

ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

Л я х о в и ч  
М и х а й л о   Б о р и с л а в о в и ч

УДК 547.556.7

***ТЕТРАХЛОРОКУПРАТИ (II) АРЕНДІАЗОНІО В РЕАКЦІЇ  
ХЛОРАРИЛЮВАННЯ НЕНАСИЧЕНИХ СПОЛУК***

02.00.03 - органічна хімія

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Львів - 1997

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Львівському державному університеті ім. І.Франка Міністерства освіти України.

**Науковий керівник** - доктор хімічних наук, професор **Ганущак Микола Іванович**, Львівський державний університет ім. І.Франка, завідуючий кафедрою органічної хімії

**Науковий консультант** - кандидат хімічних наук, доцент **Обушак Микола Дмитрович**, Львівський державний університет ім. І.Франка, докторант

**Офіційні опоненти:**

Доктор хімічних наук, с.н.с. **Вовк Михайло Володимирович**, Інститут органічної хімії НАН України, провідний науковий співробітник  
Кандидат хімічних наук, доцент **Венгржановський Віктор Антонович**, Технологічний університет Поділля (м. Хмельницький), декан технологічного факультету

**Провідна установа** - Дніпропетровський державний університет Міністерства освіти України, кафедра органічної хімії (м. Дніпропетровськ)

Захист відбудеться "26" грудня 1997 р. о 15 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.01 у Державному університеті "Львівська політехніка" за адресою: 290646, Львів-13, пл. Св. Юра 3/4, ауд. 240.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Державного університету "Львівська політехніка" за адресою: Львів-13, вул. Професорська, 1.

Автореферат розісланий "25" листопада 1997 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради  
кандидат хімічних наук, доцент

*В.І. Скорохода*

Скорохода В.І.

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00737655 (X)

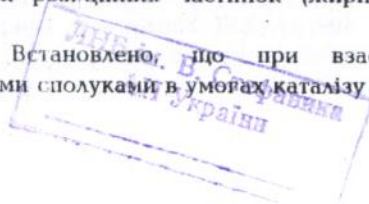
## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність роботи.** Серед численних реакцій ароматичних солей діазонію важливе значення мають процеси дедіазоніювання у присутності солей міді та ненасичених сполук (реакції Зандмейєра і Меєрвейна). Названі реакції знайшли широке препаративне застосування (в окремих випадках і промислове) для одержання хлор(бром)аренів та продуктів хлорарилювання олефінів - поліфункціональних жирноароматичних сполук. Встановлено, що хлорарилювання є лише окремих випадком реакції аніонарилювання ненасичених сполук діазонієвими солями у присутності нуклеофілів. Проте до цього часу ще не зовсім вивченими є роль катализатора, вплив розчинника та інших факторів на перебіг цих реакцій, межі їх препаративного застосування. Існують також розбіжності у трактуванні механізму реакції хлородедіазоніювання, яку розглядають і як окисно-відновний процес (катализатор сіль міді) і як нуклеофільне заміщення (катализатор хлорид цинку). На підставі результатів полярографічного аналізу зроблено висновок про утворення подвійних діазонієвих солей за участю катализатора (солей міді) в реакції хлорарилювання. Проте такі сполуки в індивідуальному стані важко виділити. Відомо також, що при взаємодії хлоридів арендіазонію з хлоридом міді (II) утворюються тетрахлокоупрати (II) арендіазонію. Однак ці сполуки досліджено лише спектральними методами, оскільки способи їх синтезу не були препаративними.

У зв'язку з цим виділення інтермедіатів реакції Меєрвейна, встановлення їх будови, а також розробка препаративних способів одержання подвійних солей діазонію з  $\text{CuCl}_2$  є актуальним завданням, вирішення якого дозволило би випробувати подвійні діазонієві солі як арилюючі реагенти та одержати нові дані про механізм реакції Меєрвейна.

**Метою дисертаційної роботи** є розробка препаративного методу одержання тетрахлокоупратів (II) арендіазонію, дослідження їх у реакціях хлородедіазоніювання, та вивчення взаємодії з ненасиченими сполуками. Завдання полягало у докладному вивченні умов перебігу реакції хлорарилювання ненасичених сполук хлоридами арендіазонію, з'ясування ролі тетрахлокоупратів (II) арендіазонію як можливих інтермедіатів цієї взаємодії, вивченні стереохімії реакції хлорарилювання, виявленні реакційних частинок (жирноароматичних радикалів) методом ЕПР.

**Наукова новизна.** Встановлено, що при взаємодії солей арендіазонію з ненасиченими сполуками в умовах каталізу хлоридом міді



(II) на початковій стадії реакції утворюються комплексні сполуки - тетрахлорокупрати (II) арендіазонію. Розроблено методи синтезу цих солей на основі похідних аніліну та бензидину, 1-нафтиламіну, 1-аміноантрахінону. Показано також, що такі діазонієві солі є ефективними арилюючими реагентами. На прикладі фенілацетилену встановлено, що хлорарилування проходить як транс-приєднання арильного радикала та атома хлору до кратного зв'язку. Обґрунтовано висновок про стереоселективність реакції Меєрвейна. Методом ЕПР встановлено, що в реакції хлорарилування утворюються жирноароматичні радикали. Підтверджено, що хлорарилування відбувається в межах потрійного комплексу реагент-каталізатор-субстрат. Обґрунтовано схему механізму реакції хлорарилування. Встановлено, що тетрахлорокупрати (II) арендіазонію легко дедіазоніюються, перетворюючись з високими виходами у хлорарени.

**Практична цінність роботи.** Розроблено методи одержання тетрахлорокупратів (II) арендіазонію - зручних арилюючих реагентів. Використання цих реагентів у реакції хлородедіазоніювання дало змогу одержувати з високими виходами хлорарени, а в реакції хлорарилування ненасичених сполук - ряд практично цінних поліфункціональних жирноароматичних сполук з кращими виходами, ніж при використанні традиційного способу. Синтезовано, зокрема, 1-нафтил-2-арилетени, що можуть застосовуватись як люмінофори, коричні кислоти та їх похідні тощо. Тетрахлорокупрат (II) 1-нафтеліндіазонію застосовується для очистки стічних вод поліграфічного виробництва. Матеріали дисертації використовуються при читанні спецкурсу "Хімія діазосполук" на кафедрі органічної хімії ЛДУ ім. І.Франка.

**Апробація роботи.** Основні результати роботи доповідались на IV Всесоюзній науковій конференції "Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов" (Баку, 1985р.), XV Міжвузівській конференції "Современные проблемы синтеза и исследования органических соединений" (Ленінград, 1987р.), VII і VIII конференціях молодих вчених-хіміків (Іркутськ, 1989 і 1990рр.), I, II та III конференціях молодих вчених-хіміків (Донецьк, 1989, 1990, 1991рр.); Всесоюзній конференції з теоретичної органічної хімії (Волгоград, 1991р.), Всесоюзній конференції з хімії хінонів та хіноїдних сполук (Красноярськ, 1991р.), XVI Українській конференції з органічної хімії (Тернопіль, 1992р.), науковій конференції "Проблеми органічного синтезу" (Львів, 1994р.).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 9 статей і тези 12 доповідей, одержано 2 авторських свідоцтва.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертаційна робота викладена на 151 сторінках і складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, списку цитованої літератури, який включає 182 найменування, та додатку. Перший розділ містить огляд літератури, що стосується комплексних солей діазонію та реакцій дедіазонювання а також іон-радикальних перетворень ненасичених сполук, що супроводжуються обертанням навколо подвійного зв'язку. У другому і третьому розділах обговорюються результати власних досліджень автора. У четвертому розділі наведено методики експериментів. В роботі є 19 таблиць і 8 рисунків.

### ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

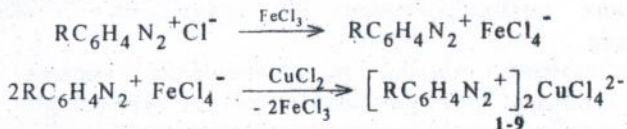
**Тетрахлорокупрати (II) арендіазонію - проміжні продукти купрокаталітичних реакцій діазонієвих солей та ефективні арилюючі агенти**

**Синтез тетрахлорокупратів (II) арендіазонію та їх дедіазонювання**

При взаємодії солей арендіазонію з ненасиченими сполуками в умовах каталізу хлоридом міді (II) на початковій стадії реакції утворюються комплексні сполуки солей арендіазонію з каталізатором. В багатьох випадках їх вдалось виділити з реакційної суміші та ідентифікувати як тетрахлорокупрати (II) арендіазонію.

Подібні комплекси з катіоном діазонію у зовнішній координаційній сфері для багатьох важких металів добре вивчені і використовуються для одержання металоорганічних сполук за реакцією Несмеянова. Що стосується комплексних солей хлоридів арендіазонію з  $\text{CuCl}_2$ , то вони охарактеризовані в основному спектрально, оскільки дотепер не було ефективного способу їх синтезу.

Для проведення систематичних досліджень, пов'язаних з використанням тетрахлорокупратів (II) арендіазонію, нами розроблено зручний препаративний спосіб їх одержання через тетрахлороферати (III) арендіазонію за схемою:



$\text{R} = \text{H}, 3\text{-CH}_3, 4\text{-CH}_3, 2\text{-CH}_3\text{O}, 4\text{-CH}_3\text{O}, 3\text{-Br}, 4\text{-Br}, \text{замість } \text{RC}_6\text{H}_4 - 2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3, 2,5\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3;$

Основні константи одержаних таким способом тетрахлорокупратів (II) арендіазонію (1-9) співпали з константами комплексних інтермедіатів.



$R^2 = H, CH_3; R^3 = CN, COOCH_3, COOC_2H_5, COOC_4H_9.$

Виходи сполук (22-35) у багатьох випадках вищі, ніж при використанні традиційної методики проведення реакції Меєрвейна.

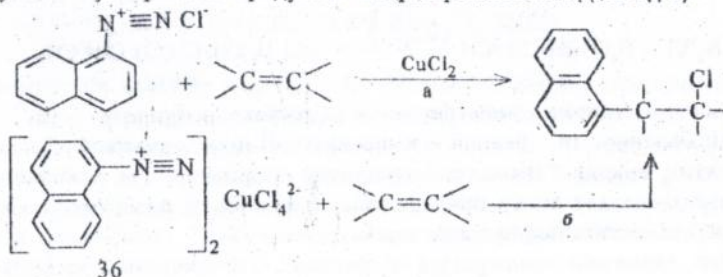
Таким чином тетрахлокоупрати (II) арендіазонію виявились ефективними реагентами у реакції хлорарилування ненасичених сполук. Їх використання має ряд переваг порівняно з традиційним варіантом проведення цієї реакції. Стійкі діазонієві солі (1-9) можна зберігати тривалий час і використовувати при потребі. Застосування цих реагентів дає змогу уникнути смолоутворення у ході реакції. Використовуючи солі типу (1-9), хлорарилування можна проводити як у водному, так і у безводному середовищі, що є важливим, коли субстрат чи продукт реакції нестійкі у водних розчинах.

### Хлорнафтилювання ненасичених сполук

Значні синтетичні можливості купрокаталітичної реакції солей арендіазонію з ненасиченими сполуками зумовлені, в першу чергу, широтою вибору реагентів. Однак нафталіндіазоній хлориди в даній реакції вивчені мало, а в описаних прикладах виходи цільових продуктів низькі, або ж вони зовсім не виділялись з реакційної суміші.

У зв'язку з цим нами досліджено каталітичну взаємодію 1-нафталіндіазоній хлориду з ненасиченими сполуками. Було знайдено умови більш ефективного, у порівнянні з літературними даними, застосування цієї діазонієвої солі в реакції Меєрвейна (див. наступну схему, метод а).

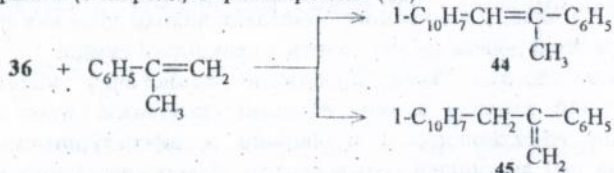
Вивчення умов каталітичного хлорнафтилювання показало, що реакція йде через утворення проміжної сполуки  $[1-C_{10}H_7N=N^+]_2CuCl_4^{2-}$ , яку вдалось виділити з реакційної суміші. Тетрахлокоупрат (II) 1-нафталіндіазонію (36) синтезували також окремо за розробленою методикою з кількісним виходом. Ця діазонієва сіль енергійно взаємодіє у водно-ацетоновому середовищі з ненасиченими сполуками з утворенням продуктів хлорнафтилювання (метод б).



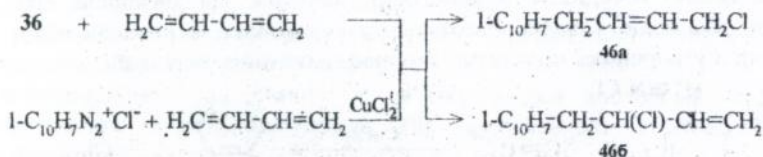
При цьому виходи цільових продуктів збільшуються майже вдвічі, значно знижується вихід 1-хлорнафталіну - продукту конкуруючої реакції Зандмейера, відсутнє смолоутворення, реакцію можна провести у два рази швидше.

За наведеною схемою з діазонієвою сіллю (36) реагують акрилонітрил (37), естери акрилової кислоти (38-41), стирол (43а), фенолацетилен (47), 1-вінілнафталін (48-50). При використанні акрилової та коричної кислот одержано відповідно 2-(1-нафтил)акрилову кислоту (42) та 1-(1-нафтил)-2-арилетен (43б).

Взаємодією тетрахлоорокупрату (II) 1-нафталіндіазонію зі стиролом,  $\alpha$ -метилстиролом, фенолацетиленом та  $\alpha$ -вінілнафталіном нами синтезовано 1-нафтил-2-арилетени - аналоги стильбенів, що можуть використовуватись як люмінофори. Зауважимо, що при хлорнафтилюванні фенолацетилену утворюється *цис*(Е)-1-хлор-1-феніл-2-нафтилетен а 2-фенілпропен у цій реакції, окрім очікуваного продукту (44), утворює 3-(1-нафтил)-2-фенілпропен (45).



При використанні у реакції дивінілу в обидвох випадках (метод а і б) виділено продукт 1,4-хлорнафтилювання. Однак, при аналізі реакційної суміші методом ПМР спектроскопії у невеликій кількості виявлено також продукт 1,2-приєднання (46б), утворення якого можливе внаслідок алільного перегрупування.

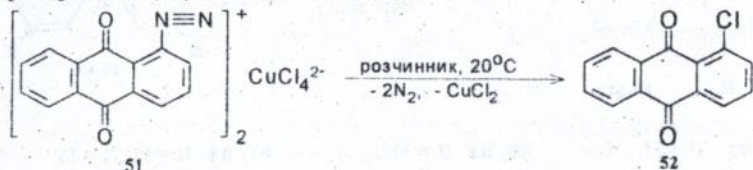


Таким чином, використання тетрахлоорокупрату (II) 1-нафталіндіазонію в реакції хлорнафтилювання дозволяє значно підвищити виходи цільових продуктів порівняно із звичайною методикою, що дає змогу препаративно одержувати поліфункціональні сполуки, які містять нафталінове ядро.

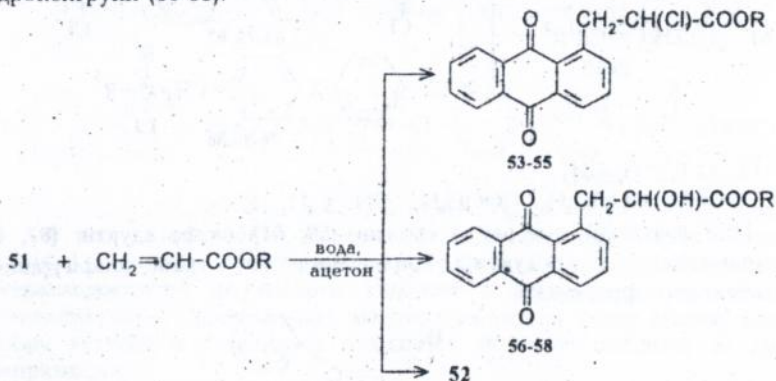
При кімнатній температурі у розчині сіль (36), як і солі (1-9), швидко розкладається, утворюючи 1-хлорнафталін.

### Тетрахлорокупрат (II) 1-антрахінондіазонію та його дедіазоніювання

З метою вивчення реакційної здатності мідьвмісних комплексних солей аренадіазонію різних типів, нами синтезовано розробленим способом 1-антрахінондіазоній тетрахлорокупрат (II) та досліджено його дедіазоніювання. При розчиненні цієї солі у полярних органічних розчинниках відбувається хлородедіазоніювання і утворюється 1-хлорантрахінон (52) з високим виходом.



Досліджено також дедіазоніювання солі (51) у присутності ненасичених сполук - естерів акрилової кислоти. У цьому випадку окрім 1-хлорантрахінону утворюються продукти присаднання до подвійного зв'язку акрилатів антрахінонільного радикала та атома хлору (53-55) чи гідроксигрупи (56-58).

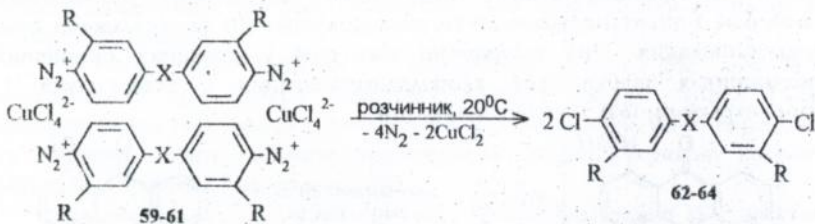


R = CH<sub>3</sub> (53,55); R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (54,57); R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (55,58).

### Комплекси хлориду міді (II) з 4,4'-бисдіазоніюдіарил дихлоридами. Їх розклад та взаємодія з ненасиченими сполуками

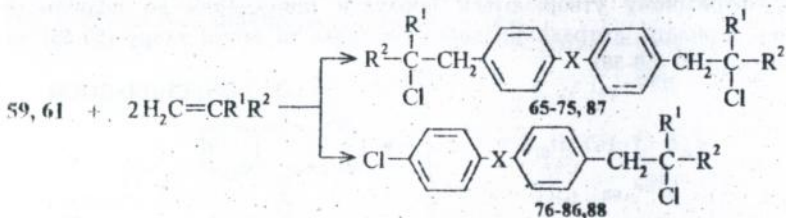
Крім ароматичних моноамінів у реакції Месрвейна успішно використовуються і діаміни бензидинового ряду. З метою розширення меж застосування розробленого методу арилювання ненасичених сполук нами досліджено склад комплексних мідьвмісних інтермедіатів цих реакцій та можливостей їх синтезу. Як і в попередніх випадках, виділено інтермедіати і синтезовано такі ж солі (59-61) окремо за розробленою

методикою. З них легко і з високими виходами одержуються 4,4'-дихлордіарени (62-64).



59, 62 R=H, X=-; 60, 63 R=NO<sub>2</sub>, X=-; 61, 64 R=H, X=O.

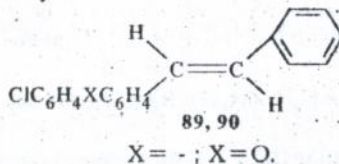
У присутності ненасичених сполук-солі (59, 61) розкладаються з утворенням адуктів, в основному, у двох напрямках.



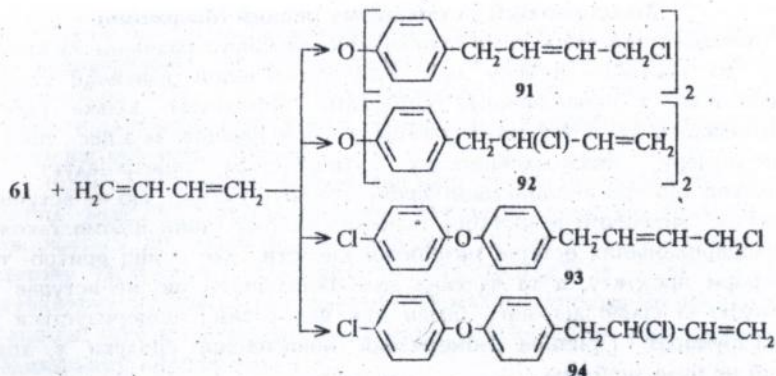
X = O, -; R<sup>1</sup> = H, CH<sub>3</sub>;

R<sup>2</sup> = COOCH<sub>3</sub>, COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, COOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, CN, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

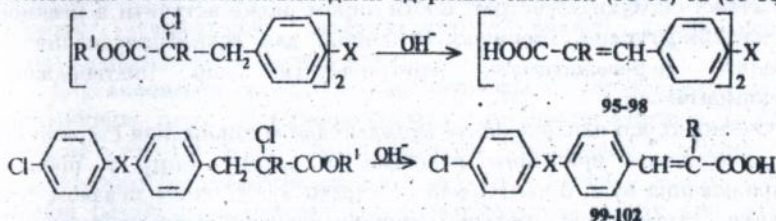
При взаємодії стирулу з солями (59, 61) окрім адуктів (87, 88) утворюються і продукти арилювання з транс-конфігурацією стильбененового фрагменту.



Досліджена також взаємодія тетрахлокоупрату (II) 4,4'-бисдіазонійдифенілоксиду (61) з 1,3-бутадієном. У цій реакції утворюються чотири продукти: 1,4- та 1,2-адукти за участю однієї (93,94) або двох (91,92) діазогруп з переважанням останніх.

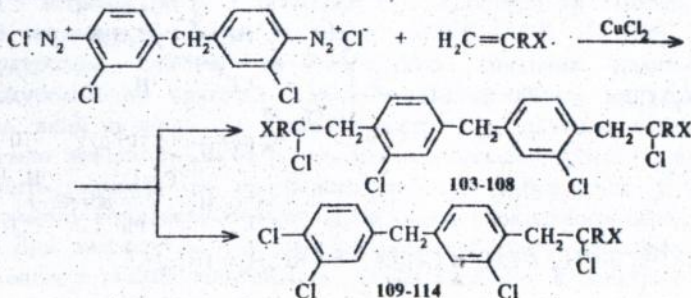


Зазначимо, що адукти (65-86) є зручними вихідними речовинами для синтезу бісакрилових та 3-арилпропенових кислот і їх естерів. При обробці естерів спиртовим лугом відбувається їх дегідрохлорування та омилення і з високими виходами одержано кислоти (95-98) та (99-102).



$\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$ ;  $\text{R}' = \text{COOCH}_3, \text{COOC}_2\text{H}_5, \text{COOC}_4\text{H}_9$ ;  $\text{X} = -, \text{O}$ .

З усіх використаних діамінів бензидинового ряду лише в одному випадку - при використанні 4,4'-діаміно-3,3'-дихлордифенілметану тетрахлокоупрат не вдалось виділити в індивідуальному стані та ідентифікувати. Однак хлорид діазонію на основі цього діаміну досить добре вступає в реакцію з похідними акрилової кислоти за двома напрямками:



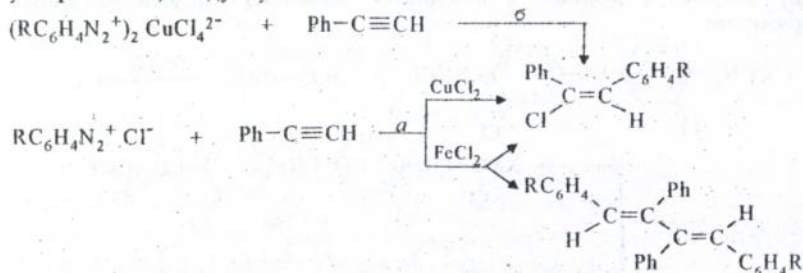
$\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$ ;  $\text{X}=\text{CN}, \text{COOCH}_3, \text{COOC}_2\text{H}_5, \text{COOC}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$ .

### До стереохімії та механізму реакції Меєрвейна

Дослідженню стереохімії приєднання арильного радикала та атома хлору до кратного зв'язку при купрокаталітичній взаємодії солей арендіазонію з ненасиченими сполуками присвячено кілька робіт. Повідомлялось, що в результаті реакції хлорарилювання, як з *цис*-, так і з *транс*-ізомеру бензилденацетону утворюється еритро-адукт, і відзначено, що при використанні *транс*-ізомеру субстрат, що не вступив у реакцію, виділений в частково ізомеризованому стані. Відомо також, що хлорарилювання естерів малеїнової кислоти дає суміш еритро- та трео-форм продукту; а та частина диалкілмалеїнату, що не вступає у взаємодію із сіллю діазонію, більш ніж наполовину ізомеризується у диалкілфумарат. Причина ізомеризації ненасиченої сполуки у ході реакції не була знайдена.

Викладені дані добре вкладались би у схему механізму реакції Меєрвейна, яка допускала б утворення катіон-радикалів субстратів. Саме у катіон-радикальному стані можлива *цис/транс*-ізомеризація ненасиченої сполуки. Субстрат, таким чином, може вступити в реакцію у *транс*-конфігурації, стерично вигіднішій для *транс*-приєднання. У результаті переважатимуть еритро-адукти, що підтверджено експериментально.

Очевидно, що найзручнішою моделлю для встановлення стеричного ходу приєднання арильного радикала та атома хлору у процесі хлорарилювання були б ненасичені субстрати з потрійним зв'язком. Ми дослідили стереохімію реакції хлорарилювання фенілацетилену і встановили, що хлориди арендіазонію взаємодіють з фенілацетиленом у присутності хлоридів міді (II) та заліза (II) (метод *a*) стереоселективно, утворюючи *цис(E)*- $\alpha$ -хлорстильбени, тобто відбувається *транс*-приєднання арильного радикала та атома хлору до потрійного зв'язку з утворенням *цис*-адукуту.



R = H, 2-CH<sub>3</sub>, 3-CH<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub>O, 3-Br, RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> = 1-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.

Таким же є стереохімічний результат взаємодії тетрахлорокупратів (II) арендіазонію з фенілацетиленом (метод б). При використанні каталізатора  $\text{FeCl}_2$  з незначними виходами (1-2%) утворюються також продукти адитивної димеризації - 1,4-діарил-2,3-діфеніл-1,3-бутадієни, які мають *цис, цис*-конфігурацію.

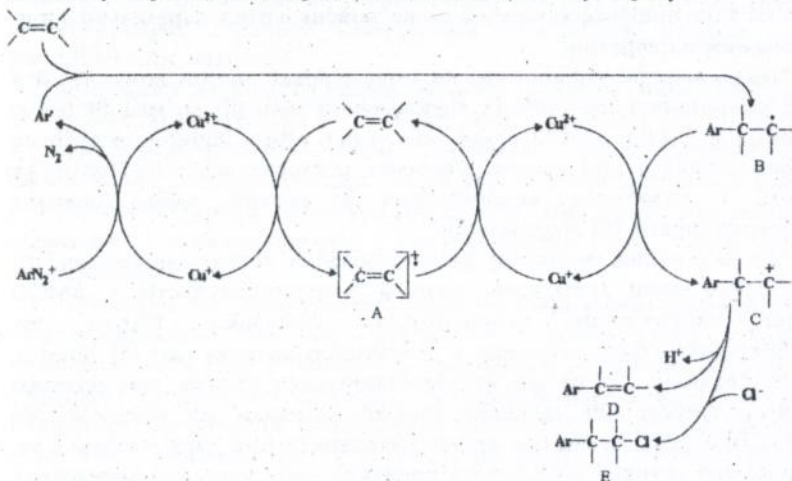
Відомо, що реакцію Меєрвейна каталізують як хлорид міді (I) так і хлорид міді (II). Вважалось, що каталізує реакцію мідь (I), яка утворюється внаслідок відновлення міді (II) за участю розчинника - ацетону ( $2\text{CuCl}_2 + \text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl} + 2\text{CuCl} + \text{HCl}$ ). Зауважимо, що при дедіазоніюванні тетрахлорокупратів (II) арендіазонію в ацетоні таке ініціювання реакції може здійснюватись паралельно з іон-радикальним маршрутом.

Однак, реакція успішно йде не лише у водно-ацетоновому, але й в інших розчинниках, не здатних відновлювати мідь (II) до міді (I) (вода, ацетонітрил, ДМФА, ДМСО, сульфолан та ін.), тобто ініціатором процесу хлорарилювання у цих умовах, очевидно, є хлорид міді (II). Про це ж свідчить і ефективне використання в реакції хлорарилювання тетрахлорокупратів (II) арендіазонію.

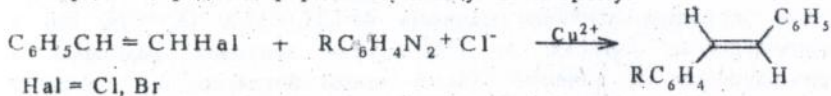
Для в'яснення механізму дедіазоніювання тетрахлорокупрату (II) арендіазонію нами досліджено розклад тетрахлорокупратів в ДМСО методом електронного парамагнітного резонансу. Відомо, що тетрафтороборат бензолдіазонію у присутності хлориду міді (II) генерує арильні радикали. В тих же експериментальних умовах при розкладі тетрахлорокупрату (II) діазонію арильні радикали не виявлені. Це свідчить про різні механізми дедіазоніювання у цих двох випадках та, ймовірно, про активну роль тетрахлорокупрат-іону у реакції діазонієвих солей з ненасиченими сполуками. Для перевірки нами проведено ЕПР спектроскопічне дослідження взаємодії тетрахлорокупрату (II) арендіазонію зі стиолом та акрилонітрилом у присутності спінової пастки - нітрозодуролу. У спектрах ЕПР спостерігали сигнали спін-адуктів жирноароматичних радикалів  $\text{Ar-CH}_2\text{-}\dot{\text{C}}\text{H-X}$  ( $\text{X}=\text{CN, Ph}$ ) з нітрозодуролом, сигнали ж спін-адуктів арильних радикалів з нітрозодуролом не виявлені. Таким чином показано, що арильний радикал, який виникає при дедіазоніюванні солі діазонію, взаємодіє з молекулою мономеру, а не зі спіновою пасткою, тобто приєднання арильного радикала до подвійного зв'язку відбувається у межах активованого комплексу без виходу в об'єм реакційного середовища. Навіть при використанні як ненасиченого субстрату стильбену, що є неактивним в реакції арилювання солями діазонію, в спектрах ЕПР є лише сигнали спін-адуктів жирноароматичних радикалів з

нітрозодуролом. Взаємодія арильного радикала навіть з малоактивним стильбеном, але не зі спіновою пасткою, узгоджується з тим, що приєднання арильного радикала до ненасиченого субстрату відбувається в межах інтермедиату.

Беручи до уваги те, що реакції дедіазоніювання солей діазонію у присутності ненасичених сполук успішно проводяться у розчинниках, які не здатні відновлювати мідь (II) до міді (I), дані ЕПР спектроскопічного дослідження цієї реакції та стереохімію її перебігу, ми пропонуємо схему механізму купрокаталітичного дедіазоніювання солей арендіазонію у присутності ненасичених сполук, першою стадією в якій є утворення катіон-радикала ненасиченого субстрату.



Утворення жирноароматичного радикалу при взаємодії солей діазонію з ненасиченими сполуками підтверджується незвичним протіканням реакції β-галогенстиролів з хлоридами арендіазонію, в ході якої арильний радикал формально заміщує атом бром.



R = H, 2-CH<sub>3</sub>, 3-CH<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub>O, 4-NO<sub>2</sub>.

Утворення катіон-радикалів пояснює часткову (≈60%) цис/транс-ізомеризацію тієї частини субстрату, що не вступив у реакцію. В запропонованій схемі частина ненасиченої сполуки якийсь час знаходиться в катіон-радикальному стані, в якому і відбувається

цис/транс-ізомеризація, оскільки відомо, що цей процес може служити критерієм перебігу реакцій через утворення іон-радикалів.

Як видно зі схеми, за допомогою каталізатора електрон переноситься з молекули субстрату на діазокатіон. Внаслідок перетворень, що відбуваються у клітці розчинника, утворюється жирноароматичний радикал (*B*). В результаті цього каталітичного циклу частина молекул ненасиченої сполуки перебуває в катіон-радикальному стані (*A*). Адукт (*E*), найімовірніше, утворюється внаслідок окиснення карбокатиона (*C*) з переносом ліганда (так званий внутрішньосферний перенос електрона). Альтернативний шлях - безпосередній перенос електрона (зовнішньосферне окиснення) і утворення карбокатиона (*C*) як кінетично незалежної частинки є менш ймовірним. Однак, якщо цей карбокатион стабілізується сусідніми групами (особливо ароматичними ядрами), він може прореагувати із зовнішнім нуклеофілом, чи елімінувати протон, що ми спостерігали при використанні в реакції  $\alpha$ -метилстиролу.

#### Висновки

1. Показано, що інтермедіатами реакції Меєрвейна є комплексні солі каталізатора і реагента - тетрахлоорокупрати (II) арендіазонію.
2. Розроблено препаративні методи синтезу тетрахлоорокупратів (II) арендіазонію на основі похідних аніліну та бензидину, 1-нафтиламіну, 1-аміноантрахінону.
3. Запропоновано ефективний варіант реакції Зандмейєра: хлородіазоніювання тетрахлоорокупратів (II) арендіазонію. Реакція йде у полярних розчинниках і в м'яких умовах; хлорарени утворюються з високими виходами.
4. Встановлено, що тетрахлоорокупрати (II) арендіазонію є ефективними реагентами у реакціях хлорарилування та арилуювання ненасичених сполук. Таким чином запропоновано модифікацію реакції Меєрвейна, що дало змогу у багатьох випадках одержувати адукти з вищими виходами ніж у традиційному варіанті реакції.
5. Розроблено препаративний метод синтезу цис(E)- $\alpha$ -хлорстильбенів хлорарилуванням фенілацетилену.
6. Вперше методом ЕПР підтверджено утворення аракільних радикалів в реакції діазонієвих солей з ненасиченими сполуками. Арильні радикали при цьому не виявлено, що свідчить про взаємодію арендіазонієвої солі із субстратом у межах інтермедіату.
7. Реакція Меєрвейна є стереоселективною і проходить як транс-приєднання арильного радикала та хлору до кратного зв'язку.

8. Стереохімію реакції пояснено утворенням катіон-радикалів субстрату на першій стадії.
9. Запропоновано і обґрунтовано схему дедіазоніювання арендіазонієвих солей у присутності ненасичених сполук, згідно з якою реакція починається переносом електрона від ненасиченого субстрату за допомогою каталізатора на діазокатіон.

Основний зміст дисертації викладено у таких публікаціях:

1. Обушак Н.Д., Ляхович М.Б., Ганущак Н.И., Билая Е.Е. О взаимодействии  $\beta$ -галогенстиролов с хлоридами арилдазония. // Ж. орг. химии. - 1983. - Т. 19, № 7. - С. 1545.
2. Ляхович М.Б., Гасанов Р.Г., Обушак Н.Д., Ганущак Н.И., Тодрес З.В. Фиксация методом ЭПР жирно-ароматических радикалов в реакции хлорарилрования. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. - 1991. - № 5. - С. 1214-1216.
3. Обушак Н.Д., Ганущак Н.И., Ляхович М.Б. Тетрахлоркупрат 1-нафтилдазония - новый арилирующий реагент. // Ж. орг. химии. 1991. Т. 27. № 4. С. 1757-1762.
4. Обушак Н.Д., Ляхович М.Б., Ганущак Н.И. Стереохимия реакции Меервейна. Хлорарилрование феңилацетилена. // Ж. орг. химии. - 1993. - Т. 29, № 4. - С. 731-734.
5. Обушак Н.Д., Ляхович М.Б., Федорович И.С., Ганущак Н.И. Комплексы хлорида меди (II) с 4,4'-бисдазонийдиарил дихлоридами. Их превращение в 4,4'-хлордиарилы и взаимодействие с непредельными соединениями. // Ж. орг. химии. - 1996. - Т. 32, № 10. - С. 1522-1527.
6. Федорович И.С., Обушак Н.Д., Ляхович М.Б., Ганущак Н.И. Хлорарилрование непредельных соединений 4,4'-бисдазоний-3,3'-дихлордифенилметан дихлоридом. // Ж. орг. химии. - 1996. - Т. 32, № 3. - С. 400-402.
7. Обушак Н.Д., Ляхович М.Б., Федорович И.С., Ганущак Н.И. Тетрахлорокупрат (II) 1-антрахинондазония и его дедазонирование. // Ж. орг. химии. - 1997. - Т. 33, №3. - С.392-394.
8. А.с. 1377275 СССР. МКИ С 07 С 25/22. Способ получения  $\alpha$ -замещенных производных алкилнафталинов. / Н.Д. Обушак, Н.И.Ганущак, М.Б. Ляхович, В.Е.Жук - № 4025793/31-04; Заявлено 6.02.86; Опубл. 29.02.88, Бюл. №8. -4с.
9. А.с. 1444303 СССР. МКИ С 02 F 1/46 / Способ очистки сточных вод от органических примесей. / Е.П.Ковальчук, Н.И.Ганущак, В.С.Приходский, В.Ф.Федорко, С.И.Белицкая, Я.П.Скоробогатий, М.Б.Ляхович - № 4197889/26; Заявлено 06.01.87; Опубл. 15.12.88, Бюл. №46. -4с.

10. Ляхович М.Б., Жук В.Е. Арилирование  $\alpha$ -винилнафталина солями диазония. // Вест. Львов. ун-та. Сер. Хим. -1987. - Вып.28. - С. 74-75.
11. Ляхович М.Б., Федорович І.С., Обушак М.Д., Ганушак М.І. Тетрахлорокупрати бісфенілдіазонію в реакціях хлордедіазотування. // Вісник Львівського ун-ту. Сер. хім. - 1992. - Вип. 32. - С. 113-116.
12. Ганушак Н.И., Обушак Н.Д., Ляхович М.Б. Некоторые особенности хлорариллирования непредельных соединений. // Тез. докл. IV Всес. науч. Конф. "Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов". - Баку. -1985. - Т.II. - С.90.
13. Ляхович М.Б., Карпьяк В.В., Обушак Н.Д., Ганушак Н.И., Е.П.Ковальчук. Применение тетрахлоркупрата  $\alpha$ -нафтилдиазония в реакциях с непредельными соединениями и для очистки сточных вод. // Тез. докл. VII конф. молодых ученых "Химия и экология". - Иркутск. -1989. - С. 30.
14. Обушак Н.Д., Ляхович М.Б., Федорович І.С. Тетрахлоркупраты бисдиазониевых солей бензидинового ряда и их реакции. // Тез. докл. научно-практ. конф. молодых ученых- химиков. - Донецк. -1989.-С. 140.
15. Обушак Н.Д., Билая Е.Е., Лесюк А.И., Карпьяк В.В., Ляхович М.Б., Ганушак Н.И. Анионарилирование непредельных соединений. // Тез. докл. VIII конф. молодых ученых-химиков. - Иркутск. - 1990. - С. 104.
16. Ляхович М.Б., Обушак Н.Д., Федорович Н.И., Ганушак Н.И. Комплексы хлорида меди (II) и солей диазония в реакциях с непредельными соединениями. // Тез. докл. научно-практ. конф. молодых ученых- химиков. - Донецк. - 1990. - С. 125.
17. Обушак Н.Д., Ганушак Н.И., Билая Е.Е., Ляхович М.Б. О механизме взаимодействия непредельных соединений с арилдиазониевыми солями. // Тез. докл. Всес. конф. по теоретической органической химии. - Волгоград. - 1991. - С. 228.
18. Обушак Н.Д., Ляхович М.Б., Федорович Н.И., Ганушак Н.И. Тетрахлоркупрат 1-диазоантрахинона и его дедиазонирование. // Тез. докл. Всес. конф. по химии хинонов и хиноидных соединений. - Красноярск. - 1991. -С. 59.
19. Ляхович М.Б., Обушак Н.Д., Ганушак Н.И. Исследование механизма дедиазонирования тетрахлоркупрата арилдиазония в присутствии непредельных соединений методом ЭПР. // Тез. докл. научно-практ. конф. молодых ученых- химиков. - Донецк. - 1991. - С. 122.
20. Обушак Н.Д., Ляхович М.Б., Лесюк А.И., Ганушак Н.И. До механізму взаємодії ненасичених сполук з арилдіазонієвими солями. // Тез. доп. XVI Укр. конф. з органічної хімії. - Тернопіль. - 1992. - С. 287.

21. Обушак Н.Д., Ганущак Н.И., Ляхович М.Б., Роговик М.П., Федорович Н.И. Синтез  $\alpha$ -заміщених дис-стілбенів. // Тез. доп. XVI Укр. конф. з органічної хімії. - Тернопіль. - 1992. - С. 287.
22. Обушак Н.Д., Ляхович М.Б., Ганущак Н.И. Вивчення механізму взаємодії тетрахлокоупратів арилдіазонію з ненасиченими сполуками методом ЕПР. // Тез. доп. наук. конф. "Проблеми органічного синтезу". - Львів. - 1994. - С. 85.
23. Ляхович М.Б., Федорович І.С. Взаємодія тетрахлокоупрату 1-діазоантрахінону з акрилатами. // Тез. доп. наук. конф. "Проблеми органічного синтезу". - Львів. - 1994. - С. 90.

**Ляхович М.Б.** Тетрахлокоупрати (II) арендіазонію в реакції хлорарилування ненасичених сполук. - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 - органічна хімія. - Державний університет "Львівська політехніка", Львів, 1997.

Дисертація присвячена дослідженню методів одержання та реакційної здатності тетрахлокоупратів (II) арендіазонію в реакціях хлородедіазоніювання і хлорарилування. Встановлено, що в ході реакції Меєрвейна утворюються комплексні солі каталізатора і реагента - тетрахлокоупрати (II) арендіазонію. Розроблено препаративні методи синтезу цих діазонієвих солей. Запропоновано ефективні варіанти реакції Зандмейєра і Меєрвейна. Показано, що реакція хлорарилування ненасичених сполук солями діазонію є стереоселективною. Запропоновано і обгрунтовано схему механізму дедіазоніювання арендіазонієвих солей у присутності ненасичених сполук.

Ключові слова: тетрахлокоупрати (II) арендіазонію, солі діазонію, хлорарилування, арилування, реакція Меєрвейна, реакція Зандмейєра, стереоселективність, механізм реакції.

**Mykhaylo B. Lyakhovych.** Arenediazonium tetrachlorocuprates (II) in chloroarylation reaction of unsaturated compounds.

Thesis for doctor's degree in speciality 02.00.03 - organic chemistry. - State University "Lvivska Politekhnikha", Lviv, 1997.

The dissertation is devoted to investigation of methods of preparation of arenediazonium tetrachlorocuprates (II) and their chemical activity in the reaction of chloro-dediazoniating and chloroarylation. There is established that Meerwein reactions involves the formation of reagent-catalyst complex - arenediazonium tetrachlorocuprates (II). The general method is developed for preparing these salts. Effective modifications of the Sandmeyer and Meerwein reactions are proposed. It is determined that reaction between

arenediazonium salts and unsaturated compounds is stereoselective reaction. The mechanism of this reaction is substantiated.

Key words: arenediazonium tetrachlorocuprates (II), diazonium salts, chloroarylation, arylation, Meerwein reaction, Sandmeyer reaction, stereoselectivity, reaction mechanism.

Ляхович М.Б. Тетрахлорокупраты (II) арендиазония в реакции хлорарилрования непредельных соединений.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - органическая химия. - Государственный университет "Львівська Политехніка", Львов, 1997.

Диссертация посвящена исследованию методов получения и реакционной способности тетрахлорокупратов (II) арендиазония в реакциях хлородиазонирования и хлорарилрования. Установлено, что в ходе реакции Меервейна образуются комплексные соли катализатора и реагента - тетрахлорокупраты (II) арендиазония. Разработаны препаративные методы синтеза этих солей. Предложены эффективные модификации реакций Зандмейера и Меервейна. Показано, что реакция хлорарилрования непредельных соединений солями диазония является стереоселективной. Предложено и обосновано схему механизма дидиазонирования арендиазониевых солей в присутствии ненасыщенных соединений.

Ключевые слова: тетрахлорокупраты (II) арендиазония, соли диазония, хлорарилрование, арирование, реакция Меервейна, реакция Зандмейера, стереоселективность, механизм реакции.

*Лях*

Підписано до друку 21.11.97. Формат 60\*84/16. Папір друк. N 1

Друк офсетн. Умовн. друк. арк. 1,5. Умовн. фарб. відб. 1,5.

Обл.-вид. арк. 1,6. Тираж 100. Замовлення 277.

Машинно - офсетна лабораторія Львівського держуніверситету ім. І.Франка. 290602 Львів, вул. Університетська, 1.

130984

AB 39038

**AB 39038**