

УДК 547.538.141 + 547.544+ 547.556.7

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2020.60.031>

Євгенія БІЛА, Дарина СОЛТИС, Микола ОБУШАК

ТРИКОМПОНЕНТНІ РЕАКЦІЇ НЕНАСИЧЕНИХ СПОЛУК З СОЛЯМИ АРЕНДІАЗОНІЮ І НЕЙТРАЛЬНИМИ НУКЛЕОФІЛАМИ. АРИЛСУЛЬФОНІЛЮВАННЯ

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

Підведено підсумки останніх досягнень щодо взаємодії солей арендіазонію з ненасиченими сполуками за наявності нейтральних нуклеофілів. Наведено нові приклади мультикомпонентних перетворень за участю таких нейтральних нуклеофілів як CO (арилкарбонілювання), NO (арилнітрозування), ацетонітрил (аміноарилування), SO₂ (арилсульфонілювання) та інші. Ці реакції можуть бути застосовні до алкенів, алкінів, ароматичних сполук. Розглянуто реакції арилсульфонілювання алкенів за участю перехідних металів або в умовах metal-free-каталізу. Наведено приклади арилсульфонілювання зв'язку C=C з використанням сульфінових кислот, їхніх солей та гідразидів. Доступним методом одержання сульфонів є мультикомпонентна взаємодія солей арендіазонію, алкенів та SO₂. Використання функціоналізованих алкенів дає змогу отримувати функціоналізовані арилсульфони за одну стадію. Така функціоналізація розширює сферу використання арилсульфонів. Досягнуті успіхи у розробці ефективних стратегій одержання арилсульфонів відкривають нові можливості для подальших досліджень.

Ключові слова: арилювання, арилсульфонілювання, арендіазонієві солі, мультикомпонентні реакції, реакція Мервейна.

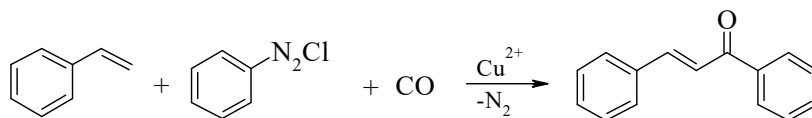
Вступ

Хімія солей арендіазонію не втрачає своїх позицій в органічному синтезі, а за останні роки відбувається справжній ренесанс досліджень у цій галузі. Солі арендіазонію дають змогу у м'яких умовах з високими виходами отримувати складні функціоналізовані сполуки [1]. Все більшої популярності набуває використання їх *in situ*: генеруванням цих не завжди стабільних реагентів безпосередньо у реакційному середовищі без попереднього виділення [2]. Реакції за участю солей арендіазонію використовують у мультикомпонентних напівпромислових автоматизованих реакторах для конструювання складних молекулярних конструкцій [3]. Солі арендіазонію широко використовують у «зеленій хімії» [4, 5] як високочутливі аналітичні реагенти [6], у фармацевтичній хімії [7, 8], у проведенні асиметричних синтезів [9, 10]. Використання різноманітних нуклеофілів у цій реакції значно розширює спектр сполук, які можна отримати з використанням солей арилдіазонію [1, 11].

1. Реакції арилкарбонілювання, арилнітрозування та аміноарилування

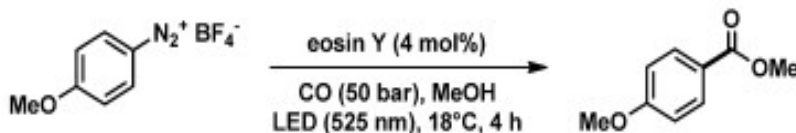
Класичною реакцією функціоналізованих алкенів з солями арендіазонію є реакція Меєрвейна [12, 13], яка відбувається з утворенням продуктів приєднання арильної групи та нуклеофілу до кратного зв'язку. У сучасних варіантах реакції все частіше використовують нейтральні нуклеофіли – CO, NO, SO₂ та інші [1].

Реакції карбонілювання за участю CO за наявності перехідних металів широко застосовують у наукових і промислових процесах. Такі реакції зазвичай проходять за наявності паладієвих чи нікелевих каталізаторів, відповідних лігандів та основ. Однак вперше застосування нейтрального нуклеофіла CO у такій трикомпонентній реакції за участю солей арендіазонію було описано у праці [14] в умовах купрокаталізу:



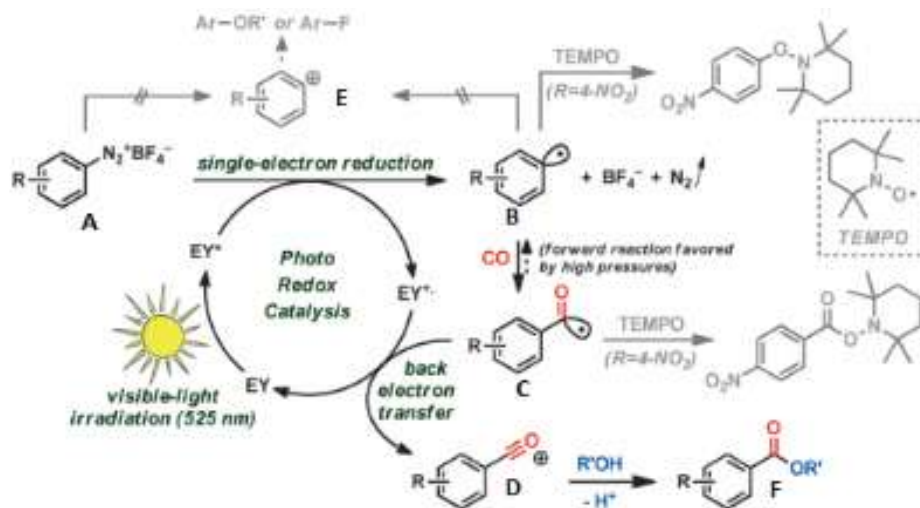
З'ясовано, що основним продуктом реакції з використанням еквівалентної кількості вихідних реагентів є халкон. За надлишку стирену спостерігали переважне утворення продукту карбонілювання олефіну з утворенням дибензальацетону. Як побічний продукт був виділений коричневий спирт. Дослідники запропонували назвати цю модифікацію реакції Меєрвейна реакцією арилкарбонілювання.

Автори [15] провели реакцію арилкарбонілювання за участю солей арендіазонію без участі металокаталізу. Спосіб включає окисно-відновну реакцію, яка ініціюється видимим світлом і каталізується еозином Y, що дає алкілбензоати з арендіазонієвих солей, оксиду вуглецю та спиртів у м'яких умовах:



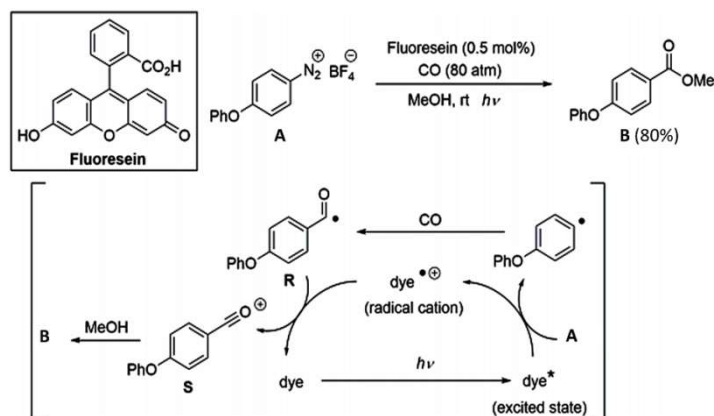
Цим методом можна одержати з високим виходом естери третинних спиртів. Проведені авторами експерименти свідчать про те, що каталітичні властивості системи еозин Y (LED, $\lambda_{\text{max}} = 525$ нм, 3.8 В) дають найкращі виходи продуктів реакції. Інші барвники (еозин В, флуоресцеїн, бенгальський трояндвий) менш ефективні. У темноті реакція практично не відбувається. Детальне дослідження механізму реакції з використанням радикальних пасток, опромінення світлом різної довжини хвилі, спиртів різної будови, введення донорних та акцепторних замісників у ароматичне ядро арендіазонієвих солей дало підстави авторам запропонувати механізм реакції, який включає каскад окисно-відновних стадій.

Діазонієва сіль, катіон якої має дефіцит електронів, приймає один електрон із фотозбудженого стану еозину Y (EY^*). Цей одноелектронний перенос (SET) призводить до вивільнення азоту й утворення арильного радикала B. Цей етап ініціювання термодинамічно вигідний, зважаючи на окисно-відновний потенціал переходу A→B (приблизно 0 В) (для переходу $\text{EY}^{*+} \rightarrow \text{EY}^* -1,1$ В). Далі арильний радикал B швидко реагує з CO, даючи ацильний радикал C. Додавання радикальної пастки TEMPO (2,2,6,6-тетраметилпіперидинілоксид) веде до утворення адуктів з радикалами обох видів (B, C):



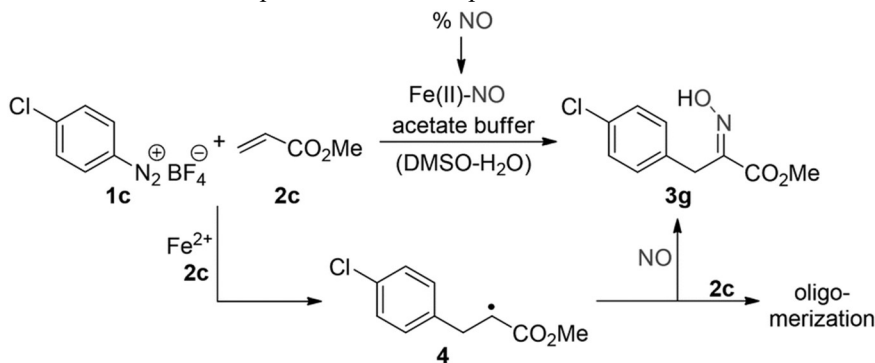
Автори припускають, що інтермедіат **C** зазнає швидкого одноелектронного окиснення з утворенням високоелектрофільного йона ацилію **D**, реакція якого зі спиртом дає алкілбензоат **F**. Реакція арильних катіонів з CO відома як кислотно-каталізоване карбонілювання Гаттермана-Коха, але в умовах каталізу еозином повністю виключена на підставі розрахунків: карбонілювання арильних катіонів (**E**) від термічного гетеролізу аренадіазонію автори спростували як і потенційний зворотний перенос електронів за допомогою EY* на стадії арильного радикала (**B**). Отже, утворення арильних катіонів як інтермедіатів реакції виключене.

Утворення йон-радикалів постулюють автори [16] і для карбонілювання солей аренадіазонію, каталізованого флуоресцеїном:

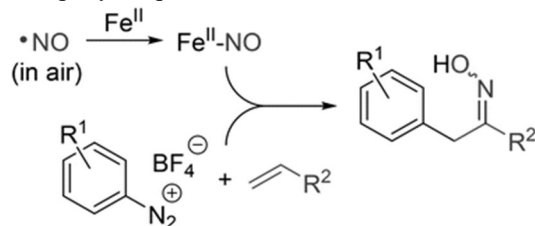


Одним із перспективних нейтральних нуклеофілів для мультикомпонентних реакцій є оксид азоту(II). Однак дослідники не раз наголошували на порівняно низькій реакційній здатності оксиду азоту стосовно вуглець-центрованих радикалів.

Не так давно автори [4, 5] розробили реакцію міжмолекулярного карбонітрозування, подавши її як новий тип арилювання за Меєрвейном:

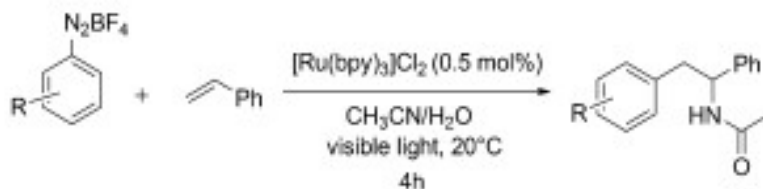


У цьому випадку утворюються β-арилокси заздяки взаємодії монооксида азоту з арилалкільним радикалом. Реакція ефективна для алкенів, що містять функційну групу R², яка стабілізує радикальний центр. Первинно утворені нітросполуки, як і їхні відповідні димери, не були виділені. Швидка таутомеризація проміжних продуктів веде до утворення оксимів. Як альтернативу використанню NO в циліндрі під тиском, автори змогли синтезувати оксим шляхом *in situ* генеруванням NO з нітриту натрію.

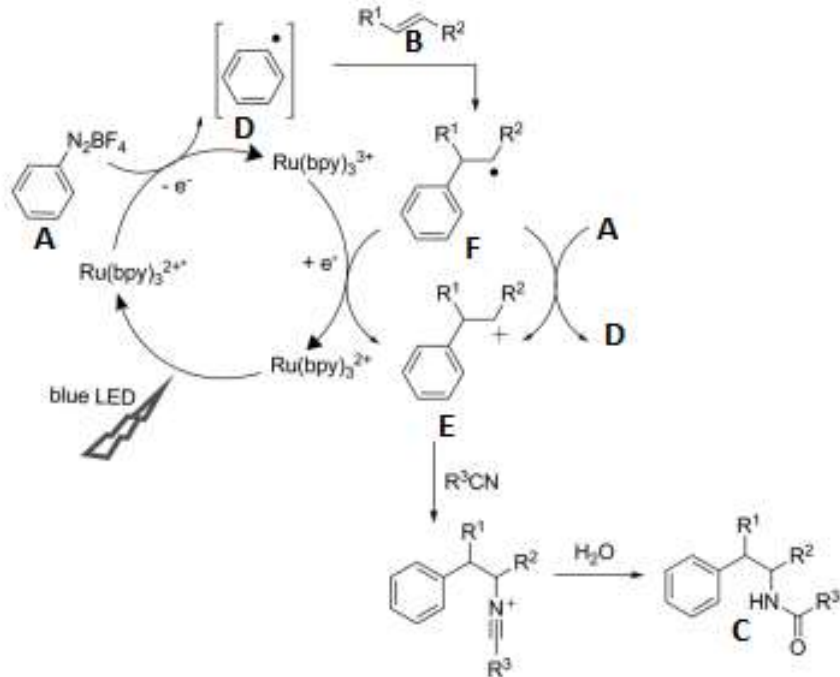


У цьому випадку сульфат заліза(II) спочатку слугує відновником нітриту для отримання NO, а пізніше – для йонів діазонію з утворенням арильних радикалів. За простих умов отримані оксими можуть бути перетворені в естери рацемічних амінокислот. Ця реакція була розроблена авторами як нова стратегія SynDeNOx очистки від шкідливих викидів NO, яка може бути успішно поєднана з синтезом оксимів за допомогою реакції карбонітрозування типу Меєрвейна.

У праці [17] запропоновано нову модифікацію каталізованої реакції алкенів з солями арендіазонію – аміноарилування. Взаємодію стирену з тетрафлуороборатами арендіазонію каталізували [Ru(bpy)₃]Cl₂ і проводили в ацетонітрилі, опромінюючи видимим світлом:



Автори вважають, що у результаті одноелектронного переносу зі збудженого стану фотокаталізатора $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ до діазонієвої солі **A** утворюється арильний радикал **D**, який з алкеном **B** дає відповідний радикальний адукт **F**, подальше окиснення якого дає карбокатион **E**. Він реагує з нітрилом (R_3CN). Гідролізом отриманого адукту одержують продукт аміноарилування **C**. Утворення всіх інтермедіатів однозначно доведено авторами – проміжні радикали **D** та **F** зафіксовані з використанням ТЕМРО, утворення проміжного катіона **E** в реакції доведено захопленням його водою та метанолом:



2. Взаємодія алкенів з солями арендіазонію та SO_2

Трикомпонентна взаємодія солей арендіазонію, алкенів та оксиду сірки(IV) є найбільш дослідженою модифікацією реакції Меєрвейна за наявності нейтрального нуклеофілу і стала доступним методом одержання функціоналізованих сульфонів. Сульфонільна група є однією з важливих попередників природних і синтетичних продуктів [18–20]. Арилсульфони є фрагментами численних біологічно активних молекул, включаючи кандидати на фармакологічні препарати, а також корисними будівельними блоками в органічному синтезі.

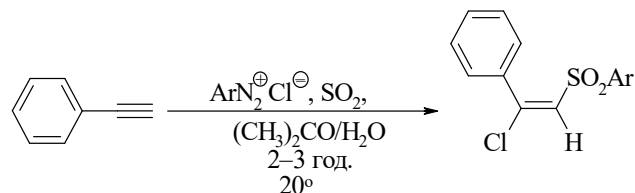
Джерелом арилсульфонільних радикалів часто є арилсульфонільні радикали за наявності оксиду сірки(IV), арилсульфінові кислоти, їхні солі або гідразиди тощо. Для забезпечення утворення арилсульфонільного радикала використовують каталізатори, які сприяють одноелектронному переносу. Вирішальна роль у мультикомпонентній взаємодії солей арендіазонію з алкенами належить каталізатору, який виконує роль не лише переносника електрона та ліганда, а й виступає матрицею для проходження реакції. Такою матрицею найчастіше слугують іони металів – у

класичному варіанті реакції Меєрвейна це солі міді [21]. Сьогодні розроблено низку варіантів проведення таких реакцій: металокаталіз солями перехідних металів, каталіз комплексними каталізаторами на основі паладію та платини, проведення реакції в умовах УФ-опромінення, ініціювання реакції мікрохвильовим опроміненням, а також некаталізовані процеси [22].

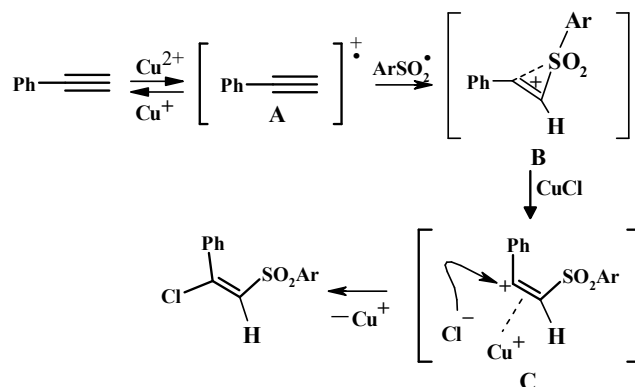
2.1. Сульфонування солями арендіазонію та SO₂ в умовах металокаталізу

Перспективною реакцією одержання арилсульфонів є арилсульфонування ненасичених сполук солями арендіазонію за наявності SO₂. Описано перебіг каталітичної взаємодії арилетенів з хлоридами арендіазонію і оксидом сірки(IV), у результаті якої утворюються продукти арилсульфонування [23, 24]. Цей метод допомагає уникнути стадії одержання вихідних арилсульфінатів лужних металів та гідратидів сульфокислот.

Автори праці [25] встановили, що фенілацетилен реагує з хлоридами арендіазонію та SO₂ за наявності солей міді(II) з утворенням продуктів приєднання до потрійного зв'язку. Природа розчинника чинить вплив на стереоселективність реакції. Проведення реакції у водній оцтовій кислоті веде до утворення суміші *E*- та *Z*-ізомерних продуктів. У середовищі ацетон-вода (1:1) утворюються *E*- α -хлорстириларенсульфони:



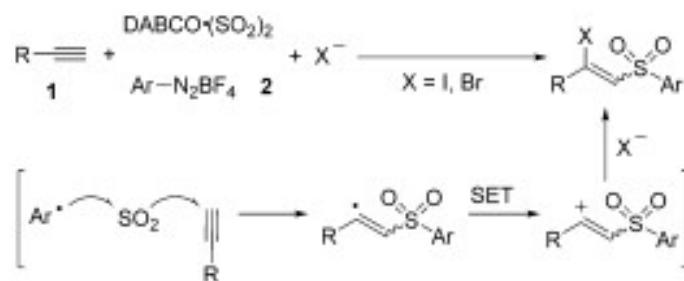
Дослідники пропонують SET-механізм реакції з каталітичною редокс-системою $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$, під дією якої утворюється катіон-радикал фенілацетилену **A**. Надалі при взаємодії з арилсульфонільним радикалом, який генерується з арендіазонієвого катіона та SO₂, утворюється арилсульфовінільний катіон **B**, для якого можлива стабілізація через комплексоутворення з каталізатором. Про важливу роль комплексоутворення у реакції ненасичених сполук з солями арендіазонію зазначалося у [26].



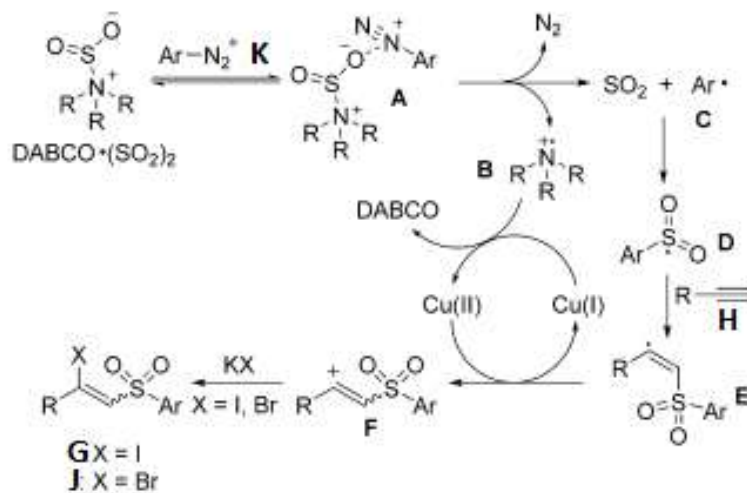
У комплексі **C** фіксується конфігурація етиленового фрагмента, відбувається атака хлорид-іона з тилу, що і забезпечує високу стереоселективність цієї реакції й утворення *E*- α -хлорстирилсульфонів. Очевидно, що використання як розчинника суміші ацетон-вода (1:1) сприяє стабілізації комплексу **C**.

Значимо, що взаємодія хлоридів арендіазонію з α -хлорстиреном у купрокаталітичних умовах веде до одержання *Z*- α -хлорстирилсульфонів [24].

Стереоспецифічність реакції у випадку використання заміщених ацетиленів відзначено у працях [27, 28]. Мультикомпонентною взаємодією арилацетиленів з тетрафторборатами арендіазонію та DABCO•(SO₂)₂ за наявності йодиду калію одержували *E*- β -йодовінілсульфони **G**.



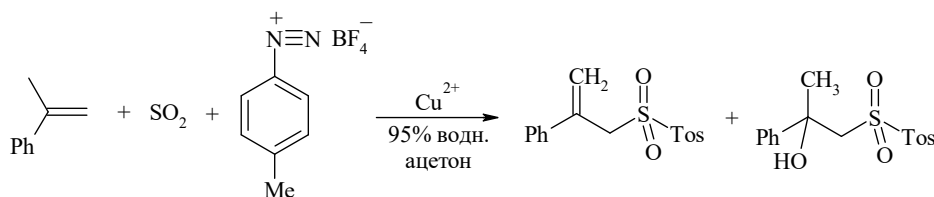
Автори також пропонують для цієї реакції механізм, який включає одноелектронний перенос:



Взаємодія арендіазонієвого катіона **K** з DABCO•(SO₂)₂ веде до утворення комплексу **A**, який генерує діоксид сірки, азот, арильний радикал і третинний амінокатіон-радикал **B**. Утворений арилсульфонільний радикал **D** атакує алкін **H**, що веде до утворення більш стійкого *Z*-алкенільного радикала **E**. Хлорид міді(I) сприяє SET-окисненню алкенільного радикала **E** до алкен-катіона **F**. Нуклеофільна

атака галогеніду на алкеніл-катион **F** відбувається здебільшого з менш утрудненої сторони, що забезпечує регіоселективність процесу з утворенням β -галогенсульфонів **G** або **J**.

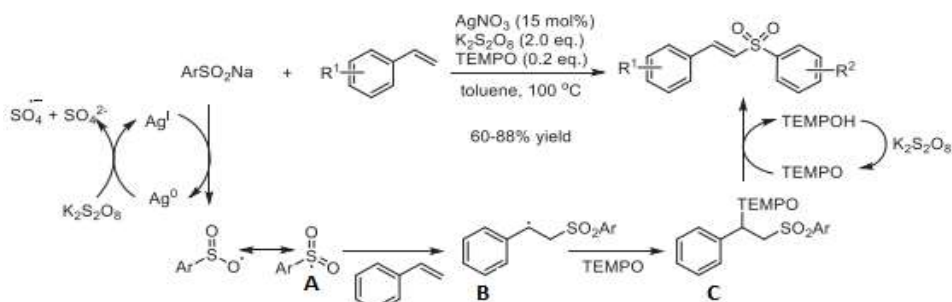
Описано цікавий напрям каталітичної взаємодії з хлоридами арендіазонію і оксидом сірки(IV) з утворенням продуктів гідроксиарилсульфонілювання [29]:



2.2. Сульфонілювання сульфінними кислотами та їхніми солями в умовах металокаталізу

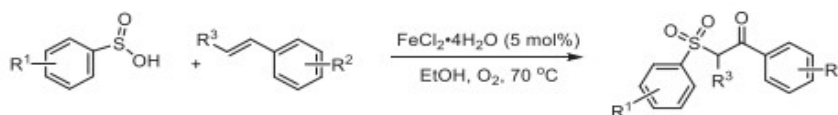
Арилсульфонільну групу можна також вводити у молекулу алкену чи алкіну за допомогою арилсульфінних кислот за умов каталізу солями міді. У разі коричної кислоти така реакція відбувається як арилсульфонілювання, що супроводжується декарбоксілюванням [30, 31]. Активні у цій реакції і алкіни [32], які можна успішно використовувати для одержання вініларилсульфонів.

Автори [33] використали для сульфонілювання стиренів каталіз за участю солей срібла. Арилсульфінати за наявності AgNO_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ та TEMPO ефективно приєднуються до стиренів, даючи вініларилсульфони з високою *E*-стереоселективністю.



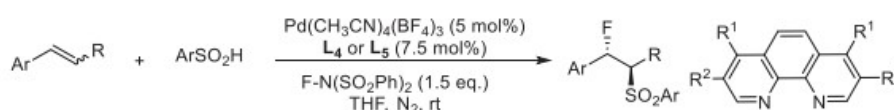
Реакція ефективна за наявності різних функційних груп в ароматичному кільці і не чутлива до стеричних перешкод. Вважають, що арилсульфонілювання відбувається як окиснення сульфінат-аніона до сульфонільного радикала **A**, що взаємодіє з алкеном, генеруючи стабільний бензильний радикал **B**, утворення якого фіксували виділенням проміжного адукту **C** з TEMPO.

У [34] повідомляють про каталітичну дифункціоналізацію алкенів арилсульфінними кислотами як джерела арилсульфонільного радикала та O_2 як окиснювача. Каталізатором цього перетворення були солі заліза(II):

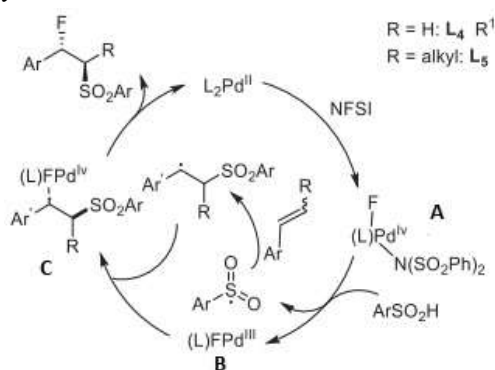


β -Кетосулфони за цією реакцією отримували з хорошими виходами.

Цікавою і перспективною є реакція фторарилсульфонілювання стиренів, каталізована солями паладію [35]. Реакція регіо- та діастереоселективна, нечутлива до природи замісників у ароматичних ядрах обох реагентів. У разі застосування *E*- та *Z*-стиренів відбувалося *анти*-фторарилсульфонілювання:

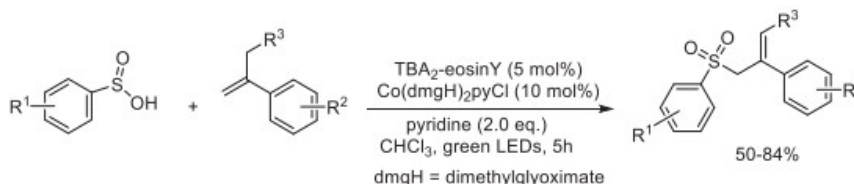


Автори постулюють початкове окиснення Pd^{II} за участю NFSI $\{\text{F-N}(\text{SO}_2\text{Ph})_2\}$ до $\text{Pd}^{\text{IV}}(\text{F})\text{N}(\text{SO}_2\text{Ph})_2$ **A**, який реагує з арилсульфіною кислотою через SET-механізм з утворенням сульфонільного радикала і Pd^{III} **B**. Арилсульфонільний радикал реагує зі стиреном через проміжне утворення бензильного радикала **C** з формуванням кінцевого продукту.



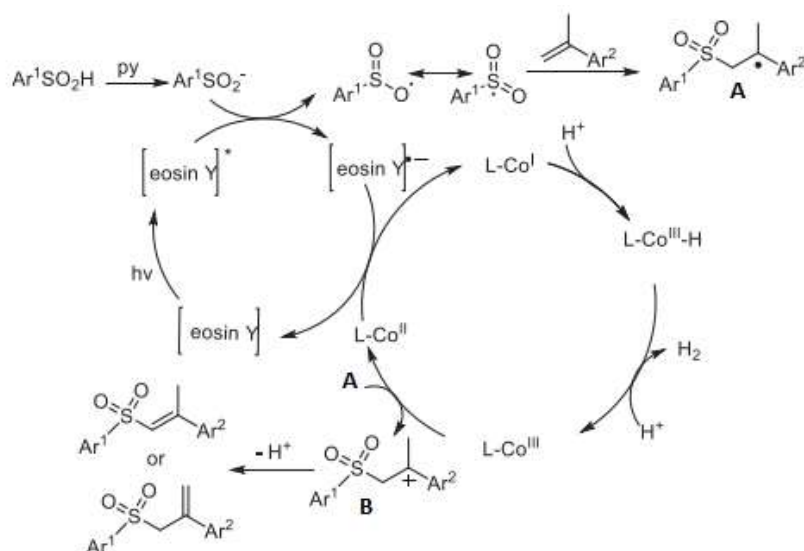
Подальше відновлення з вивільненням каталізатора Pd^{II} веде до утворення β -фторосулфону. Використання об'ємного каталізатора через стеричні утруднення забезпечує високу діастереоселективність процесу [36].

Арилсульфонілювання алкенів може відбуватися також як фотокаталітичний процес [37]. Утворенню арилсульфонільного радикала сприяє фотохімічне ініціювання за наявності еозину:



Еозин **Y** як фотосенсибілізатор переходить при опроміненні видимим світлом у збуджений стан **Y***, далі реагує з сульфінат-аніоном, утворюючи арилсульфонільний

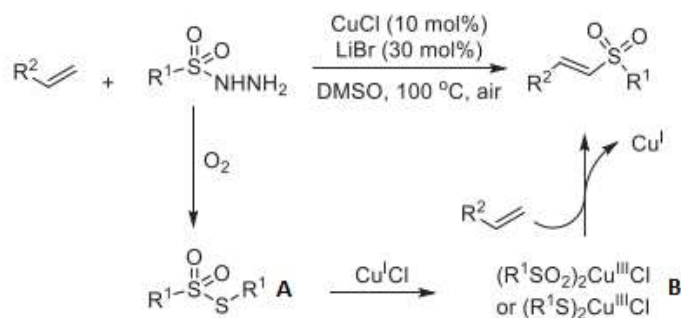
радикал. Він атакує α -метилстирен, утворює бензильний радикал **A**, який додатково окиснюється Co^{III} з утворенням Co^{II} та бензильного катіона **B**. Після елімінування протона утворюється аліл- або вінілсульфон. Фотокаталітичний цикл завершується взаємодією Co^{II} з радикал-аніоном еозину $\text{Y}^{\bullet-}$, а також генеруванням сполук Co^{I} .



Таку реакцію здійснили лише за участі α -метилстирену, натомість стирен і β -метилстирен виявили низьку реакційну здатність у таких самих умовах.

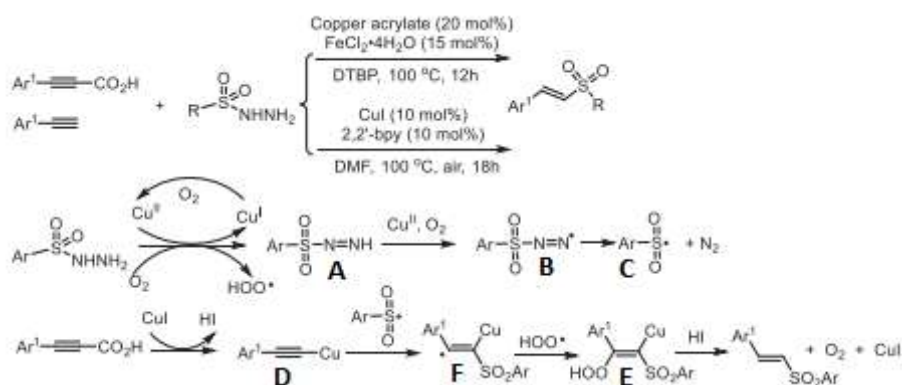
2.3. Сульфонілгідразиди як джерело арилсульфонільних радикалів

Легкодоступним джерелом арилсульфонільних радикалів є сульфонілгідразиди. Вони легко фрагментуються до сульфінат-іонів шляхом розщеплення S–N зв'язків з виділенням N_2 і H_2O як єдиних побічних продуктів [38–40]. Ініціатором реакції можуть бути солі міді(II) [39] та міді(I) [40]. Реакція цього типу відбувається як арилсульфонілювання з утворенням вініларилсульфонів. Заміщені стирени дають хороші виходи, реакція високо стереоселективна – спостерігали утворення лише *E*-вінілсульфонів. Аліларени утворюють у цій реакції алілсульфони з помірними виходами.



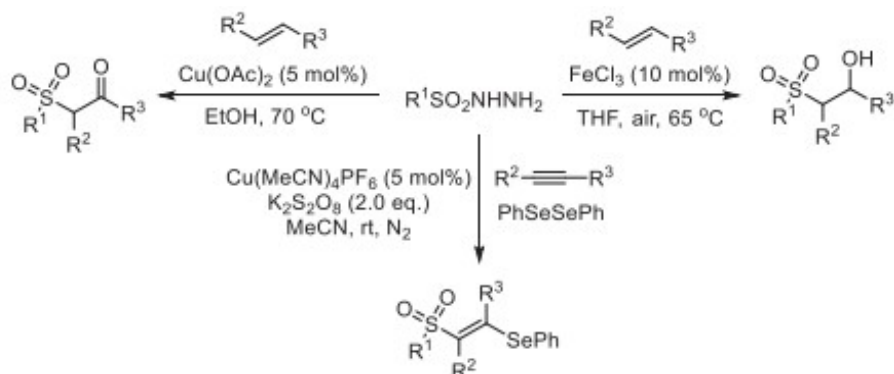
При окисненні киснем сульфонілгідразид може окиснюватися до тіосульфату (RSO_2SR) **A**, який вступає у реакцію з Cu^{I} , даючи сульфоніл-купрат Cu^{III} **B**, подальша реакція якого з алкеном дає бажаний сульфон [40]. Однак наведена схема не дає пояснення щодо стереоселективності процесу.

Вінілсульфони можна також отримати шляхом взаємодії арилсульфонілгідразидів з алкінами [41, 42]. Реакція описана для арилпропіонових кислот і для арилацетиленів. Сульфонування відбувається як радикальний процес.

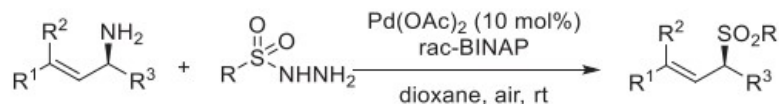


Вірогідний механізм включає каталітичну систему $\text{CuI}/2,2'$ -бпу. Спочатку Cu^{I} окиснюється O_2 до Cu^{II} , який надалі за наявності O_2 окиснює сульфонілгідразид до сульфонілдіазину **A**. Подальше окиснення веде до азорадикала **B**, який утворює сульфонільний радикал **C**. Взаємодія арилсульфонільного радикала **C** з арилацетиленом Cu^{I} **D** дає проміжний адукт **F**, що рекомбінує з радикалом пероксиду водню. Після вивільнення молекул O_2 та CuI під дією HI інтермедіат **E** розкладається до вінілсульфону.

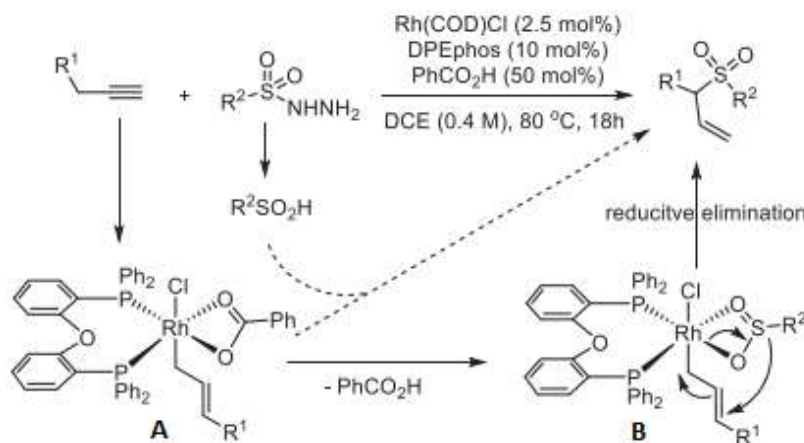
При дифункціоналізації подвійних/потрійних зв'язків утворені проміжні алкіларилсульфонільні радикали також можуть бути захоплені O_2 , селеном тощо. Утворюються, відповідно, β -гідрокси- [43], β -кето- [44, 45] та β -селено- [46] заміщені сульфони. Зауважимо, при використанні арилдиселенідів без будь-яких інших ізомерів утворюються лише термодинамічно стійкі *E*- β -селеновінілсульфони:



Алілсульфони синтезують головно нуклеофільним заміщенням в алілгалогенідах або алілових спиртах за наявності кислоти Льюїса [47]. Однак нещодавно повідомили про аеробне окиснювальне арилсульфонілювання первинних аліламінів і спиртів [48, 49] сульфонілгідрозидами при каталізі Pd(OAc)₂/BINAP {рацемічний 2,2'-біс(дифенілфосфіно)-1,1'-бінафтил}. Алілсульфони утворюються з хорошими виходами:



Запропоновано також одержання алільних арилсульфонів сульфонілюванням термінальних алкінів арилсульфонілгідрозидами за наявності каталітичної системи на основі родію/бензойної кислоти [50]:

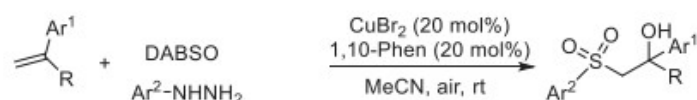


Цікавим є той факт, що кількість бензойної кислоти суттєво впливає на співвідношення алілсульфонів і вінілсульфонів. Запропонований можливий механізм реакції включає ізомеризацію алкіну під дією родієвого каталізатора до алену. Перенесення протона за участю бензойної кислоти сприяє утворенню проміжного адуку **A**, який надалі перетворюється у бажаний сульфен. Можливий також інший шлях: обмін лігандів від **A** до **B** з наступним відновним елімуванням і утворенням кінцевого алілсульфону. Автори зазначають, що ця реакція відбувається з гідрозидами арилсульфонових кислот, але не проходить з арилсульфінними кислотами.

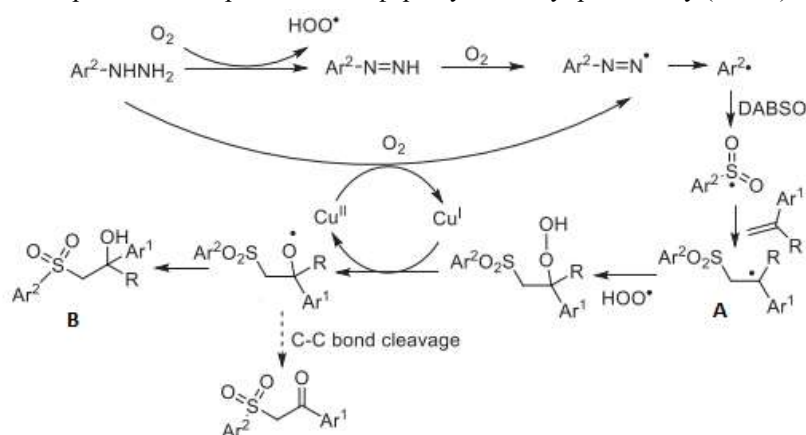
2.4. Використання DABSO як джерела сульфонільних радикалів

Варто зазначити, що арилсульфіти й арилсульфонілгідрозиди, про які йшлося вище, не є легкодоступними реагентами. Найчастіше арильний замісник у цих реагентах є толілом чи фенілом, що значно звужує синтетичні можливості реакцій. З огляду на це більш економічним і привабливим є пряме арилсульфонілювання з використанням діоксиду сірки. Оскільки діоксид сірки токсичний, складний у застосуванні (є газом), то привабливішими є тверді та нешкідливі сурогати SO₂. Як джерело SO₂ використовують DABSO, вперше застосований для синтезу N-аміносульфонамідів [51]. Відтоді у використанні DABSO досягнуто значного прогресу.

Група Willis розробила трикомпонентний підхід для синтезу сульфонів, використовуючи як каталізатор сполуки паладію [52]. DABSO використовують і для гідрокисульфонування алкенів [53]:



У цій реакції джерелом арилу слугував арилгідразид, який окиснювався до арильного радикала в аеробній атмосфері в умовах купрокаталізу (CuBr_2).

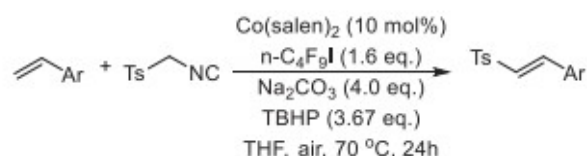


Арильний радикал захоплює SO_2 , подальше приєднання арилсульфонільного радикала до подвійного зв'язку дає проміжний алкільний радикал **A**, який може сполучатися з пероксидним радикалом. Після відновлення Cu(I) утворюється β -гідрокисульфону **B**. Ця реакція успішно відбувається для α -метилстирену, однак для стирену спостерігали утворення суміші β -гідрокси- та β -кетосульфону. Інші заміщені алкени дають β -кетосульони як основні продукти.

2.5. Використання альтернативних джерел арилсульфонільних радикалів

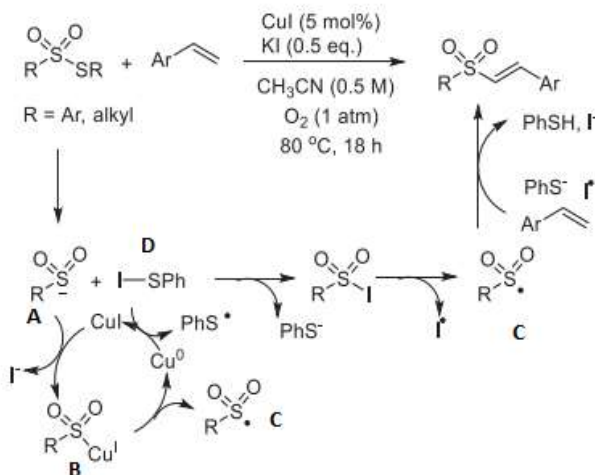
Як доступні та недорогі реагенти можна розглядати сульфати металів M_nSO_3 та тіосульфати $\text{M}_n\text{S}_2\text{O}_5$ [54]. Їх застосовують як джерело діоксиду сірки, причому SO_2 елімінується у разі додавання кислот Бренстеда. Розроблено серію реакцій арилсульфонілювання на основі метабісульфіту з використанням паладієвого каталізатора [55].

Джерелом $\text{ArSO}_2\cdot$ також може слугувати тозилметилізоціанід [58]: описано його фрагментування на тозилсульфонільний радикал за наявності кобальтового каталізатора та перфторалкілоїди. У цій реакції утворюються вінілсульфони:



Без перфтороалкілоїду вихід різко знижується. Очевидно, він активує C–S зв'язок, сприяючи утворенню сульфонільного радикала.

Нещодавно запропоновано спосіб сульфонілювання алкенів за наявності CuI та KI, де як джерело SO₂ використовували тиосульфати [56, 57]:

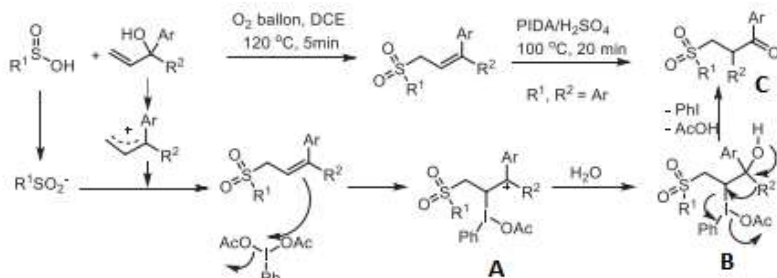


За нуклеофільної атаки йодид-іона I⁻ тиосульфати утворюють сульфінат-аніон **A**, який може утворювати купратний інтермедіат RSO₂Cu (**B**), після дисоціації якого утворюється сульфонільний радикал **C**. I–SPh (**D**) також може реагувати з сульфінат-аніоном **A** з утворенням сульфонільного радикала **C**. Подальша взаємодія з алкеном дає очікуваний вінілсульфон. Арилтіосульфати дають хороші результати, а от алкілтіосульфати у цій реакції не працюють.

2.6. Окисне сульфонілювання без металокаталізу

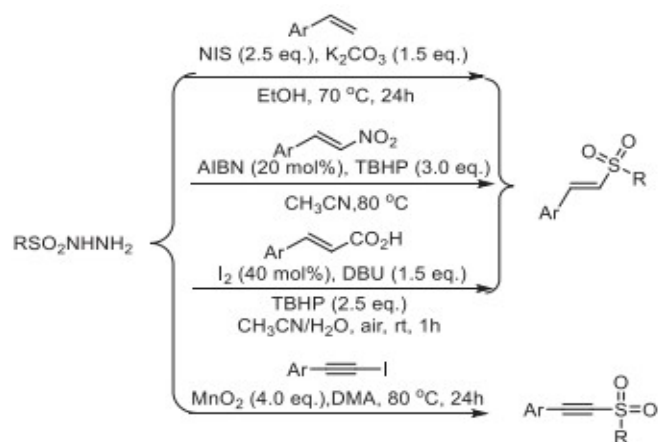
Дуже привабливими є окиснювальні стратегії арилсульфонілювання, що не потребують металів. На сьогодні багато робіт присвячено *metal-free*-сульфонілюванню.

Автори праці [59] реалізували арилсульфонілювання алкенів реакцією арилалілових спиртів із сульфінновими кислотами за наявності O₂:

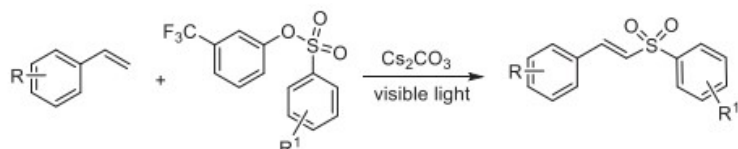


Діарилаліларилсульфони утворюються *in situ* за наявності PhI(OAc)₂. Спочатку формується інтермедіат **B**, а після 1,2-міграції фенілу й елімінування PhI утворюються γ -кетосульфони **C**.

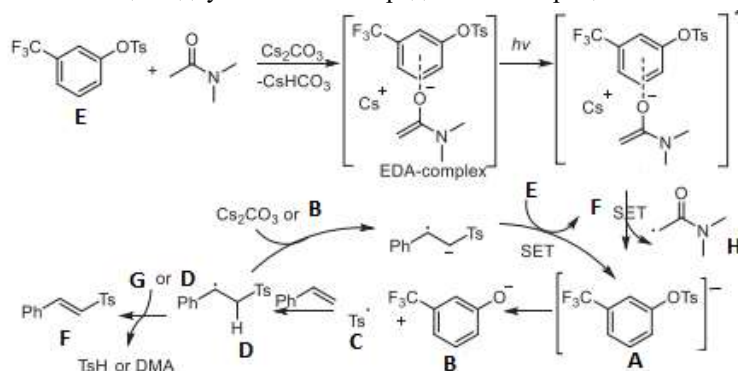
З'ясовано, що стирени можуть реагувати з сульфонілгідрозидами без метало-вмісних каталізаторів за участі N-йодосукциніміду (NIS) [60]. Він відіграє подвійну роль у реакції, діючи як окиснювач і утворюючи сульфонільний радикал, а також як радикальна пастка для генерування β-йодидсульфону. Заміщені стирени – β-нітростирен [61, 62], коричня кислота [63, 64] можуть утворювати вінілсульфони в умовах окисного арилсульфонілювання. Утворені проміжні алкіларильні радикали можуть зазнавати декарбоксілювання чи денітрування. Із йодалкінів в умовах сульфонілювання утворюються алкінілсульфони шляхом дейодування утвореного проміжного вінільного радикала [65]:



Нещодавно описано генерування сульфонільних радикалів видимим світлом, без участі перехідних металів [66].

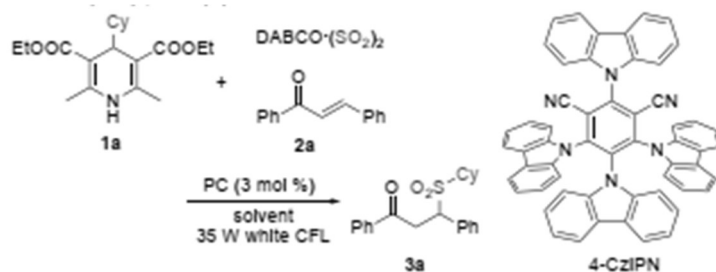


Як сульфонілюючі реагенти використовували фенольні естри арилсульфін-ових кислот. Реакція відбувається як іон-радикальний процес.

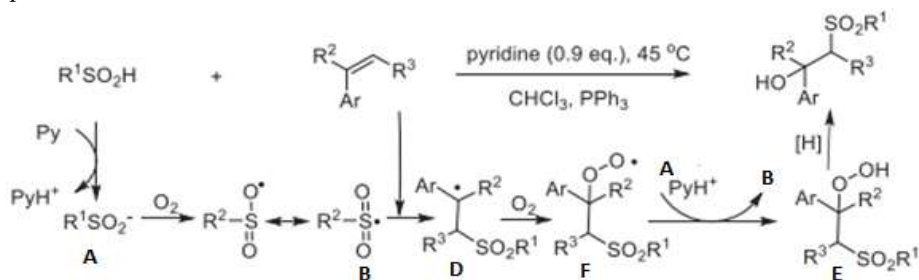


Спочатку утворюється комплекс арилтозилату та розчинника (ДМФА) за участю карбонату цезію. Після збудження, спричиненого світлом, з подальшим одноелектронним переносом утворюється інтермедіат **A**, який фрагментує на сульфонільний радикал **C** і феноксид **B**. Після взаємодії радикала **C** зі стилреном утворюється бензильний радикал **D**, який потім елімінує атом водню, даючи вінілсульфон **F**. Інший можливий шлях, що веде до вінілсульфону **F**, – це депротонування бензильного радикала **D** з подальшим міжмолекулярним SET-процесом. Найкращу реакційну здатність виявили фенольні естери арилсульфінових кислот з *мета*-CF₃-групою в ароматичному кільці. Дизаміщені стилрени також можуть бути використані у цій реакції для отримання тризаміщених вінілсульфонів із помірними виходами.

Цікавий варіант реакції гідросульфонування описаний у праці [67]. Автори запропонували використовувати у реакції як джерело радикалів 4-заміщені дигідропіридини Ганча в умовах фоторедокс-каталізу:

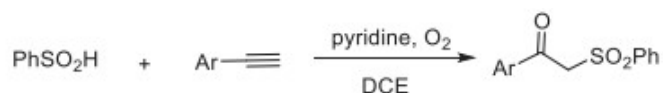


Як звичайно для активації кисню застосовують перехідні метали, тоді як окиснення без участі металів досить складне завдання. Автори [68] розробили безметалеве гідрокисульфонування стилренів або α -алкілстиленів, використовуючи O₂ як джерело кисню та єдиний окиснювач. Ця реакція каталізується піридином як основою:



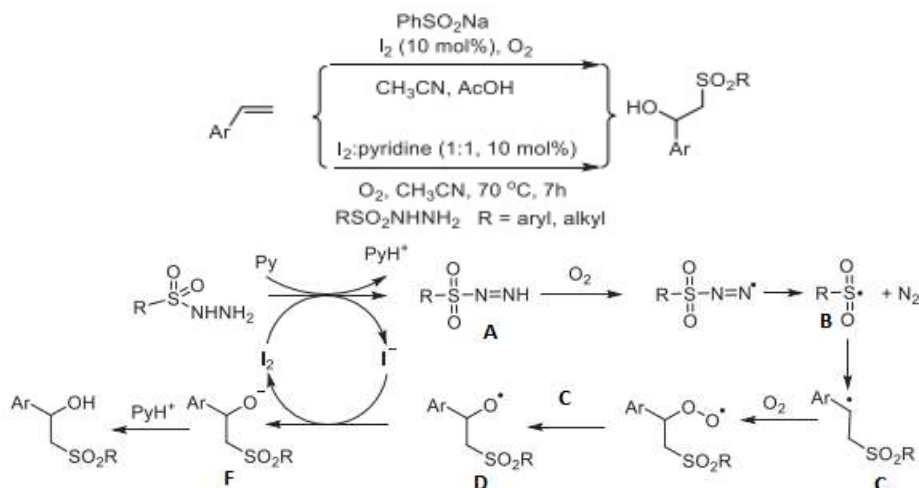
Взаємодія сульфїтної кислоти з піридином дає сульфїнільний аніон **A**, який далі доокиснюється до сульфонільного радикала **B** киснем. Взаємодія арилсульфонільного радикала **B** з алкеном дає бензильний радикал **D**, який може додатково реагувати з O₂, утворюючи пероксидний радикал **F**. Після SET-переносу та переносу протона утворюється β -пероксисульфон **E**, який дає β -гідрокисульфон за участю сульфїнової кислоти або PPh₃.

Стратегія гідроксиарилсульфонілювання за ініціювання O_2 також була застосована і до термінальних алкінів, які з високими виходами дають β -кетосульфони [69]:



У цьому процесі роль піридину зводиться до ролі основи, що подавляє АТРА-процес (atom transfer radical addition), включаючи процес елімінування атома водню, що сприяє утворенню вінілсульфонів. Крім того, піридин запобігає самоокисненню сульфінної кислоти в умовах реакції (використання O_2).

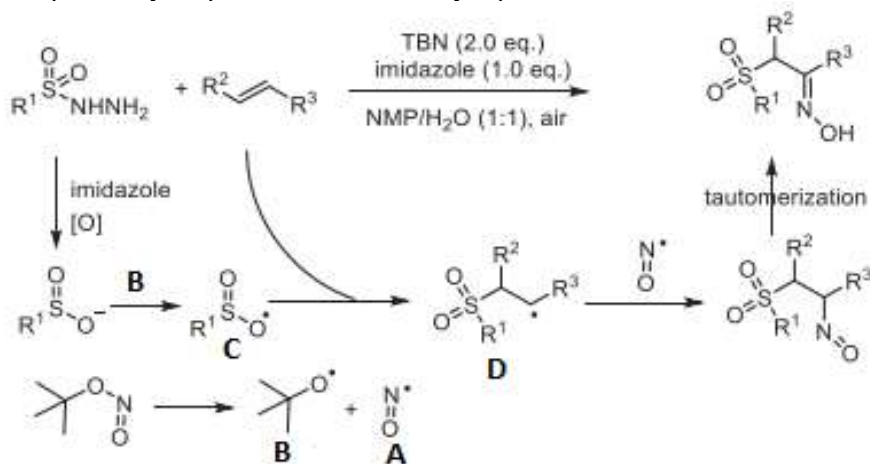
Каталітичну роль металу в одноелектронному переносі може виконувати і молекулярний йод [54, 68, 69]. Каталітичний цикл у цьому випадку забезпечує редокс-система $I_2 \rightleftharpoons 2I^-$. Легко окиснюються до сульфонільних радикалів молекулами I_2 в *metal-free*-процесах сульфінати натрію [70] та сульфонілгідрозиди [71]. Ці реакції ведуть до аеробного гідроксиарилсульфонілювання олефінів:



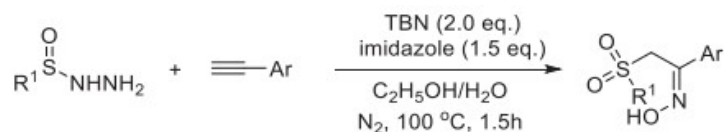
Відбувається поетапне окиснення сульфонілгідрозиду до сульфонілдіазину **A** та сульфонільного радикала **B**, який з алкеном утворює бензильний радикал **C**. Після захоплення O_2 з подальшим гомолітичним розщепленням пероксидного радикала утворюється радикал **D**, який відновлюється I^- до аніона **F**, після протонування якого отримують β -гідрокисульфон. Ця реакція дає хороші виходи для ароматичних, але не для аліфатичних сульфонілгідрозидів, що можна пояснити різницею у стабільності радикалів, утворених з алкіл- та арилалкенів.

Промотором окиснення сульфонілу до сульфонільного радикала в окисних умовах (O_2) є також *трет*-бутилнітрит (TBN). Розроблено оксимоарилсульфонілювання алкенів, ініційоване TBN, з використанням сульфінних кислот [72] або сульфонілгідрозидів [73] як сульфонільних агентів. Як основні промотори реакції використовували піридин, імідазол. Вважають [73], що TBN розкладається на радикал оксиду азоту **A** та *трет*-бутилоксильний радикал **B**. Він окиснює сульфонільний аніон до сульфонільного радикала **C**, який реагує зі стиреном, даючи

алкілсульфонільний радикал **D**. Після захоплення радикала NO^\bullet та подальшої таутомеризації був отриманий бажаний α -сульфонілоксим.



β -Оксимосульфонілювання з застосуванням сульфонілгідразидів було розроблено і для алкінів [74]:



Ця реакція реалізована як каскадна дифункціоналізація алкіну для отримання α -сульфонілетанових оксимів в умовах *metal-free*-каталізу. Реакцію проводили в екологічному безпечному розчиннику (спирт- H_2O), застосовували гідразиди арилсульфінових кислот та імідазол як основу.

Отож, як видно з наведеного огляду, в останні роки запропоновано різноманітні підходи до конструювання жирноароматичних сульфонів. Не всі з них є препаративними, а сфера застосування деяких з них обмежена. Тому подальші роботи у цьому напрямі не втрачають своєї актуальності.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Heinrich M.R.* Intermolecular Olefin functionalisation Involving Aryl Radicals Generated from Arenediazonium Salts. *Chem. Eur. J.* 2009. Vol. 15. P. 820–833. (<https://doi.org/10.1002/chem.200801306>).
2. *Chernyak N., Buchwald S.* Continuous-Flow Synthesis of Monoarylated Acetaldehydes Using Aryldiazonium Salts. *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134. P. 12466–12469. (<https://doi.org/10.1021/ja305660a>).
3. *Ogerc N., Grogneć E.L., Felpin F-X.* Handling diazonium salts in flow for organic and material chemistry. *Org. Chem. Front.* 2015. Vol. 2. P. 590–614. (<https://doi.org/10.1039/c5qo00037h>).

4. *Salas C., Heinrich M. R.* Fixation and recycling of nitrogen monoxide through carbonylation reactions. *Green Chem.* 2014. Vol. 16(6). P. 2982–2987. (<https://doi.org/10.1039/c3gc42432d>).
5. *Salas C., Blank O., Heinrich M. R.* Radical Carbonylation and Recycling of the Waste Gas Nitrogen Monoxide. *Chemistry. A European Journal.* 2011. Vol. 17(34). P. 9306–9310. (<https://doi.org/10.1002/chem.201101565>).
6. *Hofman 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. (<https://doi.org/10.1021/acs.oprd.5b00298>).
7. *Hari D.P., König B.* Synthetic applications of eosin Y in photoredox catalysis. *Chem. Commun (Camb).* 2014. Vol. 50(51). P. 6688–6699. (<https://doi.org/10.1039/c4cc00751d>).
8. *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. (<https://doi.org/10.1007/s11426-014-5158-z>).
9. *Neumann M., Zeitler K.* Cooperative Hydrogen-Bond-Promoted Organophotoredox Catalysis Strategy for Highly Diastereoselective, Reductive Enone Cyclization. *Chem. Eur. J.* 2013. Vol. 19. P. 6950–6955. (<https://doi.org/10.1002/chem.201204573>).
10. *Neumann M., Földner S., König B., Zeitler K.* Cooperative Asymmetric Organophotoredox Catalysis with Visible Light. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. Vol. 50. P. 951–954. (<https://doi.org/10.1002/anie.201002992>).
11. *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. (<https://doi.org/10.1021/cr00087a004>).
12. *Bila E., Obushak M.* Mechanism of reaction of unsaturated compounds with arenediazonium salts. Ion radical attachment to a multiple bond. *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2010. Vol. 25. P. 111–141. (in Ukrainian).
13. *Rondevedt C. S.* Arylation of unsaturated compounds by diazonium salts (the Meerwein arylation reaction). *Organic Reactions.* N.Y. – L.: John Wiley and Sons. 1976. Vol. 24. P. 225–259. (<https://doi.org/10.1002/0471264180.or024.03>).
14. *Bila E., Ganushchak M., Obushak M.* Arenecarbonylation of styrene by arenediazonium salts carbon monoxide. *Visnyk Lviv Univ., Ser. Khim.* 2002. Vol. 41. P. 164–166 (in Ukrainian).
15. *Majek M., Wangelin A.J.* Metal-Free Carbonylations by Photoredox Catalysis. *Angew. Chem.* 2014. Vol. 54(7). P. 2270–2274. (<https://doi.org/10.1002/anie.201408516>).
16. *Miyabe H.* Organic Reactions Promoted by Metal-Free Organic Dyes Under Visible Light Irradiation. *IntechOpen.* 2018. (<https://doi.org/10.5772/intechopen.70507>).
17. *Hari P.D., Hering T., König B.* The Photoredox-Catalyzed Meerwein Addition Reaction: Intermolecular Amino-Arylation of Alkenes. *Angewandte Chemie International Edition.* 2013. Vol. 53(3). P. 725–728. (<https://doi.org/10.1002/anie.201307051>).
18. *Jiang X.* Sulfur atom transfer (SAT) reaction. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2017. Vol. 192(2). P. 169–171. (<https://doi.org/10.1080/10426507.2017.1250762>).
19. *Otocka S., Kwiatkowska M., Madalińska L., Kielbasiński P.* Chiral Organosulfur Ligands/ Catalysts with a Stereogenic Sulfur Atom: Applications in Asymmetric Synthesis. *Chem. Rev.* 2017. Vol. 117. P. 4147–4181. (<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00517>).
20. *Li Y., Fan Y.* Recent advances in C–S bond construction to synthesize sulfone // *Synthetic Communications.* 2019. Vol. 49(23). P. 3227–3264. (<https://doi.org/10.1080/00397911.2019.1656747>).
21. *Meerwein H., Büchner E., Emster K.* Über die Einwirkung aromatischer Diazoverbindungen auf α,β -unge-sättigte Carbonylverbindungen. *J. Prakt. Chem.* 1939. Vol. 152(2). P. 237–266. (<https://doi.org/10.1002/prac.19391520705>).

22. *Fürst M. C., 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. (<https://doi.org/10.1002/chem.201703954>).
23. *Obushak N. D., Buchinskii A. M., Bilaya E.E., Ganushchak N.I.* On the interaction of β -nitrostyrene and benzalacetone with Arenediazonium Chlorides and SO₂. *Russ. J. Obsch. Chem.* 1997. Vol.67(8). P. 1405. (in Russian).
24. *Obushak N.D., Bila E.E., Ganushchak N.I.* Interaction of α - and β -halogen-styrenes with aryldiazonium chlorides and sulfur dioxide. Synthesis of substituted styrylsulfones. *Russ. J. Org. Chem.* 1991. Vol. 27(11). P. 2372–2376. (in Russian).
25. *Bila E., Rohovyk M.* Arylsulfonylation of phenylacetylene. Synthesis α -chlorostyrylarylsulfones. *Visnyk Lviv Univ., Ser. Khim.* 2019. Vol. 60. P. 275–279. (in Ukrainian). (<https://doi.org/10.30970/vch.6002.275>).
26. *Obushak N. D., Lyakhovich M. B., Bilaya E. E.* Arenediazonium Tetrachlorocuprates(II). Modified Versions of the Meerwein and Sandmeyer. *Russ. J. Org. Chem.* 2002. Vol. 38(1). P. 38–46. (in Russian). (<https://doi.org/10.1023/a:1015394423091>).
27. *Kadari L., Palakodety R. K., Yallapragada L. P.* Iodine-Catalyzed Facile Approach to Sulfones Employing TosMIC as a Sulfonylating Agent. *Org. Letters.* 2017. Vol. 19(10). P. 2580–2583. (<https://doi.org/10.1021/acs.orglett.7b00896>).
28. *Xiang Y. Kuang Y., Wu J.* Generation of β -Halovinylsulfones through a Multicomponent Reaction with Insertion of Sulfur Dioxide. *Chem. Eur. J.* 2017. Vol. 23. P. 6996–6999. (<https://doi.org/10.1002/chem.201701465>).
29. *Bila E., Obushak M.* Copper-catalyzed hydroxyarylsulfonylation of 2-methylpropene using aryldiazonium salts and sulfur dioxide. *Visnyk Lviv Univ., Ser. Khim.* 2019. Vol. 60. P. 309–315. (in Ukrainian). (<https://doi.org/10.30970/vch.6002.309>).
30. *Jiang Q., Xu B., Jia J., Zhao A., Zhao Y.-R., Li Y.-Y., He N.-N., Guo C.-C.* Copper-Catalyzed Aerobic Decarboxylative Sulfonylation of Cinnamic Acids with Sodium Sulfinates: Stereospecific Synthesis of (E)-Alkenyl Sulfones. *J. Org. Chem.* 2014. Vol.79. P. 7372–7379. (<https://doi.org/10.1021/jo5010845>).
31. *Bila E., Ganushchak N.* Cuprous catalytic arenesulphonylation of cinnamic acid by aryldiazonium chlorides and SO₂. *Visnyk Lviv Univ., Ser. Khim.* 2000. Vol. 39. P. 256–258.
32. *Wei W., Li J., Yang D., Wen J., Jiao Y., You J., Wang H.* Copper-Catalyzed Highly Selective Direct Hydrosulfonylation of Alkynes with Arylsulfinic Acids Leading to Vinyl Sulfones. *Org. Biomol. Chem.* 2014. Vol. 12. P. 1861–1864. (<https://doi.org/10.1039/c3ob42522c>).
33. *Gui Q., Han K., Liu Z., Su Z., He X., Jiang H., Tian B., Li Y.E.* Selective Synthesis of Vinyl Sulfones via Silver-Catalyzed Sulfonylation of Styrenes. *Org. Biomol. Chem.* 2018. Vol. 16. P. 5748–5751. (<https://doi.org/10.1039/C8OB01502C>).
34. *Wei W., Wen J., Yang D., Wu M., You J., Wang H.* Iron-Catalyzed Direct Difunctionalization of Alkenes with Dioxygen and Sulfinic Acids: A Highly Efficient and Green Approach to β -Ketosulfones. *Org. Biomol. Chem.* 2014. Vol. 12. P. 7678–7681. (<https://doi.org/10.1039/C4OB01369G>).
35. *Yuan Z., Wang H. Y., Mu X., Chen P., Guo Y.-l., Liu G.* Highly Selective Pd-Catalyzed Intermolecular Fluorosulfonylation of Styrenes. *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137. P. 2468–2471. (<https://doi.org/10.1021/ja5131676>).
36. *Emer E., Pfeifer L., Brown J. M., Gouverneur V.* Cis-Specific Hydrofluorination of Alkenylarenes under Palladium Catalysis through an Ionic Pathway. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2014. Vol. 53. P. 4181–4185. (<https://doi.org/10.1002/anie.201310056>).
37. *Zhang G., Zhang L., Yi H., Luo Y., Qi X., Tung C.-H., Wu L.-Z., Lei A.* Visible-Light Induced Oxidant-Free Oxidative Cross-Coupling for Constructing Allylic Sulfones from Olefins and Sulfinic Acids. *Chem. Commun. (Camb.)* 2016. Vol. 52. P. 10407–10410. (<https://doi.org/10.1039/c6cc04109d>).

38. Yang F. L., Tian S. K. Sulfonyl Hydrazides as Sulfonyl Sources in Organic Synthesis. *Tetrahedron Lett.* 2017. Vol. 58. P. 487–504. (<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2016.12.058>).
39. Wu X.-M., Wang Y. Mild and Base-Free Synthesis of Unsymmetrical Diaryl Sulfones from Arylboronic Acids and Arylsulfonyl Hydrazides. *Synlett.* 2014. Vol. 25. P. 1163–1167. (<https://doi.org/10.1055/s-0033-1341023>).
40. Li X., Xu Y., Wu W., Jiang C., Qi C., Jiang H. Copper-Catalyzed Aerobic Oxidative NS Bond Functionalization for C-S Bond Formation: regio- and Stereoselective Synthesis of Sulfones and Thioethers. *Chemistry.* 2014. Vol. 20. P. 7911–7915. (<https://doi.org/10.1002/chem.201402815>).
41. Rong G., Mao J., Yan H., Zheng Y., Zhang G. Iron/Copper Co-Catalyzed Synthesis of Vinyl Sulfones from Sulfonyl Hydrazides and Alkyne Derivatives. *J. Org. Chem.* 2015. Vol. 80. P. 4697–4703. (<https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b00558>).
42. Li S., Li X., Yang F., Wu Y. Copper Catalyzed Direct Decarboxylative Hydrosulfonylation of Aryl Propiolic Acids with Sulfonylhydrazides Leading to Vinylsulfones. *Org. Chem. Front.* 2015. Vol. 2. P. 1076–1079. (<https://doi.org/10.1039/C5QO00212E>).
43. Taniguchi T., Idota A., Ishibashi H. Iron-Catalyzed Sulfonyl Radical Formations from Sulfonylhydrazides and Oxidative Addition to Alkenes. *Org. Biomol. Chem.* 2011. Vol. 9. P. 3151–3153. (<https://doi.org/10.1039/c0ob01119c>).
44. Cai S., Chen D., Xu Y., Weng W., Li L., Zhang R., Huang M. Visible-Light Promoted Syntheses of *b*-Keto Sulfones from Alkynes and Sulfonylhydrazides. *Org. Biomol. Chem.* 2016. Vol. 14. P. 4205–4209. (<https://doi.org/10.1039/c6ob00617e>).
45. Wei W., Liu C., Yang D., Wen J., You J., Suo Y., Wang H. Copper-Catalyzed Direct Oxysulfonylation of Alkenes with Dioxide and Sulfonylhydrazides Leading to *b*-Ketosulfones. *Chem. Commun. (Camb.)* 2013. Vol. 49. P. 10239–10241. (<https://doi.org/10.1039/c3cc45803b>).
46. Liu Y., Zheng G., Zhang Q., Li Y., Zhang Q. Copper-Catalyzed Three Component Regio- and Stereospecific Selenosulfonation of Alkynes: Synthesis of (*E*)-*b*-Selenovinyl Sulfones. *J. Org. Chem.* 2017. Vol. 82. P. 2269–2275. (<https://doi.org/10.1021/acs.joc.6b03049>).
47. Reddy M. A., Reddy P. S., Sreedhar B. Iron(III) Chloride-Catalyzed Direct Sulfonylation of Alcohols with Sodium Arenesulfonates. *Adv. Synth. Catal.* 2010. Vol. 352. P. 1861–1869. (<https://doi.org/10.1002/adsc.200900905>).
48. Wang T.-T., Wang F.-X., Yang F.-L., Tian S.-K. Palladium-Catalyzed Aerobic Oxidative Coupling of Enantioenriched Primary Allylic Amines with Sulfonyl Hydrazides Leading to Optically Active Allylic Sulfones. *Chem. Commun. (Camb.)* 2014. Vol. 50. P. 3802–3805. (<https://doi.org/10.1039/c4cc00275j>).
49. Xu J.-K., Gu Y., Tian S.-K. Enantiospecific Allylic Alkylation of Substituted Hydrazines with Allylic Alcohols. *Chin. J. Org. Chem.* 2015. Vol. 35. P. 618. (<https://doi.org/10.6023/cjoc201412049>).
50. Xu K., Khakyzadeh V., Bury T., Breit B. Direct Transformation of Terminal Alkynes to Branched Allylic Sulfones. *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136. P. 16124–16127. (<https://doi.org/10.1021/ja509383r>).
51. Nguyen B., Emmet E. J., Willis M. C. Palladium-Catalyzed Aminosulfonylation of Aryl Halides. *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132. P. 16372–16373. (<https://doi.org/10.1021/ja1081124>).
52. Emmett E. J., Hayter B. R., Willis M. C. Palladium-Catalyzed Three-Component Diaryl Sulfone Synthesis Exploiting the Sulfur Dioxide Surrogate DABSO. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2013. Vol. 52. P. 12679–12683. (<https://doi.org/10.1002/anie.201305369>).
53. Zhang J., Xie W., Ye S., Wu J. Synthesis of *b*-Hydroxysulfones through a Copper(II)-Catalyzed Multicomponent Reaction with the Insertion of Sulfur Dioxide. *Org. Chem. Front.* 2019. Vol. 6. P. 2254–2259. (<https://doi.org/10.1039/C9QO00520J>).

54. *Ye S., Wu J. A.* Palladium-Catalyzed Reaction of Aryl Halides, Potassium Metabisulfite, and Hydrazines. *Chem. Commun. (Camb.)* 2012. Vol. 48. P. 10037–10039. (<https://doi.org/10.1039/c2cc34957d>).
55. *Shavnya A., Coffey S. B., Smith A. C., Mascitti V.* Palladium-Catalyzed Sulfonation of Aryl and Heteroaryl Halides: Direct Access to Sulfones and Sulfonamides. *Org. Lett.* 2013. Vol. 15. P. 6226–6229. (<https://doi.org/10.1021/ol403072r>).
56. *Shyam P. K., Son S., Jang H.-Y.* Copper-Catalyzed Sulfonylation of Alkenes and Amines by Using Thiosulfonates as a Sulfonylating Agent. *Eur. J. Org. Chem.* 2017. Vol. 34. P. 5025–5031. (<https://doi.org/10.1002/ejoc.201700971>).
57. *Son S., Shyam P. K., Park H., Jeong I., Jang H. Y.* Complementary Strategy for Regioselective Synthesis of Diverse β -Hydroxysulfones from Thiosulfonates. *Eur. J. Org. Chem.* 2018. Vol. 25. P. 3365–3371. (<https://doi.org/10.1002/ejoc.201800778>).
58. *Chu X.-Q., Ge D., Loh T.-P., Shen Z.-L.* Oxidant-Directed Chemoselective Sulfonylation and Sulfonyloximation of Alkenes via Cleaving the C–S Bond in TosMIC. *Org. Chem. Front.* 2019. Vol. 6. P. 835–840. (<https://doi.org/10.1039/C8QO01346B>).
59. *Chu X.-Q., Meng H., Xu X.-P., Ji S.-J.* One-Pot Synthesis of Allylic Sulfones, Ketosulfones, and Triflyl Allylic Alcohols from Domino Reactions of Allylic Alcohols with Sulfinic Acid Under Metal-Free Conditions. *Chemistry*. 2015. Vol. 21. P. 11359–11368. (<https://doi.org/10.1002/chem.201500469>).
60. *Pramanik M., Choudhuri K., Mal P. N.* Iodosuccinimide as Bifunctional Reagent in (E)-Selective C(sp²)H Sulfonylation of Styrenes. *Asian J. Org. Chem.* 2019. Vol. 8. P. 144–150. (<https://doi.org/10.1002/ajoc.201800644>).
61. *Kumar S., Singh R., Singh K. N.* AIBN-Initiated Denitrative Cross-Coupling Reactions of *b*-Nitrostyrenes with Sulfonyl Hydrazides/Disulfides: A Metal-Free Approach towards Vinyl Sulfones. *Asian J. Org. Chem.* 2018. Vol. 7. P. 359–362. (<https://doi.org/10.1002/ajoc.201700632>).
62. *Nie G., Deng X., Lei X., Hu Q., Chen Y.* Mn(III)-Mediated Regioselective Synthesis of (E)-Vinyl Sulfones from Sodium Sulfinates and Nitro-Olefins. *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. P. 75277–75281. (<https://doi.org/10.1039/C6RA17842A>).
63. *Singh R., Allam B. K., Singh N., Kumari K., Singh S. K., Singh K. N.* Direct Metal-Free Decarboxylative Sulfonyl Functionalization (DSF) of Cinnamic Acids to *a,b*-Unsaturated Phenyl Sulfones. *Org. Lett.* 2015. Vol. 17. P. 2656–2659. (<https://doi.org/10.1021/acs.orglett.5b01037>).
64. *Li P., Wang G.-W.* Visible-Light-Induced Decarboxylative Sulfonylation of Cinnamic Acids with Sodium Sulfinates by Using Merrifield Resin Supported Rose Bengal as a Catalyst. *Org. Biomol. Chem.* 2019. Vol. 17. P. 5578–5585. (<https://doi.org/10.1039/c9ob00790c>).
65. *Chen P., Zhu C., Zhu R., Wu W., Jiang H.* MnO₂-Promoted Oxidative Radical Sulfonylation of Haloalkynes with Sulfonyl Hydrazides: C(sp)-S Bond Formation towards Alkynyl Sulfones. *Chem. Asian J.* 2017. Vol. 12. P. 1875–1878. (<https://doi.org/10.1002/asia.201700550>).
66. *Ratushnyy M., Kamenova M., Gevorgyan V. A.* Mild Light-Induced Cleavage of the S–O Bond of Aryl Sulfonate Esters Enables Efficient Sulfonylation of Vinylarenes. *Chem. Sci.* 2018. Vol. 9. P. 7193–7197. (<https://doi.org/10.1039/c8sc02769b>).
67. *Wang X., Yang M., Xie W., Fan X., Wu J.* Photoredox-catalyzed hydrosulfonylation reaction of electrondeficient alkenes with substituted Hantzsch esters and sulfur dioxide. *Chem. Com.* 2019. Vol. 55. P. 6010–6013. (<https://doi.org/10.1039/C9CC03004B>).
68. *Lu Q., Zhang J., Wei F., Qi Y., Wang H., Liu Z., Lei A.* Aerobic Oxysulfonylation of Alkenes Leading to Secondary and Tertiary *b*-Hydroxysulfones. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2013. Vol. 52. P. 7156–7159. (<https://doi.org/10.1002/anie.201301634>).

69. Lu Q., Zhang J., Zhao G., Qi Y., Wang H., Lei A. Dioxygen-Triggered Oxidative Radical Reaction: direct Aerobic Difunctionalization of Terminal Alkynes toward β -Keto Sulfones. *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135. P. 11481–11484. (<https://doi.org/10.1021/ja4052685>).
70. Kariya A., Yamaguchi T., Nobuta T., Tada N., Miura T., Itoh A. Molecular-Iodine-Catalyzed Aerobic Oxidative Synthesis of β -Hydroxy Sulfones from Alkenes. *RSC Adv.* 2014. Vol. 4. P. 13191–13194. (<https://doi.org/10.1039/C3RA47863G>).
71. Choudhuri K., Achar T. K., Mal P. Iodine-Triggered Aerobic Oxysulfonylation of Styrenes. *Adv. Synth. Catal.* 2017. Vol. 359. P. 3566–3576. (<https://doi.org/10.1002/adsc.201700772>).
72. Chen F., Zhou N.-N., Zhan J.-L., Han B., Yu W. Tret-Butyl Nitrite-Mediated Vicinal Sulfoximation of Alkenes with Sulfinic Acids: A Highly Efficient Approach toward α -Sulfonyl Ketoximes. *Org. Chem. Front.* 2017. Vol. 4. P. 135–139. (<https://doi.org/10.1039/C6QO00535G>).
73. Wang B., Tang L., Liu L., Li Y., Yang Y., Wang Z. Base-Mediated Tandem Sulfonylation and Oximation of Alkenes in Water. *Green Chem.* 2017. Vol. 19. P. 5794–5799. (<https://doi.org/10.1039/C7GC03051G>).
74. Wang B., Yan Z., Liu L., Wang J., Zha Z., Wang Z. TBN-Mediated Regio- and Stereoselective Sulfonylation and Oximation (Oximosulfonylation) of Alkynes with Sulfonyl Hydrazines in EtOH/H₂O. *Green Chem.* 2019. Vol. 21. P. 205–212 (<https://doi.org/10.1039/c8gc02708k>).

SUMMARY

Evgenia BILA, Daryna SOLTYS, Mykola OBUSHAK

THREE-COMPONENT REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS WITH ARENEDIASONIUM SALTS AND NEUTRAL NUCLEOPHILS. ARYLSULFONYLATION

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

The results of recent achievements on the interaction of arenediazonium salts with unsaturated compounds in the presence of neutral nucleophiles are summarized. New examples of multicomponent transformations with the participation of such neutral nucleophiles as CO (arylcabonylation), NO (arylnitrosylation), acetonitrile (aminoarylation), SO₂ (arylsulfonylation) and others are given. These reactions can be applied to alkenes, alkynes, aromatic compounds. Mild reaction conditions allow the use of reagents with different functional groups. Reactions of this type open up the possibility of one-step production of complex polyfunctional compounds. Catalytic systems are quite diverse for these transformations: it is catalysis involving transition metals, platinum group metals. Prospects for the use of arenediazonium salts in multicomponent transformations according to the concepts of «green» chemistry are outlined – it is photoinitiation by visible and ultraviolet radiation, acid-base catalysis. The role of catalysis in the process, the role of complex intermediates and reaction mechanisms are analyzed. For most processes, the SET reaction mechanism is implemented through the formation of an alkene intermediate ion radical, the stability of which depends on the nature of the substituent near the double bond.

Particular attention is paid to arylsulfonylation reactions, because the arylsulfonyl group is one of the many important biologically active molecules. Arylsulfonylation reactions of alkenes with the participation of transition metals or under conditions of metal-free catalysis are considered. Examples of arylsulfonylation of the C=C bond using sulfinic acids, their salts and hydrazides are given. An available method for producing functionalized sulfones is the multicomponent interaction of arenediazonium salts, alkenes and SO₂. The arylsulfonylation reaction occurs as a series of successive reactions involving the generation of a catalyst, the decomposition of arenediazonium cations, the addition of an aryl group, a nucleophile to a multiple bond, and the formation of the final products. The use of functionalized alkenes allows to obtain functionalized arylsulfones in one step. This functionalization expands the scope of use of arylsulfones, in particular, for

studies of biological activity. The progress made in the development of effective strategies for the production of arylsulfones opens new opportunities for further research.

Keywords: arylation, arylsulfonylation, arenediazonium salts, multicomponent reactions, Meerwein reaction.

Стаття надійшла: 19.01.2020.
Після доопрацювання: 03.02.2020.
Прийнята до друку: 25.02.2020.