

ФИО соискателя Доронин Михаил Максимович

Название диссертации *Окислительный синтез с образованием связи C-S: реакции стиролов с донорами S-фрагментов с применением электрического тока и солей металлов переменной валентности*

Шифр специальности –1.4.3. – органическая химия

Химические науки

Шифр диссертационного совета 24.1.092.01

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

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института <http://zioc.ru/>

29 августа 2025 года

Дата приема к защите

18 сентября 2025 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК <https://vak.gisnauka.ru/adverts-list/advert>

24 сентября 2025 года

Дата защиты

03 декабря 2025 года

**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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2025

Работа выполнена в Лаборатории исследования гомолитических реакций №13
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ

Терентьев Александр Олегович,
академик РАН, профессор РАН, доктор химических наук, директор ФГБУН Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, заведующий Лабораторией исследования гомолитических реакций №13 ФГБУН Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ

Перекалин Дмитрий Сергеевич,
доктор химических наук, заведующий Лабораторией функциональных элементоорганических соединений № 133 ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, РАН

Феста Алексей Алексеевич,
кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры органической химии факультета физико-математических и естественных наук ФГАОУ ВО Российского университета дружбы народов им. Патриса Лумумбы (РУДН).

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (СПбГУ).

Защита диссертации состоится «3» декабря 2025 г. в 11⁰⁰ часов на заседании Диссертационного совета 24.1.092.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу: 119991 Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН и на официальном сайте Института <http://zioc.ru>

Автореферат разослан «__» _____ 2025 г.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 119991 Москва, Ленинский проспект, 47, ученому секретарю Диссертационного совета ИОХ РАН.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
24.1.092.01 ИОХ РАН
доктор химических наук

Г.А. Газиева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 металлосодержащего 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 сульфонирования винилазидов сульфινатами натрия с образованием *N*-незамещенных енаминосульфонов. Реакция протекает селективно с образованием енаминосульфонов с *Z*-конфигурацией.

Впервые удалось задействовать относительно инертные дисульфиды в процессе электроокислительного сульфонирования 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 -сульфонированных 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 процессам восстановления, внутримолекулярной циклизации и 1, *n*-НАТ.

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.

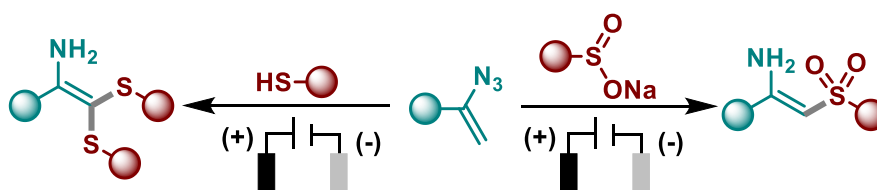
Диссертационное исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (гранты 21-73-10016 и 24-43-00111) и Российским фондом фундаментальных исследований (грант 19-29-08027).

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю академику РАН, проф. РАН, д.х.н. Терентьеву Александру Олеговичу и соруководителю к.х.н. Мулиной Ольге Михайловне за предоставленную интересную и перспективную тему работы, за всестороннюю помощь и поддержку в ходе выполнения диссертационного исследования, а также за создание комфортных условий для самостоятельного научного творчества.

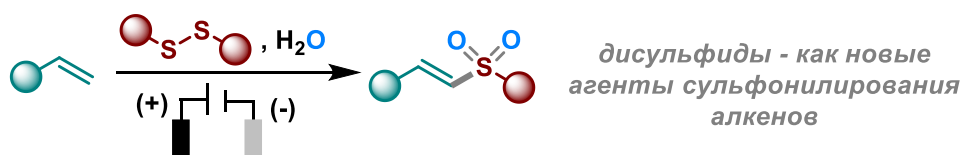
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Содержание диссертационной работы представлено в 6 главах (Схема 1). Глава 2.1 посвящена электрохимическому сульфенилированию винилазидов тиолами, в ходе которой формируются две связи C-S за одну синтетическую стадию с образованием гем-бистиоенаминов. В главе 2.2 описан электросинтез *N*-незамещенных енаминосulfoнов из винилазидов и сульфидов натрия.

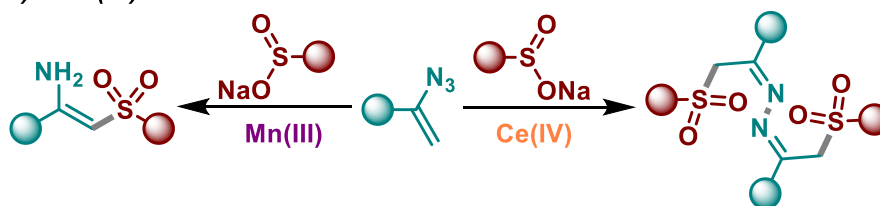
Главы 2.1 и 2.2 - Электрохимическое сульфенилирование и сульфенилирование винилазидов



Глава 2.3 - Сульфенилирование алкенов дисульфидами в условиях электролиза



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



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

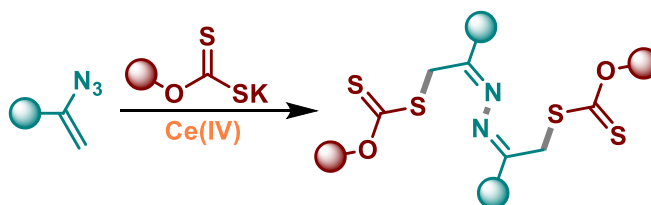


Схема 1. Общий план диссертационной работы

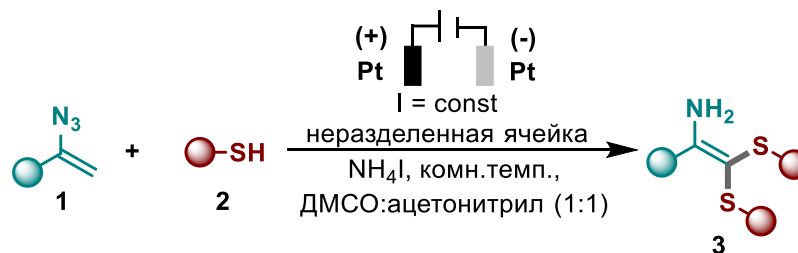
В главе 2.3 была реализована концепция применения органических соединений серы S(II) в процессах окислительного сульфенилирования алкенов в условиях электролиза. Так, было впервые показано, что дисульфиды могут быть использованы как сульфенилирующие агенты для электросинтеза винилсульфонов. В главе 2.4 представлен подход к синтезу *N*-незамещенных енаминосulfoнов из винилазидов и сульфидов натрия при окислении $\text{Mn}(\text{OAc})_3$. В главе 2.5

рассмотрен радикальный C-S\N-N каскад, в ходе которого образуются α -сульфонированные кетазины из винилазидов и сульфидов натрия при окислении церий (IV) аммоний нитратом (CAN). В заключительной главе 2.6 было показано, что, применяя в качестве источников S-центрированных радикалов - лабильные ксантогенаты калия, может протекать альтернативная, описанной в главе 2.5, трансформация с образованием α -ксантилированных азинов. Данный процесс является редким примером, в котором удастся задействовать ксантогенаты напрямую в процессах окислительного образования связей C-S.

1. Электрохимическое дисульфенилирование винилазидов тиолами с образованием *гем*-бистиоенаминов

В рамках настоящего диссертационного исследования предложен уникальный электрохимический подход к синтезу *N*-незамещенных *гем*-бистиоенаминов из винилазидов и тиолов. Данный процесс протекает с образованием двух связей C-S за одну синтетическую стадию. Реакция проводится в гальваностатическом режиме в конструкционно простой неразделенной электрохимической ячейке, снабженной платиновыми электродами (Схема 1.1)

Схема 1.1. Электрохимическое дисульфенилирование винилазидов **1** тиолами **2**.



Оптимизации условий разработанного процесса проведена на модельных субстратах винилазиде **1a** и тиофеноле **2a** (Таблица 1.1).

Таблица 1.1 Оптимизация электрохимического дисульфенилирования винилазида **1a** тиофенолом **2a**.^a

Опыт	Электролит, (моль/моль 1a)	Растворитель	N, F/моль 1a	Анод-Катод ^b	Выход 3a , % ^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 ₄ I (1)	ДМСО-диоксан (1:1)	3	Pt/Pt	36
11	NH ₄ I (1)	ДМСО-MeOH (1:1)	3	Pt/Pt	34
12	NH ₄ I (1)	ДМСО-MeCN (1:1)	3	Pt/Pt	58
13	NH ₄ I (1)	ДМСО-MeCN (1:3)	3	Pt/Pt	65 (58)

^a **Условия реакции:** винилазид **1a** (1 ммоль, 145 мг) добавили при перемешивании к раствору тиофенола **2a** (2.5 экв., 275 мг) и электролита (0.5–1 экв.) в 20 мл растворителя. Электрический ток пропускали при перемешивании реакционной массы [$I = \text{const}$ (60 мА), $j = 20 \text{ мА/см}^2$].

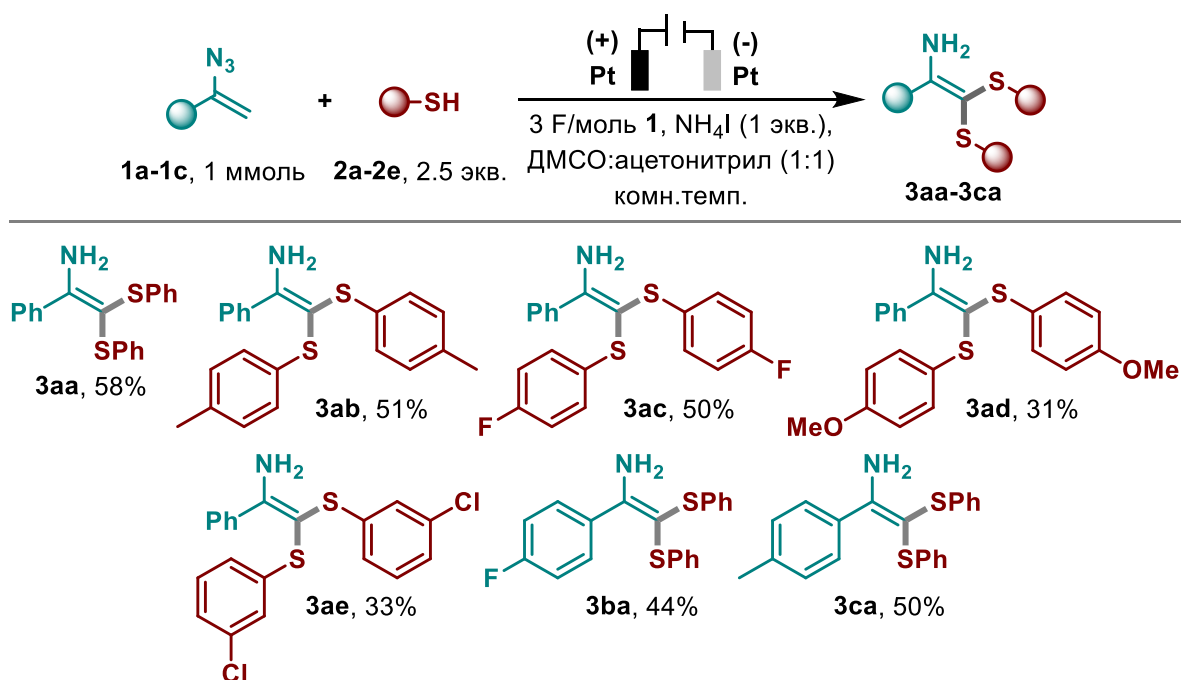
^b (C) графит, (SS) нержавеющая сталь и (Pt) платина.

^c Выходы определены методом ¹H ЯМР спектроскопии (внутренний стандарт 1,4-динитробензол); Выходы на выделенный продукт указаны в скобках.

^d Реакцию проводили при $j = 10 \text{ мА/см}^2$

В ходе оптимизации (Таблица 1.1) было показано, что постепенное увеличение количества пропущенного электричества от 1.1 F/моль **1a** до 3 F/моль **1a** увеличивало выход продукта **3a** с 22% до 47% (опыты 1–3). Полная конверсия исходного винилазида **1a** достигалась уже при 3 F **1a**. Снижение плотности тока в два раза не приводило к увеличению выхода **3a** (опыт 4). Электролиты, отличные от NH₄I (опыты 5 и 6), не увеличивали выход целевого соединения. Уменьшение количества NH₄I с 1 экв. до 0.5 экв. приводило к снижению выхода **3a** до 33% (опыт 7). Замена электродов C/SS на платиновые увеличила выход продукта **3a** до 55% (опыт 8). Исследование влияния природы растворителя на эффективность электросинтеза (опыты 9–12) показало, что наилучшие результаты были получены при использовании смеси ДМСО–MeCN (опыт 12).

Схема 1.2 Электрохимический синтез *гем*-бистиоенаминов **3aa–3ca** из винилазидов **1a–1c** и тиолов **2a–2e**.

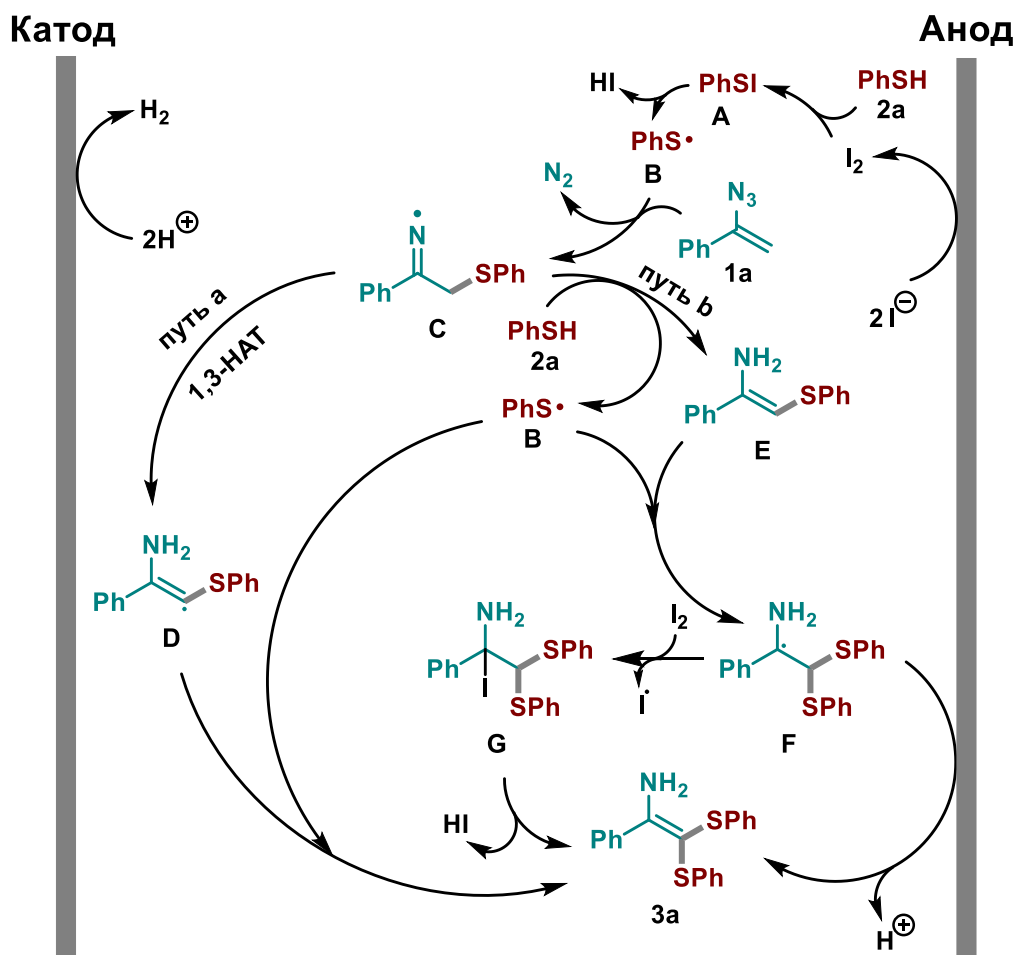


Варьируя соотношение компонентов в смеси растворителей, удалось добиться наибольшего выхода соединения **3a** (опыт 13). Таким образом, оптимальными условиями для электрохимического синтеза *гем*-бистиоенамина **3a** являются: анод/катод - Pt/Pt, 1 экв. NH₄I в качестве фонового

электролита и медиатора процесса, смесь ДМСО–MeCN (1:3) в качестве растворителя, 3 F/моль **1a** пропущенного электричества (Таблица 1.1, опыт 13).

В оптимальных условиях синтезирован ряд *гем*-бистιοенаминов **3аа-3сa** (схема 1.2). Реакция успешно протекала для различных ароматических винилазидов **1a-1c** и тиолов **2a-2e**.

Схема 1.3 Предполагаемый механизм реакции электрохимического дисульфенилирования винилазида **1a** тиофенолом **2a**.

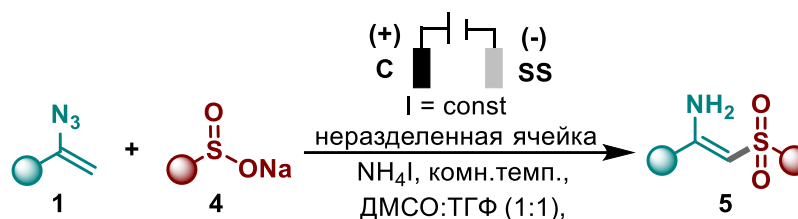


На основании экспериментальных и литературных данных для данного превращения предложен следующий механизм (Схема 1.3). Процесс начинается с анодного окисления йодид-аниона с образованием молекулярного йода, который, реагируя с тиофенолом **2a**, приводит к сульфенил йодиду **A**. Гомолиз связи S-I ведет к образованию тиильного радикала **B**. Этот радикал перехватывается кратной связью винилазида **1a**, что приводит к элиминированию N_2 и образованию иминильного радикала **C**. Было предложено несколько путей, приводящих к конечному *гем*-бистιοенамину **3a**. Первый путь предполагает 1,3-НАТ, в ходе которого образуется C-центрированный радикал **D**, рекомбинация тиильного радикала **B**, с которым приводит к целевому продукту **3a**. Другой путь начинается с отрыва атома водорода иминильным радикалом **C** от тиофенола **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*-бистιοенамин **3a** образуется в ходе последовательного анодного окисления и депротонирования или йодирования с последующим элиминированием HI из интермедиата **G**.

2. Электросинтез *N*-незамещенных енаминосульфонов из винилазидов и сульфинатов натрия

В настоящем диссертационном исследовании обнаружен процесс электрохимического сульфонилирования винилазидов сульфинатами натрия, приводящий к образованию *N*-незамещенных енаминосульфонов. Реакция протекает в гальваностатическом режиме с использованием неразделенной электрохимической ячейки (Схема 2.1).

Схема 2.1 Электрохимическое сульфонилирование винилазидов **1** сульфинатами натрия **4** с образованием *N*-незамещенных енаминосульфонов **5**.



Оптимизация обнаруженного процесса была проведена с использованием модельных субстратов (1-азидовинил)бензола **1a** и бензолсульфината натрия **4a** (Таблица 2.1).

Таблица 2.1 Оптимизация условий электрохимического сульфонилирования винилазида **1a** бензолсульфинатом натрия **4a**.^a

Опыт	Электролит, ммоль	N, F/моль 1a	Плотность тока, mA/cm ²	Электроды, анод-катод	Выход 5aa , % ^b
1	NH ₄ I (1)	3.5	20	C-SS	42
2	KI (1)	3.5	20	C-SS	24
3	Bu ₄ NI (1)	3.5	20	C-SS	следы
4	NH ₄ Br (1)	3.5	20	C-SS	10
5	Bu ₄ NClO ₄ (1)	3.5	20	C-SS	следы
6	NH ₄ I (0.5)	3.5	20	C-SS	14
7	NH ₄ I (3)	3.5	20	C-SS	79 (74)
8	NH ₄ I (5)	3.5	20	C-SS	69
9 ^c	NH ₄ I (3)	2	20	C-SS	47
10 ^d	NH ₄ I (3)	3.5	10	C-SS	38
11	NH ₄ I (3)	3.5	20	Pt-Pt	63

^a **Условия реакции:** раствор винилазида **1a** (1 ммоль, 145 мг), бензолсульфината натрия **4a** (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 ¹H ЯМР спектроскопии с внутренним стандартом 1,4-динитробензолом. Выходы на выделенный продукт указаны в скобках.

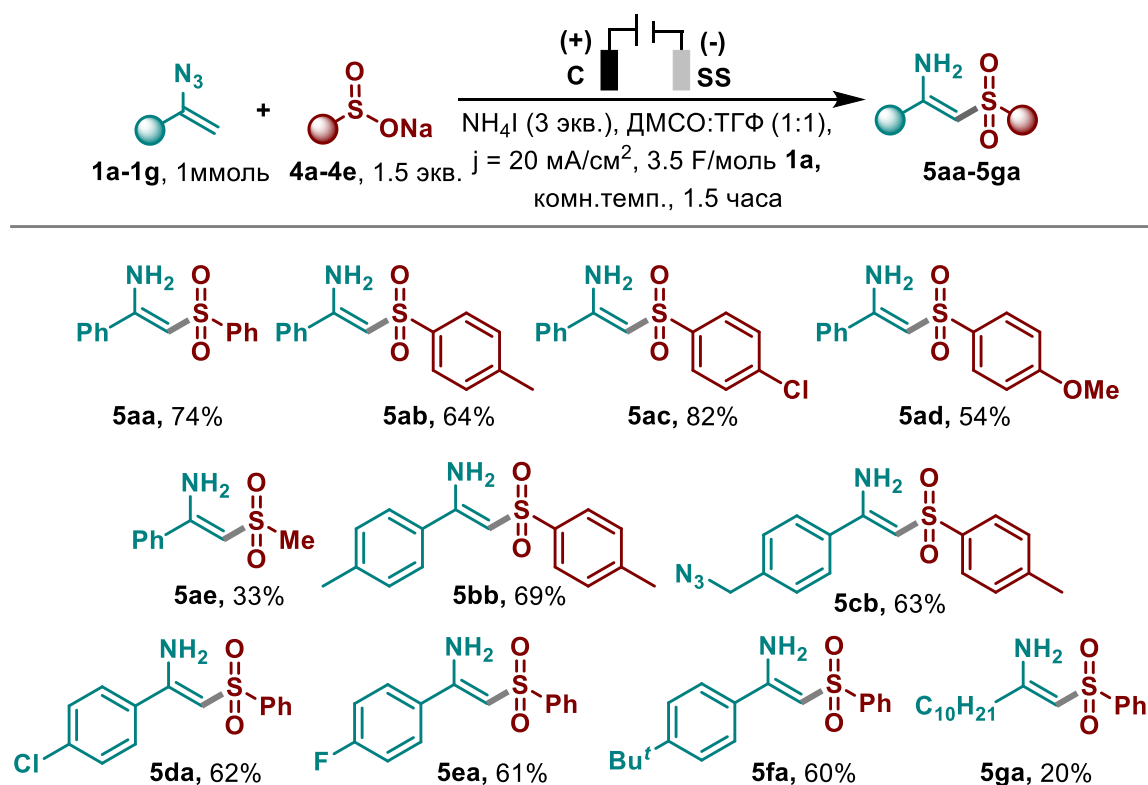
^c Электролиз проводили в течение 60 минут.

^d Электролиз проводили в течение 180 минут.

В ходе оптимизации первоначально было установлено влияние природы фонового электролита на протекание реакции (опыты 1–5). Образование енаминосульфона **5aa** в количествах, превышающих следовые, наблюдалось только для йодсодержащих электролитов, при этом лучшие выходы давал NH₄I (опыт 1). Уменьшение количества NH₄I до 0.5 ммоль приводило к существенному падению выхода целевого продукта **5aa** (опыт 6). Напротив, при использовании 3 экв. NH₄I выход енаминосульфона **5aa** увеличился до 79% (опыт 7). Дальнейшее повышение количества NH₄I до 5 ммоль не приводило к существенному увеличению выхода продукта **5aa** (опыт 8). В опытах с пропусканием меньшего количества электричества (опыт 9) либо с уменьшением плотности тока (опыт 10) выход енаминосульфона **5aa** был существенно меньше. Так, в качестве оптимальных условий были выбраны условия опыта 7.

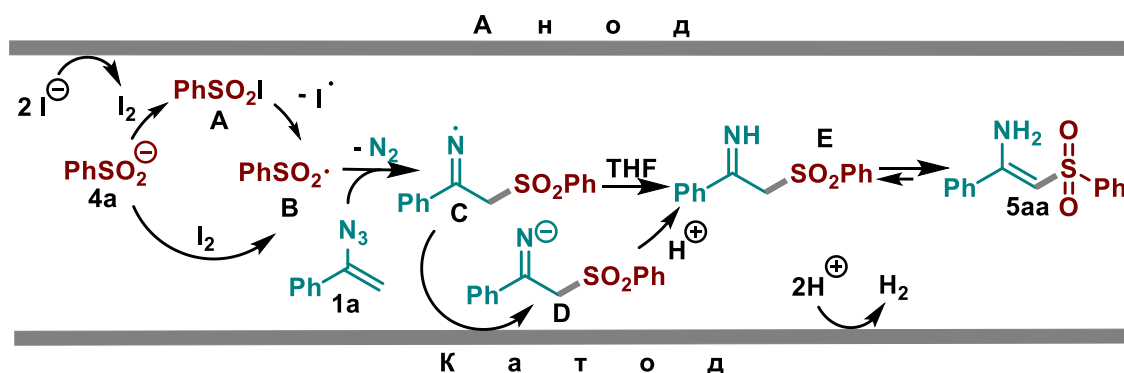
В оптимизированных условиях был получен ряд енаминосульфонов **5aa-5ga** из винилазидов **1a-1g** и сульфидатов натрия **4a-4e** (Схема 2.2).

Схема 2.2 Электрохимический синтез енаминосульфонов **5aa-5ga** из винилазидов **1a-1g** и сульфидатов натрия **4a-4e**.



Вероятный механизм для разработанного процесса представлен на схеме 2.3. Предположительно, процесс начинается с анодного окисления йодид-аниона с образованием молекулярного йода I₂. На следующей стадии в ходе реакции йода с сульфидат-анионом **4a** образуется сульфонильный радикал **B** или суфонил йодид **A**. Последний, в ходе гомолиза связи S-I, может приводить к суфонильному радикалу **B** и йод-радикалу. На следующей стадии суфонильный радикал **B** перехватывается кратной связью винилазида **1a** с образованием короткоживущего C-центрированного радикала, который подвергается элиминированию азота приводя к иминильному радикалу **C**.

Схема 2.3 Возможный путь образования енаминосульфона **5aa** из винилазида **1a** и бензолсульфината натрия **4a**.

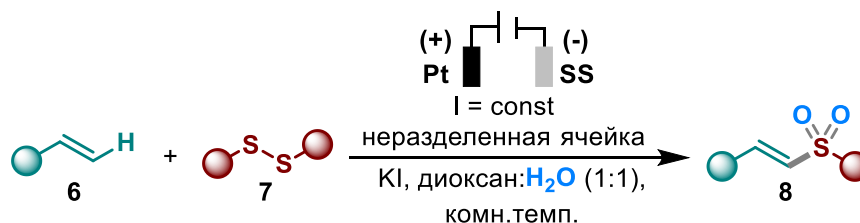


Предположительно, иминильный радикал **C** претерпевает восстановление, либо на катоде, либо в ходе отрыва атома водорода от ТГФ с образованием имида **E**. На последней стадии имин таутомеризуется с образованием енаминосульфона **5aa**.

3. Электросинтез (*E*)-винилсульфонов из дисульфидов и алкенов

В ходе диссертационного исследования обнаружен атомэффективный метод электрохимического сульфонирования алкенов с применением относительно инертных в электрохимических условиях дисульфидов. Разработанный процесс протекает в конструкционно простой неразделенной электрохимической ячейке в гальваностатическом режиме (Схема 3.1).

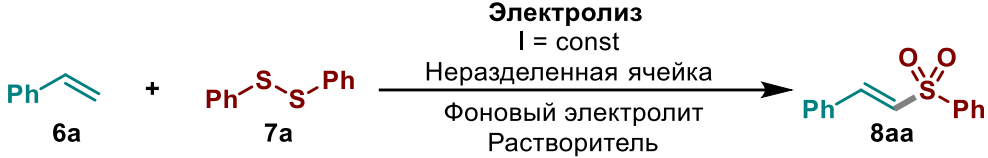
Схема 3.1 Электрохимическое сульфонирование алкенов **6** с использованием дисульфидов **7**.



Оптимизацию проводили с использованием модельных субстратов стирола **6a** и дифенилдисульфида **7a** (Таблица 3.1). Первоначально реакцию проводили в ячейке, снабженной платиновыми электродами, при комнатной температуре в присутствии эквимольного количества KI в качестве фонового электролита в смеси ТГФ-H₂O (1:1) с пропусканием 2.7 F/моль **6a** электричества, при этом винилсульфон **8aa** был получен с выходом 11% (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 **8aa** (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/моль **6a**, что привело к увеличению выхода целевого продукта **8aa** до 43% (опыт 7), однако дальнейшее увеличение количества электричества привело к снижению выхода винилсульфона **8aa** до 34% (опыт 8). При уменьшении количества KI до 0.5 экв. продукт **8aa** получен с выходом 20% (опыт 9). При использовании 2 экв. KI не наблюдалось существенного увеличения выходов реакции (опыт 10). Далее были апробированы различные растворители (опыты 11–13). При использовании системы диоксан-H₂O (1:1) выход

продукта **8аа** увеличился до 70% (опыт 11). При варьировании различных материалов электродов (опыты 14–17) наибольшие выходы целевого продукта **8аа** наблюдались при использовании пары платина (анод) – нержавеющая сталь (катод) (опыт 16). Ни увеличение температуры (опыт 18), ни использование избытка дифенилдисульфида (опыт 19) не приводило к существенному увеличению выходов целевого продукта **8аа**. Таким образом, в качестве оптимальных условий были выбраны условия эксперимента 16.

Таблица 3.1 Оптимизация электрохимического сульфонилирования стирола **6а** с использованием дифенилдисульфида **7а**.^a

 Электролиз I = const Неразделенная ячейка Фоновый электролит Растворитель					
Опыт	Электролит, ммоль	Количество электричества, F/моль 6а	Растворитель	Анод-Катод	Выход 8а , % ^b
1	KI (1)	2.7	ТГФ-Н ₂ O	Pt-Pt	11
2	NH ₄ I (1)	2.7	ТГФ-Н ₂ O	Pt-Pt	0
3	TBAI (1)	2.7	ТГФ-Н ₂ O	Pt-Pt	0
4	KBr (1)	2.7	ТГФ-Н ₂ O	Pt-Pt	0
5	Bu ₄ NBF ₄ (1)	2.7	ТГФ-Н ₂ O	Pt-Pt	0
6	Bu ₄ NClO ₄ (1)	2.7	ТГФ-Н ₂ O	Pt-Pt	0
7	KI (1)	4.7	ТГФ-Н ₂ O	Pt-Pt	43
8	KI (1)	5.7	ТГФ-Н ₂ O	Pt-Pt	34
9	KI (0.5)	4.7	ТГФ-Н ₂ O	Pt-Pt	20
10	KI (2)	4.7	ТГФ-Н ₂ O	Pt-Pt	48
11	KI (1)	4.7	диоксан-Н ₂ O	Pt-Pt	70
12	KI (1)	4.7	MeOH	Pt-Pt	0
13	KI (1)	4.7	MeCN-Н ₂ O	Pt-Pt	33
14	KI (1)	4.7	диоксан-Н ₂ O	Pt-C	40
15	KI (1)	4.7	диоксан-Н ₂ O	Pt-Ni	71
16	KI (1)	4.7	диоксан-Н ₂ O	Pt-SS	76
17	KI (1)	4.7	диоксан-Н ₂ O	C-Pt	28
18 ^c	KI (1)	4.7	диоксан-Н ₂ O	Pt-Pt	70
19 ^d	KI (1)	4.7	диоксан-Н ₂ O	Pt-Fe	77

^a **Условия реакции:** раствор стирола **6а** (1 ммоль, 104 мг), дифенилдисульфида **7а** (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/см²).

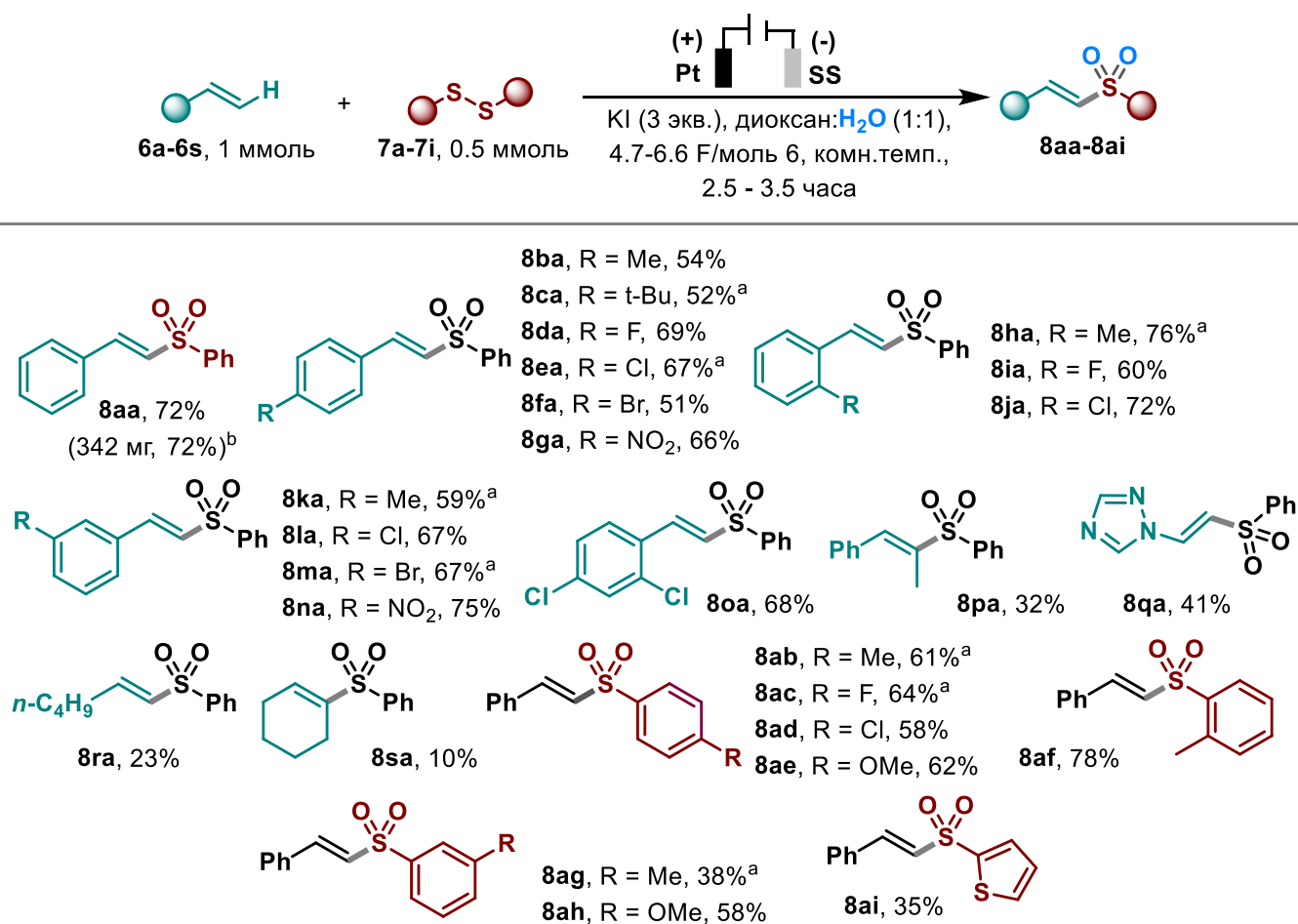
^b Выходы определены методом ¹H ЯМР спектроскопии с внутренним стандартом 1,4-динитробензолом.

^c Электролиз проводили при 40 °С.

^d 1 ммоль **7а**.

В оптимальных условиях разработанный метод электрохимического сульфонилирования использован для различных алкенов и дисульфидов (Схема 3.2). Стиролы, содержащие разнообразные электронодонорные и электроноакцепторные заместители, успешно вступали в данное превращение, с образованием целевых продуктов сульфонилирования **8ba-8oa** с выходами от 51% до 76%. Аналогичная тенденция наблюдалась в случае ароматических дисульфидов, для которых хорошие выходы сохранялись независимо от заместителя в ароматическом ядре **8ab-8ah**. Чуть менее эффективно реакция протекала для гетероароматических алкенов и дисульфидов, а также интернальных ароматических алкенов (примеры **8qa**, **8ai** и **8pa**). В случае применения алифатических алкенов наблюдалось существенное падение выходов целевых винилсульфонов **8ra** и **8sa**. В некоторых случаях для достижения полной конверсии исходных субстратов количество электричества было увеличено.

Схема 3.2 Электросинтез (*E*)-винилсульфонов **8aa-8ai** из дисульфидов **6a-6s** и алкенов **7a-7i**.



^a Для достижения полной конверсии было пропущено 6.6 F/моль **6**.

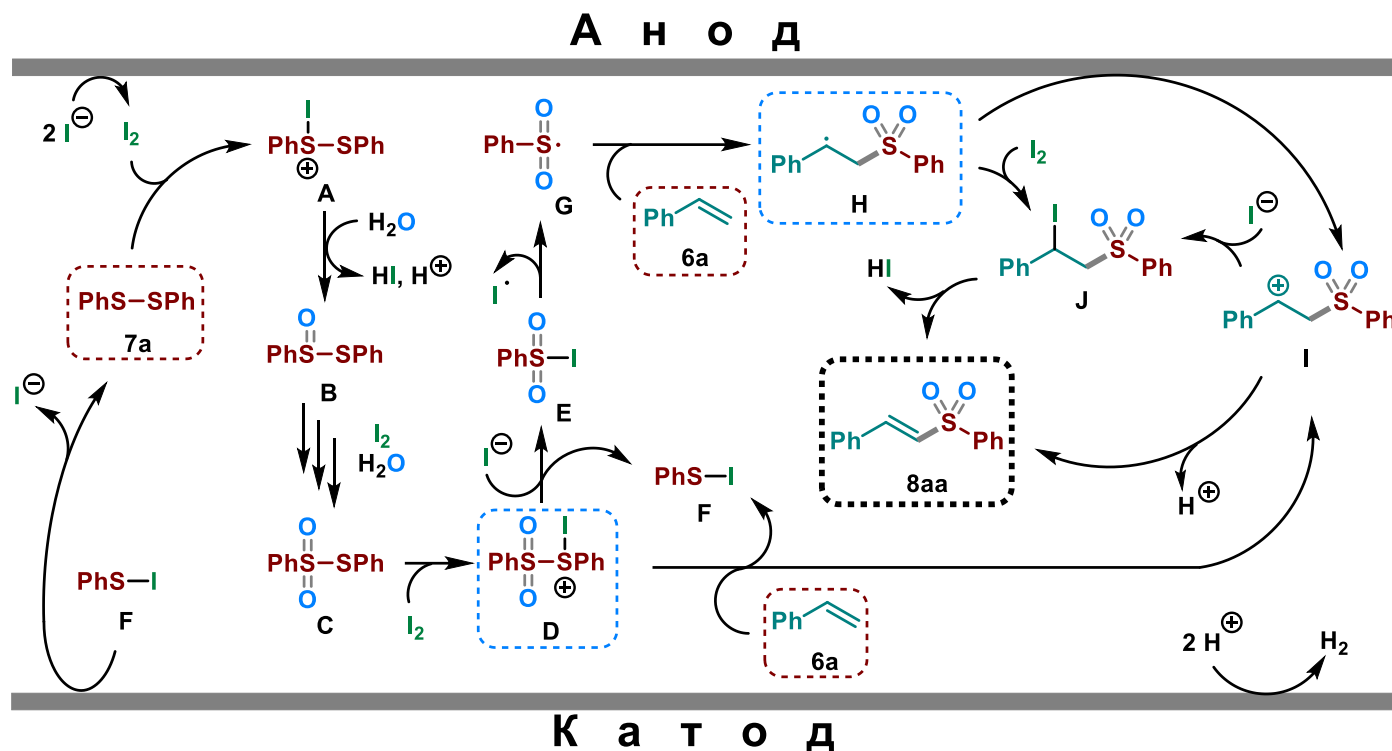
^b Выход продукта **8aa** при использовании 2 ммоль **6a** и 1 ммоль **7a**.

Разработанный подход может быть успешно масштабирован и для синтеза большего количества винилсульфонов **8**. При использовании 2 ммоль стирола **6a** и 1 ммоль дифенилдисульфида **7a** целевой продукт **8aa** был выделен с выходом 72% (Схема 3.2, сноска b).

Дополнительные механистические исследования позволили предположить вероятный путь протекания данного процесса (Схема 3.3). Предположительно на первой стадии йодид-анион окисляется на аноде с образованием молекулярного йода, который окисляет дисульфид **7a** с

образованием сульфониевого катиона **A**. Гидролиз интермедиата **A** приводит к тиосульфату **B**, последний окисляется до тиосульфата **C**.

Схема 3.3 Предполагаемый механизм образования (*E*)-винилсульфона **8aa**.

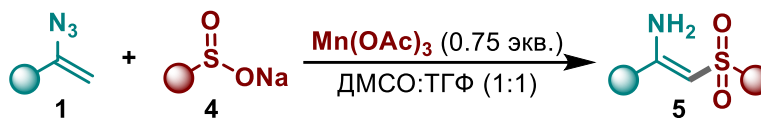


Предполагается, что тиосульфат **C** реагирует с йодом, давая катион сульфония **D**, который в присутствии йодид-аниона разлагается на сульфонилиодид **E** и сульфенилиодид **F**. В результате гомолиза связи S-I в интермедиате **E** образуется сульфонильный радикал **G**; в свою очередь, сульфенилиодид **F** может быть катодно восстановлен с образованием исходного дисульфида **7a**. Радикал **G** перехватывается стиролом **6a**, в результате чего образуется C-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 **6a**. Депротонирование катиона **I** дает конечный винилсульфон **8aa**. 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.

4. Сульфонилирование винилазидов сульфинатами натрия под действием $\text{Mn}(\text{OAc})_3$

В ходе диссертационного исследования разработан метод синтеза *N*-незамещенных енаминосulfoнов с использованием в качестве окислителя $\text{Mn}(\text{OAc})_3$, который используется в субстехиометрических количествах (Схема 4.1).

Схема 3.1 Окислительное сульфонилирование винилазидов **1** сульфинатами натрия **4** с образованием енаминосulфонов **5**.



Оптимизация процесса проведена на примере винилазида **1a** и бензолсульфината натрия **4a** (Таблица 4.1). Изучено влияние соотношения реагентов, количества $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, растворителя, температуры и времени на выход енаминосulфона **5aa**. Изначально реакцию проводили в течение 60 минут, при соотношении **1a** и **4a** (1:1), с использованием 1 экв. $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в растворителе ДМСО-ТГФ (1:1); в данных условиях продукт **5aa** получен с выходом 80% (опыт 1). Уменьшение количества $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не улучшало выходы продукта (опыты 2 и 3). Добавка триацетата марганца в субкаталитических количествах приводила к резкому падению выходов **5aa** (опыт 4). Полная конверсия достигалась уже при 20 минутах перемешивания без потери эффективности (опыт 5). Использование 1.5 экв. бензолсульфината натрия **4a** увеличило выход **5aa** до 93% (опыт 6). Замена растворителя на ДМСО или ДМСО-МесН дало енаминосulфон **5aa** с выходами 62% и 84% соответственно (опыты 8 и 9). Самый высокий выход **5aa** достигался при использовании 0.75 экв. $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; енаминосulфон был получен с выходом 97% (опыт 10).

Таблица 4.1 Подбор оптимальных условий сульфонилирования винилазида **1a** бензолсульфинатом натрия **4a**.^a

Опыт	Соотношение 1a : 4a (ммоль/ммоль)	$\text{Mn}(\text{OAc})_3$, экв.	Растворитель	Время, мин.	Выход 5aa , % ^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-МесН (1:1)	20	84
9	1:1.5	0.75	ДМСО-ТГФ (1:1)	20	98

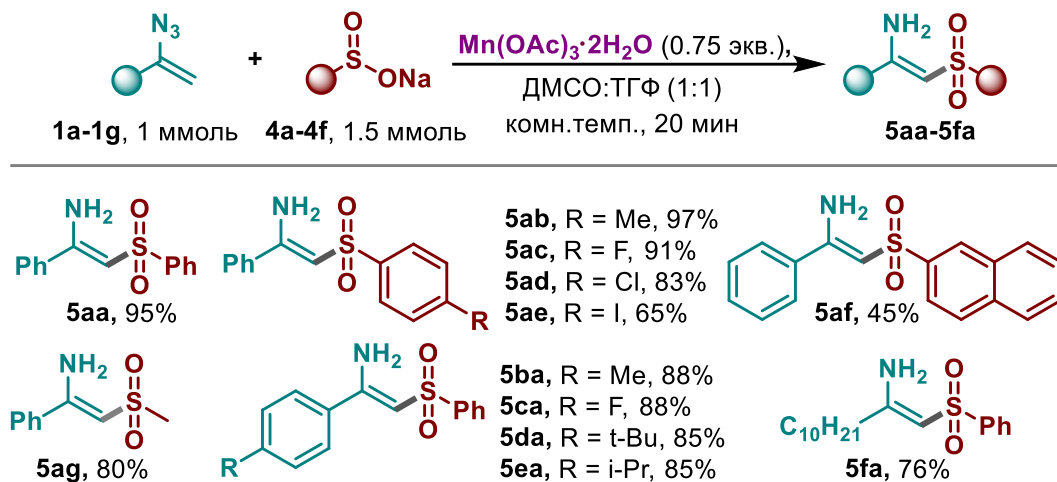
^a **Условия реакции:** к раствору в 10 мл растворителя винилазида **1a** (1 ммоль, 104 мг) и бензолсульфината натрия **4a** (1-1.5 ммоль, 1-1.5 экв., 164–246 мг) добавляли $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.2-1 ммоль, 54–268 мг) при перемешивании. Реакционную смесь оставляли при перемешивании в течение 20–60 мин.

^b Выходы определены методом ^1H ЯМР спектроскопии с внутренним стандартом 1,4-динитробензолом.

В оптимизированных условиях реакции из винилазидов **1a-1g** и сульфинатов натрия **4a-4f** синтезированы енаминосulфоны **5aa-5fa** (Схема 4.2). Практически все целевые продукты **4.3** были

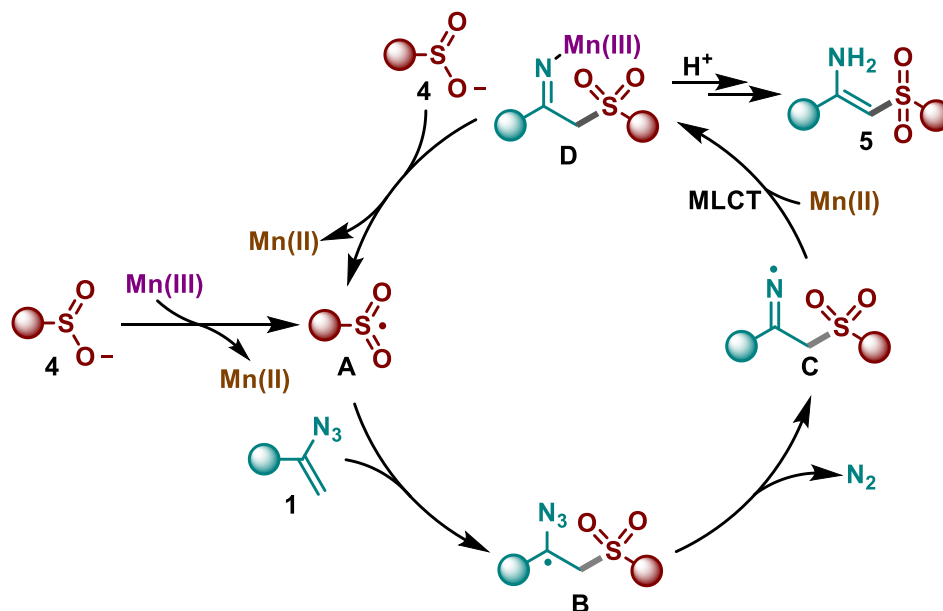
получены с высокими выходами. Отдельно следует отметить, что реакция применима к винилазидам **1** алифатического ряда; в частности, енаминосульфон **5fa** получен с выходом 76%.

Схема 4.2 Синтез енаминосульфонов **5aa-5fa** из винилазидов **1a-1g** и сульфинатов натрия **4a-4f** при окислении $\text{Mn}(\text{OAc})_3$



Вероятный механизм процесса представлен на схеме 4.3. Первоначально сульфинат анион **4** окисляется $\text{Mn}(\text{III})$ с образованием сульфонильного радикала **A** и ионов $\text{Mn}(\text{II})$. Присоединение сульфонильного радикала **A** к кратной связи винилазида **1** приводит к C-центрированному радикалу **B**, который быстро переходит в иминильный радикал **C** в ходе элиминирования N_2 .

Схема 4.3 Механизм образования енаминосульфонов **5** из винилазидов **1** и сульфинатов натрия **4** при окислении $\text{Mn}(\text{OAc})_3$



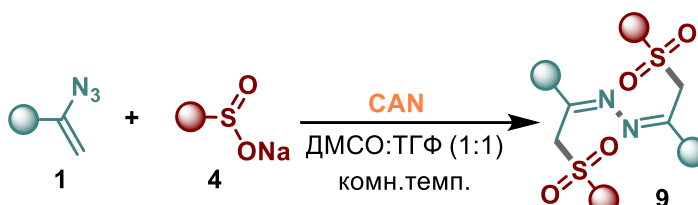
Предположительно, накопление ионов $\text{Mn}(\text{II})$ в смеси способствует восстановлению иминильных радикалов, протекающее через координацию радикалов **C** как лигандов X-типа с образованием комплекса имин- $\text{Mn}(\text{III})$ **D**. Вероятно, при образовании комплекса **D** происходит регенерация $\text{Mn}(\text{III})$, что делает возможным использование субстехиометрических количеств $\text{Mn}(\text{III})$.

в реакции. Конечный енаминосульфон **5** образуется в результате протонирования комплекса **D** с последующей таутомеризацией имина в более стабильный енаминосульфон.

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

В настоящем исследовании разработан метод синтеза α -сульфонилированных кетазинов из винилазидов и сульфинатов натрия, который протекает через каскад радикальных реакций с образованием связей C-S и N-N (Схема 5.1). Обнаруженный процесс представляет собой одну из редких граней реакционной способности иминильных радикалов, а именно, рекомбинацию иминильных радикалов в обход их восстановления, внутримолекулярной циклизации и 1,n-НАТ, которые типичны для них.

Схема 5.1 Сульфонилирование винилазидов **1** с использованием CAN для окисления сульфинатов натрия **4**.



Оптимизация условий реакции приведена на примере получения кетазина **9aa** из винилазида **1a** и бензолсульфината натрия **4a** (Таблица 5.1).

Таблица 5.1 Оптимизация условий реакции получения сульфонилированного кетазина **9aa** из винилазида **1a** и сульфината натрия **4a**.^a

					
Опыт	Соотношение 1a : 4a , (ммоль/ммоль)	CAN, экв.	Растворитель	Время, мин.	9aa , 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-МеСN	60	61
8	1 : 1	1.5	ДМСО-Н ₂ O	60	13
9	1 : 1	1.5	ДМСО-МеОН	60	70
10	1 : 1	1.5	ДМСО	60	60
11	1 : 1	1.5	МеОН	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 **1a** (1-1.5 ммоль, 145-218 мг) и бензолсульфината натрия **4a** (1-1.5 ммоль, 164-246 мг) в 10

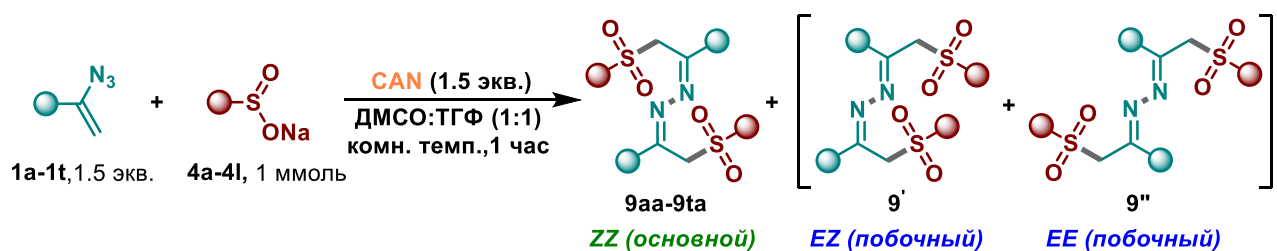
мл растворителя. Реакционную смесь перемешивали в течение 30–90 минут при комнатной температуре.

^b Выход целевого продукта определяли с помощью ¹H ЯМР с использованием 1,4-динитробензола в качестве внутреннего стандарта.

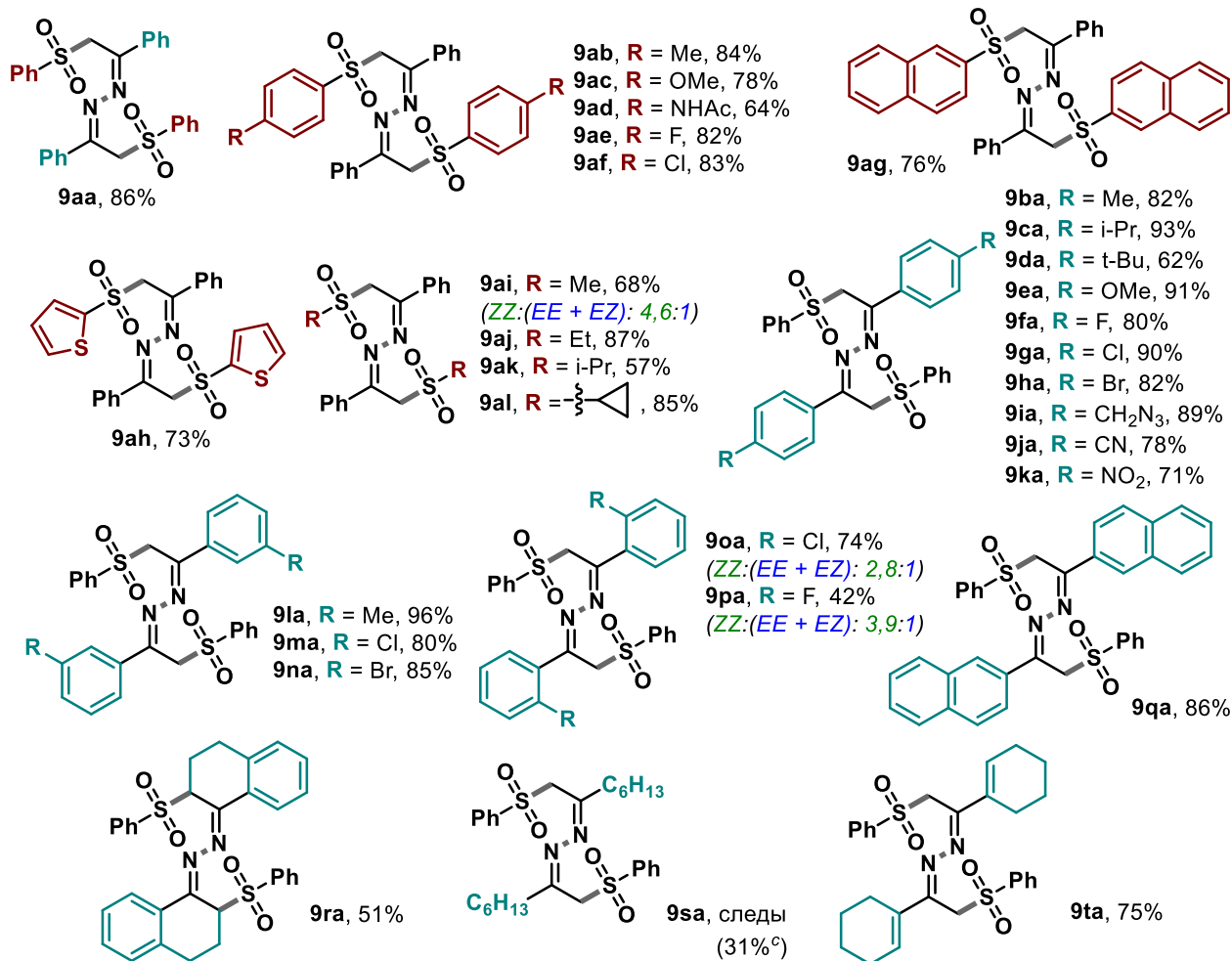
^c Реакцию проводили при 40°C.

При этом исследовалось влияние количества CAN, время реакции, природа растворителя и молярное соотношение исходных реагентов на выход продукта сульфонилирования **9aa**. Реакция между **1a** и **4a** под действием 1 экв. CAN в ДМСО-ТГФ (1:1) в течение 60 минут давала кетазин **9aa** с выходом 73% (опыт 1).

Схема 5.2 Синтез α-сульфонилированных кетазинов **9aa-9ta** из винилазидов **1a-1t** и сульфидов натрия **4a-4l** при окислении церий (IV) аммоний нитратом (CAN).



соотношение (ZZ к сумме EE + EZ) = ZZ : EE + EZ

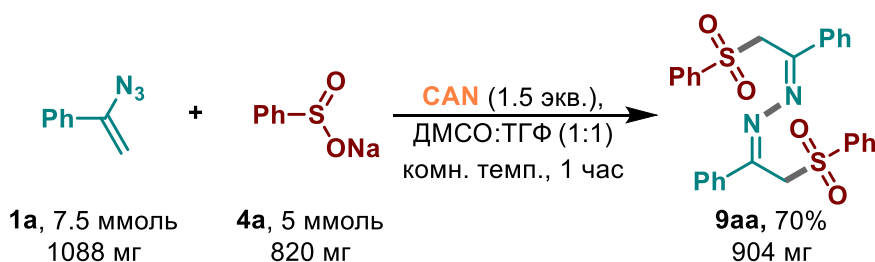


^c Реакцию проводили с 2 ммоль бензолсульфината натрия **1a** и 2 ммоль CAN.

Структура соединения **9aa** была однозначно подтверждена с помощью РСА, который показал, что кетазин **9aa** представляет собой изомер с *Z,Z'*-конфигурацией. Других продуктов сульфонирования винилазида **1a** не наблюдалось. Использование 0.5 экв. CAN приводило к снижению выхода **9aa** до 43% (опыт 2), тогда как при применении 1.5 экв. продукт **9aa** образовывался с выходом 80% (опыт 3). При уменьшении времени реакции до 30 минут выход **9aa** снизился (опыт 4). Увеличение времени реакции до 90 минут не приводило к существенному изменению эффективности процесса (опыт 5). Аналогично нагревание не сказывалось на увеличении выхода кетазина **9aa** (опыт 6). Варьирование различных растворителей (опыты 7–11) показало, что смесь ДМСО-ТГФ (1:1) является оптимальным растворителем для разработанного подхода. Исследование влияния молярного соотношения исходных реагентов (опыты 11–13) показало, что применение 1.5-кратных избытков винилазида **1a** и CAN приводит к образованию **9aa** с выходом близкому к количественному (92%, опыт 13). В качестве оптимальных условий были выбраны условия опыта 13.

В оптимизированных условиях (Таблица 5.1, опыт 13) был синтезирован широкий спектр α -сульфонированных кетазинов **9** из разнообразных винилазидов **1** и сульфидов натрия **4** (Схема 5.2). В большинстве случаев выходы желаемых α -сульфонированных кетазинов **9** превышали 70%. Ароматические сульфиды **4** с электронодонорными и электроноакцепторными группами давали целевые продукты **9aa-9af** с выходами 64–86%. Аналогично, нафтил- и тиенил-замещенные сульфиды давали кетазины **9ag** и **9ah** с выходами 76% и 73%, соответственно. Сульфиды натрия алифатического ряда также были эффективны в данной реакции, давая кетазины **9ai-9al** с выходами 57–87%. Также были испытаны разнообразные винилазиды **1**. Заместители в мета- и пара-положениях не оказывали существенного влияния на эффективность реакции и выходы конечных соединений **9ba-9na** составляли 62–96%. Продукты **9oa** и **9pa** были получены с выходами 74% и 42%, соответственно. Нафтил- и 1,2-дигидронафтилпроизводные **9qa** и **9ra** были синтезированы с выходами 86% и 51% соответственно. При применении алифатического винилазида **1s** в оптимальных условиях наблюдали лишь следовые количества продукта **9sa**, в то время как, при использовании винилазида **1t** кетазин **9ta** был выделен с выходом 75%. Тем не менее, при применении двукратного избытка CAN и сульфидата **1a** кетазин **9sa** был получен с выходом 31%.

Схема 5.3 Масштабирование синтеза α -сульфонированного кетазина **9aa**.

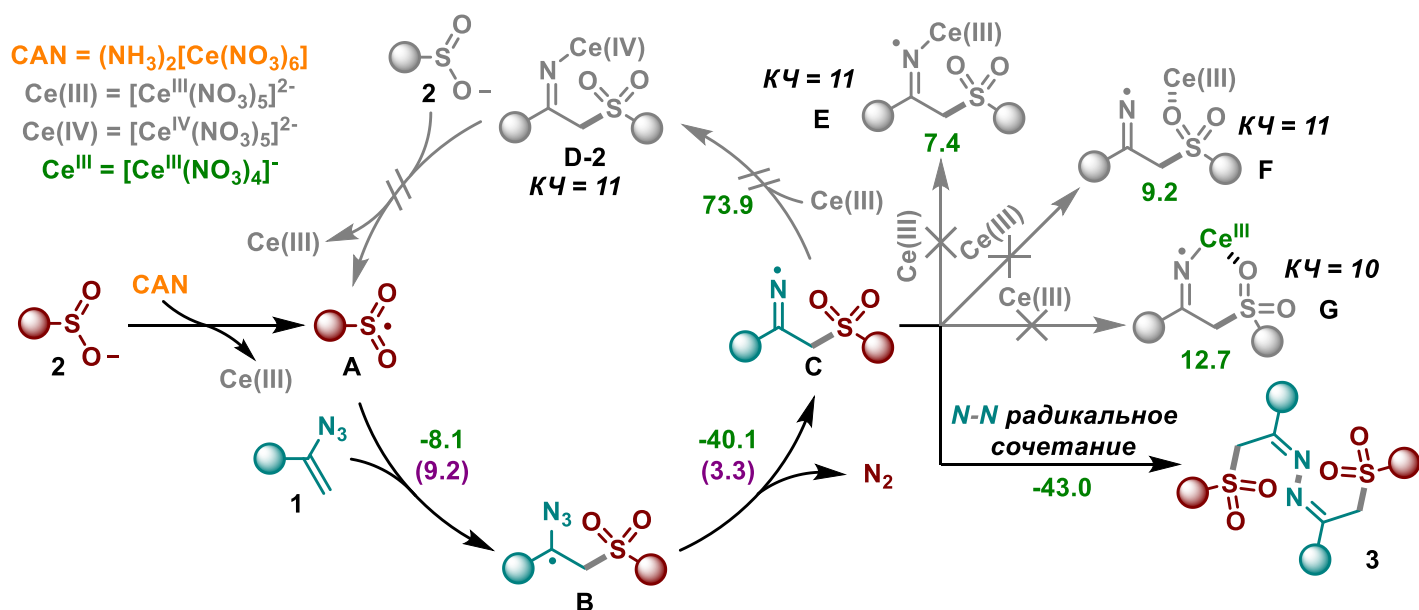


Синтез кетазина **9aa** был масштабирован с использованием 7.5 ммоль винилазида **1a** и 5 ммоль бензолсульфината натрия **4a**, при этом продукт **9aa** был получен с выходом 70% (Схема 5.3).

На основании контрольных экспериментов, квантово-химических расчетов и литературных данных нами предложен механизм обнаруженного процесса (схема 5.4). Сначала сульфидат-анион **1** окисляется церий (IV) аммоний нитратом с образованием сульфидных радикалов **A** и Ce(III), которые быстро накапливаются в растворе. Следующая стадия реакции является лимитирующей и включает перехват сульфидного радикала **A** двойной связью винилазида **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 радикалов **A** к двойной связи винилазида **1**, которая напрямую связана с заместителем в α -положении относительно образовавшегося 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, подвергаясь формальному восстановлению Ce(III), в котором образуется иминный комплекс церия (IV) **D-2**, что, однако, наблюдалось в случае $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Схема 4.3).

Схема 5.4 Вероятный механизм образования α -сульфонилованных кетазинонов **9aa-9ta** из винилазидов **1a-1t** и сульфидов натрия **4a-4l** при окислении церий (IV) аммоний нитратом (CAN).

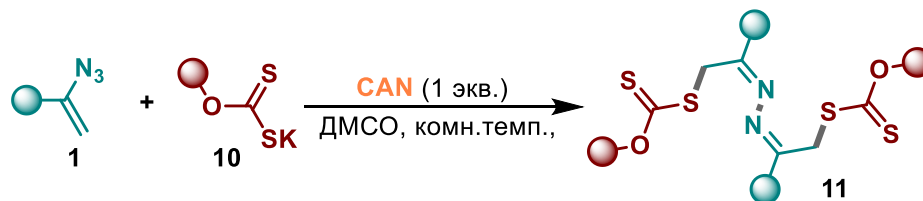


С другой стороны, ионы Ce(III), предположительно, не могут стабилизировать иминильный радикал **C** посредством координации L-типа ни по атому азота **E**, ни по атому кислорода **F**. Образование хелатного комплекса **G** также протекает без выигрыша в энергии. Вследствие этого отсутствует координация иминильных радикалов образовавшимся комплексом Ce(III), что приводит к N-N рекомбинации радикалов **C**. Таким образом, отсутствие координации иминильных радикалов **C** ионами Ce(III) и быстрое образование радикалов **C** в высокой концентрации приводит к N-N радикальному сочетанию. В результате радикального каскада с образованием связей C-S/N-N кетазины **9** образуются селективно в отсутствие продуктов N-S, C-N и S-S сочетания.

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

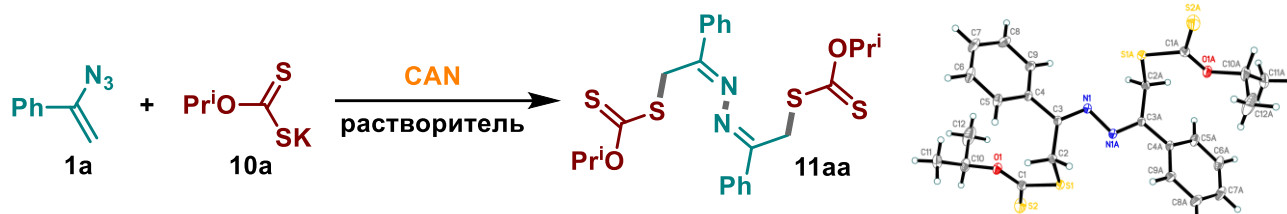
Обнаружен один из редких процессов, в котором удастся в условиях окисления задействовать лабильные ксантогенаты калия в образовании связи C-S; а именно, окислительное ксантилирование винилазидов при окислении ксантогенатов церий (IV) аммоний нитратом (CAN) (Схема 6.1).

Схема 6.1 Окислительное ксантилирование винилазидов **1**.



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

Таблица 6.1 Подбор оптимальных условий синтеза кетазина **11aa** из винилазида **1a** и ксантогената **10a**.^a

					
Опыт	Соотношение 1a : 10a , (ммоль:ммоль)	CAN, ммоль	Растворитель	Время, мин.	Выход 11aa , %
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
----	-------	---	------	----	----

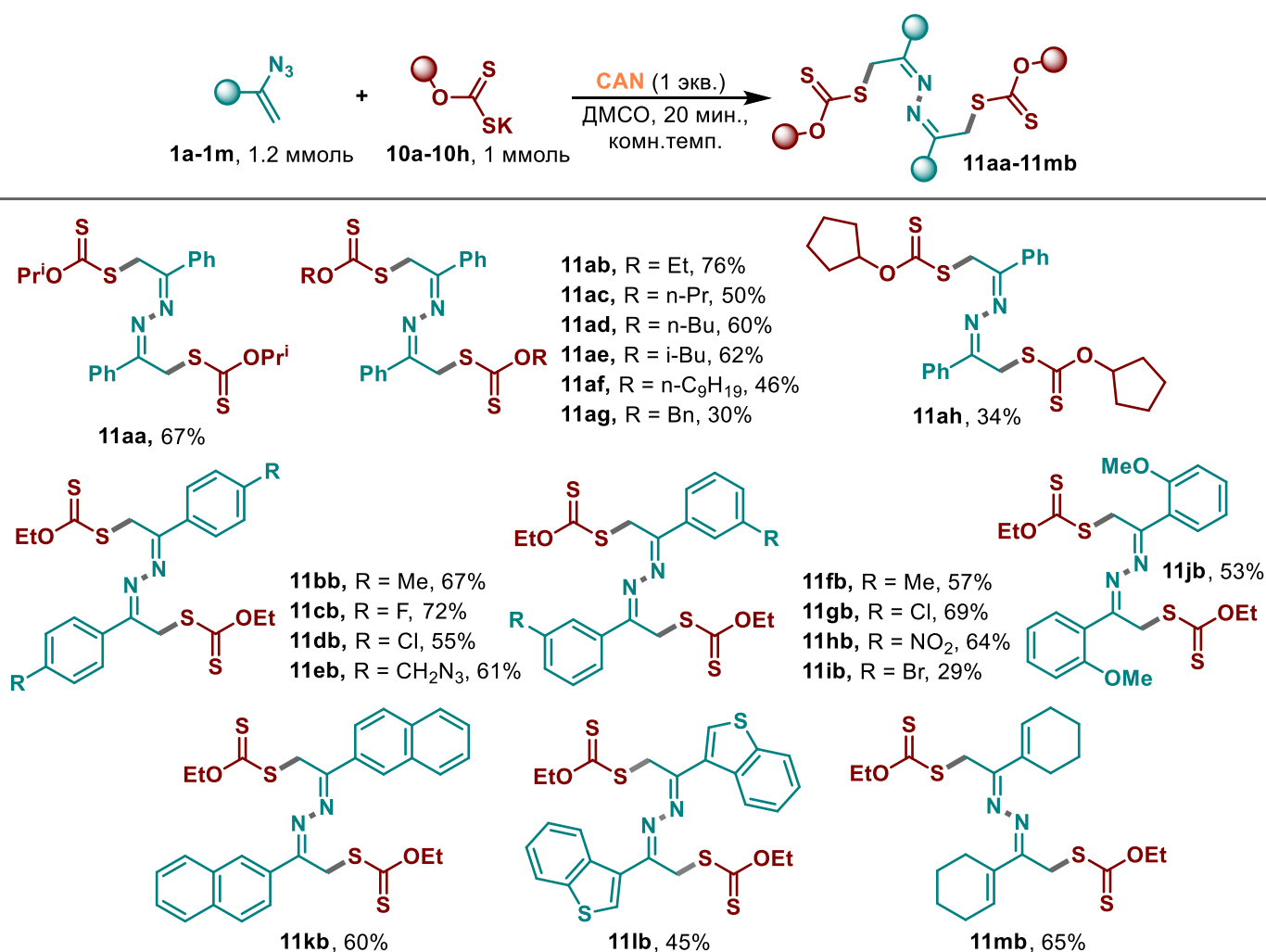
^a **Условия реакции:** CAN (0.75-1.5 ммоль, 411-822 мг) добавляли при перемешивании к раствору винилазида **1a** (1-1.5 ммоль, 145-218 мг) и изопропилксантогената калия **10a** (1-1.5 ммоль, 174-261 мг) в 10 мл растворителя. Реакционную смесь перемешивали в течение 10–40 минут при комнатной температуре.

^b Выход целевого продукта **11aa** определяли с помощью ¹H ЯМР с использованием 1,4-динитробензола в качестве внутреннего стандарта.

^c Реакцию проводили при 40°C.

Оптимизированные условия были распространены на широкий ряд как винилазидов **1** и ксантогенатов калия **10**; для большинства субстратов выходы целевых α-ксантилированных кетазинов **11** превышали 60% (Схема 6.2). При увеличении длины и разветвленности алифатического заместителя в ксантогенатах калия **10** выходы продуктов **11** снижались 30–76%; в частности, при применении ксантогената калия **10h**, полученного из циклопентанола, продукт **11ah** был получен с выходом 34%.

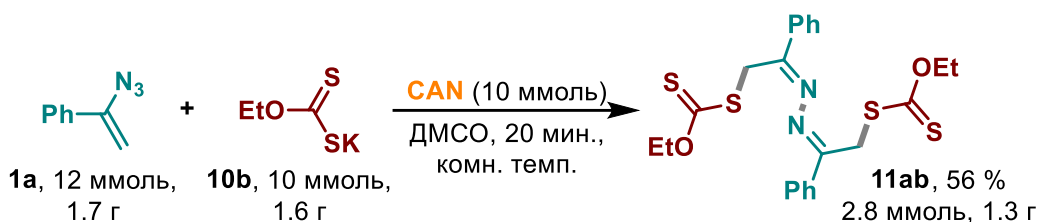
Схема 6.2 Синтез α-ксантилированных кетазинов **11aa-11mb** из винилазидов **1a-1m** и ксантогенатов калия **10a-10h**.



Что касается структуры винилазидов **1**, наличие электронодонорных и электроноакцепторных заместителей в мета- или пара-положениях не оказывало значительного влияния на выходы продуктов

11bb-11hb, которые составляли в среднем около 60%. Однако для пара-бромзамещенного винилазида **1i** выход продукта **11ib** составил всего 29%. Наличие в метокси-группы в орто-положении ароматического ядра винилазида **11j** не приводило к существенному снижению выходов кетазина **11jb**. Из 2-(1-азидовинил) нафталина **1k** получен продукт **11kb** с выходом 60%. В оптимальных условиях также успешно образовывался α -ксантилированный кетазина **11lb** из винилазида гетероароматического ряда **1l**. С меньшей эффективностью реакция протекала для винилазидов алифатического ряда, однако при наличии в винилазиде сопряженной кратной связи наблюдалось образование целевой кетазин **11mb** получен с выходом 65%.

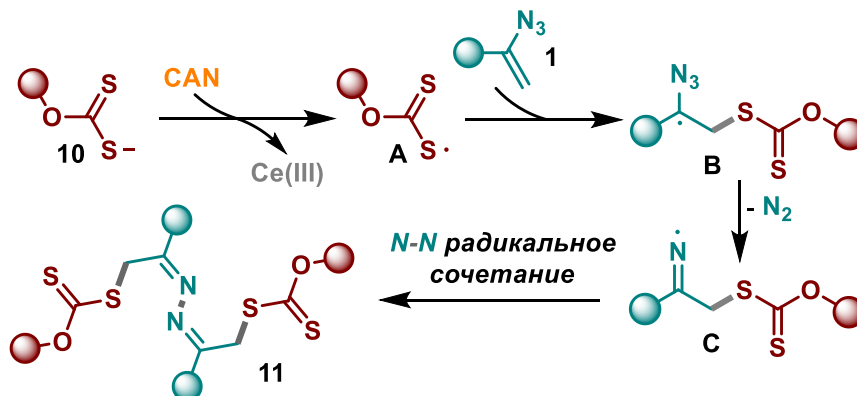
Схема 6.3 Масштабирование синтеза α -ксантилированного кетазина **11ab** из винилазида **1a** и этил ксантогената калия **10b**.



Разработанный подход масштабирован для синтеза α -ксантилированного кетазина в граммовых количествах. Так, при использовании 12 ммоль винилазида **1a** и 10 ммоль этил ксантогената калия **10b** продукт **11ab** был получен с выходом 56% (Схема 6.3).

На основании описанных в главе 5 и литературных данных предложен вероятный путь образования α -ксантилированных кетазинов **11** (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 **1** приводя, к C-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, как было показано ранее (Схема 4.3), димеризуются с образованием α -ксантилированных кетазинов **11**.

Схема 6.4 Предполагаемый механизм образования α -ксантилированных кетазинов **11** из ксантогенатов калия **10** и винилазидов **1**.



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 *gem*-бистеоенаминов. 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 конструктивно простой неразделенной электрохимической ячейке в гальваностатическом режиме, в присутствии доступного электролита и медиатора – NH₄I.
4. Впервые в электрохимических условиях удалось задействовать в сульфенилировании 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 сульфенилирование винилазидов сульфινатами натрия под действием окислителей Mn(OAc)₃·2H₂O или церий (IV) аммоний нитрата (CAN) протекает через образование иминильных радикалов, но приводит к различным продуктам. При применении Mn(OAc)₃·2H₂O образуются *N*-незамещенные енаминосульфоны, тогда как при использовании CAN получены α-сульфенилированные 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.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

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 sulfates mediated by NH₄I / 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 Enamino sulfones / 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 sulfonates 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.
6. **Доронин М.М.** Окислительное сульфонилирование винилазидов с образованием енаминосульфонов / **Доронин М.М.**, Мулина О.М., Терентьев А.О. // Материалы IX Молодёжной конференции ИОХ РАН, Москва, – 2021. – С. 146.
7. **Доронин М.М.** Радикальное сульфонилирование винилазидов / **Доронин М.М.**, Мулина О.М., Терентьев А.О. // Материалы I Всероссийской конференции "Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты", Москва, – 2021. – С. 43.
8. **Doronin M.M.** Sulfonyl and thiyl radicals mediated synthesis of stable enamines / Doronin M.M., Mulina O.M., Terent'ev A.O. // VI NORTH CAUCASUS ORGANIC CHEMISTRY SYMPOSIUM, Ставрополь – 2022. – С. 161.
9. **Доронин М.М.** Радикальное сульфонилирование и тиолирование с образованием стабильных енаминов / **Доронин М.М.**, Мулина О.М., Терентьев А.О. // Материалы XVIII Международного конгресса молодых ученых по химии и химической технологии, Москва, – 2022. – С. 127.
10. **Доронин М.М.** Дисульфиды – универсальные прекурсоры для электрохимического сульфонилирования / **Доронин М.М.**, Мулина О.М., Терентьев А.О. // Материалы III Всероссийской конференции "Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты", Москва, – 2023. – С. 40.
11. **Доронин М.М.** Электрохимическое превращение дисульфидов в сульфонилирующие агенты / **Доронин М.М.**, Мулина О.М., Терентьев А.О. // Материалы X Молодежной конференции ИОХ РАН, Москва, – 2023. – С. 28.
12. **Доронин М.М.** Окислительные подходы к образованию связей сера-углерод / **Доронин М.М.**, Мулина О.М., Терентьев А.О. // Материалы XXX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Москва, – 2023. – С. 569.
13. **Доронин М.М.** S-центрированные радикалы и их реакции в условиях окисления / **Доронин М.М.**, Мулина О.М., Терентьев А.О. // Материалы XXVI Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием), Нижний Новгород, – 2023. – С. 43.
14. Иванов Ю.А. Применение ксантогенатов как источников S-центрированных радикалов в реакциях окислительного сочетания / Иванов Ю.А., **Доронин М.М.**, Мулина О.М. // Материалы XXXI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Москва, – 2024 – С. 576.
15. **Доронин М.М.** Электрохимическое сульфонилирование алкенов дисульфидами / **Доронин М.М.**, Мулина О.М., Терентьев А.О. // Материалы XXVII Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием), Нижний Новгород, – 2024. – С. 77.
16. Иванов Ю.А. Димеризация иминильных радикалов, индуцируемая S-центрированными радикалами / Иванов Ю.А., **Доронин М.М.**, Мулина О.М., Терентьев А.О. // Материалы XXVIII Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием), Нижний Новгород, – 2024. – С. 101.