q., Zhang J., Chen X. Synthesis of dibenzothiazines from sulfides by one-pot N,O-transfer and intramolecular C–H amination // Green Chemistry. – 2018. – T. 20, № 13. – C. 2953-2958.
96. Kong X., Lin L., Chen X., Chen Y., Wang W., Xu B. Electrochemical Oxidative Syntheses of NH-Sulfoximines, NH-Sulfonimidamides and Dibenzothiazines via Anodically Generated Hypervalent Iodine Intermediates // ChemSusChem. – 2021. – T. 14, № 16. – C. 3277-3282.
97. Petkowski J. J., Bains W., Seager S. Natural products containing a nitrogen–sulfur bond // Journal of natural products. – 2018. – T. 81, № 2. – C. 423-446.
98. Ovung A., Bhattacharyya J. Sulfonamide drugs: structure, antibacterial property, toxicity, and biophysical interactions // Biophysical Reviews. – 2021. – T. 13, № 2. – C. 259-272.
99. Forster M. O., Kunz E. CLXIII.—Studies in the camphane series. Part XXXV. Isomeric hydrazoximes of camphorquinone, and some derivatives of aminocamphor // Journal of the Chemical Society, Transactions. – 1914. – T. 105. – C. 1718-1733.
100. Autenrieth W., Koburger J. Ueber die Einwirkung aromatischer Amine auf Aethylendisulfochlorid und über Vinylsulfonderivate // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. – 1903. – T. 36, № 3. – C. 3626-3634.

101. Hayashi E., Yamaguchi Y., Kita Y., Kamata K., Hara M. One-pot aerobic oxidative sulfonamidation of aromatic thiols with ammonia by a dual-functional β-MnO2 nanocatalyst // Chemical Communications. – 2020. – T. 56, № 14. – C. 2095-2098.
102. Huang X., Wang J., Ni Z., Wang S., Pan Y. Copper-mediated S–N formation via an oxygen-activated radical process: a new synthesis method for sulfonamides // Chemical Communications. – 2014. – T. 50, № 35. – C. 4582-4584.
103. Wei L., Deng J.-C., Zhuo B.-L., Xu L., Tang R.-Y. Cu(OAc)2/I2-Mediated Direct Sulfonylation of Benzo[d]imidazoles with Disulfides // ChemistrySelect. – 2016. – T. 1, № 19. – C. 6293-6296.
104. Wang H., Li Z., Dai R., Jiao N., Song S. An efficient and mild oxidative approach from thiols to sulfonyl derivatives with DMSO/HBr // Chemical Science. – 2023. – T. 14, № 45. – C. 13228-13234.
105. Zhu M., Wei W., Yang D., Cui H., Wang L., Meng G., Wang H. Metal-free I2O5-mediated direct construction of sulfonamides from thiols and amines // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2017. – T. 15, № 22. – C. 4789-4793.
106. Feng J.-B., Wu X.-F. A general iodine-mediated synthesis of primary sulfonamides from thiols and aqueous ammonia // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2016. – T. 14, № 29. – C. 6951-6954.
107. Tota A., St John-Campbell S., Briggs E. L., Estévez G. O., Afonso M., Degennaro L., Luisi R., Bull J. A. Highly Chemoselective NH- and O-Transfer to Thiols Using Hypervalent Iodine Reagents: Synthesis of Sulfonimidates and Sulfonamides // Organic Letters. – 2018. – T. 20, № 9. – C. 2599-2602.
108. Laudadio G., Barmpoutsis E., Schotten C., Struik L., Govaerts S., Browne D. L., Noël T. Sulfonamide Synthesis through Electrochemical Oxidative Coupling of Amines and Thiols // Journal of the American Chemical Society. – 2019. – T. 141, № 14. – C. 5664-5668.
109. Bao Z., Zou J., Mou C., Jin Z., Ren S.-C., Chi Y. R. Direct Reaction of Nitroarenes and Thiols via Photodriven Oxygen Atom Transfer for Access to Sulfonamides // Organic Letters. – 2022. – T. 24, № 48. – C. 8907-8913.
110. Kushwaha A. K., Kamal A., Kumari P., Singh S. Metal-Free Photoredox Catalyzed Sulfonylation of Phenylhydrazines with Thiols // Organic Letters. – 2024. – T. 26, № 18. – C. 3796-3800.
111. Nandi G. C., Arvidsson P. I. Sulfonimidamides: Synthesis and Applications in Preparative Organic Chemistry // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2018. – T. 360, № 16. – C. 2976-3001.
112. Davies T. Q., Hall A., Willis M. C. One-Pot, Three-Component Sulfonimidamide Synthesis Exploiting the Sulfinylamine Reagent N-Sulfinyltritylamine, TrNSO // Angewandte Chemie International Edition. – 2017. – T. 56, № 47. – C. 14937-14941.
113. Zasukha S. V., Timoshenko V. M., Tolmachev A. A., Pivnytska V. O., Gavrylenko O., Zhersh S., Shermolovich Y., Grygorenko O. O. Sulfonimidamides and imidosulfuric diamides: compounds from

an underexplored part of biologically relevant chemical space // Chemistry–A European Journal. – 2019. – T. 25, № 28. – C. 6928-6940.
114. Gao B., Li S., Wu P., Moses J. E., Sharpless K. B. SuFEx chemistry of thionyl tetrafluoride (SOF4) with organolithium nucleophiles: synthesis of sulfonimidoyl fluorides, sulfoximines, sulfonimidamides, and sulfonimidates // Angewandte Chemie. – 2018. – T. 130, № 7. – C. 1957-1961.
115. Izzo F., Schäfer M., Stockman R., Lücking U. A New, Practical One-Pot Synthesis of Unprotected Sulfonimidamides by Transfer of Electrophilic NH to Sulfinamides // Chemistry–A European Journal. – 2017. – T. 23, № 60. – C. 15189-15193.
116. Wen J., Cheng H., Dong S., Bolm C. Copper-Catalyzed S−C/S−N Bond Interconversions // Chemistry – A European Journal. – 2016. – T. 22, № 16. – C. 5547-5550.
117. Briggs E. L., Tota A., Colella M., Degennaro L., Luisi R., Bull J. A. Synthesis of Sulfonimidamides from Sulfenamides via an Alkoxy-amino-λ6-sulfanenitrile Intermediate // Angewandte Chemie International Edition. – 2019. – T. 58, № 40. – C. 14303-14310.
118. Fu J., Zanoni G., Anderson E. A., Bi X. α-Substituted vinyl azides: an emerging functionalized alkene // Chemical Society Reviews. – 2017. – T. 46, № 23. – C. 7208-7228.
119. Zhang F.-L., Wang Y.-F., Lonca G. H., Zhu X., Chiba S. Amide Synthesis by Nucleophilic Attack of Vinyl Azides // Angewandte Chemie International Edition. – 2014. – T. 53, № 17. – C. 4390-4394.
120. Zhang Z., Kumar R. K., Li G., Wu D., Bi X. Synthesis of 4-Ynamides and Cyclization by the Vilsmeier Reagent to Dihydrofuran-2(3H)-ones // Organic Letters. – 2015. – T. 17, № 24. – C. 6190-6193.
121. Zhu X., Chiba S. Construction of 1-pyrroline skeletons by Lewis acid-mediated conjugate addition of vinyl azides // Chemical Communications. – 2016. – T. 52, № 12. – C. 2473-2476.
122. Dey R., Banerjee P. Lewis Acid Catalyzed Diastereoselective Cycloaddition Reactions of Donor-Acceptor Cyclopropanes and Vinyl Azides: Synthesis of Functionalized Azidocyclopentane and Tetrahydropyridine Derivatives // Organic Letters. – 2017. – T. 19, № 2. – C. 304-307.
123. Chen W., Hu M., Wu J., Zou H., Yu Y. Domino Approach for the Synthesis of Pyrrolo[1,2-α]pyrazine from Vinyl Azides // Organic Letters. – 2010. – T. 12, № 17. – C. 3863-3865.
124. Dworakowski K. R., Pisarek S., Hassan S., Gryko D. Vinyl Azides as Radical Acceptors in the Vitamin B_{12}-Catalyzed Synthesis of Unsymmetrical Ketones // Organic Letters. – 2021. – T. 23, № 23. – C. 9068-9072.
125. Donald J. R., Berrell Sophie L. Radical cyanomethylation via vinyl azide cascade-fragmentation // Chemical Science. – 2019. – T. 10, № 22. – C. 5832-5836.
126. Paveliev S. A., Churakov A. I., Alimkhanova L. S., Segida O. O., Nikishin G. I., Terent'ev A. O. Electrochemical Synthesis of O-Phthalimide Oximes from α-Azido Styrenes via Radical Sequence:

Generation, Addition and Recombination of Imide-N-Oxyl and Iminyl Radicals with C−O/N−O Bonds Formation // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2020. – T. 362, № 18. – C. 3864-3871.
127. Hayashi H., Kaga A., Chiba S. α-Substituted vinyl azides: an emerging functionalized alkene // The Journal of Organic Chemistry. – 2017. – T. 82, № 23. – C. 11981-11989.
128. Gholami F., Yousefnejad F., Larijani B., Mahdavi M. Vinyl azides in organic synthesis: an overview // RSC Advances. – 2023. – T. 13, № 2. – C. 990-1018.
129. Wang Y.-F., Toh K. K., Chiba S., Narasaka K. Mn(III)-Catalyzed Synthesis of Pyrroles from Vinyl Azides and 1,3-Dicarbonyl Compounds // Organic Letters. – 2008. – T. 10, № 21. – C. 5019-5022.
130. Wang Y.-F., Toh K. K., Ng E. P. J., Chiba S. Mn(III)-Mediated Formal [3+3]-Annulation of Vinyl Azides and Cyclopropanols: A Divergent Synthesis of Azaheterocycles // Journal of the American Chemical Society. – 2011. – T. 133, № 16. – C. 6411-6421.
131. Wang Y.-F., Lonca G. H., Chiba S. $PhI(OAc)_2$-Mediated Radical Trifluoromethylation of Vinyl Azides with Me_3SiCF_3 // Angewandte Chemie International Edition. – 2014. – T. 53, № 4. – C. 1067-1071.
132. Shu W., Lorente A., Gómez-Bengoa E., Nevado C. Expeditious diastereoselective synthesis of elaborated ketones via remote Csp(3)-H functionalization // Nature Communications. – 2017. – T. 8, № 1. – C. 13832.
133. Paveliev S. A., Segida O. O., Mulina O. M., Krylov I. B., Terent'ev A. O. Decatungstate-Catalyzed Photochemical Synthesis of Enaminones from Vinyl Azides and Aldehydes // Organic Letters. – 2022. – T. 24, № 49. – C. 8942-8947.
134. Fang Z., Zhang Y., Zhang Z., Song Q., Wu Y., Liu Z., Ning Y. Synthesis of *gem*-Disulfonyl Enamines via an Iminyl-Radical-Mediated Formal 1,3-HAT/Radical Coupling Cascade // Organic Letters. – 2022. – T. 24, № 35. – C. 6374-6379.
135. Mao L.-L., Quan L.-X., Zhu X.-H., Ji C.-B., Zhou A.-X., Chen F., Zheng D.-G. Visible-Light-Mediated Tandem Sulfonylation/Cyclization of Vinyl Azides with Sulfonyl Hydrazines for the Synthesis of 6-(Sulfonylmethyl)phenanthridines under Mild Conditions // Synlett. – 2019. – T. 30, № 08. – C. 955-960.
136. Li G., Kong X., Liang Q., Lin L., Yu K., Xu B., Chen Q. Metal-Free Electrochemical Coupling of Vinyl Azides: Synthesis of Phenanthridines and β-Ketosulfones // European Journal of Organic Chemistry. – 2020. – T. 2020, № 38. – C. 6135-6145.
137. Ning Y., Zhao X.-F., Wu Y.-B., Bi X. Radical Enamination of Vinyl Azides: Direct Synthesis of N-Unprotected Enamines // Organic Letters. – 2017. – T. 19, № 22. – C. 6240-6243.

138. Mulina O. M., Zhironkina N. V., Paveliev S. A., Demchuk D. V., Terent'ev A. O. Electrochemically Induced Synthesis of Sulfonylated N-Unsubstituted Enamines from Vinyl Azides and Sulfonyl Hydrazides // Organic Letters. – 2020. – T. 22, № 5. – C. 1818-1824.
139. Mulina O. M., Ilovaisky A. I., Opatz T., Terent'ev A. O. Photoredox-catalyzed synthesis of N-unsubstituted enaminosulfones from vinyl azides and sulfinates // Tetrahedron Letters. – 2021. – T. 64. – C. 152737.
140. Yan M., Kawamata Y., Baran P. S. Synthetic Organic Electrochemical Methods Since 2000: On the Verge of a Renaissance // Chemical Reviews. – 2017. – T. 117, № 21. – C. 13230-13319.
141. Wang H., Gao X., Lv Z., Abdelilah T., Lei A. Recent Advances in Oxidative R1-H/R2-H Cross-Coupling with Hydrogen Evolution via Photo-/Electrochemistry // Chemical Reviews. – 2019. – T. 119, № 12. – C. 6769-6787.
142. Pollok D., Waldvogel S. R. Electro-organic synthesis – a 21st century technique // Chemical Science. – 2020. – T. 11, № 46. – C. 12386-12400.
143. Wang P., Gao X., Huang P., Lei A. Recent Advances in Electrochemical Oxidative Cross-Coupling of Alkenes with H2 Evolution // ChemCatChem. – 2020. – T. 12, № 1. – C. 27-40.
144. Klein M., Waldvogel S. R. Counter Electrode Reactions—Important Stumbling Blocks on the Way to a Working Electro-organic Synthesis // Angewandte Chemie International Edition. – 2022. – T. 61, № 47. – C. e202204140.
145. McKenzie E. C. R., Hosseini S., Petro A. G. C., Rudman K. K., Gerroll B. H. R., Mubarak M. S., Baker L. A., Little R. D. Versatile Tools for Understanding Electrosynthetic Mechanisms // Chemical Reviews. – 2022. – T. 122, № 3. – C. 3292-3335.
146. Heard D. M., Lennox A. J. J. Electrode Materials in Modern Organic Electrochemistry // Angewandte Chemie International Edition. – 2020. – T. 59, № 43. – C. 18866-18884.
147. Schulz L., Waldvogel S. R. Solvent Control in Electro-Organic Synthesis // Synlett. – 2019. – T. 30, № 03. – C. 275-286.
148. Rafiee M., Mayer M. N., Punchihewa B. T., Mumau M. R. Constant Potential and Constant Current Electrolysis: An Introduction and Comparison of Different Techniques for Organic Electrosynthesis // The Journal of Organic Chemistry. – 2021. – T. 86, № 22. – C. 15866-15874.
149. Lee W.-C. C., Zhang X. P. Metalloradical Catalysis: General Approach for Controlling Reactivity and Selectivity of Homolytic Radical Reactions // Angewandte Chemie International Edition. – 2024. – T. 63, № 20. – C. e202320243.
150. Vil' V. A., Barsegyan Y. A., Kuhn L., Terent'ev A. O., Alabugin I. V. Creating, Preserving, and Directing Carboxylate Radicals in Ni-Catalyzed C(sp^3)–H Acyloxylation of Ethers, Ketones, and Alkanes with Diacyl Peroxides // Organometallics. – 2023. – T. 42, № 18. – C. 2598-2612.

151. Kuhn L., Vil' V. A., Barsegyan Y. A., Terent'ev A. O., Alabugin I. V. Carboxylate as a Non-innocent L-Ligand: Computational and Experimental Search for Metal-Bound Carboxylate Radicals // Organic Letters. – 2022. – T. 24, № 21. – C. 3817-3822.
152. Qi X., Zhu L., Bai R., Lan Y. Stabilization of Two Radicals with One Metal: A Stepwise Coupling Model for Copper-Catalyzed Radical-Radical Cross-Coupling // Scientific Reports. – 2017. – T. 7, № 1. – C. 43579.
153. Zheng S., Gutiérrez-Bonet Á., Molander G. A. Merging Photoredox PCET with Ni-Catalyzed Cross-Coupling: Cascade Amidoarylation of Unactivated Olefins // Chem. – 2019. – T. 5, № 2. – C. 339-352.
154. Ahneman D. T., Doyle A. G. C–H functionalization of amines with aryl halides by nickel-photoredox catalysis // Chemical Science. – 2016. – T. 7, № 12. – C. 7002-7006.
155. Arnone A., Cardillo R., Di Modugno V., Nasini G. Secondary mould metabolites. Part 29. Isolation and structure elucidation of candicansol, 3-epi-illudol and 1-O-acetyl-3-epi-illudol, novel sesquiterpenoids from Clitocybe candicans, and absolute configuration of 3-epi-illudol // Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1. – 1989.10.1039/P19890001995 № 11. – C. 1995-2000.
156. Stallard M. O., Fenical W., Kittredge J. S. The brasilenols, rearranged sesquiterpene alcohols isolated from the marine opisthobranch aplysia brasiliana // Tetrahedron. – 1978. – T. 34, № 14. – C. 2077-2081.
157. Scott L. J., Lamb H. M. Rofecoxib // Drugs. – 1999. – T. 58, № 3.
158. Buckley M. M.-T., Goa K. L. Tamoxifen: a reappraisal of its pharmacodynamic and pharmacokinetic properties, and therapeutic use // Drugs. – 1989. – T. 37. – C. 451-490.
159. Chelucci G. Synthesis and metal-catalyzed reactions of gem-dihalovinyl systems // Chemical Reviews. – 2012. – T. 112, № 3. – C. 1344-1462.
160. Pawluć P., Hreczycho G., Suchecki A., Kubicki M., Marciniec B. Cyclic 1, 1-bis (silyl) alkenes—new building blocks for the stereoselective synthesis of unsymmetrical (E)-stilbenes and (E, E)-1, 4-diarylbuta-1, 3-dienes // Tetrahedron. – 2009. – T. 65, № 28. – C. 5497-5502.
161. Zhang X., Liu C., Deng Y., Cao S. Chemo-and regioselective synthesis of polysubstituted 2-aminothiophenes by the cyclization of gem-dibromo or gem-dichloroalkenes with β-keto tertiary thioamides // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2020. – T. 18, № 38. – C. 7540-7544.
162. Yoo W. J., Kondo J., Rodríguez-Santamaría J. A., Nguyen T. V., Kobayashi S. Efficient Synthesis of α-Trifluoromethyl Carboxylic Acids and Esters through Fluorocarboxylation of gem-Difluoroalkenes // Angewandte Chemie. – 2019. – T. 131, № 20. – C. 6844-6847.
163. Kumar N., Eghbarieh N., Stein T., Shames A. I., Masarwa A. Photoredox-Mediated Reaction of gem-Diborylalkenes: Reactivity Toward Diverse 1, 1-Bisborylalkanes // Chemistry–A European Journal. – 2020. – T. 26, № 24. – C. 5360-5364.

164. Zubkov M. O., Kosobokov M. D., Levin V. V., Kokorekin V. A., Korlyukov A. A., Hu J., Dilman A. D. A novel photoredox-active group for the generation of fluorinated radicals from difluorostyrenes // Chemical Science. – 2020. – T. 11, № 3. – C. 737-741.
165. Montevecchi P. C., Navacchia M. L., Spagnolo P. Generation of Iminyl Radicals through Sulfanyl Radical Addition to Vinyl Azides // The Journal of Organic Chemistry. – 1997. – T. 62, № 17. – C. 5846-5848.
166. Chan C.-K., Lo N.-C., Chen P.-Y., Chang M.-Y. An Efficient Organic Electrosynthesis of β-Hydroxysulfones // Synthesis. – 2017. – T. 49, № 19. – C. 4469-4477.
167. Zhao Y., Lai Y.-L., Du K.-S., Lin D.-Z., Huang J.-M. Electrochemical Decarboxylative Sulfonylation of Cinnamic Acids with Aromatic Sulfonylhydrazides to Vinyl Sulfones // The Journal of Organic Chemistry. – 2017. – T. 82, № 18. – C. 9655-9661.
168. Yuan Y., Cao Y., Lin Y., Li Y., Huang Z., Lei A. Electrochemical Oxidative Alkoxysulfonylation of Alkenes Using Sulfonyl Hydrazines and Alcohols with Hydrogen Evolution // ACS Catalysis. – 2018. – T. 8, № 11. – C. 10871-10875.
169. Terent'ev A. O., Mulina O. M., Parshin V. D., Kokorekin V. A., Nikishin G. I. Electrochemically induced oxidative S–O coupling: synthesis of sulfonates from sulfonyl hydrazides and N-hydroxyimides or N-hydroxybenzotriazoles // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2019. – T. 17, № 14. – C. 3482-3488.
170. Terent’ev A. O., Mulina O. M., Ilovaisky A. I., Kokorekin V. A., Nikishin G. I. Ammonium iodide-mediated electrosynthesis of unsymmetrical thiosulfonates from arenesulfonohydrazides and thiols // Mendeleev Communications. – 2019. – T. 29, № 1. – C. 80-82.
171. Mahanty K., Maiti D., De Sarkar S. Regioselective C–H Sulfonylation of 2H-Indazoles by Electrosynthesis // The Journal of Organic Chemistry. – 2020. – T. 85, № 5. – C. 3699-3708.
172. Zuo H.-D., Hao W.-J., Zhu C.-F., Guo C., Tu S.-J., Jiang B. Electrochemical Annulation–Iodosulfonylation of 1,5-Enyne-containing para-Quinone Methides (p-QMs) to Access (E)-Spiroindenes // Organic Letters. – 2020. – T. 22, № 11. – C. 4471-4477.
173. Scott K. A., Njardarson J. T. Analysis of US FDA-Approved Drugs Containing Sulfur Atoms // Topics in Current Chemistry. – 2018. – T. 376, № 1. – C. 5.
174. Furr B. J. A. Pharmacology of the Luteinising Hormone-Releasing Hormone (LHRH) Analogue, Zoladex // Hormone Research. – 2008. – T. 32, № Suppl. 1. – C. 86-92.
175. Chohan Z. H., Youssoufi M. H., Jarrahpour A., Ben Hadda T. Identification of antibacterial and antifungal pharmacophore sites for potent bacteria and fungi inhibition: Indolenyl sulfonamide derivatives // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2010. – T. 45, № 3. – C. 1189-1199.
176. McCormack P. L. Celecoxib // Drugs. – 2011. – T. 71, № 18. – C. 2457-2489.

177. Corpas J., Kim-Lee S.-H., Mauleón P., Arrayás R. G., Carretero J. C. Beyond classical sulfone chemistry: metal- and photocatalytic approaches for C–S bond functionalization of sulfones // Chemical Society Reviews. – 2022. – T. 51, № 15. – C. 6774-6823.
178. Devendar P., Yang G.-F. Sulfur-Containing Agrochemicals // Topics in Current Chemistry. – 2017. – T. 375, № 6. – C. 82.
179. Civelek H. S., Weintraub P. G. Effects of bensultap on larval serpentine leafminers, Liriomyza tirfolii (Burgess) (Diptera: Agromyzidae), in tomatoes // Crop Protection. – 2003. – T. 22, № 3. – C. 479-483.
180. Meanwell N. A. Synopsis of Some Recent Tactical Application of Bioisosteres in Drug Design // Journal of Medicinal Chemistry. – 2011. – T. 54, № 8. – C. 2529-2591.
181. Patani G. A., LaVoie E. J. Bioisosterism: A Rational Approach in Drug Design // Chemical Reviews. – 1996. – T. 96, № 8. – C. 3147-3176.
182. Bredael K., Geurs S., Clarisse D., De Bosscher K., D'hooghe M. Carboxylic Acid Bioisosteres in Medicinal Chemistry: Synthesis and Properties // Journal of Chemistry. – 2022. – T. 2022, № 1. – C. 2164558.
183. Yang F.-L., Tian S.-K. Sulfonyl hydrazides as sulfonyl sources in organic synthesis // Tetrahedron Letters. – 2017. – T. 58, № 6. – C. 487-504.
184. Zhao S., Chen K., Zhang L., Yang W., Huang D. Sulfonyl Hydrazides in Organic Synthesis: A Review of Recent Studies // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2020. – T. 362, № 17. – C. 3516-3541.
185. Aziz J., Messaoudi S., Alami M., Hamze A. Sulfinate derivatives: dual and versatile partners in organic synthesis // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2014. – T. 12, № 48. – C. 9743-9759.
186. Mei H., Pajkert R., Wang L., Li Z., Röschenthaler G.-V., Han J. Chemistry of electrochemical oxidative reactions of sulfinate salts // Green Chemistry. – 2020. – T. 22, № 10. – C. 3028-3059.
187. Choudhuri K., Achar T. K., Mal P. Iodine-Triggered Aerobic Oxysulfonylation of Styrenes // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2017. – T. 359, № 20. – C. 3566-3576.
188. Wang L.-J., Chen M., Qi L., Xu Z., Li W. Copper-mediated oxysulfonylation of alkenyl oximes with sodium sulfinates: a facile synthesis of isoxazolines featuring a sulfone substituent // Chemical Communications. – 2017. – T. 53, № 12. – C. 2056-2059.
189. Fu Y., Li Q.-Z., Xu Q.-S., Hügel H., Li M.-P., Du Z. NaI-Catalyzed Oxidative Amination of Aromatic Sodium Sulfinates: Synergetic Effect of Ethylene Dibromide and Air as Oxidants // European Journal of Organic Chemistry. – 2018. – T. 2018, № 48. – C. 6966-6970.
190. Kim Y. J., Choo M. H., Kim D. Y. Potassium iodide-mediated radical arylsulfonylation/1,2-carbon migration sequences for the synthesis of β-sulfonated cyclic ketones // Tetrahedron Letters. – 2018. – T. 59, № 43. – C. 3863-3866.

191. Zhang J.-Y., Bao W.-H., Qin F.-H., Lei K.-W., Li Q., Wei W.-T. Copper-Catalyzed Sulfonyl Radical-Enabled Regioselective Cyclization of 1,6-Enynes // Asian Journal of Organic Chemistry. – 2019. – T. 8, № 11. – C. 2050-2053.
192. Pramanik M., Choudhuri K., Mal P. N-Iodosuccinimide as Bifunctional Reagent in (E)-Selective C(sp2)−H Sulfonylation of Styrenes // Asian Journal of Organic Chemistry. – 2019. – T. 8, № 1. – C. 144-150.
193. Mulina O. M., Pirgach D. A., Nikishin G. I., Terent'ev A. O. Switching of Sulfonylation Selectivity by Nature of Solvent and Temperature: The Reaction of β-Dicarbonyl Compounds with Sodium Sulfinates under the Action of Iron-Based Oxidants // European Journal of Organic Chemistry. – 2019. – T. 2019, № 26. – C. 4179-4188.
194. Yang Z., Hao W.-J., Wang S.-L., Zhang J.-P., Jiang B., Li G., Tu S.-J. Synthesis of Allenyl Sulfones via a TBHP/TBAI-Mediated Reaction of Propargyl Alcohols with Sulfonyl Hydrazides // The Journal of Organic Chemistry. – 2015. – T. 80, № 18. – C. 9224-9230.
195. Ghosh S., Samanta S., Ghosh A. K., Neogi S., Hajra A. Advances in Oxosulfonylation Reaction // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2020. – T. 362, № 21. – C. 4552-4578.
196. Terent'ev A. O., Mulina O. M., Pirgach D. A., Demchuk D. V., Syroeshkin M. A., Nikishin G. I. Copper(i)-mediated synthesis of β-hydroxysulfones from styrenes and sulfonylhydrazides: an electrochemical mechanistic study // RSC Advances. – 2016. – T. 6, № 96. – C. 93476-93485.
197. Zhang L., Chen S., Gao Y., Zhang P., Wu Y., Tang G., Zhao Y. tert-Butyl Hydroperoxide Mediated Cascade Synthesis of 3-Arylsulfonylquinolines // Organic Letters. – 2016. – T. 18, № 6. – C. 1286-1289.
198. Rao W.-H., Jiang L.-L., Liu X.-M., Chen M.-J., Chen F.-Y., Jiang X., Zhao J.-X., Zou G.-D., Zhou Y.-Q., Tang L. Copper(II)-Catalyzed Alkene Aminosulfonylation with Sodium Sulfinates For the Synthesis of Sulfonylated Pyrrolidones // Organic Letters. – 2019. – T. 21, № 8. – C. 2890-2893.
199. Wang Y., Ding J., Zhao J., Sun W., Lian C., Chen C., Zhu B. Iminyl radical-promoted imino sulfonylation, imino cyanogenation and imino thiocyanation of γ,δ-unsaturated oxime esters: synthesis of versatile functionalized pyrrolines // Organic Chemistry Frontiers. – 2019. – T. 6, № 13. – C. 2240-2244.
200. Song C., Liu K., Dong X., Chiang C.-W., Lei A. Recent Advances in Electrochemical Oxidative Cross-Coupling for the Construction of C–S Bonds // Synlett. – 2019. – T. 30, № 10. – C. 1149-1163.
201. Wang D., Zhang L., Xiao F., Mao G., Deng G.-J. The electrochemically selective C3-thiolation of quinolines // Organic Chemistry Frontiers. – 2022. – T. 9, № 11. – C. 2986-2993.
202. Bhati K. S., Nagar R., Malviya B. K., Shukla M., Jassal A. K., Verma V. P., Yadav D. K., Kumari N., Sharma S. Electrochemical Regioselective Sulfenylation of 2H-Indazoles with Thiols in Batch and Continuous Flow // The Journal of Organic Chemistry. – 2022. – T. 87, № 21. – C. 13845-13855.

203. He M., Zhong P., Liu H., Ou C., Pan Y., Tang H. Electrochemically mediated three-component synthesis of isothioureas using thiols as sulfur source // Green Synthesis and Catalysis. – 2023. – T. 4, № 1. – C. 41-45.
204. Lu F., Zhang K., Wang X., Yao Y., Li L., Hu J., Lu L., Gao Z., Lei A. Electrochemical Oxidative Cross-Coupling of Enaminones and Thiophenols to Construct C−S Bonds // Chemistry – An Asian Journal. – 2020. – T. 15, № 23. – C. 4005-4008.
205. Liu D., Ma H.-X., Fang P., Mei T.-S. Nickel-Catalyzed Thiolation of Aryl Halides and Heteroaryl Halides through Electrochemistry // Angewandte Chemie International Edition. – 2019. – T. 58, № 15. – C. 5033-5037.
206. Nikl J., Lips S., Schollmeyer D., Franke R., Waldvogel S. R. Direct Metal- and Reagent-Free Sulfonylation of Phenols with Sodium Sulfinates by Electrosynthesis // Chemistry – A European Journal. – 2019. – T. 25, № 28. – C. 6891-6895.
207. Terent'ev A. O., Mulina O. M., Pirgach D. A., Ilovaisky A. I., Syroeshkin M. A., Kapustina N. I., Nikishin G. I. Electrosynthesis of vinyl sulfones from alkenes and sulfonyl hydrazides mediated by KI: An electrochemical mechanistic study // Tetrahedron. – 2017. – T. 73, № 49. – C. 6871-6879.
208. Sun Y.-H., Li C.-J., Xi J.-M., Wei Z.-L., Liao W.-W. Electrochemical tandem cyclization to access sulfonylated fused sultams via SO2 insertion with sodium metabisulfite // Organic Chemistry Frontiers. – 2023. – T. 10, № 3. – C. 705-711.
209. Zhu J., Chen Z., He M., Wang D., Li L., Qi J., Shi R., Lei A. Metal-free electrochemical C3-sulfonylation of imidazo[1,2-a]pyridines // Organic Chemistry Frontiers. – 2021. – T. 8, № 14. – C. 3815-3819.
210. He Z., Zhao W., Li Y., Yu Y., Huang F. Electrochemical S–H and O–H insertion reactions from thiols or salicylic acids with diazo esters // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2022. – T. 20, № 41. – C. 8078-8082.
211. Nayek N., Karmakar P., Mandal M., Karmakar I., Brahmachari G. Photochemical and electrochemical regioselective cross-dehydrogenative C(sp2)–H sulfenylation and selenylation of substituted benzo[a]phenazin-5-ols // New Journal of Chemistry. – 2022. – T. 46, № 28. – C. 13483-13497.
212. Lu F., Xu J., Li H., Wang K., Ouyang D., Sun L., Huang M., Jiang J., Hu J., Alhumade H., Lu L., Lei A. Electrochemical oxidative radical cascade cyclization of olefinic amides and thiophenols towards the synthesis of sulfurated benzoxazines, oxazolines and iminoisobenzofurans // Green Chemistry. – 2021. – T. 23, № 20. – C. 7982-7986.
213. Li D., Jia J., Zhao X., Zhang Z., Wang H., Li S., Xu Z., Xie Z. Electrochemical Oxidation Cross Dehydrogenative Coupling of Enamines and Thiophenols for the Synthesis of Vinyl Sulfides // ChemistrySelect. – 2021. – T. 6, № 25. – C. 6460-6463.

214. Wang R., Chen F., Jiang L., Yi W. Electrochemical Thiolation and Borylation of Arylazo Sulfones with Thiols and B2pin2 // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2021. – T. 363, № 7. – C. 1904-1911.
215. Pan Y.-Z., Cheng S.-Y., Li Q.-Y., Tang H.-T., Pan Y.-M., Meng X.-J., Mo Z.-Y. Electrocatalytic Synthesis of gem-Bisarylthio Enamines and α-Phenylthio Ketones via a Radical Process under Mild Conditions // Synlett. – 2021. – T. 32, № 06. – C. 593-600.
216. Kumar Dabaria K., Bai R., Singh Badsara S. Electricity Promoted Chemoselective Functionalization of Alkenes: Diastereoselective Synthesis of Oxindole Containing Thioethers and Selenoethers // ChemistrySelect. – 2022. – T. 7, № 33. – C. e202202992.
217. de Souza A. A. N., Bartolomeu A. d. A., Brocksom T. J., Noël T., de Oliveira K. T. Direct Synthesis of α-Sulfenylated Ketones under Electrochemical Conditions // The Journal of Organic Chemistry. – 2022. – T. 87, № 9. – C. 5856-5865.
218. Malviya B. K., Verma V. P., Sharma S. Electrochemical metal- and oxidant-free synthesis of S-thiocarbamates // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2021. – T. 19, № 43. – C. 9491-9500.
219. Zhu L., Guo Y., Zu B., Ke J., He C. Electrochemical α-thiolation and azidation of 1,3-dicarbonyls // Chemical Communications. – 2022. – T. 58, № 16. – C. 2758-2761.
220. Li G., Yu K., Yang J., Xu B., Chen Q. Electrochemical Oxidative Cross-Coupling between Vinyl Azides and Thiophenols: Synthesis of gem-Bisarylthio Enamines // The Journal of Organic Chemistry. – 2021. – T. 86, № 22. – C. 15946-15952.
221. Zhou J., Li Z., Sun Z., Ren Q., Zhang Q., Li H., Li J. Electrochemically C–H/S–H Oxidative Cross-Coupling between Quinoxalin-2(1H)-ones and Thiols for the Synthesis of 3-Thioquinoxalinones // The Journal of Organic Chemistry. – 2020. – T. 85, № 6. – C. 4365-4372.
222. Zhang M.-M., Sun Y., Wang W.-W., Chen K.-K., Yang W.-C., Wang L. Electrochemical synthesis of sulfonated benzothiophenes using 2-alkynylthioanisoles and sodium sulfinates // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2021. – T. 19, № 17. – C. 3844-3849.
223. Leclercq E., Boddaert M., Beaucamp M., Penhoat M., Chausset-Boissarie L. Electrochemical sulfonylation of imidazoheterocycles under batch and continuous flow conditions // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2021. – T. 19, № 43. – C. 9379-9385.
224. Fang Y., Xu D., Yu Y., Tang R., Dai S., Wang Z., Zhang W. Controlled Synthesis of β-Keto Sulfones and Vinyl Sulfones under Electrochemical Oxidation // European Journal of Organic Chemistry. – 2022. – T. 2022, № 13. – C. e202200091.
225. Kong X., Yu K., Chen Q., Xu B. Electrochemical Oxidation-induced Difunctionalization of Alkynes and Alkenes with Sulfonyl Hydrazides: Facile Access to β-Selenovinyl Sulfones and β-Ketosulfones // Asian Journal of Organic Chemistry. – 2020. – T. 9, № 11. – C. 1760-1764.

226. Zhang X., Lu D., Wang Z. Electrochemical Induced Regio- and Stereoselective Difunctionalization of Alkynes: The Synthesis of (E)-β-Iodovinyl Sulfones // European Journal of Organic Chemistry. – 2021. – T. 2021, № 30. – C. 4284-4287.
227. Nair V., Balagopal L., Rajan R., Mathew J. Recent Advances in Synthetic Transformations Mediated by Cerium(IV) Ammonium Nitrate // Accounts of Chemical Research. – 2004. – T. 37, № 1. – C. 21-30.
228. Sun C.-L., Li B.-J., Shi Z.-J. Direct C−H Transformation via Iron Catalysis // Chemical Reviews. – 2011. – T. 111, № 3. – C. 1293-1314.
229. Zhang C., Tang C., Jiao N. Recent advances in copper-catalyzed dehydrogenative functionalization via a single electron transfer (SET) process // Chemical Society Reviews. – 2012. – T. 41, № 9. – C. 3464-3484.
230. Yang X.-H., Song R.-J., Xie Y.-X., Li J.-H. Iron Catalyzed Oxidative Coupling, Addition, and Functionalization // ChemCatChem. – 2016. – T. 8, № 15. – C. 2429-2445.
231. Tang X., Wu W., Zeng W., Jiang H. Copper-Catalyzed Oxidative Carbon–Carbon and/or Carbon–Heteroatom Bond Formation with O2 or Internal Oxidants // Accounts of Chemical Research. – 2018. – T. 51, № 5. – C. 1092-1105.
232. Snider B. B. Mechanisms of Mn(OAc)3-based oxidative free-radical additions and cyclizations // Tetrahedron. – 2009. – T. 65, № 52. – C. 10738-10744.
233. Wang J., Zhang Y., Zhou Y., Gu X., Han B., Ding X., Liang S. Manganese(iii) acetate in organic synthesis: a review of the past decade // Organic Chemistry Frontiers. – 2024. – T. 11, № 23. – C. 6850-6917.
234. Ayhan S. D., Mustafa E. Manganese(III) Acetate: A Versatile Reagent in Organic Chemistry // Current Organic Synthesis. – 2007. – T. 4, № 3. – C. 321-350.
235. Mondal M., Bora U. Recent advances in manganese(iii) acetate mediated organic synthesis // RSC Advances. – 2013. – T. 3, № 41. – C. 18716-18754.
236. Melikyan G. G. Manganese (III) mediated reactions of unsaturated systems // Synthesis. – 1993. – T. 1993, № 09. – C. 833-850.
237. Nie G., Deng X., Lei X., Hu Q., Chen Y. Mn(iii)-mediated regioselective synthesis of (E)-vinyl sulfones from sodium sulfinates and nitro-olefins // RSC Advances. – 2016. – T. 6, № 79. – C. 75277-75281.
238. Liang S., Ren Y., Manolikakes G. Manganese(III) Acetate Mediated C–H Sulfonylation of 1,4-Dimethoxybenzenes with Sodium and Lithium Sulfinates // European Journal of Organic Chemistry. – 2017. – T. 2017, № 28. – C. 4117-4120.

239. Xiong Y.-S., Weng J., Lu G. Manganese(III)-Mediated and -Catalyzed Decarboxylative Hydroxysulfonylation of Arylpropiolic Acids with Sodium Sulfinates in Water // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2018. – T. 360, № 8. – C. 1611-1616.
240. Kramer P., Krieg S.-C., Kelm H., Manolikakes G. Manganese(iii) acetate-mediated direct C(sp2)–H-sulfonylation of enamides with sodium and lithium sulfinates // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2019. – T. 17, № 22. – C. 5538-5544.
241. Liang S., Hofman K., Friedrich M., Manolikakes G. Recent Advances in the Synthesis and Direct Application of Sulfinate Salts // European Journal of Organic Chemistry. – 2020. – T. 2020, № 30. – C. 4664-4676.
242. Aziz J., Hamze A. An update on the use of sulfinate derivatives as versatile coupling partners in organic chemistry // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2020. – T. 18, № 45. – C. 9136-9159.
243. Reddy R. J., Kumari A. H. Synthesis and applications of sodium sulfinates (RSO2Na): a powerful building block for the synthesis of organosulfur compounds // RSC Advances. – 2021. – T. 11, № 16. – C. 9130-9221.
244. Wang Y.-F., Chiba S. Mn(III)-Mediated Reactions of Cyclopropanols with Vinyl Azides: Synthesis of Pyridine and 2-Azabicyclo[3.3.1]non-2-en-1-ol Derivatives // Journal of the American Chemical Society. – 2009. – T. 131, № 35. – C. 12570-12572.
245. Lei W.-L., Feng K.-W., Wang T., Wu L.-Z., Liu Q. Eosin Y- and Copper-Catalyzed Dark Reaction To Construct Ene-γ-Lactams // Organic Letters. – 2018. – T. 20, № 22. – C. 7220-7224.
246. Huang H.-M., Garduño-Castro M. H., Morrill C., Procter D. J. Catalytic cascade reactions by radical relay // Chemical Society Reviews. – 2019. – T. 48, № 17. – C. 4626-4638.
247. Tsurugi H., Mashima K. Renaissance of Homogeneous Cerium Catalysts with Unique Ce(IV/III) Couple: Redox-Mediated Organic Transformations Involving Homolysis of Ce(IV)–Ligand Covalent Bonds // Journal of the American Chemical Society. – 2021. – T. 143, № 21. – C. 7879-7890.
248. Nair V., Deepthi A. Cerium(IV) Ammonium Nitrate - A Versatile Single-Electron Oxidant // Chemical Reviews. – 2007. – T. 107, № 5. – C. 1862-1891.
249. Sridharan V., Menéndez J. C. Cerium(IV) Ammonium Nitrate as a Catalyst in Organic Synthesis // Chemical Reviews. – 2010. – T. 110, № 6. – C. 3805-3849.
250. Liao Y., Ran Y., Liu G., Liu P., Liu X. Transition-metal-free radical relay cyclization of vinyl azides with 1,4-dihydropyridines involving a 1,5-hydrogen-atom transfer: access to α-tetralone scaffolds // Organic Chemistry Frontiers. – 2020. – T. 7, № 22. – C. 3638-3647.
251. Tang Y.-Q., Yang J.-C., Wang L., Fan M., Guo L.-N. Ni-Catalyzed Redox-Neutral Ring-Opening/Radical Addition/Ring-Closing Cascade of Cycloketone Oxime Esters and Vinyl Azides // Organic Letters. – 2019. – T. 21, № 13. – C. 5178-5182.

252. Yang J. C., Zhang J. Y., Zhang J. J., Duan X. H., Guo L. N. Metal-Free, Visible-Light-Promoted Decarboxylative Radical Cyclization of Vinyl Azides with N-Acyloxyphthalimides // The Journal of Organic Chemistry. – 2018. – T. 83, № 3. – C. 1598-1605.
253. Zard S. Z. On the Trail of Xanthates: Some New Chemistry from an Old Functional Group // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1997. – T. 36, № 7. – C. 672-685.
254. Nace H. R. The Preparation of Olefins by the Pyrolysis of Xanthates. The C hugaev Reaction // Organic Reactions. – 2004. – T. 12. – C. 57-100.
255. Zard S. Z. The Xanthate Route to Indolines, Indoles, and their Aza Congeners // Chemistry – A European Journal. – 2020. – T. 26, № 56. – C. 12689-12705.
256. Sondhi S., Verma R., Singhal N., Shukla R., Raghubir R., Dubey M. Anti-inflammatory and analgesic activity evaluation of some thiocarbamate, thiourea, bis thiourea, acridine, acridone and pyrimidine derivatives // INDIAN DRUGS-BOMBAY-. – 1999. – T. 36. – C. 50-54.
257. Bhandari S., Katore A. R., Bajaj D. M., Sharma P., Talla V., Shankaraiah N. H2O-Mediated Epoxide Ring-Opening with Concomitant C–S Bond Formation: A One-Pot Method to 3-Hydroxy-oxindolino-dithiocarbamates as Cytotoxic Agents // ChemistrySelect. – 2018. – T. 3, № 24. – C. 6766-6774.
258. Sharma V. K., Aulakh J., Malik A. K. Thiram: degradation, applications and analytical methods // Journal of Environmental Monitoring. – 2003. – T. 5, № 5. – C. 717-723.
259. Liu K., Li Y., Iqbal M., Tang Z., Zhang H. Thiram exposure in environment: A critical review on cytotoxicity // Chemosphere. – 2022. – T. 295. – C. 133928.
260. Mayadunne R. T., Rizzardo E., Chiefari J., Chong Y. K., Moad G., Thang S. H. Living radical polymerization with reversible addition− fragmentation chain transfer (RAFT polymerization) using dithiocarbamates as chain transfer agents // Macromolecules. – 1999. – T. 32, № 21. – C. 6977-6980.
261. Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. Radical addition–fragmentation chemistry in polymer synthesis // Polymer. – 2008. – T. 49, № 5. – C. 1079-1131.
262. Palaty S., Joseph R. Xanthate accelerators for low temperature curing of natural rubber // Journal of applied polymer science. – 2000. – T. 78, № 10. – C. 1769-1775.
263. Dommanget C., d'Agosto F., Monteil V. Polymerization of ethylene through reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) // Angewandte Chemie International Edition. – 2014. – T. 53, № 26. – C. 6683-6686.
264. Zhang X., Jiang Y., Ma Q., Hu S., Liao S. Metal-free cationic polymerization of vinyl ethers with strict temporal control by employing an organophotocatalyst // Journal of the American Chemical Society. – 2021. – T. 143, № 17. – C. 6357-6362.
265. Tschugaeff L. Ueber eine neue Methode zur Darstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. – 1899. – T. 32, № 3. – C. 3332-3335.

266. Lee K., Boger D. L. Total syntheses of (−)-kopsifoline D and (−)-deoxoapodine: divergent total synthesis via late-stage key strategic bond formation // Journal of the American Chemical Society. – 2014. – T. 136, № 8. – C. 3312-3317.
267. Dethe D. H., Dherange B. D. Total synthesis of adunctin B // The Journal of Organic Chemistry. – 2018. – T. 83, № 6. – C. 3392-3396.
268. Leuckart R. Eine neue Methode zur Darstellung aromatischer Mercaptane // Journal für Praktische Chemie. – 1890. – T. 41, № 1. – C. 179-224.
269. Barton D. H. R., McCombie S. W. A new method for the deoxygenation of secondary alcohols // Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1. – 1975.10.1039/P19750001574 № 16. – C. 1574-1585.
270. Barton D. H., Parekh S. I., Tse C.-L. On the stability and radical deoxygenation of tertairy xanthates // Tetrahedron letters. – 1993. – T. 34, № 17. – C. 2733-2736.
271. Half a century of free radical chemistry. / Barton D. H., Barton D., Parekh S. I.: Cambridge University Press, 1993.
272. Park H. S., Lee H. Y., Kim Y. H. Facile barton− McCombie deoxygenation of alcohols with tetrabutylammonium peroxydisulfate and formate ion // Organic Letters. – 2005. – T. 7, № 15. – C. 3187-3190.
273. Friese F. W., Studer A. Deoxygenative borylation of secondary and tertiary alcohols // Angewandte Chemie International Edition. – 2019. – T. 58, № 28. – C. 9561-9564.
274. Delduc P., Tailhan C., Zard S. Z. A convenient source of alkyl and acyl radicals // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1988.10.1039/C39880000308 № 4. – C. 308-310.
275. Gholami F., Ansari S., Larijani B., Mahdavi M. Xanthates routes to sulfur-containing heterocycles // Journal of Organometallic Chemistry. – 2023. – T. 992. – C. 122663.
276. Degani l., Fochl R. The Phase-Transfer Synthesis of O,S-Dialkyl Dithiocarbonates from Alkyl Halides and Alkyl Methanesulfonates // Synthesis. – 1978. – T. 1978, № 05. – C. 365-368.
277. Lu Y., Li C.-M., Wang Z., Chen J., Mohler M. L., Li W., Dalton J. T., Miller D. D. Design, synthesis, and SAR studies of 4-substituted methoxylbenzoyl-aryl-thiazoles analogues as potent and orally bioavailable anticancer agents // Journal of medicinal chemistry. – 2011. – T. 54, № 13. – C. 4678-4693.
278. Badali E., Rahimzadeh H., Sharifi A., Habibi A., Ziyaei Halimehjani A. Nitroepoxide ring opening with thionucleophiles in water: synthesis of α-xanthyl ketones, β-keto sulfones and β-keto sulfonic acids // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2020. – T. 18, № 26. – C. 4983-4987.
279. Mondal S., Di Tommaso E. M., Olofsson B. Transition-Metal-Free Difunctionalization of Sulfur Nucleophiles // Angewandte Chemie International Edition. – 2023. – T. 62, № 8. – C. e202216296.

280. Bugaenko D. I., Volkov A. A., Andreychev V. V., Karchava A. V. Reaction of Diaryliodonium Salts with Potassium Alkyl Xanthates as an Entry Point to Accessing Organosulfur Compounds // Organic Letters. – 2023. – T. 25, № 1. – C. 272-276.
281. Wang S., Yang L., Liang F., Zhong Y., Liu X., Wang Q., Zhu D. Synthetic exploration of electrophilic xanthylation via powerful N-xanthylphthalimides // Chemical Science. – 2023. – T. 14, № 34. – C. 9197-9206.
282. Maslak V., ekovi, Saii R. N. Sequential Free Radical Reactions with Xanthates: Cyclopentane Ring Annulation // Synlett. – 1998. – T. 1998, № 12. – C. 1435-1437.
283. Matsui S. Stereoselective Synthesis of (E)- or (Z)-α-Alkylidene-γ-butyrolactone from γ-Butyrolactone and Bis[ethoxy(thiocarbonyl)] Disulfide and Mechanistic Studies of the Effect of Metal Complexes on the Stereoselection // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 2006. – T. 60, № 5. – C. 1853-1865.
284. Dufils P.-E., David G., Boutevin B., Woodward G., Otter G., Guinaudeau A., Mazières S., Destarac M. Phosphonate-terminated poly(vinyl acetate) synthesized by RAFT/MADIX polymerization

// Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2012. – T. 50, № 10. – C. 1997-2007.
285. Czaplyski W. L., Na C. G., Alexanian E. J. C–H Xanthylation: A Synthetic Platform for Alkane Functionalization // Journal of the American Chemical Society. – 2016. – T. 138, № 42. – C. 13854-13857.
286. Na C. G., Ravelli D., Alexanian E. J. Direct Decarboxylative Functionalization of Carboxylic Acids via O–H Hydrogen Atom Transfer // Journal of the American Chemical Society. – 2020. – T. 142, № 1. – C. 44-49.
287. Li J., Zhang Z., Wu L., Zhang W., Chen P., Lin Z., Liu G. Site-specific allylic C–H bond functionalization with a copper-bound N-centred radical // Nature. – 2019. – T. 574, № 7779. – C. 516-521.
288. Degirmenci I., Coote M. L. Effect of Substituents on the Stability of Sulfur-Centered Radicals // The Journal of Physical Chemistry A. – 2016. – T. 120, № 37. – C. 7398-7403.
289. Andresini M., Degannaro L., Luisi R. A sustainable strategy for the straightforward preparation of 2H-azirines and highly functionalized NH-aziridines from vinyl azides using a single solvent flow-batch approach // Beilstein Journal of Organic Chemistry. – 2021. – T. 17, № 1. – C. 203-209.
290. Okuma K., Sakai O., Shioji K. Wittig Reaction by Using DBU as a Base // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 2003. – T. 76, № 8. – C. 1675-1676.

291. Plamondon S. J., Warnica J. M., Kaldre D., Gleason J. L. Hydrazide-Catalyzed Polyene Cyclization: Asymmetric Organocatalytic Synthesis of cis-Decalins // Angewandte Chemie International Edition. – 2020. – T. 59, № 1. – C. 253-258.
292. Mulina O. M., Doronin M. M., He L.-N., Terent'ev A. O. Disulfides as versatile starting reagents: effective sulfonylation of alkenes with disulfides under electrochemical conditions // Organic Chemistry Frontiers. – 2023. – T. 10, № 14. – C. 3559-3566.
293. Trostyanskaya I. G., Beletskaya I. P. Regio-and stereoselective copper-catalyzed addition of aromatic and aliphatic thiols to terminal and internal nonactivated alkynes // Synlett. – 2012. – T. 2012, № 04. – C. 535-540.
294. Trost B. M., Massiot G. S. New synthetic reactions. A chemoselective approach to cleavage .alpha. to a carbonyl group via .beta.-keto sulfides. Preparation of 1,2-diketones // Journal of the American Chemical Society. – 1977. – T. 99, № 13. – C. 4405-4412.
295. Jiang Q., Xu B., Jia J., Zhao A., Zhao Y.-R., Li Y.-Y., He N.-N., Guo C.-C. Copper-Catalyzed Aerobic Decarboxylative Sulfonylation of Cinnamic Acids with Sodium Sulfinates: Stereospecific Synthesis of (E)-Alkenyl Sulfones // The Journal of Organic Chemistry. – 2014. – T. 79, № 16. – C. 7372-7379.
296. Zhang N., Yang D., Wei W., Yuan L., Cao Y., Wang H. Metal-free iodine-mediated synthesis of vinyl sulfones at room temperature using water as solvent // RSC Advances. – 2015. – T. 5, № 46. – C. 37013-37017.
297. Rong G., Mao J., Yan H., Zheng Y., Zhang G. Phosphoric Acid-Mediated Synthesis of Vinyl Sulfones through Decarboxylative Coupling Reactions of Sodium Sulfinates with Phenylpropiolic Acids // The Journal of Organic Chemistry. – 2015. – T. 80, № 15. – C. 7652-7657.
298. Zhu L., Song D., Liu Y.-H., Chen M.-D., Zhang X.-R., You M.-Y., Zhan J.-L. Iron-catalyzed regioselective synthesis of (E)-vinyl sulfones mediated by unprotected hydroxylamines // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2022. – T. 20, № 46. – C. 9127-9131.
299. Yan Q., Xiao G., Wang Y., Zi G., Zhang Z., Hou G. Highly Efficient Enantioselective Synthesis of Chiral Sulfones by Rh-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation // Journal of the American Chemical Society. – 2019. – T. 141, № 4. – C. 1749-1756.
300. Liang S., Zhang R.-Y., Wang G., Chen S.-Y., Yu X.-Q. Transition-Metal-Free Synthesis of (E)-Vinyl Sulfones from Vinyl Halides in Water // European Journal of Organic Chemistry. – 2013. – T. 2013, № 31. – C. 7050-7053.
301. Meyer A. U., Jäger S., Prasad Hari D., König B. Visible Light-Mediated Metal-Free Synthesis of Vinyl Sulfones from Aryl Sulfinates // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2015. – T. 357, № 9. – C. 2050-2054.

302. Zhu H. T., Liang C. M., Li T. Y., Li L. Y., Zhang R. L., Wang J. N., Qi R. Q., Zhang J. M., Yang R. H., Yang Y. Q., Zhou A. X., Jin X., Zhou N. N. Dual Proton/Silver-Catalyzed Serial (5 + 2)-Cycloaddition and Nazarov Cyclization of (E)-2-Arylidene-3-hydroxyindanones with Conjugated Eneynes: Synthesis of Indanone-Fused Benzo[cd]azulenes // J Org Chem. – 2023. – T. 88, № 6. – C. 3409-3423.
303. Cao S., Ji Q., Li H., Pang M., Yuan H., Zhang J., Bi X. AgN_3-Catalyzed Hydroazidation of Terminal Alkynes and Mechanistic Studies // Journal of the American Chemical Society. – 2020. – T. 142, № 15. – C. 7083-7091.
304. Stoll S., Schweiger A. // J Magn Reson. – 2006. – T. 178, № 1. – C. 42-55.
305. Balakirev M. Y., Khramtsov V. V. ESR Study of Free Radical Decomposition of N,N-Bis(arylsulfonyl)hydroxylamines in Organic Solution // The Journal of Organic Chemistry. – 1996. – T. 61, № 21. – C. 7263-7269.
306. Cholvad V., Szaboova K., Staško A., Nuyken O., Voit B. ESR parameters of 5,5-dimethylpyrrolidine 1-oxide (DMPO) spin adducts in the photochemical decomposition of azo compounds // Magnetic Resonance in Chemistry. – 1991. – T. 29, № 4. – C. 402-404.
307. Astolfi P., Greci L., Panagiotaki M. Spin trapping of nitrogen dioxide and of radicals generated from nitrous acid // Free Radical Research. – 2005. – T. 39, № 2. – C. 137-144.
308. Liu L.-J., Wang Z.-Y., Wang Z.-Y., Wang R., Zang S.-Q., Mak T. C. W. Mediating CO2 Electroreduction Activity and Selectivity over Atomically Precise Copper Clusters // Angewandte Chemie International Edition. – 2022. – T. 61, № 35. – C. e202205626.
309. Ratushnyy M., Kamenova M., Gevorgyan V. A mild light-induced cleavage of the S–O bond of aryl sulfonate esters enables efficient sulfonylation of vinylarenes // Chemical Science. – 2018. – T. 9, № 36. – C. 7193-7197.