

Органічна хімія

УДК 547.544

METAL-FREE КАТАЛІТИЧНІ РЕАКЦІЇ НЕНАСИЧЕНИХ СПОЛУК З СОЛЯМИ АРЕНДІАЗОНІЮ (ОГЛЯД)

Є. Біла*, М. Роговик

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: bila.evgenia@gmail.com*

Узагальнено новітні дослідження реакцій арендіазонієвих солей з ненасиченими сполуками без металокаталізу. Окреслено перспективи використання солей арендіазонію з олефінами згідно з концепціями “зеленої хімії”. Проаналізовано роль каталізу та комплексних інтермедіатів, некупрокаталітичні методи ініціювання і механізми реакцій. Розглянуто *metal-free* ініціювання в умовах реакції арилювання й аніонарилювання. Наведено приклади каталітичних реакцій, у яких роль каталізатора відіграють нуклеофільні реагенти – реакції йодарилювання, тіоціанатоарилювання. Наведено приклади гідроксиарилювання алкенів за участю TEMPO. Особливим випадком ініціювання можна вважати використання тетратіофульвалену як переносника електронів. Розглянуто можливості радикального та іон-радикального перебігу цих реакцій. Показано, що нуклеофіли, зокрема, ацетат-, трифлуорацетат-, саліцилат- та галат-іони, можуть каталізувати реакцію арилювання з утворенням проміжних діазоестерів. Наведено приклади *metal-free* фотоініційованих реакцій солей арендіазонію та ненасичених сполук. Розглянуто потенційні можливості використання фотокаталізу, спричиненого видимим світлом. Фотокаталізаторами, які безпосередньо беруть участь у передачі кванту світла, часто є молекули барвників – созин, флюоросцеїн. Показано, що фотоініціювання можна успішно використовувати як для реакцій арилювання, так і для аніонарилювання. Наведено приклади проведення неметалокаталізованих реакцій через утворення діазонієвих солей *in situ*. Зазначено, що *metal-free* ініціювання можна успішно використовувати й для проведення внутрішньомолекулярних циклізацій в умовах реакцій. Отож системи, схильні до одноелектронного переносу (SET), можуть бути успішно апробовані для *metal-free* ініціювання реакцій солей арендіазонію з алкенами.

Ключові слова: реакція Меєрвейна, солі арендіазонію, арилювання, аніонарилювання, *metal-free* каталіз, “зелена хімія”.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6102.217>

1. Вступ

Синтези на основі солей арендіазонію викликають усе більший інтерес з огляду на величезний синтетичний потенціал. Це визнаний клас “суперелектрофілів”, які реагують у виключно м’яких умовах [1].

Сьогодні хімія солей арендіазонію отримує нове дихання. Це, насамперед, використання їх у “зеленій хімії”, зокрема у мультикомпонентних перетвореннях, які

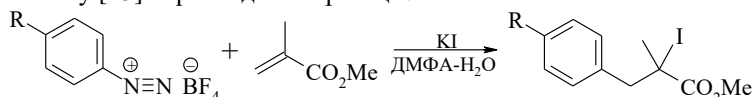
відбуваються в м'яких умовах і дають змогу з високими виходами конструювати складні молекули [2, 3]. Солі арендіазонію усе частіше використовують *in situ*, генеруючи ці нестабільні реагенти безпосередньо у реакційному середовищі, без виділення [4]. Останнім часом простежується стратегія використання мультикомпонентних реакцій за участю солей арендіазонію у напівпромислових автоматизованих реакторах [1]. Солі арендіазонію широко використовують у “зеленій хімії” [5, 6] як високочутливі аналітичні реагенти [7], у фармацевтичній хімії [8, 9], в асиметричному синтезі [10, 11].

Вирішальна роль у мультикомпонентній взаємодії солей арендіазонію з алкенами належить каталізатору, який є не лише переносником електрона і ліганду, а й є водночас матрицею для проходження реакції. Такою матрицею найчастіше слугують іони металів – у класичному варіанті реакції Меєрвейна – це солі міді, – проте можуть бути вжиті і солі заліза, титану та металів платинової групи [12]. Однак використання металокаталізу суперечить ідеології “зеленої хімії”. Тому розробка *metal free* (некаталізованих металами) реакцій є актуальною проблемою сьогодення.

2. Неметалокаталітичні реакції ненасичених сполук з солями арендіазонію

Нуклеофільний каталіз реакції

Особливо перспективними є реакції солей арендіазонію з алкенами за наявності нуклеофільних реагентів. Використання різноманітних нуклеофілів значно розширює спектр сполук, які можна одержати із солей арендіазонію [2, 3]. Першим описаним випадком некаталізованої металами реакції солей арендіазонію з алкенами є реакція йодарилування. Солі арендіазонію реагують з акрилатами чи іншими ненасиченими сполуками та йодидом калію, утворюючи продукти йодарилування без купрокаталізу [13]. Приклад такої реакції:



Автори [13] вважають, що арильні радикали генеруються відновленням діазоній-катиона йодид-аніоном. Цікавим є той факт, що у цій реакції оптимальні виходи продуктів йодарилування отримують за використання надлишку солі арендіазонію.

Унікальними нуклеофільними реагентами є ксантат-аніони – їх використання не потребує металокаталізу. Навіть малоактивні у таких реакціях вінілові та алілові етери реагують з солями арендіазонію за наявності ксантат-аніона, даючи β-арилксантати [14, 15] (схема 1).

Найвірогіднішим інтермедіатом цих реакцій є жирноароматичний радикал, який утворюється взаємодією алкenu з арендіазонієвим радикалом, що генерується через проміжне утворення S-фенілдіазоксантату. Саме легкість утворення ксантат-радикала забезпечує перенос електрона і радикальний перебіг реакції.

Такий механізм реакції підтверджено на прикладі внутрішньомолекулярного ксантатарилування. Авторам [16] вдалося зафіксувати утворення і проміжного діазоксантату, і арильного радикала, які давали кінцевий продукт реакції – заміщений дигідробензофуран (схема 2). Проміжне утворення радикалів підтверджує також побічне утворення біциклічних ксантатів [17].

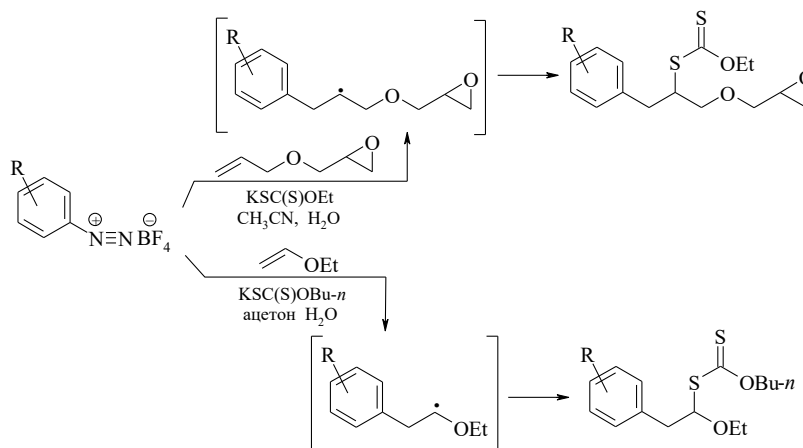


Схема 1. Кантатарилування ненасичених етерів солями арендіазонію
Scheme 1. Xantatarylation of unsaturated ethers with arenediazonium salts

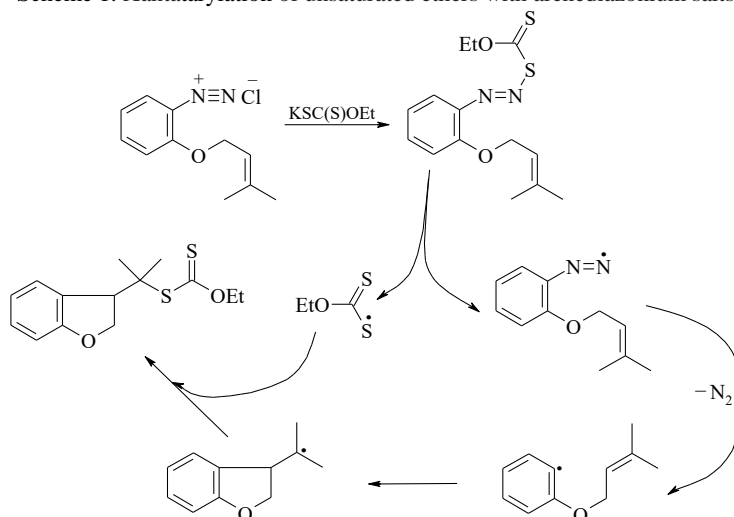
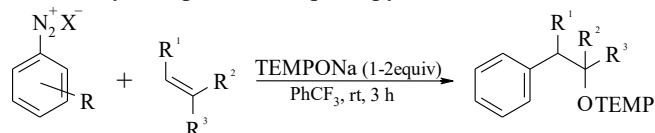


Схема 2. Схема внутрішньомолекулярного кантатарилування
Scheme 2. Scheme of intramolecular xantatarylation

Автори [18] запропонували оригінальний метод гідроксиарилування алкенів солями арендіазонію в *metal-free* каталітичній системі з використанням TEMPONa як м'якого одноелектронного переносника (SET) для генерування арильних радикалів. Зазначимо, що TEMPO ефективно взаємодіє з усіма видами радикалів, незалежно від їх електрофільного чи нуклеофільного характеру [17]:



Цікаво, що початково цю реакцію було реалізовано [19] в умовах металокаталізу (FeSO_4). Запропонований авторами механізм цієї реакції наведено на схемі 3.

TEMPO_{Na} відновлює катіон арендіазонію через стадію одноелектронного переносу, генерує арильний радикал і стабільний TEMPO-радикал. Арильний радикал з алкеном утворює жирноароматичний радикал, який дає адукт з TEMPO. Висока стабільність TEMPO-радикала обумовлює високу селективність реакції. Особливо високі виходи отримано для стирену і його похідних.

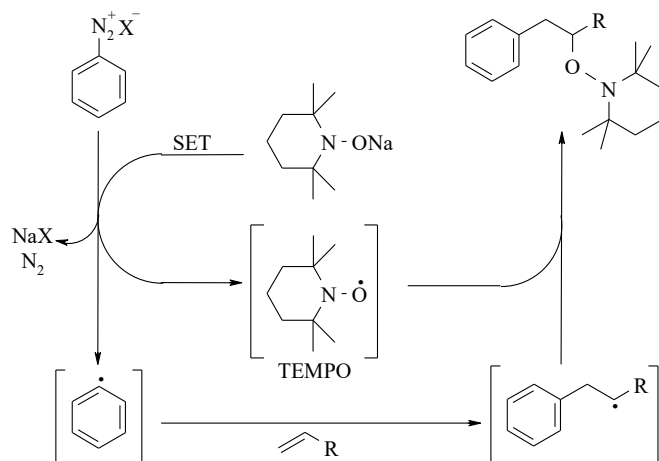
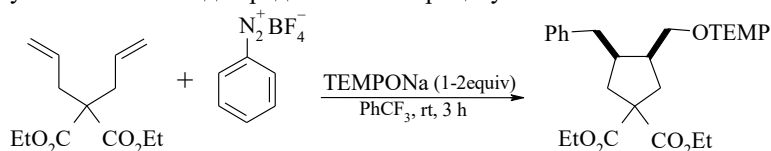
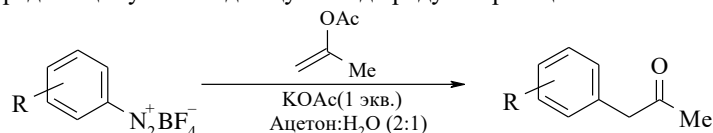


Схема 3. Механізм аніонарилювання в умовах TEMPO_{Na}-каталізу
Scheme 3. Anionarylation mechanism under TEMPO_{Na} catalysis

Радикальний механізм реакції автори підтверджують утворенням TEMPO–Ar за проведення реакції без використання мономера та утворенням циклопентанового адукту для бісалілмалонату. 5-екзо-Циклізація з утворенням з високою селективністю *cis*-адукту можлива лише для радикального процесу:



Нуклеофільні промотори реакції без наявності іонів перехідних металів використали автори [20] для одержання α -арилметилкетонів реакцією тетрафлуороборатів арендіазонію з алкенами. Ініціаторами реакції є солі оцтової кислоти та трифлуороцтової кислот в ацетоні або ацетонітрилі. Автори відмічають [20], що додаткове введення води в реакційне середовище суттєво підвищує вихід продуктів реакції.



Без каталізатора і без наявності води реалізували реакцію алілювання за участю ароматичних солей діазонію автори праці [21], використовуючи нетрадиційний порядок змішування реагентів: до розчину алілброміду і *трет*-бутилнітрилу у сухому ацетонітрилі додавали ароматичний амін. Вони запропоували таку схему реакції (схема 4):

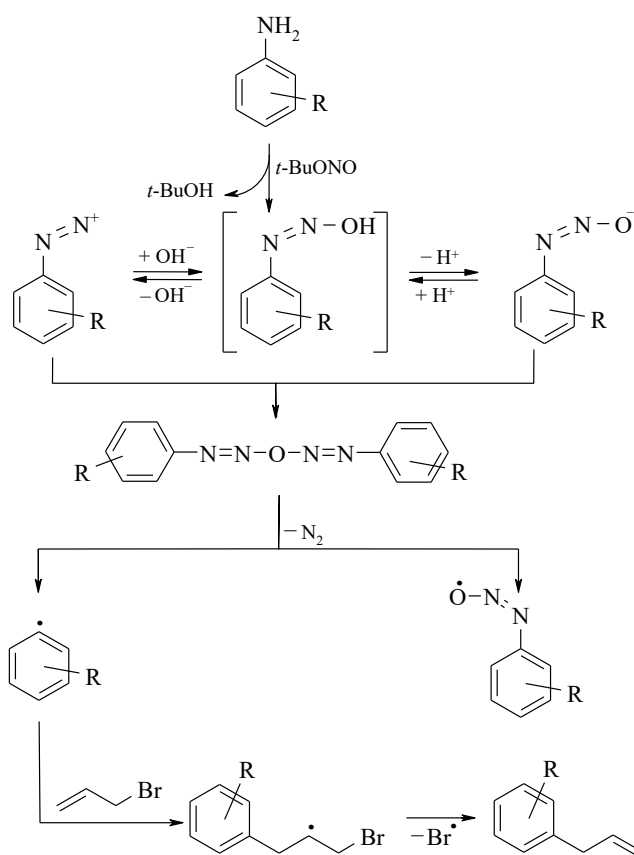
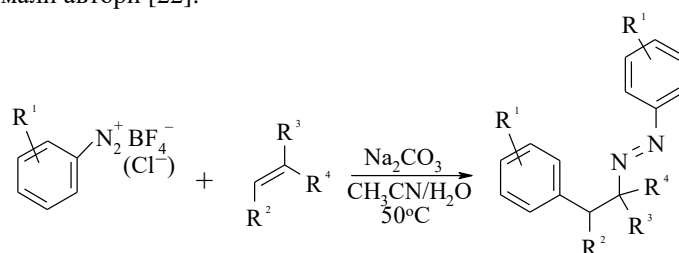
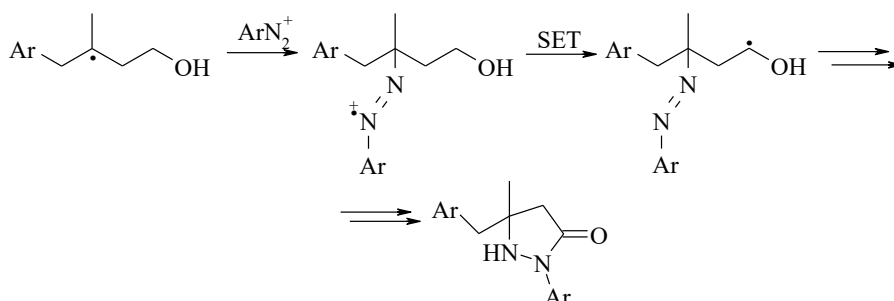


Схема 4. Механізм арилювання з утворенням проміжних діазогідратів
Scheme 4. The mechanism of arylation with the formation of intermediate diazo hydrates

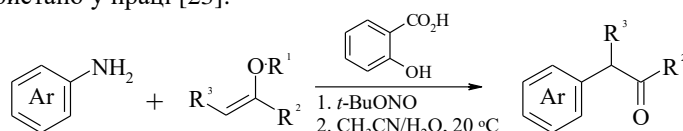
Продукти одночасного арилювання й азосполучення в *metal-free*-каталітичних умовах отримали автори [22]:



Для цієї реакції також запропоновано утворення на першій стадії арильних радикалів (за Гомбергом-Бахманом) через проміжні діазогідрати. Автори пропонують досить складну і, на нашу думку, малоімовірну схему перетворень, яка включає утворення на одній зі стадій діазонієвого катіон-радикала:



Каталітичну систему на основі саліцилової кислоти для арилювання енольних сполук використано у праці [23]:



Автори пропонують (схема 5), що діазонієві солі (**A**) можуть із саліциловою кислотою утворювати ариддіазобензоат (**B**), який за гомолізу N–O зв'язку генерує N₂, арильний радикал (**D**) та стабілізований водневим зв'язком саліциловий радикал (**C**). Діазонієва сіль (**A**) окиснює радикал (**E**). Гідроліз катіона (**F**) веде до кінцевого кетону та утворення оцтової кислоти як побічного продукту.

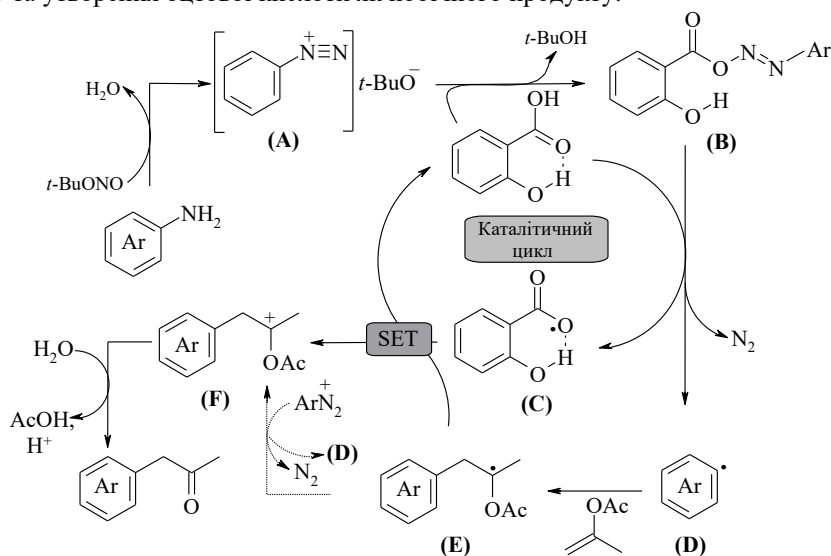
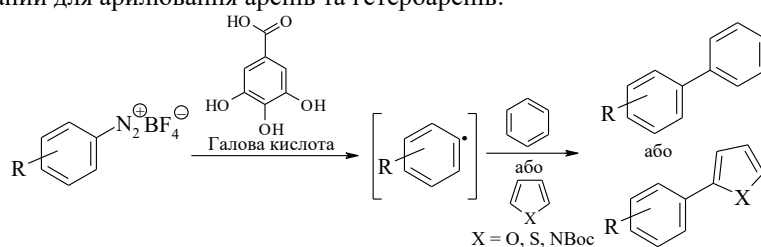


Схема 5. Механізм арилювання в умовах каталізу саліциловою кислотою
Scheme 5. The mechanism of arylation initiated by salicylic acid

Цей приклад є варіантом реакції Меєрвейна з генеруванням солей ариддіазонію *in situ*, що дає змогу уникнути стадії синтезу солей ариддіазонію і сприяє розробці автоматизованого проведення реакції на основі розробки міні-реакторів.

“Зеленою” альтернативою *metal-free* арилюванню солями арендіазонію є запропонована авторами [24] каталітична система на основі використання галової кислоти – недорогого, стабільного, нетоксичного реагента. Цей каталізатор успішно апробований для арилювання аренів та гетероаренів:



Запропонований авторами механізм реакції передбачає утворення галатів по гідроксильній групі у *para*-положенні галової кислоти. Автори обґрунтовують це тим, що 3,4,5-триметоксibenзойна кислота не виявляє каталітичної активності (схема 6). Проміжний радикал, утворений у реакції, стабілізується додатковим впливом двох сусідніх гідроксильних груп:

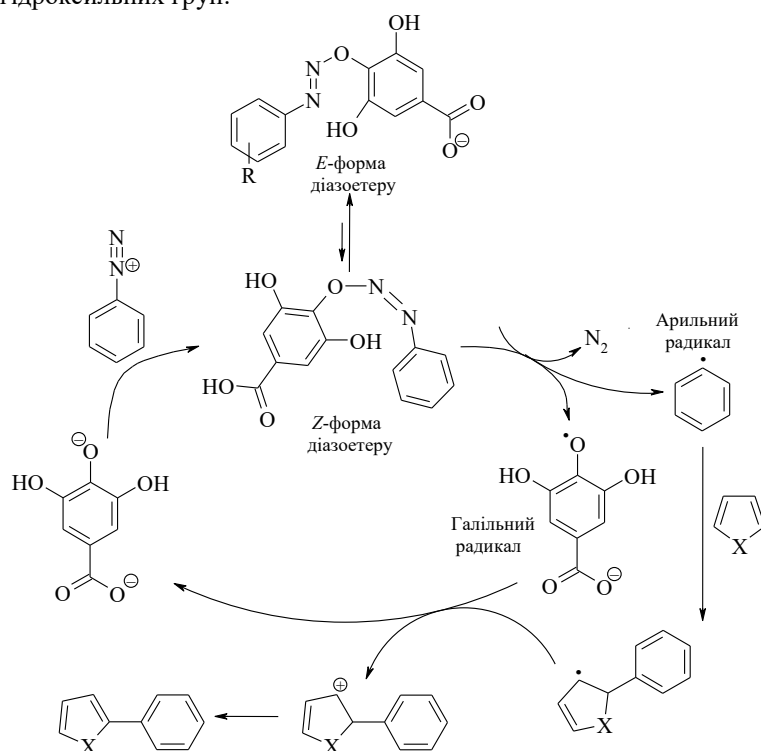
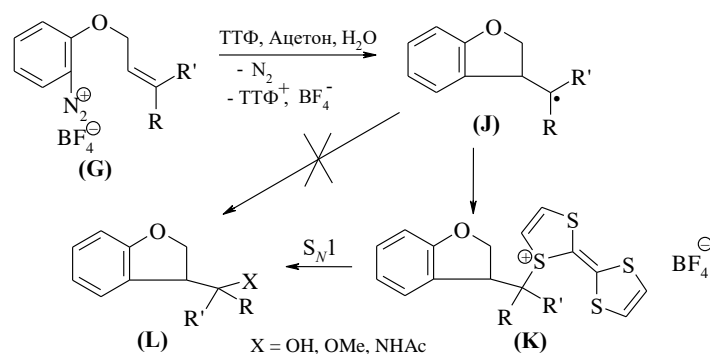
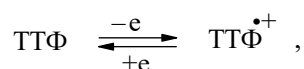


Схема 6. Механізм арилювання гетероциклів в умовах каталізу галовою кислотою
Scheme 6. The mechanism of arylation of heterocycles initiated by gallic acid

Варто виділити роботу Мерфі [25], який досліджував внутрішньомолекулярну реакцію Меєрвейна з використанням тетрафлуороборатів арендіазонію. Цікаво, що у цій реакції роль каталізатора замість іонів Cu(I) чи Cu(II) виконує тетратіофульвален (ТТФ):



Безпосереднє перетворення радикала (**J**) до кінцевого продукту неможливе, оскільки вода є найбільш інертним до радикальних реакцій розчинником. Автори виділили проміжні продукти (**K**). Важливо, що сильні нуклеофіли (**X**) руйнують комплекс (**K**). У праці [25], як і в [26–28], постулюють проміжне утворення катіон-радикала під дією тетратіофульвалена:



який є донором електрона, і пропонують радикал-полярний механізм реакції нуклеофільного заміщення (radical-polar crossover reaction) (схема 7) для цього багатостадійного каталітичного перетворення, яке, за своєю суттю, є іон-радикальним процесом, а формально, за кінцевим результатом, – реакцією нуклеофільного заміщення.

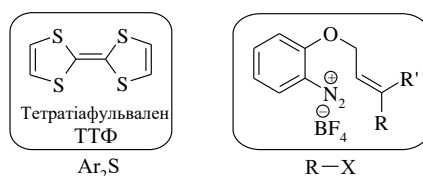
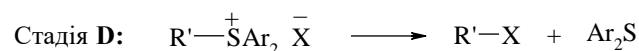
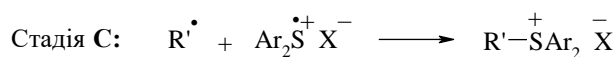
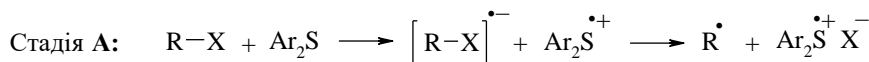
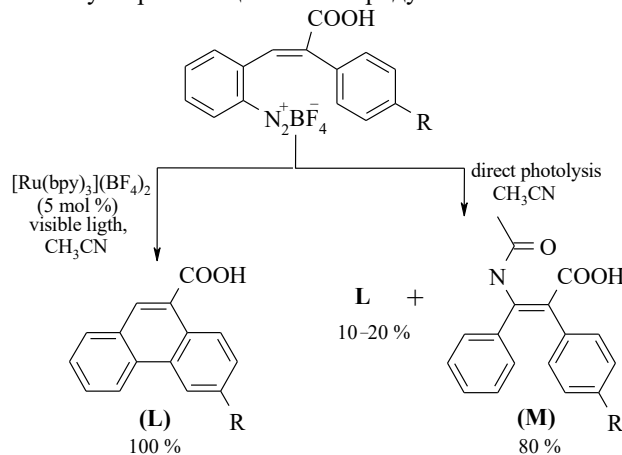


Схема 7. Механізм радикал-полярного нуклеофільного заміщення [25]
Scheme 7. Mechanism of radical-polar nucleophilic substitution [25]

Наведені приклади неметалокаталітичних реакцій солей арендіазонію з алкенами засвідчують, що ці перетворення надзвичайно чутливі до умов проведення, до природи розчинника, каталізатора і нуклеофільного компонента, до будови алкену і солі арендіазонію. Не виняток, що у кожному окремому випадку механізми дещо відмінні. Однак у всіх варіантах цих реакцій є стадія одноелектронного переносу (SET-реакції).

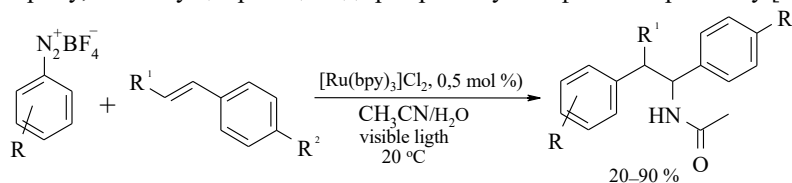
3. Фотокаталіз реакцій арилювання арендіазонієвими солями

Фотохімічне ініціювання без участі металокаталізу (metal-free photoredox reaction) – свіжий ковток повітря для хімії мультикомпонентних реакцій [29]. Використання сонячного світла як чистого джерела енергії є важливою метою “зеленої хімії”. Фотокаталіз, спричинений видимим світлом, став потужною платформою для розвитку нових радикальних синтетичних методів завдяки природній доступності видимого світла. Такий підхід не вимагає використання металів як каталізаторів, що полегшує проведення реакції і виділення продуктів. Це відкрило нові потенційні можливості у використанні легкодоступних реакційно-здатних солей арендіазонію. Новим напрямом у розвитку реакції Меєрвейна є фотохімічно каталізоване арилювання ненасичених сполук. Прикладів таких реакцій поки що небагато; переважно йдеться про утворення продуктів крос-сполучення [30, 31]. Дослідження фотокаталізу, головню, було зосереджено на окисно-відновних перетвореннях з використанням барвників на основі перехідних металів (найчастіше – рутеній, іридій) [8]. Першим прикладом фотокаталізованої реакції за участю солей арендіазонію була праця [32]. Опроміненням видимим світлом за наявності $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ у безводному ацетонітрилі отримали продукти внутрішньомолекулярного арилювання з утворенням циклічних продуктів **L**:

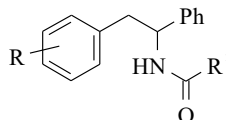


Взаємодія солі арендіазонію з фотоактивованим каталізатором $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ у безводному CH_3CN генерує $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ та арильний радикал, який унаслідок одноелектронного переносу знову дає $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, що забезпечує каталітичний цикл реакції. Проведення реакції без використання фотокаталізу веде лише до утворення незначних кількостей продукту арилювання **L**.

Прикладом міжмолекулярної фотокаталізованої взаємодії в подібній реакції є реакція аміноарилування: аміноарилування за участю молекули розчинника – ацетонітрилу, – який у цій реакції відіграє роль нуклеофільного реагенту [33]:

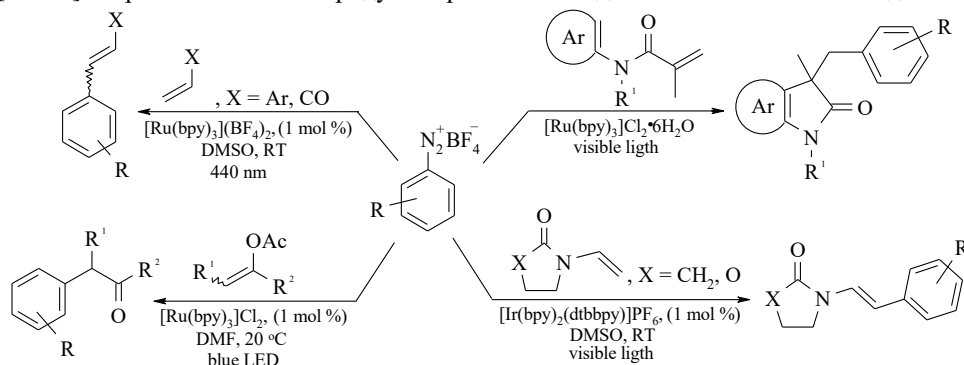


Той факт, що розчинник виконує тут роль нуклеофіла, підтверджується тим, що й інші, крім ацетонітрилу, нітрили дають аналогічні продукти реакції, які утворюються за гідролізу ціаногрупи:



Зазначимо, що продукти аміноарилування утворюються лише у водному ацетонітрилі.

Фотокаталітичну версію міжмолекулярної реакції Мервейна за участю $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ чи $[\text{Ir}(\text{bpy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$ в інших розчинниках – ДМСО і ДМФА – реалізовано для арилювання солями арендіазонію алкенів, енонів, N-алкеніламідів [34–36]. Отримали класичні продукти арилювання з достатньо високими виходами:



Механізм реакції (схема 8) включає передачу електрона від фотокаталізатора до арендіазонієвого катіона з утворенням арильного радикала. Цей радикал атакує ненасичену сполуку, утворюючи радикальний інтермедіат, який далі піддається окисненню й депротонуванню.

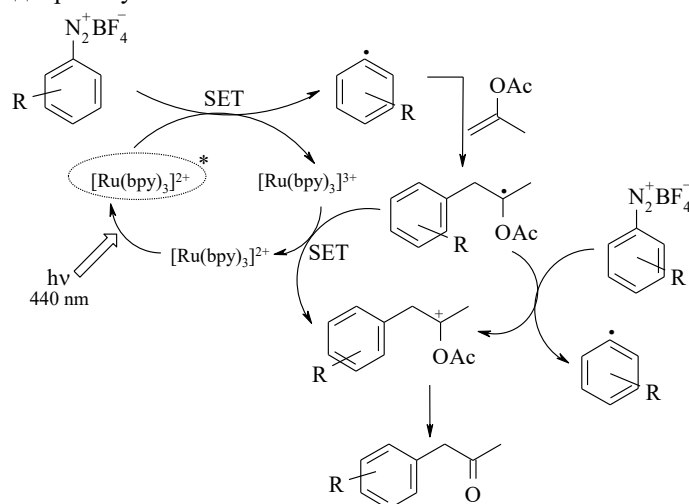


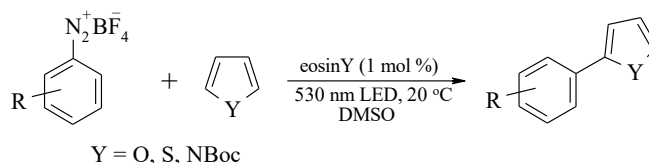
Схема 8. Механізм фотокаталізованого α -арилування енолацетату
Scheme 8. Mechanism of photocatalyzed α -arylation of enolacetate

Утворення арильних радикалів однозначно доведене утворенням адуктів арильних радикалів з TEMPO [35]. Автори [35] зазначають, що використання у фотокаталізованій реакції заміщених стиренів – коричної кислоти, β -нітростирену веде до елімінування CO_2 і NO_2 , відповідно. В реакції також використовували бензохінон і кумарин, які утворюють продукти арилювання з високими виходами (89 і 63 %, відповідно).

4. Використання видимого світла як каталізатора реакцій

За останні п'ять років особливу увагу привертає використання барвників, які не містять металів, як каталізаторів реакції. Органічні барвники є більш екологічними та дешевшими. Індукторами фоторедокскаталізу апробовано еозин Y та еозин B, флуоресцеїн, метиленовий синій, бенгальська роза; розроблено чимало фотокаталізаторів на основі хіноліну та акридину [37].

Дією видимого світла проведено генерування арильних радикалів із діазонієвих солей. Фотохімічним ініціюванням за наявності еозину отримано продукти арилювання солями арендіазонію ароматичних гетероциклів [37–40].



Автори [37] наводять ймовірний механізм цього перетворення (схема 9):

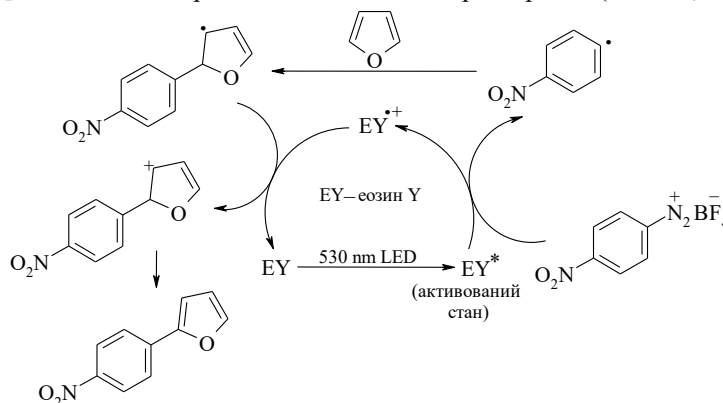
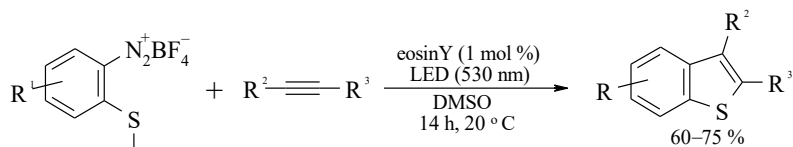


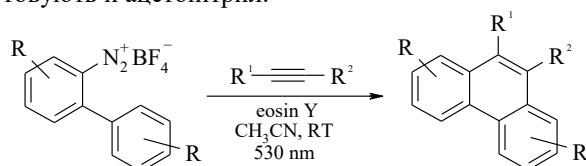
Схема 9. Механізм фотокаталізованого арилювання гетероциклів за участю еозину
Scheme 9. The mechanism of photocatalytic arylation of heterocycles with eosin

Зокрема, еозин **EY**, який є типовим органічним барвником для індукції фотокаталітичних перетворень, поглинаючи видиме світло, переходить у високоенергетичний збуджений триплетний стан **EY***. Різноманітні фотокаталітичні перетворення обумовлені одноелектронним переносом від **EY*** до арендіазонієвого катіона.

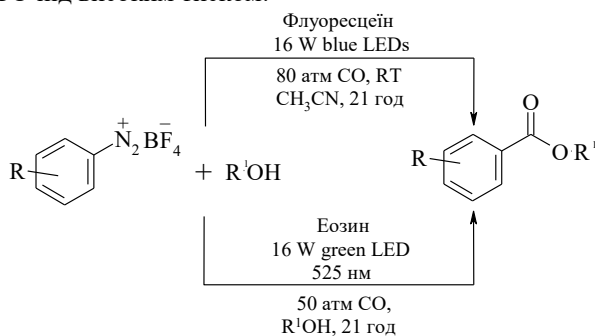
Еозин **EY** як каталізатор одноелектронного переносу застосовано й у фотоініційованій реакції солей арендіазонію з алкінами [42]. Як і у випадку [32], особливості будови солей арендіазонію сприяють утворенню продуктів внутрішньо-молекулярної циклізації:



ДМСО не є єдиним можливим розчинником для проведення цієї реакції, успішно використовують й ацетонітрил:



Ініціюванням синім світлодіодом за наявності флуоресцеїну [41] та еозину [43] вдалося провести перше радикальне алкоксикарбоксилювання солей арендіазонію з використанням СО під високим тиском:



Найвищими були виходи *трет*-бутилових естерів. Дослідження механізму реакції, проведене авторами [41], свідчить про реалізацію одноелектронного переносу SET з утворенням проміжного арилкарбонільного радикала (схема 10).

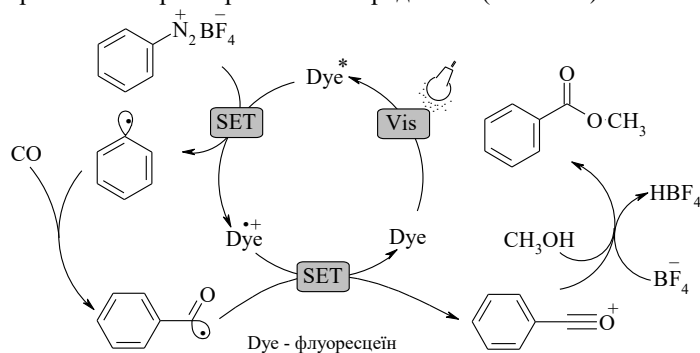
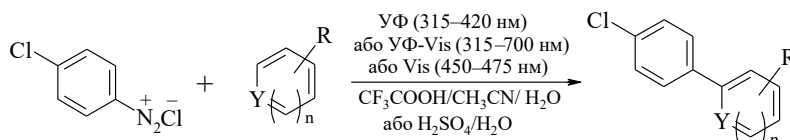


Схема 10. Механізм фотокаталітичного карбонілариловання солями арендіазонію
Scheme 10. The mechanism of photocatalytic carbonylation by arenediazonium salts

Ці фотокаталітичні системи можуть бути успішно розповсюджені на інші реакції карбоксилювання, індуковані видимим світлом за наявності органічних барвників. Наведений метод може бути застосований до синтезу алкілбензоатів у промислових масштабах [43].

Описано радикальне арилювання різноманітних аренів та гетероаренів солями арендіазонію за відсутності металокаталізатора та інших добавок лише під дією опромінення видимого світла від синього світлодіода [38]:



Автори [38] пропонують схему проходження реакції через утворення комплексів з переносом заряду між іоном діазонію та ароматичним субстратом (схема 11): слабкі взаємодії з іоном діазонію є цілком достатніми для забезпечення арилювання.

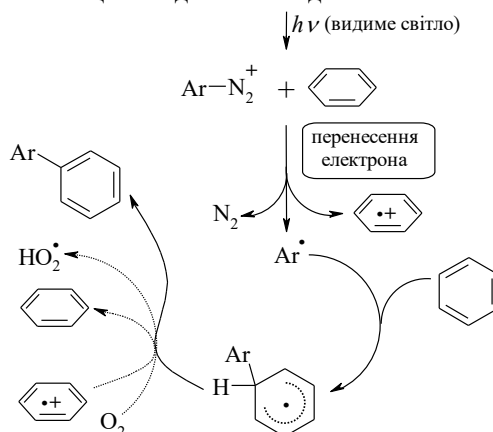


Схема 11. Радикальне арилювання у відсутності фотосенсибілізатора
Scheme 11. Radical arylation in the absence of photocatalyst

Цікаво, що ці самі реакції, проведені за дії ультрафіолетового опромінення, призвели до появи численних побічних продуктів у слідових кількостях, а в темряві реакція не відбувається. Детальне ЯМР-дослідження механізму реакції свідчить про неланцюговий механізм, автори не виключають утворення катіон-радикала субстрату [38].

Отож загальний цикл фотокаталізованих реакцій ініціюється випромінюванням видимим світлом: з основного стану отримують високоенергетичний збуджений стан барвника (схема 12) [37].

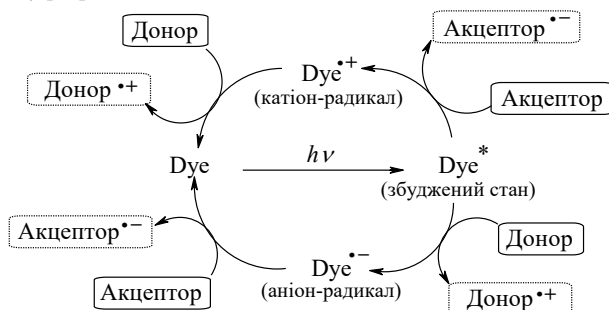


Схема 12. Фотокаталітичний цикл, індукований барвником (Dye)
Scheme 12. Dye-induced photocatalytic cycle

Далі фотокаталіз видимим світлом, залежно від умов реакції і природи барвника, може реалізовуватися двома шляхами перетворень барвника у збудженому стані **Dye*** [37].

Відновлювальні властивості **Dye*** можуть проявлятися за наявності акцепторів електронів. Іншими словами, **Dye*** може виконувати роль донора електронів, що веде за собою утворення катіон-радикалів **Dye^{•+}**. Однак за наявності донора електронів **Dye*** може бути й акцептором електронів, утворюючи аніон-радикали **Dye^{•-}**.

5. Висновки

Хоча найбільш дослідженими є металокаталітичні варіанти реакції солей арендіазонію з алкенами, аналіз літературних даних свідчить, що фотохімічне ініціювання та ініціювання нуклеофільними реагентами стає все більш перспективним напрямом розвитку цієї реакції. Саме ці варіанти *metal-free*-каталізу відкривають нові можливості використання реакції солей арендіазонію з олефінами згідно з концепцією “зеленої хімії”.

Каталітичне фотоініціювання реакції Меєрвейна видимим світлом з утворенням арильних радикалів стає потужним ефективним методом утворення C–C і C–Het-зв'язків. Ці реакції перспективні для проведення регіоселективних синтезів, для одержання продуктів між- і внутрішньомолекулярної циклізації, які можна використовувати для синтезу біологічно активних сполук і проміжних продуктів для отримання лікарських форм. Отже, нуклеофільний каталіз і фотокаталіз видимим світлом – це новий перспективний шлях подальшого розвитку реакції солей арендіазонію з ненасиченими сполуками [31].

1. *Ogerc N., Grognet E. L., Felpin F.-X.* Handling diazonium salts in flow for organic and material chemistry // *Org. Chem. Front.* 2015. Vol. 2. P. 590–614.
DOI: <https://doi.org/10.1039/c5qo00037h>
2. *Ghosh I., Marzo L., Das A., Shaikh R., König B.* Visible Light Mediated Photoredox Catalytic Arylation Reactions // *Acc. Chem. Res.* 2016. Vol. 49(8). P. 1566–1577.
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00229>
3. *Galli C.* Radical reaction of arenediazonium ions: an easy entry into the chemistry of the aryl radical // *Chem. Rev.* 1988. Vol. 88. P. 765–792.
DOI: <https://doi.org/10.1021/cr00087a004>
4. *Chernyak N., Buchwald S. L.* Continuous-Flow Synthesis of Monoarylated Acetaldehydes Using Aryldiazonium Salts // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134. P. 12466–12469. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja305660a>
5. *Salas C., Heinrich M. R.* Fixation and recycling of nitrogen monoxide through carbonitrosation reaction // *Green Chem.* 2014. Vol. 16. P. 2982–2987.
DOI: <https://doi.org/10.1039/c3gc42432d>
6. *Salas C., Blank O., Heinrich M. R.* Radical Carbonitrosation and Recycling of the Waste Gas Nitrogen Monoxide // *Chem. Eur. J.* 2011. Vol. 17. P. 9306–9330.
DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201101565>
7. *Hofmann D., Hofmann J., Hofmann L. E., Hofmann L., Heinrich M. R.* Denitrification Combined with Diazotization of Anilines and the Synthesis of 4'-Chlorobiphenyl-2,5-diamine and 1-Chloro-4-iodobenzene // *Org. Process Res. Dev.* 2015. Vol. 19. P. 2075–2084. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.5b00298>

8. *Hari D. P., König B.* Synthetic applications of eosin Y in photoredox catalysis // *Chem Commun (Camb)*. 2014. Vol. 50(51). P. 6688–6699.
DOI: <https://doi.org/10.1039/c4cc00751d>
9. *Tang S., Zhou D., Deng Y., Li Z., Yang Y., He J., Wang Y.* Copper-catalyzed Meerwein carbonylation of alkenes with anilines to form 3-benzyl-3-alkyloxindole // *Sci. China Chem*. 2015. Vol. 58(4). P. 684–688.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s11426-014-5158-z>
10. *Neumann M., Zeitler K.* A Cooperative Hydrogen-Bond-Promoted Organophotoredox Catalysis Strategy for Highly Diastereoselective, Reductive Enone Cyclization // *Chem. Eur. J.* 2013. Vol. 19. P. 6950–6955.
DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201204573>
11. *Neumann M., Földner S., König B., Zeitler K.* Metal-Free, Cooperative Asymmetric Organophotoredox Catalysis with Visible Light // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. Vol. 50. P. 951–954. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201002992>
12. *Citterio A., Minisci F., Vismara E.* Steric, polar, and resonance effects in reactivity and regioselectivity of aryl radical addition to alpha,beta-unsaturated carbonyl compounds // *J. Org. Chem.* 1982. Vol. 47 (1). P. 81–88.
DOI: <https://doi.org/10.1021/jo00340a017>
13. *Gansuhchak N. I., Obushak N. D., Polishchuk O. P.* Iodoarylation of unsaturated compounds // *Zh. Org. Khim.* 1984. T. 20, No. 3. P. 595–596. (engl. transl.); *Gansuhchak N. I., Obushak N. D., Polishchuk O. P.* Iodoarylation of acrylonitrile and acrylic esters with arenediazonium salts // *Zh. Org. Khim.* 1986. Vol. 22, No. 12. P. 2291–2295. (engl. transl.)
14. *Gorbovoi P. M., Kudrik E. Y., Grishchuk B. D.* Reactions of Arenediazonium Tetrafluoroborates with Allyl Glycidyl Ether in the Presence of Sodium Chloride and Potassium Xanthates // *Russ. J. Gen. Chem.* 1998. Vol. 68. P. 1132–1134.
15. *Grishchuk B. D., Kudrik E. Y., Gorbovoi P. M., Gansuhchak N. I.* Reactions of Aromatic Diazonium Salts with Butyl Vinyl Ether in the Presence of Potassium O-Alkyl Dithiocarbonates // *Russ. J. Gen. Chem.* 1996. Vol. 66. P. 1482–1485.
16. *Tournier L., Zard S. Z.* A practical variation on the Leuckart reaction // *Tetrahedron Lett.* 2005. Vol. 46(6). P. 971–973.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2004.12.042>
17. *Heinrich M. R.* Intermolecular Olefin Functionalisation Involving Aryl Radicals Generated from Arenediazonium Salts // *Chem. Eur. J.* 2009. Vol. 15(4). P. 820–833.
DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.200801306>
18. *Hartmann M., Li Y., Studer A.* Transition-Metal-Free Oxyarylation of Alkenes with Aryl Diazonium Salts and TEMPO // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134(40). P. 16516–16519. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja307638u>
19. *Heinrich M. R., Wetzel A., Kirschstein M.* Intermolecular Radical Carboaminohydroxylation of Olefins with Aryl Diazonium Salts and TEMPO // *Org. Lett.* 2007. Vol. 9(19). P. 3833–3835. DOI: <https://doi.org/10.1021/ol701622d>
20. *Molinario C., Mowat J., Gosselin F., O'Shea P. D., Marcoux J-F., Angelaud R., Davies I. W.* A Practical Synthesis of α -Aryl Methyl ketones via a transition-Metal-Free Meerwein Arylation // *J. Org. Chem.* 2007. Vol. 72, No. 5. P. 1856–1858.
DOI: <https://doi.org/10.1021/jo062483g>

21. *Ek F., Axelsson O., Wistrand L.-J., Frejd T.* Aromatic allylation via Diazotization: Metal-Free C-C Bond Formation // *J. Org. Chem.* 2002. Vol. 67. P. 6376–6381.
DOI: <https://doi.org/10.1021/jo0258103>
22. *Kindt S., Wicht K., Heinrich M. R.* Base-Induced Radical Carboamination of Nonactivated Alkenes with Aryldiazonium Salts // *Org. Lett.* 2015. Vol. 17 (24). P. 6122–6125. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.5b03143>
23. *Felipe-Blanco D., Gonzalez-Gomez J. C.* Salicylic Acid-Catalyzed Arylation of Enol Acetates with Anilines // *Adv. Syn. Cat.* 2018. Vol. 360(14). P. 2773–2778.
DOI: <https://doi.org/10.1002/adsc.201800427>
24. *Perretti M. D., Monzón D. M., Crisóstomo F. P., Martín V. S., Carrillo R.* Radical C–H arylations of (hetero)arenes catalysed by gallic acid // *Chem. Commun.* 2016. Vol. 52(58). P. 9036–9039. DOI: <https://doi.org/10.1039/c5cc09911k>
25. *Murphy J. A.* Free radicals in synthesis. Clean reagents affording oxidative or reductive termination // *Pure and Appl. Chem.* 2000. Vol. 72, No. 7. P. 1327–1334.
DOI: <https://doi.org/10.1351/pac200072071327>
26. *Obushak N. D., Lyakhovich M. B., Bilaya E. E.* Arenediazonium Tetrachlorocuprates(II). Modified Versions of the Meerwein and Sandmeyer Reactions // *Russ. J. Org. Chem.* 2002. Vol. 38, No. 1. P. 38–46.
27. *Bila E. E., Obushak M. D., Ganushchak M. I.* Reaction of α - and β -Halogenostyrenes with Arenediazonium Tetrafluoroborates and Potassium Thiocyanate // *Polish J. Chem.* 2000. Vol. 74, No. 11. P. 1567–1573.
28. *Bila E. E., Obushak M. D., Ganushchak M. I.* On the reaction of α -chlorostyrene with tetrafluoroborate 4-nitrophenyl diazonium in the presence of potassium thiocyanate // *Visnyk Lviv. Univ. Ser. Chim.* 1989. No. 30. P. 74–78 (in Russian).
29. *Neumann M., Zeitler K.* A Cooperative Hydrogen-Bond-Promoted Organophotoredox Catalysis Strategy for Highly Diastereoselective, Reductive Enone Cyclization // *Chem. Eur. J.* 2013. Vol. 19(22). P. 6950–6955.
DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201204573>
30. *Shin K., Park S.-W., Chang S.* Cp*Ir(III)-Catalyzed Mild and Broad C-H Arylation of Arenes and Alkenes with Aryldiazonium Salts Leading to the External Oxidant-Free Approach // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137(26). P. 8584–8592.
DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04043>
31. *Hari D. P., König B.* The Photocatalyzed Meerwein Arylation: Classic Reaction of Aryl Diazonium Salts in a New Light // *Angew. Chem.* 2013. Vol. 52(18). P. 4734–4743. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201210276>
32. *Cano-Yelo H., Deronzier A.* Photocatalysis of the Pschorr reaction by tris-(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) in the phenanthrene series // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1984. Vol. 2(6). P. 1093–1098. DOI: <https://doi.org/10.1039/p29840001093>
33. *Hari D. P., Hering T., König B.* The Photoredox-Catalyzed Meerwein Addition Reaction: Intermolecular Amino-Arylation of Alkenes // *Angew. Chem.* 2013. Vol. 53(3). P. 725–728. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201307051>
34. *Fu W., Xu F., Fu Y., Zhu M., Yu J., Xu C., Zou D.* Synthesis of 3,3-Disubstituted Oxindoles by Visible-Light-Mediated Radical Reactions of Aryl Diazonium Salts with N-Arylacrylamides // *J. Org. Chem.* 2013. Vol. 78(23). P. 12202–12206.
DOI: <https://doi.org/10.1021/jo401894b>

35. Schroll P., Hari D. P., König B. Photocatalytic arylation of alkenes, alkynes and enones with diazonium salts // *ChemistryOpen*. 2012. Vol. 1(3). P. 130–133.
DOI: <https://doi.org/10.1002/open.201200011>
36. Hering T., Hari D. P., König B. Visible-Light-Mediated α -Arylation of Enol Acetates Using Aryl Diazonium Salts // *J. Org. Chem.* 2012. Vol. 77(22). P. 10347–10352.
DOI: <https://doi.org/10.1021/jo301984p>
37. Miyabe H. Organic Reactions Promoted by Metal-Free Organic Dyes Under Visible Light Irradiation // *IntechOpen*. 2018. DOI: <https://doi.org/10.5772/intechopen.70507>
38. Fürst M. C. D., Gans E., Böck M. J., Heinrich M. R. Visible-Light-Induced, Catalyst-Free Radical Arylations of Arenes and Heteroarenes with Aryldiazonium Salts // *Chem. Eur. J.* 2017. Vol. 23(61). P. 15312–15315.
DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201703954>
39. Xue D., Jia Z.-H., Zhao C.-J., Zhang Y.-Y., Wang C., Xiao J. Direct Arylation of N-Heteroarenes with Aryldiazonium Salts by Photoredox Catalysis in Water // *Chem. Eur. J.* 2014. Vol. 20(10). P. 2960–2965.
DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201304120>
40. Hari D. P., Schroll P., König B. Metal-Free, Visible-Light-Mediated Direct C–H Arylation of Heteroarenes with Aryl Diazonium Salts // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134(6). P. 2958–2961. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja212099r>
41. Guo W., Lu L.-Q., Wang Y., Wang Y.-N., Chen J.-R., Xiao W.-J. Metal-Free, Room-Temperature, Radical Alkoxyacylation of Aryldiazonium Salts through Visible-Light Photoredox Catalysis // *Angew. Chem.* 2014. Vol. 54(7). P. 2265–2269.
DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201408837>
42. Hari D. P., Hering T., König B. Visible Light Photocatalytic Synthesis of Benzothiophenes // *Org. Lett.* 2012. Vol. 14(20). P. 5334–5337.
DOI: <https://doi.org/10.1021/ol302517n>
43. Majek M., Wangelin A. J. Metal-Free Carbonylations by Photoredox Catalysis // *Angew. Chem.* 2014. Vol. 54(7). P. 2270–2274.
DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201408516>

METAL-FREE CATALYSED REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS WITH ARENEDIAZONIUM SALTS

E. Bila*, M. Rohovyk

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyrylo i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: bila.evgenia@gmail.com*

Generalized state-of-the-art studies of reactions of arenediazonium salts with unsaturated compounds in the absence of metalocatalysts. The prospects of using arenediazonium salts with olefins according to the concepts of green chemistry are outlined. The role of catalysis in the process, the role of complex intermediates, noncatalytic initiation methods and reaction mechanisms are analyzed. Metal-free initiation under conditions of arylation and anionarylation reaction is considered. Examples of catalytic reactions in which the role of the catalyst is played by nucleophilic reagents – iodination, thiocyanatoarylation reactions. Examples of hydroxyarylation of alkenes with the participation of TEMPO are presented. A special case of initiation can be considered the use of tetrathiafulvalene as an electron carrier. Possibilities of radical and ion-radical course of these

reactions are considered. It has been shown that nucleophiles, in particular acetate, trifluoroacetate, salicylate and galate ions, can catalyze the arylation reaction from the formation of intermediate diazoesters. Examples of metal-free photoinitiated reactions of arenediazonium salts and unsaturated compounds are given. The potential possibilities of using photocatalysis caused by visible light are considered. Photocatalysts that are directly involved in the transmission of light quantum are often the molecules of dyes – eosin, fluorescein. It has been shown that photoinitiation can be successfully used for both arylation and anionylation reactions. Examples of nonmetallo-catalyzed reactions through the formation of diazonium salts *in situ* are presented. It is stated that metal-free initiation can also be successfully used for carrying out intramolecular cyclization under reaction conditions. Therefore, the use of systems that are prone to single electron transfer (SET) can be successfully tested as a metal-free initiation of reactions of arenediazonium salts with alkenes.

Keywords: Meyerwein reaction, aryldiazonium salts, arylation, anion arylation, metal-free catalysis, green chemistry.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2019
Прийнята до друку 19.02.2020