

На правах рукописи



КУТОНОВА КСЕНИЯ ВАЛЕНТИНОВНА

**СИНТЕЗ, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И НОВЫЕ ОБЛАСТИ
ПРИМЕНЕНИЯ АРЕНДИАЗОНИЙ ТОЗИЛАТОВ И АРЕНДИАЗОНИЙ
ДОДЕЦИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОНАТОВ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ**

Специальность 02.00.03 – органическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Томск – 2015

Работа выполнена на кафедре биотехнологии и органической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,
Виктор Дмитриевич Филимонов

Официальные оппоненты: Горностаев Леонид Михайлович,
доктор химических наук, профессор,
Красноярский государственный
педагогический университет им. В.П.
Астафьева, кафедра химии, заведующий
кафедрой

Иванов Андрей Викторович,
доктор химических наук, Иркутский
институт химии имени А.Е. Фаворского СО
РАН, лаборатория неопределенных
гетероатомных соединений, ведущий
научный сотрудник

Ведущая организация: Новосибирский институт органической
химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН.

Защита состоится 16 декабря 2015 г. в 12:30 на заседании диссертационного совета Д.212.269.04 при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск пр. Ленина, 43а, 2-й корпус ТПУ, Малая химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно–технической библиотеке ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу: 634050, г. Томск, ул. Белинского, 55 и на сайте <http://portal.tpu.ru/council/911/worklist>.

Автореферат разослан «18» октября 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д.212.269.04



Т. М. Гиндуллина

Общая характеристика работы

Актуальность исследования. Химия ароматических диазониевых солей является одной из наиболее обширных областей органической химии. Доступность исходных аминов и диазотирующих реагентов, высокая активность солей диазония в широком спектре реакций обеспечивают высокий и постоянный интерес к данному классу органических соединений.

Общеизвестные синтетические достоинства диазониевых солей сопряжены с серьезными недостатками, среди которых низкая стабильность в сухом состоянии, плохая растворимость в воде (для наиболее распространенных арендиазоний тетрафторборатов) и неполярных средах. В то же время возрастающие требования к экологической безопасности и эффективности химических процессов стимулируют поиск новых активных реагентов, удовлетворяющих требованиям «зеленой химии».

Около десяти лет тому назад на кафедре БИОХ ТПУ был впервые получен и идентифицирован ряд арендиазоний тозилатов (ArN_2^+OTs , АДТ); показано, что эти соли диазония стабильны в сухом состоянии, хорошо растворимы в воде и в органических растворителях высокой и средней полярности, а также сочетают взрывобезопасность и высокую химическую активность. Таким образом, АДТ избавлены от известных пороков ароматических диазониевых солей, дешевы в получении и могут найти широкое применение в лабораторной практике и химической промышленности. Реализация этой актуальной задачи требует дальнейших исследований реакционной способности АДТ и расширения возможностей их синтетических применений, особенно в рамках «зеленой химии».

Традиционные ароматические диазониевые соли гидрофильны, за исключением редких примеров солей с липофильными алкоксильными группами в диазониевом фрагменте ($\text{AlkOC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{BF}_4$) и комплексов диазоний-катионов с краун-эфирами или полиэтиленгликолями (S.H. Korzeniowski, 1981; R.A. Bartsch, 1980). В связи с этим химия диазониевых солей до настоящего времени изучалась по большей части в полярных средах. Потенциально возможен иной, более простой способ придания липофильных свойств диазониевым солям – использование выраженных липофильных противоионов, например, алкилбензолсульфонатов. Однако, как это ни удивительно, данный вариант до сих пор не реализован, и диазониевые соли с алкилбензолсульфонатными противоионами не были выделены, идентифицированы и изучены. Таким образом, получение и определение свойств арендиазоний додецилбензолсульфонатов как первых потенциальных представителей липофильных диазониевых солей представляет фундаментальный интерес для органической химии, расширит знания о химии диазониевых солей и границы практического применения данного класса органических соединений.

Различные части работы выполнялись при поддержке грантов РФФИ 12-03-31594 мол_а, РФФИ 14-03-00743а, государственных контрактов № ГК 16.512.11.2127 ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007-2012 гг.», № ГК ПЗЗ,

П1296 «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», Государственных заданий «Наука» № 3.3060.2011 и № 2387, Государственного задания № 11.9179.2014 (грант ДААД).

Цель работы.

1. Разработать новые синтетические методы трансформации ароматических солей диазония алкилбензолсульфокислот с образованием новых связей С-С и С-гетероатом, отвечающие требованиям «зеленой химии».
2. Получить, охарактеризовать и исследовать свойства первых представителей арендиазоний сульфонатов с липофильными противоионами и оценить влияние алкильного заместителя в структуре аниона арендиазоний алкилбензолсульфонатов на их реакционную способность.

Научная новизна.

1. Впервые показана высокая реакционная способность арендиазоний алкилбензолсульфонатов в реакциях с олефинами, борными кислотами и их производными в условиях Pd-катализируемых реакций Матсуды-Хека и Сузуки-Миюары в водной среде.
2. Впервые обнаружено положительное влияние *орто*-заместителей в структуре АДТ на скорость протекания реакции Сузуки-Миюары.
3. Впервые изучены реакции АДТ с алкенилборными соединениями и предложены методы управления региоселективностью протекания этих реакций с образованием стиролов с высокими выходами.
4. Впервые в индивидуальном виде получены арендиазоний додецилбензолсульфонаты (АДБС), исследована их структура и реакционная способность. Обнаружено, что АДБС проявляют высокую реакционную способность в реакциях бромо- и гидро-дедиазонирования действием галоидметанов в отсутствие меди.
5. Впервые проведено изучение влияния алкильного заместителя в структуре аниона соли диазония на их реакционную способность в реакциях замещения диазо-группы. Показано, что увеличение длины алкильного заместителя противоиона (переход от АДТ к АДБС) снижает реакционную способность арендиазоний алкилбензолсульфонатов в водной среде, но обеспечивает высокую реакционную способность в неполярных средах.

Практическая значимость.

- Разработан удобный и простой метод синтеза арилазидов с использованием взрывобезопасных АДТ в водной среде.
- Предложены мягкие синтетические методы проведения реакций Матсуды-Хека и Сузуки-Миюары на основе АДТ и АДБС в воде, отвечающие требованиям «зеленой химии».
- Подобраны условия для региоселективного взаимодействия АДТ с производными винилборной кислоты с образованием замещенных стиролов.
- Разработан общий метод синтеза арендиазоний додецилбензолсульфонатов в индивидуальном виде, доказана их взрывобезопасность, предложены методы

гидро- и бромо-дедиазонирования полученных АДБС действием тригалоидметанов в отсутствие меди.

Апробация работы. Отдельные части работы докладывались и обсуждались на Всероссийских научно-практических конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск 2010, 2011, 2012 г.), Международных конференциях студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск 2010, 2012 г.), Молодежных школах-конференциях «Актуальные проблемы органической химии» (Новосибирск 2010, Екатеринбург 2011, Новосибирск 2012, Шерегеш 2015 г.), международном симпозиуме «Advanced Science in Organic Chemistry» (п. Кореиз, Украина 2010 г.), I Международной Российско-Казахстанской конференции по химии и химической технологии (Томск 2011 г.), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград 2011 г.), Международном конгрессе по органической химии (Казань 2011 г.), Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Высокие технологии в современной науке и технике» (Томск 2013, 2015 г.), Менделеевской конференции молодых ученых (Казань 2013 г.), XXVIII Международной научно-технической конференции «РЕАКТИВ-2013» (Иркутск 2013 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи, 1 статья находится в печати, материалы 23 докладов, тезисы 2 докладов.

Объем и структура работы. Работа изложена на 153 страницах, содержит 3 рисунка, 30 схем и 19 таблиц. Состоит из 3 глав, выводов и списка литературы из 180 наименований.

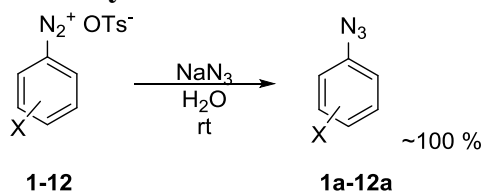
Положения, выносимые на защиту.

- Некаталитические и Pd-катализируемые реакции дедиазонирования арендиазоний алкилбензолсульфонатов и пути их эффективного использования в синтезе ароматических соединений в рамках концепции «зеленой химии».
- Первые представители взрывобезопасных арендиазоний сульфонов с липофильным противоионом, методы их получения и химические свойства.

Основное содержание работы

1. Новые превращения арендиазоний тозилатов в воде

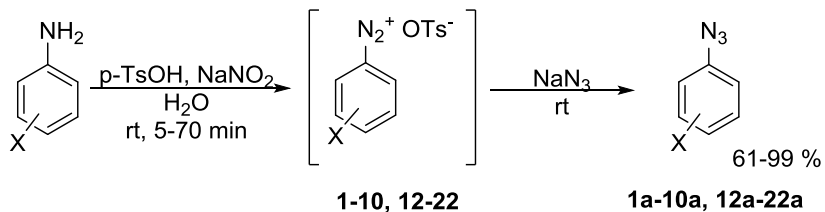
1.1 Арендиазоний тозилаты как субстраты для получения ароматических азидов в условиях «зеленой химии». Мы показали, что АДТ в водных растворах



X = 4NO₂ (1), 2-NO₂ (2), 4-OMe (3), 4-CO₂H (4), 4-CN (5), 4-N=N-Ph (6), 3-CO₂H (7), H (8), 2-CO₂H (9), 4-Ph (10), 4-NH₂ (11) (69 %), CH₂C₆H₄N₂⁺OTs⁻ (12)

мгновенно взаимодействуют с азидом натрия с бурным выделением азота и образованием целевых арилазидов **1a-12a** с количественными выходами. Полная конверсия соли диазония достигалась даже при использовании реагентов в соотношении АДТ:NaN₃ 1:1.

Также был разработан метод получения арилазидов **1a-22a** через one-pot диазотирование ароматических аминов **1-22** в присутствии *p*-TsOH в воде нитритом натрия с последующим добавлением NaN₃. Полная конверсия соли диазония достигалась менее чем за 1 минуту. Процедура выделения продуктов проста и заключалась в фильтровании азидов с последующей промывкой водой

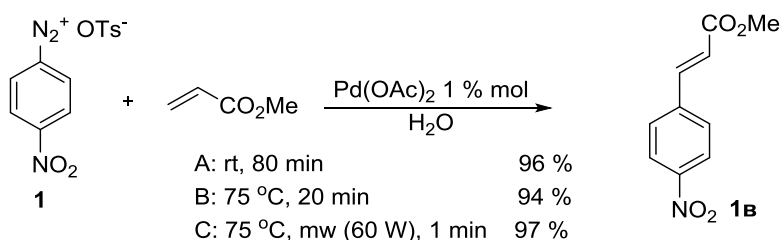


X = 4-NO₂ (**1**) 99 %, 2-NO₂ (**2**) 94 %, 4-OMe (**3**) 95 %, 4-CO₂H (**4**) 98 %, 4-CN (**5**) 97 %, 4-N=N-Ph (**6**) 98 %, 3-CO₂H (**7**) 87 %, H (**8**) 67 %, 2-CO₂H (**9**) 92 %, 4-Ph (**10**) 85 %, 4-CH₂C₆H₄N₂⁺OTs⁻ (**12**) 96 %, 3-NO₂ (**13**) 93 %, 4-Me (**14**) 72 %, 4-Br (**15**) 97 %, 4-C₆H₁₃ (**16**) 61 %, 4-C₁₀H₂₁ (**17**) 89 %, 4-I (**18**) 80 %, 2-COPh-4-Cl (**19**) 98 %, 2,4,6-Br (**20**) 93 %, 2-anthracene (**21**) 97 %, 2-uracil (**22**) 83 %

(для твердых азидов **1a, 2a, 4a-7a, 9a, 10a, 12a, 13a, 15a, 18a-22a**) или экстракцией (для маслообразных азидов **3a, 8a, 14a, 16a, 17a**). Во всех случаях целевые азиды образовывались с высокой чистотой (ЯМР ¹H, ¹³C; ГХ-МС) и не требовали дальнейшей очистки. Метод показал общую

применимость - с высокими выходами были получены арилазиды из ароматических аминов, содержащих как акцепторные, так и донорные заместители. Положение заместителей в кольце анилинов также мало влияет на выходы продуктов и скорость реакции. Важным достоинством метода является использование небольших избытков NaN₃ по отношению к АДТ, что снижает риск образования токсичной азидоводородной кислоты.

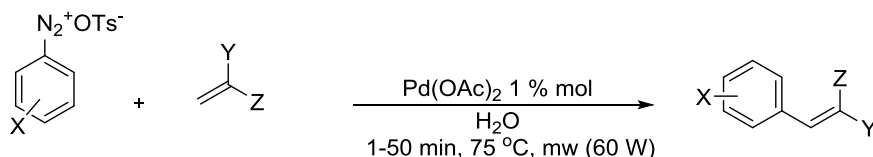
1.2 Арендизоний тозилаты как реагенты для арилирования олефинов в условиях реакции Матсуды-Хека в воде. Для анализа реакционной способности АДТ в Pd-катализируемых реакциях был проведен ряд превращений с использованием



использованием 4-нитробензолдиазоний тозилата **1** и метилакрилата (МА) в качестве модельных соединений. Оказалось, что реакция между АДТ **1** и МА (соотношение АДТ:МА 1:1.2) в

присутствии 1 % mol Pd(OAc)₂ в воде при комнатной температуре приводит к полной конверсии соли **1** за 80 мин. с образованием метилового эфира 4-нитрокоричной кислоты **1b** с выходом 96 %. Увеличение температуры до 75 °C существенно сокращает время реакции до 20 мин с выходом продукта **1b** 94 %. Мы впервые провели реакцию Матсуды-Хека в условиях микроволновой активации и показали, что использование микроволнового нагрева позволяет существенно сократить время реакции. Полная конверсия соли **1** достигалась за 1 минуту, выход **1b** составил 97 %.

Основываясь на полученных результатах, был разработан новый «зеленый» метод проведения реакции Матсуды-Хека с использованием АДТ. Данный «зеленый» синтетический метод показал высокую универсальность по отношению



Y = CO₂Me, Z = H: 4-NO₂ (**1в**) 97 %, 2-NO₂ (**2в**) 92 %, 4-OMe (**3в**) 96 %, 4-CN (**5в**) 94 %, H (**8в**) 86 %, 3-NO₂ (**13в**) 92 %, 4-Br (**15в**) 88 %, 4-CO₂Me (**23в**) 92 %

Y = n-PrCl, Z = H: 4-NO₂ (**1г**) 90 %, 4-CN (**5г**) 69 %, 3-NO₂ (**13г**) 72 %

Y = Ph, Z = H: 4-NO₂ (**1д**) 67 %, 4-OMe (**3д**) 50 %, 4-CN (**5д**) 65 %, 3-NO₂ (**13д**) 52 %

Y = CO₂Me, Z = Me: 4-NO₂ (**1е+е'**) 83 %, 2-NO₂ (**2е+е'**) 71 %

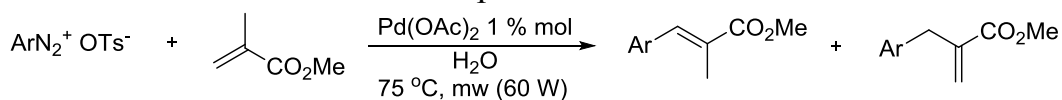
SO₂: 4-NO₂ (**1ж**) 55 %, 4-OMe (**3ж**) 50 %, 4-CN (**5ж**) 52 %

были получены метилциннаматы с донорными (**3в**, **24в**) и акцепторными (**1в**, **2в**, **5в**, **13в**, **15в**, **23в**) заместителями в бензольном кольце. Достоинством метода также является возможность легкого отделения твердых продуктов от реакционной массы фильтрованием и возможность их дальнейшего использования без дополнительной очистки. Маслообразные метилциннаматы **8в** и **24в** экстрагировались этилацетатом.

Реакция АДТ с 3-хлорпропилакрилатом в присутствии 1 % mol Pd(OAc)₂ в предложенных условиях, позволила впервые получить 3-хлорпропилциннаматы **1г**, **3г**, **13г**¹ с выходами от умеренных до высоких.

Стирол проявил меньшую активность в реакции Матсуды-Хека с АДТ по сравнению с эфирами акриловой кислоты. Для полной конверсии АДТ, содержащих электроноакцепторные группы, требовалось нагревание в течение 10-15 минут, в то время как электроноизбыточный АДТ **3** полностью реагировал только за 50 минут. Целевые стирбены **1д**, **13д**, **3д**, **5д** были получены с умеренными выходами 50-67 %.

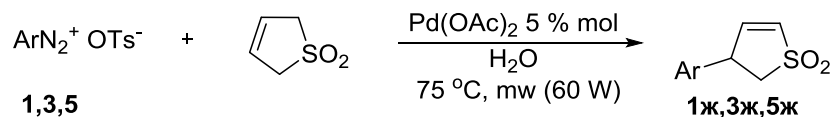
Мы показали, что метилметакрилат (ММА) взаимодействует с АДТ так же активно, как и МА, полная конверсия АДТ достигалась за 1-2 минуты. Однако образующийся в ходе реакции осадок представлял собой смесь как целевых соединений **1е**, **2е**, так и терминальных олефинов **1е'**, **2е'**. Из-за сходной полярности и растворимости, данные смеси не удалось разделить перекристаллизацией или хроматографией. Соотношение двух изомеров было определено с помощью ¹H ЯМР-спектроскопии.



X = 4-NO₂ (**1е:1е'** = 1:1.5) 83 %, 2-NO₂ (**2е:2е'** = 1:1) 71 %

Отдельного внимания заслуживает взаимодействие АДТ с сульфолоном. Мы обнаружили, что АДТ в мягких условиях взаимодействуют с сульфолоном с образованием 3-арил-2,3-дигидротиофен 1,1-диоксидов с умеренными выходами.

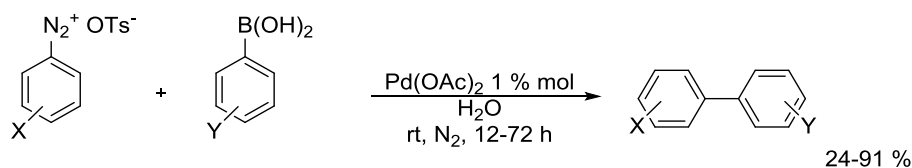
¹ Данная часть работы выполнена совместно с аспирантом лаборатории материалов и технологий ЖК-устройств ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси» А.В. Станкевичем



X = 4-NO₂ (**1ж**) 55 %, 4-OMe (**3ж**) 50 %, 4-CN (**5ж**) 52 %

В целом мы показали, что электронодефицитные АДТ проявляют более высокую активность в реакции Матсуды-Хека, чем электроноизбыточные. Стоит отметить также высокую регио- и хемоселективность предложенного синтетического метода (кроме реакций с ММА). Так, в качестве продуктов арилирования образовывались только транс-изомеры. Проведение реакции МА с 4-бромбензолдиазоний тозилатом **15е** приводило к образованию только целевого 4-бромметилциннамата **15в** без примесей 1,4-фенилендиметилакрилата, что в очередной раз доказывает более высокую активность диазо-группы по сравнению с Br- в данном типе превращений.

1.3 Исследование реакционной способности арендиазоний тозилатов в реакциях Сузуки-Мияуры.² Мы обнаружили, что АДТ проявляют высокую активность в реакции Сузуки-Мияуры с производными фенилборной кислоты при



X = 4-NO₂, Y = H (**1I**) 60 %; X = 2-NO₂, Y = H (**2I**) 76 %; X = 4-OMe, Y = H (**3I**) 60 %; X = H, Y = H (**8I**) 81 %; X = 2-OMe, Y = H (**24I**) 88 %; X = 4-CO₂Et, Y = H (**25I**) 54 %; X = 2-CO₂Me, Y = H (**26I**) 58 %; X = 2-Br, Y = H (**27I**) 65 %; X = 4-Br-2-F, Y = H (**28I**) 24 %; X = 2-Br-4-F, Y = H (**29I**) 30 %; X = 4-NO₂, Y = 4-OMe (**1II**) 67 %; X = 4-NO₂, Y = 4-CHO (**1III**) 42 %; X = 4-NO₂, Y = 2-CHO (**1IV**) 68 %; X = 4-NO₂, Y = 1-naphthyl (**1V**) 60 %; X = 4-NO₂, Y = 2-Me (**1VI**) 86 %;

проведении реакции в воде в атмосфере азота в присутствии 1 % mol Pd(OAc)₂. Метод применим к АДТ как с электронодонорными, так и с электроноакцепторными заместителями и

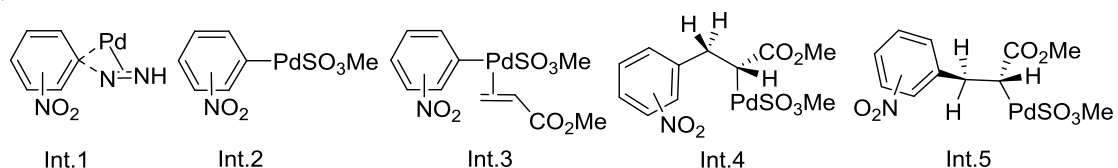
различными борными кислотами, при этом целевые бифенилы образуются с выходами от умеренных до высоких.

Благодаря уникальной стабильности и взрывобезопасности АДТ мы смогли применить разработанный метод для синтеза мультиграммовых количеств бифенилов при простом увеличении объема реакционного сосуда (загрузки 10 (**1I**) 72 %), 20 (**1IV**) 81 %) и 50 (**1IV**) 91 %) ммоль исходного АДТ **1**). При этом наблюдалось значительное увеличение выходов целевых продуктов, что является перспективным с точки зрения практического применения. Таким образом, мы разработали удобный и мягкий метод получения мультиграммовых количеств замещенных бифенилов, исключая использование токсичных растворителей как в процессе синтеза, так и при выделении и очистке продуктов, что удовлетворяет требованиям «зеленой химии».

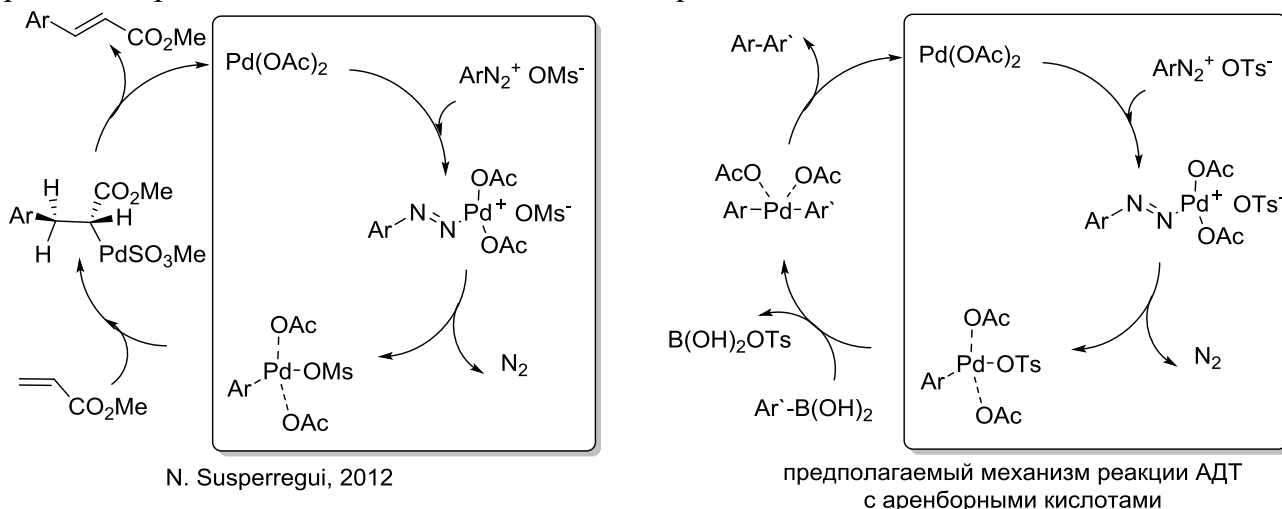
При анализе полученных результатов, мы обнаружили уникальный для реакции Сузуки-Мияуры эффект заместителя в структуре АДТ. Так, известно, что заместители в *орто*-положении как диазониевой соли, так и аренборной кислоты

² Работа выполнена совместно с группой проф. S. Bräse в лаборатории ComPlat, Технологический институт Карлсруэ, г. Карлсруэ, Германия

либо не влияют на ход реакции, либо приводят к уменьшению выходов целевых бифенилов и увеличению времени реакции (Y. Qin, 2007; X. Li, 2012; F. X. Felpin, 2009; M. V. Andrus, 2001). Для предложенного нами метода наблюдается обратная тенденция. Реакция с *орто*-замещенными АДТ проходит быстрее и с более высокими выходами целевых продуктов, чем с соответствующими *пара*-замещенными АДТ. Очевидно, что положительный *орто*-эффект проявляется за счет взаимодействий на скорость-определяющей стадии. Ранее сходное положительное влияние *орто*-заместителя наблюдалось в реакции Матсуды-Хека с использованием арендиазоний метансульфонатов в качестве арилирующих агентов (N. Susperregui, 2012) - детальное изучение *орто*-эффекта в этой работе с использованием квантово-химических расчетов показало, что и лимитирующая стадия, и другие стадии процесса являются более энергетически выгодными, а интермедиаты (Int. 1-5) обладают меньшей энергией Гиббса в случае *орто*-замещенных арендиазоний мезилатов, чем соответствующих *пара*-замещенных арендиазоний мезилатов:



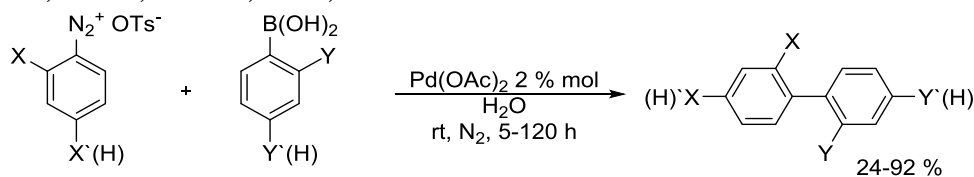
Известно, что механизм всех палладий-катализируемых реакций кросс-сочетания является сходным (исключение составляет реакция Соногаширы) и лимитирующей стадией является взаимодействие Pd с электрофилом (окислительное присоединение). Тозилат-анион, сходный по структуре с мезилат-анионом, может участвовать в образовании палладиевого интермедиата в лимитирующей стадии реакции АДТ с аренборными кислотами аналогично реакции арендиазоний мезилатов с метилакрилатом:



Мы полагаем, что координационные взаимодействия между Pd и заместителем в *орто*-положении ароматического ядра приводят к стабилизации

интермедиата и тем самым обеспечивают наблюдаемое положительное влияние *орто*-заместителей в АДТ в реакции Сузуки-Миюары.

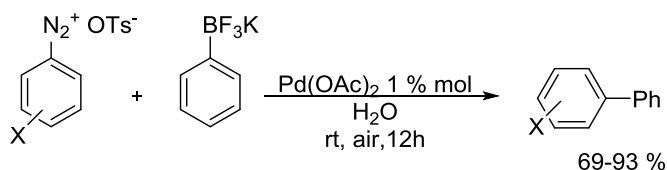
Ди-*орто*-замещенные бифенилы являются ценными продуктами и полупродуктами в органическом синтезе. Поэтому мы применили разработанный метод для синтеза труднодоступных ди-*орто*-замещенных бифенилов **2VII-2XII**, **26VIII-28VIII**, **27IX**, **27XII**, **28X**, **29X**:



X = NO₂, Y = F (**2VIII**) 92 %; X = NO₂, Y = Cl (**2IX**) 58 %; X = NO₂, Y = Y' = OMe (**2X**) 83 %;
 X = NO₂, Y = OMe (**2XI**) 89 %; X = CO₂Me, Y = F (**26VIII**) 72 %; X = Br, Y = F (**27VIII**) 36 %;
 X = F, X' = Br, Y = F (**28VIII**) 24 %; X = Br, Y = Cl (**27IX**) 58 %; X = Br, Y = OMe (**27XII**) 73 %;
 X = NO₂, Y = OCF₃ (**2XII**) 72 %; X = F, X' = Br, Y = Y' = OMe (**28X**) 36 %;
 X = Br, X' = F, Y = Y' = OMe (**29X**) 32 %

С выходами от умеренных до высоких в мягких «зеленых» условиях были получены труднодоступные ди-*орто*-замещенные бифенилы. Продукты **28X** и **29X** ранее не описаны в литературе.

Для расширения границ применимости разработанного метода мы исследовали возможность использования фенилтрифторбората калия как



X = 4-NO₂ (**1I**) 84 %, 2-NO₂ (**2I**) 89 %, 3-NO₂ (**13I**) 93 %,
 2-OMe (**24I**) 85 %; 2-Br (**27I**) 69 %

альтернативы фенилборной кислоте. Оказалось, что реакция с PhBF₃K может успешно проводится в стандартных условиях без использования инертной атмосферы. Кроме того, соответствующие

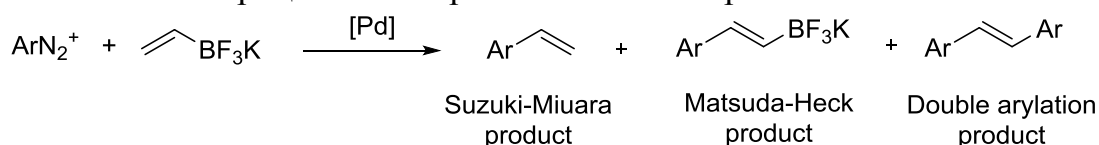
бифенилы образовывались быстрее и с более высокими выходами (**1I** 84 и 60 %, **2I** 89 и 76 % соответственно), чем при реакции с фенилборной кислотой.

Данный метод также показал общую применимость, наблюдались те же закономерности протекания реакции, как и в случае фенилборных кислот. Однако арилтрифторбораты калия существенно дороже (в среднем в 6 раз), чем аренборные кислоты, что несколько снижает синтетическую ценность метода. С другой стороны, ценность арилтрифторборатов калия как реагентов в «зеленой химии» ниже, чем соответствующих борных кислот – фтор, входящий в их состав, не входит в структуру конечных продуктов, и в ходе реакции образуются галогенсодержащие отходы. Несмотря на это, разработанный метод может являться удобной альтернативой методу с использованием арилбороновых кислот.

1.4 Исследование хемоселективности взаимодействия арендиазоний тозилатов в условиях конкурирующих реакций Матсуды-Хека и Сузуки-Миюары.³ Хемоселективность Pd-катализируемых реакций диазониевых солей с бифункциональными нуклеофилами является практически неисследованной областью. Винилтрифторборат калия (ВФБК) является бифункциональным

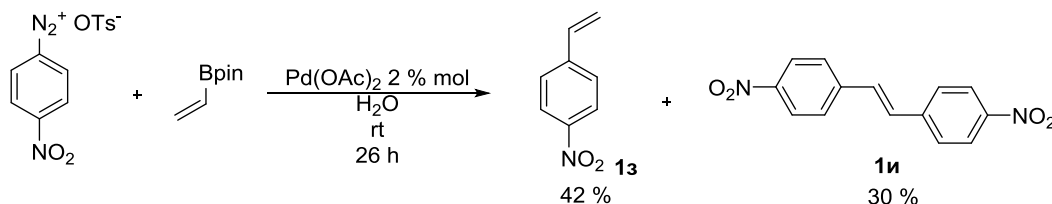
³ Работа выполнена совместно с группой проф. S. Bräse в лаборатории ComPlat, Технологический институт Карлсруэ, г. Карлсруэ, Германия

субстратом в реакциях кросс-сочетания. Он может вступать как в реакцию Матсуды-Хека с образованием стирилбортрифторидов калия, так и в реакцию Сузуки-Миуары, в результате чего образуются стиролы. Кроме того, возможно протекание обоих процессов и образование симметричных стилибенов:



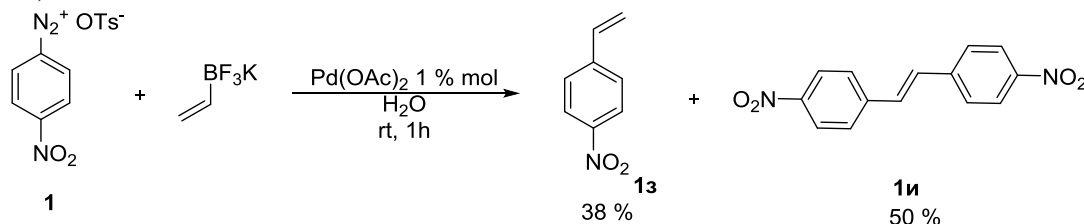
Высокая реакционная способность АДТ и хорошая растворимость в воде позволили впервые провести ряд Pd-катализируемых с АДТ в условиях, удовлетворяющих требованиям «зеленой химии», в присутствии Pd(OAc)₂ без добавок органических растворителей, оснований и лигандов сложной структуры (разделы 1.2, 1.3). В связи с этим мы решили исследовать хемоселективность взаимодействия АДТ в воде с винилборными производными и, в перспективе, разработать новый хемоселективный метод получения целевых продуктов, соответствующий принципам «зеленой химии».

Первоначально в качестве модельных субстратов выбраны АДТ **1** и винилборпинаколат (ВБП), реакционная способность которого ранее в реакциях с солями диазония не исследовалась. Мы обнаружили, что реакция протекает медленно и неселективно, давая смесь 4-нитростирола **1з** и 4,4'-динитростильбена **1и**.



Попытки увеличить селективность процесса изменением соотношения реагентов не привели к положительному результату. С использованием ряда АДТ (**1**, **2**, **3**, **13**, **24**, **25**, **30**) показано, что электронные эффекты заместителей и их положение не изменяют направление реакции.

Так как время реакции оказалось значительным, мы решили использовать в качестве модельного субстрата более активный ВФБК. Оказалось, что АДТ **1** взаимодействует с ВФБК за 1 час даже при использовании 1 % mol Pd(OAc)₂ с образованием двух продуктов – 4-нитростирола **1з** (38 %) и 4,4'-динитростильбена **1и** (50 %).



Нами предприняты попытки увеличения селективности реакции, для этого варьировались такие параметры процесса, как температура, рН среды,

соотношение реагентов. Оказалось, что только при использовании пятикратного избытка ВФБК в воде при комнатной температуре реакция протекала селективно, в реакционной массе были обнаружены лишь следовые количества 4,4'-динитростильбена **1и**, а 4-нитростирол **1з** выделен с выходом 69 %. Кроме того, мы провели реакцию в двухфазной системе H₂O/Et₂O и показали, что данный подход позволяет уменьшить количество образующегося 4,4'-динитростильбена **1и** до 16 %.

Для оценки влияния заместителей в ядре АДТ проведена реакция ряда АДТ (**1, 2, 3, 13, 15, 24, 27, 31**) с ВФБК в воде при комнатной температуре в присутствии 1 % mol Pd(OAc)₂, результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты реакции АДТ и ВФБК в воде в присутствии 1 % mol Pd(OAc)₂

АДТ, X	Время реакции, ч	Выход продукта, % ^a	
		з	и
4-NO ₂ 1	1	38	50
3-NO ₂ 13	1	5	74
2-NO ₂ 2	0,25	55	- ^б
4-Br 15	1	29	- ^в
3-Br 31	0,25	26	- ^в
2- Br 27	0,25	35	- ^б
4-OMe 3	1	- ^в	20
2-OMe 24	0,5	62	- ^б

^a препаративный выход; ^б продукт не был обнаружен в реакционной массе; ^в продукт препаративно не выделялся, однако был обнаружен в реакционной массе

Как видно из таблицы 1, электронодефицитные АДТ (**1,2,13,15,27,31**) проявляют сходную с электроноизбыточными АДТ (**3,24**) реакционную способность. При этом скорость реакции с *орто*-замещенными АДТ (**2,24,27**) оказалась выше, чем для соответствующих *мета*- и *пара*-замещенных АДТ (**1,3,13,15,31**), что согласуется с описанными ранее закономерностями для реакции Сузуки-Миюары.

Также стоит отметить, что в случае *орто*-замещенных АДТ взаимодействие с ВФБК протекало селективно, в реакционных массах обнаруживались только следы соответствующих стильбенов. В случае бром-замещенных АДТ (**15,27,31**) не обнаружены даже в следовых количествах продуктов замещения брома, что еще раз подтверждает более высокую реакционную способность диазо-группы в данном типе превращений.

Мы показали, что наиболее хемоселективно реакция АДТ и ВФБК может проводиться в двухфазной системе вода/диэтиловый эфир, либо при использовании большого избытка ВФБК в воде. На основании этого мы предположили, что объединение двух подходов позволит достичь максимальной эффективности и селективности процесса. Эксперимент проводился с использованием АДТ **1** и ВФБК в соотношении 1:5 в присутствии 1 % mol Pd(OAc)₂ в смеси вода/диэтиловый эфир 1:1. Реакция сопровождалась бурным выделением азота, полная конверсия АДТ достигалась за несколько секунд. Анализ

реакционной массы показал наличие только стирола **1з**. По окончании реакции эфирный слой отделялся, промывался насыщенным соевым раствором, пропускался через тонкий слой силикагеля и удалялся, в результате чего был получен 4-нитростирол **1з** с выходом 57 %. Мы показали, что ВФБК может быть использован повторно - к водной фазе после отделения органического слоя добавляли 1 эквивалент АДТ **1**. Реакция протекала так же бурно, как и в первом цикле. С использованием той же процедуры был получен 4-нитростирол **1з** с выходом 68 %. Только на 3 цикле реакция протекала медленнее, в реакционной массе был зафиксирован 4,4'-нитростильбен **1и**.

Нами было показано, что данный подход может быть успешно реализован для различных АДТ как с донорными (**14**), так и с акцепторными (**1**, **5**) заместителями в бензольном кольце с выходами стиролов 57-73 %.

Мы обнаружили, что добавление в реакционный сосуд не только 1 эквивалента АДТ, но и 1 эквивалента ВФБК для поддержания постоянного избытка ВФБК в реакционной массе позволяет проводить процесс в течение как минимум 4 циклов без видимого изменения выхода целевого стирола **1з** (58, 61, 60, 65 %).

Таким образом, впервые продемонстрированы химические свойства АДТ в реакциях с бифункциональными субстратами – ВБП и ВФБК, а также разработан новый подход для хемоселективного проведения реакции АДТ с ВФБК для получения труднодоступных замещенных стиролов. Хорошая растворимость АДТ и ВФБК в воде позволила впервые реализовать хемоселективное арилирование по механизму Сузуки-Миюары в бифазной системе вода:диэтиловый эфир. Несмотря на присутствие органического соразтворителя, использование простой процедуры выделения и очистки целевых продуктов, а также возможность рециклизации позволяет говорить о соответствии разработанного метода требованиям «зеленой химии».

2 Синтез и превращения арендиазоний додецилбензолсульфонатов в воде и органических растворителях

2.1 Синтез арендиазоний додецилбензолсульфонатов.⁴ Ранее в нашей лаборатории диазотированием анилинов в присутствии 4-додецилбензолсульфонокислоты (ДБСК) был получен новый тип diazonиевых солей – арендиазоний додецилбензолсульфонаты (АДБС), отличающиеся от ранее известных солей способностью растворяться в слабополярных и неполярных растворителях (П.С. Постников. дис. ... канд. хим. наук, Томск, 2011). Благодаря хорошей растворимости АДБС в неполярных средах были впервые обнаружены уникальные для diazonиевых солей реакции с гексаном и четыреххлористым углеродом. Однако все полученные ранее АДБС представляли собой некристаллизующиеся и малостабильные масла с нестехиометрическими

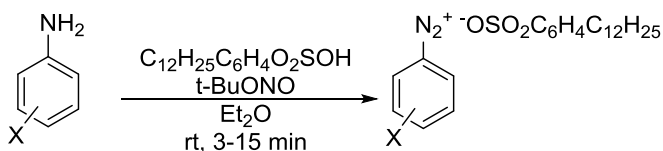
⁴ Работа выполнена совместно со студентом каф. БИОХ О.А. Гусельниковой

соотношениями катионов к анионам и загрязненные примесями в продажной ДБСК.

Наша задача состояла в получении и исследовании АДБС как индивидуальных соединений.

При диазотировании ранее использовалась товарная ДБСК марки «Aldrich» (CAS Number 121-65-3) с чистотой $\geq 90\%$. Анализ данной кислоты методом ТСХ показал наличие двух основных соединений - целевой кислоты ($R_f = 0.1$, элюент бензол-этанол 9:1) и менее полярных примесей ($R_f = 0.9$). Отсутствие реакции примесей при опрыскивании пластин ТСХ хлорфеноловым синим, а также данные ЯМР ^1H и ^{13}C позволяют идентифицировать примеси как смесь алкилбензолов с углеводородными заместителями различного строения. Стало очевидным, что для получения чистых образцов АДБС в первую очередь было необходимо провести очистку ДБСК.

Нам удалось провести очистку товарной смеси ДБСК методом флеш-хроматографии (элюенты: гексан для хроматографирования примесей, этилацетат для хроматографирования ДБСК) и получить хроматографически-чистую ДБСК в



32, 33, 36-43

X = 4-NO₂ (**32**) 90 %; X = 4-OMe (**33**) 73 %;
 X = 2-NO₂ (**36**) 85 %; X = 3-NO₂ (**37**) 80 %;
 X = 2-Br-4-NO₂ (**38**) 42 %; X = H (**39**) 56 %;
 X = 4-CO₂Me (**40**) 47 %; X = 2-Cl (**41**) 90 %;
 X = 2-Me (**42**) 58 %, X = 4-Br (**43**) 67 %

виде бесцветного некристаллизующегося вязкого масла с выходом 92 %. Отсутствие посторонних примесей в полученном образце было доказано методами ЯМР ^1H и ^{13}C .

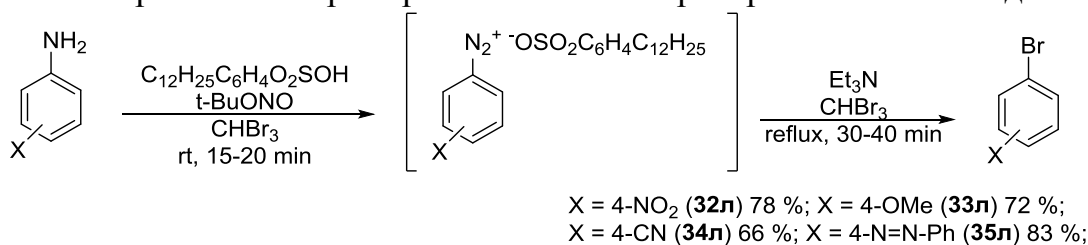
Диазотирование ароматических аминов проводили по следующей методике – к раствору ДБСК в диэтиловом эфире при комнатной

температуре добавляли *трет*-бутилнитрит и затем в течение 1 минуты при интенсивном перемешивании добавляли ароматический амин. Полная конверсия ароматического амина достигалась за 3-15 минут, при этом в ходе диазотирования образующиеся АДБС осаждались из реакционной массы. Нами успешно получен широкий ряд АДБС с выходами от хороших до умеренных, содержащих как электроноакцепторные (**32,36-38,40,41,43**), так и электронодонорные (**33,42**) заместители в ароматическом ядре, что указывает на общий характер реакции. Положение заместителя не оказывает выраженного влияния на ход диазотирования и выходы целевых АДБС (**32,36,37**). Спектральные параметры АДБС - характеристические частоты колебаний связи $\text{N}\equiv\text{N}$ в ИК спектрах (2239-2316 cm^{-1}) и химические сдвиги четвертичных углеродных атомов, связанных с диазо-группой C^1 (103.4-125.6 м.д.) являются типичными для диазониевых солей. Совмещенным термическим анализом (ТГА/ДТА/ДСК) была доказана взрывобезопасность полученных АДБС (энергии разложения 118-561 Дж/г). Кроме того, полученные АДБС отличаются необычной для диазониевых солей стабильностью, могут храниться без изменений в темноте при комнатной температуре в течение нескольких недель подобно АДТ, однако, в отличие от АДТ,

они показали хорошую растворимость в неполярных растворителях (бензоле, CCl_4 , хлороформе, алканах), а также в воде, ацетоне, уксусной кислоте, спиртах, ДМСО, т.е. показали уникальные амфифильные свойства.

2.2. Бром-дедиазонирование арендиазоний додецилбензолсульфонатов.

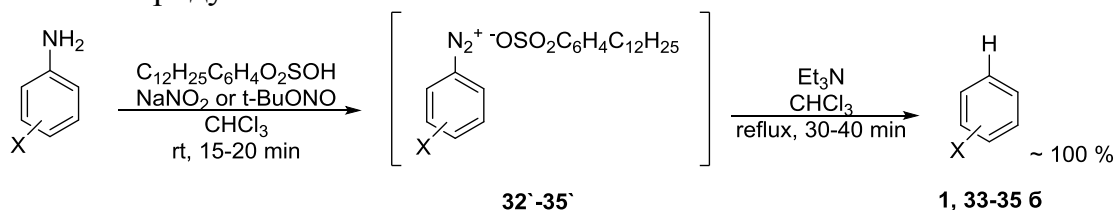
Найдено, что диазотирование ряда анилинов действием $t\text{-BuONO}$ или NaNO_2 в присутствии ДБСК может быть осуществлено в растворе бромформа при комнатной температуре. Последующее прибавление 1.2 экв. триэтиламина и нагревание реакционной массы приводит к разложению промежуточных АДБС $32^{\sim}35^{\sim}$ ⁵ и образованию бромаренов **32л-35л** с препаративными выходами 72-83%.



Эти превращения являются первыми примерами прямого препаративного замещения аминогруппы на бром через диазотирование с участием бромформа и могут быть хорошей альтернативой реакциям бром-дедиазонирования в присутствии солей меди (реакция Зандмейера).

2.3. Гидро-дедиазонирование арендиазоний додецилбензолсульфонатов.

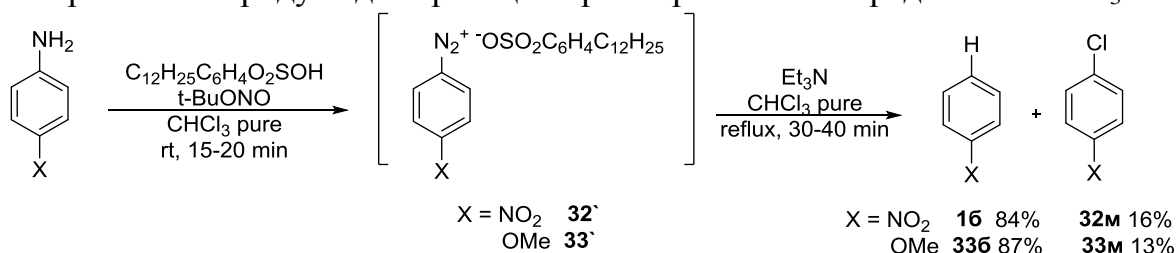
Несколько иные результаты были получены при диазотировании ряда анилинов в хлороформе действием $t\text{-BuONO}$ или NaNO_2 в присутствии ДБСК с последующим разложением добавками триэтиламина. Так, с использованием товарного хлороформа квалификации х.ч. без специальной очистки происходит не хлоро-дедиазонирование, но полное гидро-дедиазонирование промежуточных АДБС $32^{\sim}35^{\sim}$ с образованием только соответствующих аренов **16**, **33б-35б** в качестве единственных продуктов.



Известно, что товарный х.ч. хлороформ содержит некоторые количества EtOH в качестве стабилизатора. Восстановление АСД спиртами хорошо известно и успешно применяется в органическом синтезе. Возможно, что именно наличие этанола обуславливает селективное гидро-дедиазонирование АДБС в среде хлороформа в присутствии Et_3N . Для подтверждения данной гипотезы мы провели *one-pot* диазотирование 4-нитроанилина в свежеччищенном хлороформе (товарный хлороформ перемешивали с 12 % H_2SO_4 в течение часа, промывали водой и насыщенным раствором NaHCO_3 , затем сушили над CaCl_2 и перегоняли над P_2O_5 ;

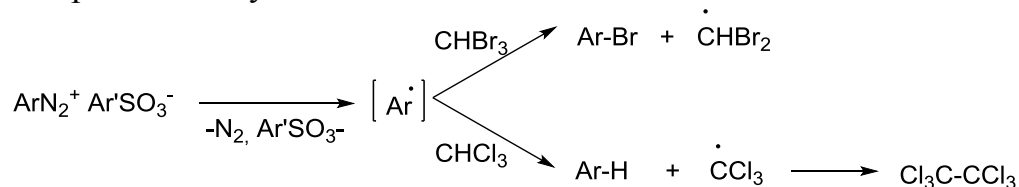
⁵ Для удобства восприятия здесь и ниже нумерация $32^{\sim}35^{\sim}$ использована для обозначения АДБС, получаемых и использованных *one-pot*

отсутствие примесей этанола контролировалось методом ГХ-МС) (Armarego, 2013). Последующее нагревание реакционной массы и добавление Et₃N приводило к бурному выделению азота, полная конверсия АДБС **32'** достигалась за 30 минут. Согласно данным ГХ-МС, основным продуктом являлся нитробензол **16**, однако в реакционной массе также был обнаружен 4-хлорнитробензол **32м** (процентное соотношение продуктов **16:32м** = 84:16 %). Подобная картина наблюдалась и при проведении реакции с АДБС **33'** – анизол **33б** и 4-хлоранизол **33м** образовывались в соотношении 87:13. В обоих случаях в реакционной смеси фиксировался гексахлорэтан как продукт димеризации трихлорметильных радикалов ·CCl₃.



Таким образом, действительно, примеси этанола в товарном хлороформе вносят заметный вклад в восстановление диазониевых солей **32'-35'**. Тем не менее, и в очищенном хлороформе реакции восстановления преобладают над хлоро-дедиазонированием.

Твердо установлено, что гидро-дедиазонирование диазониевых солей протекает по свободнорадикальному механизму. Скорее всего, и обнаруженные реакции АДБС с CHBr₃ и CHCl₃ идут по свободнорадикальному пути, что подтверждается в случае CHCl₃ обнаружением гексахлорэтана в реакционных массах (хотя 1,1,2,2-тетрабромэтан или иные бромэтаны в реакциях с CHBr₃ мы не смогли зафиксировать). Если, действительно, механизмы обнаруженных реакций АДБС с CHBr₃ и CHCl₃ носят свободнорадикальный характер, то их можно условно отобразить следующей схемой:



Ускорение данных реакций триэтиламином хорошо согласуется с их радикальной природой, поскольку известно, что триэтиламин обеспечивает генерирование арильных радикалов из диазониевых солей через промежуточное образование триазеновых структур Ar-N=N⁺NEt₃ (Zollinger, 1994).

По всей вероятности, различия в направлениях реакций АДБС с CHBr₃ и CHCl₃ могут определяться различной стабильностью ключевых интермедиатов ·CHBr₂ и ·CCl₃.

Стабильность радикалов характеризуется величиной RSE – энергией стабилизации радикала. Известно, что в ряду ·CH₂Cl (+20.3 кДж/моль), ·CHCl₂ (+32.2 кДж/моль), ·CCl₃ (+46.8 кДж/моль) RSE возрастает, что говорит об

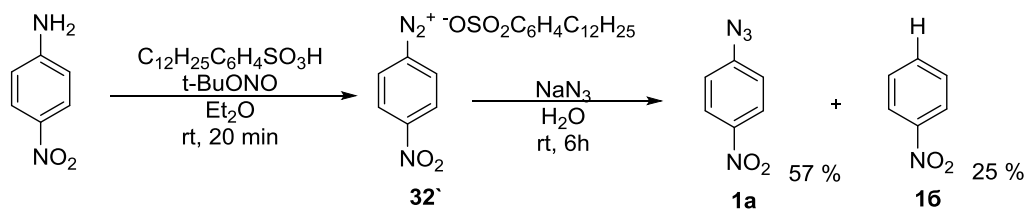
увеличении стабильности радикалов с увеличением количества атомов хлора (M.L. Coote, 2010).

Из приведенных данных следует, что реакции, протекающие с образованием трихлорметильных радикалов являются более предпочтительными, чем реакции с образованием дихлор- или монохлорметильных радикалов. В нашем случае, это объясняет направление реакции АДБС в хлороформе и образование продуктов гидро-дедиазонирования.

К сожалению, в литературе нами не найдены данные о стабильности бром-замещенных метильных радикалов. Исключение составляет радикал $\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, RSE которого известна и равна + 14.2 кДж/моль. Сравнивая это значение с величиной RSE $\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ (+ 20.3 кДж/моль), видно, что $\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ является более стабильным, чем $\cdot\text{CH}_2\text{Br}$. Исходя из этих данных можно предположить, что в целом хлор-замещенные метильные радикалы являются более устойчивыми, чем соответствующие бром-замещенные радикалы.

В целом реакции восстановления диазониевых солей представляют большой интерес для синтетической органической химии как мягкий метод дезаминирования ароматических аминов. Поэтому разработанный метод обладает высокой практической значимостью.

2.4. Реакции дедиазонирования арендиазоний додецилбензолсульфонатов в водных средах с образованием связей углерод-гетероатом. Исследование АДБС было бы неполным без рассмотрения их химических свойств в водных средах. Кроме того, подобие химической структуры АДТ и АДБС позволит провести сравнение данных двух типов солей и определить основные закономерности влияния структуры арилсульфонатного аниона на свойства и реакционную способность АСД. Для демонстрации синтетических возможностей АДБС и сравнения их реакционной способности с АДТ было исследовано взаимодействие АДБС с NaN_3 в воде. Оказалось, что 4-нитробензолдиазоний додецилбензолсульфонат **32'**, так же как и АДТ **1**, вступает в реакцию с азидом натрия в водной среде. Однако реакция с АДБС протекает существенно медленнее – качественная проба на наличие диазониевой соли оставалась положительной в течение 6 часов, а для достижения полной конверсии требовалось большее количество азидата натрия. Кроме того, в реакционной массе был обнаружен не только целевой 4-нитроазидобензол **1a** (57%) но и нитробензол **1b** (25%) как продукт восстановления:



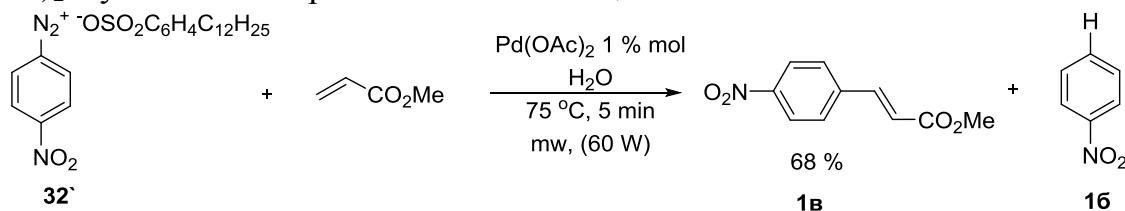
Попытки проведения диазотирования и азидо-дедиазонирования АДБС опрот не увенчались успехом – первая стадия процесса сопровождалась сильным пенообразованием, что существенно затрудняло диазотирование. Даже при проведении реакции с предварительно синтезированными АДБС, процедура

выделения продуктов существенно усложнялась по сравнению с использованием АДТ из-за наличия большого количества ПАВ в растворе.

Таким образом, было показано, что АДБС проявляют более низкую активность в реакции азидо-дедиазонирования в водной среде действием азид натрия по сравнению с АДТ. Кроме того, АДБС более склонны к гомолитическому распаду, приводящему к образованию продуктов гидро-дедиазонирования.

2.5. Реакции дедиазонирования арендиазоний додецилбензолсульфонатов в водных средах с образованием связей углерод-углерод. Реакция Матсуды-Хека с 4-нитробензолдиазоний додецилбензолсульфонатом **32'** проводилась по методу, описанному выше (раздел 2.1.2) с МА, показавшим наибольшую активность в данном типе превращений.

Оказалось, что реакция с **32'** протекает успешно в воде в присутствии 1 % mol Pd(OAc)₂ в условиях микроволновой активации.



Полная конверсия АДБС **32'** достигалась за 5 минут. Анализ реакционной массы показал наличие целевого метилового эфира 4-нитрокоричной кислоты **1b**, а также следовые количества нитробензола **16**. Из-за наличия в реакционной массе додецилбензолсульфо кислоты осаждения целевого продукта **1b** из реакционной массы не происходило. Экстракцией этилацетатом с последующей очисткой флеш-хроматографией продукт **1b** выделен с выходом 68 %.

Электроноизбыточный АДБС **33'** закономерно проявил более низкую реакционную способность - полная конверсия субстрата достигалась только в присутствии 2 % mol Pd(OAc)₂ при нагревании реакционной массы в микроволновом реакторе в течение 25 минут. Наряду с целевым метиловым эфиром 4-метоксикоричной кислоты **3b** (выход 52 %) в реакционной массе нами был обнаружен анизол **33b**.

Снижение выходов продуктов **1b** и **3b** в данных реакциях по сравнению с реакциями АДТ (97 % и 96 % соответственно, раздел 2.1.2) мы связываем не только с усложнением процедуры выделения и очистки продукта. Очевидно, что наблюдается и влияние ПАВ на механизм протекания реакции, о чем свидетельствует присутствие в реакционных массах продуктов гидро-дедиазонирования, которые в случае АДТ не фиксировались.

В целом, как было показано на примере реакции образования связи С-N (азидо-дедиазонирование) и С-С (реакция Матсуды-Хека), при переходе от АДТ к АДБС реакционная способность арендиазоний алкилбензолсульфонатов в воде снижается.

Увеличение времени реакции, а также усложнение процедуры выделения и очистки целевых продуктов из-за присутствия в реакционной массе додецилбензолсульфо кислоты снижают синтетическую ценность АДБС для

реакций в воде. Однако обнаруженные уникальные превращения АДБС в неполярных средах позволяют с уверенностью говорить об их перспективности и высокой ценности для органического синтеза.

Выводы

1. Разработаны новые направления использования хорошо растворимых и безопасных арендиазоний тозилатов (АДТ) в органическом синтезе в водных средах, удовлетворяющие требованиям «зеленой химии»:
 - а) общий и эффективный синтез арилазидов из АДТ и NaN_3 или через диазотирование ароматических аминов в водной среде в присутствии *p*-TsOH с последующей реакцией с NaN_3 .
 - б) Pd-катализируемые синтезы алкениларенов и бифенилов конденсацией АДТ с алкенами и аренборными кислотами;
2. Обнаружено, что скорость реакции АДТ, содержащих *орто*-заместители, с аренборными кислотами и их трифторкалиевыми производными существенно выше, чем реакции с *пара*- и *мета*-замещенными АДТ.
3. Установлено, что АДТ проявляют высокую реакционную способность в реакциях с производными винилборной кислоты с образованием смеси продуктов. Тем не менее, найдено, что реакция между АДТ и винитрифторборатом калия (ВФБК) протекает селективно при использовании 2.5 кратного избытка ВФБК в бифазной системе $\text{H}_2\text{O}/\text{Et}_2\text{O}$ с образованием труднодоступных замещенных стиролов с выходами 57-73 %.
4. Впервые получены в индивидуальном виде ароматические соли диазония с липофильным противоионом – арендиазоний додецилбензолсульфонаты (АДБС), доказана их структура и взрывобезопасность.
5. Впервые показано, что АДБС способны вступать в реакции гидро- и бромодиазонирования в среде хлороформа и бромформа в присутствии триэтиламина
6. Сравнение реакционной способности АДТ и АДБС в реакциях образования новых связей C-N и C-C в водных средах и показало, что при увеличении длины алкильного заместителя противоиона увеличивается время реакции, и снижаются выходы целевых продуктов.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. **Kutonova, K. V.** Matsuda–Heck reaction with arenediazonium tosylates in water / K. V. Kutonova, M. E. Trusova, A. V. Stankevich, P. S. Postnikov, V. D. Filimonov // Beilstein J. Org. Chem. – 2015. – Vol. 11. – P. 358 – 362.
2. **Kutonova, K. V.** A simple and effective synthesis of aryl azides via arenediazonium tosylates / K. V. Kutonova, M. E. Trusova, A. V. Stankevich, P. S. Postnikov, V. D. Filimonov, J. Parello // Synthesis – 2013. – Vol. 45. – 19. – P. 2706 – 2710.
3. **Кутанова, К. В.** Синтез и характеристика первых представителей додецилбензолсульфонатов арендиазония / О. А. Гусельникова, **К. В. Кутанова,**

М. Е. Трусова, П. С. Постников, В. Д. Филимонов // Изв. АН, сер. хим. – 2014. – № 1. – С. 289 – 290.

4. **Кутонова, К. В.** Первый пример реакций хлоро- и гидродедизонирования ароматических аминов действием нитрита натрия, CCl_4 и $CHCl_3$ в отсутствие меди / К. В. Кутонова, М. Е. Трусова, П. С. Постников, В. Д. Филимонов // *Изв. АН, сер. хим.* – 2012. – № 1. – С. 203 – 205.

5. **Кутонова, К. В.** Новый тип стабильных ароматических диазониевых солей с высшими алкилбензолсульфонатными анионами. Синтез и исследование химических свойств / М. Е. Трусова, П. С. Постников, **К. В. Кутонова**, В. Л. Онскуль, В. Д. Филимонов // *Материалы международного симпозиума «Advanced Science in Organic Chemistry»* – п. Кореиз (Украина). – 2010. – С. 79.

6. **Кутонова, К. В.** Галогендедизотирование в неполярных средах в отсутствие катализаторов / К. В. Кутонова, М. Е. Трусова, П. С. Постников // *Материалы докладов XIV Молодежной школы-конференции по органической химии.* – г. Екатеринбург. – 2011. – С. 142.

7. **Kutonova, K. V.** The first examples of lipophilic aromatic diazonium salts: preparation and properties. / K. V. Kutonova, M. E. Trusova, P. S. Postnikov, V. D. Filimonov // *Book of abstract of International congress on Organic chemistry.* – Kazan, Russia. – 2011. – P. 137.

8. **Кутонова, К. В.** Новый тип диазониевых солей, их синтез и применение / К. В. Кутонова, П. В. Петунин, М. Е. Трусова, П. С. Постников, В. Д. Филимонов // *Материалы докладов молодежной научной школы-конференции «Актуальные проблемы органической химии»* – г. Новосибирск. – 2012. – С. 20.

9. **Кутонова, К. В.** Синтез ароматических азидов с использованием арендиазоний тозилатов / К. В. Кутонова, П. В. Петунин, М. Е. Трусова, П. С. Постников, В. Д. Филимонов // *Материалы докладов X Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук».* – г. Томск. – 2012. – С. 415.

10. **Кутонова, К. В.** Синтез и изучение химических свойств солей диазония органических сульфокислот / О. А. Гусельникова, **К. В. Кутонова** // *Материалы докладов XXIII Менделеевской конференции молодых ученых.* – г. Казань. – 2013. – С. 123.

11. **Кутонова, К. В.** Реакция Matsuda-Neck в водной среде с использованием ароматических солей диазония органических сульфокислот // *Материалы докладов XXVIII Международной научно-технической конференции «РЕАКТИВ-2013».* – г. Иркутск. – 2013. – С. 47.

12. **Кутонова, К. В.** Синтез метиловых эфиров коричных кислот с использованием арендиазоний тозилатов в присутствии $Pd(OAc)_2$ // *Материалы докладов II Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Высокие технологии в современной науке и технике».* – г. Томск. – 2013. – С. 80.

13. **Kutonova, K. V.** Arendiazonium Tosylates as Efficient Reagent for Suzuki Reaction / K. V. Kutonova, M. E. Trusova, P. S. Postnikov // Book of Abstracts of Siberian winter conference «Current topics in Organic Chemistry». – Sheregesh. – 2015. – P. 59.

14. **Кутонова, К. В.** Арендiazоний тозилаты как эффективные реагенты в реакции Сузуки в условиях «Зеленой химии» // Материалы докладов IV Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике». – г. Томск. – 2015. – С. 59.

Автор выражает искреннюю благодарность prof., Dr. S. Bräse и Dr. N. Jung (Технологический университет Карлсруэ, Германия), к.х.н. В. К. Ольховику и А. В. Станкевичу (Институт химии новых материалов НАН Беларуси), prof., Dr. J. Parello (Медицинский центр университета Вандербилт, США) за ценные консультации и помощь в проведении исследований. Автор выражает глубокую признательность научному руководителю д.х.н., проф. В. Д. Филимонову, а также к.х.н. М. Е. Трусовой и к.х.н. П. С. Постникову (Томский политехнический университет) за помощь и постоянное внимание к работе.