

На правах рукописи



Пешков Роман Юрьевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ БИСАРИЛЬНОГО КРОСС-СОЧЕТАНИЯ
С УЧАСТИЕМ АНИОННЫХ ВОССТАНОВЛЕННЫХ ФОРМ
АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРИЛОВ**

02.00.03 – Органическая химия

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук и Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет».

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Пантелеева Елена Валерьевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, доцент,
Трушков Игорь Викторович,
профессор кафедры органической химии
ФГАОУВО «Российский университет
дружбы народов»

кандидат химических наук
Приходько Сергей Александрович
старший научный сотрудник
ФГБУН Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН

Ведущая организация: ФГБУН Институт органического синтеза
им. И.Я. Постовского УрО РАН

Защита состоится «23» декабря 2016 г. в 9³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 003.049.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук и на сайте <http://web.nioch.nsc.ru/nioch/obrazovanie-v-nioch-so-ran-2/dissertatsionnyj-sovet/dissertatsii-i-avtoreferaty>. Текст автореферата также размещён на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу <http://vak.ed.gov.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2016 г.

Учёный секретарь диссертационного совета

д.х.н., профессор



Шульц Эльвира Эдуардовна

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Бисарильные соединения активно используются в тонком органическом синтезе. Среди них особо выделяются производные циандифенилов благодаря наличию в структуре как дифенильного фрагмента, входящего в состав разнообразных лекарств, жидких кристаллов, органических полупроводников, OLED и металлоорганических каркасов, так и нитрильной группы, открывающей широкие возможности дальнейшей модификации. Основные методы синтеза циандифенилов используют катализируемое переходными металлами кросс-сочетание. Они достаточно универсальны, но обладают такими существенными недостатками как необходимость преактивации субстратов введением металло- или элементоорганических групп, снижение выходов в случае двух электронодефицитных участников, иногда – несовместимость элементоорганических групп с нитрильной, применение дорогих и труднодоступных каталитических систем и необходимость очистки продуктов от следов переходных металлов. Альтернативные им методы прямого C–N-арилрования зачастую требуют присутствия направляющих групп либо имеют радикальную природу и потому низкую региоселективность. Этим обусловлена актуальность разработки новых удобных подходов к циандифенилам.

Степень разработанности темы. Привлекателен подход, основанный на восстановительной активации терефталонитрила щелочным металлом в среде жидкого аммиака с превращением в дианион (ДА), который эффективно вступает в кросс-сочетание с неактивированными моноцианаренами (бензонитрилом, *m*-толунирилом, 2- и 3-циандифенилами), образуя соответствующие 4,4'-дициандифенилы и дициантерфенилы с хорошими и высокими выходами (Panteleeva et al., Eur. J. Org. Chem., 2005; Panteleeva et al., ARKIVOC, 2011). Предложена рабочая схема реакции, ключевым интермедиатом которой служит комплекс с переносом заряда (КПЗ) между ДА и неактивированным цианареном. Зафиксирован долгоживущий интермедиат – 1-циан-4-(4-цианфенил)циклогекса-2,5-диенильный анион – и показана принципиальная возможность получения на основе единой реакционной схемы как дициандифенилов, так и алкилциандифенилов варьированием способа гашения этого интермедиата (окисление либо алкилирование). Рассматриваемый тип кросс-сочетания выделяется экономичностью: реагенты просты и доступны; растворитель регенерируем; реакции достаточно удобны в экспериментальном исполнении и не занимают длительного времени.

Целью настоящей работы является развитие синтетического потенциала кросс-сочетания с участием легко генерируемых в жидком аммиаке в варианте долгой жизни анионных форм цианаренов. Для её достижения поставлены **следующие задачи**: а) выявление структурных особенностей нейтральных ароматических участников кросс-сочетания с ДА терефталонитрила, способствующих протеканию реакции, разработка на этой основе методов получения функционализированных дициандифенилов; б) квантово-химическое исследование предложенной ранее схемы кросс-сочетания на модельной реакции ДА с монофторированными бензонитрилами; в) проверка возможности вовлечения в кросс-сочетание с бензонитрилом дианионов полиароматических цианаренов (1,4-дицианнафталина, 9-цианантрацена, 9,10-дицианантрацена) и 4,4'-дициандифенила; г) изучение алкилирования (в частности, ω -функционализированными алкилбромидами) анионных форм, участвующих в бисарильном сочетании, разработка на этой основе одnoreакторных

подходов к синтезу алкилцианбисаренов; д) исследование ориентации взаимодействия модельного нуклеофила – цианметильного аниона – с моно-, ди- и трифторбензонитрилами в аммиаке и сопоставление полученных результатов с реакционной способностью ДА терефталонитрила по отношению к этим субстратам.

Методология и методы исследования. Использовалась отработанная методология, включающая генерирование долгоживущих анионных форм из ароматических нитрилов и систематическое исследование их реакционной способности в отношении бисарильного кросс-сочетания. Применялись методы химического эксперимента, индивидуализации продуктов (хроматография, кристаллизация, сублимация), физико-химические методы установления структуры и свойств химических соединений (ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , включая гетероядерные (^1H – ^{13}C) корреляции, ЭПР, УФ и ИК спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ, РСА, ЦВА). Строение и энергия анионных участников кросс-сочетания исследовались квантово-химически. Взаимосвязь структуры и реакционной способности долгоживущих анионных форм изучалась с привлечением модельного нуклеофильного реагента путём отслеживания ориентации его вхождения в структуру образующихся продуктов.

Научная новизна работы. Впервые показана продуктивность кросс-сочетания ДА терефталонитрила с широким набором ароматических нитрилов: бензонитрилами с варьируемыми природой и положением заместителя (2-, 3-Ме; 2-, 3-ОМе, изомерными моно-, ди- и 2,3,6-трифторбензонитрилом); конденсированным цианаренами (1- и 2-цианнафталином, 9-цианантраценом). Синтезированы новые замещённые 4,4'-дициандифенилы (2- и 3-Ме, -ОМе, -F; 3,5-дифтор), 2,4'-дициан-6-фтордифенил, 2,4'-дициан-3,6-дифтордифенил – потенциально перспективные структурные блоки для тонкого синтеза и для превращений на основе восстановительной активации. Выявлено, что кросс-сочетание ДА терефталонитрила эффективно реализуется с нейтральными цианаренами, близкими по сродству к электрону, электронному строению и свойствам анион-радикалов к незамещённому бензонитрилу, а также обладающими стерически доступным *para*-положением и сравнительно низкой кислотностью. Помимо субстратов нитрильного типа, в исследуемое превращение вовлечены нитробензол, этилбензоат и 3-метилбензофенон, по отношению к которым ДА терефталонитрила выступил медиатором восстановления, как и для 2-хлорбензонитрила, 3-бромбензонитрила, 4-цианпиридина; продукты кросс-сочетания при этом не образуются.

Расчёт (MP2/6-31+G(d) и V3LYP/6-31+G(d)) электронного строения и энергии основных анионных участников кросс-сочетания на примере реакций ДА терефталонитрила с монофторбензонитрилами в вакууме и растворителе согласуется с рабочей схемой реакции.

Предложены новые одnoreакторные методы синтеза алкилцианбисаренов, содержащих различные заместители в ароматическом фрагменте и боковой цепи, алкилированием долгоживущих анионных интермедиатов кросс-сочетания ДА терефталонитрила с цианаренами, а также интермедиата авторекомбинации анион-радикала фталонитрила.

На полных рядах моно-, ди- и трифторбензонитрилов в среде жидкого аммиака исследована зависимость направления нуклеофильной атаки цианметильного аниона от числа и расположения атомов фтора в субстрате. Выявлена конкуренция присоединения аниона по цианогруппе с образованием соответствующих амино(фенил)акрилонитрилов и замещения атомов фтора в кольце, приводящего к

цианметилбензонитрилам; последнему способствует увеличение числа атомов фтора. С высокими выходами получены новые потенциально ценные фторированные цианметилбензонитрилы и амино(фенил)акрилонитрилы. Сопоставление региоселективности реакций цианметильного аниона с ориентацией кросс-сочетания ДА терефталонитрила с фторированными бензонитрилами указывает на возможность гетеролитического пути кросс-сочетания. В дополнение продемонстрирована перспективность использования щелочных солей цианметильного аниона в жидком аммиаке для функционализации 2-циано-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила с образованием (*Z*)-3-амино-3-(4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил-2-ил)акрилонитрила, потенциально ценного парамагнитного лиганда.

Теоретическая и практическая значимость работы. Результаты работы характеризуются общеметодологическим значением для развития тонкого органического синтеза. Обнаруженная ранее на единичных примерах реакция кросс-сочетания ДА терефталонитрила с неактивированными цианаренами развита в удобный однореакторный подход к функционализированным цианбисаренам с варьируемым строением ароматического фрагмента и боковой цепи. Получены данные, указывающие на возможность конкуренции одноэлектронного и гетеролитического путей образования новой С–С связи при кросс-сочетании. Выявлены факторы, влияющие на региоселективность реакций модельного цианметильного аниона и ДА терефталонитрила с фторированными бензонитрилами в жидком аммиаке. На этой основе синтезирован ряд новых потенциально ценных в отношении дальнейшего практического применения соединений нескольких структурных типов: *дицианбисарильного* – кросс-сочетанием ДА терефталонитрила с цианаренами; *алкилцианбисарильного* – кросс-сочетанием ДА терефталонитрила с ароматическими нитрилами с последующим алкилированием анионных интермедиатов; *4'-алкил-2,3'-дициандифенильного* – алкилированием анионного интермедиата авторекомбинации АР фталонитрила; *3-аминоакрилонитрильного и цианметилбензонитрильного* – взаимодействием цианметильного аниона с фторированными бензонитрилами и 2-циан-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксидом в жидком аммиаке.

Положения, выносимые на защиту.

Установлено *пара*-цианфенилирование монозамещенных бензонитрилов (2-, 3-Ме; 2-, 3-ОМе; 2-, 3-, 4-*F*) ДА терефталонитрила, приводящее к соответствующим 4,4'-дициандифенилам. Зависимость выходов от природы заместителя в бензонитриле (Ме > *F* > ОМе) указывает на возможность конкуренции гетеролитического и одноэлектронного механизмов при кросс-сочетании. Методом ЦВА продемонстрирована устойчивость анион-радикалов (АР) и ДА новых замещённых 4,4'-дициандифенилов.

Результат взаимодействия ДА терефталонитрила с дифторбензонитрилами определяется расположением в них атомов фтора: 2,4-, 3,4- и 2,6-дифторбензонитрил подвергаются *пара*-сочетанию, давая соответствующие фторированные 4,4'-дициандифенилы; 2,3-дифторбензонитрил *орто*-дефторируется, образуя 6-фтор-2,4'-дициандифенил; 2,5- и 3,5-дифторбензонитрил преимущественно протонируют ДА. Синтетически значимо *орто*-сочетание ДА с 2,3,6-трифторбензонитрилом, образующее 3,6-дифтор-2,4'-дициандифенил, для остальных трифторбензонитрилов доминирует протонирование ДА. Смена ориентации с *пара*- на *орто*- под влиянием

увеличения числа атомов фтора в бензонитриле может указывать на реализацию нуклеофильного механизма наряду с электронодонорным при кросс-сочетании.

Квантово-химический расчёт строения и энергии анионных интермедиатов кросс-сочетания ДА терефталонитрила с монофторбензонитрилами в вакууме и растворителе подтверждает правомерность предложенной ранее на незамещённом бензонитриле схемы реакции.

Зафиксировано кросс-сочетание ДА терефталонитрила с полиядерными нитрилами. Бензаннелирование в ряду 1-, 2-цианнафталин, 9-цианантрацен уменьшает выход и увеличивает соотношение дигидро-/ароматического продуктов. ДА терефталонитрила выступает восстановителем 2-хлорбензонитрила, 3-бромбензонитрила, нитробензола, этилбензоата, 3-метилбензофенона и 4-цианпиридина, кросс-сочетание при этом не происходит. Кросс-сочетанию благоприятствуют цианарены, подобные незамещённому бензонитрилу по электронному строению, сродству к электрону и устойчивости анион-радикалов.

Предложен одnoreакторный синтез алкилцианбисаренов с варьируемой структурой ароматического и алифатического фрагмента, основанный на алкилировании долгоживущего анионного интермедиата кросс-сочетания ДА терефталонитрила с цианаренами бензольного, дифенильного и нафтильного типов.

Продемонстрирована возможность одnoreкторного синтеза 4'-алкил-2,3'-дициандифенилов на основе алкилирования долгоживущего анионного продукта димеризации литиевой соли анион-радикала фталонитрила в жидком аммиаке.

Взаимодействие полных рядов моно-, ди- и трифторбензонитрилов с цианметильным анионом в жидком аммиаке приводит к соединениям двух структурных типов: 3-амино-3-фенилакрилонитрилам и цианметилбензонитрилам в соотношении, изменяющемся в пользу последних при увеличении числа атомов фтора в бензонитриле и количества цианметильного аниона. Цианметилбензонитрилы в условиях реакции существуют в форме цианбензильных анионов, алкилированием которых получены соответствующие моно- и диалкилпроизводные.

Степень достоверности результатов и апробация работы. Структура новых соединений достоверно установлена спектральными методами, в частности, ЯМР с помощью гетероядерных C–H-корреляций HMBC и HSQC, для ключевых структур получены данные PCA. Результаты работы апробированы на российских и международных конференциях: «ОРГХИМ-2016», 27.06–1.07.2016, Репино, Россия; European Symposium on Organic Reactivity «ESOR–2015», 30.08–4.09.2015, Киль, Германия; школе-конференции «Актуальные проблемы органической химии», Россия, Шерегеш, 20–26.03.2015; международной конференции «Molecular Complexity in Modern Chemistry», Москва, 13–19.09.2014 и других. Всего опубликовано 11 тезисов докладов. Результаты работы легли в основу трёх статей, опубликованных в международных журналах и одной – в отечественном, индексируемых системами Web of Science и Scopus.

Структура и объём диссертации. Работа изложена на 158 страницах машинописного текста, содержит 101 схему, 9 рисунков, 8 таблиц. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), обсуждения результатов (главы 2–4), экспериментальной части, выводов, списка сокращений, списка использованной литературы и пяти приложений.

Личный вклад соискателя Соискателем осуществлены все эксперименты, выделение и индивидуализация продуктов, их структурная идентификация с использованием спектральных данных. Регистрация спектров и анализ двумерных ¹H-

¹³C ЯМР корреляций на ближних (HSQC) и дальних (HMBC) константах проводились соискателем на базе НГУ под руководством к.х.н., доц. И.В. Ельцова. Квантовохимические расчёты выполнены соискателем в сотрудничестве с д.х.н. Л.Н. Щёголевой (НИОХ СО РАН).

Основное содержание работы

Литературный обзор посвящён современным подходам к циандифенилам, в основном реакциям кросс-сочетания, катализируемого переходными металлами (использующим металло- и элементоорганические производные, реакциям восстановительного и окислительного сочетания и методам прямого C–N-арилирования). Также описаны немногочисленные на данный момент примеры бисарильного сочетания с участием анионных восстановленных форм аренов.

1. Кросс-сочетание на основе анионных восстановленных форм ароматических нитрилов

1.1 Взаимодействие дианиона терефталонитрила с монозамещёнными бензонитрилами и некоторыми другими ароматическими субстратами

Показано, что ДА терефталонитрила **1**²⁻ пара-арилирует бензонитрилы, содержащие метильную, метоксильную группу и атом фтора, образуя 4,4'-дициандифенилы с выходами (33–78%), зависящими от строения нейтрального участника (таблица 1). Помимо целевых продуктов реакционные смеси содержат: исходные динитрил **1** (до 10%) и замещённые бензонитрилы (10–50%), бензонитрил **2** (до 5%), 4,4'-дициандифенил **4** (до 8%, кроме реакции с 4-фторбензонитрилом **33**, где **4** – основной) и побочные продукты, строение которых в каждом случае зависит от природы нейтрального субстрата (до 30%).

Таблица 1. Взаимодействие натриевой соли ДА **1**²⁻ с монозамещёнными бензонитрилами в жидком аммиаке.^a

№	Субстрат	Продукт	Содержание по ЯМР ¹ H и ГХ/МС, % мол., выход, % ^b	№	Субстрат	Продукт	Содержание по ЯМР ¹ H и ГХ/МС, % мол., выход, % ^b
1			76 (62)	5			45 (32)
2			78 (65)	6			68 (53)
3			33 (28)	7			40 (35)
4			64 (52)				

^a 5.00 ммоль **1**, 10.0–10.5 ммоль Na, 10 ммоль замещённого бензонитрила, 40 мл. NH₃, 1.5 ч, –33°C. ^b Усреднённые данные не менее двух экспериментов (отклонение ≤ 5% абс.)

Анализ строения и зависимости выходов продуктов от природы нейтрального участника кросс-сочетания проводится в рамках схемы 1, предполагающей в качестве

ключевого интермедиата КПЗ **6** между ДА 1^{2-} и нейтральным субстратом и дальнейшие превращения **6** в димерный предшественник дифенильных продуктов **7** за счёт внутрикомплексного переноса электрона (*ET*) либо полярного (*S_NH*) механизма (Panteleeva et al., Eur. J. Org. Chem., 2005). Строение продуктов отвечает связыванию *ipso*-положения ДА 1^{2-} и *para*-положения модифицированного бензонитрила. Известно, что подобная ориентация характерна для рекомбинации АР цианаренов и согласуется с распределением электронной плотности на их орбиталях неспаренного электрона (ОНЭ) (Rieger et al., J. Chem. Phys., 1962; Rieger et al., JACS, 1963). Расчётом показано, что ОНЭ АР бензонитрилов **3**, **23**, **25**, **26**, **29**, **30**, **33** независимо от природы и положения заместителя локализованы преимущественно в *ipso*- и *para*-положениях (рисунок 1). Соответствие региоселективности кросс-сочетания строению ОНЭ замещённых бензонитрилов может рассматриваться как свидетельство в пользу механизма *ET*.

Схема 1

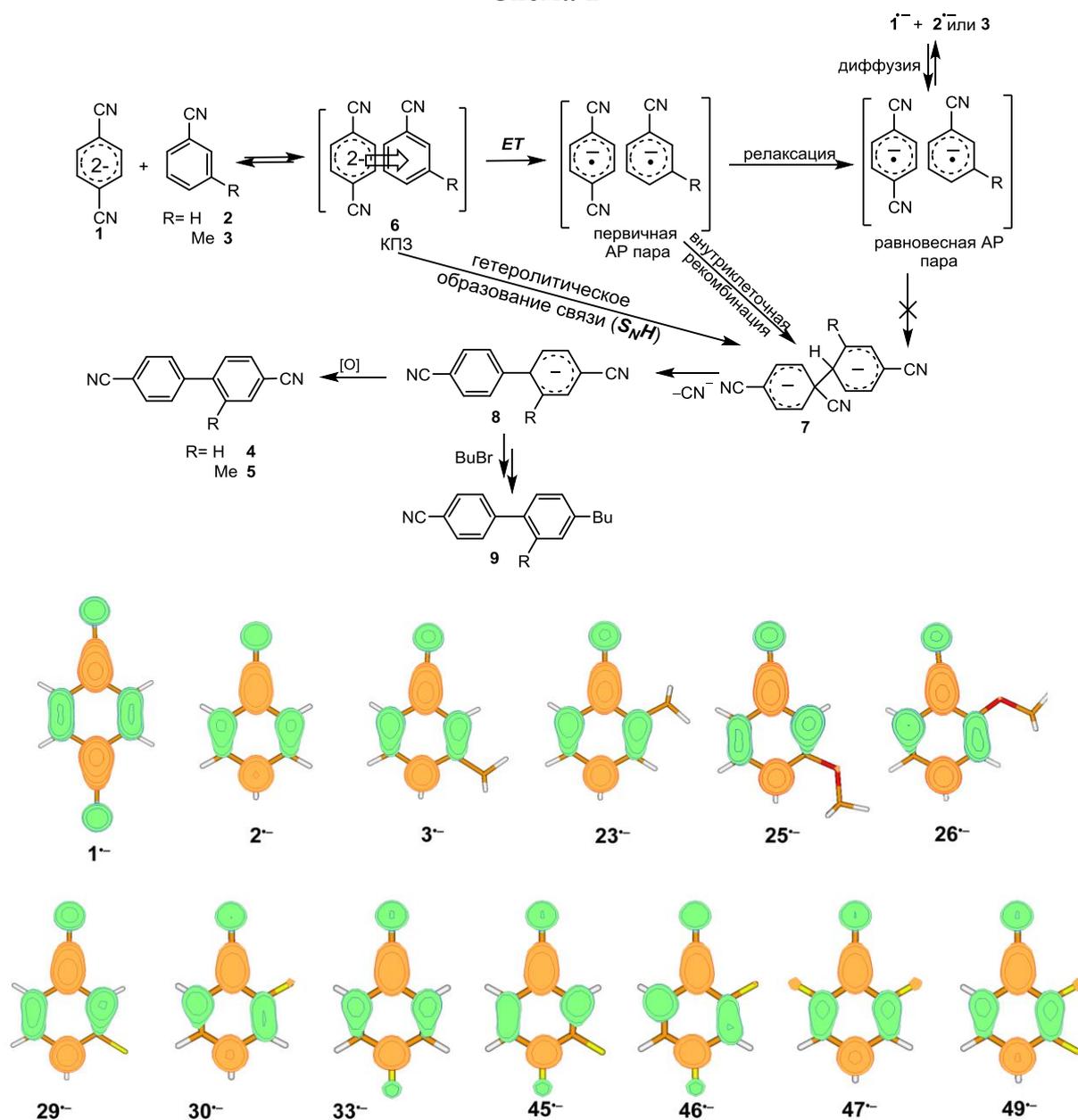


Рисунок 1. Строение ОНЭ АР нитрилов **1**, **2**, **3**, **23**, **25**, **26**, **29**, **30**, **33**, **45**, **46**, **47**, **49** (DFT B3LYP/6-31+G(d), US GAMESS).

Лучшие выходы продуктов достигнуты для толунитрилов. Данный факт может объясняться тем, что толунитрилы и их АР наиболее близки по сродству к электрону, электронному строению и свойствам к незамещённому бензонитрилу и его АР, для которого ранее получены высокие выходы. Из всего ряда изученных монозамещённых бензонитрилов АР толунитрилов наиболее устойчивы, благодаря сокращению вклада побочных превращений, основной путь с ними реализуется более полно. В рамках единственного механизма ET возрастание электронодонорных свойств заместителя в ряду $F < CH_3 < OCH_3$ должно было бы отразиться в уменьшении выхода продуктов из-за понижения сродства к электрону соответствующих бензонитрилов. Однако, реакции фторбензонитрилов занимают промежуточное положение по продуктивности между метил- и метоксипроизводными (таблица 1). Установленная зависимость в большей степени отвечает совместной реализации путей *ET* и *S_N*. Конкуренция полярного и одноэлектронного механизмов ранее была выявлена при алкилировании ДА 1^{2-} , и повышение сродства к электрону алкилгалогенида увеличивало вклад механизма *ET*. В соответствии с этими данными образование дифенилов **5**, **24** и **27**, **28** может происходить преимущественно по гетеролитическому пути, а взаимодействие ДА 1^{2-} с фторбензонитрилами **29**, **30**, **33** – со значительным вкладом *ET*. Возможность одноэлектронного переноса с ДА 1^{2-} на нитрилы **29**, **30**, **33** подтверждается соотношением их потенциалов восстановления ($E_p^{29/29\cdot-} = -2.16$ В, $E_p^{30/30\cdot-} = -2.17$ В, $E_p^{33/33\cdot-} = -2.37$ В, $E_p^{1/1\cdot-} = -1.59$ В, $E_p^{1\cdot-/1^{2-}} = -2.38$ В ЦВА, платиновый электрод, ДМФ–0.1 М NEt_4ClO_4 , отн. НКЭ). Снижение выходов при переходе от 2- к 3-замещённым бензонитрилам, очевидно, происходит из-за увеличения стерических препятствий в переходном состоянии при нахождении заместителя по соседству с формирующейся С–С связью.

Для развития представлений о вероятных путях исследуемого кросс-сочетания выполнен квантово-химический расчёт строения и энергии основных анионных интермедиатов на примере реакций ДА 1^{2-} с фторбензонитрилами **29**, **30**, **33** в вакууме и полярной среде. Установлено, что образование КПЗ **6** значительно понижает энергию системы 1^{2-} +нейтральный субстрат (в среднем на 44.7 в вакууме и 19.3 ккал/моль в аммиаке, рисунок 2). Строение КПЗ подобно для всех субстратов и практически не зависит от положения атома фтора в бензонитриле (рисунок 3). Во всех КПЗ **6** высока степень переноса электрона, согласно анализу заселённостей по модели Малликена на молекуле фторбензонитрила расположено $0.88 \pm 0.02\bar{e}$ в вакууме и $0.92 \pm 0.01\bar{e}$ в аммиаке, что может указывать на образование димерных ДА **7** по механизму *ET*.

Результаты расчёта в целом демонстрируют, что следование предложенным на схеме 1 путям соответствует понижению энергии интермедиатов и качественно согласуется с выходами продуктов.

Отсутствие продуктов кросс-сочетания в реакциях ДА 1^{2-} с 2-хлор- **36** и 3-бромбензонитрилом **37** наряду с обнаружением большого количества бензонитрила **2**, очевидно, вызвано реализацией *ET*. Данные об электрохимическом восстановлении **36**, **37** демонстрируют низкую устойчивость их АР, которые фрагментируют и в итоге образуют бензонитрил **2** (Bartak et al., JACS, 1972). Вероятно, в наших условиях происходит достаточно быстрое двухступенчатое восстановление нитрилов **36** и **37** (схема 2), которое предотвращает взаимодействие ДА 1^{2-} с образующимся бензонитрилом и приводит к отсутствию дициандифенила **4** в реакционных смесях.

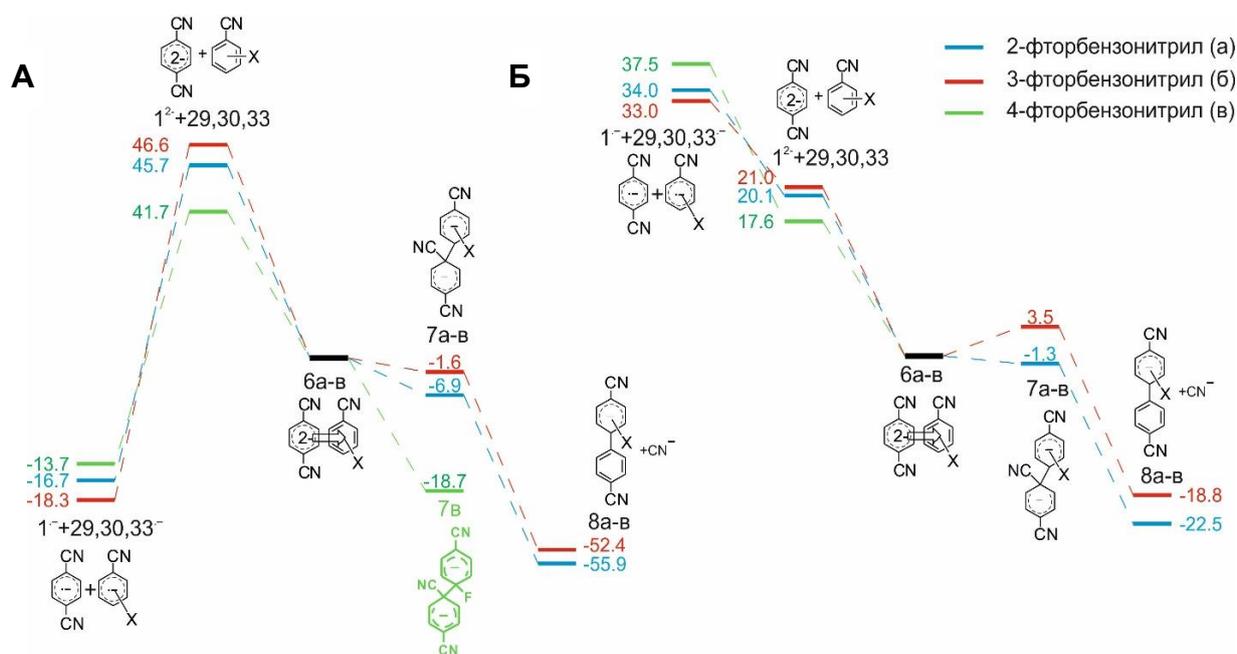


Рисунок 2. Относительные энергии основных интермедиатов реакций 1^{2-} с фторбензонитрилами **29**, **30**, **33** (MP2/6-31+G(d), US GAMESS) в газовой фазе (А) и модельном растворителе с электростатическими параметрами жидкого аммиака (Б).

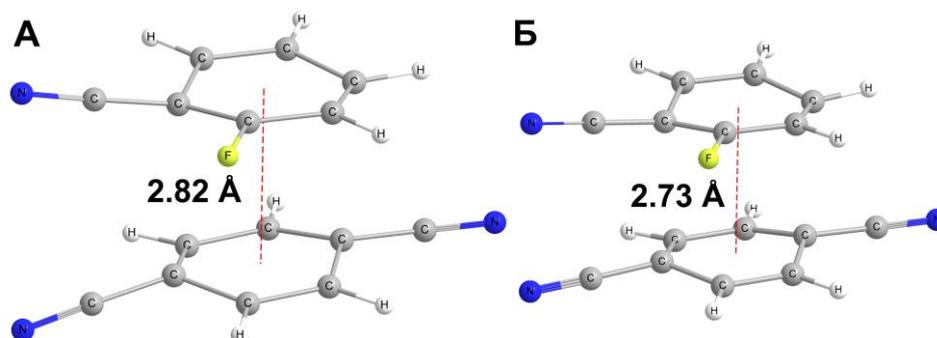
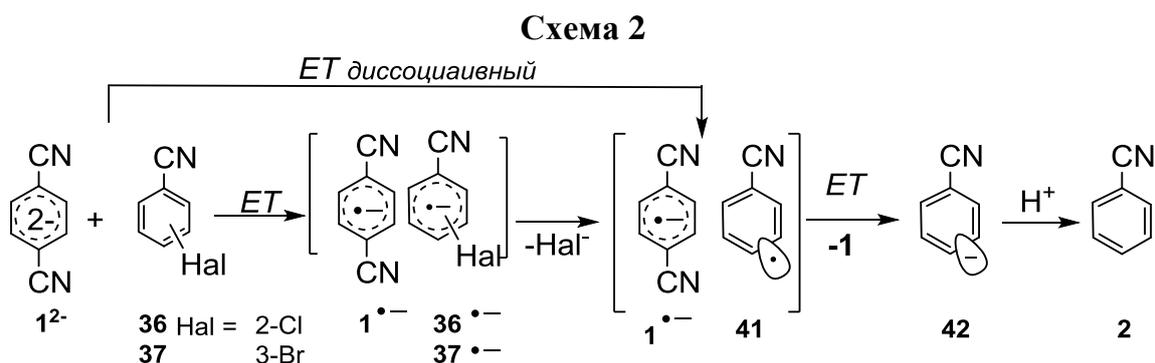


Рисунок 3. Геометрия КПЗ **6v** в вакууме (А) и жидком аммиаке (Б).



При взаимодействии ДА 1^{2-} с нитробензолом, 3-метилбензофеноном и этилбензоатом получены реакционные смеси, состоящие в основном из динитрила **1**, исходных соединений и некоторого количества продуктов восстановительных превращений последних, что характеризует исследуемый ДА как медиатор восстановления этих субстратов. Аналогичное поведение ДА 1^{2-} проявляет по отношению к 4-цианпиридину.

Ориентируясь на дальнейшее использование вновь синтезированных 4,4'-дициандифенилов **5**, **24**, **27**, **28**, **31**, **32**, мы изучили их поведение в условиях восстановительной активации. Методом ЦВА для них зафиксированы два одноэлектронных диффузионно-контролируемых пика восстановления в областях $E_p^{1K} = -1.52 \div -1.81$ В, $E_p^{2K} = -1.97 \div -2.12$ В, обратимых вплоть до скорости поляризации электрода 10 мВ/с, что демонстрирует высокую устойчивость АР и ДА данных соединений.

1.2 Взаимодействие дианиона терефталонитрила с ди- и трифторбензонитрилами

Фторароматические соединения формируют важную область органической химии: они удобны для нуклеофильной модификации, присутствие атома фтора зачастую усиливает или изменяет тип их биологической активности. Образование фтордициандифенилов **31** и **32** в реакциях монофторбензонитрилов **29** и **30** стимулировало нас опробовать полные ряды ди- и трифторбензонитрилов в качестве субстратов исследуемого превращения (более фторированные нитрилы аминируются растворителем).

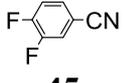
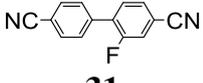
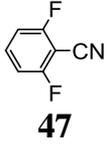
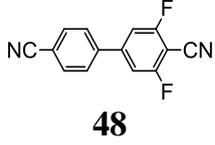
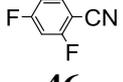
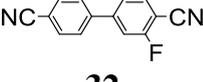
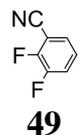
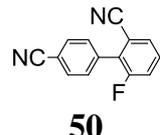
Кросс-сочетание зафиксировано для четырёх из шести изомерных дифторбензонитрилов (таблица 2). В остальных случаях получены многокомпонентные смеси, где отсутствуют продукты кросс-сочетания и содержатся исходные соединения, бензонитрил и продукты, предположительно соответствующие ди- и тримеризации исходных субстратов с участием нитрильной группы.

Строение фторированных дициандифенилов **31**, **32** и **48** отвечает связыванию *инсо*-положения ДА **1²⁻** и *пара*-положения дифторбензонитрилов **45–47**. Выявленная ориентация, как и для монозамещённых бензонитрилов (см. выше), согласуется со строением ОНЭ АР **45⁻–47⁻** (рисунок 1). Однако в случае дифторбензонитрила **49** новая связь формируется за счет *орто*-дефторирования нитрила **49**, образуя 2,4'-дициан-6-фтордифенил **50**, что не соответствует характеру ОНЭ АР **49⁻**. Подобная ориентация типична для нуклеофильных реакций **49**, например, аминирования и арилоксилирования (Renhowe, J. Med. Chem., 2009; Eastmond, New J. Chem., 2001). Выявленное изменение ориентации может указывать на изменение механизма кросс-сочетания с *ET* на *S_NAr* (или на преобладание последнего в конкуренции) именно для субстрата **49** либо в целом при переходе от монозамещённых бензонитрилов к дифторированным производным. Для заключения о возможном вкладе *S_NAr* изучена региоселективность реакций модельного нуклеофила ($^-CH_2CN$) с полифторированными бензонитрилами в близких экспериментальных условиях (см. раздел 3).

Выходы монофтордициандифенилов **31**, **32** и **50** несколько превышают таковой для дифтордициандифенила **48**, возможно, благодаря преобладанию вклада механизма *S_NAr* в реакциях ДА **1²⁻** с дифторбензонитрилами **45**, **46**, **49**, в то время как для субстрата **47**, возможно, доминирует механизм *ET*.

Из трифторбензонитрилов синтетически значимым оказалось взаимодействие ДА **1²⁻** с 2,3,6-трифторбензонитрилом **57**, в котором основными продуктами являлись 2-(4-цианфенил)-3,6-дифторбензонитрил (**58**, 11%) и 2-фенил-3,6-дифторбензонитрил (**59**, 21%, схема 3). Их структура соответствует замещению атома фтора во втором положении нитрила **57** (подобно **50**). Появление дифтордициандифенила **59**, очевидно, связано с восстановлением и последующим гидродецианированием первоначально образующегося дициандифенила **58** (схема 3).

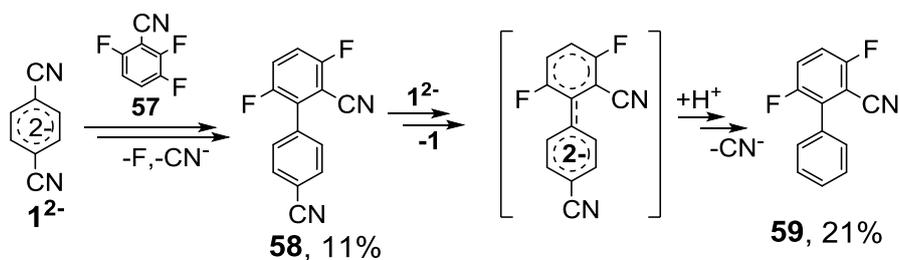
Таблица 2. Взаимодействие натриевой соли ДА 1²⁻ с дифторбензонитрилами в жидком аммиаке^a

№	Субстрат	Продукт	Содержание по ЯМР ¹ H и ГХ/МС, % мол., ^{a,б}	№	Субстрат	Продукт	Содержание по ЯМР ¹ H и ГХ/МС, % мол., ^a ВЫХОД, % ^б
1	 45	 31	49	3	 47	 48	39 (22)
2	 46	 32	50	4	 49	 50	46 (25)

^a 1.56 ммоль **1**, 3.16 ммоль Na, 3.10 ммоль дифторбензонитрила, 20 мл NH₃, 1.5 ч, -33°C.

^б Приведены усреднённые данные не менее двух экспериментов (отклонение ≤ 5% абс.)

Схема 3

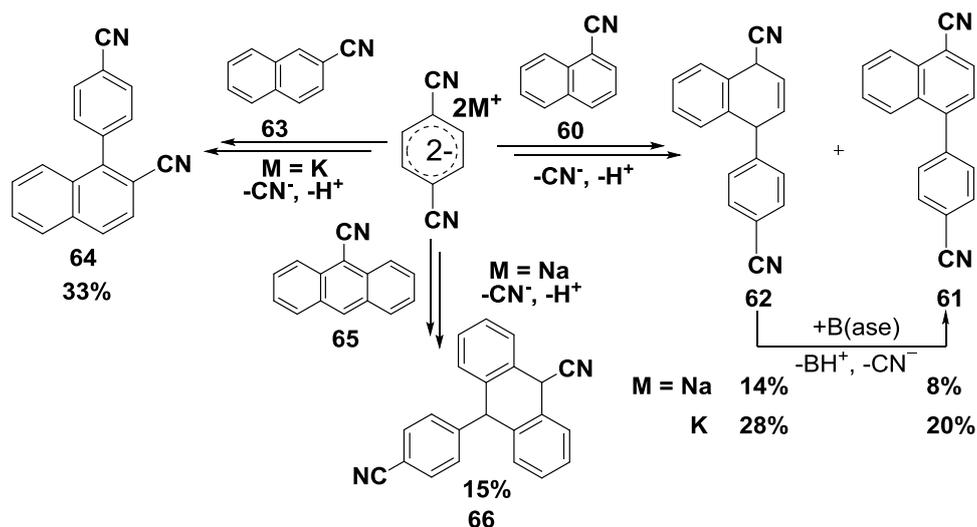


Взаимодействие ДА 1²⁻ с другими трифторбензонитрилами, как правило, приводит к похожим по составу смесям, однако выделение продуктов затруднительно из-за большого количества неидентифицированных компонентов, часть которых, вероятно, возникает из-за проявления субстратами кислотных свойств по отношению к ДА 1²⁻, усиливающихся по мере увеличения числа атомов фтора в нейтральном субстрате.

1.3 Взаимодействие дианиона терефталонитрила с полядерными нитрилами

ДА 1²⁻ *para*-цианфенилирует нафтонитрилы (**60**, **63**) и 9-цианантрацен (**65**, схема 4). Содержание продуктов кросс-сочетания в смесях уменьшается с увеличением аннелирования ароматического фрагмента в субстрате. В этом же ряду уменьшается соотношение ароматического и дигидроароматического продуктов. Для 9-цианантрацена фиксируется только дигидропроизводное **66**, что, очевидно, связано с понижением склонности к ароматизации при увеличении аннелирования ароматического остова. На примере нитрила **60** показано, что природа металла-противоиона в соли ДА 1²⁻ влияет на выход продуктов кросс-сочетания, повышая его при замене натрия на калий. Вероятно, в случае калиевых солей более тесная ионная ассоциация эффективнее стабилизирует анионные интермедиаты кросс-сочетания. Подобное влияние природы металла на региоселективность и эффективность алкилирования различных солей анион-радикалов бензофенона и нитробензола в аммиаке исследовалось ранее (Garst et al., JACS, 1976; Селиванов и др., ЖОрХ, 1995).

Схема 4



В целом переход к полиядерным нитрилам понижает выход продуктов в сравнении с таковым для бензонитрила (45–90% для натриевой соли $\mathbf{1}^{2-}$, Panteleeva et al., Eur. J. Org. Chem., 2005), возможно, вследствие повышения сродства нейтрального субстрата к электрону и образованию более устойчивых к дальнейшим превращениям АР этих нитрилов.

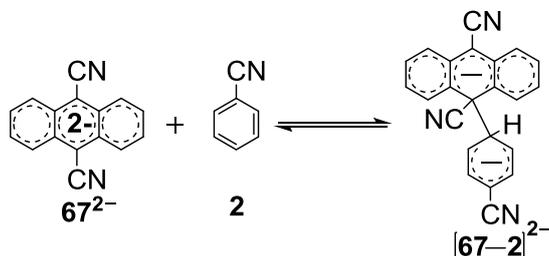
1.4 Исследование возможности использования дианионов конденсированных цианаренов и 4,4'-дициандифенила как реагентов цианарилрования бензонитрила

Продуктивность ДА $\mathbf{1}^{2-}$ как синтона цианфенилирования нейтральных ароматических нитрилов побудила изучение возможности применения в подобной роли анионных форм других цианаренов. Моделями выбраны ДА 9-цианантрацена **65** и 9,10-дицианантрацена **67**, 1,4-дицианнафталина **68** и 4,4'-дициандифенила **4**, которые легко генерируются в варианте долгой жизни восстановлением этих цианаренов щелочным металлом в аммиаке. Нейтральным субстратом послужил бензонитрил **2**. В условиях, аналогичных взаимодействию ДА $\mathbf{1}^{2-}$ с **2**, получены реакционные смеси, содержащие исходные соединения (70-80% от загруженных), а также небольшое количество продуктов протонирования, гидролиза и окислительного децианирования исследованных ДА. Только для ДА $\mathbf{65}^{2-}$ обнаружены следы соединения с $\text{M}^+=306$, которая может принадлежать продукту кросс-сочетания – 9-циан-10-(4-цианфенил)-9,10-дигидроантрацену.

Таким образом, ДА $\mathbf{4}^{2-}$, $\mathbf{65}^{2-}$, $\mathbf{67}^{2-}$, $\mathbf{68}^{2-}$ не проявили продуктивности в отношении кросс-сочетания с нитрилом **2** в использованных нами условиях. Очевидно, что бо́льшая по сравнению с ДА $\mathbf{1}^{2-}$ делокализация заряда в этих полиядерных анионных формах снижает их активность как по пути S_N , так и ET . Тем не менее, отсутствие продуктов кросс-сочетания при окислении реакционных смесей кислородом воздуха не опровергает возможности обратимой реакции между делокализованным ДА и **2**, приводящей к соответствующим димерным ДА. Последние, вероятно, будут обладать меньшей склонностью к ароматизации, чем димерный ДА типа **7** (схема 1), где оба кольца – циклогексаденильные. Схема 5 на примере ДА $\mathbf{67}^{2-}$ иллюстрирует обсуждаемое равновесие, в котором состав продуктов может заметно варьироваться в зависимости от концентрации и реакционной способности анионных форм $\mathbf{67}^{2-}$ и $[\mathbf{67}-\mathbf{2}]^{2-}$ по отношению к окислителям или электрофилам, используемым для гашения. Возможно, применение более сильных, чем кислород воздуха, окислителей, или

активных алкилирующих реагентов в дальнейшем позволит зафиксировать образование ДА типа $[67-2]^{2-}$. Не исключено, что запланированное в дальнейшем использование вместо **2** более электрооакцепторных аренов, активированных к реакциям S_NH и S_NAr , приведёт к продуктам кросс-сочетания.

Схема 5

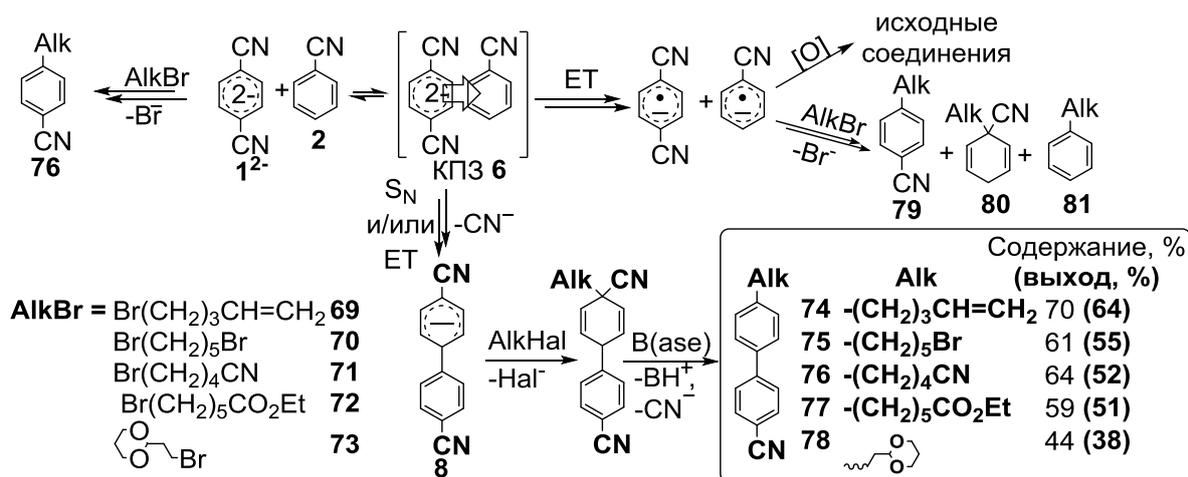


2. Однореакторный синтез алкилцианбисаренов с использованием анионных форм ароматических нитрилов

Алкилциандифенилы широко используются как жидкие кристаллы, лубриканты, среды для конформационного анализа с применением ЯМР- и ЭПР-методик и др. Классический подход к ним многостадийен и приводит к низким общим выходам (~10%). Современные методы, как и для дициандифенилов, строятся на реакциях каталитического бисарильного кросс-сочетания и обладают описанным выше рядом недостатков. Ранее было показано, что долгоживущий моноанионный интермедиат кросс-сочетания (**8**, схема 1) алкилируется *n*-бутилбромидом, образуя 4'-бутил-4-циандифенил с хорошим выходом. Поэтому ещё одним направлением настоящего исследования стала разработка короткого универсального подхода к алкилцианбисаренам на базе кросс-сочетания ДА 1^{2-} с ароматическими нитрилами с последующим алкилированием.

2.1 Синтез 4'-алкил-4-циандифенилов, модифицированных по алифатической цепи

Схема 6

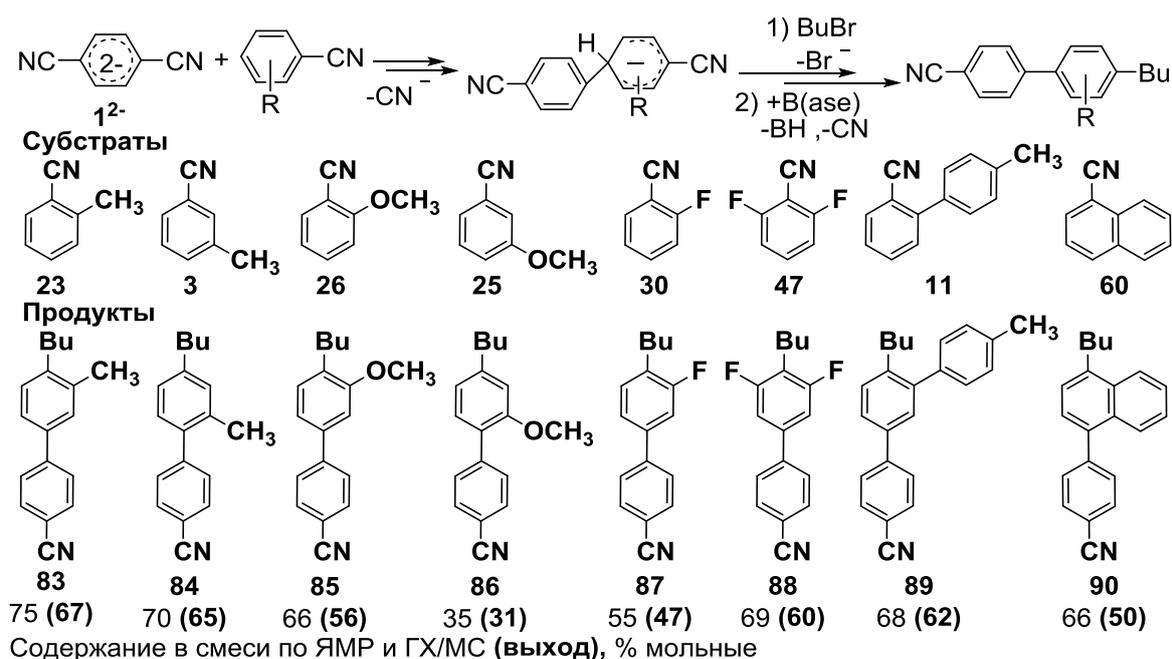


Для синтеза модифицированных по боковой цепи 4'-алкил-4-циандифенилов использовали ДА 1^{2-} , нитрил **2** и первичные алкилбромиды, ω-функционализированные кратной связью, атомом галогена, нитрильной, сложноэфирной и ацетальной группами (схема 6). Выбор алкилирующих реагентов обусловлен необходимостью выяснения степени универсальности предлагаемого подхода, а также нацеленностью на потенциальную перспективность синтетических

трансформаций полученных продуктов по введённым функциям. Гашение аниона **8** алкилбромидами **69–73** привело к искомым алкилциандифенилам **74–78** (схема 6). Кроме них реакционные смеси содержали исходные нитрилы **1** (до 10% мольн.), **2** (до 46% от загрузки) и побочные 4-алкилбензонитрилы **79**, 1-алкил-2,5-циклогексадиенкарбонитрилы **80** и алкилбензолы **81** (совокупно до 25%), очевидно, появляющиеся в результате алкилирования анионных форм нитрилов **1** и **2**. Дициандифенил **4** – продукт окисления непрореагировавшего аниона **8** – фиксировался в малых количествах (до 5%), следовательно, скорость алкилирования **8** достаточно высока, а выход целевых продуктов в основном определяется эффективностью стадии кросс-сочетания, предшествующей аниону **8**. Структура продуктов **74–78** соответствует алкилированию **8** по *ipso*-положению к цианогруппе. Обнаруженная региоселективность согласуется с электронным строением **8** и свидетельствует о его нуклеофильной активности. ВЗМО, локализованная преимущественно по *ipso*-положению, характерна для анионов ароматических мононитрилов, алкилирование которых происходит по механизму S_N2 (Bil'kis et al., J. Phys. Org. Chem., 1994; Vaganova et al., Russ. Chem. Bull., 2006).

2.2 Синтез алкилцианбисаренов, модифицированных в ароматическом фрагменте

Схема 7

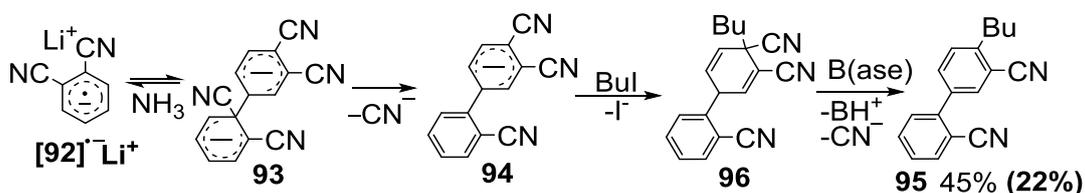


Показана возможность одnoreакторного синтеза алкилцианбисаренов с варьируемой структурой ароматического фрагмента. Нейтральными участниками служили ароматические нитрилы, эффективно вступающие в кросс-сочетание с ДА 1^{2-} , гашение интермедиата типа **8** осуществляли бутилбромидом. Выходы продуктов соответствуют закономерностям, описанным выше для кросс-сочетания ДА 1^{2-} с этими ароматическими нитрилами. Структура продуктов отвечает связыванию *ipso*-положения ДА 1^{2-} и *para*-положения нейтрального участника с последующим алкилированием аниона **8** по *ipso*-положению к цианогруппе (схема 7).

2.3 Синтез 4'-бутил-2,3'-дициандифенила на основе димеризации анион-радикала фталонитрила

Известно, что литиевая соль AP фталонитрила $[92]^-Li^+$ в аммиаке димеризуется «голова к хвосту» и при контакте с воздухом даёт 2,3',4'-трициандифенил (Пантелеева и др., ЖОрХ, 2006). Предполагается промежуточное образование димерного ДА **93** и его децианирование, приводящее к предположительно долгоживущему аниону **94**. В настоящей работе гашение аниона **94** осуществили *n*-бутилиодидом и получили 4'-бутил-2,3'-дициандифенил **95** (схема 8), строение которого свидетельствует о селективном *ipso*-алкилировании аниона **94** к цианогруппе в положении 4' дифенильного остова. Это направление приводит к диену **96**, который в высокоосновной среде, очевидно, претерпевает дегидроцианирование и превращается целевой дифенил **95**.

Схема 8

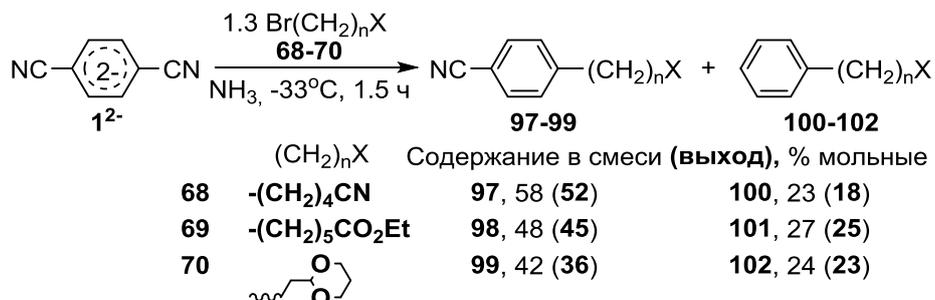


2.4 Синтез ω-функционализированных по алкильному фрагменту 4-алкилбензонитрилов и алкилбензолов

Выше указывалось, что смеси, полученные при синтезе алкилциандифенилов **74–78**, содержали следы алкилбензонитрилов и алкилбензолов **79–81** (схема 6) как результат алкилирования ДА 1^{2-} , AP 1^- и 2^- . Алкилирование этих анионных форм цианаренов изучено (Ваганова и др., Изв. АН, сер. хим., 2008), при этом использовались, как правило, нефункционализированные алкилгалогениды. Для расширения области синтетического применения ДА 1^{2-} и AP 2^- с учётом потенциальной ценности ожидаемых продуктов – 4-ω-Х-алкилбензонитрилов и ω-Х-алкилбензолов, проверена эффективность использования ω-функционализированных алкилбромидов **71–73** в реакциях с этими анионными формами.

Реакции ДА 1^{2-} с алкилбромидами **71–73** (схема 9) приводят к целевым 4-(ω-Х-алкил)бензонитрилам **97–99** (40–60%). Наряду с ними смеси продуктов содержат ω-Х-алкилбензолы **100–102** (20–30%), исходные алкилбромиды **71–73** (15–20%) и динитрил **1** (до 20%). Продукты восстановительных превращений по функциональным группам реагентов **71–73** отсутствуют.

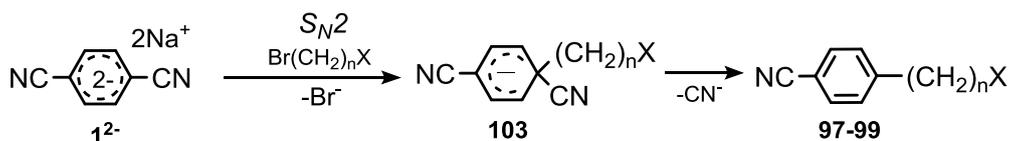
Схема 9



Таким образом, взаимодействие ДА 1^{2-} с ω-Х-алкилбромидами **71–73** в аммиаке преимущественно протекает как *ipso*-алкилирование и, как и для

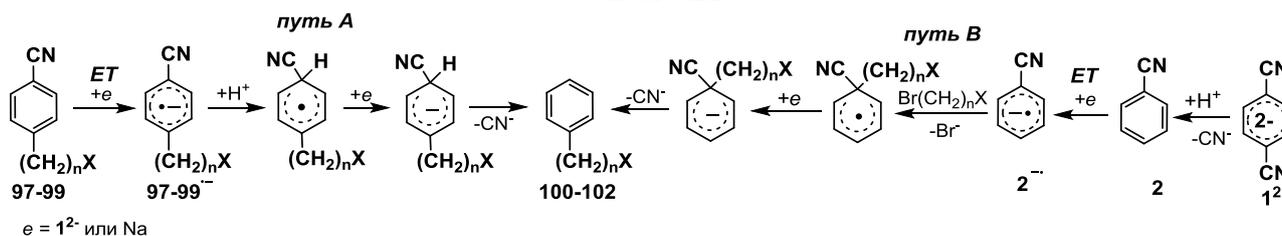
немодифицированных первичных алкилбромидов, в этих реакциях доминируют нуклеофильные свойства ДА 1^{2-} (схема 10).

Схема 10



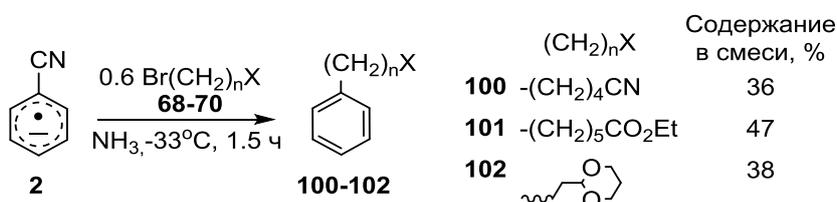
Алкилбензолы **100–102** могут возникать при восстановительных превращениях первично образовавшихся алкилбензонитрилов **97–99** (путь А, схема 11) или бензонитрила **2** (путь В) в реакционной среде.

Схема 11



Показано, что одноэлектронная активация бензонитрила **2** натрием с последующим алкилированием АР $2^{\cdot-}$ ω -Х-алкилбромидом **71–73** приводит к ω -Х-алкилбензолам **100–102** с выходами 36–47% (схема 12) при теоретическом выходе 50% для анион-радикальных реакций. Помимо **100–102** в смесях присутствовали только исходные нитрил **2** и алкилбромиды **71–73**.

Схема 12



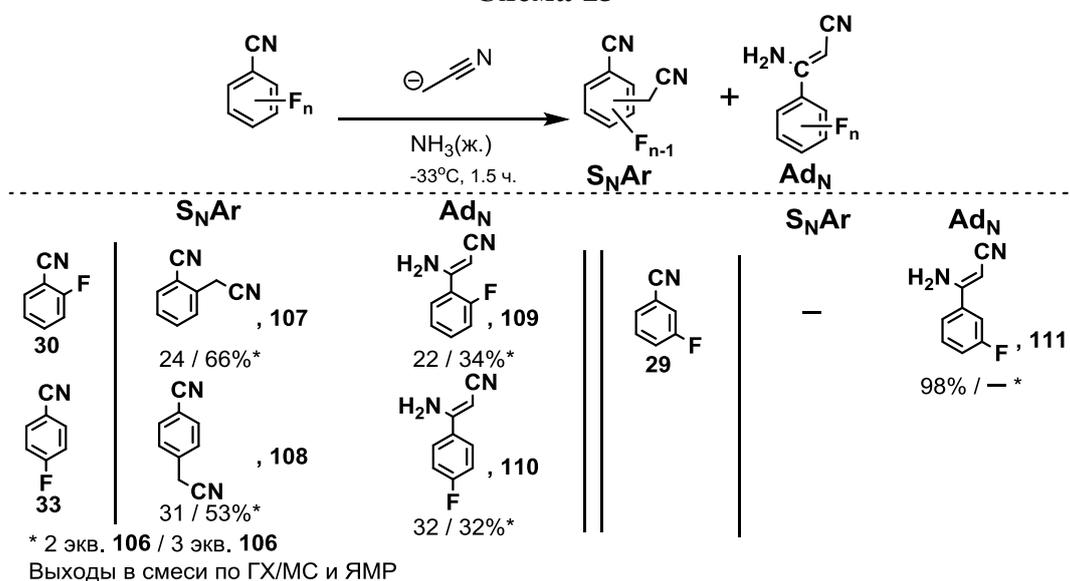
3. Взаимодействие цианметильного аниона с моно-, ди- и трифторбензонитрилами и 2-циан-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксидом в жидком аммиаке

При изучении механизма кросс-сочетания ДА 1^{2-} с нитрилом **2** авторами (Panteleeva et al., Eur. J. Org. Chem., 2005) в качестве модели для тестирования нуклеофильного пути в кросс-сочетании был выбран цианметильный анион **106**. Он в некоторой степени моделирует фрагмент ВЗМО ДА 1^{2-} , несущий основную часть электронной плотности, однако не может образовывать КПЗ, структурно подобный КПЗ **6**, и не склонен к механизму *ET*. Анион **106**, генерированный амидом натрия в жидком аммиаке, присоединяется не по ароматическому кольцу, а по цианогруппе бензонитрила **2** (механизм *Ad_N*) с количественным образованием 3-амино-3-фенилакрилонитрила. Поэтому в качестве основного пути трансформации КПЗ **6** в димерный ДА **7**, предшествующий 4,4'-дициандифенилу **4**, рассматривался механизм *ET*. Развивая исследование возможных механизмов кросс-сочетания ДА 1^{2-} и замещённых бензонитрилов, мы обратились к фторбензонитрилам, объединяющим в структуре несколько электрофильных центров – атомы углерода в *орто*- и *пара*-положениях ароматического кольца, как связанные с легко замещаемыми атомами фтора (активированы к механизму *S_NAr*), так и незамещённые (активированы к механизму *S_NH*), и нитрильную группу, которая склонна присоединять нуклеофилы

(Ad_N). Эти характеристики делают фторбензонитрилы удобными моделями для выявления основных направлений нуклеофильной атаки, а также позволяют ожидать образование ценных продуктов двух типов – цианметилбензонитрилов и 3-амино-3-фенилакрилонитрилов. Актуальность изучения взаимодействия аниона **106** с фторированными бензонитрилами обусловлена необходимостью выявления факторов, определяющих ориентацию атаки простейшего делокализованного углеродцентрированного нуклеофила, и создания направленных подходов к синтезу обозначенных продуктов. Как и в случае ДА 1^{2-} , использованы полные ряды моно-, ди- и трифторбензонитрилов.

Взаимодействие **106** с монофторбензонитрилами **30** и **33** приводит к продуктам обоих структурных типов, в то время как 3-фторбензонитрил **29** присоединяет анион **106** исключительно по нитрильной группе (схема 13). Увеличение количества **106** приводит к росту общих выходов в реакциях с **30** и **33** до количественных, при этом соотношение продуктов смещается в пользу цианметилбензонитрилов **107** и **108**, образующихся по механизму S_NAr . Это, очевидно, связано с необратимостью пути S_NAr в отличие от Ad_N .

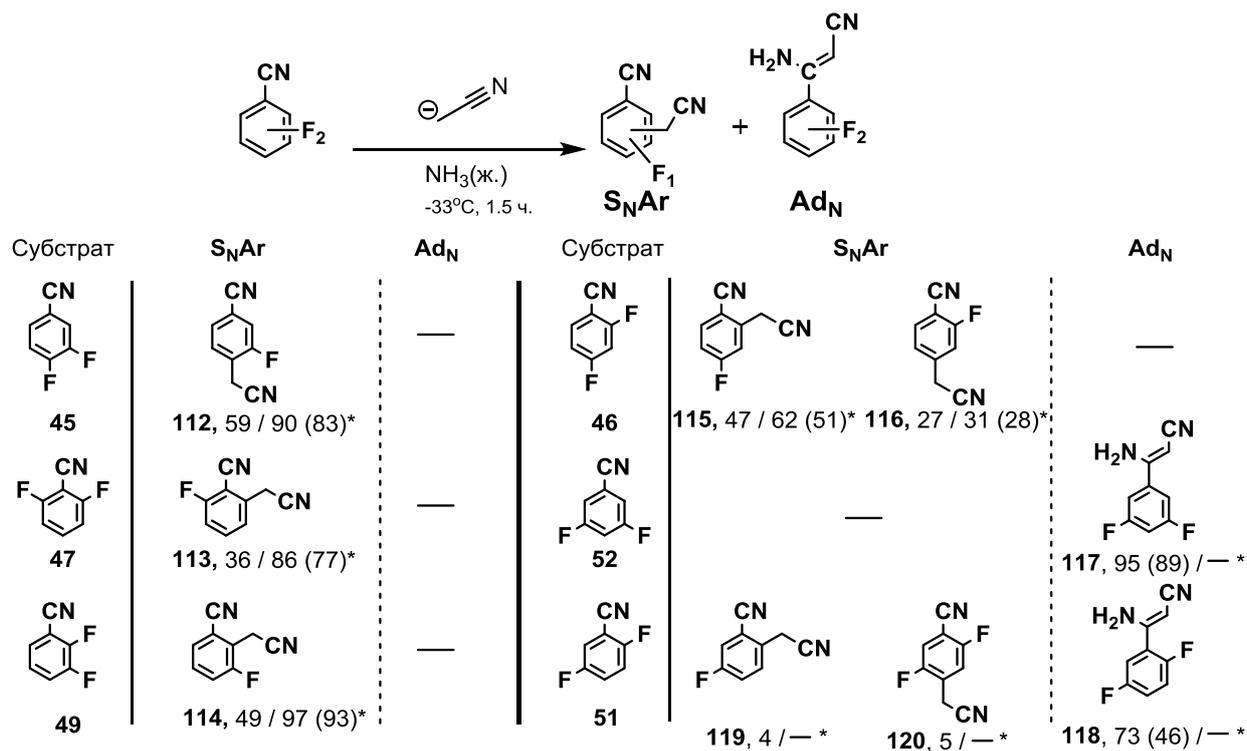
Схема 13



В реакциях **106** с дифторбензонитрилами **45-47**, **49** доминирует замещение фтора, а продукты присоединения по цианогруппе фиксируются лишь в следах (2-3%, схема 14). Напротив, нитрил **52** образует только продукт присоединения **117**. Подобный результат получен и для нитрила **51**, однако кроме основного аминоакрилонитрила **118** смесь содержит соединения с $M^+=160$ и 178 , вероятно, продукты замещения фтора в положении 2 и водорода в положении 4 – цианметилбензонитрилы **119** и **120**. Последний, очевидно, образуется в рамках механизма окислительного нуклеофильного замещения атома водорода, включающего обратимое присоединение **106**, приводящее к σ^H -комплексу, и дальнейшую окислительную ароматизацию при обработке реакционной смеси.

При использовании двойного избытка **106** выходы цианметилбензонитрилов не превышают 75% даже при длительном времени реакции. Увеличение избытка **106** до трёхкратного повышает выходы до почти количественных. Очевидно, цианметилбензонитрилы, кислотность которых ($pK_a \sim 16$, Do et al., Tetrahedron Lett., 2011) достаточна для депротонирования анионом **106**, существуют в условиях реакции в форме цианбензильных анионов, по этой причине для полного превраще-

Схема 14

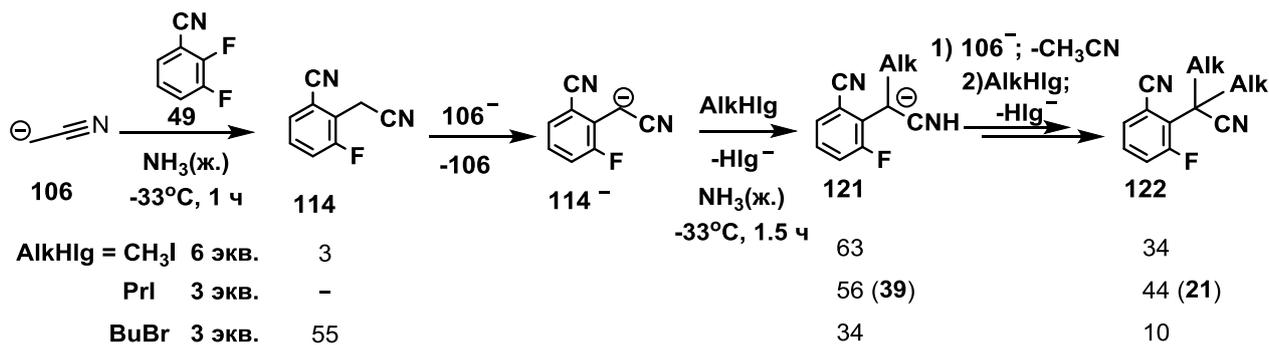


* 2 экв. **106** / 3 экв. **106**

Выходы в смеси по ГХ/МС и ЯМР, (выделенных продуктов), % мольные

ния требуется как минимум удвоенное количество **106**. Для фиксации цианбензильного аниона **114⁻** смесь, полученную взаимодействием трёхкратного избытка **106** с нитрилом **49**, гасили избытком алкилгалогенида. В результате получены моно- **121** и диалкилпроизводные **122** (схема 15), что надёжно свидетельствует о депротонировании цианметилбензонитрилов в условиях реакции с образованием соответствующих анионов, соотношение нуклеофильности которых определяет соотношение выходов неалкилированного, моно- и диалкилированного продуктов, и открывает удобный одnoreакторный метод синтеза этих производных.

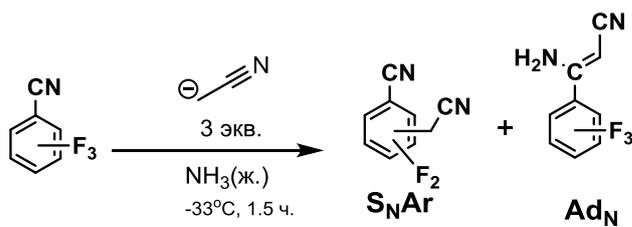
Схема 15



Выходы по ЯМР и ГХ/МС, (выделенных продуктов), % мольные

При взаимодействии трёхкратного избытка **106** с трифторбензонитрилами во всех случаях происходит замещение атома фтора (схема 16). Только трифторбензонитрил **134** наряду с основным цианметилбензонитрилом **135** образует и аминокрилонитрил **136**. Таким образом, с накоплением атомов фтора атака аниона **106** преимущественно направляется по ароматическому кольцу бензонитрила. Выявленная зависимость региоселективности замещения атомов фтора анионом **106** от их числа и расположения согласуется с классическими представлениями о

Схема 16



Субстрат	Продукт(ы)*	Субстрат	Продукт(ы)
	 123, 95 (73)		 129, 62 (38) 130, 38 (17)
	 125, 96 (74)		 132, 68 (61) 133, 17 (13)
	 127, 88 (75)		 135, 61 (44) 136, 19 (15)

Содержание в смеси по ЯМР ^1H , ^{19}F и ГХ/МС, мольные % (выход, %)

совокупном влиянии фтора и электронодефицитного заместителя на механизм S_NAr (Brooke, J. Fluor. Chem., 1997).

Совокупная картина направлений нуклеофильной атаки модельного аниона **106** по фторированным бензонитрилам даёт основания полагать, что и в реакциях ДА 1^{2-} с этими нитрилами при увеличении числа атомов фтора вклад нуклеофильного пути в конкуренции ET/S_N может увеличиваться. Это предположение согласуется с изменением региоселективности кросс-сочетания с *para*- на *ortho*- при переходе от реакций ДА 1^{2-} с монофторбензонитрилами к 2,3-дифторбензонитрилу **49** и 2,3,6-трифторбензонитрилу **57** (раздел 1).

Синтез (Z)-3-амино-3-(4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил-2-ил)акрилонитрила. Плодотворное использование аниона **106** в жидком аммиаке в реакциях с бензонитрилом **2** и его фторированными производными **29** и **52**, количественно приводящее к 3-амино-3-фенилакрилонитрилам, побудило нас расширить исследование синтетических возможностей этого аниона в аммиаке. Вовлечением его в реакцию со стабильным нитронилнитроксильным радикалом 2-циан-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксидом **137** исследовалась возможность функционализации подобных объектов под действием делокализованных C-нуклеофилов. Полифункциональные нитронилнитроксильные интересны как стабильные парамагнитные органические компоненты гетероспиновых магнитно активных комплексов, что заставляет искать новые способы их модификации. Установлено, что анион **106** присоединяется по цианогруппе радикала **137**, образуя ожидаемый (Z)-3-амино-3-(4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксид-2-ил)акрилонитрил **138** (схема 17). Наилучший выход достигнут для калиевой соли **106** [K⁺] в жидком аммиаке (33%). Добавление 18-краун-6 к **106** [K⁺]

бромбензонитрила, нитробензола, этилбензоата, 3-метилбензофенона, 4-цианпиридина, кросс-сочетание при этом не происходит. Кросс-сочетанию благоприятствуют цианарены, подобные незамещённому бензонитрилу по электронному строению, сродству к электрону и свойствам анион-радикалов.

5. На основе алкилирования долгоживущего анионного интермедиата кросс-сочетания дианиона терефталонитрила с цианаренами бензольного, дифенильного и нафтильного типов предложен удобный и экономичный однореакторный синтез алкилцианбисаренов, позволяющий варьировать структуру ароматического и алифатического фрагмента.

6. Продемонстрирована возможность создания однореакторного синтеза 4'-алкил-3',2'-дициандифенилов на основе алкилирования долгоживущего анионного интермедиата димеризации литиевой соли анион-радикала фталонитрила в жидком аммиаке.

7. При взаимодействии цианметильного аниона с моно- ди- и трифторбензонитрилами в жидком аммиаке образуются соединения двух структурных типов: 3-амино-3-фенилакрилонитрилы, отвечающие присоединению нуклеофила по цианогруппе, и цианметилбензонитрилы, отвечающие замещению атома фтора, в соотношении, изменяющемся в пользу последних при увеличении числа атомов фтора в бензонитриле, а также количества цианметильного аниона. С использованием 2,3-дифторбензонитрила показано, что цианметилбензонитрилы находятся в условиях реакции в форме цианбензильного аниона, алкилированием которого получены соответствующие моно- и диалкилпроизводные.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Peshkov, R.Y., Panteleeva, E.V., Shchegoleva, L.N., Bagryanskaya, I.Y., Rybalova, T.V., Vasilieva, N.V., Shteingarts, V.D. Synthesis of 2-X-, 3-X-4,4'-Dicyanobiphenyls (X = CH₃, OCH₃, F) by Cross-Coupling of the Terephthalonitrile Dianion with Substituted Benzonitriles // European J. Org. Chem. – 2015. – N. 20. – P. 4524–4531.

2. Tretyakov, E.V., Peshkov, R.Y., Panteleeva, E.V., Scrypnik, A.S., Stass, D.V., Romanenko, G.V., Ovcharenko, V.I. Addition of cyanomethyl anion to the cyano group of 2-cyano-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-oxide-1-oxyl, a nitronyl nitroxide // Tetrahedron Lett. – 2016. – V. 57. – N. 21. – P. 2327–2330.

3. Peshkov, R.Y., Panteleeva, E.V., Wang Chunyan, Tretyakov, E.V., Shteingarts, V.D. One-pot synthesis of 4'-alkyl-4-cyanobiaryls on the basis of the terephthalonitrile dianion and neutral aromatic nitrile cross-coupling // Beilstein J. Org. Chem. – 2016. – V. 12. – P. 1577–1584.

4. Пешков, Р.Ю., Ван Чуньянь, Пантелеева, Е.В., Третьяков, Е.В., Штейнгарц, В.Д. Синтез 4-(ω-X-алкил)бензонитрилов (X = 1,3-диоксан-2-ил, CN, CO₂Et) взаимодействием дианиона терефталонитрила с ω-X-алкилбромидами в жидком аммиаке. Изв. АН. Сер. хим. – 2016. – Т. 65. – Вып. 10. – С. 2430–2436.

Результаты диссертации доложены на международных и отечественных конференциях:

1. Пешков, Р.Ю. *para*-Цианфенилирование замещённых бензонитрилов дианионом терефталонитрила. Материалы 50-й юбилейной международной научной студенческой конференции “Студент и научно-технический прогресс”, Новосибирск, 13–19.04.2012. – С. 59.

2. Пешков, Р.Ю. *para*-Цианфенилирование ароматических нитрилов дианионом терефталонитрила Материалы Всероссийской молодёжной научной конференции «Актуальные проблемы органической химии», Новосибирск, 9–14.07.2012. – С. 32.
3. Peshkov, R.Yu., Panteleeva, E.V., Shteingarts, V.D. *para*-Cyanophenylation of aromatic nitriles by terephthalonitrile dianion. Book of Abstracts of X International Congress of Young Chemists «YoungChem 2012», Польша, Гданьск, 10–14.10.2012. – С. 47.
4. Пешков, Р.Ю. Дианион терефталонитрила – реагент пара-цианфенилирования ароматических нитрилов. Материалы Международного молодёжного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013» (электронный ресурс). Москва, 8–12.04.2013.
5. Пешков, Р.Ю. Изучение взаимодействия дианиона терефталонитрила с дифторбензонитрилами, цианнафталинами и 9-цианантраценом. Материалы 51-й международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», Новосибирск, 12–18.04.2013. – С. 45.
6. Пантелеева, Е.В., Ваганова, Т.А., Пешков, Р.Ю., Федюшин, П.А., Штейнгарц, В.Д. Долгоживущие анионные формы цианаренов в реакциях алкилирования и арилирования. Тезисы докладов кластера конференций «ОРГХИМ-2013», Репино, Россия, 17–21.06.2013. – С. 221.
7. Пешков Р.Ю., Пантелеева Е.В., Штейнгарц В.Д. Диарильное кросс-сочетание дианиона терефталонитрила с моно- и дифторбензонитрилами. Тезисы докладов третьей всероссийской научной конференции с международным участием «Успехи синтеза и комплексообразования». Москва, 21–25.04.2014. Ч. 1 – С. 257.
8. Peshkov, R.Yu., Panteleeva, E.V., Shteingarts, V.D. Cross-coupling of terephthalonitrile dianion and aromatic nitrile resulting in substituted dicyanobiaryls. Book of Abstracts of international conference «Molecular Complexity in Modern Chemistry», Москва, 13–19.09.2014. – С. 237.
9. Пешков, Р.Ю., Ван, Чуньянь, Пантелеева, Е.В., Штейнгарц, В.Д. Однореакторный синтез 4'-алкил-4-циандифенилов на основе кросс-сочетания дианиона терефталонитрила с нейтральными ароматическими нитрилами. Сборник тезисов молодёжной школы-конференции «Актуальные проблемы органической химии», Россия, Шереш, 20–26.03.2015. – С. 71.
10. Peshkov, R., Panteleeva, E., Shchegoleva, L., Shteingarts, V. Cross-coupling of Terephthalonitrile Dianion with Neutral Cyanoarenes: Mechanism and Synthetic Utilization. Book of Abstracts of European Symposium on Organic Reactivity «ESOR–2015», 30.08–4.09.2015, Киль, Германия.
11. Пешков, Р.Ю., Юй, Чжичао, Пантелеева, Е.В., Третьяков, Е.В. Взаимодействие цианметильного аниона с моно-, ди- и трифторбензонитрилами в жидком аммиаке. Тезисы докладов кластера конференций «ОРГХИМ-2016», Репино, Россия, 27.06–1.07.2016. – С. 179.

Подписано в печать 7.10.2016.
Формат бумаги 60×84 1/16. Объем 1.38 усл. печ. л.
Тираж 100 экз.

Отпечатано полиграфической компанией «Алекспресс», ИП Малыгин А.Н.
630090, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 6/1
Тел. (383) 217-43-46
E-mail: copy@alexpress.ru