

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТ
НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА им. А.В. ТОПЧИЕВА РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК (ИНХС РАН)

На правах рукописи

АБРАМОВ
Владимир Алексеевич

**Фотохимическое галогенсульфонилирование
алкинов и алкенов**

1.4.3. – Органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Кандидат химических наук
Топчий Максим Анатольевич

Москва – 2026

Оглавление

Список основных сокращений и обозначений	3
1. Введение.....	5
2. Литературный обзор	9
2.1 Иодсульфонилирование алкинов	10
2.2 Бромсульфонилирование алкинов	32
2.3 Хлорсульфонилирование алкинов	40
2.4 Иодсульфонилирование алкенов.....	47
2.5 Бромсульфонилирование алкенов.....	51
2.6 Хлорсульфонилирование алкенов.....	53
3. Обсуждение результатов	61
3.1 Синтез исходных соединений.....	61
3.2 Иодсульфонилирование алкинов	66
3.3 Бромсульфонилирование алкинов	86
3.4 Бромсульфонилирование алкенов.....	93
4. Экспериментальная часть	98
4.1 Общая информация.....	98
4.2 Источники света и фотореакторы	98
4.3 Синтез исходных соединений.....	100
4.4 Синтез β -галогенвинилсульфонов.....	116
4.5 Синтез β -галогеналкилсульфонов	175
4.6 Масштабирование реакций галогенсульфонилирования.....	184
4.7 Постмодификация β -иодвинилсульфонов.....	187
5. Выводы	195
6. Список литературы	196
7. Список публикаций автора по теме диссертации	206
8. Приложение.....	208

Список основных сокращений и обозначений

TsI – тозилиодид

TsBr – тозилбромид

TsCl – тозилхлорид

TsCN – тозилцианид

TosMIC – тозилметилизотиоцианид

CAN – церий (IV) аммоний нитрат

TBHP – трет-бутилгидропероксид

bpy 2,2' – 2,2'-бипиридин

Fe(acac)₂ – ацетилацетонат железа (II)

fac-Ir(ppy)₃ – трис(2-фенилпиридин)иридий

i-PrPd(cin)Cl – циннамил(1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)имидазол-2-илиден)палладий (II)

хлорид

cin - циннамил

ppy – 2-фенилпиридин

dar – 2,9-бис(4-метоксифенил)-1,10-фенантролин

Sphos – 2-дициклогексилфосфино-2',6'-диметоксибифенил

Xantphos – 4,5-Бис(дифенилфосфино)-9,9-диметилксантен

DIOP – 2,3-О-изопропилиден-2,3-дигидрокси-1,4-бис(дифенилфосфино)бутан

Phen – 1,10-фенантролин

TMEDA – тетраметилэтилендиамин

BHT – 2,6-Ди-трет-бутил-4-метилфенол

TEMPO – (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил

TMB – 1,3,5-триметоксибензол

Ac – ацетил

DMCO – диметилсульфоксид

DMЭ – 1,2-диметоксиэтан

ДХЭ – 1,2-дихлорэтан

ТГФ – тетрагидрофуран

PhMe – толуол

AcOH – уксусная кислота

DMФ – N,N-диметилформамид

ДХМ – дихлорметан

СТАВ – цетилтриметиламмония бромид

NIS – N-иодсукцинимид

NBS – N-бромсукцинимид

NCS – N-хлорсукцинимид

Cy – циклогексил

Bz₂O₂ – бензоилпероксид

BzOH – бензойная кислота

DABCO – 1,4-дизабицикло[2.2.2]октан

4CzIPN – 1,2,3,5-тетракис(карбазол-9-ил)-4,6-дицианобензол

ATRA – радикальное присоединение с переносом атома

DFT – теория функционала плотности

КПЗ – комплекс с переносом заряда

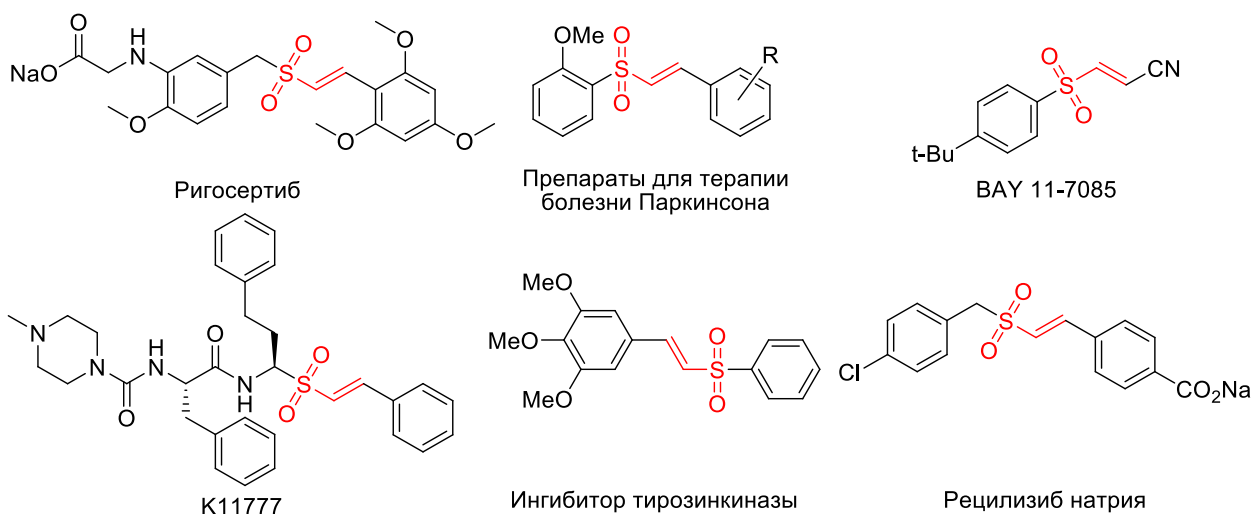
РСА – рентгено-структурный анализ

ТСХ – тонкослойная хроматография

1. Введение

Актуальность темы и степень её разработанности

Химия сераорганических соединений представляет собой одно из наиболее активно развивающихся направлений современного органического синтеза. Среди многообразия сераорганических соединений особое место занимают винилсульфоны, которые широко используются в качестве универсальных синтетических интермедиатов в различных органических превращениях. Винилсульфовый фрагмент присутствует в структурах ряда перспективных фармацевтических соединений, включая Ригосертиб, Рецилизиб натрия, K11777, BAY 11-7085 и другие биологически активные молекулы.



Галогенвинилсульфоны являются субстратами для дальнейшей функционализации с помощью реакций кросс-сочетания, а также удобными интермедиатами для получения винилсульфонов. β -Галогенвинилсульфоны могут быть получены с помощью реакции 1,2-присоединения к тройной связи. Реакция галогенсульфонилирования является примером «идеальной» реакции, в которой достигается 100% атомная эффективность за счет отсутствия образования побочных продуктов.

В последнее десятилетие бурно развиваются фотохимические методы синтеза, использующие излучение видимого диапазона. Фотохимические методы синтеза являются очень перспективными, так как для проведения таких реакций становится доступен неисчерпаемый бесплатный и «зелёный» источник энергии – солнечный свет.

В связи с этим разработка эффективных и доступных фотохимических методов синтеза галогенсульфонов с помощью реакций галогенсульфонилирования алкинов и алкенов является актуальной задачей современной органической химии.

Цель и задачи исследования

Целью диссертационной работы является разработка методов фотохимического 1,2-присоединения сульфонилгалогенидов к алкинам и алкенам.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить задачи:

1. Разработать методы фотохимического иод- и бромсульфонилирования алкинов с использованием сульфонилиодидов и сульфонилбромидов.
2. Исследовать регио- и стереоселективность образования галогенвинилсульфонов.
3. Разработать метод фотохимического бромсульфонилирования алкенов под действием тозилбромида.
4. Исследовать возможность масштабирования процессов галогенсульфонилирования алкенов и алкинов с использованием разработанных методов.
5. Исследовать возможности дальнейшего синтетического использования β -галогенвинилсульфонов.

Научная новизна работы

В рамках диссертационной работы впервые систематически исследован процесс прямого фотохимического иодсульфонилирования алкинов. С использованием разработанных методов синтезировано 113 β -иодвинилсульфонов. Впервые проведено фотокаталитическое стереоселективное иодсульфонилирование алкинов. Впервые проведено фотохимическое бромсульфонилирование алкинов и алкенов. С использованием разработанных методов синтезировано 20 β -бромвинилсульфонов и 19 β -бромсульфонов. Впервые показано, что для повышения стереоселективности бромсульфонилирования терминальных алкинов возможно использование бисиминов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость исследования состоит в расширении научных представлений о синтетическом потенциале и границах применимости фотохимического галогенсульфонилирования неопределенных соединений. Полученные данные углубляют понимание реакционной способности субстратов различной природы (сульфонилгалогенидов, алкенов и алкинов) в рамках разработанного метода. Практическая значимость работы заключается в синтезе 84 новых, ранее не описанных β -галогенвинилсульфонов и β -галогенсульфонов, перспективных для дальнейших исследований. Предложены методики модификации некоторых из них в тетразамещенные алкены и гетероциклические соединения. На основе синтезированных веществ получены соединения, обладающие противоопухолевой активностью.

Методология и методы диссертационного исследования

Методологической основой настоящего исследования является комплексный подход, включающий анализ научной литературы по методам галогенсульфонилирования непредельных соединений. Получение объектов исследования проводилось с использованием методов фотохимических и фотокаталитических превращений, реакций кросс-сочетания и других синтетических подходов. Строение синтезированных соединений подтверждено методами спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{19}F , масс-спектрометрии, элементного анализа и рентгеноструктурной дифракции.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Методы регио- и стереоселективного фотохимического бром- и иодсульфонилирования ацетиленов.
2. Использование подходов «зеленой химии» (выделение продукта реакции фильтрованием реакционной смеси, использование «зеленых» растворителей) в синтезе β -иодвинилсульфонов.
3. Метод фотохимического бромсульфонилирования алкенов с использованием эквивалентных количеств реагентов.

Личный вклад автора

Состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования: постановка задачи, разработка методов синтеза, анализ и апробация работы, подготовка и опубликование полученных результатов и представление результатов работы на всероссийских и международных конференциях.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке ИНХС РАН в рамках Госзадания ИНХС РАН, проекта Российского фонда фундаментальных исследований (РНФ №19-13-00223П) и гранта Министерства Науки и Образования Российской Федерации (договор от 24.04.2024 №075-15-2024-547), с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН. Автор выражает особую благодарность научному руководителю, к.х.н. Топчию М. А., и заведующему лабораторией № 22 Органического катализа ИНХС РАН, д.х.н. Асаченко А. Ф., за помощь в обсуждении полученных результатов на разных этапах работы; сотрудникам лаборатории № 22 Органического катализа ИНХС РАН Дрокину Е. А. и Рассказовой М. А. за помощь в постановке экспериментов; академику РАН, Белецкой И. П., послужившей идейным вдохновителем диссертационной работы. Автор также благодарит к.х.н. А. Ф. Смольякова за проведение рентгеноструктурных исследований.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов исследований обеспечивается воспроизводимостью данных, полученных в повторных экспериментах, а также комплексом современных физико-химических методов анализа строения вещества (ЯМР- и ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ, РСА).

Апробация работы

Основное содержание работы отражено в 10 публикациях: 5 – в научных рецензируемых журналах и 5 – в тезисах сборников докладов научных конференций. Материалы диссертационного исследования были доложены на конференциях: II Всероссийская конференция «Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты» (Москва, Россия, 2025), 4th International symposium “Modern trends in organometallic chemistry and catalysis” dedicated to the 100th anniversary of the academician M. E. Vol’pin and workshop “Organometallic chemistry frontiers” (Москва, Россия, 2023), XXV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, Россия, 2024), Всероссийская научная конференция «Марковниковские чтения: Органическая химия от Марковникова до наших дней» (Владикавказ, Россия, 2025), IX Международная конференция «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (MOSM 2025) (Пермь, Россия, 2025).

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Материал диссертации изложен на 218 страницах, содержит 27 рисунков, 118 схем и 8 таблиц. Список литературы включает в себя 121 наименование.

2. Литературный обзор

Одним из важных классов сераорганических соединений являются β -галогенвинилсульфоны. Особый интерес к β -галогенвинилсульфонам, в частности к β -иодвинилсульфонам, обусловлен наличием сульфоновой группы и атома галогена в структуре, что позволяет использовать их в качестве строительных блоков для получения различных соединений. Атом галогена позволяет функционализировать молекулу с помощью реакций кросс-сочетания. Помимо реакций кросс-сочетания, данная молекула может вступать в реакции присоединения с последующей циклизацией, благодаря наличию двойной связи. В результате таких каскадных превращений можно получить ценные гетероциклические системы.

Сульфонсодержащие соединения также широко представлены среди природных веществ и лекарственных препаратов, обладающих антибактериальной, противовирусной, противоопухолевой и противовоспалительной активностями (Схема 2.1) [1]. Благодаря своим свойствам, данные соединения широко используются в медицинской химии и химической биологии.

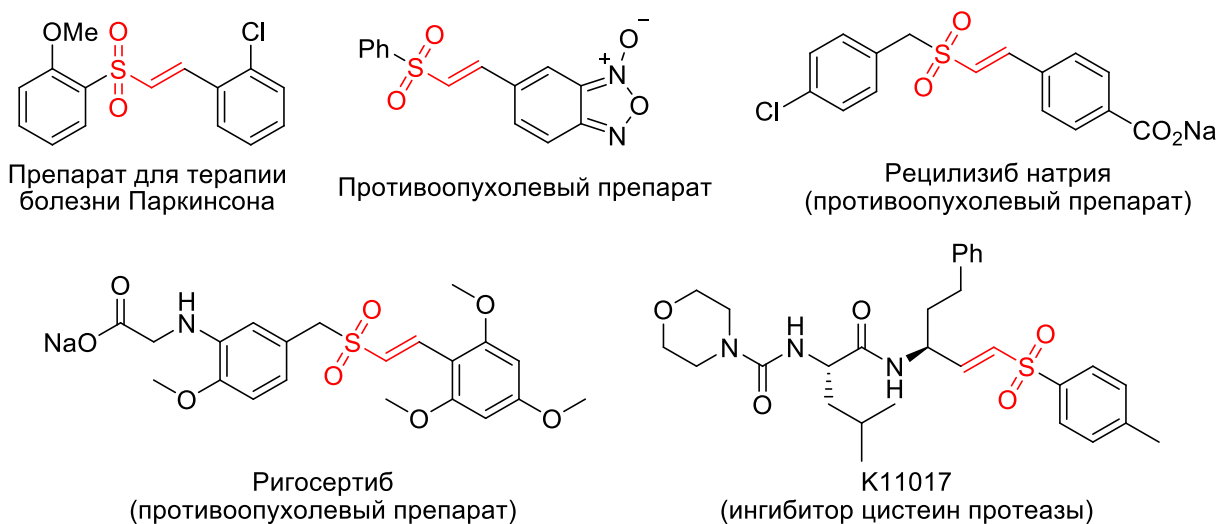


Схема 2.1. Сульфонсодержащие биологически активные соединения

По этой причине, разработка новых методов синтеза β -галогенвинилсульфонов является актуальной задачей современного органического синтеза. Одним из привлекательных методов синтеза β -галогенвинилсульфонов является дифункционализация соединений с кратными углерод-углеродными связями, которая позволяет одновременно внедрить два типа связей – углерод-сера (C-S) и углерод-галоген (C-Hal). Таким образом, дифункционализация алкинов стала перспективным и атом-экономичным способом синтеза этого важного класса сераорганических соединений.

В настоящем литературном обзоре представлены методы получения β-галогенвинилсульфонов и β-галогенсульфонов посредством реакций иод-, бром- и хлорсульфонилирования.

2.1 Иодсульфонилирование алкинов

Одним из методов дифункционализации алкинов с получением *E*-β-иодвинилсульфонов является прямое иодсульфонилирование – присоединение арисульфонил иодида к алкину. Впервые прямое иодсульфонилирование алкинов было описано группой Вульфа в 1971 году [2]. Авторы провели ряд экспериментов и продемонстрировали высокоселективное присоединение TsI к терминальным алкинам под действием ртутной лампы мощностью 200 Вт или лампы накаливания мощностью 250 Вт (Схема 2.1.1). В результате реакции наблюдалось образование *E*-β-иодвинилсульфонов с выходами до 87%. Интернальные алкины вступали в реакции присоединения в данных условиях с более низкими выходами. При использовании 3,3-диметилбут-1-ина реакция присоединения протекала с низкой региоселективностью и образованием трудноразделимой смеси изомеров. Реакции присоединения TsI к фенилацетилену и толану протекали с выходами 87% и 35% соответственно.

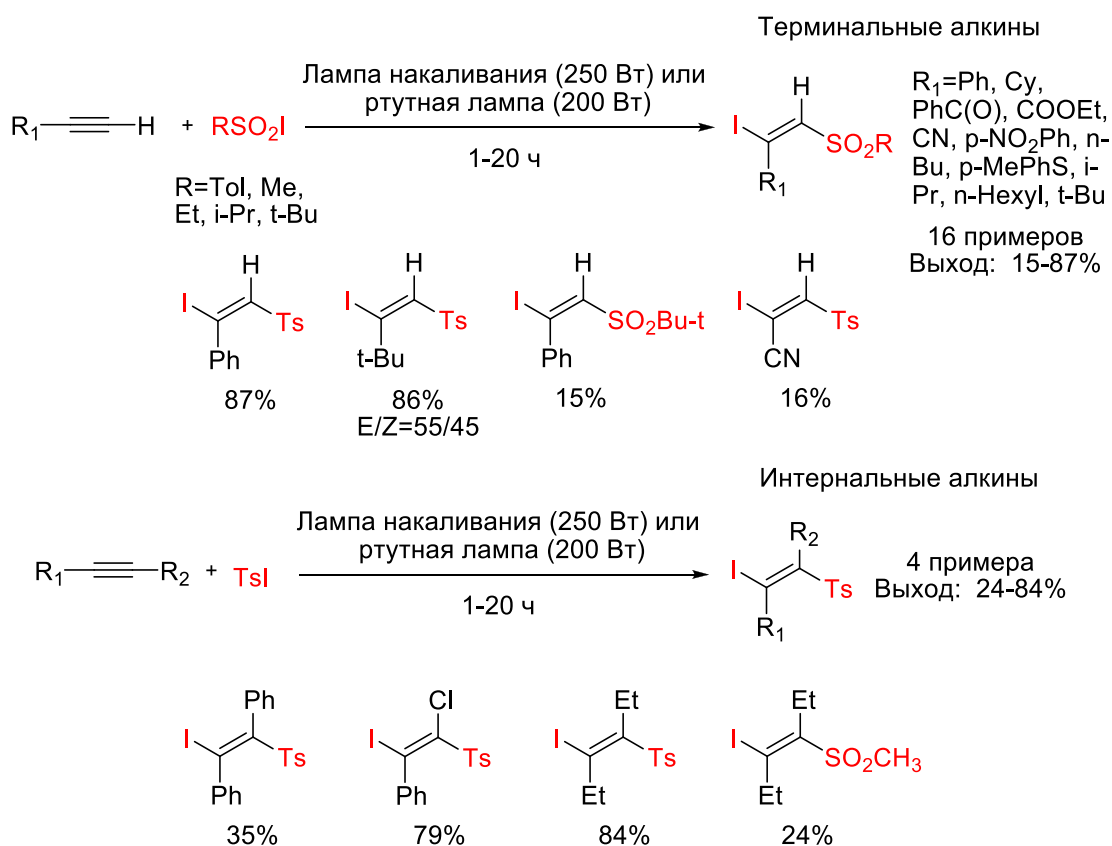


Схема 2.1.1. Первые попытки иодсульфонилирования алкинов

В 2002 году группа Наира осуществила синтез β-иодвинилсульфонов с помощью трехкомпонентной реакции терминальных алкинов, арилсульфинатов и иодида натрия в

присутствии CAN (церий (IV) аммоний нитрат) (Схема 2.1.2) [3]. В результате реакции образуются β -иодвинилсульфоны в качестве продуктов селективного *E*-присоединения к терминальным алкинам с выходами 62-82%. Авторы продемонстрировали общность условий на примере ацетиленов, содержащих как донорные (MeO-, Me-), так и акцепторные (-NO₂) группы в ароматическом кольце ацетилена. Реакция TsI с октином-1 привела к образованию соответствующего β -иодвинилсульфона с выходом 65%.

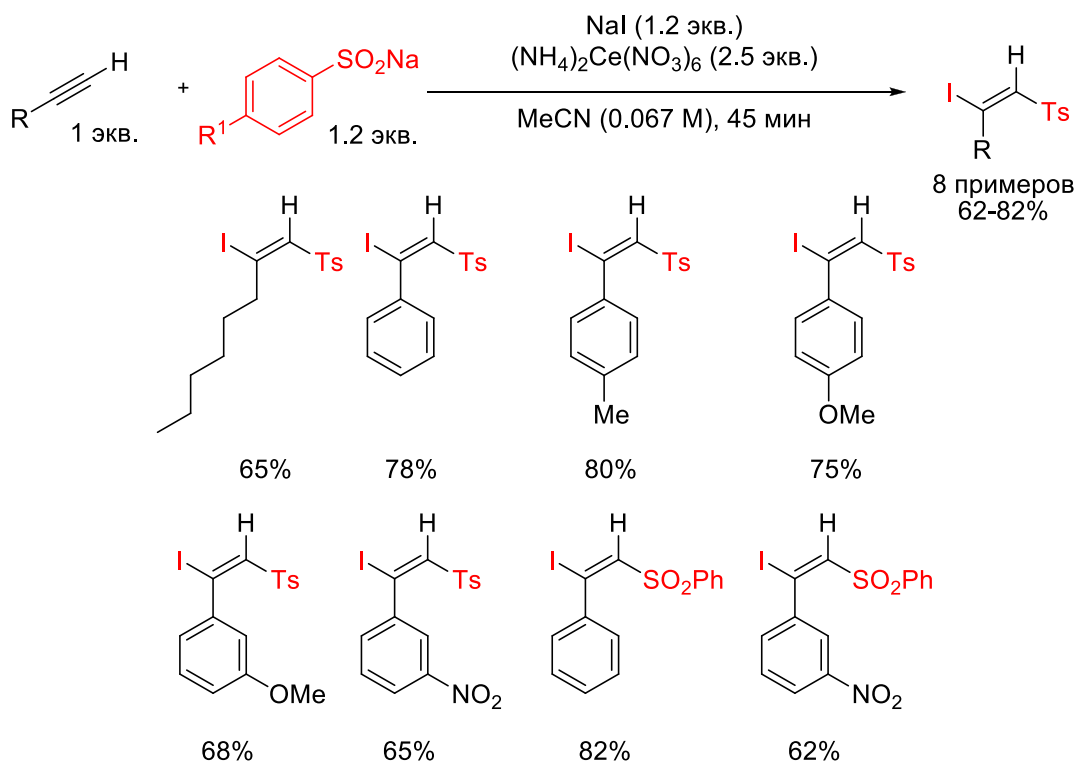


Схема 2.1.2. Синтез β -иодвинилсульфонов из сульфидов и (NH₄)₂Ce(NO₃)₆

В 2010 году группой под руководством Кухакарна осуществлен синтез β -иодвинилсульфонов из арилсульфинатов и терминальных алкинов с использованием иодида калия в качестве источника иода и PhI(OAc)₂ в качестве окислителя [4]. Добавление PhI(OAc)₂ к суспензии p-TolSO₂Na, иодида калия и терминального алкина в ацетонитриле в инертной атмосфере с последующим перемешиванием в течение 1 часа при комнатной температуре позволяло получить *E*- β -иодвинилсульфоны с выходами 64-86% (Схема 2.1.3).

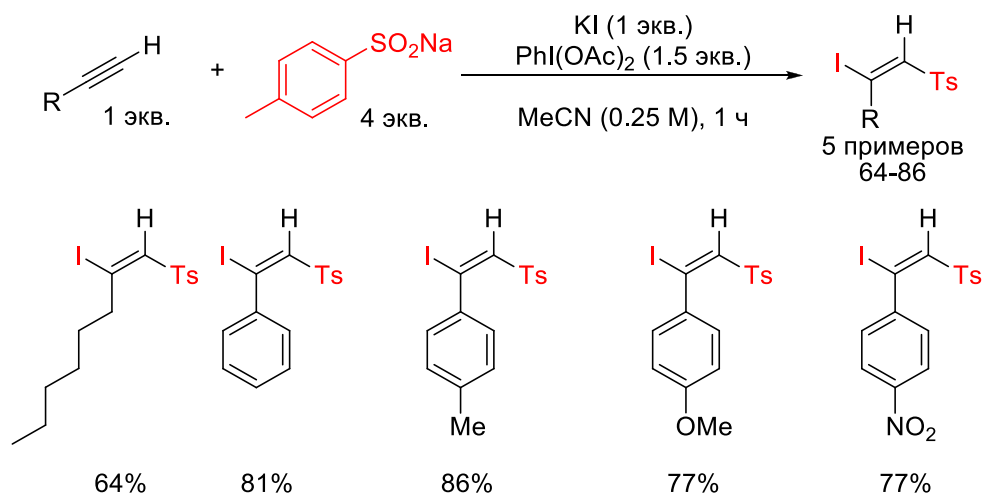


Схема 2.1.3. Синтез β -иодвинилсульфонов из сульфонов и $\text{PhI}(\text{OAc})_2/\text{KI}$

При использовании октина-1 в качестве субстрата продукт образовывался с выходом 64%. При использовании *n*-метокси-, *n*-нитро- и *n*-метилфениацетилена в качестве субстратов образовывались соответствующие продукты с выходами 77%, 77% и 86% соответственно. Значительным недостатком данного метода является необходимость использования четырехкратного избытка арилсульфината натрия.

Продолжая свое исследование, группа Кухакарна позднее представила альтернативный метод синтеза β -иодвинилсульфонов с использованием иода и арилсульфинатов [5]. Кипячение смеси иода, терминального алкина и трехкратного избытка *p*-TolSO₂Na в присутствии избытка NaOAc в ацетонитриле в атмосфере аргона позволяло получить ароматические *E*- β -иодвинилсульфоны с выходами 13-82% (Схема 2.1.4).

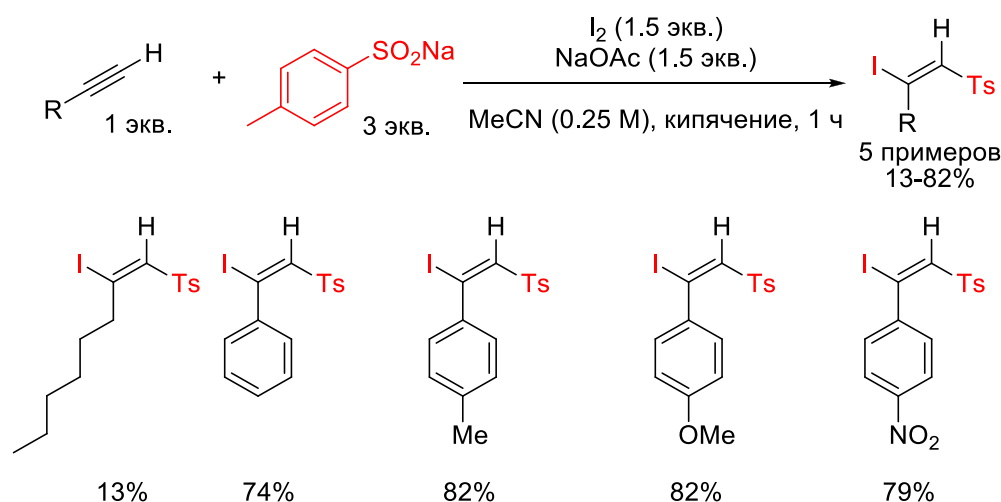


Схема 2.1.4. Синтез β -иодвинилсульфонов с использованием иода и арилсульфинатов

Авторы отмечают, что при использовании алифатических алкинов получались продукты с низкими выходами. Так, при использовании в качестве субстрата октина-1 выход составил 13%. При взаимодействии иода с *n*-толилсульфинатом натрия *in situ* генерировался

арилсульфонилиодид, который присоединялся к ацетилену по свободно-радикальному механизму. Селективность присоединения объясняется образованием более стабильного радикала при присоединении арилсульфонильного радикала к алкину. Присоединение иода к винильному радикалу и последующее отщепление HI под действием основания (NaOAc) позволило получить этинилсульфоны [5].

В 2013 году группа Ши представила метод синтеза *E*-β-иодвинилсульфонов посредством реакции терминальных ацетиленов с сульфонилгидразинами и иодом в присутствии ТВНП (*трет*-бутилгидропероксид) [6]. Реакция фенилацетилена с тозилгидразином и иодом в присутствии двукратного избытка ТВНП в ацетонитриле при нагревании на воздухе в течение часа позволила получить продукт с выходом 94% (Схема 2.1.5).

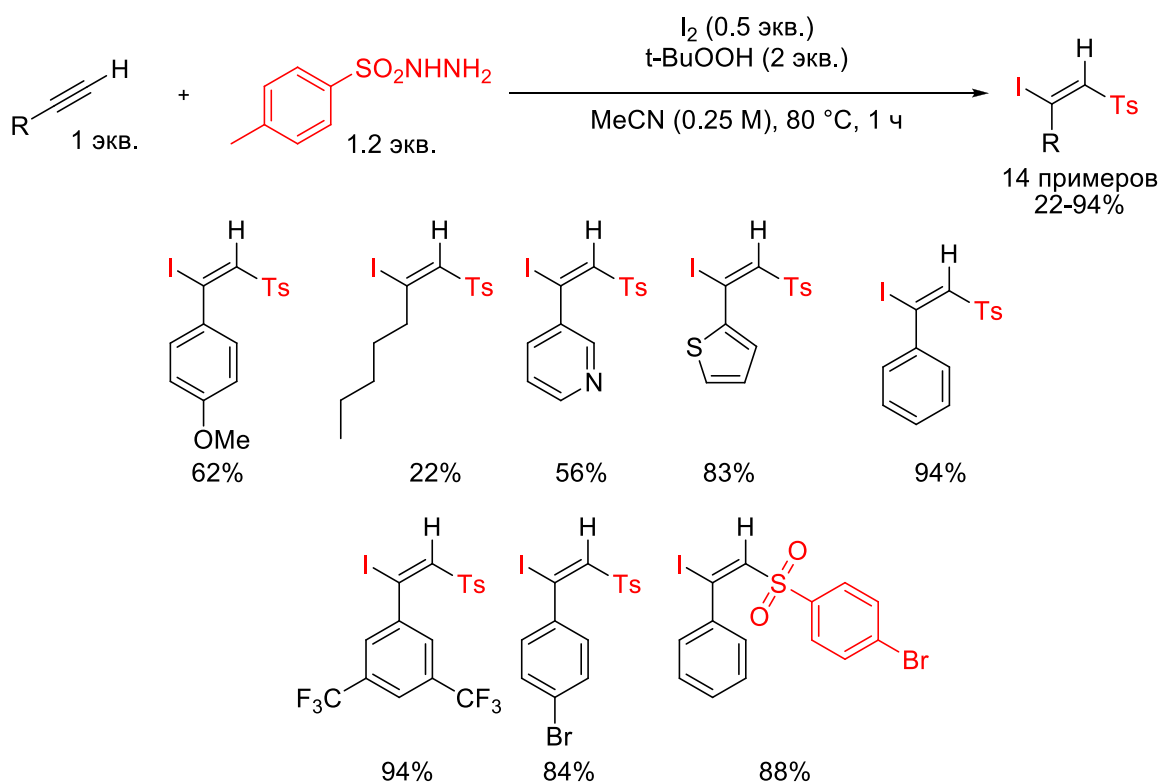


Схема 2.1.5. Синтез β-иодвинилсульфонов из сульфонилгидразинов и иода

Арилацетилены, содержащие электроноацепторные (CF_3 , Hal) и алкильные заместители, реагировали в указанных условиях с образованием продуктов с хорошими и высокими выходами (84-94%). При использовании субстратов с электронодонорными заместителями продукты получались с более низкими выходами. Так, в реакции иодсульфонилирования 4-метоксифенилацетилена выход продукта составил 62%, что значительно ниже по сравнению с выходами продукта при использовании других субстратов. Выход реакции с пиридилацетиленом составил 56%, с тиенилацетиленом – 83%. Выход реакции с гептином-1 составил 22%. Несмотря на неприменимость данного метода для получения алифатических β-иодвинилсульфонов, авторы

отметили, что данный метод является атом-экономичным, так как использует небольшой избыток сульфонилгидразина (1.2 экв.) для получения продуктов с высокими выходами. Более того, реакция не требовала использования инертной атмосферы и сухих растворителей, что облегчало проведение эксперимента.

В 2014 году Танигучи публикует работу, посвященную стереоселективному медь-катализируемому синтезу сульфонон и винилсульфонон в аэробных условиях [7]. Авторы описали эффективный метод иодсульфонилирования с использованием CuI/bpy/KI на воздухе, который включает в себя генерацию *in situ* галогенсульфонон из сульфинонатов, с последующим присоединением к терминальным ацетиленам и получением *E*-β-иодвинилсульфонон с высокой регио- и стереоселективностью. В результате реакции фенилацетилена с *p*-TolSO₂Na в представленных условиях образовывался соответствующий продукт с выходом 71%, реакция с фенилметилацетиленом приводила к образованию продукта с выходом 73% (Схема 2.1.6).

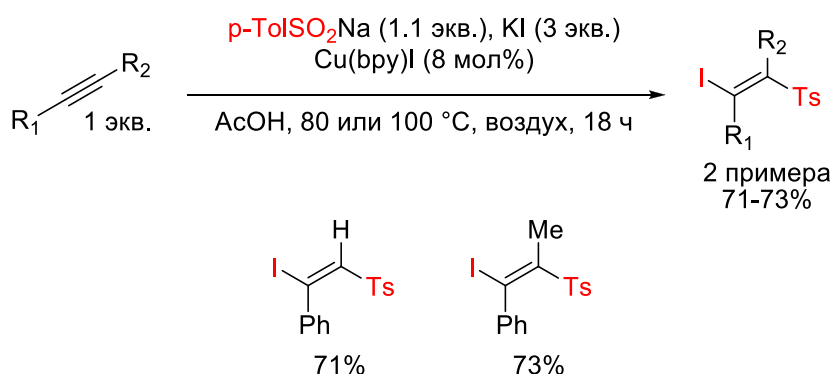


Схема 2.1.6. Медь-катализируемый синтез β-иодвинилсульфонон

В 2015 году группой Ванг был разработан простой и эффективный метод синтеза *E*-β-иодвинилсульфонон из сульфинон кислот и иода [8]. Данный метод позволил получить широкий спектр ароматических β-иодвинилсульфонон при нагревании смеси алкина с эквимольным количеством иода и двукратным избытком сульфинон кислоты в ДМЭ (1,2-диметоксиэтан) при 100 °C в течение 12 часов (Схема 2.1.7).

Метод применим к терминальным арилацетиленам как с электронодонорными, так и электроноакцепторными заместителями, и позволяет получить соответствующие продукты с хорошими и высокими выходами (62-90%). Сульфонилирование алкилацетиленов протекало с низкими выходами. Так, сульфонилирование гексина-1 и этилпропионата фенилсульфиневой кислотой давало соответствующие продукты с выходами 12% и 36%, соответственно. Авторы также продемонстрировали реакции фенилацетилена с замещенными сульфинон кислотами с выходами продуктов до 88%.

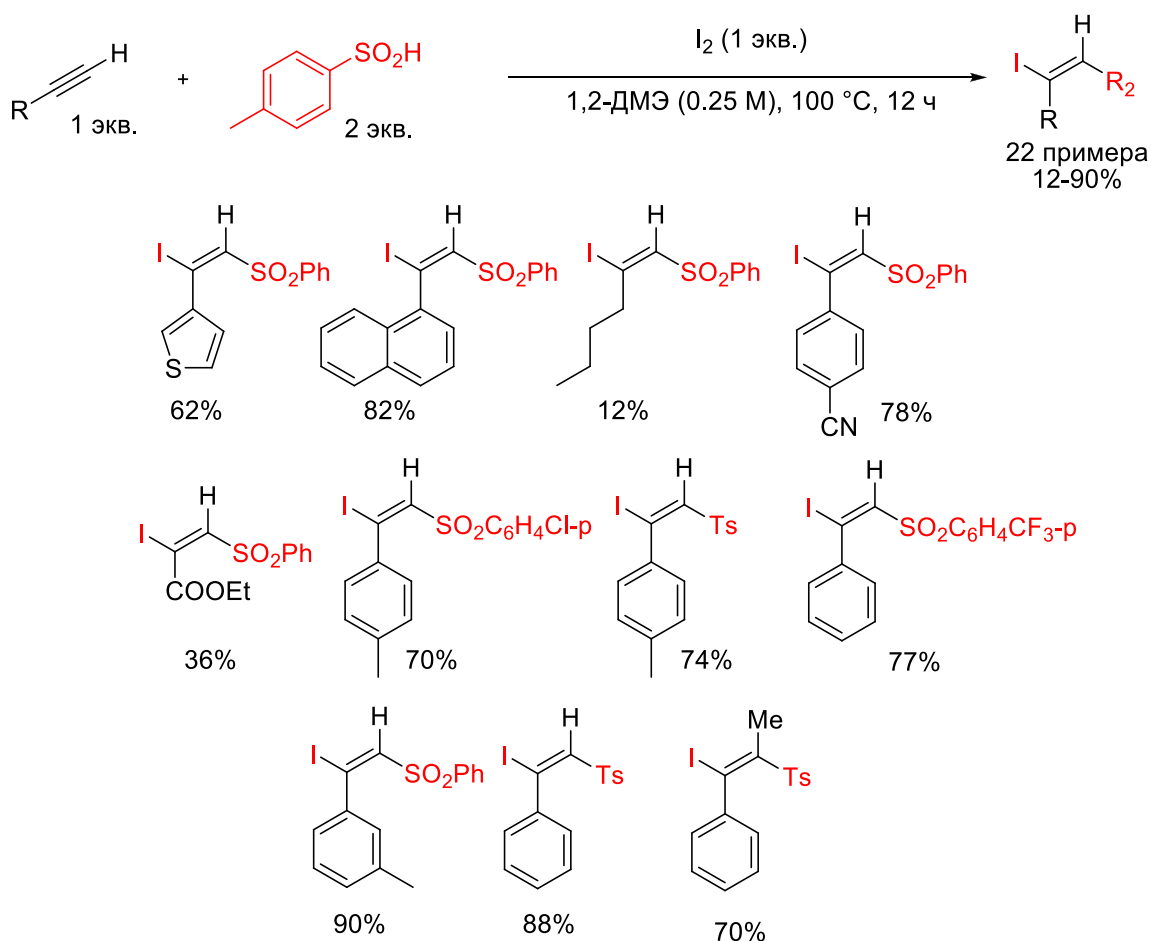


Схема 2.1.7. Синтез β -иодвинилсульфонов из сульфоновых кислот и иода

В работе также была представлена реакция присоединения в данных условиях к интернальным алкинам на примере фенилметилацетилена с выходом продукта 70% [8]. Таким образом, авторы показали универсальность разработанного метода селективного иодсульфонилирования без использования катализаторов на основе переходных металлов.

В 2016 году группа Лю опубликовала работу по синтезу иодвинилсульфонов из арилсульфонилгидразидов и терминальных алкинов [9]. Данный подход отличается от предыдущих тем, что сульфонилирование протекало *Z*-селективно. Реакция терминальных ацетиленов и арилсульфонилгидразидов протекала в присутствии иодида меди (в качестве источника атома иода) и бензоилпероксида в ДМСО при комнатной температуре. (Схема 2.1.8).

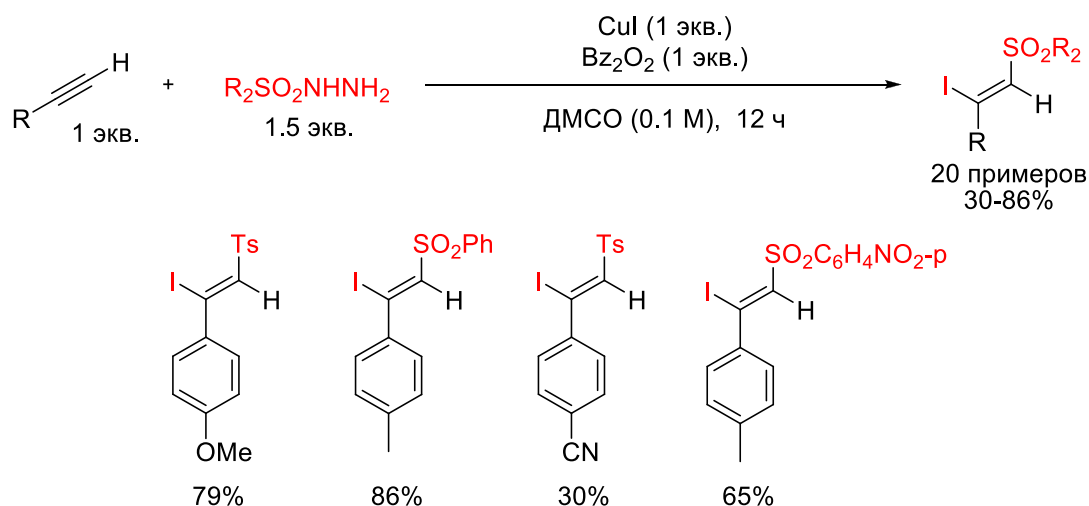


Схема 2.1.8. Синтез *Z*-β-иодвинилсульфонов из сульфонилгидразидов

В данную реакцию вступали терминальные арилацетилены с электронодонными и электроноакцепторными заместителями с получением продуктов с выходами 30-86%. *p*-Цианофенилацетилен давал продукт с выходом 30%.

Логическим продолжением данного исследования стала работа Лю 2017 года [10], где сульфонилирование проводили по схожему методу, используя в качестве источника иода KI вместо иодида меди (Схема 2.1.9). Такая замена реагента привела к получению *E*-β-иодвинилсульфонов вместо *Z*-β-иодвинилсульфонов, получаемых в случае использования CuI.

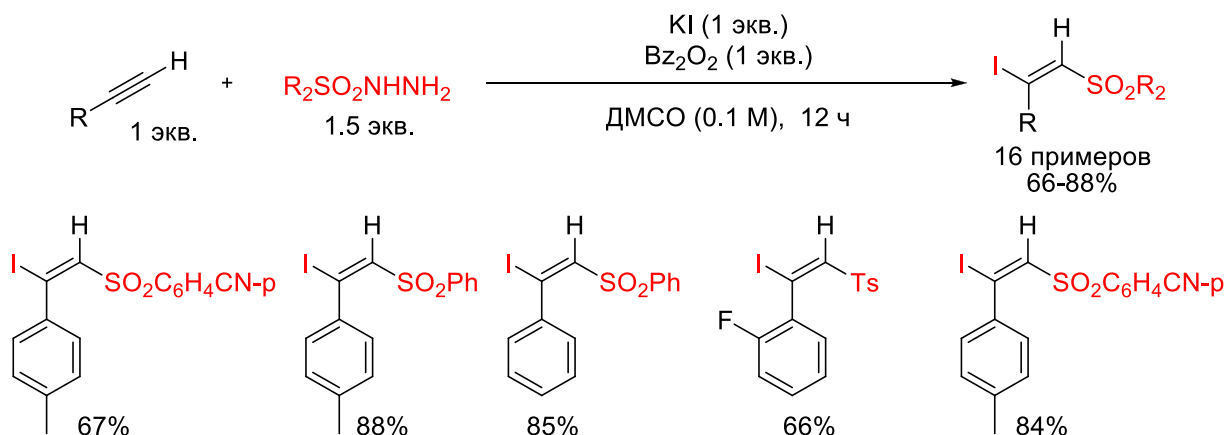


Схема 2.1.9. Синтез *E*-β-иодвинилсульфонов из сульфонилгидразидов и Bz₂O₂/KI

В 2016 Чен и соавторы предложили простой и удобный метод синтеза *E*-β-иодвинилсульфонов из бензолсульфинатов натрия и иода в присутствии ди-*tert*-бутилпероксида в водно-этанольном растворе [11]. В рамках данной работы было получено 16 *E*-β-иодвинилсульфонов с выходами от 33 до 94% (Схема 2.1.10). Использование арилацетиленов с электронодонными заместителями давало продукты с высокими выходами, тогда как наличие электроноакцепторных групп в качестве заместителей в ацетилене приводило к значительному снижению выхода β-иодвинилсульфонов. Также при использовании в данной реакции

алифатических терминальных алкинов наблюдается образование продукта с низким выходом. Низкие выходы β -иодвинилсульфонов были получены в реакциях сульфонилирования этилпропиолата (33%), циклогексилацетилена (53%) и *m*-фторфенилацетилена (43%). Данные условия не применимы и к трифторметансульфинату натрия, в ходе реакции которого с фенилацетиленом были обнаружены лишь следы продукта поскольку образующийся *in situ* сульфонилиодид ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{I}$) разлагается с выделением SO_2 [12-14].

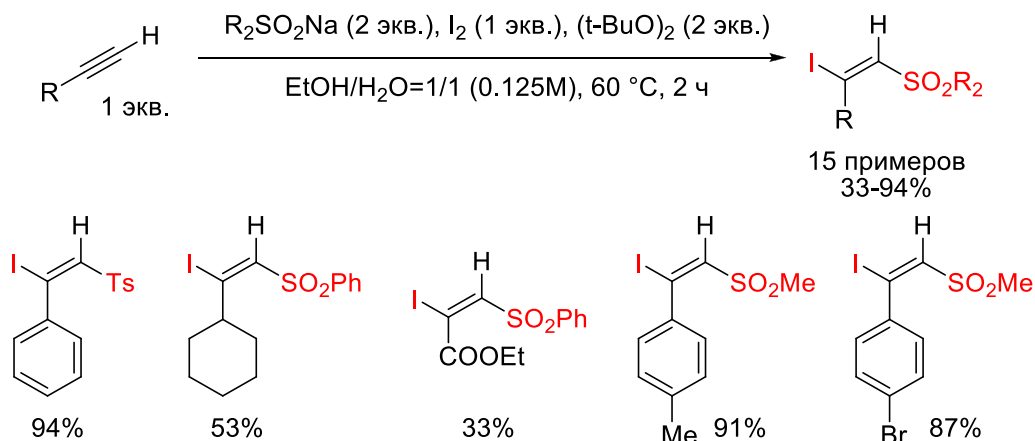


Схема 2.1.10. Синтез *E*- β -иодвинилсульфонов из сульфонилгидразидов использованием CuI

В 2017 году группа под руководством Лю разработала «зеленый» метод синтеза *E*- β -иодвинилсульфонов из сульфинатов и терминальных алкинов в присутствии иода [15]. Реакция протекает в водной среде при комнатной температуре (Схема 2.1.11).

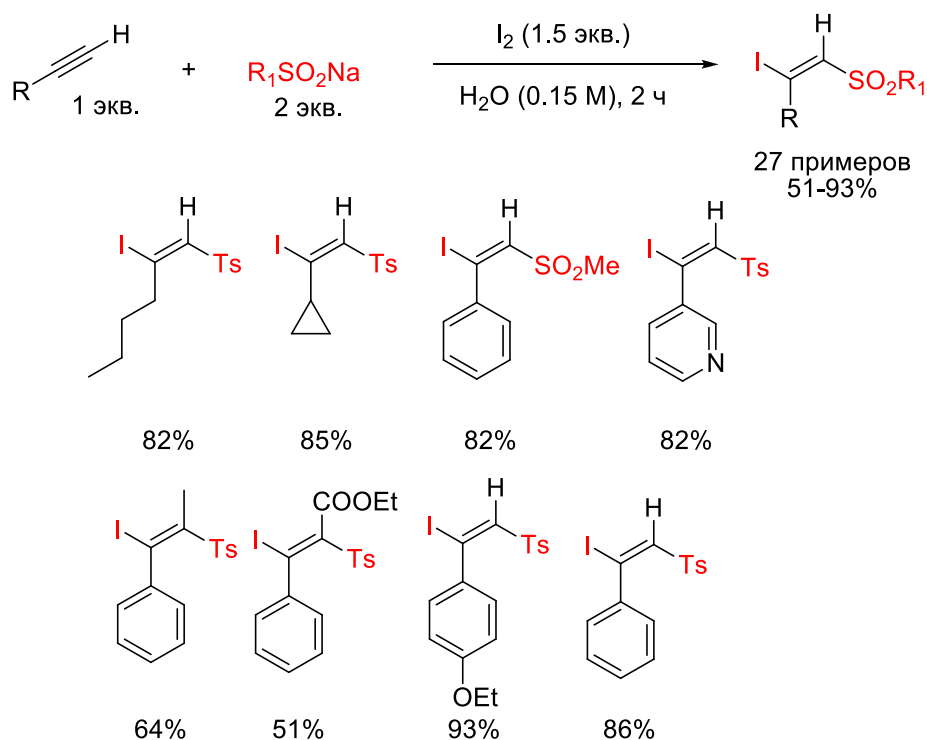


Схема 2.1.11. Синтез *E*- β -иодвинилсульфонов в воде

Авторы отмечали, что условия реакции мягкие, а сама реакция протекала в течение 2 часов с высокой регио- и стереоселективностью. В реакцию вступали арилалкины, содержащие атомы галогенов и электронодонорные заместители, с образованием продуктов с выходами до 93%. Преимуществом данного метода является то, что алкилацетилены также вступали в реакцию с образованием продуктов с высокими выходами. Так, при реакции *para*-толилсульфината натрия с гексином-1 и этинилциклопропаном образовывались соответствующие *E*-β-иодвинилсульфоны с выходами 82% и 85%, соответственно. Авторы продемонстрировали возможность масштабирования до 20 ммоль без существенного снижения выхода продукта (84%) на примере реакции фенилацетилена с *n*-TolSO₂Na. Помимо этого, в статье также продемонстрированы реакции с использованием интернальных алкинов в качестве субстратов. Выходы β-иодвинилсульфонов для фенилкарбоксиэтилалкина и фенилметилалкина в реакции с *para*-толилсульфинатом натрия были не велики и составили 51% и 64%, соответственно.

В 2017 году группа Яллапрада опубликовала работу, посвященную иод-катализируемому синтезу *E*-β-иодвинилсульфонов из TosMIC (Тозилизотиоцианид) и терминальных алкинов в ДМСО [16]. В реакцию вступал широкий круг терминальных арилалкинов с донорными и акцепторными заместителями, соответствующие продукты образовывались с хорошими и высокими выходами (78-93%) (Схема 2.1.12). Стоит отметить, что при использовании ацетилена, содержащего двойную связь C=C в структуре, TosMIC селективно реагировал по ацетиленовому фрагменту субстрата, не затрагивая двойную связь. Выход продукта в данном превращении составил 90%. При использовании интернальных алкиларицацетиленов, таких как фенилметилацетилен и фенилэтилацетилен, выходы продуктов не превышали 45%.

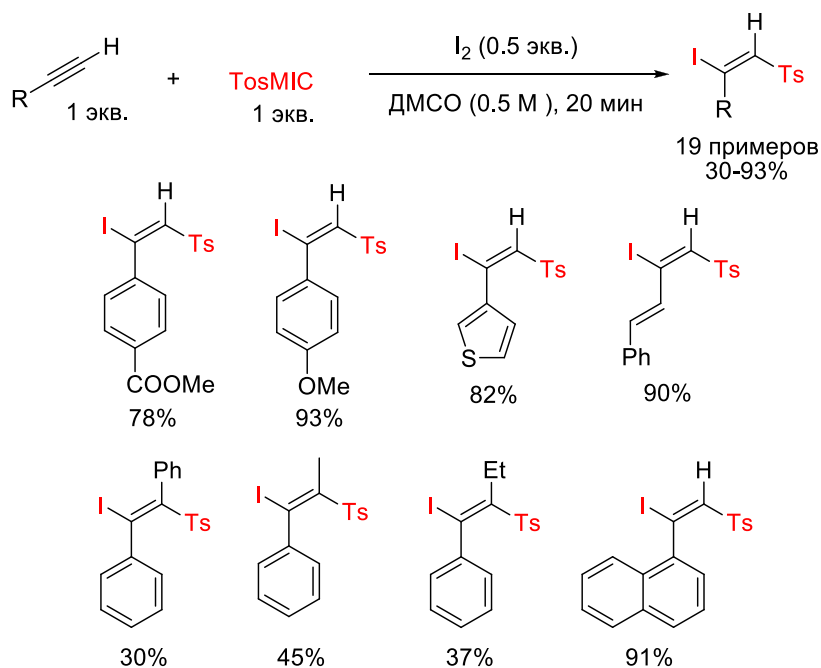


Схема 2.1.12. Синтез *E*-β-иодвинилсульфонов из TosMIC

В 2017 году группа Се осуществила синтез *E*-β-иодвинилсульфонов из сульфонилгидразидов и терминальных ацетиленов [17]. Реакцию проводили в присутствии тетрабутиламмоний иодида, который используется в качестве источника иода и K₂S₂O₈, который выступал в роли окислителя, в среде ацетонитрила при 80 °С в течение 30 минут (Схема 2.1.13).

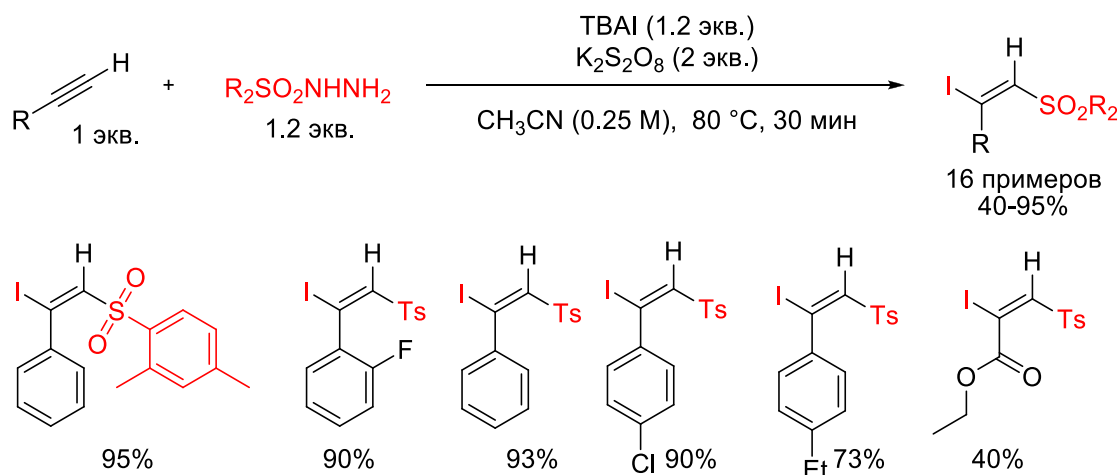


Схема 2.1.13. Синтез *E*-β-иодвинилсульфонов из сульфонилгидразидов

Применимость метода продемонстрирована на примере иодсульфонилирования *орто*- и *пара*-замещенных арилалкинов. Выходы продуктов в реакциях метил-, хлор-, и фтор-замещенных субстратов с различными арилсульфонилгидразидами составляли от 90 до 95%. При использовании *пара*-этилфенилацетилена и тозилиодида в качестве субстратов соответствующий β-иодвинилсульфон получался с выходом 73%, что на 20% ниже чем при использовании того же сульфонилиодида в реакции с фенилацетиленом. Выход продукта реакции этилпропиолата с сульфонилгидразидом составил всего 40%.

В 2018 году Танг и соавторы предложили использование I₂O₅ в реакциях терминальных ацетиленов с сульфонилгидразидами с получением *E*-β-иодвинилсульфонов [18]. При этом I₂O₅ выступал в роли как окислителя сульфонилгидразидов, так и источника иода (Схема 2.1.14).

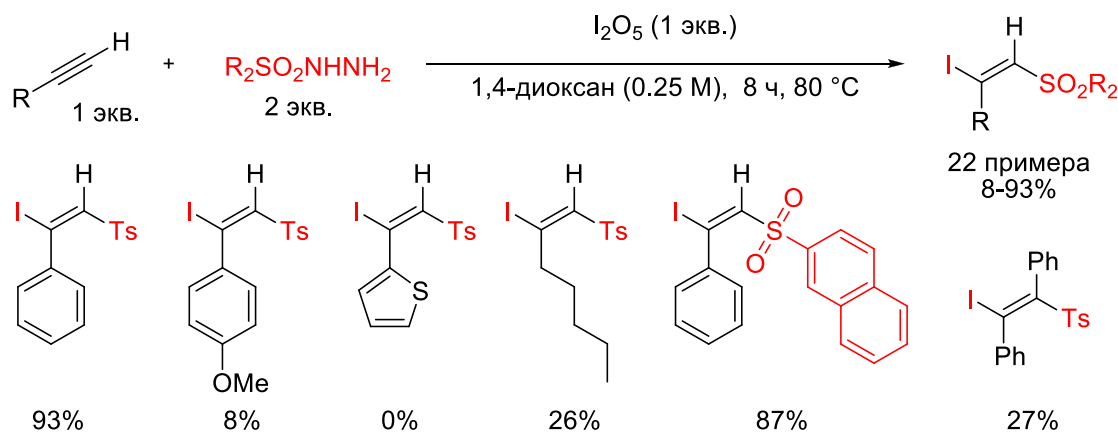


Схема 2.1.14. Синтез *E*-β-иодвинилсульфонов из сульфонилгидразидов и I₂O₅

Метод применим для широкого круга ацетиленов, содержащих донорные, алкильные заместители и атомы галогенов, и позволяет получать продукты с высокими выходами. Реакции различных сульфонилгидразидов с фенилацетиленом позволили получить *E*-β-иодвинилсульфоны с выходами до 93%. К ограничениям метода относится неприменимость данного подхода к алкилацетиленам и интернальным алкинам. Так, выходы реакций тозилгидразида с гептином-1 и толаном составили лишь 26% и 27%, соответственно.

В 2018 году группа Гонга предложила метод синтеза *E*-β-иодвинилсульфонов с использованием иода в качестве окислителя для сульфонилгидразидов (Схема 2.1.15) [19]. По сравнению с предыдущим методом, данный подход имеет существенное преимущество благодаря мягким условиям проведения реакции (40 °C) а также использованию воды в качестве растворителя, что соответствует принципам «зеленой» химии.

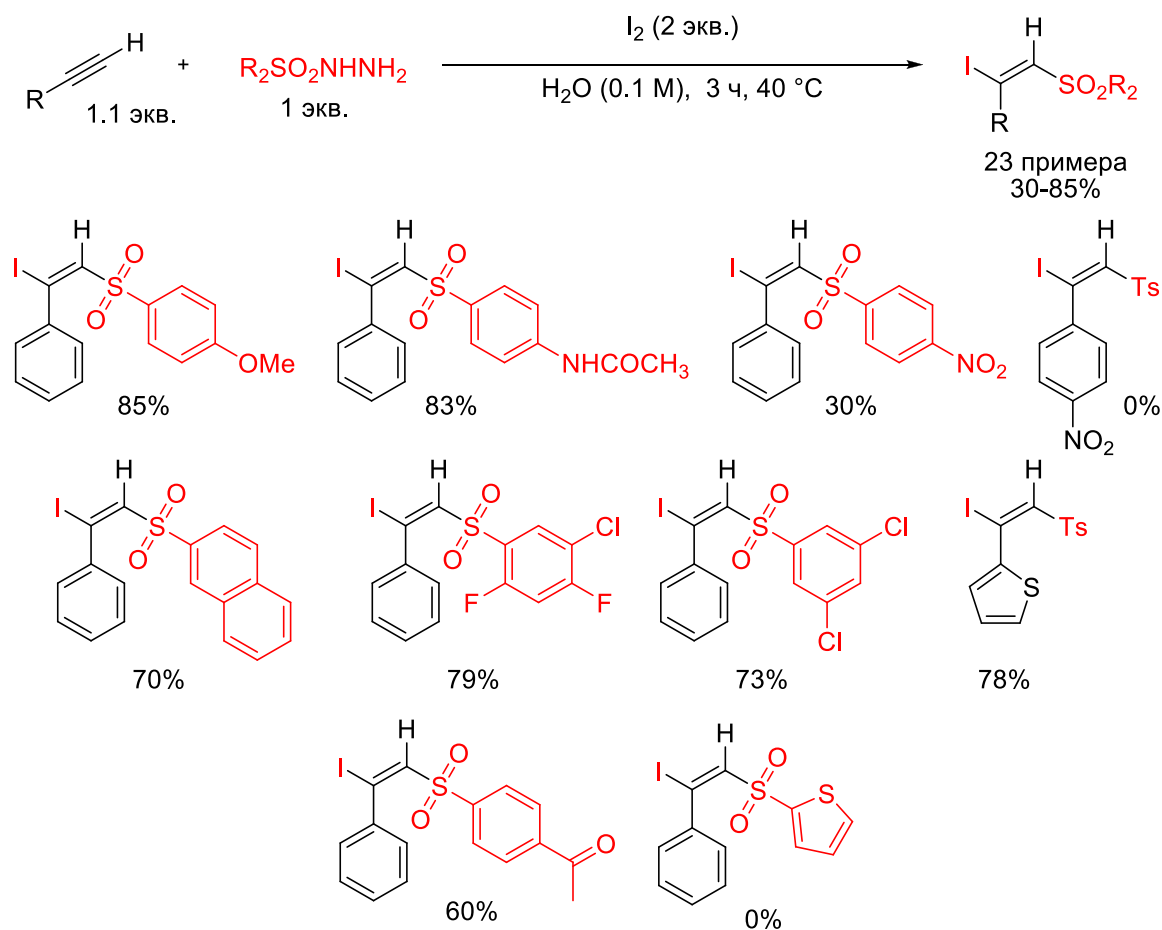


Схема 2.1.15. Синтез *E*-β-иодвинилсульфонов из сульфонилгидразидов и I₂

В реакцию вступал широкий спектр сульфонилгидразидов и терминальных алкинов с различными заместителями. При использовании сульфонилгидразидов, содержащих сильные электроноакцепторные группы, наблюдалось заметное снижение выхода. Так, в реакции *para*-нитрофенилсульфонилгидразида и *para*-ацетилфенилсульфонилгидразида с фенилацетиленом образовывались соответствующие продукты с выходами 30% и 60%, соответственно. При

использовании *para*-нитрофенилацетилена в реакции с тозилгидразидом в предложенных условиях продукт не образовывался. При реакции фенилацетилена с тиофен-2-сульфонилгидразидом образования продукта не наблюдалось.

Синтез *E*-β-иодвинилсульфонов с использованием ТВНР в качестве окислителя для сульфонилгидразида и тетрабутиламмоний иодида в качестве источника иода был проведен группой Ли в 2019 году [20]. Реакцию проводили в «зеленом» растворителе при комнатной температуре в атмосфере воздуха, что делает данный подход простым с экспериментальной точки зрения и благоприятным для окружающей среды. Авторы исследовали реакцию иодсульфонирования четырех арилацетиленов: фенилацетилена, 1-этинил-4-метилбензола, 1-этинил-4-метоксилбензола, 1-хлор-4-этинилбензола (Схема 2.1.16).

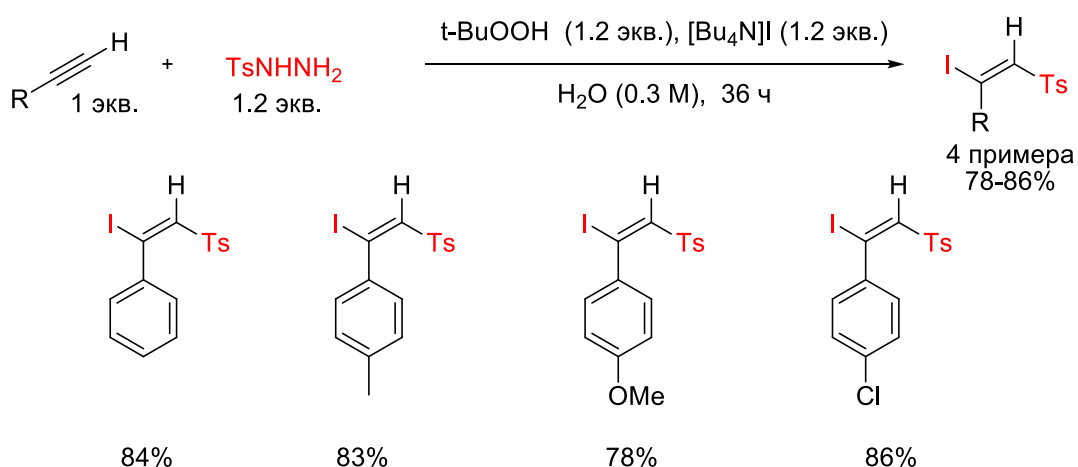


Схема 2.1.16. Синтез *E*-β-иодвинилсульфонов из сульфонилгидразидов и ТВАИ

В качестве сульфонилгидразида был использован *para*-толилсульфонилгидразид, выходы в реакциях составляли от 78 до 86%. В данном подходе отсутствуют примеры алкилацетиленов в качестве субстратов для иодсульфонирования. Несмотря на ограниченное количество используемых ацетиленов, авторы продемонстрировали универсальность данного подхода на примере реакции присоединения различных сульфонилгидразидов к ряду стиролов.

В 2020 году группа Ху впервые предложила использование дисульфонилгидразидов в качестве источника сульфонил радикала в реакциях присоединения к алкинам [21]. Несмотря на то, что дисульфонилгидразиды были известны как прекурсоры сульфонил-радикалов, они не нашли применения в органическом синтезе ранее. В данной работе авторы представили новую эффективную систему (TsNH)₂/NIS для иодсульфонирования алкинов (Схема 2.1.17).

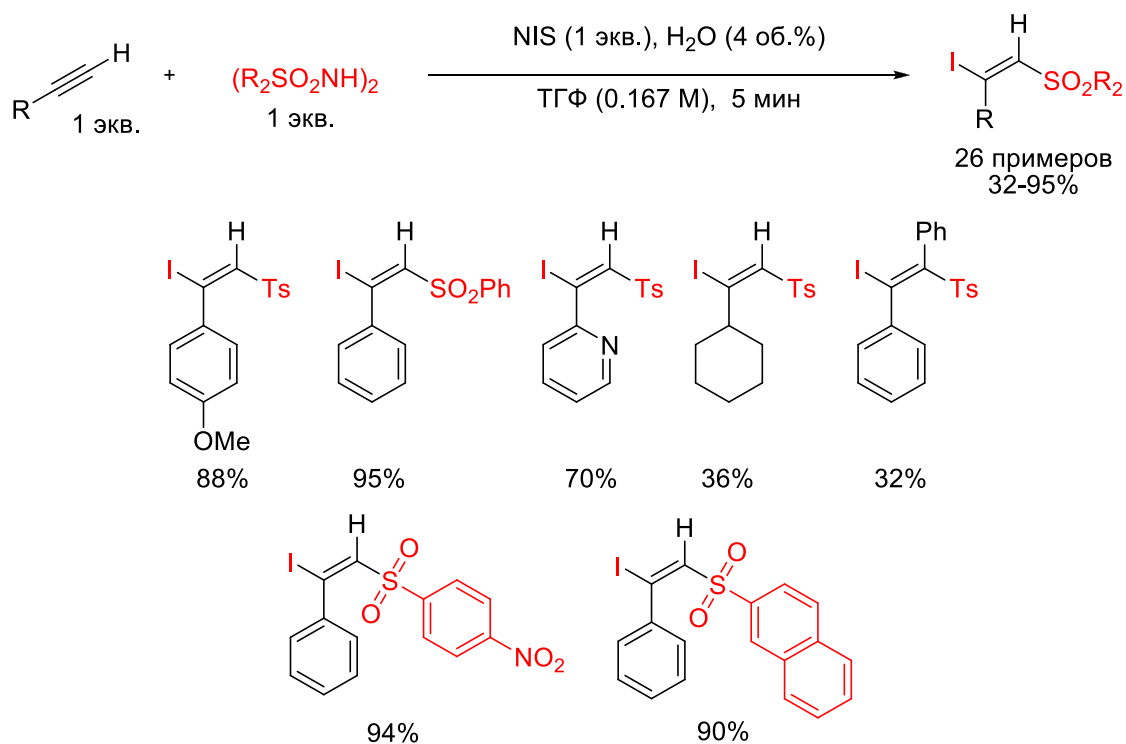


Схема 2.1.17. Синтез *E*-β-иодвинилсульфонов из *N,N'*-дисульфонилгидразидов

Смешивание эквимольных количеств соответствующего терминального ацетилена и *N,N'*-дисульфонилгидразида, NIS, а также двукратного избытка иода в ТГФ при комнатной температуре с последующим перемешиванием в течение 5 минут позволило получить *E*-β-иодвинилсульфоны с высокими выходами. В реакцию вступали арилалкины содержащие галогеновые (F-, Cl-, Br-,) и электронодонорные заместители (Me-, Et-, MeO-). При использовании 2-этинилпиридина в качестве субстрата продукт получался с выходом 70%. При использовании алкилацетиленов наблюдалось снижение выхода реакции. Так, реакция (TsNH)₂ с этинилциклогексаном позволила получить продукт присоединения с выходом 36%. Помимо этого, авторы провели реакции с использованием различных замещенных *N,N'*-дисульфонилгидразидов с выходами продуктов до 94%.

В 2021 году группа Вермы продемонстрировала возможность применения *N*-гидроксиарилсульфонамидов в синтезе *E*-β-иодвинилсульфонов и их аналогов [22]. Авторы отметили, что важным преимуществом предложенного метода является использование доступных реагентов – кислоты Пилоти (PhSO₂NHOH) в качестве источника сульфонильной группы, иода и поташа (Схема 2.1.18).

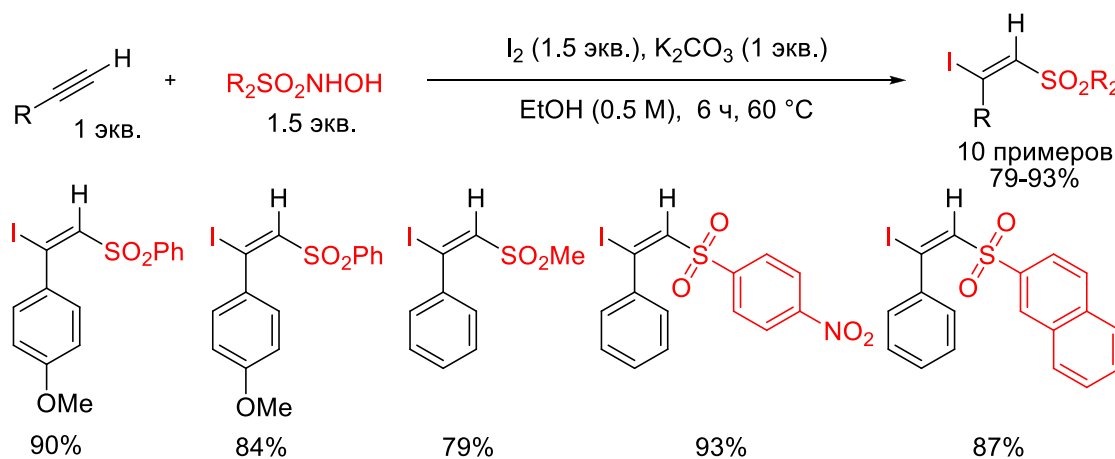


Схема 2.1.18. Синтез *E*-β-иодвинилсульфонов из *N*-гидроксиарилсульфонамидов

Реакция алкина с *N*-гидроксиарилсульфонамидом в эквимольном соотношении протекала в среде этанола при 60 °С в течение 6 часов, что соответствует принципам «зеленой» химии. В качестве субстратов использовали арилацетилены, в том числе с электронодонорными заместителями в ароматическом ядре (MeO-, EtO-). Более разнообразен спектр используемых *N*-гидроксиарилсульфонамидов, состоящий из 4-х различных соединений, среди которых присутствовал субстрат с сильной электроноакцепторной нитрогруппой. Выходы *E*-β-иодвинилсульфонов в представленных примерах составляли от 79 до 93%.

В 2021 году группа под руководством Ванга предложила «зеленый» электрохимический метод синтеза *E*-β-иодвинилсульфонов из алкинов и сульфонилгидразидов. Использование электролизера с неразделенной электрохимической ячейкой позволило проводить реакцию присоединения в отсутствие окислителя. В предложенном методе смесь алкина, сульфонилгидразида и иодида натрия в двухфазной системе вода/хлороформ помещали в электролизер с платиновыми катодом и анодом и пропускали ток силой 40 миллиампер в течение 5 часов (Схема 2.1.19).

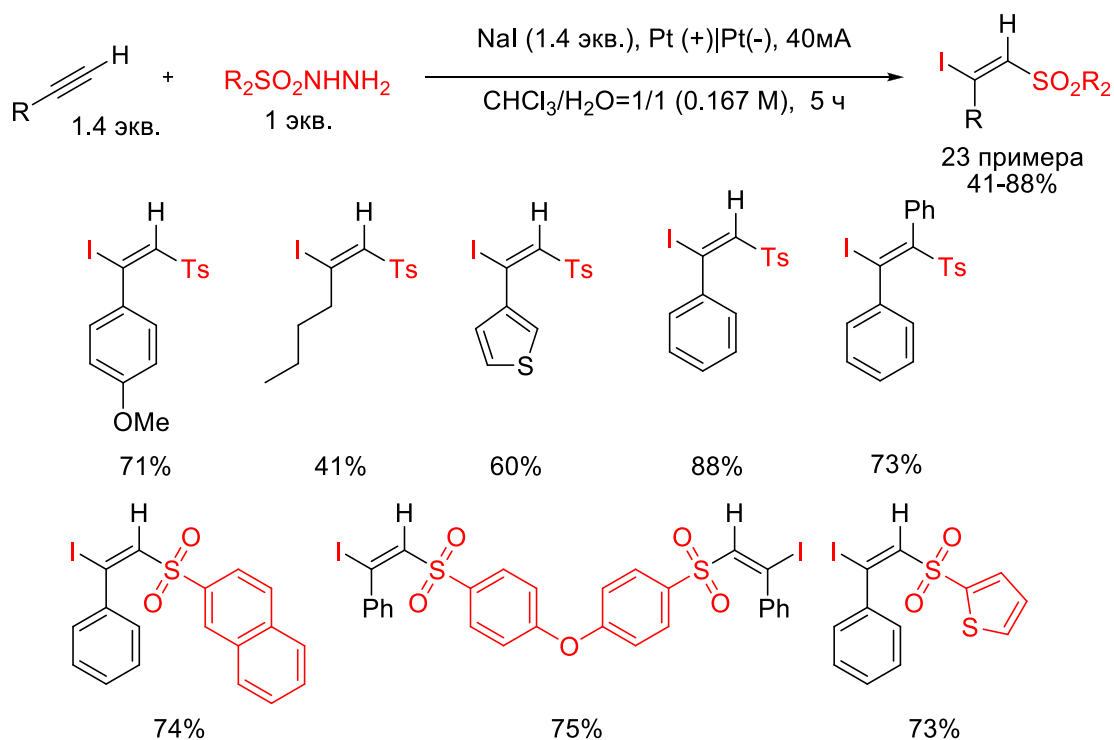


Схема 2.1.19. Электрохимический синтез *E*-β-иодвинилсульфонов

На аноде протекал процесс окисления иодида натрия, а на катоде – процесс восстановления воды. В работе приведен широкий ряд замещенных арилалкинов и сульфонилгидразидов. Также присутствует два примера использования интернальных алкинов в качестве субстратов и один пример алкилацетилена. При использовании дифенилацетилена и фенилметилацетилена в качестве субстратов реакция протекала с выходами 73% и 79%, соответственно, при использовании гексина-1 выход продукта составил 41%. Авторы также провели масштабирование реакции на примере присоединения тозилгидразида к фенилацетилену с увеличенной до 24 часов продолжительностью реакции и выходом продукта 77%.

В 2021 году была опубликована статья о получении *E*-β-иодвинилсульфонов из сульфонилхлоридов [23]. Нагревание смеси эквимольной смеси алкина и сульфонилхлорида в присутствии двукратного избытка иодида и ацетата натрия в уксусной кислоте при 80 °С в течение 12 часов позволило получить множество *E*-β-иодвинилсульфонов с выходами от 80 до 97% (Схема 2.1.20). Субстратное разнообразие включает в себя арилалкины с различными донорными и акцепторными заместителями, а также различные сульфонилхлориды. Авторы продемонстрировали возможность проведения реакции в данных условиях с использованием интернальных алкинов с выходами продуктов от 89 до 97%. Также авторы провели масштабирование реакции, осуществив присоединение тозилхлорида к 5 г фенилацетилена с выходом 90%.

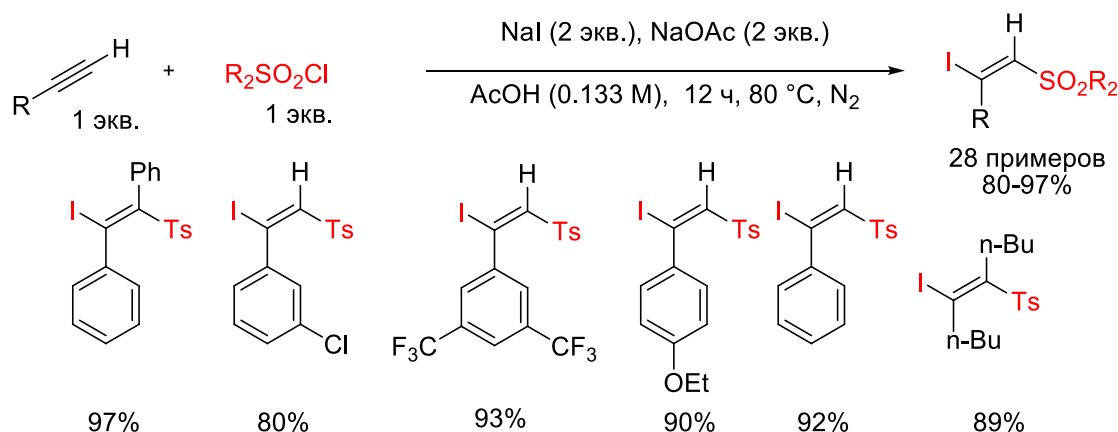


Схема 2.1.20. Синтез *E*-β-иодвинилсульфонов из сульфониохлоридов

В 2021 году группой Ли описана экологичный и эффективный метод синтеза β-иодвинилсульфонов в воде из тозилхлорида, иодида натрия и алкина под действием источника голубого света (Схема 2.1.21) [24]. Авторы утверждают, что реакция протекает внутри мицеллы, которая образуется в водной среде с использованием поверхностно активного вещества – СТАВ (цетилтриметиламмоний бромида). Внутри мицеллы образуется комплекс с переносом заряда (КПЗ) между иодид анионом и сульфониохлоридом, который снижает энергию активации реакции, облегчая получение сульфонильного радикала. В работе представлено всего 6 примеров *E*-β-иодвинилсульфонов, которые были получены с использованием в качестве субстратов различных интернальных алкинов и фенилацетилена. *E*-β-Иодвинилсульфоны были получены с выходами от 73 до 95%.

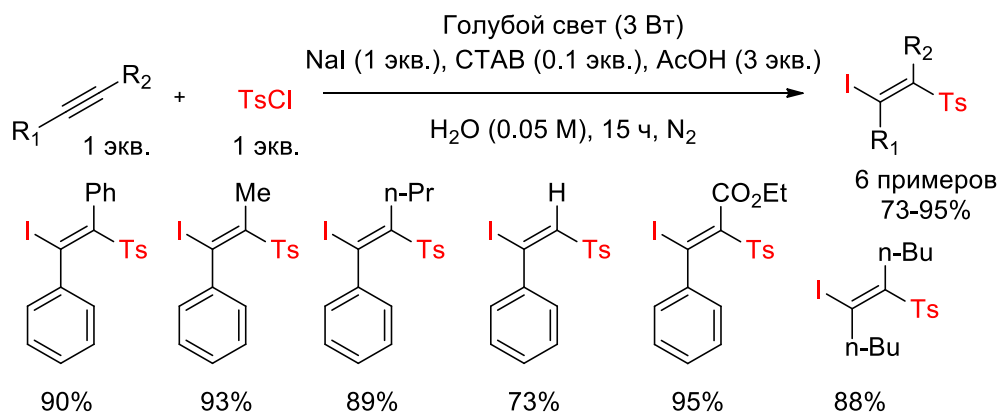


Схема 2.1.21. Синтез *E*-β-иодвинилсульфонов из *para*-толилсульфониохлорида

В 2022 году Кумар и соавторы. осуществили стереоселективный синтез винилсульфонов из терминальных ацетиленов и арилтиолов с использованием рутениевого фотокатализатора $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ (Схема 2.1.22) [25].

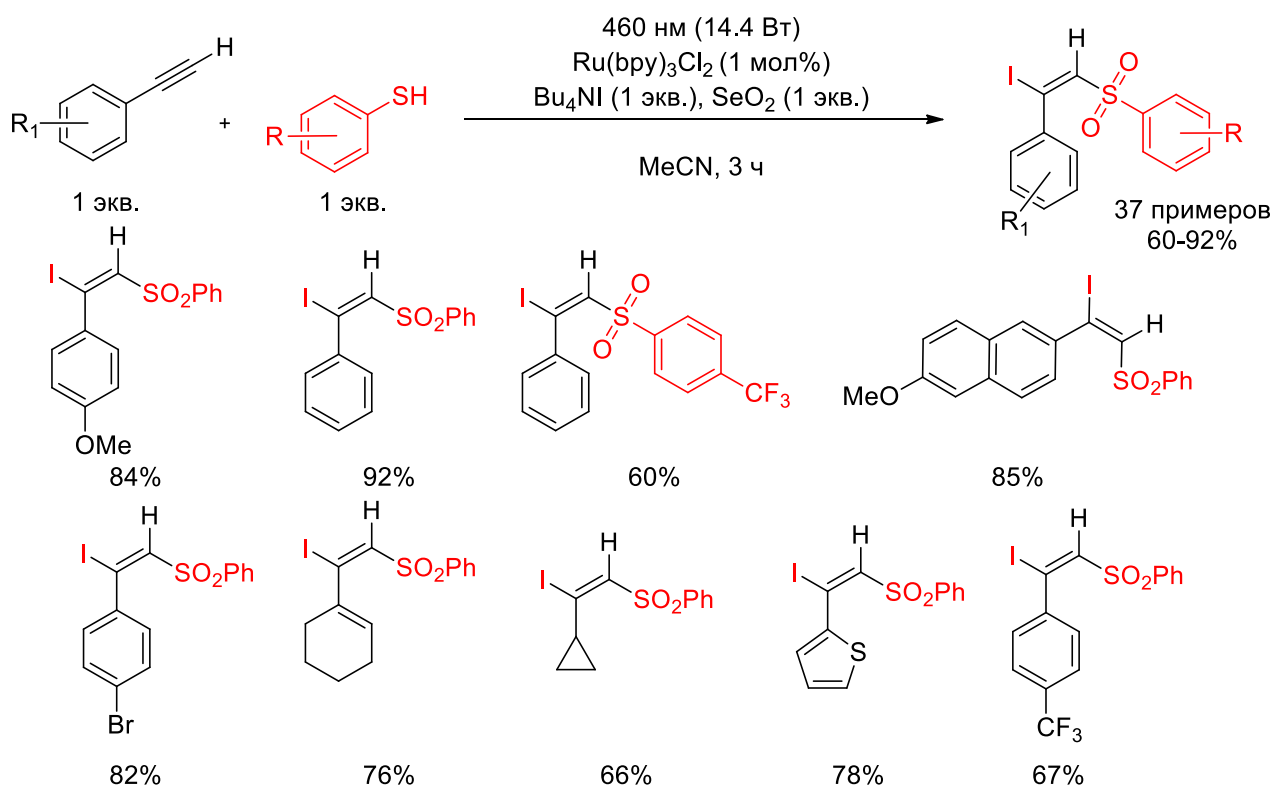


Схема 2.1.22. Синтез β -иодвинилсульфонов с использованием $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$

Облучение смеси фенилацетилена и тиофенола в эквимольном соотношении в присутствии $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ (1 мол.%), TBAI и SeO_2 в качестве окислителя при использовании источника света с $\lambda_{\text{max}} = 460$ нм в течение 3-х часов при комнатной температуре приводило к образованию продукта *E*-присоединения с выходом 92%. В рамках работы были исследованы различные арилалкины содержащие как электронодонорные (MeO- и PhO-), так и электроноакцептонные заместители ($\text{CF}_3\text{-}$, Br). Представлено несколько необычных примеров, включающих в себя гетероароматические алкиновые субстраты и алкилацетилены. В рамках работы было синтезировано более 40 примеров *E*- β -иодвинилсульфонов с выходами от 60 до 92%.

В 2023 году группа Кашьяпа предложила фотохимический метод прямого *E*-селективного иодсульфонилирования алкинов с использованием бис(ацетокси)иодата(I) триметилсульфония, который одновременно является окислителем и источником иода [26]. При облучении смеси алкина, избытка $\text{Me}_3\text{Si}(\text{OAc})_2$ и RSO_2Na в среде $\text{MeCN}/\text{AcOH}=2/1$ в течение 12 часов светом с максимумом длины волны испускания 460 нм (7 Вт) образовывались *E*- β -иодвинилсульфоны с выходами 60-97% (Схема 2.1.23).

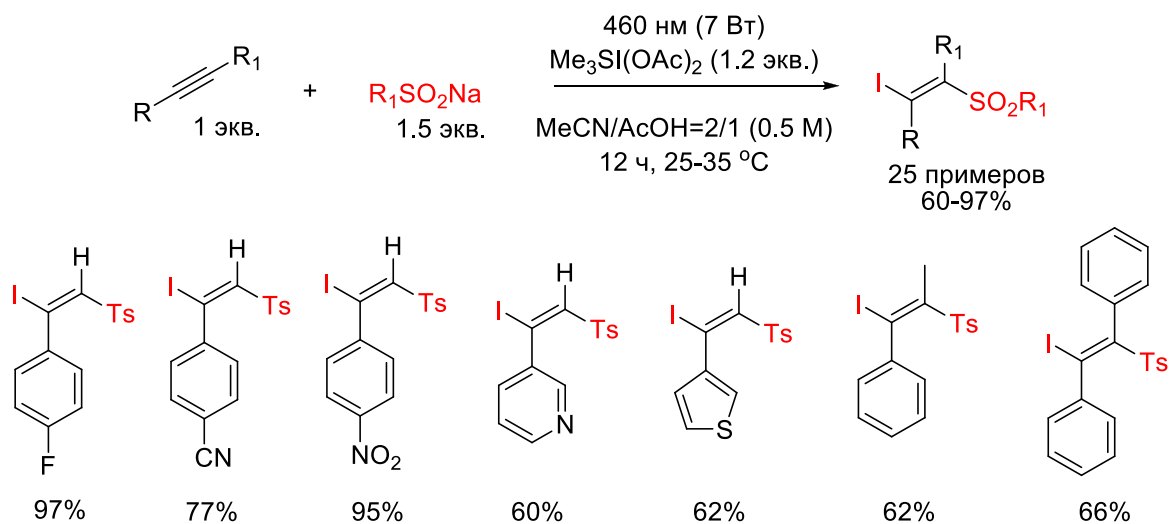


Схема 2.1.23. Синтез *E*-β-иодвинилсульфонов из сульфонов и терминальных ацетиленов

Данный метод синтеза применим к широкому кругу арилалкинов, содержащих как донорные, так и акцепторные заместители в различных положениях, а также алкинов, содержащих гетероароматические заместители (пиридин-3-ил, тиофен-3-ил). Выходы продуктов реакции составили от 60 до 97%. В работе также были представлены примеры реакций с интернальными алкинами, *E*-β-иодвинилсульфоны из которых получались с выходами 62-66%. Примеры используемых для осуществления реакции алкилалкинов в работе не были представлены. Авторами были проведены механистические исследования, включающие эксперименты с ингибиторами радикальных реакций (ВНТ, ТЕМПО), которые подтвердили протекание реакции по радикальному механизму.

В 2017 году группа Ву опубликовала работу по синтезу *E*-β-бромвинилсульфонов из терминальных алкинов с использованием тетрафторборатов арилдиазония, аддукта DABCO с диоксидом серы и иодида калия в присутствии хлорида меди [27]. В результате четырехкомпонентной реакции образовывались исключительно *E*-изомеры β-иодвинилсульфонов. Авторами получено 19 примеров β-бромвинилсульфонов с выходами от 26 до 76% (Схема 2.1.24).

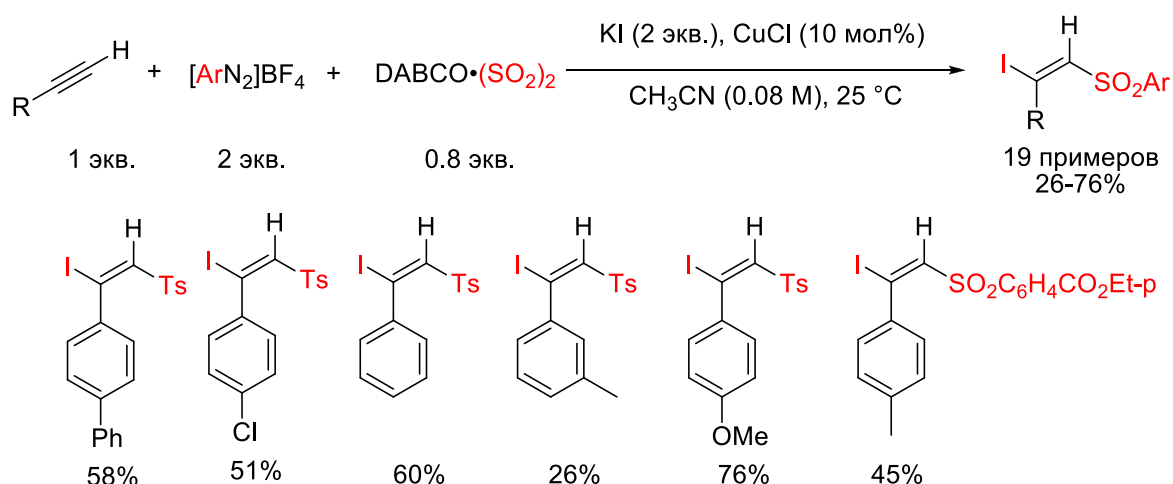


Схема 2.1.24. Синтез *E*-β-бромвинилсульфонов из тетрафторборатов арилдiazония

Авторы опробовали данный подход на 8 терминальных алкинах, содержащих Me-, Ph-, MeO- группы, а также атомы галогенов в качестве заместителей в ароматическом ядре. Среди арилдiazониевых солей были опробованы соединения, содержащие как донорные, так и акцепторные заместители. Выходы в реакции арилдiazониевых солей с арилацетиленами были невысоки.

В 2025 году группа Сяо опубликовала работу по синтезу *E*-β-иодвинилсульфонов путем проведения реакции между алкином, *para*-толилсульфонилцианидом и *N*-иодсукцинимидом в присутствии гидроксида калия с использованием воды в качестве растворителя при комнатной температуре (Схема 2.1.25) [28].

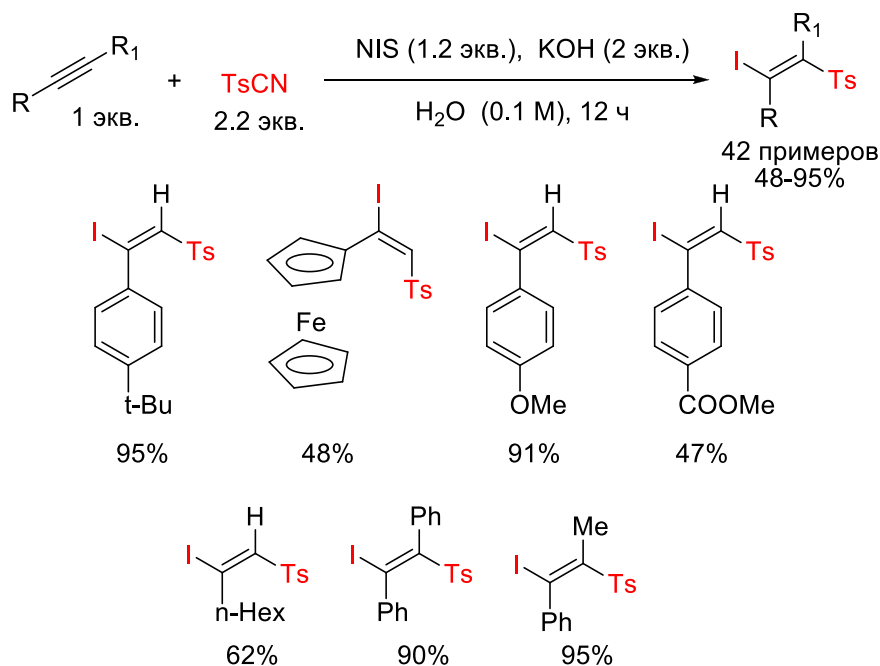
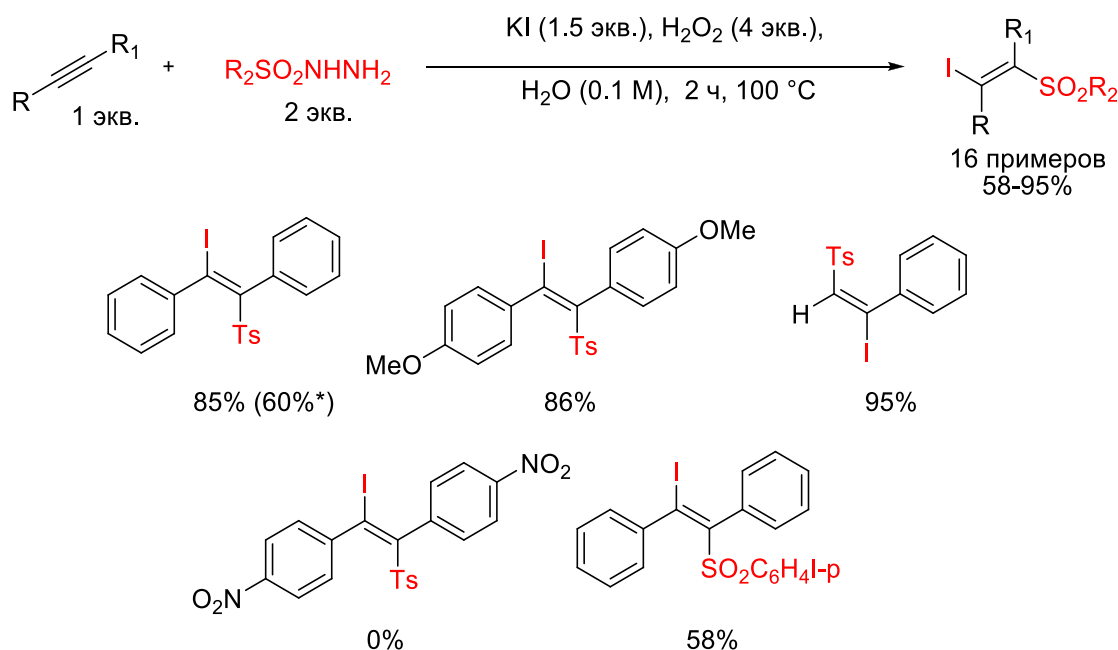


Схема 2.1.25. Синтез *E*-β-иодвинилсульфонов из TsCN и ацетиленов в воде

В результате работы авторы получили 42 примера *E*-β-иодвинилсульфонов с выходами от 48 до 95% и высокой регио- и стереоселективностью. Реакция легко масштабировалась – в стандартных условиях с загрузкой дифенилацетилена 6 ммоль продукт был получен с выходом 88%.

В 2019 году группа Ма предложила метод синтеза *E*-β-иодвинилсульфонов из алкинов с использованием сульфонилгидразидов в присутствии пероксида водорода и иодида калия в воде [29]. Данный «зеленый» метод подходит для синтеза *E*-β-иодвинилсульфонов из интернальных *para*-замещенных диарилалкинов и арилалкилалкинов, а также различных сульфонилгидразидов. В работе было представлено всего 16 примеров *E*-β-иодвинилсульфонов, полученных с выходами от 58 до 95% (Схема 2.1.26). При изучении масштабируемости реакции на примере толана было установлено, что увеличение загрузки реакции в 25 раз (от 0.2 ммоль до 5 ммоль) привело к снижению выхода реакции на 25%, выход продукта составил 60%.



*выход продукта при масштабировании реакции на 5 ммоль

Схема 2.1.26. Синтез *E*-β-иодвинилсульфонов в воде

В 2023 году группа Цао опубликовала работу, посвященную прямому иодсульфонилированию алкинов тозилиодидом (Схема 2.1.27) [30]. Реакция протекает между алкином (1 экв.) и тозилиодидом (2 экв.) в воде при температуре 120 °С. Метод подходит для синтеза *E*-β-иодвинилсульфонов из интернальных алкинов, содержащих электроноакцепторные заместители при тройной связи или в ароматическом кольце. Среди продуктов присутствовали примеры содержащие карбонильную и сложноэфирную группы. Всего в работе было получено 11 примеров *E*-β-иодвинилсульфонов с выходами от 40 до 86%. Низкие выходы наблюдались для децина-5 и октина-1: 40% и 52%, соответственно.

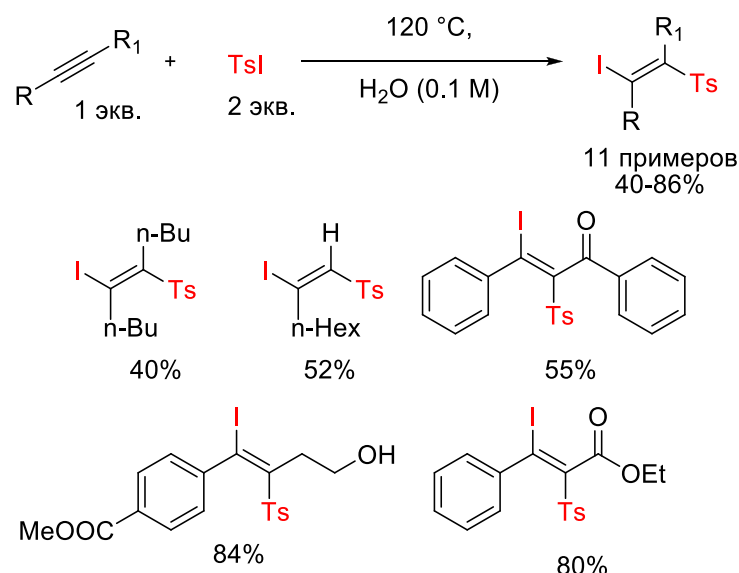


Схема 2.1.27 Синтез *E*-β-иодвинилсульфонов из тозилиодида и ацетиленов в воде

В 2017 году Кумар и соавторы опубликовали работу, посвященную иодсульфонилированию интернальных алкинов с использованием различных арилсульфинатов [31]. Стандартный метод включает в себя проведение реакции между алкином (1 экв.), арилсульфинатом (2.5 экв.), иодом (1.1 экв.) и ТВНР (3 экв.) в смеси MeCN/H₂O=3/1 (0.125 M) при нагревании при 90 °C в течение 12 часов (Схема 2.1.28).

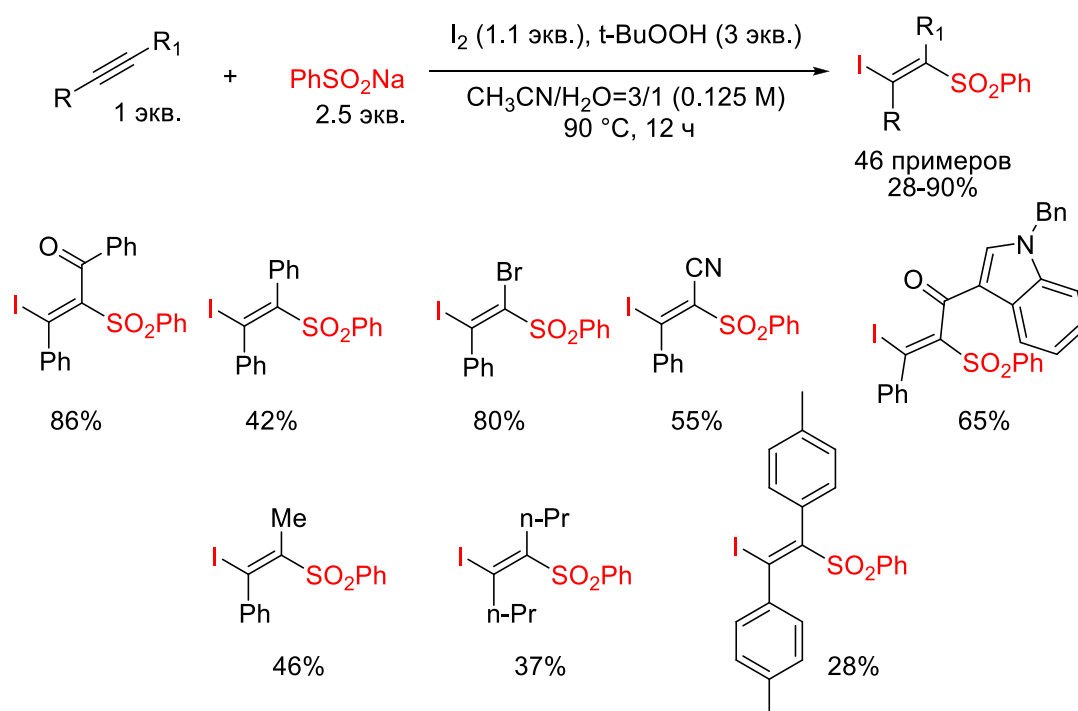


Схема 2.1.28. Синтез *E*-β-иодвинилсульфонов из интернальных алкинов

Наиболее эффективно в данную реакцию вступали ароматические иноны с различными заместителями в ароматическом ядре. Помимо инонов в реакцию вступали диарил-, диалкил- и арилалкилацетилены, а также алкины с электроноакцепторными группами (циано-, кето-, и

другие). В соответствии с данным методом было получено 46 примеров *E*-β-иодвинилсульфонов с выходами от 28 до 90%. Для диарилацетиленов, а также для октина-4 наблюдались низкие выходы.

В 2018 году Нобоказу Танигучи опубликовал работу по синтезу *E*-β-иодвинилсульфонов из алкинов и сульфидов с использованием комплекса бромид кобальта с фенантролином [32]. Метод включал в себя проведение реакции между алкином (1 экв.), арилсульфинатом (1.1 экв.), йодидом калия (1.1 экв.) в присутствии комплекса $\text{CoBr}_2 \cdot \text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5 мол.%) в AcOH (1 М) при температуре 100 °С в течение 18 часов на воздухе (Схема 2.1.29).

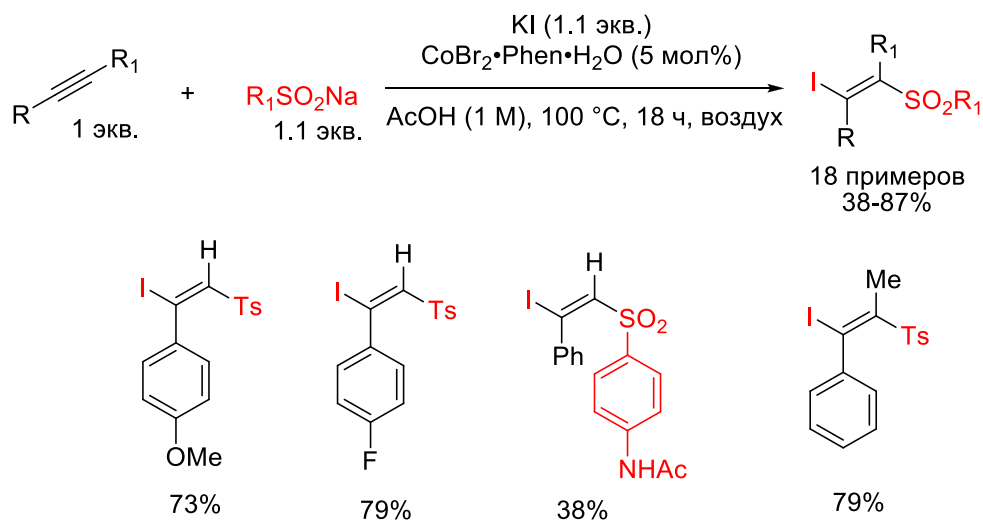


Схема 2.1.29. Синтез *E*-β-иодвинилсульфонов в присутствии комплекса $\text{CoBr}_2 \cdot \text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Метод применим к терминальным арилалкинам с различными электронодонорными и электроноакцепторными заместителями и арилалкилалкинам. В результате работы было получено 18 примеров *E*-β-иодвинилсульфонов с выходами от 38 до 87%. Метод оказался не применим для терминальных арилалкинов и диариалалкинов.

В 2019 году группой Лю была предложена простая и экологичная реакция для йодирования-метилсульфонилирования алкинов с получением *E*-β-иодвинилсульфонов [33]. Авторами впервые была продемонстрирована возможность использования ДМСО в качестве источника $-\text{SO}_2\text{Me}$ группы. Стандартный метод включал в себя реакцию между терминальным алкином (1 экв.), йодом (0.6 экв) и ДМСО в смеси ДМСО/ H_2O =2/1 (0.33М) (Схема 2.1.30).

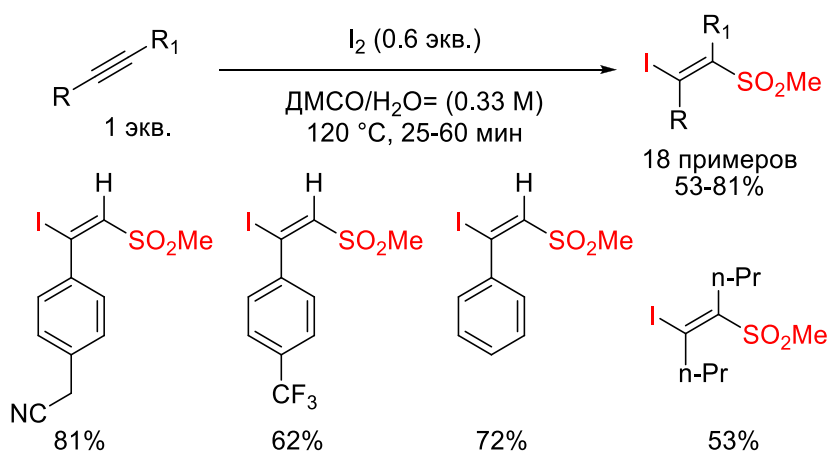


Схема 2.1.30. Синтез *E*-β-иодвинилсульфонов из ДМСО и терминальных алкинов

В качестве субстратов представлен ряд терминальных арилалкинов с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями, находящимися в различных положениях ароматического кольца, терминальных алкилалкинов и диалкилалкинов. В результате работы получено 18 примеров *E*-β-иодвинилсульфонов с выходами от 53 до 81%.

2.2 Бромсульфонилирование алкинов

Первый пример реакции прямого бромсульфонилирования алкинов был опубликован в 1974 году [34]. Бромсульфонилирование проводилось с использованием только одного субстрата – фенилацетилена (Схема 2.2.1). Если реакцию проводили при нагревании смеси фенилацетилена (1.1 экв) и соответствующего сульфонибромид (1 экв.) при 100 °С в течение 6-9 часов в ацетонитриле, то при этом образовывался только *E*-изомер соответствующего β-бромвинилсульфона. Конверсия в реакции при этом составляла от 85 до 90%. При проведении реакции в аналогичных условиях но в присутствии каталитического количества бромид меди(II) получались смеси *E*- и *Z*-изомеров соответствующих β-бромвинилсульфонов. В работе рассмотрено всего три сульфонибромиды: $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Br}$, PhSO_2Br и TsBr .

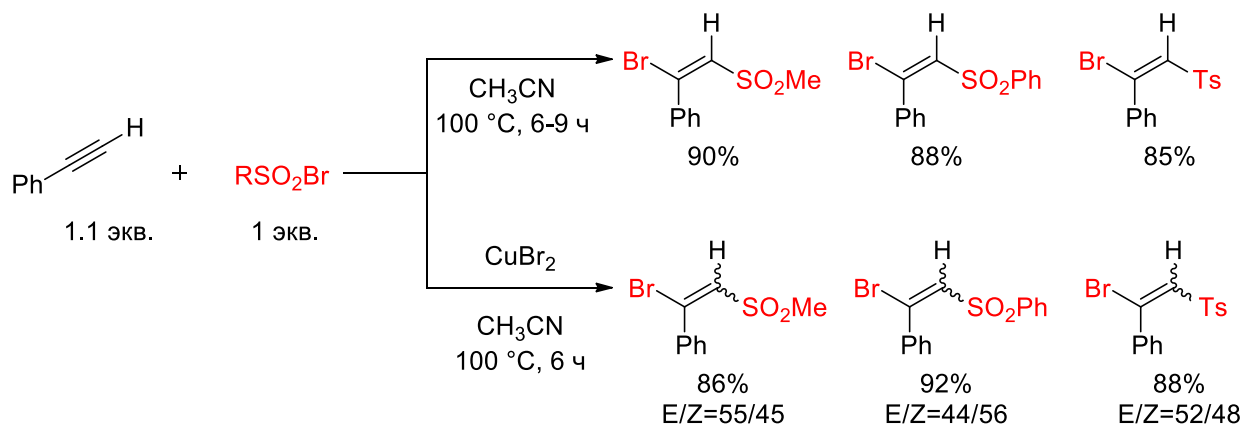


Схема 2.2.1. Синтез β-бромвинилсульфонов из алкинов и сульфонибромидов
(в % представлена конверсия)

В работе 1979 года было проведено бромсульфонилирование фенилацетилена с PhSO_2Br и 1,4-диметокси-2-бутина с MeSO_2Br , в качестве каталитической системы в реакции были использованы ZnCl_2 и ТВНР [35]. Продукты были получены с выходами 95 и 59%, соответственно (Схема 2.2.2).

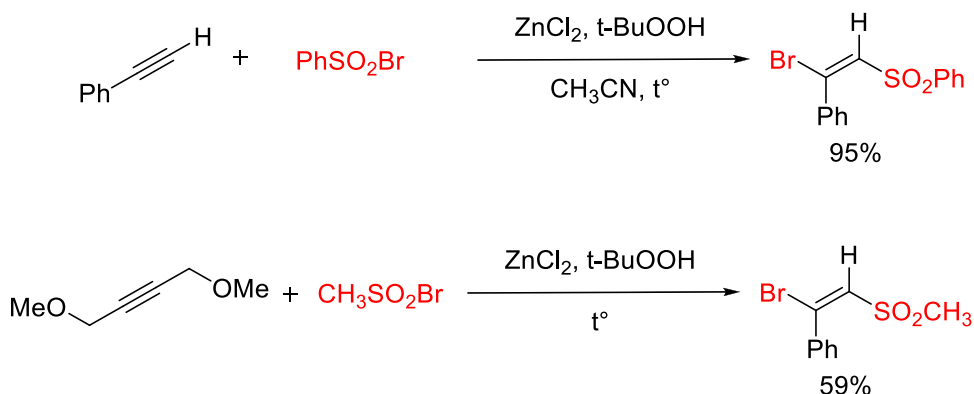


Схема 2.2.2. Синтез β -бромвинилсульфонов из алкинов и сульфонибромидов

В 1999 году группа под руководством Рассела провела реакцию между енинами и PhSO_2Br с получением смеси изомеров *E/Z* [36]. Выходы продуктов составили 50 и 94% (Схема 2.2.3).

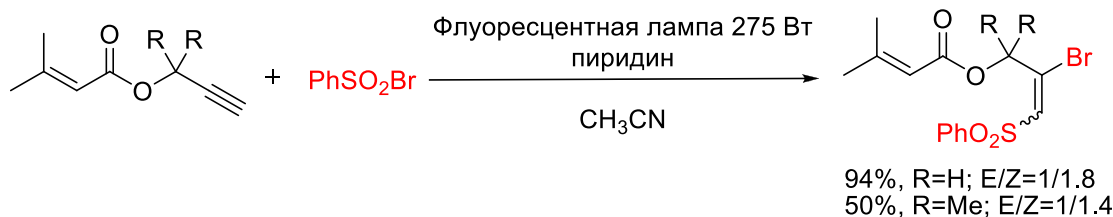


Схема 2.2.3. Бромсульфонилирование енина

В работе 2003 года представлена лишь одна реакция бромсульфонилирования фенилацетилена бромметилсульфонил бромидом в дихлорметане при облучении ртутной лампой мощностью 400 Вт в течение 25 часов (Схема 2.2.4) [37]. В результате реакции получался исключительно *E*-изомер β -бромвинилсульфона с выходом 51 %.

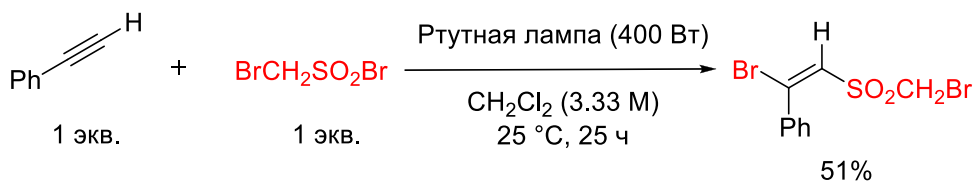


Схема 2.2.4. Бромсульфонилирование фенилацетилена

В 2011 году Танигучи опубликовал работу, в которой представил 6 примеров *E*- β -бромвинилсульфонов в качестве продуктов реакции бромсульфонилирования алкинов [38]. Стандартный метод подразумевает проведение реакции между алкином (1 экв.), сульфинатом

(1.1 экв.), бромидом калия (1.1 экв.) в AcOH (1M), катализируемой комплексом иодида меди (I) с бипиридином (Схема 2.2.5).

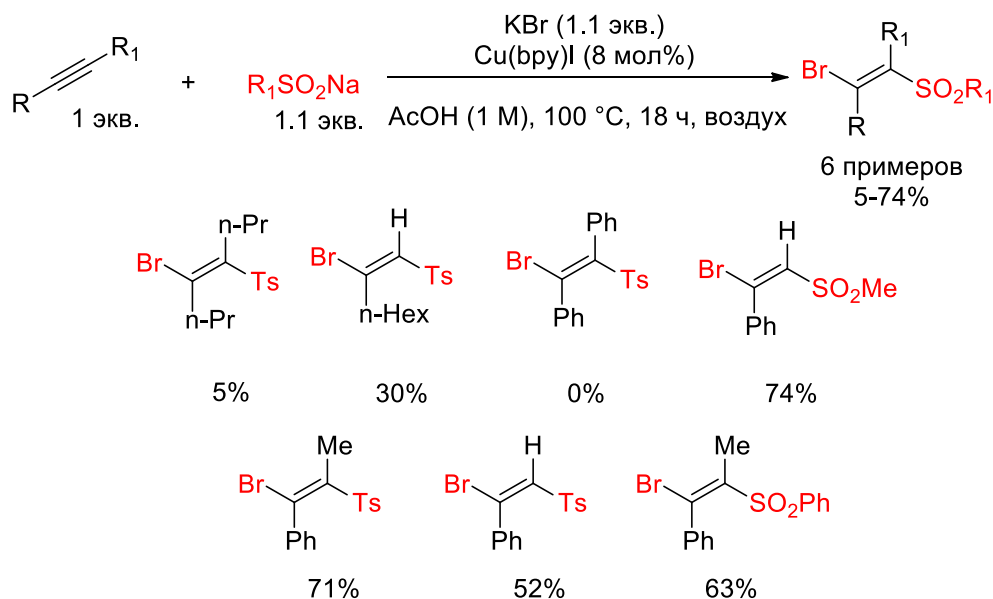


Схема 2.2.5. Синтез *E*-β-бромвинилсульфонов из алкинов и сульфонов

Синтетические возможности реакции продемонстрированы на небольшом количестве примеров, среди которых присутствуют как терминальные, так и интернальные алкины. Продукты были получены с выходами от 5 до 74%. Более низкие выходы наблюдались для реакций с интернальными ацетиленами, а также алкилацетиленами. Так, дифенилацетилен не реагировал с тозилбромидом в предложенных условиях, а выход продукта сульфонилирования октина-4 с тозилбромидом составил всего 5%. Низкий выход в 30% наблюдался для октина-1.

В 2013 группа Сюй опубликовала работу, посвященную железо-катализируемому сульфонилированию терминальных алкинов различными сульфонилгидразидами в присутствии ТВНР [39]. Стандартный метод включает в себя реакцию между терминальным алкином (1 экв.), сульфонилгидразидом (1.4 экв.), бромидом железа(III) (2 экв.) и ТВНР (2 экв.) в ацетонитриле при температуре 80 °C (Схема 2.2.6).

Данный подход применим к терминальным арилацетиленам с электронодонорными и галоген-заместителями в ароматическом ядре, а также гетарил- и алкилацетиленам. В результате работы получено 16 примеров *E*-β-бромвинилсульфонов с выходами от 36 до 76%.

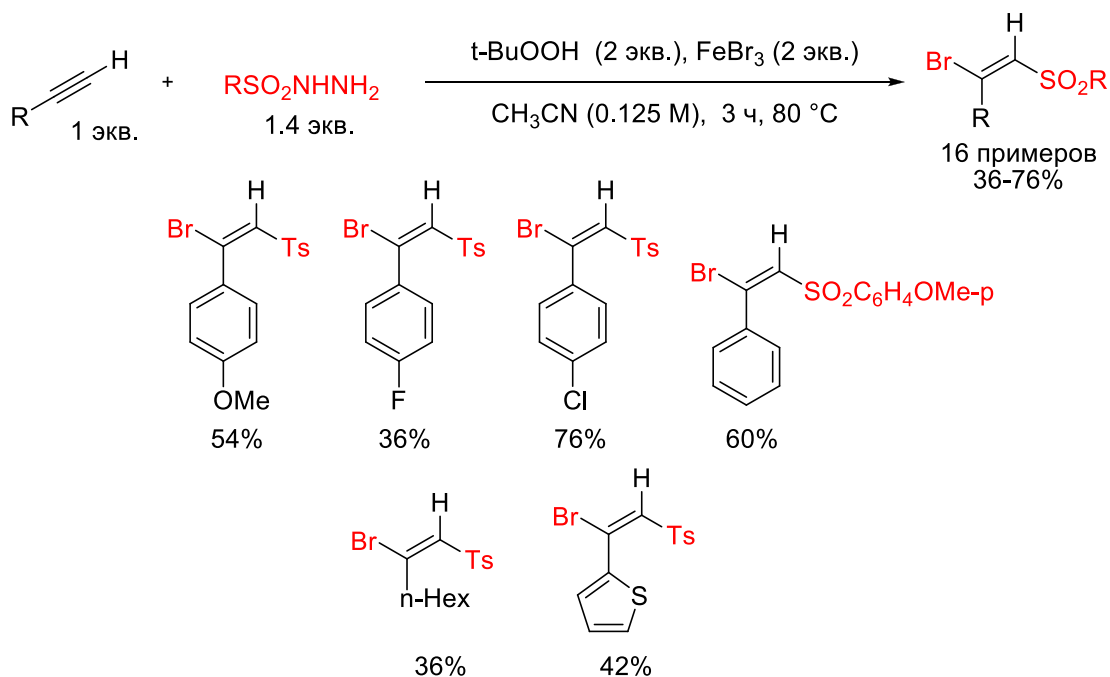


Схема 2.2.6. Синтез *E*-β-бромвинилсульфонов из терминальных алкинов

В 2013 году научная группа под руководством Алабугина опубликовала работу по бромсульфонилованию различных алкинов тозилбромидом и метансульфонилбромидом в присутствии Et_3B [40]. Общность условий реакции показана на небольшом круге фенилацетиленов с различными заместителями (MeO-, Me-, F-). В реакцию также вводили триметилсилилацетилен, а также гексин-1. Выходы в реакции составили от 21 до 99% (Схема 2.2.7). Низкий выход в 21% наблюдался для 3-этинилпиридина в реакции с TsBr.

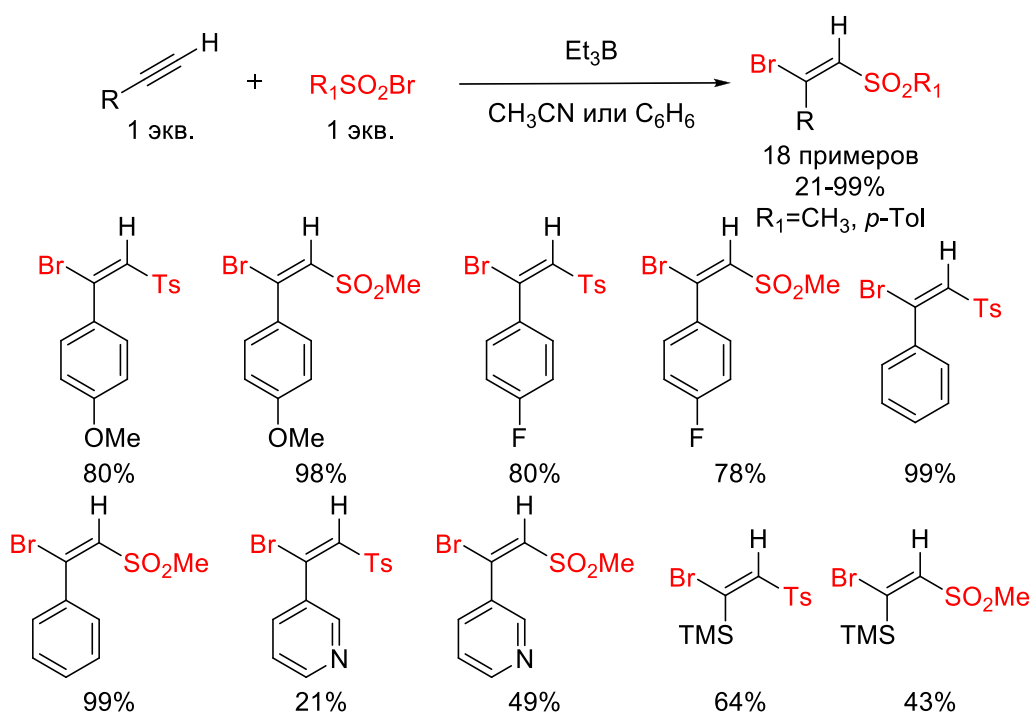


Схема 2.2.7. Синтез *E*-β-бромвинилсульфонов из терминальных алкинов

В 2014 году исследовательская группа Цзяна осуществила бромсульфонилирование терминальных алкинов с использованием NBS и *para*-толилсульфината натрия [41]. В результате были получены *E*-β-бромвинилсульфоны с выходами от 77 до 88% (Схема 2.2.8).

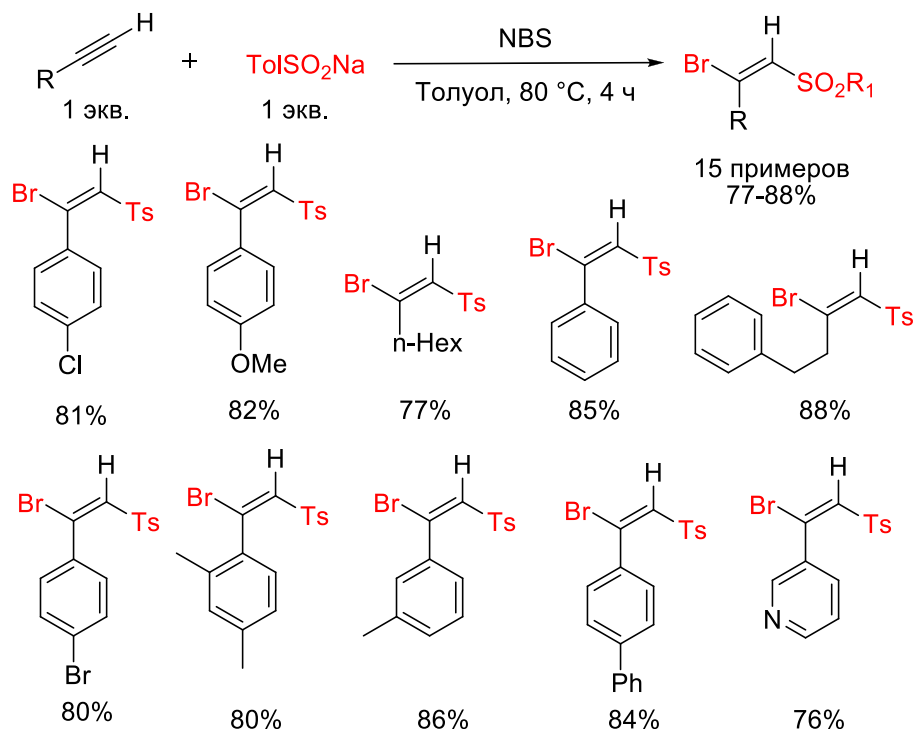


Схема 2.2.8. Синтез *E*-β-бромвинилсульфонов из терминальных алкинов и сульфидов

В качестве алкиновых субстратов для осуществления реакции были использованы как алкилацетилены, так и арилацетилены, а также ацетилены с гетероароматическими заместителями. В ряду фенилацетиленовых субстратов присутствовали примеры с заместителями в разных положениях бензольного кольца, среди которых галогеновые заместители, MeO-, Me- и Ph- группы.

В 2014 году была опубликовано продолжение работы [38] по синтезу различных галовинилсульфонов и винилсульфонов из алкинов, сульфидов и источника галогена в присутствии медного катализатора [7]. Авторы провели реакции на воздухе между фенилацетиленом (1 экв.), фенилсульфинатом натрия (1.1 экв.) и бромидом калия (3 экв.) в присутствии Cu(bpy)I (8 мол.%) с использованием уксусной кислоты в качестве растворителя, при этом продукт реакции получался с выходом 74% (Схема 2.2.9). Самый низкий выход наблюдался при использовании *para*-AcNHC₆H₄SO₂Na в качестве сульфидов. Другие терминальные ацетилены реагировали с *para*-толилсульфинатом натрия с выходами до 66 %. При этом реакция протекала хуже всего для *n*-октина-1, с образованием продукта бромсульфонилирования с выходом 35%. В результате работы получено 15 примеров *E*-β-бромвинилсульфонов с выходами от 5 до 75%.

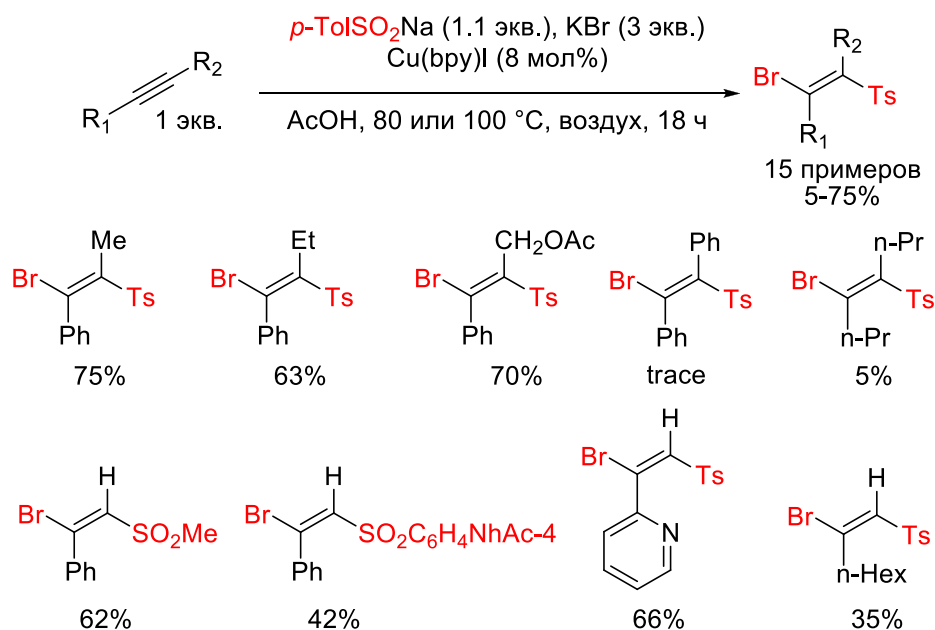


Схема 2.2.9. Синтез β-бромвинилсульфонов из сульфитов, алкинов, KBr и Cu(bpy)I

В 2016 году группа Лю подвергла бромсульфонилированию терминальные алкины, используя в качестве прекурсора сульфонильного радикала сульфонилгидразиды [9]. В результате работы было получено 10 примеров *E*-β-бромвинилсульфонов с выходами от 59 до 83% (Схема 2.2.10). Реакция осуществили с ацетиленами, содержащими в ароматическом кольце MeO- группу, галогеновые и алкильные заместители.

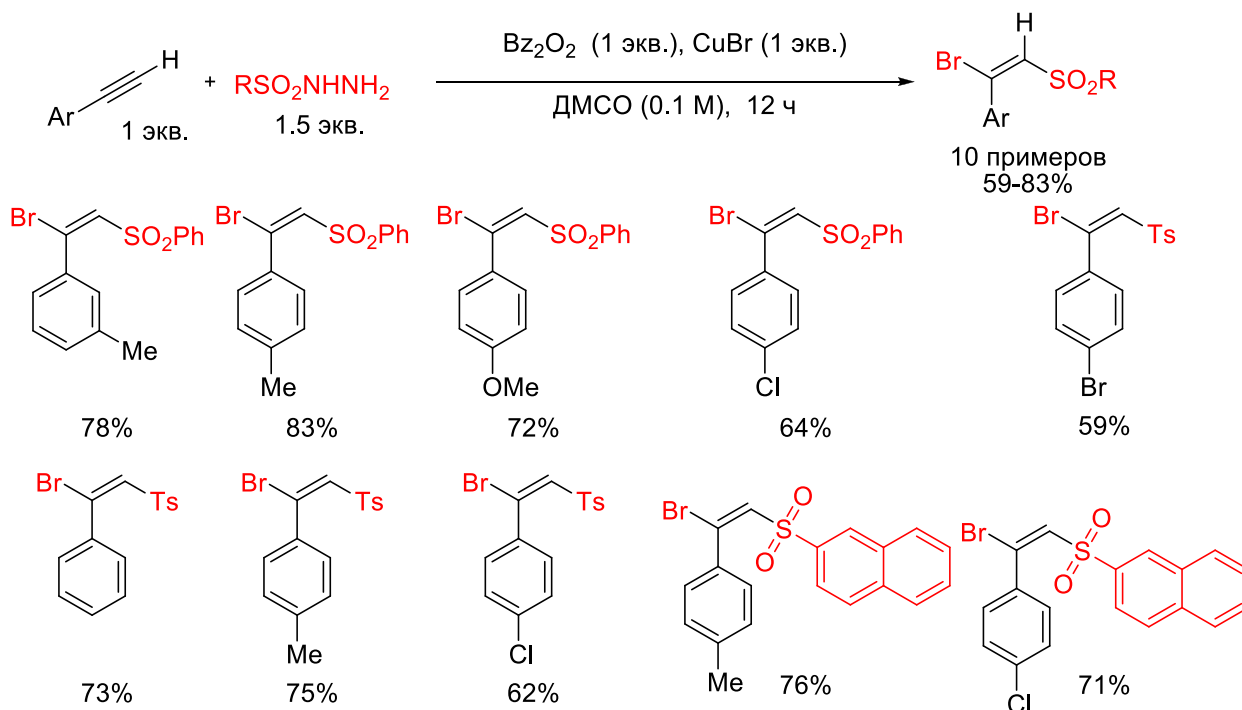


Схема 2.2.10. Синтез *E*-β-бромвинилсульфонов из алкинов и сульфонилгидразидов

В 2017 году Ву и коллеги опубликовали работу по синтезу *E*-β-бромвинилсульфонов из терминальных алкинов с использованием тетрафторборатов арильдиазония [27]. Стандартный

метод включала в себя реакцию между терминальным алкином (1 экв.), DABCO·(SO₂)₂ (0.8 экв.), тетрафторборатом арилдiazония (2 экв.), бромидом калия (2 экв.) и хлоридом меди (I) (10 мол. %) в ацетонитриле при температуре 25 °C (Схема 2.2.11).

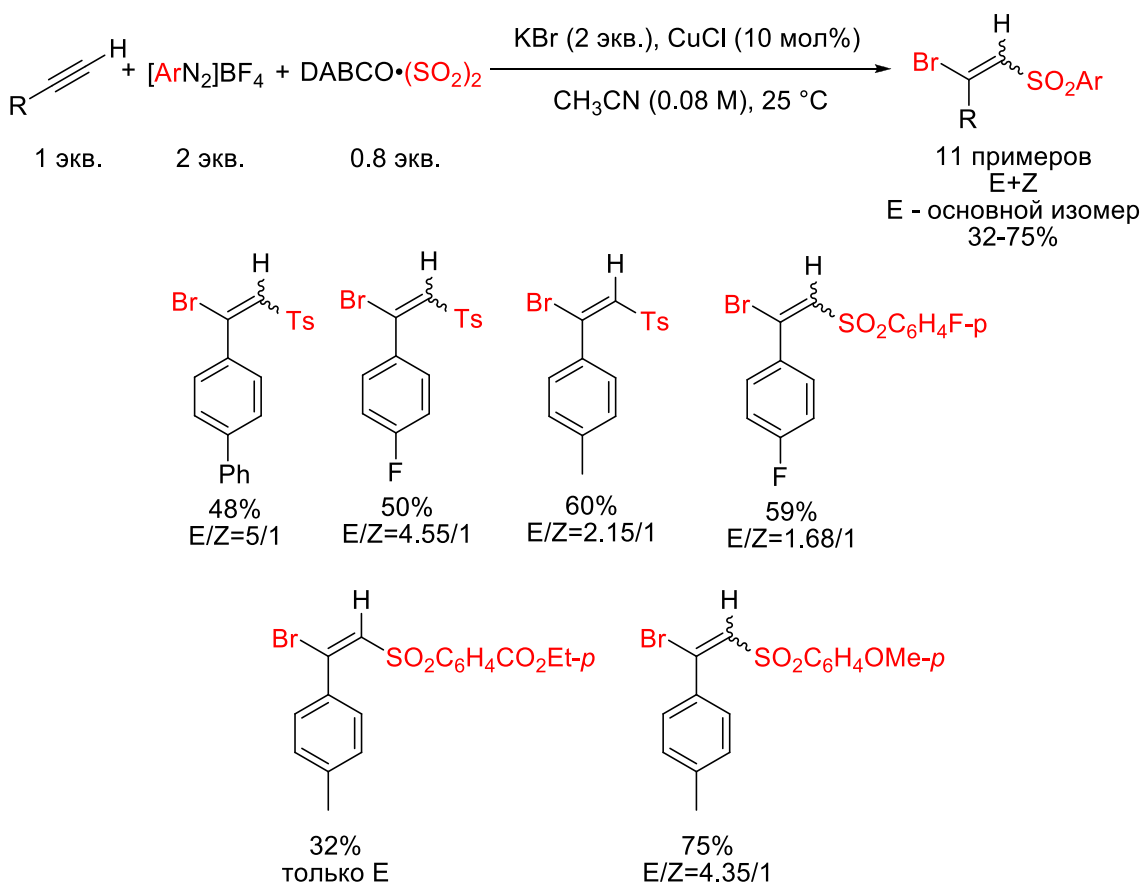


Схема 2.2.11. Синтез *E*-β-бромвинилсульфонов из тетрафторборатов арилдiazония

В результате реакции получались смеси соответствующих *E*- и *Z*-изомеров β-бромвинилсульфонов с преобладанием *E*-изомера. Авторами получено 11 примеров β-бромвинилсульфонов с суммарными выходами *E*- и *Z*-изомеров от 32 до 75%. Авторы опробовали данный подход лишь на трех примерах терминальных алкинов, содержащих Me-, Ph- и F- в качестве заместителей в ароматическом ядре.

В 2023 году группа Жу показала возможность синтеза β-бромвинилсульфонов из фенилсульфината натрия, BrCCl₃ и соответствующего алкина при облучении светом с λ_{max} = 456 нм в присутствии фотокатализатора 4CzIPN (1,2,3,5-тетракис(карбазол-9-ил)-4,6-дицианобензол) [42]. Бромсульфонилованию подвергли небольшое число терминальных и интернальных алкинов. При этом в результате бромсульфонилования не удалось получить соответствующий продукт в некоторых случаях: реакция не протекает с фенилацетиленом, толаном, метиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты. С другими субстратами реакция идет с невысокими выходами или нестереоселективно (Схема 2.2.13).

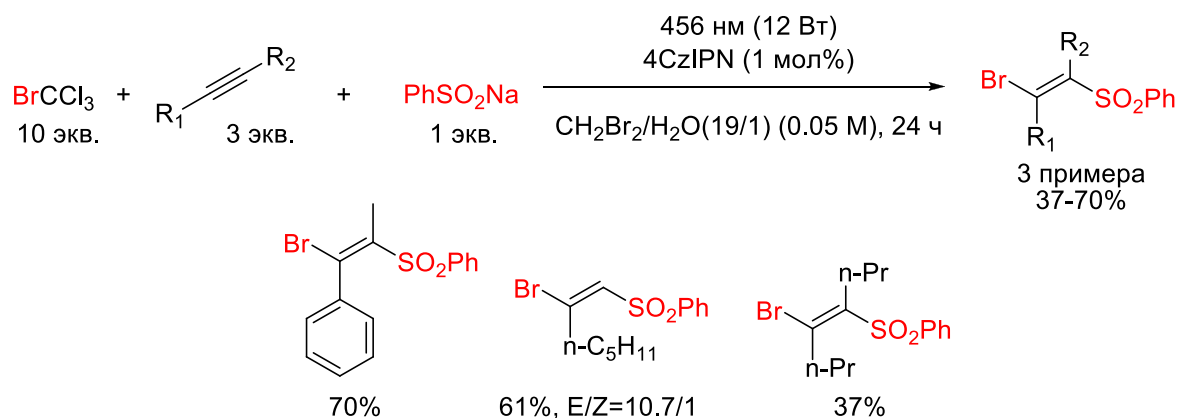


Схема 2.2.13. Синтез *E*-β-бромвинилсульфонов из BrCCl_3 и бензолсульфината натрия

В 2024 году исследовательская группа под руководством Ли впервые провела бромсульфонилирование алкинов бензолсульфоновой кислотой в аэробных условиях с использованием карбенового комплекса палладия (II) в качестве катализатора (Схема 2.2.14). [43].

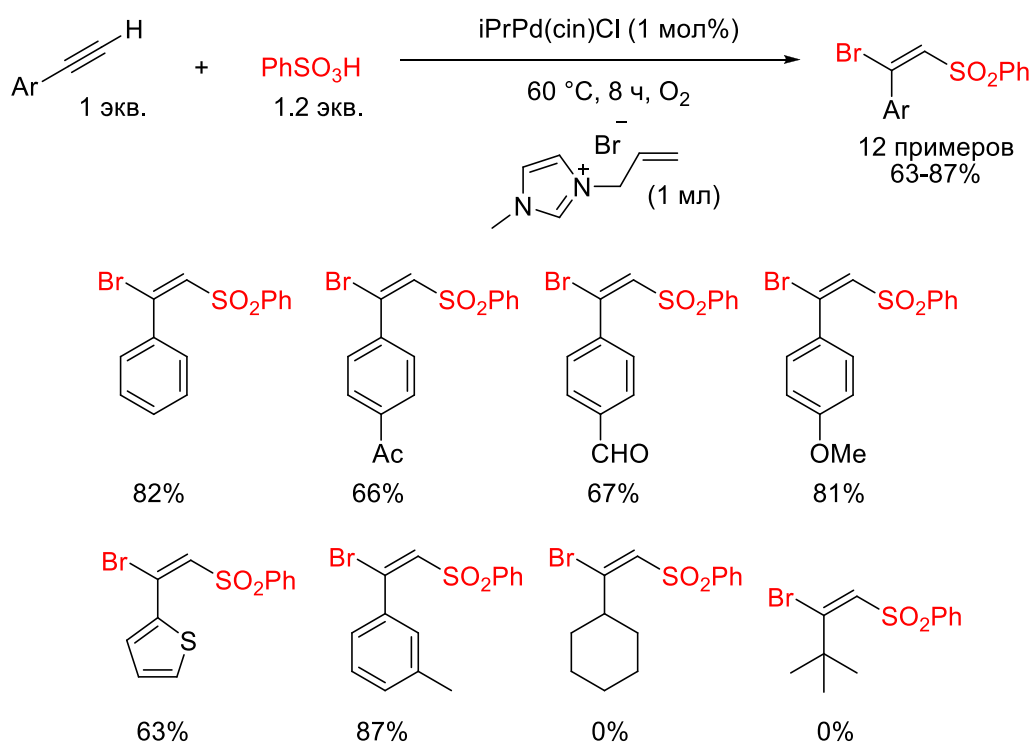


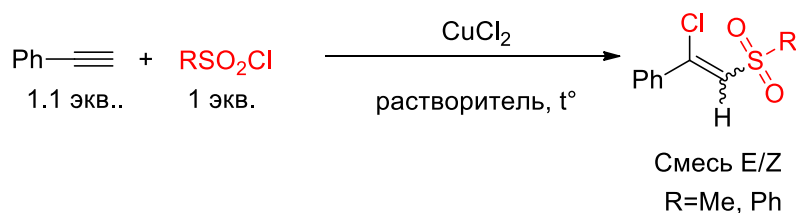
Схема 2.2.14. Синтез *E*-β-бромвинилсульфонов из бензолсульфокислоты

Реакцию проводили с использованием ионной жидкости, которая не только выступает в качестве негорючего растворителя, но и служит источником атома галогена. Использование 1 мол.% IPrPd(cin)Br в качестве катализатора позволяет успешно провести реакцию бромсульфонилирования терминальных алкинов с получением продуктов с выходами от 63 до 87%.

2.3 Хлорсульфонилирование алкинов

Первый синтез β -хлорвинилсульфонов путем прямого хлорсульфонилирования фенилацетилена осуществлен в 1971 году различными сульфонилхлоридами при нагревании в присутствии хлоридов меди(I) и меди(II) [44, 45]. В ходе работы авторы вводили фенилацетилен в реакцию с метансульфонилхлоридом и бензолсульфонилхлоридом, в результате получались различные смеси *E*- и *Z*-изомеров в зависимости от выбранного растворителя (Таблица 2.3.1). Выходы реакций не были представлены.

Таблица. 2.3.1. Синтез *E*- β -хлорвинилсульфонов из фенилацетилена и сульфонилхлоридов



№	CuCl ₂ , ммоль	Растворитель	RSO ₂ Cl	Время, ч	Конверсия, %	<i>E/Z</i>
1	0.25	Нитробензол	PhSO ₂ Cl	12	69	94/1
2	0.25	Пиридин	PhSO ₂ Cl	5	34	88/12
3	0.5	Сероуглерод	PhSO ₂ Cl	16	81	16/84
4	0.2	Ацетонитрил	PhSO ₂ Cl	6	85	17/83
5	0.2	Ацетонитрил	CH ₃ SO ₂ Cl	16	75	7/93

В 2005 году Лян и коллеги исследовали возможность стереоселективного синтеза *Z*- β -хлорвинилсульфонов путем прямой медь-катализируемой реакции хлорсульфонилирования производных фенилацетилена [46]. Используя фенилацетилен и тозилхлорид в качестве субстратов для модельной реакции, были оптимизированы условия проведения реакции: подобран растворитель, исследованы различные медные катализаторы и добавки. Лучшие условия были достигнуты при использовании фенилацетилена (1 экв.), тозилхлорида (1.5 экв.), CuCl (10 мол.%) и Me₂S (1 экв.) при нагревании в толуоле. Каталитическая система с Me₂S оказалась наиболее подходящей для этой реакции. Среди различных апротонных растворителей (ТГФ, ДМФ, ДХМ, MeCN, толуол, диоксан) толуол оказался наиболее подходящим. В оптимизированных условиях разнообразные *Z*- β -хлорвинилсульфоны были получены селективно с хорошими выходами путем реакции различных производных фенилацетилена с сульфонилхлоридами в атмосфере воздуха при 110 °С (Схема 2.3.1). Подобранные условия также оказались применимыми для хлорсульфонилирования енинов, что было продемонстрировано на примере сульфонилирования 1-циклогексенацетилена с получением *Z*-((2-хлор-2-(циклогекс-1-ен-1-ил)винил)сульфонил)бензола. При использовании в дифенилацетилена в качестве субстрата не наблюдалось образования продукта.

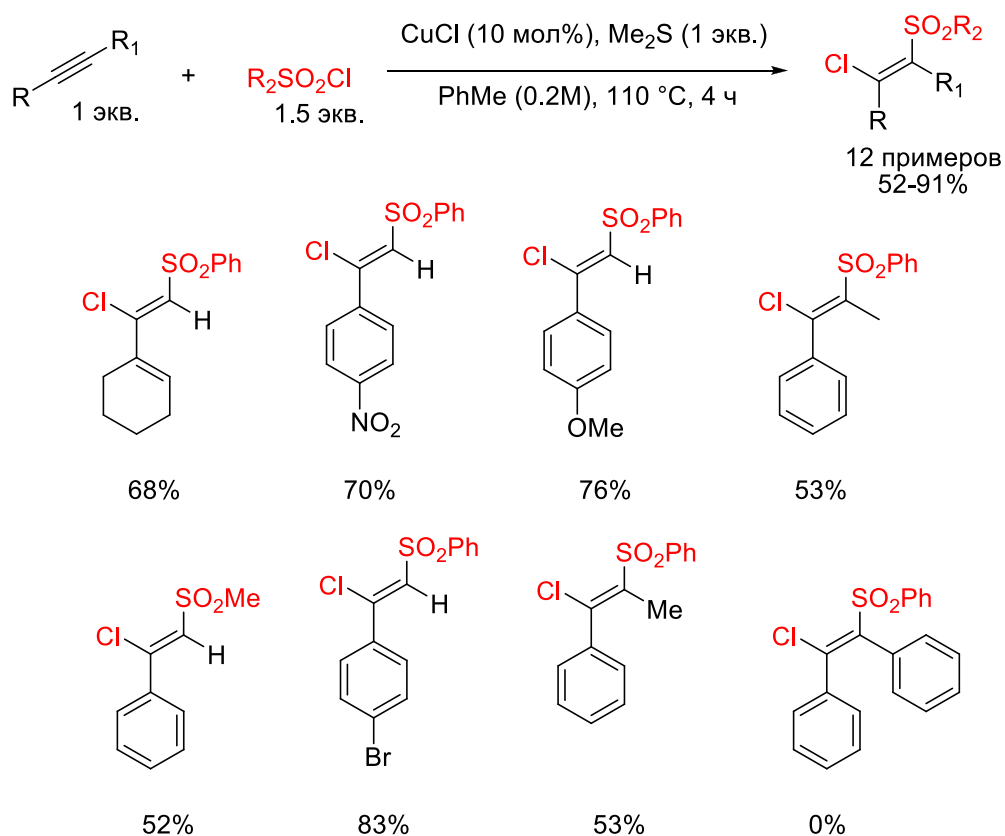


Схема 2.3.1. Синтез *Z*-β-хлорвинилсульфонов с использованием CuCl/Me₂S

В 2012 году Накамура с коллегами обнаружили, что терминальные алкины реагируют с ароматическими сульфонилхлоридами в присутствии катализатора на основе железа(II) и фосфинового лиганда, образуя *E*-β-хлорвинилсульфоны со 100% регио- и стереоселективностью [47]. В качестве сульфонилхлоридов использовали соединения, содержащие различные электроноакцепторные заместители: галогеновые заместители, кето- и нитрогруппу. Среди представленных примеров особое внимание авторы уделяют реакции присоединения тозилхлорида к 1,6-енину с последующей радикальной 5-экзо-триг-циклизацией, приводящей к образованию экзоциклического алкенилсульфона (Схема 2.3.2).

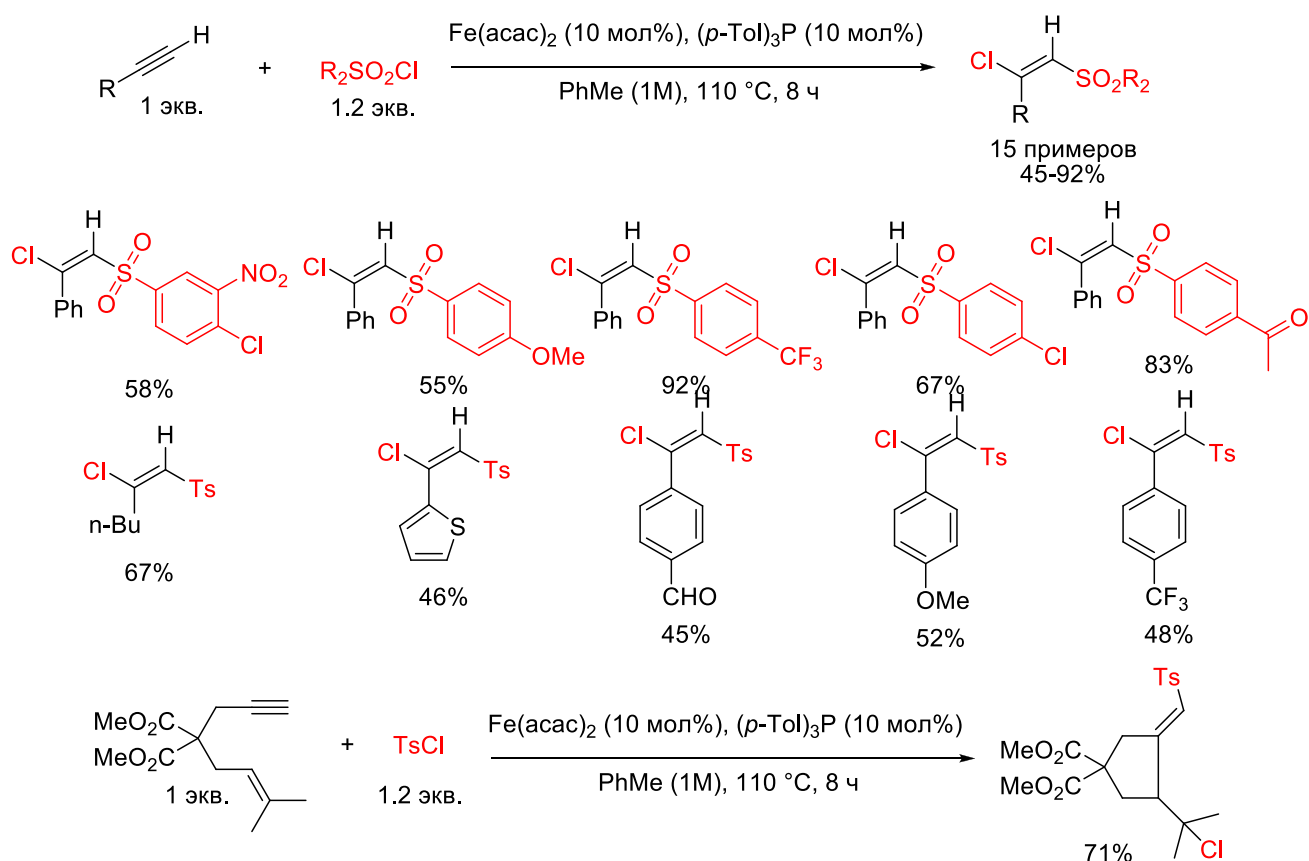


Схема 2.3.2. Синтез β -хлорвинилсульфонов с использованием $\text{Fe(асас)}_2/(p\text{-Tol})_3\text{P}$

В 2014 году аналогичные условия реакции были применены Янгом и Чжу для хлорсульфонилирования разнообразных арилалкинов [48]. Цис-1,2-дихлорвинилсульфоны были получены с хорошим выходами, варьирующимися от 55% до 91% (Схема 2.3.3). Было установлено, что реакционные условия являются толерантными по отношению к функциональным группам, таким как F-, $-\text{NO}_2$, Cl-, Br-, MeO- и *tert*-Bu-.

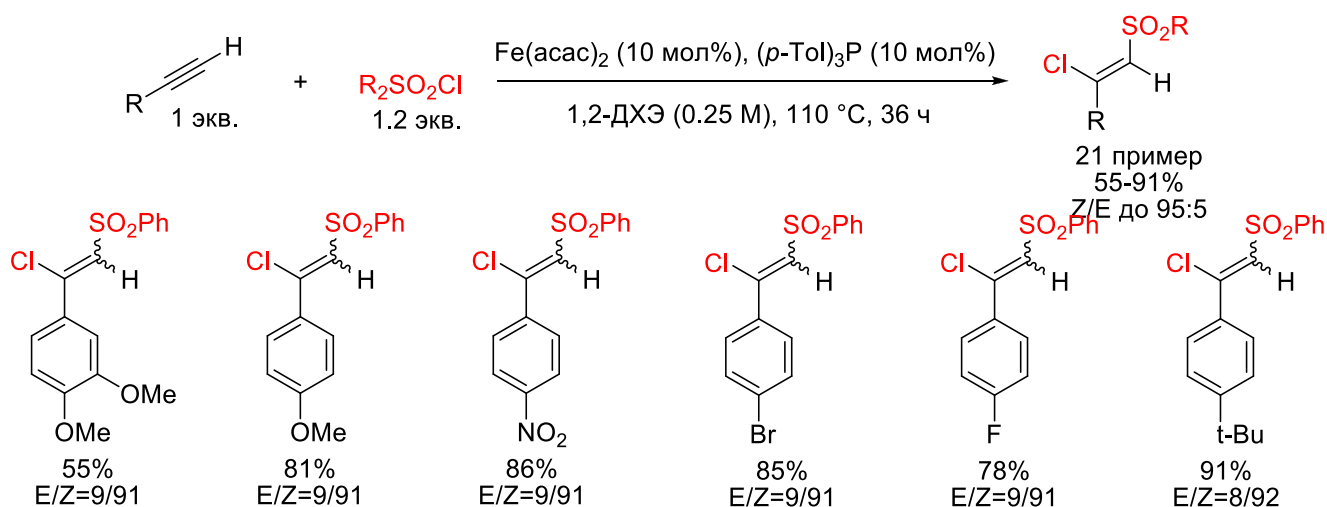


Схема 2.3.3. Синтез β -хлорвинилсульфонов с использованием $\text{FeCl}_2/(p\text{-Tol})_3\text{P}$

В 2018 году Ким и коллеги описали реакцию регио- и стереоселективного хлорсульфонилирования интернальных арилалкилалкинов различными алифатическими, ароматическими и гетероароматическими сульфонилхлоридами, которая протекает под действием света с $\lambda_{\max} = 440$ нм и катализируется комплексом *fac*-Ir(ppy)₃ [49]. Реакция приводила к эффективному образованию β -хлорвинилсульфонов из широкого спектра интернальных алкинов (Схема 2.3.4). Описанный метод представляет собой простой и мягкий способ получения винилсульфонов. Реакцию можно проводить в граммовых количествах без каких-либо трудностей.

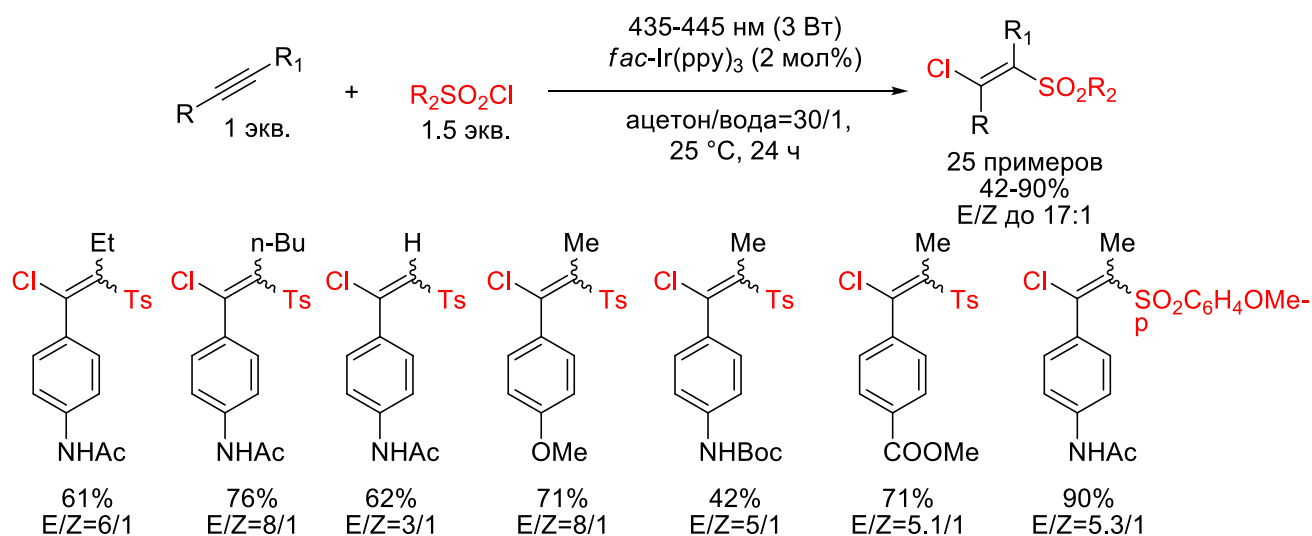


Схема 2.3.4. Синтез β -хлорвинилсульфонов из сульфонилхлоридов и *fac*-Ir(ppy)₃

В 2018 году группа под руководством Райзера разработала метод хлорсульфонилирования алкинов с использованием катализаторов на основе меди и фенантролина, позволяющий проводить хлорсульфонилирование различных алкенов и алкинов [50]. В работе использовали два основных катализатора Cu(dap)₂Cl и Cu(dap)Cl₂ которые катализируют присоединение сульфонилхлорида под действием источника света с $\lambda_{\max} = 528$ нм. В работе представлено всего 5 примеров полученных β -хлорвинилсульфонов. Для всех получаемых продуктов характерно образование диастереомерных смесей (Схема 2.3.5).

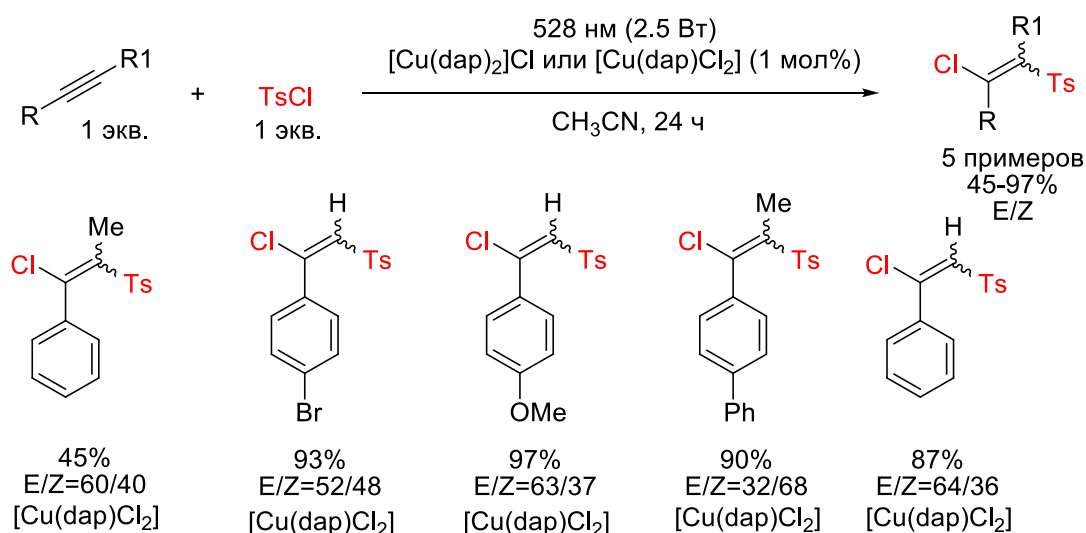


Схема 2.3.5. Синтез β-хлорвинилсульфонов с использованием [Cu(dap)₂]Cl и [Cu(dap)Cl₂]

В 2019 году группа под руководством Ху осуществила фоторедокс-катализируемое хлорсульфонирование алкенов и алкинов под действием источника света с $\lambda_{\text{max}} = 450$ нм с использованием фотокатализатора на основе меди (I). Реакция протекает в мягких условиях, имеет широкую область применения и хорошую совместимость с различными функциональными группами [51]. В ходе работы было получено 13 примеров *E*-β-хлорвинилсульфонов, 12 из которых были получены с превосходной *E*-селективностью (Схема 2.3.6). Интернальные арилалкины и алифатические алкины не вступали в реакцию в данных условиях. Реакция протекала с умеренными выходами от 20 до 51%.

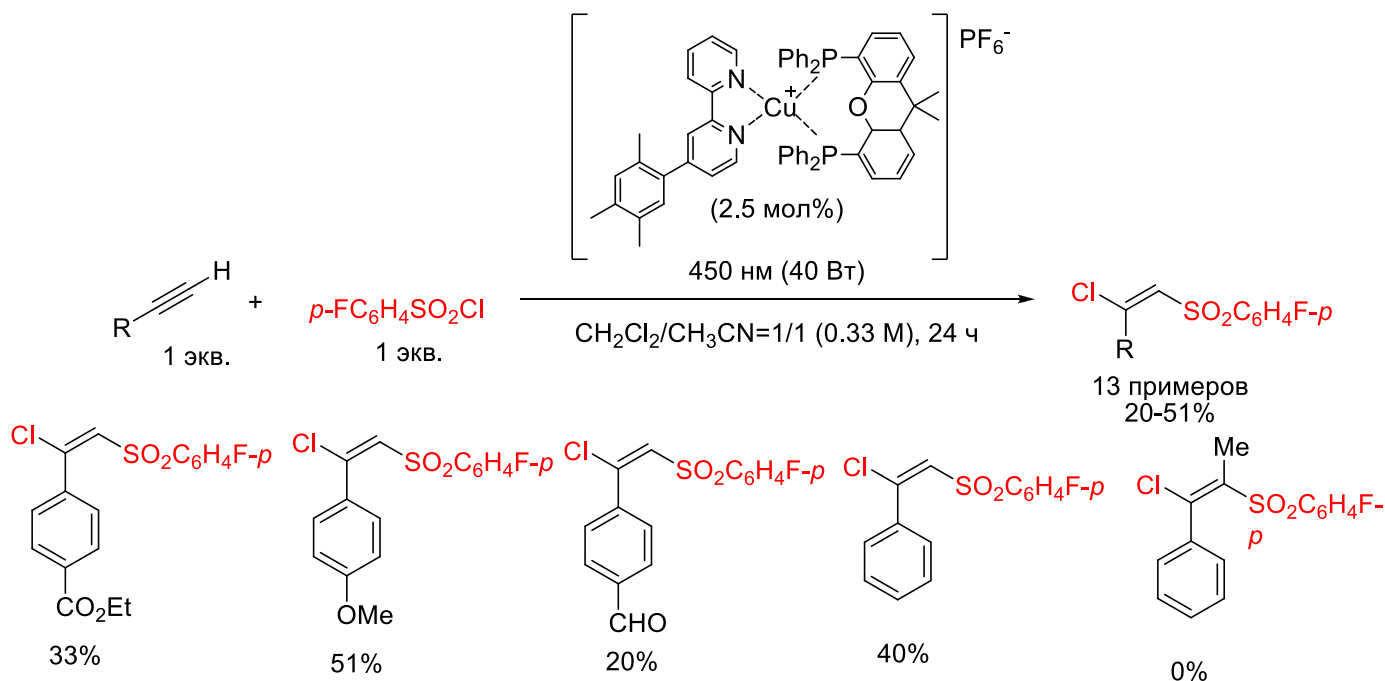


Схема 2.3.6. Синтез β-хлорвинилсульфонов из терминальных алкинов

В 2023 году Джанг и соавторы опубликовали работу, посвященную медь-катализируемому *Z*-селективному сульфонилированию алкинов посредством радикального присоединения с переносом атома (ATRA) [52]. Данная реакция протекала в среде ацетонитрила при 100 °С в течение 6 часов с загрузкой меди 3 мол.%. Авторы отметили, что данный подход является атом-экономичным, так как реакция катализируется медью в виде порошка без присутствия органических лигандов, а также с использованием небольшого избытка сульфонилхлорида (1.05 экв.) (Схема 2.3.7). Более того, условия данной реакции являлись общими как для терминальных арилацетиленов, так и для алкилацетиленов, что позволило получить широкий круг *Z*-β-хлорвинилсульфонов с высокой селективностью и хорошими и высокими выходами. В реакцию с тозилхлоридом в предложенных условиях вступали арилацетилены с электронодонными и электроноакцепторными заместителями. Более низкие выходы наблюдались для гетарилацетиленов, таких как 3-пиридилацетилен (30%) и 3-тиенилацетилен (41%). Авторы отметили, что реакция успешно протекала при наличии в структуре субстрата незащищенных гидроксильных групп. Так, реакция бут-3-ин-1-ола и 2-метил-бут-3-ин-2-ола с тозилхлоридом протекала с образованием соответствующих β-хлорвинилсульфонов с выходами 82% и 85%, соответственно.

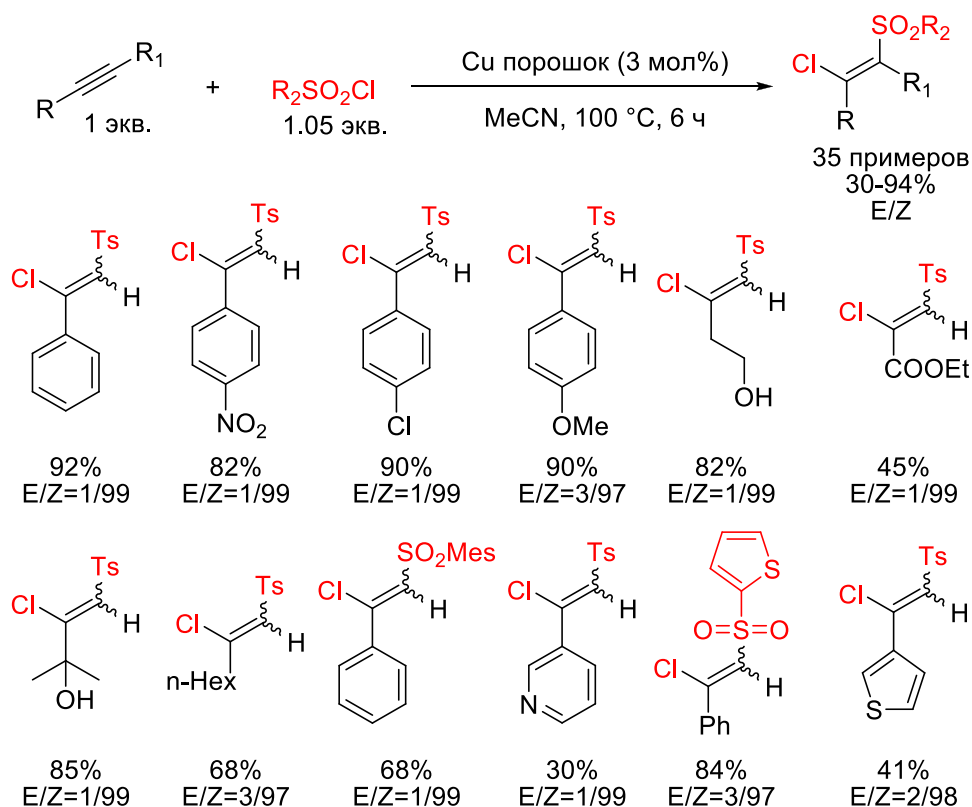
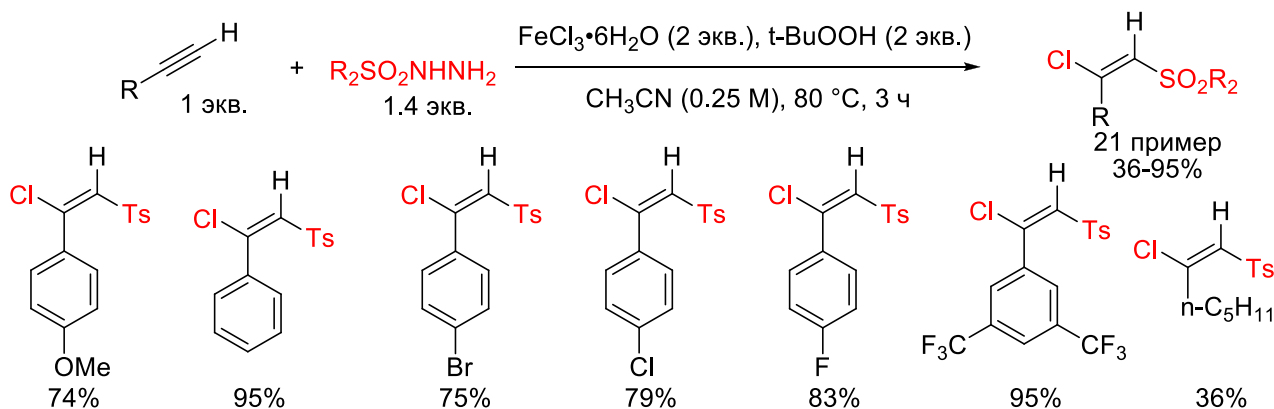


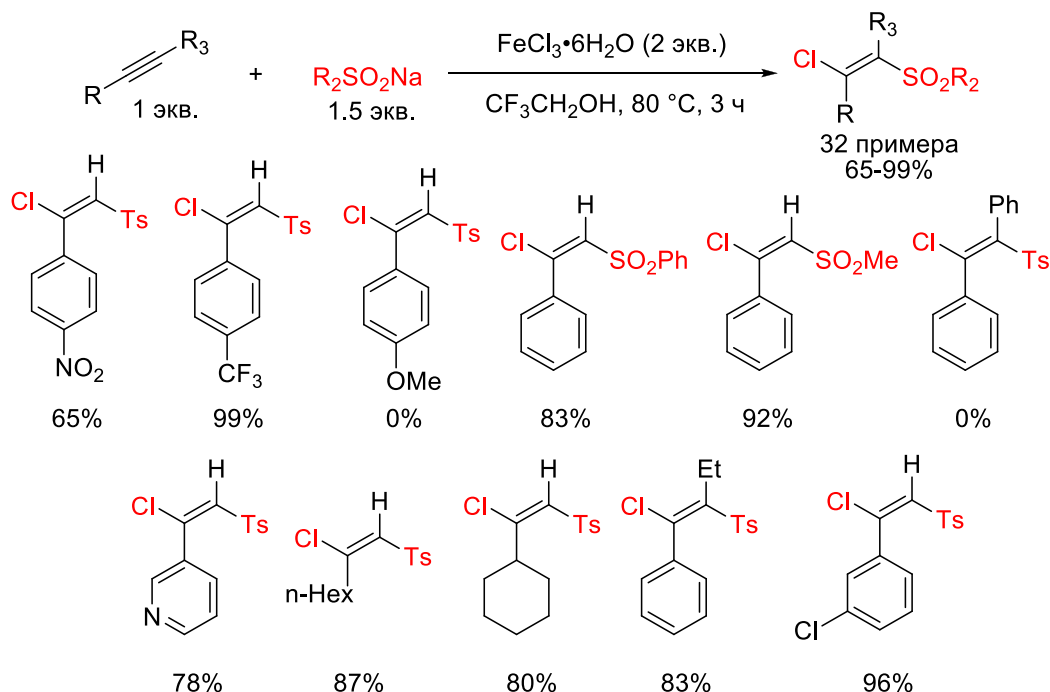
Схема 2.3.7. Синтез β-хлорвинилсульфонов из терминальных алкинов

В 2013 Суй и коллеги опубликовали работу по синтезу *E*-β-хлорвинилсульфонов с выходами от 36 до 95% путем регио- и стереоселективного хлорсульфонилирования

терминальных алкинов арилсульфонилгидразидами с использованием гексагидрата хлорида железа(III) и ТВНР (Схема 2.3.8) [39]. Реакционные условия были совместимы с рядом важных функциональных групп, таких как -F, -Cl, -Br, -CF₃, -OMe. При этом интернальные алкины в данных условиях в реакцию не вступали, а выход реакции при использовании в качестве субстратов гексина-1 и тозилсульфонилгидрида составил всего 36%.



В 2017 группа Инь провела работу по хлорсульфонилированию алкинов с использованием хлорида железа(III) и сульфидов натрия (Схема 2.3.9) [53].



Реакцию проводили в 2,2,2-трифторэтанол при температуре 80 °C в инертной атмосфере. В реакции использовали как ароматические, так и алифатические сульфиды натрия, а также различные ароматические и алифатические терминальные алкины, и арилалкилалкины. Реакция протекала с хорошими выходами от 65 до 99%. Несмотря на возможность получения серии E-β-

хлорвинилсульфонов, диарилалкины и терминальные алкины, содержащие MeO- группу в ароматическом ядре не вступали в данную реакцию.

В 2017 году Чжань и коллеги описали метод регио- и стереоселективного синтеза Z-β-хлорвинилсульфонов из терминальных алкинов и арилсульфонилгидразидов (Схема 2.3.10) [54].

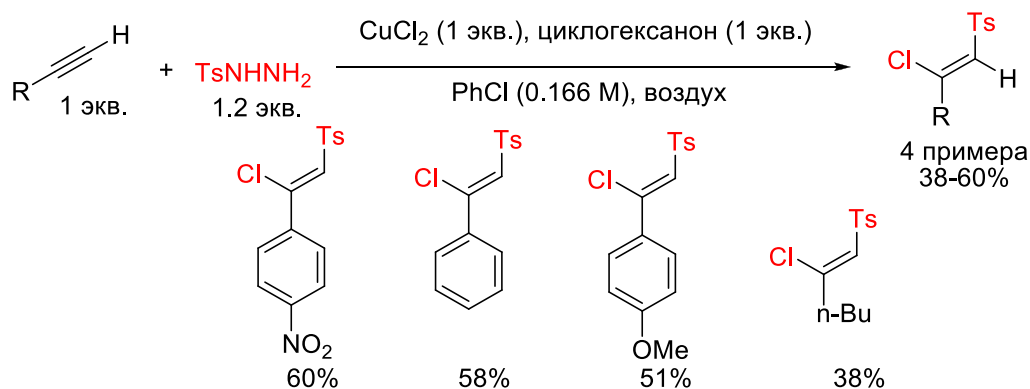


Схема 2.3.10. Синтез Z-β-хлорвинилсульфонов из терминальных алкинов

В качестве источника атома хлора использовали 1 эквивалент хлорида меди (II). В работе представлено всего 4 примера Z-β-хлорвинилсульфонов, полученных с выходами от 38 до 60%.

2.4 Иодсульфонилирование алкенов

Параллельно с галогенсульфонилированием алкинов развивалось и направление галосулфонилирования алкенов. Первая работа в этом направлении посвящена синтезу β-иодсульфонов путем прямого присоединения арил- и алкилсульфонилиодидов к циклическим и линейным алкенам. Работы выполнены под руководством Кван-Юэ Джена в 1980 году [55]. Авторам удалось присоединить соответствующие сульфонилиодиды к алкенам с использованием каталитических количеств хлорида меди(II) с получением продуктов с выходами от 71 до 93% (Схема 2.4.1).

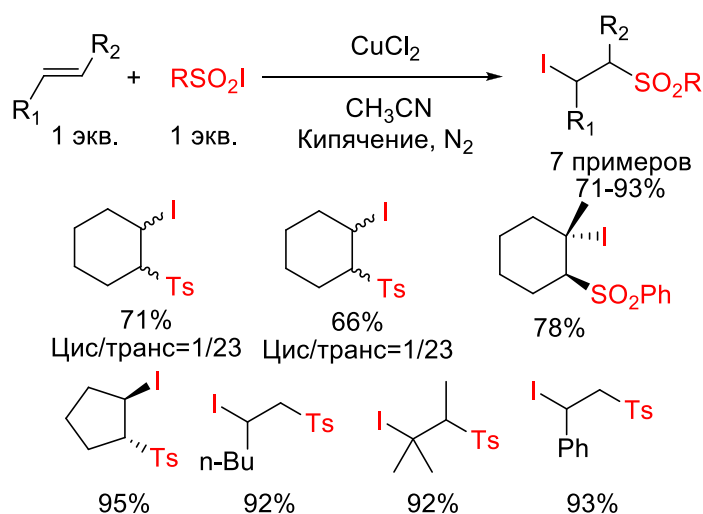


Схема 2.4.1. Синтез β-иодсульфонов из алкенов с использованием хлорида меди (II)

Реакция проведена на небольшом количестве примеров. Так, для гексена-1 и стирола выход в реакции с TsI составил 92 и 93%, соответственно. Выход продукта в реакции TsI с цикlopентеном составил 95%, а в случае циклогексена получилась смесь продуктов цис- и транс-присоединения с выходами 68 и 3%, соответственно.

В 2015 году группа под руководством Вана описала метод иодсульфонилирования терминальных алкенов с использованием сульфонилгидразидов в качестве источника сульфонильного радикала (Схема 2.4.2) [56].

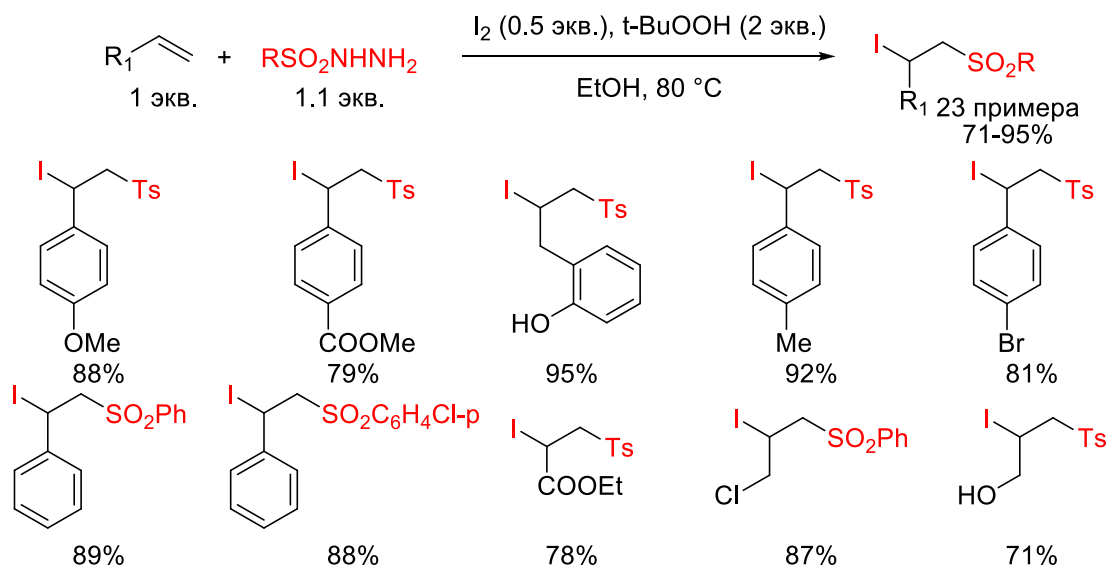


Схема 2.4.2. Синтез β-иодсульфонов из терминальных алкенов

Реакцию проводили в течение 5-12 часов при 80 °C в этаноле. В ходе работы авторами было получено 23 примера β-иодсульфонов с выходами от 71 до 95%. Общность метода продемонстрирована на примере реакции со стиrolами, содержащими различные электронодонорные и электроноакцепторные заместители и с терминальными алкилалкенами.

В 2018 году под руководством Педдинти был предложен метод иодсульфонилирования алкенов с использованием аналогичного подхода [57]. Было получено два примера β-иодсульфонов в условиях без растворителя с выходами близкими к количественным (Схема 2.4.3).

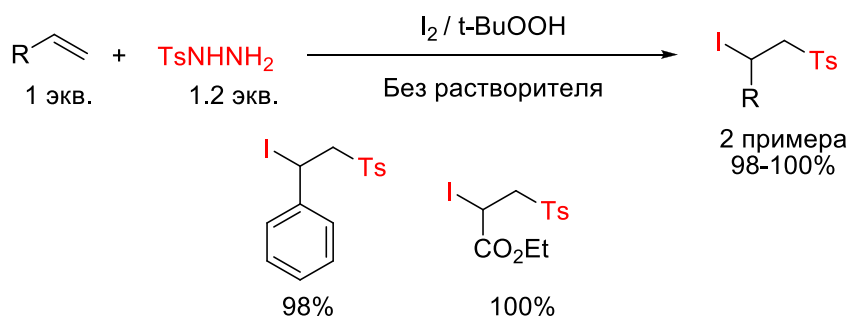


Схема 2.4.3. Синтез β-иодсульфонов из терминальных алкенов

В 2019 году под руководством Ма был разработан медь-катализируемый метод 1,4-присоединения сульфонилиодидов к 1,3-енинам с образованием различных алленилгалогенидов с выходами от 64 до 99% (Схема 2.4.4) [58].

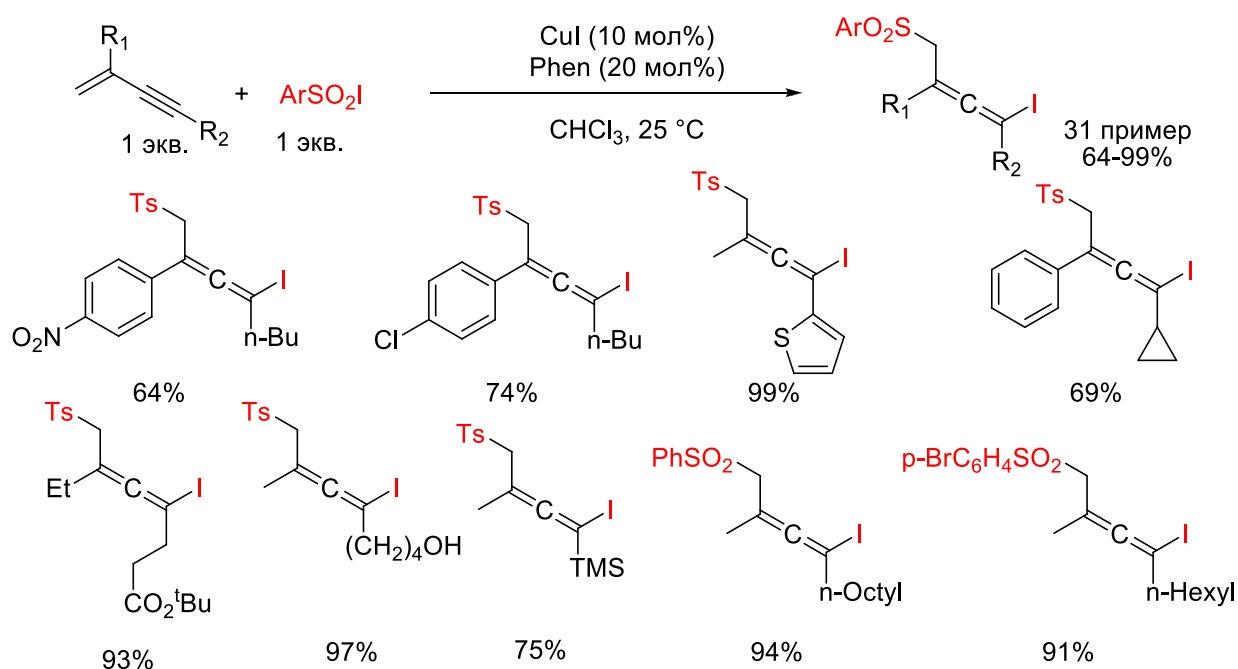


Схема 2.4.4. Синтез алленилгалогенидов из 1,3-енинов

Реакцию катализировали с помощью комплекса иодида меди (I) (10 мол. %) с 1,10-фенантролином (20 мол%). Общность метода показана на широком круге 1,3-енинов, а в результате работы получено более 30 примеров различных алленилгалогенидов. Реакция применима к 1,3-енинам, содержащим различные заместители и функциональные группы, такие как -OH, -NO₂, -CO₂^tBu, циклопропил и другие.

В 2021 году группой Ли описан экологичный и эффективный метод синтеза β-иодсульфонов в воде из тозилхлорида, иодида натрия и алкена под действием голубого света [24]. Реакция протекала внутри мицеллы, которая образуется в водной среде с использованием поверхностно активного вещества – СТАВ. Внутри мицеллы образовывался комплекс с переносом заряда (КПЗ) между иодид анионом и сульфонилхлоридом, который снижал энергию активации реакции, облегчая получение сульфонильного радикала. В реакцию иодсульфонилирования вступали различные стиролы с электронодонорными, алкильными и галогеновыми заместителями, а также неактивированные алкены. Возможность использования различных сульфонилхлоридов в рамках данного метода продемонстрирована на примере реакции со стиролом. Различные арилсульфонилхлориды содержащие галогеновые и алкильные заместители, а также электроноакцепторные и электронодонорные группы вступали в реакцию со стиролом с образованием β-иодсульфонов с выходами от 42 до 92%. Реакция не протекала с н-

бутансульфонилхлоридом. В результате работы получено 33 примера β-иодсульфонов (Схема 2.4.5).

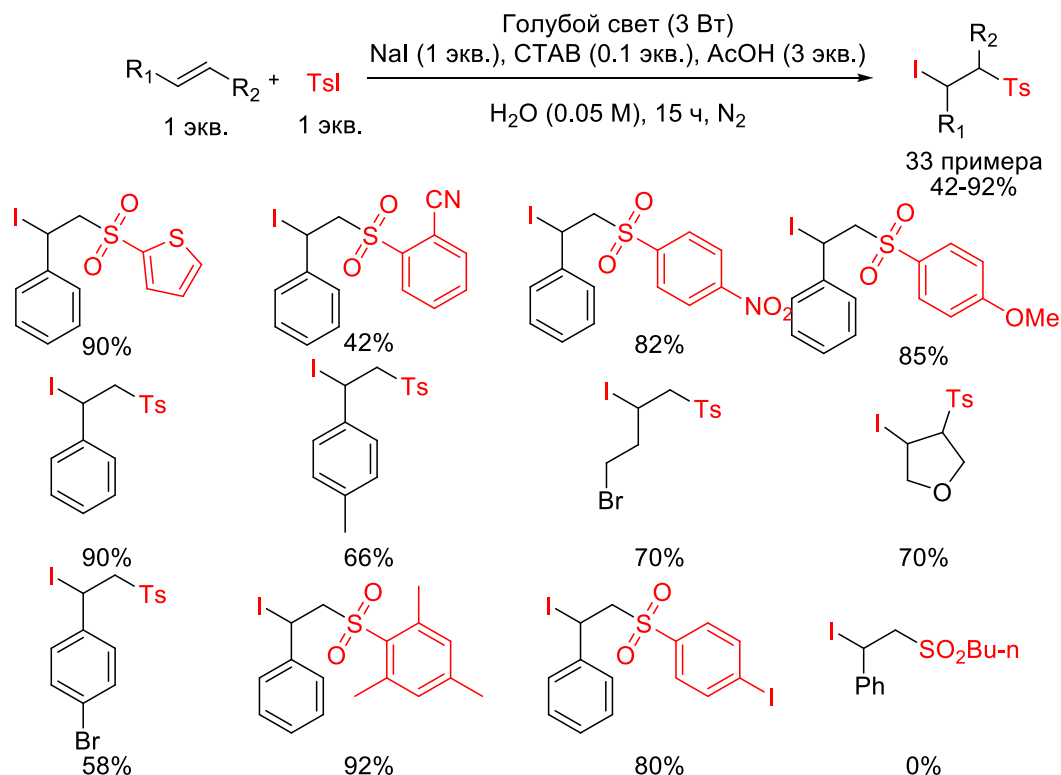


Схема 2.4.5. Синтез β-иодсульфонов из сульфонилахлоридов и терминальных алкенов

В 2023 году была опубликована работа по прямому иодсульфонилированию циклопропенов и стиролов в воде (Схема 2.4.6) [30].

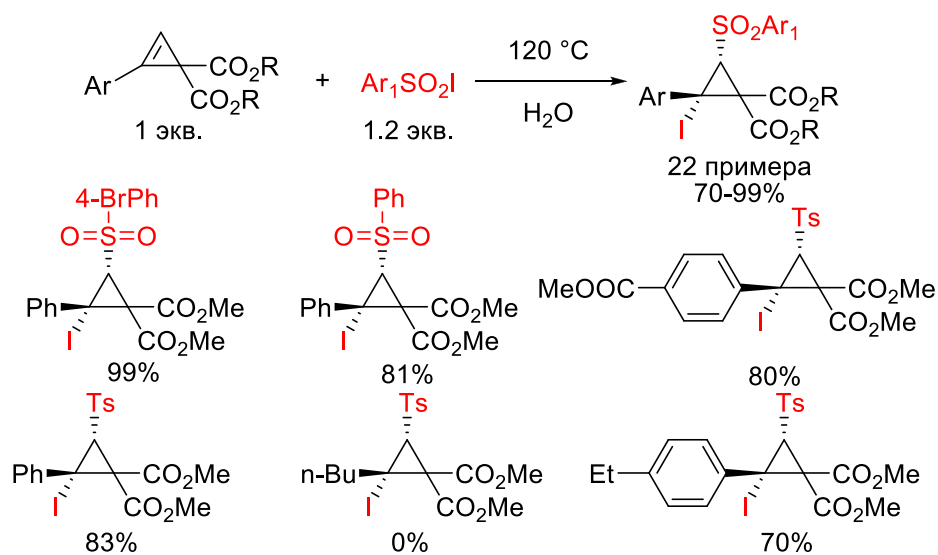


Схема 2.4.6. Синтез β-иодсульфонов из циклопропенов

Реакцию проводили между соответствующим алкеном (1 экв.) и сульфонилиодидом (1.2 экв) при температуре 120 °С в воде. Реакция протекала с широким кругом различных

циклопропенов с выходами от 70 до 99%. Циклопропены без арильного заместителя у двойной связи в реакцию в данных условиях не вступали. В предложенных условиях также было успешно осуществлено присоединение тозилиодида к стиrolам (Схема 2.4.7).

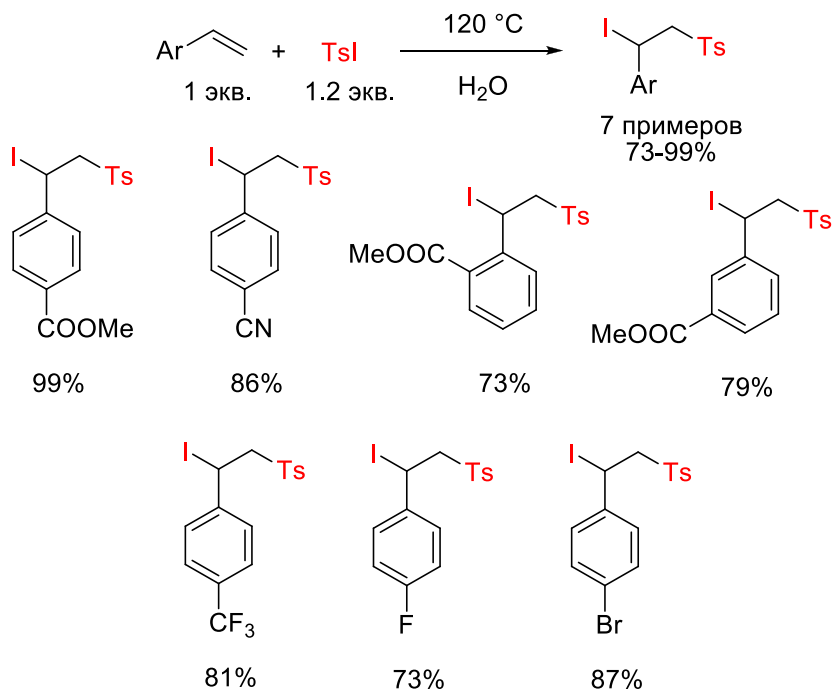


Схема 2.4.7. Синтез β-иодсульфонов из стиролов

Синтетические возможности данного метода были продемонстрированы на 7 субстратах, содержащих галогеновые или электроноакцепторные заместители.

2.5 Бромсульфонилирование алкенов

Исследование Дэвиса, опубликованное в 1964 году посвящено сульфонилированию одного соединения – норборнадиена [59]. В работе используется лампа накаливания мощностью 150 Вт. В качестве радикального инициатора авторы использовали добавку бензоилпероксида, а реакцию проводили 56 часов. В результате реакции образовывалась смесь продуктов (Схема 2.5.1).

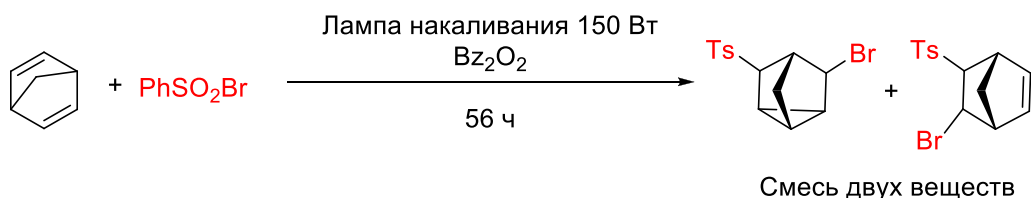


Схема 2.5.1 Бромсульфонилирование норборнадиена

Первые упоминания о бромсульфонировании алкенов с использованием в качестве сульфонилбромида $\text{BrCH}_2\text{SO}_2\text{Br}$ встречаются в статьях 1983 [60] и 1986 годов [61]. В обоих случаях бромсульфонированию подвергали единичные примеры алкенов.

В 1991 году опубликована работа по присоединению метансульфонилбромида к различным алкилалкенам, циклоалкенам и алкенилсиланам с использованием ртутной лампы мощностью 100 Вт [62]. Общность подхода была показана на 23 примерах алкеновых субстратов (Схема 2.5.2). Авторы не привели выходы продуктов реакции.

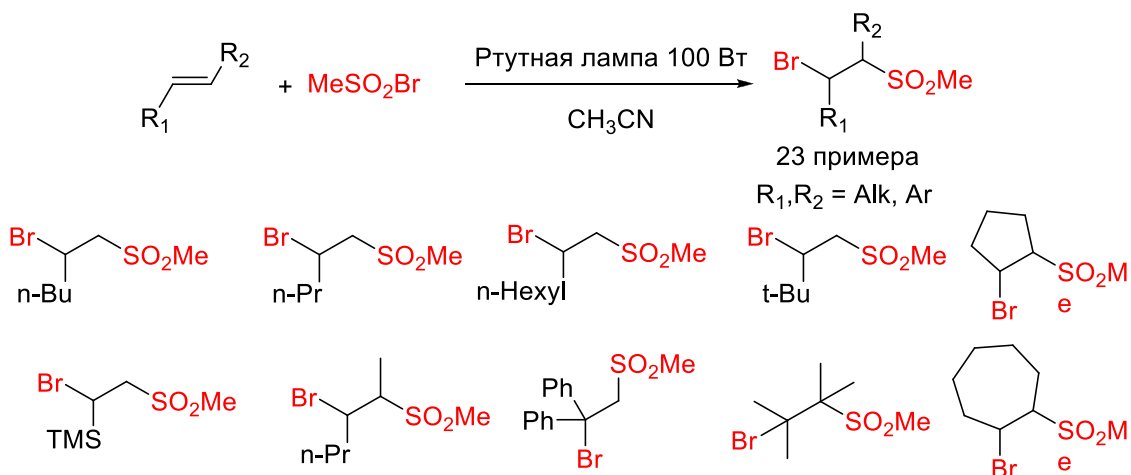


Схема 2.5.2. Бромсульфонирование алкенов

В 2003 году Васин с коллегами опубликовал работу, в которой подробно описана методика бромсульфонирования стирола под действием облучения ртутной лампой мощностью 400 Вт [37]. При облучении в течение 7 часов в дихлорметане продукт получался с выходом 88% (Схема 2.5.3).

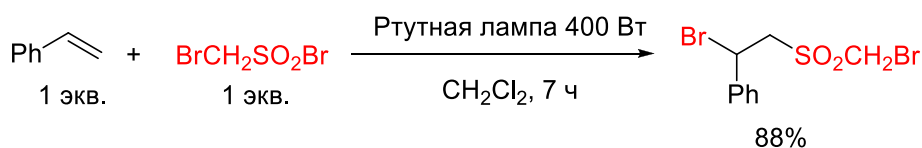


Схема 2.5.3. Бромсульфонирование стирола

В 2015 году под руководством Ванга был разработан метод синтеза β -бромсульфонов основанный на дифункционализации алкенов с помощью сульфоновых кислот и N-бромсукцинимиды [63]. Метод представляет собой удобный и эффективный способ получения различных β -бромсульфонов с высокой региоселективностью (Схема 2.5.4). В результате работы получено 13 примеров β -бромсульфонов с выходами от 50 до 83%. В качестве субстратов представлены лишь стиролы содержащие галогеновые и алкильные заместители в ароматическом ядре. Реакция не протекала с *para*-цианостиролом. Алкилалкены в качестве субстратов использованы не были.

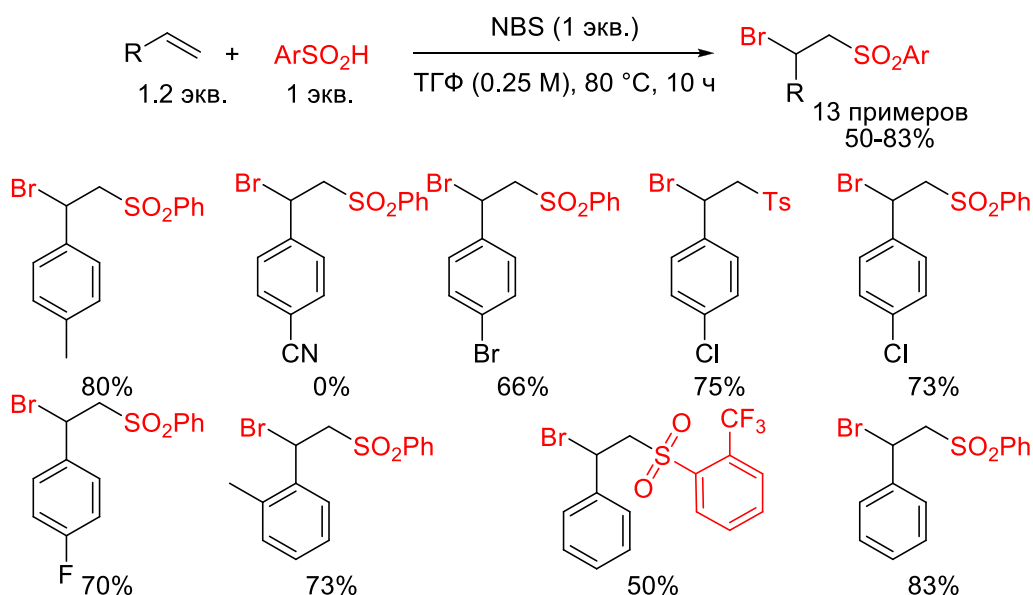


Схема 2.5.4. Бромсульфонилирование стиролов

2.6 Хлорсульфонилирование алкенов

Первый метод прямого хлорсульфонилирования алкенов был предложен еще в 1978 году [64]. Для осуществления реакции стирол нагревали с соответствующими сульфонилхлоридами с использованием каталитических количеств хлорида меди(II). Метод позволял дифункционализировать стирол с помощью различных сульфонилхлоридов и получать продукты с выходами от 39 до 89% (Схема 2.6.1). Реакция протекала с хорошими выходами как с ароматическими, так и с алифатическими сульфонилхлоридами. Низкие выходы (менее 50%) наблюдались при использовании следующих сульфонилхлоридов: $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$, EtSO_2Cl .

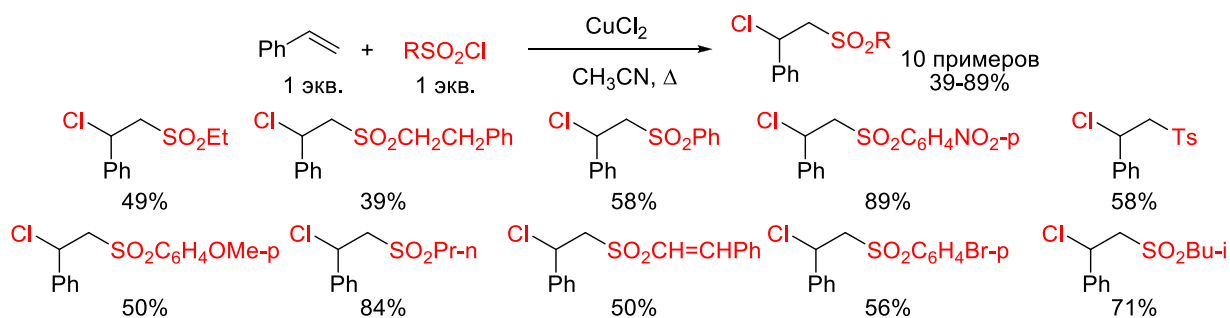


Схема 2.6.1. Хлорсульфонилирование стирола

В 1985 году группой Кобаяши была показана возможность хлорсульфонилирования стирола с использованием катализатора на основе рутения(II) [65]. При нагревании *E*-2-фенилэтиленсульфонилхлорида со стиролом в присутствии $\text{RuCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_3$ β-хлорсульфон получался с выходом 98% (Схема 2.6.2).

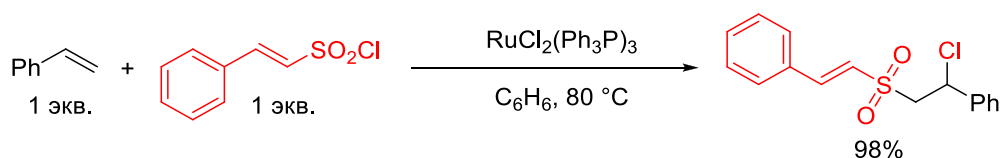


Схема 2.6.2. Хлорсульфонилирование стирола *E*-2-фенилэтиленсульфонилхлоридом

В 1986 и 1987 годах данная работа была продолжена [66, 67]. В аналогичных условиях, но с использованием рутениевого катализатора с хиральным лигандом $\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{DIOP})_3$ (Схема 2.6.3).

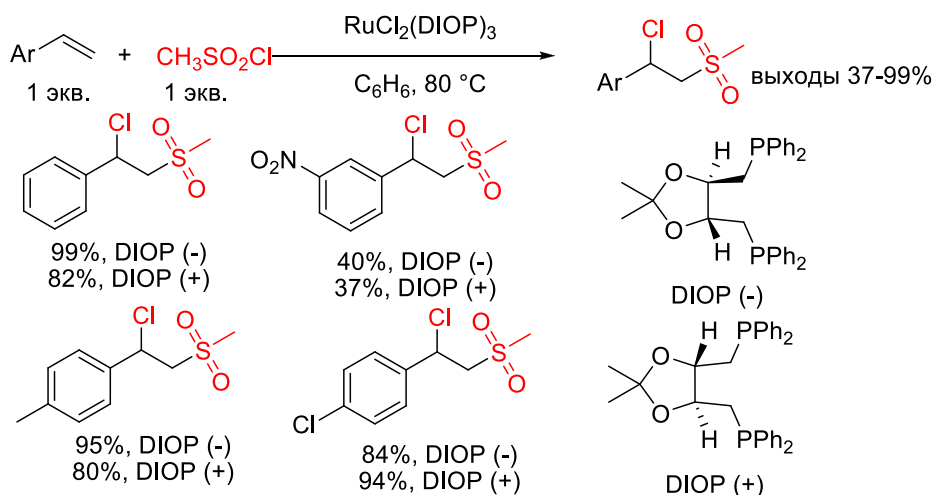


Схема 2.6.3. Хлорсульфонилирование различных стиролов

Выходы продуктов реакции хлорсульфонилирования стиролов приведены лишь для реакции с метансульфонилхлоридом и составляют от 37 до 99%.

В 2007 году исследовательской группе под руководством Северина удалось осуществить хлорсульфонилирование с помощью рутениевого катализатора в присутствии магния при комнатной температуре [68]. В качестве алкеновых субстратов использовали стиролы с MeO- и Me- группами, метилметакрилат; в качестве сульфонилхлоридов *para*-метоксифенилсульфонилхлорид и тозилхлорид. β -Хлорсульфоны были получены с выходами от 52 до 98%, самый низкий выход в 52% наблюдался в случае метилметакрилата. В 2018 году научной группой под руководством Райзера был разработан фотокаталитический метод хлорсульфонилирования алкенов и алкинов с использованием катализаторов на основе меди и фенантролина под действием света с $\lambda_{\text{max}} = 530$ нм [50]. В своем исследовании авторы использовали два комплекса: $\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}$ и $\text{Cu}(\text{dap})\text{Cl}_2$, выходы продуктов при использовании этих комплексов отличались незначительно на 1-10%. Авторы отметили, что использование стехиометрического количества Na_2CO_3 в сочетании с медными фотокатализаторами было необходимо для превращения неактивированных олефинов в желаемые продукты, в отличие от активированных олефинов, для которых добавка не требовалась.

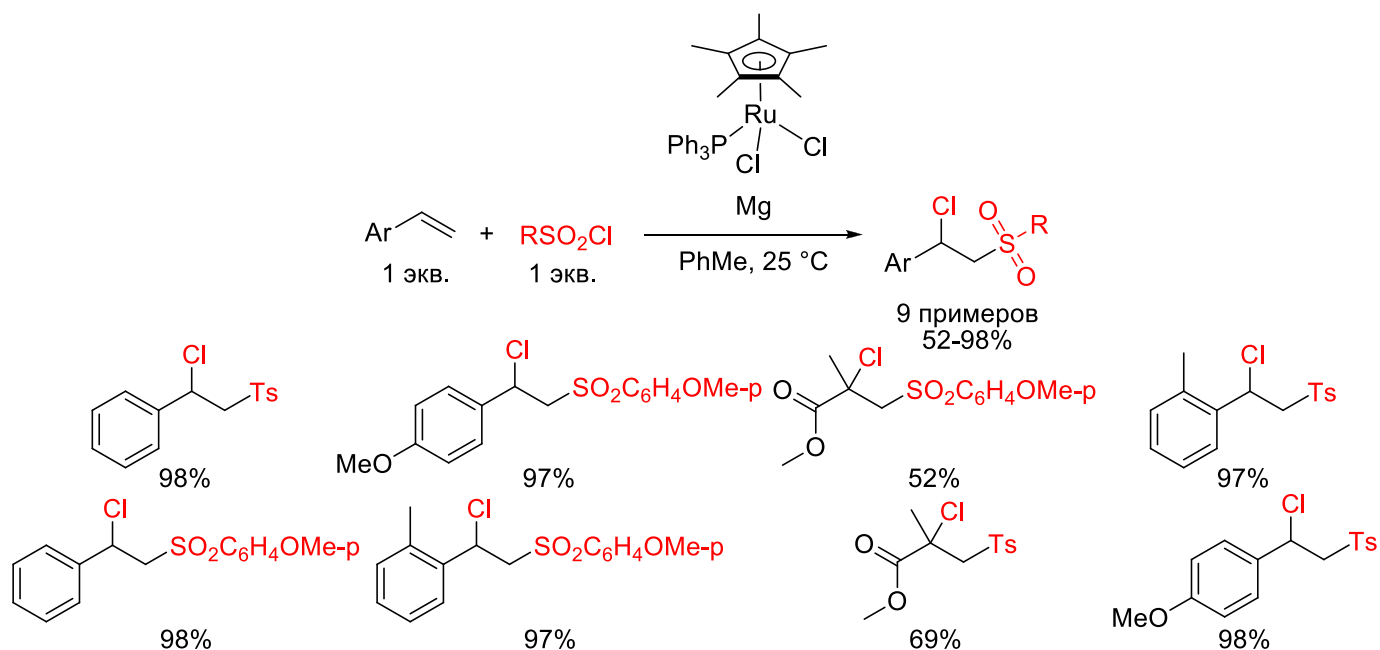


Схема 2.6.4. Хлорсульфонилирование различных стиролов

В результате хлорсульфонилирования активированных алкенов получено 30 примеров β -хлорсульфонов с выходами от 37 до 99%. Метод применим для стиролов содержащих как электроноакцепторные, так и электронодонорные заместители (Схема 2.6.5).

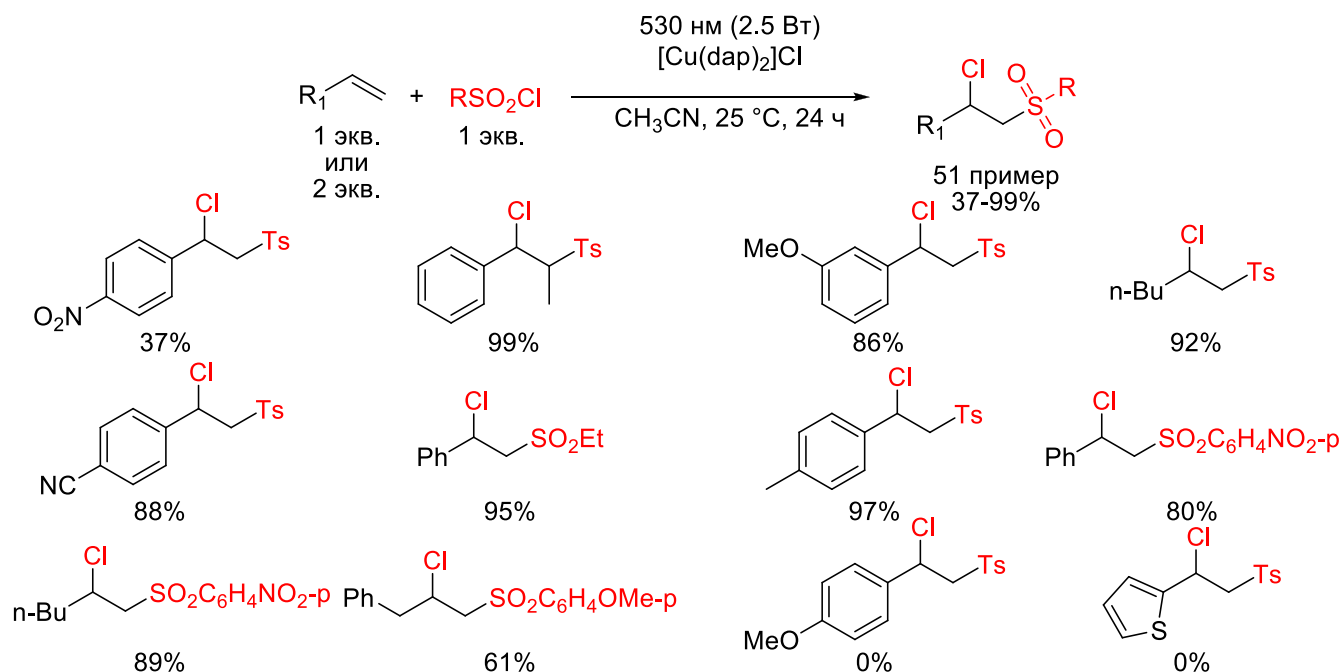


Схема 2.6.5. Хлорсульфонилирование алкенов с использованием комплексов Cu(I) и Cu(II)

В результате хлорсульфонилирования неактивированных олефинов был получен 21 пример β -хлорсульфонов с выходами от 53 до 95%. Для осуществления реакции использовали как алифатические сульфонилхлориды, так и арилсульфонилхлориды с различными заместителями. В последующие годы получило развитие направление медного катализа с

использованием различного рода лигандов в реакциях хлорсульфонилирования. В 2019 году группой под руководством Ху было проведено хлорсульфонилирование алкенов под действием света с $\lambda_{max} = 450$ нм (Схема 2.6.6) [51].

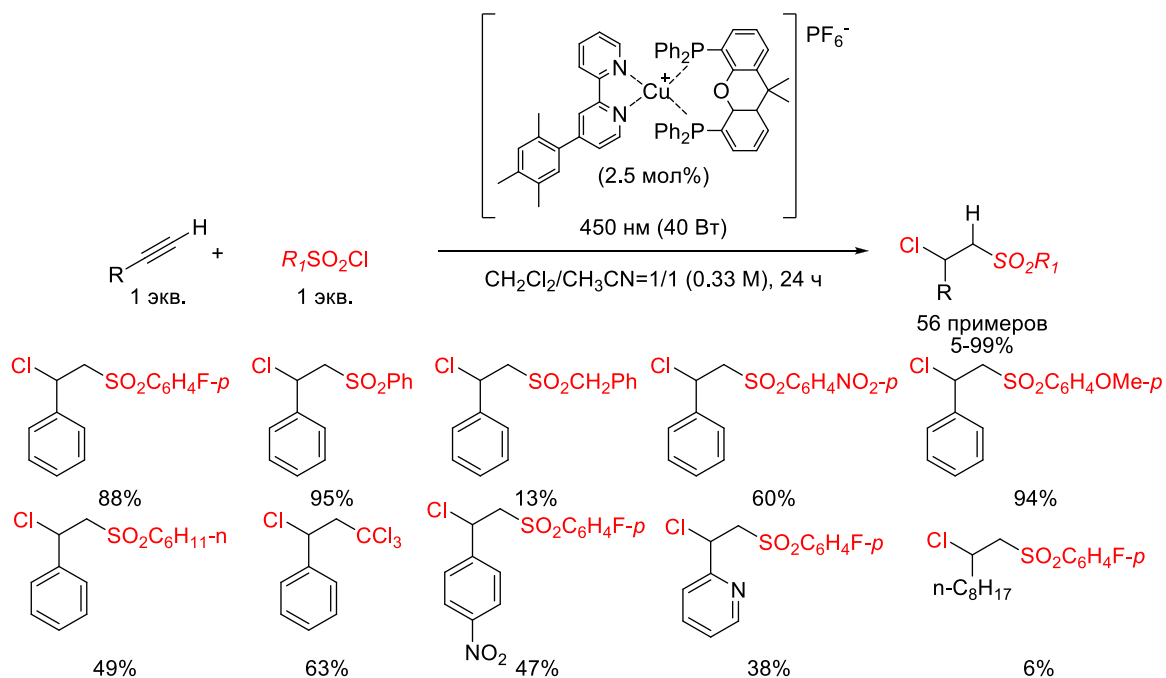


Схема 2.6.6. Хлорсульфонилирование алкенов с использованием комплекса меди (I)

В результате работы получено 56 примеров β -хлорсульфонон. В случае хлорсульфонилирования *пара*-метоксистирола получился продукт отщепления хлороводорода от β -хлорсульфона с выходом 74%. При использовании в качестве сульфонила хлорида $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ происходила экструзия SO_2 и получался продукт присоединения CCl_3 радикала и Cl радикала вместо CCl_3SO_2 и Cl .

В 2022 группа Переза с использованием медного катализа при нагревании в дихлорэтано получила 18 примеров β -хлорсульфонон с выходами от 48 до 98% (Схема 2.6.7) [69]. Реакция не протекала в случае использования стиролов, содержащих в *пара*-положении $-\text{NO}_2$, $-\text{OMe}$ и $-\text{OAc}$ группы.

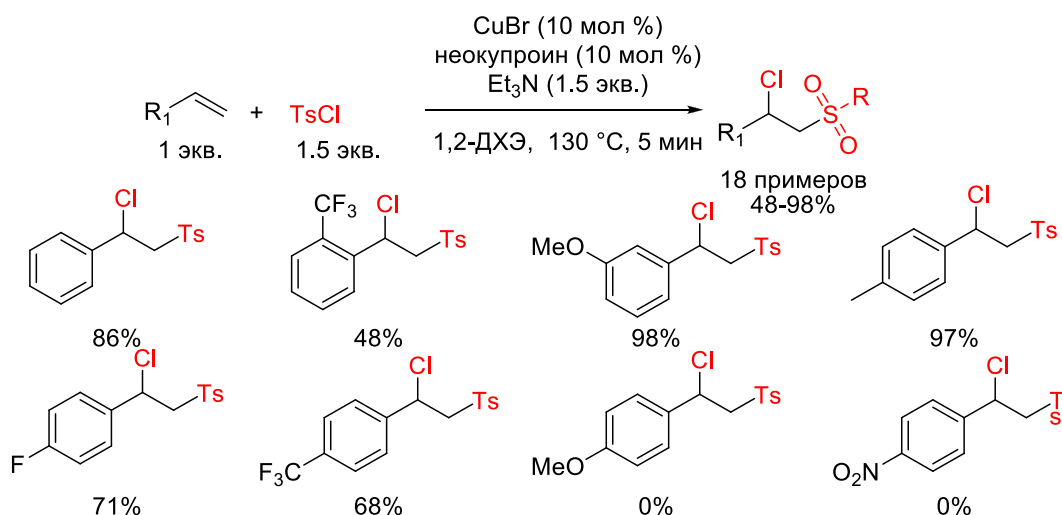


Схема 2.6.7. Хлорсульфонилирование алкенов при нагревании в присутствии комплекса меди с неокупроином

В 2024 хлорсульфонилирование алкенов осуществили с использованием электрохимического метода синтеза [70]. В результате работы получили 44 примера β -хлорсульфонов с выходами от 26 до 72% (Схема 2.6.8).

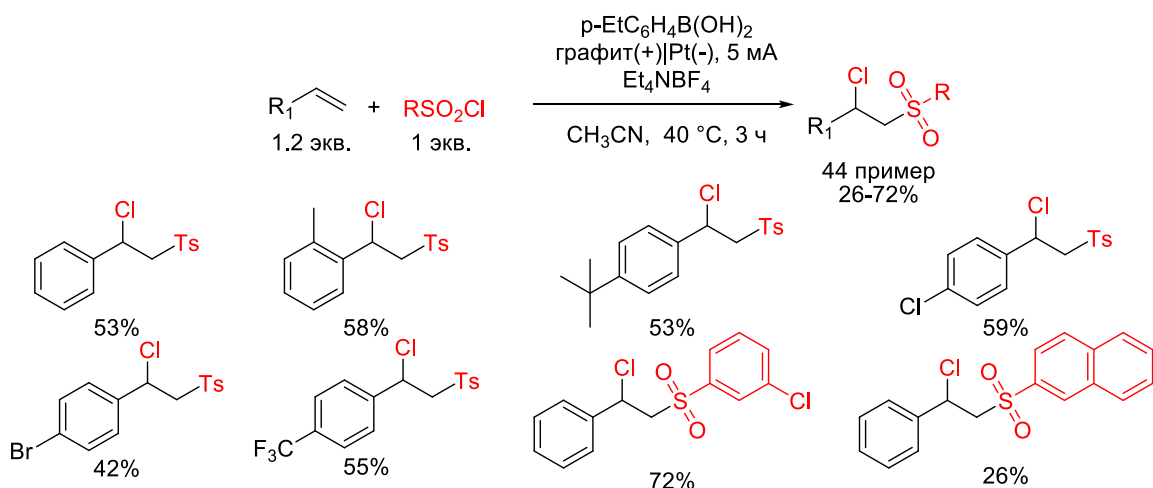


Схема 2.6.8. Хлорсульфонилирование алкенов электрохимическим способом

В 2025 году группа Фенрандеса разработала медь катализируемый метод синтеза β -хлорсульфонов из алкенов и сульфонилхлоридов [71]. Метод оказался регио- и стереоселективным и пригодным для работы с субстратами, содержащими различные функциональные группы. В результате работы синтезирован 21 пример β -хлорсульфонов из различных сульфонилхлоридов и стиролов с выходами от 60 до 90% (Схема 2.6.9).

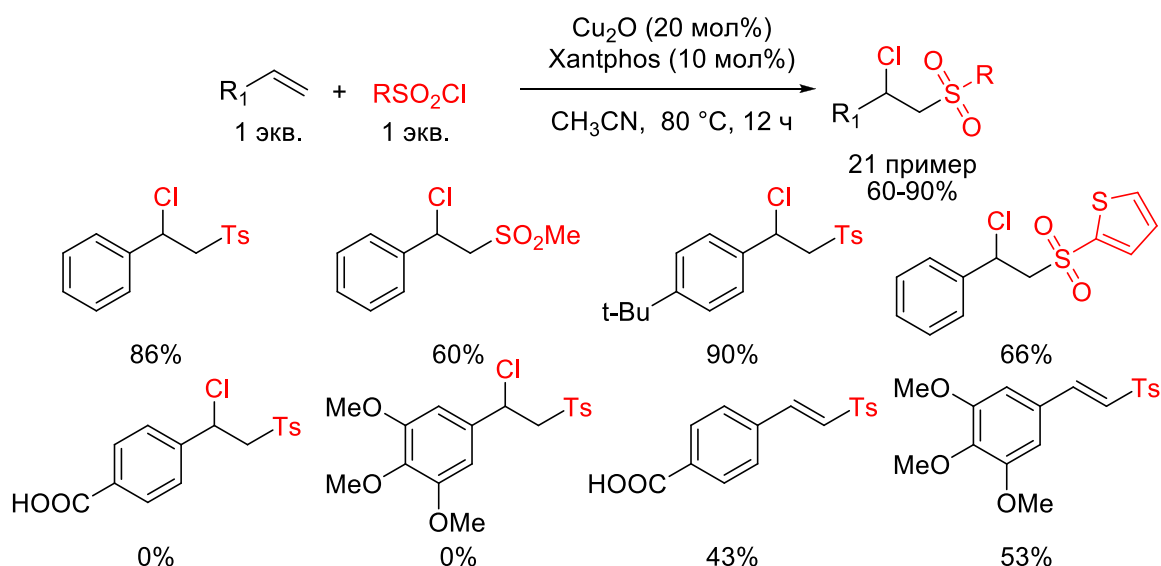


Схема 2.6.9. Хлорсульфонилирование алкенов электрохимическим способом

В 2026 году группа Чжао опубликовала работу по хлорсульфонилированию алкенов с использованием недорогого и доступного катализатора $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{FeCl}_4$ (Схема 2.6.10) [72]. Реакцию проводили напрямую между алкеном и соответствующим сульфилхлоридом при облучении реакционной смеси с использованием источника света с $\lambda_{\text{max}} = 435\text{ нм}$.

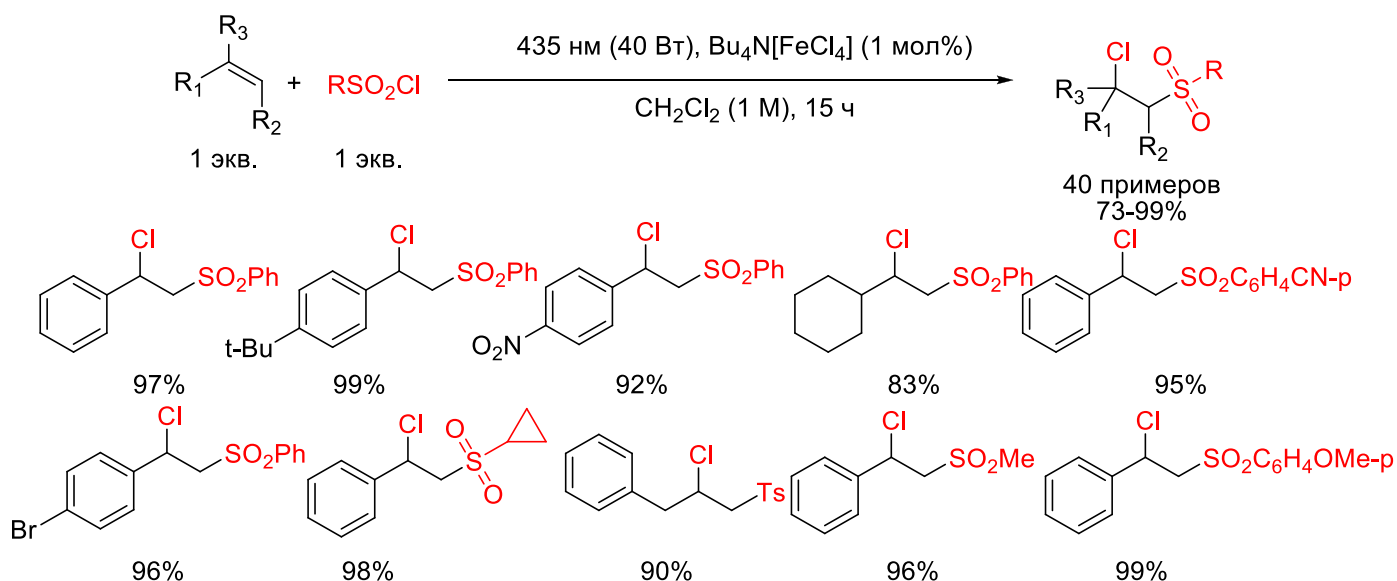


Схема 2.6.10. Хлорсульфонилирование алкенов с использованием $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{FeCl}_4$

Общность условий реакции продемонстрирована на стиролах с различными заместителями и неактивированных алкенах. В качестве реагентов также использовали различные сульфилхлориды, как ароматические, так и алифатические. Всего было получено 40 примеров β-хлорсульфонов с выходами от 73 до 99%.

В результате анализа литературы можно прийти к следующим выводам:

1) В настоящее время разработано множество методов для осуществления реакции иодсульфонирования алкинов. В основном встречаются публикации по получению β -иодвинилсульфонов из терминальных алкинов.

При этом лишь в малой части работ представлена реакция прямого взаимодействия между алкинами и сульфонилиодидами [2][30]. Среди этой малой части лишь одна работа оперирует фотохимическим методом синтеза β -иодвинилсульфонов [2], при этом иодсульфонированию в основном подвергаются терминальные алкины. Иодсульфонирование интернальных алкинов проходит с низкими выходами и систематически не изучено.

Другие методы, использующие различные прекурсоры сульфонильного радикала, обладают существенными недостатками: высокая температура проведения реакции, использование металлокатализа, невысокие выходы продуктов реакции, образование побочных продуктов и отсутствие атомо-экономичного подхода.

2) Фотокаталитическое бромсульфонирование алкинов сульфонилбромидом не описано в литературе. В литературе присутствуют лишь единичные примеры фотохимического бромсульфонирования алкинов сульфонилбромидом, при этом получают продукты с низкими выходами [37], либо образуются смеси изомерных β -бромвинилсульфонов [36]. Наряду с этим, другие описанные в литературе методы бромсульфонирования обладают теми же недостатками, что и методы иодсульфонирования.

3) Известные методы получения β -хлорвинилсульфонов путем прямого взаимодействия сульфонилхлоридов с алкинами и методы с использованием различных источников сульфонильного радикала хорошо изучены лишь в отношении терминальных алкинов. Среди фотокаталитических методов непосредственного взаимодействия сульфонилхлорида и алкина известно три работы: с использованием комплексов иридия [48] и с использованием комплексов меди [49][50]. В этих фотокаталитических методах сульфонированию подвергаются в основном терминальные алкины, а в результате реакции образуются смеси *E* / *Z* изомеров.

4) В опубликованных работах по иодсульфонированию алкенов с получением β -иодсульфонов, как правило, иодсульфонированию подвергают терминальные алкены. Чаще встречаются публикации по прямому взаимодействию сульфонилиодидов и терминальных алкенов. Во всех описанных в литературе методах продукты, в основном, получают с высокими выходами.

5) Методы синтеза β -бромсульфонов мало описаны в литературе. Упомянуты лишь немногочисленные примеры бромсульфонирования терминальных алкенов: бромсульфонирование алкенов с использованием сульфоновых кислот и NBS [62],

бромсульфонилирование с использованием арилдиазониевых солей и источника SO_2 [82] и бромсульфонилирование с использованием ртутной лампы высокой мощности [37, 61]. Недостатки методов включают в себя: высокую температуру проведения реакции, использование катализа на основе переходных металлов, низкие выходы и образование побочных продуктов.

6) Известные методы получения β -хлорсульфонов основываются на их синтезе путем прямого взаимодействия сульфонилхлоридов с алкенами. Три работы используют фотокаталитические методы для хлорсульфонилирования алкенов [49][50][71].

В связи с малым количеством публикаций по теме фотокатализируемого и фотохимического галосульфонилирования алкинов и алкенов и отсутствием систематического подхода к использованию в данных реакциях интернальных алкинов возникает задача в разработке более эффективных фотохимических и фотокаталитических методов для синтеза β -галогенсульфонов и β -галогенвинилсульфонов.

3. Обсуждение результатов

3.1 Синтез исходных соединений

3.1.1 Синтез алкинов

Симметричные 1,2-диарилалкины были синтезированы по модифицированной литературной методике из карбида кальция и соответствующего арилиодида с выходами от 40 до 98% (Схема 3.1.1.1) [73].

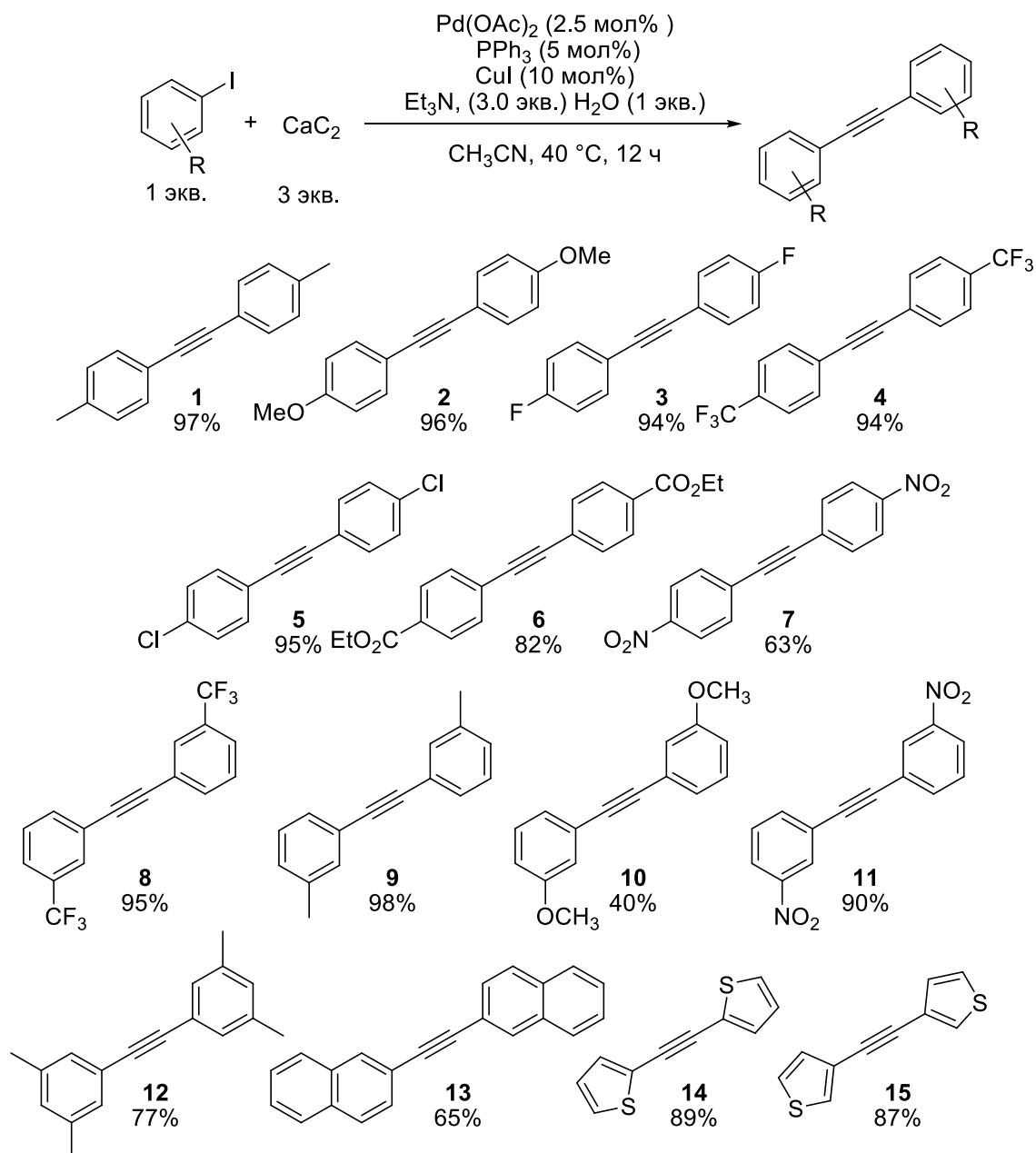


Схема 3.1.1.1. Синтез 1,2-диарилалкинов из арилиодидов и карбида кальция

Арилалкилацетилены были синтезированы по реакции Соногаширы между алифатическими алкинами (1.05 экв.) и арилиодидами (1.0 экв.) в Et₃N с использованием 2 мол% Pd(PPh₃)₂Cl₂ и 1 мол% CuI (Схема 3.1.1.2) [74].

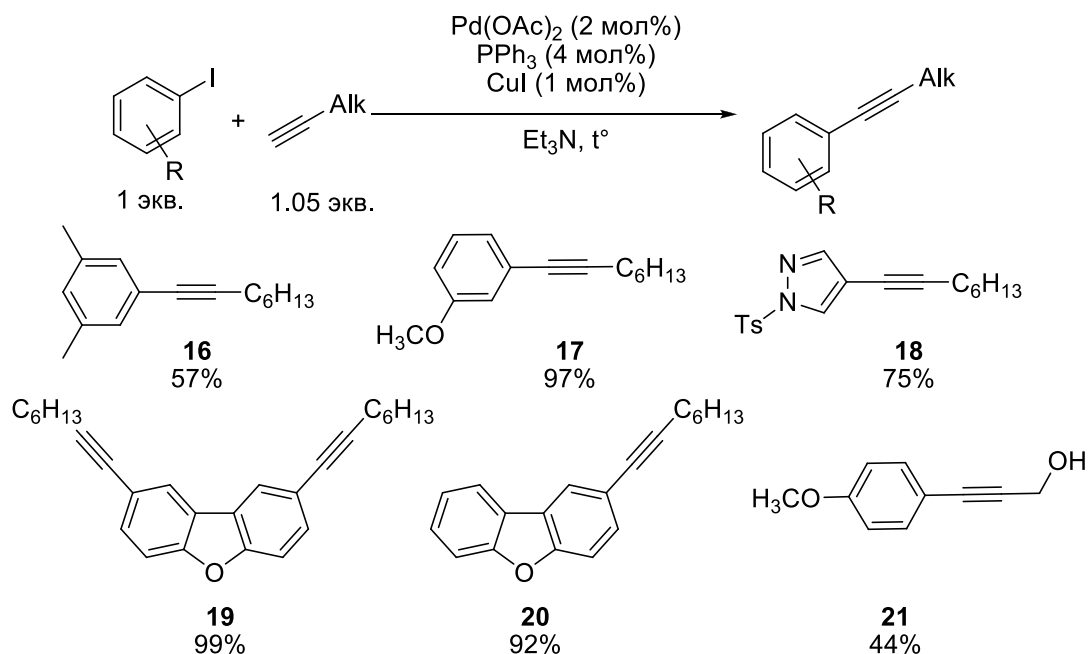


Схема 3.1.1.2. Арилирование алкилацетиленов

Галогенацетилены были получены в соответствии с описанной в литературе методикой [75], из фенилацетилена и соответствующего N-галогенсукцинимид (Схема 3.1.1.3).

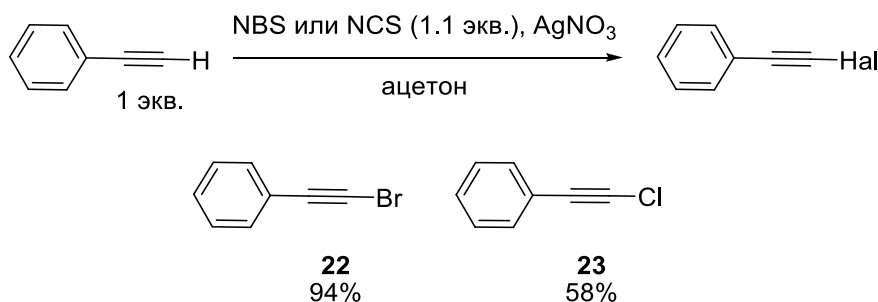


Схема 3.1.1.3. Синтез галогенацетиленов

В соответствии с модифицированной литературной процедурой [76], был получен CF₃-ацетилен **24** в виде бесцветного масла с выходом 20% (Схема 3.1.1.4). Сначала смесь бензилбромид и Ph₃P в толуоле нагревали при 80 °С в течение ночи и получали бензилтрифенилфосфонийбромид (выход 99%). К суспензии полученной соли в ТГФ добавляли раствор n-BuLi а затем трифторуксусный ангидрид. В результате получили α-(трифторацетил)бензилидентрифенилфосфоран с выходом 55% в виде белого порошка. α-(Трифторацетил)бензилидентритенилфосфоран нагревали до 450 °С в вакууме в течение 2 часов,

образующийся при этом (3,3,3-трифторпроп-1-инил)бензол собирали в охлажденную до $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ловушку.

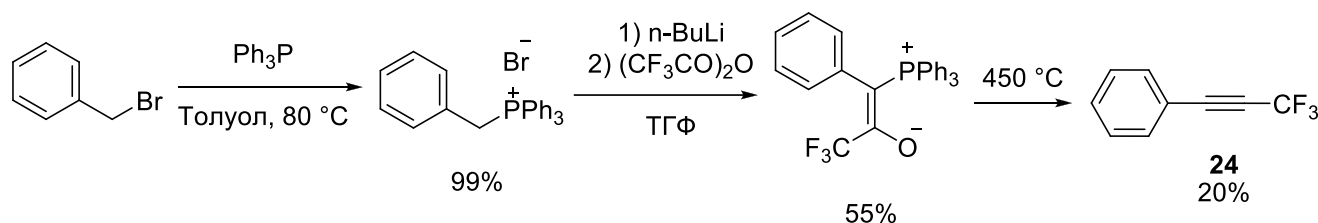


Схема 3.1.1.4. Синтез (3,3,3-трифторпроп-1-инил)бензола

По реакции Соногаширы между 2,8-дииоддibenzo[b,d]фураном и этинилтриметилсиланом был получен 2,8-бис((триметилсилил)этинил)дibenzo[b,d]фуран с выходом 75%. К полученному ацетилену добавили смесь NH_4F и Bu_4NCl после чего добавили смесь MeOH и ТГФ. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 12 ч. После фильтрования и промывания осадка получили 2,8-диэтинилдibenzo[b,d]фуран с выходом 76% в виде светло-коричневого порошка (Схема 3.1.1.5).

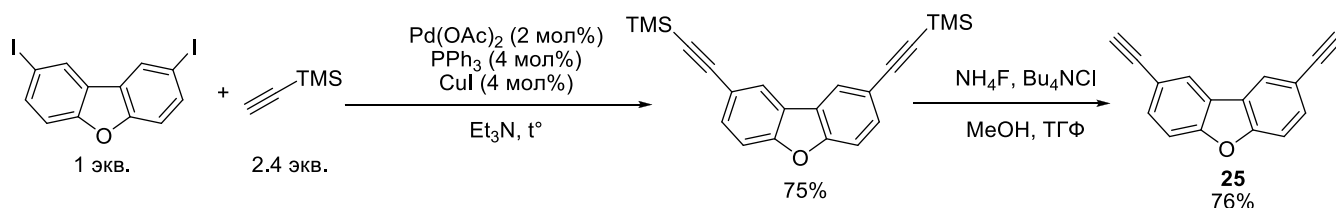


Схема 3.1.1.5. Синтез 2,8-диэтинилдibenzo[b,d]фурана

(Циклопропилэтинил)бензол был получен путем смешения (5-бромпент-1-инил)бензола с диэтиламидом лития в ТГФ (Схема 3.1.1.6).

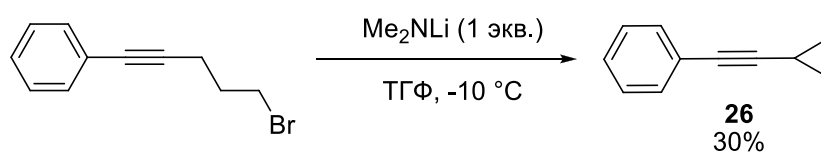


Схема 3.1.1.6. Синтез (Циклопропилэтинил)бензола

3.1.2 Синтез 2-аллилфенолов

2-Аллилфенолы получали путем перегруппировки соответствующих аллилфениловых эфиров при нагревании до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ в инертной атмосфере (Схема 3.1.2.1). В результате были получены 2-аллилфенолы с выходами от 75 до 91%.

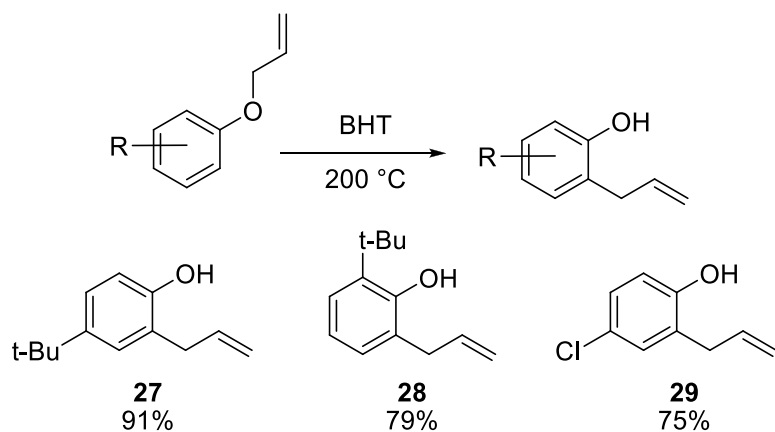


Схема 3.1.2.1. Перегруппировка аллилфениловых эфиров

3.1.3 Синтез бисиминов

Синтез бисиминов осуществляли путем смешивания диацетила и соответствующего ариламина в MeOH. В качестве кислотного катализатора использовали муравьиную кислоту. В результате получали соответствующие продукты **30** и **31** с выходами 90 и 87% соответственно (Схема 3.1.3.1).

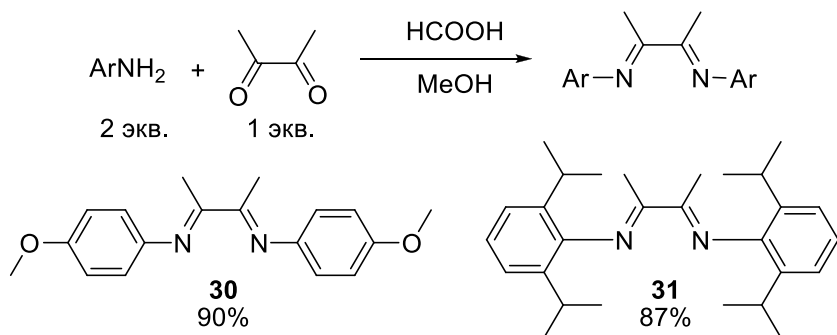


Схема 3.1.3.1. Получение бисиминовых лигандов из диацетила

При использовании в качестве карбонильной компоненты глиоксаля вместо диацетила, а в качестве ариламина – 2,6-дифенилгидрил-4-метоксианилина был получен бисимин **32** (Схема 3.1.3.2).

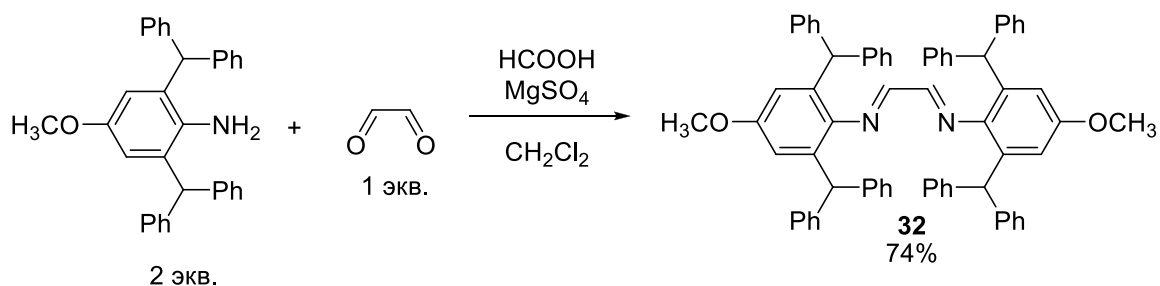


Схема 3.1.3.2. Получение бисимины из глиоксаля

Условия проведения реакции отличаются тем, что для осуществления реакции было необходимо использование осушителя – MgSO_4 и другого растворителя – CH_2Cl_2 . Соответствующий бисимин был получен с выходом 74%.

3.1.4 Синтез сульфонилиодидов

Сульфонилиодиды были синтезированы из арилсульфинатов натрия и иода в соответствии с описанной в литературе методикой [77]. Арилсульфинаты были получены путем кипячения смеси соответствующего сульфонилхлорида с сульфитом натрия и гидрокарбонатом натрия в воде. Для осуществления реакции к раствору арилсульфината натрия в воде прикапывали раствор I_2 в этаноле, в результате перемешивания выпадал желтый или оранжевый осадок сульфонилиодида, который отфильтровывали, промывали водой и сушили в высоком вакууме без нагрева (Схема 3.1.4.1). С использованием данной методики был получен ряд сульфонилиодидов с выходами от 72 до 98%. Нами предпринимались попытки получить метансульфонилиодид в сухом виде, но они не претерпели успеха. В 1971 году был описан способ его получения лишь в виде разбавленных растворов в бензоле [2]. В 2019 году опубликована работа где авторам удавалось стабилизировать метансульфонилиодид в виде сложных комплексов вида: $(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{I})_2\text{RbI}_3$, $(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{I})_4\cdot\text{KI}_3\cdot 2\text{I}_2$ и $\text{Ca}_2(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)(\text{I}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$ [78].

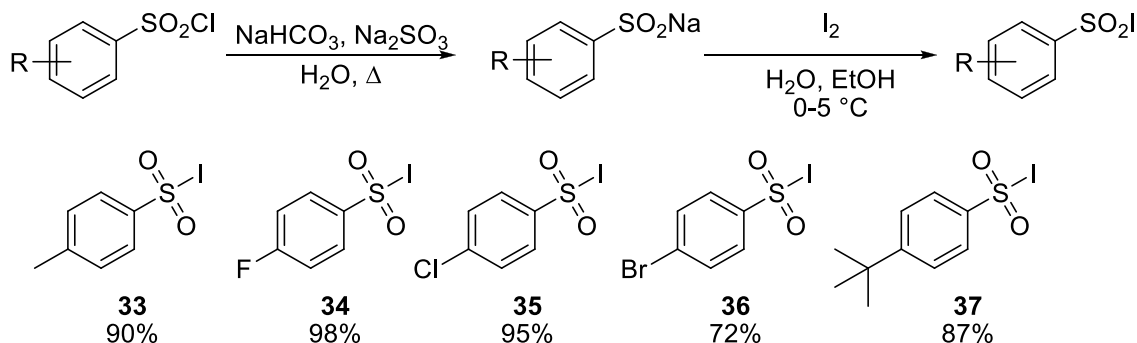


Схема 3.1.4.1. Синтез арилсульфонилиодидов

Следует отметить, что арилсульфонилиодиды разлагаются под действием света или высокой температуры, поэтому в процессе сушки необходимо защищать колбу с продуктом от воздействия света, а также контролировать температуру колбы и не хранить сульфонилиодид при комнатной температуре. Хранить продукт следует при $-20 - -25\text{ }^\circ\text{C}$, при таком способе хранения не наблюдается разложение продукта при хранении в течение нескольких месяцев.

3.1.5 Синтез сульфонилбромидов

Синтез арилсульфонилбромидов осуществляли по схожей методике. К суспензии соответствующего арилсульфината прикапывали Br_2 . После обесцвечивания раствора брома

реакционную смесь отфильтровывали, а фильтрат упаривали с получением чистого арилсульфонилбромида. С использованием данной методики были получены 4-метилбензол-1-сульфонил бромид **39** и бензолсульфонил бромид **38** с выходами 95 и 98% соответственно (Схема 3.1.5.1). В отличие от арилсульфониодидов, арилсульфонилбромиды намного стабильнее и могут храниться при комнатной температуре и лабораторном освещении в течение нескольких лет.

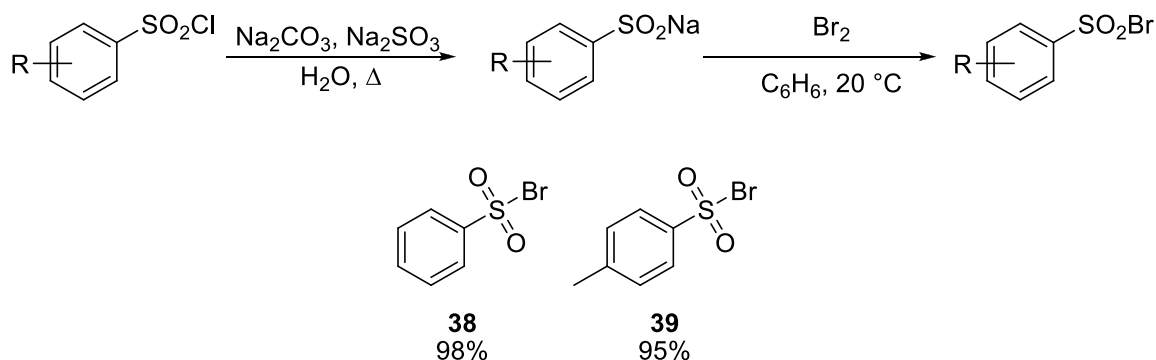


Схема 3.1.5.1. Синтез арилсульфонилбромидов

3.2 Иодсульфонилирование алкинов

3.2.1 Иодсульфонилирование интернальных алкинов с использованием источника света с $\lambda_{\text{max}} = 400$ нм

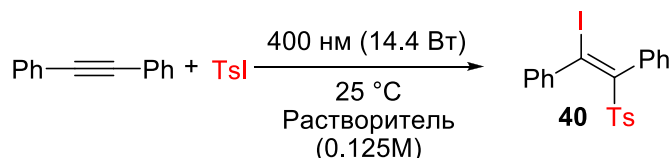
Исследование процессов галогенсульфонилирования алкинов и алкенов было начато с реакции иодсульфонилирования. Сульфонилиодиды являются наименее стабильными из сульфонилгалогенидов, в том числе к действию видимого света. На основании данных литературного обзора была выбрана реакция 1,2-дифенилацетилена с *p*-толилсульфонилиодидом в качестве модельной реакции.

Модельная реакция была проведена с использованием источника света с $\lambda_{\text{max}} = 400$ нм в инертной атмосфере (подробная схема установки фотореакторов представлена в экспериментальной части). Реакция протекала строго стереоселективно с образованием только *E*-изомера. Осуществлена оптимизация условий реакции, подобран подходящий растворитель и количество реагентов (Таблица 3.2.1.1).

Самый высокий выход был получен при проведении реакции в ацетонитриле с 2 эквивалентами TsI в течение одного часа при комнатной температуре (Таблица 3.2.1.1, 13 пункт). При использовании меньшего числа эквивалентов TsI выход продукта снижался. При проведении реакции в подобранных условиях, но с другим источником сульфонильной группы и иода (*p*-TolSO₂Na + I₂ вместо TsI), выход продукта составил всего 15%.

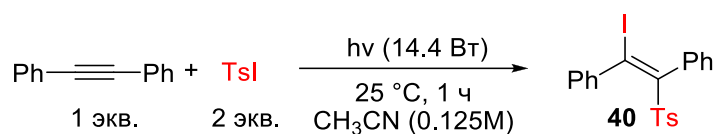
Была исследована возможность использования света с другими длинами волн. Выход, близкий к количественному, был достигнут с использованием источника света с $\lambda_{max} = 400$ нм в течение 1 часа, использование источников света с $\lambda_{max} = 470, 525, 590$ и 625 нм приводило к снижению выхода β -иодвинилсульфона **40**. Проведение реакции в стандартных условиях в темноте (без облучения) привело к образованию следовых количеств продукта (Таблица 3.2.1.2).

Таблица 3.2.1.1. Оптимизация условий проведения реакции



Номер	Растворитель (0.125M)	TsI, экв.	Время, ч	Выход, %
1	CH ₂ Cl ₂	1.2	4	67
2	Толуол	1.2	4	83
3	CH ₃ CN	1.2	4	84
4	ТГФ	1.2	4	48
5	EtOAc	1.2	4	82
6	<i>n</i> -Гептан	1.2	4	80
7	<i>n</i> -Гексан	1.2	4	80
8	CH ₃ CN	1.6	4	99
9	CH ₃ CN	1.6	2	90
10	CH ₃ CN	1.6	1	90
11	CH ₃ CN	1.6	0.5	90
12	CH ₃ CN	1	12	79
13	CH₃CN	2	1	99
14	CH ₂ Cl ₂	2	1	93
15	Ацетон	2	1	85
16	МТБЭ	2	1	85
17	ТГФ	2	1	95

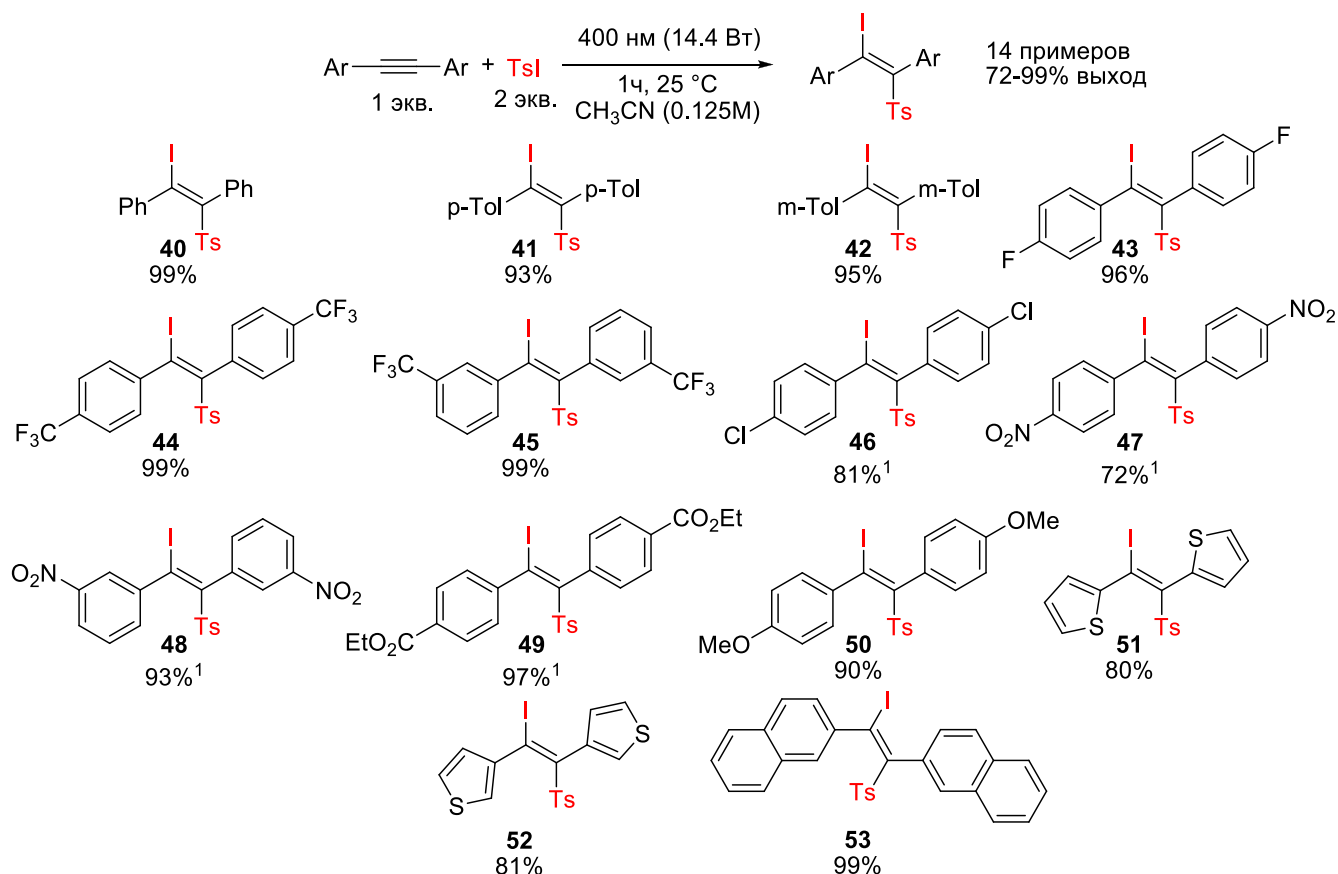
Таблица 3.2.1.2. Зависимость выхода продукта от используемого источника излучения



Номер	Используемые светодиоды	Выход, %
1	500 Вт галогеновая лампа	91
2	400 нм (фиолетовый)	99
3	470 нм (голубой)	95
4	525 нм (зеленый)	92
5	590 нм (оранжевый)	85
6	625 нм (красный)	77
7	25-28 °C, в темноте	следы

Для определения области применения подобранных нами условий была проведена реакция иодсульфонилования с симметричными 1,2-диарилалкинами, содержащими как донорные так и акцепторные заместители (Схема 3.2.1.1). Для полученных β -иодвинилсульфонов

выходы варьировались от хороших до близких к количественным для соединений, содержащих электронодонорные (**41**, **42**, **50**) и электроноакцепторные (**43-49**) заместители, а также гетероароматические системы (**51**, **52**). Алкины с ароматическими системами, которые не содержат каких-либо заместителей вступают в реакцию прямого иодсульфонирования с выходами близкими к количественным (**40**, **53**).



¹Синтез проводился с последовательным добавлением 2-х эквивалентов

TsI и облучением в течение 1 часа после добавления каждой порции TsI

Схема 3.2.1.1. Синтез β-иодвинилсульфонов из симметричных 1,2-диарилалкинов

Некоторые алкины в стандартных условиях давали низкие выходы продуктов **46-49**. Такое поведение связано с недостаточно хорошей растворимостью исходных алкинов в ацетонитриле, что приводило к протеканию побочных реакций. Например реакция распада TsI с образованием Ts-Ts или p-TolS(O)S(O)p-Tol и их дальнейшему диспропорционирования с образованием p-TolSTs (Схема 3.2.1.2) [79].

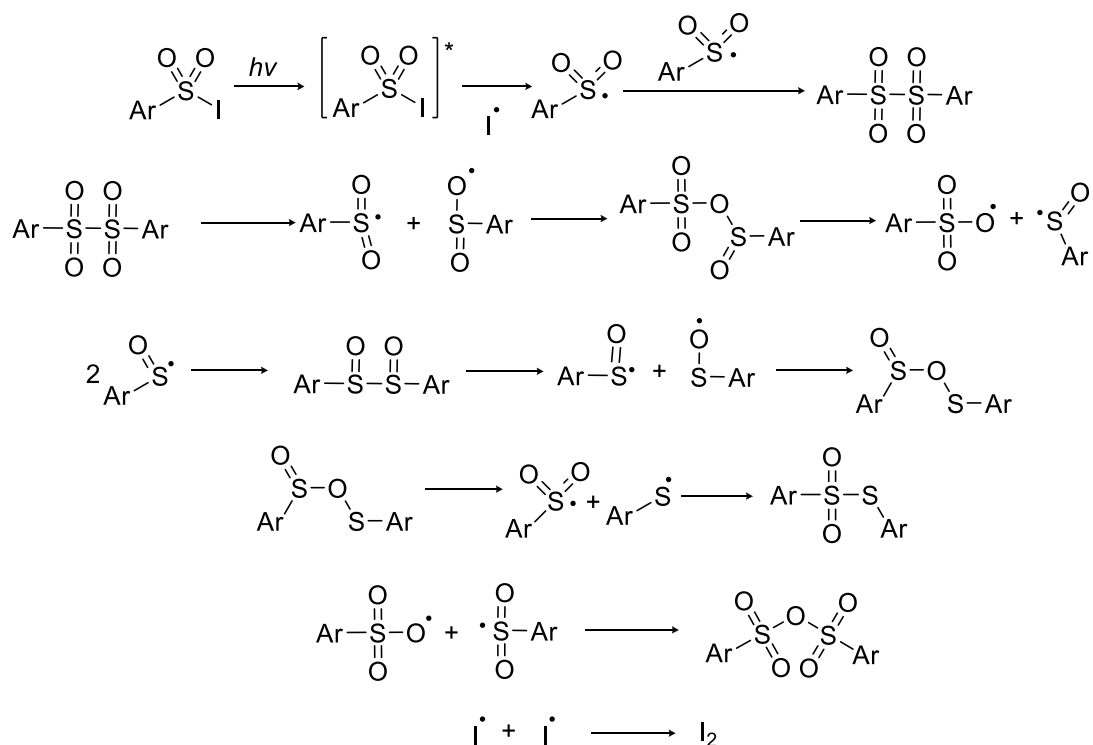


Схема 3.2.1.2. Образование побочных продуктов из TsI

Добавление TsI двумя порциями позволило решить эту проблему. После добавления одного эквивалента TsI реакционную смесь облучали в течение 1 часа, затем добавляли второй эквивалент и облучали еще 1 час. Такая методика привела к увеличению выходов в реакции для продуктов **46-49** с 49%, 42%, 69%, 73% до 81%, 72%, 93%, 97% соответственно.

Была исследована реакция присоединения TsI к арилалкилацетиленам. Было обнаружено, что присоединение протекает регио- и стереоселективно, образуются исключительно Е-изомеры β-иодвинилсульфонов с высокими выходами от 79 до 99% (Схема 3.2.1.3). Наличие алкильных заместителей обуславливает хорошую растворимость исходных соединений в условиях реакции. Фенилалкилацетилены с различной длиной алкильной цепи вступали в реакцию иодсульфонилирования с выходами 90-91% (**54-57**). Интернальные алкины, содержащие тиофеновый или бензотиофеновый заместители, также отлично вступали в реакцию присоединения с выходами 79-90% (**65-67**). Содержащий метокси-группу β-иодвинилсульфон **62** был получен с выходом 81%.

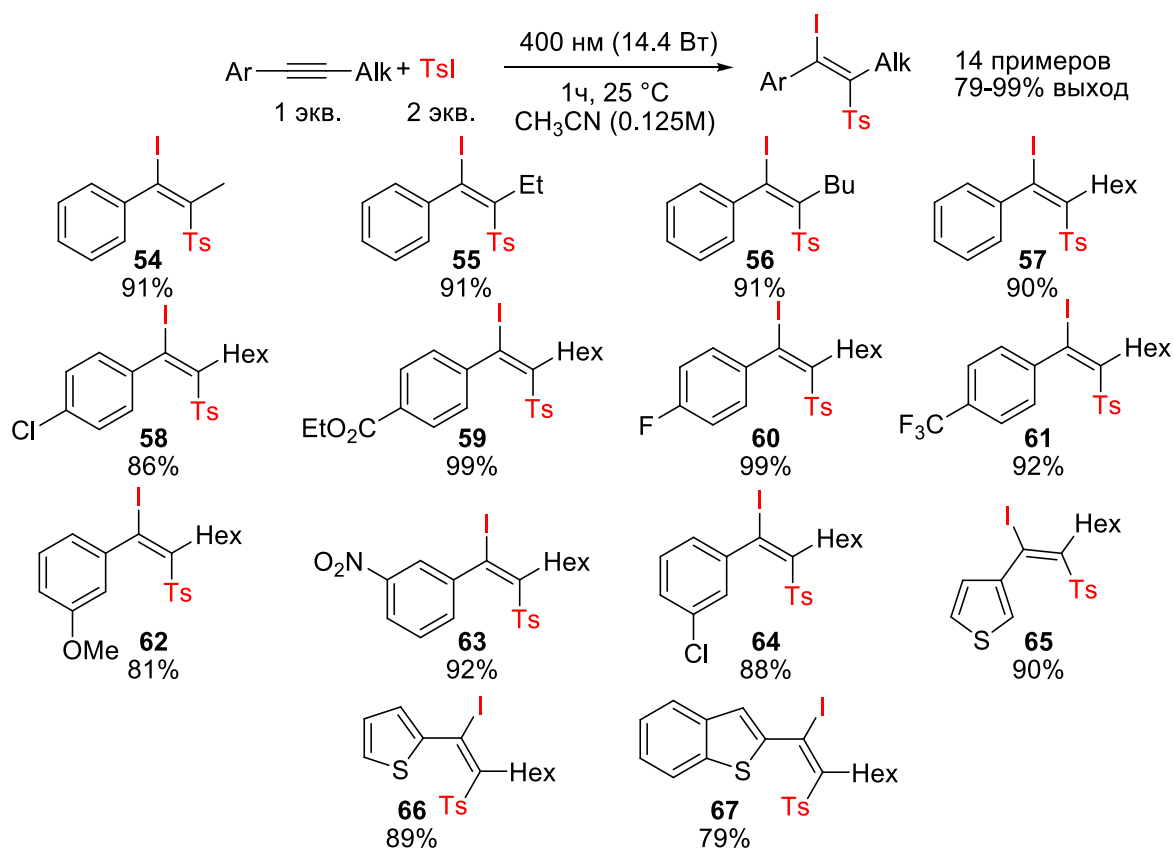


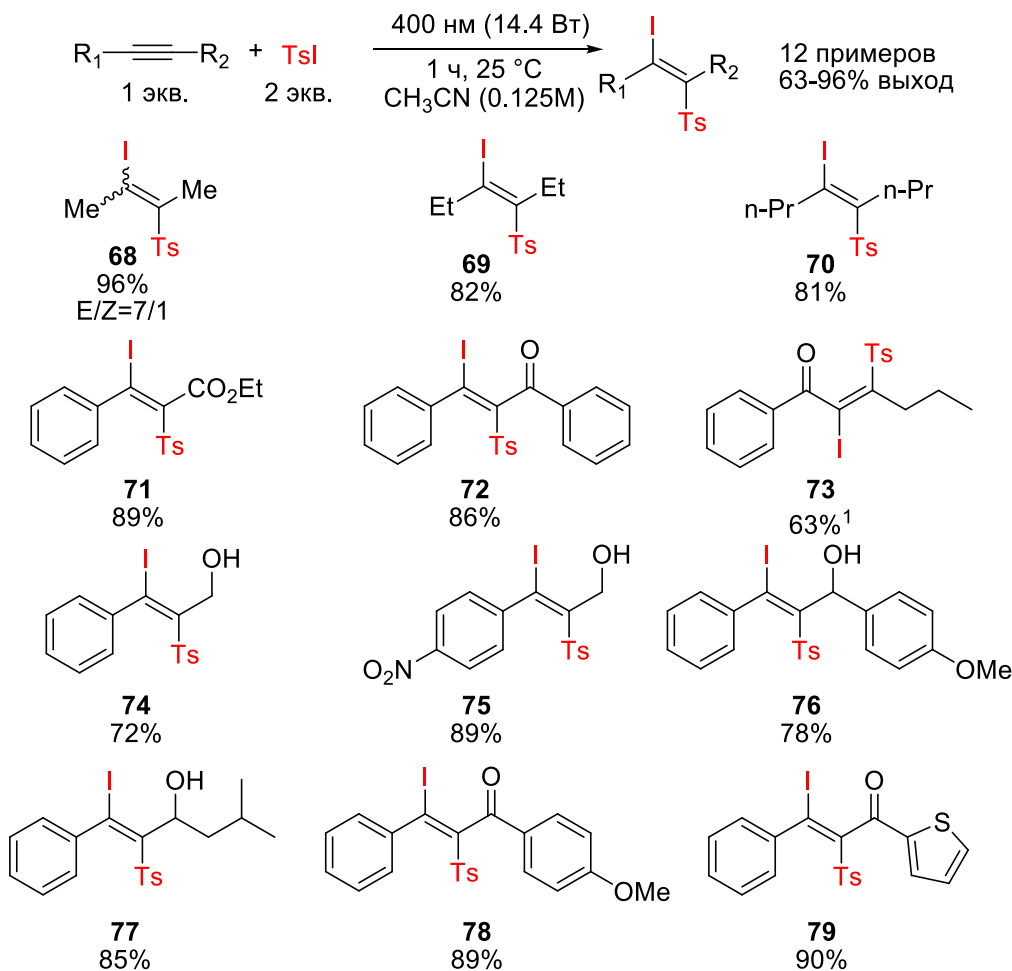
Схема 3.2.1.3. Синтез β-иодвинилсульфонов из арилалкилалкинов.

С высокими выходами (81-96%) происходило присоединение TsI к интернальным диалкилалкинам (**68-70**), а также к интернальным алкинам с различными функциональными группами (**71-79**). В том числе найденные условия оказались толерантны к наличию в молекуле алкина гидроксильной (продукты **74-77**), сложноэфирной (продукт **71**) и карбонильной (**72**, **73**, **78**, **79**) групп в качестве заместителей. Во всех случаях реакция идет стерео- и региоселективно с выходами от 63 до 96% (Схема 3.2.1.4). Фенилацетилен с этоксикарбонильной группой реагировал с образованием β-иодвинилсульфона **71** с выходом 89%. Бензоилфенилацетилен реагировал с образованием продукта **72** с выходом 86%. Замена бензоильной группы на 4-метоксибензоильную или тиеноильную группу практически не повлияла на выход реакции (выходы продуктов **78** и **79** составили 89% и 90% соответственно).

Гексилбензоилацетилен хуже всего реагировал с TsI. В стандартных условиях продукт **73** получался с выходом 49%. Однако добавление TsI двумя равными порциями позволило выделить продукт с выходом 63%.

Замещенные пропаргиловые спирты легко подвергались иодсульфонилированию. Фенилпропаргиловый спирт реагировал с образованием продукта **74** с выходом 72%, в то время как с 4-нитрофенилпропаргиловым спиртом получался продукт **75** с выходом 89%. Замещенные пропаргиловые спирты, полученные из фенилацетилена по реакции с альдегидами, также

являются хорошими субстратами для прямого иодсульфонилирования с помощью TsI. Продукты **76** и **77** были получены с выходами 78% и 85%.



¹Синтез проводился с последовательным добавлением 2-х эквивалентов

TsI и облучением в течение 1 часа после добавления каждой порции TsI

Схема 3.2.1.4. Синтез β-иодвинилсульфонов из различных алкинов

Симметричные диалкилацетилены бутин-2, гексин-3 и октин-4 реагировали с образованием продуктов иодсульфонилирования (**68-70**) с выходами 96%, 82% и 81% соответственно. Мы предполагаем, что выход продукта с бутином-2 выше из-за меньшего пространственного объема алкильных заместителей в исходном ацетиле. Увеличение длины углеродной цепи приводит сначала к сильному (для гексина-3), а затем к незначительному увеличению (для октина-3) экранирования тройной связи и, как следствие, к снижению выхода продуктов иодсульфонилирования. Во всех случаях реакции TsI с арилалкилацетиленами протекали региоселективно и стереоселективно с образованием только *E*-алкенов. Только иодсульфонилирование бутина-2 протекало менее стереоселективно. Анализ реакционных смесей спектроскопией ЯМР показал образование следовых количеств соответствующего *Z*-алкена (мольное соотношение *E/Z* = 7/1, выход 84% и 12%, соответственно). Конфигурации *E* и *Z*

для продуктов полученных по реакции с бутином-2 были установлены с помощью ЯМР-спектроскопии ^1H - ^1H NOESY. Например, для *E* изомера наблюдались кросс-пики сразу двух метильных групп с протонами ароматического кольца (H_1 с H_3 и H_1 с H_2): (7.75, 2.28) и (7.75, 3.16), что указывает на *E*-конфигурацию β -иодвинилсульфона. Сигнал при (7.35, 2.45) относится к щеплению метильной группы ароматического кольца на ароматических протонах (Рисунок 3.2.1.1).

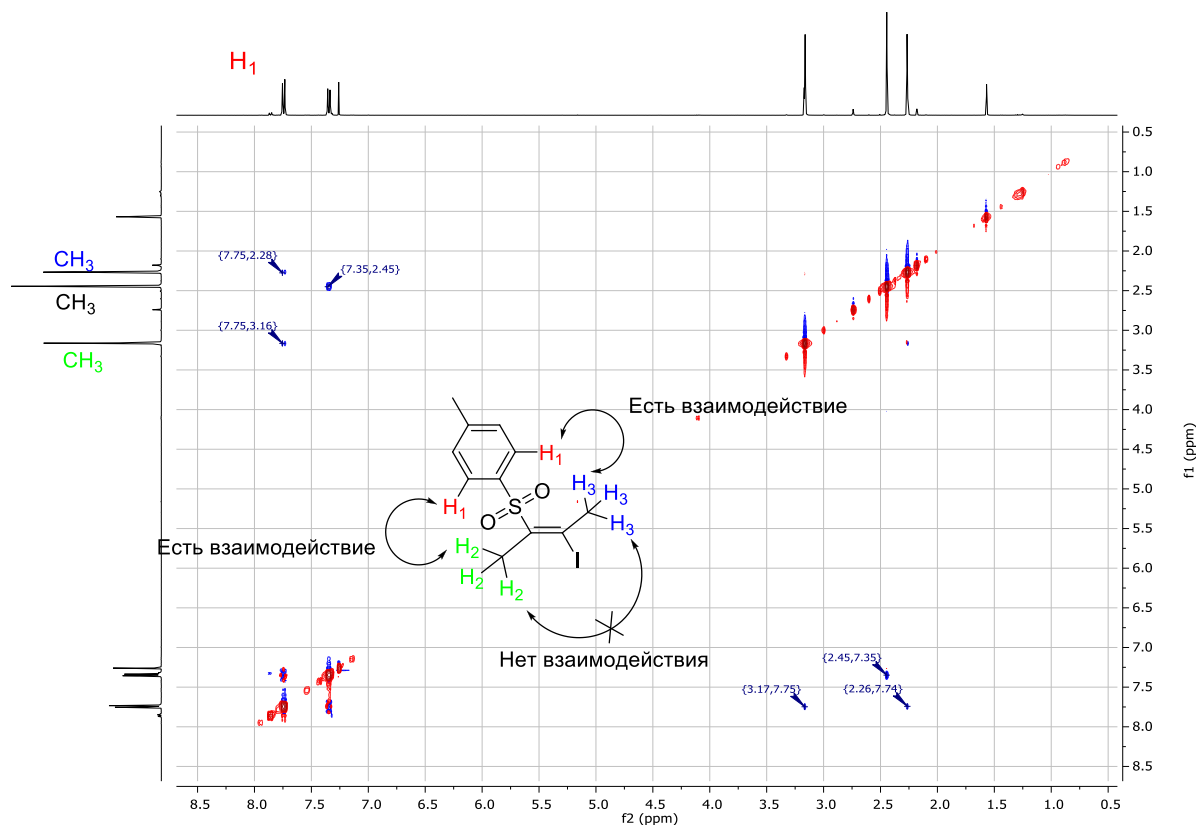


Рисунок 3.2.1.1. Спектр ^1H - ^1H NOESY *E*-1-(3-иодбут-2-ен-2-илсульфонил)-4-метилбензола

В реакции присоединения к интернальным алкинам были исследованы 4-галогенфенилсульфонилиодиды (Схема 3.2.1.5). Для этого были выбраны 4 модельных соединения: диарилацетилен, арилалкилацетилен, диалкилацетилен, тиеноиларилацетилен. В реакциях присоединения к толану были получены иодвинилсульфоны **80**, **84** и **88** с выходами близкими к количественным. Арилалкилацетилены реагировали с образованием продуктов присоединения **81**, **85** и **89** с выходами 99, 96 и 94% соответственно. Из диэтилацетилена были получены иодвинилсульфоны **82**, **86** и **90** с выходами 76, 80 и 79% соответственно. Из тиеноилфенилацетилена были получены сульфоны **83**, **87** и **91** с выходами 90, 84 и 85% соответственно.

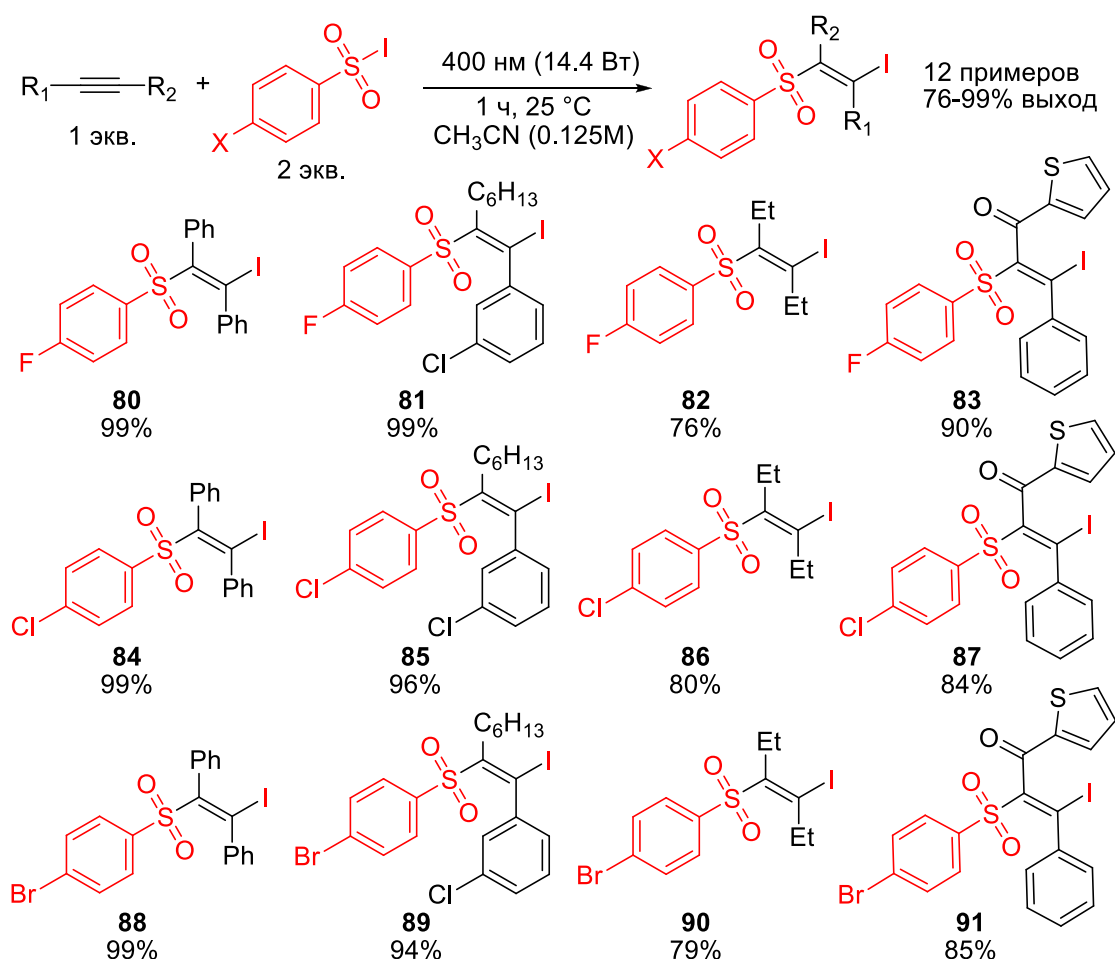


Схема 3.2.1.5. Синтез β-иодовинилсульфонов из различных сульфонилиодидов.

Возможность масштабирования реакций присоединения TsI была проверена с использованием толана и (4-трифторметилфенил)гексилацетилена в качестве модельных соединений (Схема 3.2.1.6). Было обнаружено, что без увеличения мощности фотореактора реакции с загрузкой алкина 15 ммоль масштабируются без существенного снижения выхода β-иодвинилсульфонов при увеличении времени реакции до 1.5 часов.

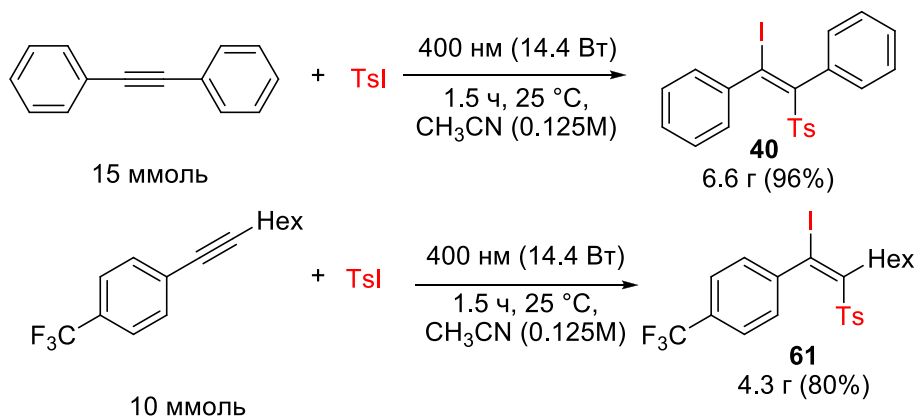


Схема 3.2.1.6. Масштабирование реакции иодсульфонирования

Для исследования возможности получения тетразамещенных алкенов полученные β-иодвинилсульфоны были введены в реакции кросс-сочетания (реакции Сузуки-Мияуры и Соногаширы).

С помощью реакции Сузуки-Мияуры был получен ряд триарилтозилэтиленов **92-96** с выходами от 60 до 79%. Реакция Соногаширы позволила получить 1,3-енин **97** с выходом 77% (Схема 3.2.1.7).

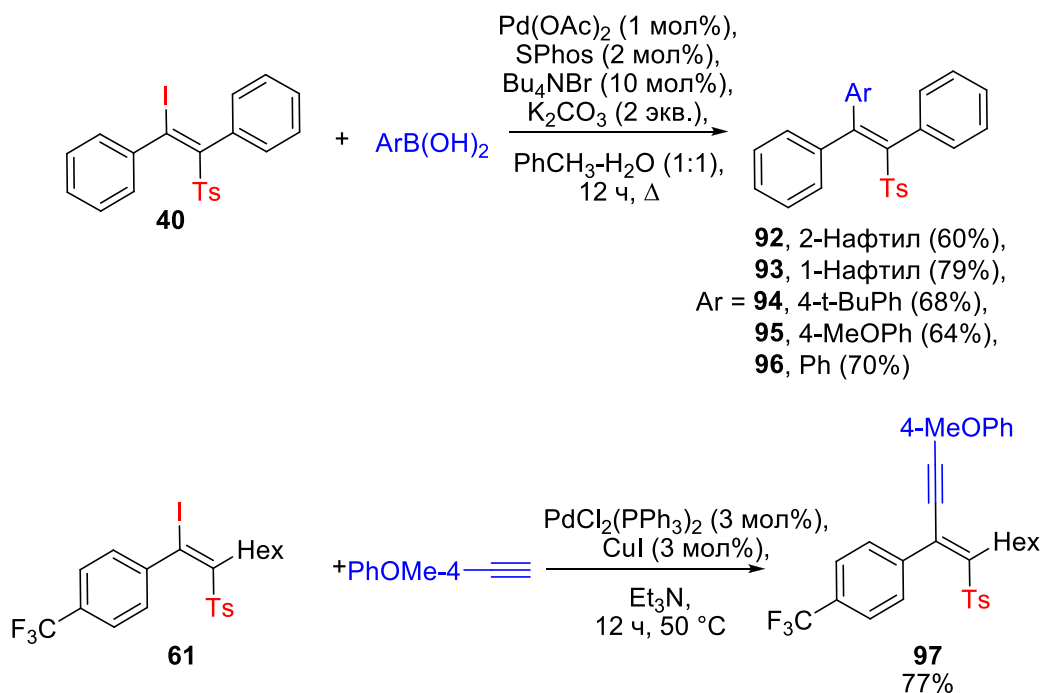


Схема 3.2.1.7. Постмодификация β-иодвинилсульфонов

Эксперименты с ингибиторами радикальных реакций

Механистические эксперименты проводились в стандартных условиях с использованием ингибиторов радикальных реакций (Схема 3.2.1.8).

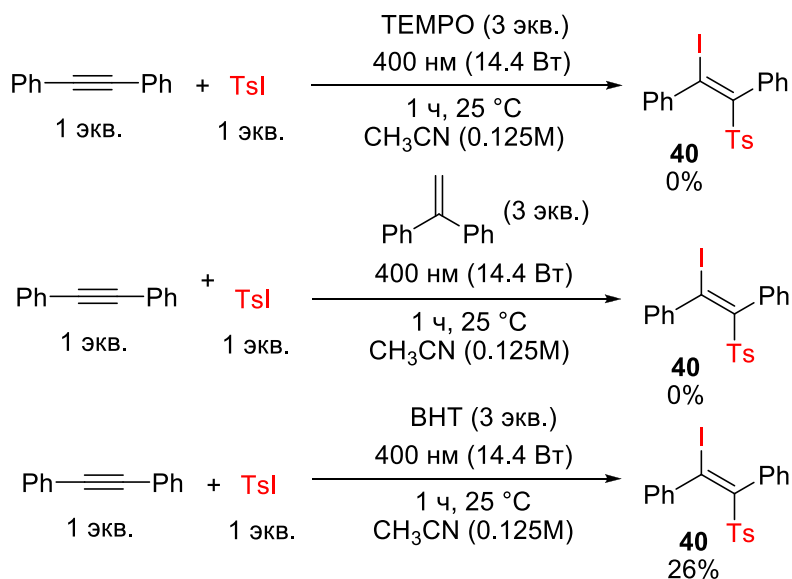


Схема 3.2.1.8. Эксперименты с радикальными гасителями

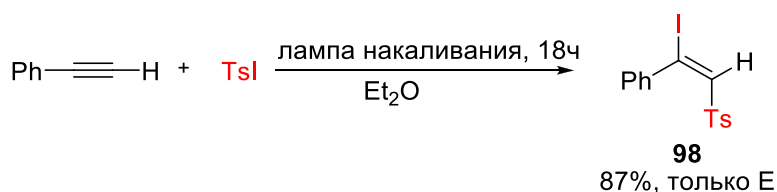
Добавление TEMPO и 1,1-дифенилэтилена приводило к полному ингибированию реакции, тогда как в присутствии ВНТ продукт **40** образовывался с выходом 26%. Эти эксперименты подтверждают радикальный характер реакции прямого иодсульфонилирования интернальных алкинов с помощью TsI.

Разработанный метод требует использования 2-х эквивалентов сульфонилиодида, но позволяет получать β -иодвинилсульфоны с высокими выходами из широкого круга разнообразных алкинов и сульфонилиодидов. Реакция может быть легко масштабирована без снижения выхода продукта.

3.2.2 Иодсульфонилирование терминальных алкинов с использованием источника света с $\lambda_{\max} = 625$ нм

Ранее было описано иодсульфонилирование единичных примеров терминальных алкинов под действием лампы накаливания мощностью 250 Вт с выходами от 83 до 87 % [80]. В 1971 году было опубликовано продолжение работы [2]. Авторы сообщили, что иодсульфонилирование терминальных ацетиленов происходит региоселективно с образованием только *E*-изомера, и лишь в случае *трет*-бутилацетилена получается смесь *E/Z*-иодвинилсульфонов с мольным соотношением 55/45. При воспроизведении условий реакции иодсульфонилирования фенилацетилена (1 экв.) тозилиодидом (1 экв.) в диэтиловом эфире был получен продукт **98** в виде смеси *E/Z*-изомеров в соотношении 5/1 (Схема 3.2.2.1). Можно предположить, что минорный изомер был утерян авторами при выделении продукта из реакционной смеси.

Опубликовано ранее:



Воспроизведено в современных условиях:

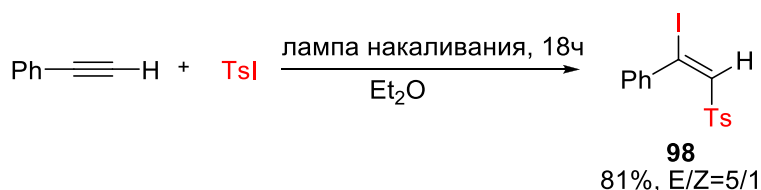


Схема 3.2.2.1. Иодсульфонилирование с использованием лампы накаливания

Было изучено влияние длины волны света, используемого для проведения реакции иодсульфонилирования на ее стереоселективность. При проведении реакции между

фенилацетиленом и тозилиодидом в ацетонитриле в инертной атмосфере при комнатной температуре в течение одного часа наблюдалось образование единственного Е-изомера при использовании зеленого ($\lambda_{\max} = 525$ нм) и красного ($\lambda_{\max} = 625$ нм) света, а в случае использования фиолетового света ($\lambda_{\max} = 400$ нм) образовывалась смесь *E/Z*-диастереомеров с молярным соотношением 5/1 и выходом 88%. При использовании источника света с $\lambda_{\max} = 625$ нм реакция протекает стереоселективно, а также замедляются процессы образования побочных продуктов из TsI и растет выход продукта реакции. При использовании источника света с $\lambda_{\max} = 525$ нм был получен исключительно Е-изомер **59** с выходом 94%, а при использовании источника света с $\lambda_{\max} = 625$ нм – с выходом 99% (Таблица 3.2.2.1).

Таблица 3.2.2.1. Оптимизация длины волны

$$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} + \text{TsI} \xrightarrow[\text{CH}_3\text{CN (0.125 M)}]{\text{hv (нм, 14.4 Вт), 25 }^\circ\text{C, 1 ч}} \text{Ph}-\text{C}(\text{I})=\text{CH}-\text{Ts} \quad \mathbf{98}$$

1 экв. 1 экв.

N	$\lambda_{\max}$, нм	Выход, %	E/Z
1	400	88	5/1
2	525	94	Только Е
3	625	99	Только Е

С использованием источника света с $\lambda_{\max} = 625$ нм удалось с высокими выходами от 65 до 99% присоединить 1 эквивалент TsI к фенилацетилену и другим терминальным алкинам (Схема 3.2.2.2). В этих условиях все реакции протекали регио- и стереоселективно. Продукты иодсульфонирования ацетиленов, содержащих электронодонорные группы в ароматическом кольце (4-MeO, 3-MeO), были получены с выходами 91% и 93% (**99**, **104**) соответственно.

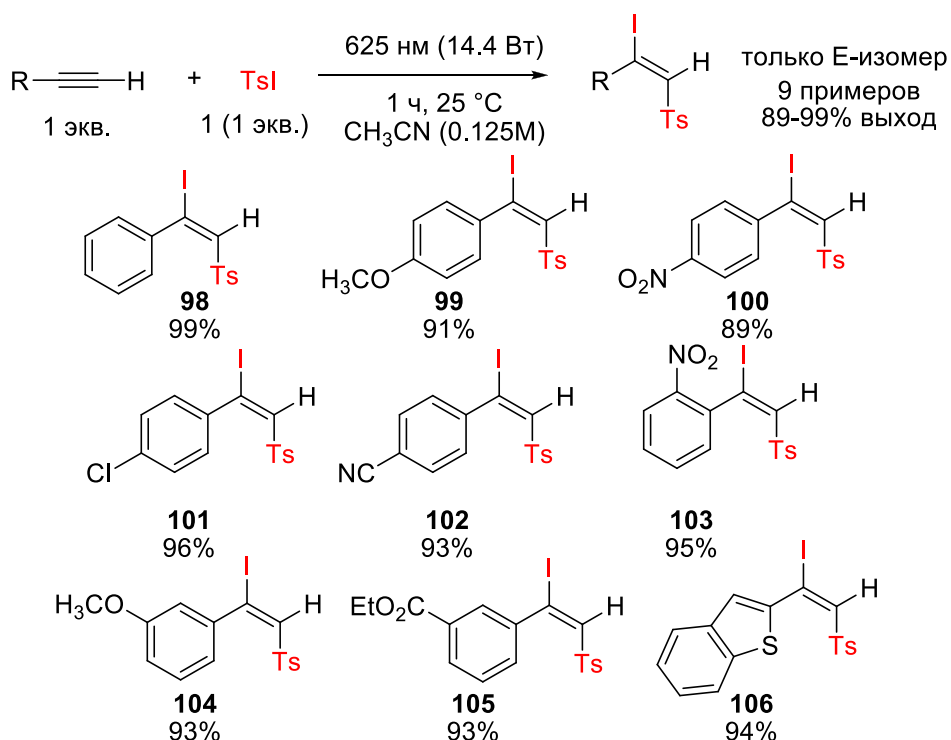


Схема 3.2.2.2. Иодсульфонилирование терминальных арилацетиленов

Арилацетилены, содержащие электроноакцепторные заместители в ароматическом кольце (4-NO₂, 4-Cl, 4-CN, 3-CO₂Et, 2-NO₂), вступали в реакцию с выходами от 89% до 96% (**100**, **102**, **103**, **105**). Гетероароматический *E*-β-иодвинилсульфон **106**, полученный из 2-этинилбензотиофена, был выделен с выходом 94%.

Модификация β-галогенвинилсульфонов с помощью реакций кросс-сочетания открывает путь к труднодоступным три- и тетразамещенным алкенам. Очевидно, что наличие изомерных продуктов уже на стадии галогенсульфонилирования алкинов не желательно, поскольку при проведении реакций кросс-сочетания с использованием смесей *E/Z* изомеров будут образовываться смеси продуктов. В связи с этим разработанный метод прямого фотохимического иодсульфонилирования терминальных арилацетиленов имеет особую привлекательность с точки зрения последующего использования β-иодвинилсульфонов в органическом синтезе, поскольку позволяет получать *E*-β-иодвинилсульфоны с высокой регио- и стереоселективностью.

3.2.3 Иодсульфонилирование интернальных алкинов с использованием источника света с λ_{max} = 625 нм

Дальнейшее развитие наша работа нашла в иодсульфонилировании интернальных алкинов на красном свете с использованием 1 эквивалента TsI вместо 2. Реакция при комнатной температуре в ацетонитриле с использованием эквивалентных количеств реагирующих соединений, TsI и толана, привела к получению продукта **40** с выходом 90% (Схема 3.2.3.1).

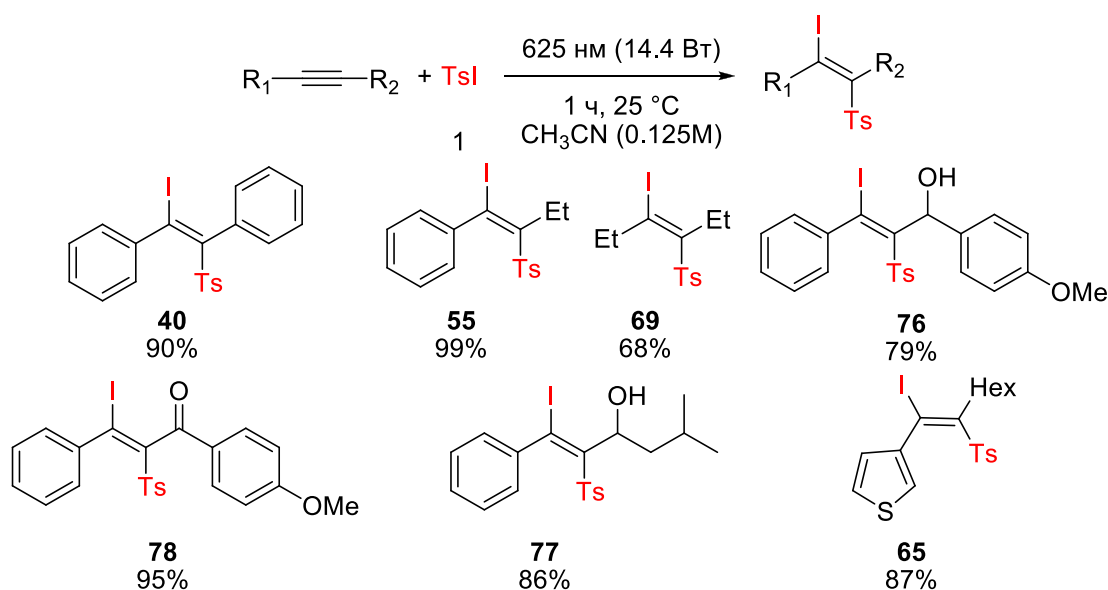


Схема 3.2.3.1. Иодсульфонилирование интернальных алкинов на красном свете.

В таких же условиях проведена серия реакций между TsI и различными интернальными алкинами: фенилэтилацетиленом, диэтилацетиленом, алкинами, содержащими в своем составе гидроксильные группы, карбонильную группу или гетероароматический заместитель. Выходы в реакциях иодсульфонилирования для 6 рассмотренных примеров интернальных алкинов варьировались от 68 до 95%. Все реакции протекали регио- и стереоселективно.

Были исследованы реакции толана с другими 4-галоген замещенными арилсульфонилиодидами (Схема 3.2.3.2). Соответствующие иодвинилсульфоны **80**, **84** и **88** были получены с выходами 93%, 93% и 95%.

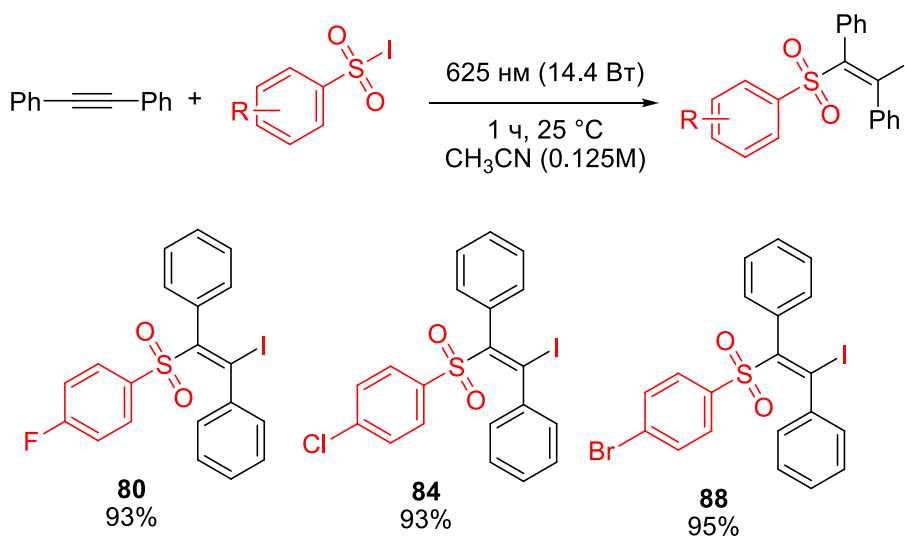


Схема 3.2.3.2. Иодсульфонилирование толана различными сульфонилиодидами.

Таким образом, переход к использованию источника света с $\lambda_{\text{max}} = 625$ нм от источника света с $\lambda_{\text{max}} = 400$ нм привел к незначительному снижению выходов *E*- β -иодвинилсульфонов, полученных из интернальных ацетиленов, но при этом позволил использовать стехиометрическое соотношение реагентов.

3.2.4 Иодсульфонилирование интернальных алкинов с использованием источника света с $\lambda_{\text{max}} = 525$ нм

Иодсульфонилирование алкинов с использованием источника света $\lambda_{\text{max}} = 400$ нм требовало использования 2 эквивалентов сульфонилиодида для получения продуктов с высокими выходами. При этом часть реагентов тратилась на образование побочных продуктов. Для выделения *E*- β -иодвинилсульфонов требовалось использовать хроматографические методы очистки. Было решено разработать фотокаталитический метод иодсульфонилирования, использующий стехиометрическое соотношение реагентов и позволяющий выделять продукты с помощью фильтрования.

Для этого был выбран растворитель соответствующий принципам «зеленой химии» - этанол [81]. Для выделения продуктов иодсульфонилирования реакционные смеси разбавляли водой и отфильтровывали выпавший осадок. На модельной реакции присоединения 1 эквивалента TsI к толану была проведена оптимизация условий.

Синтез проводили с использованием эквивалентного количества реагентов, с использованием 1 мол% фотокатализатора выбранного из ряда ксантовых красителей. Было обнаружено, что самым активным фотокатализатором для присоединения 1 эквивалента TsI к толану является Бенгальский розовый. Было обнаружено, что при разбавлении реакционной смеси водой в осадок выпадает чистый продукт, что дало возможность выделять полученные соединения фильтрованием (Схема 3.2.4.1).

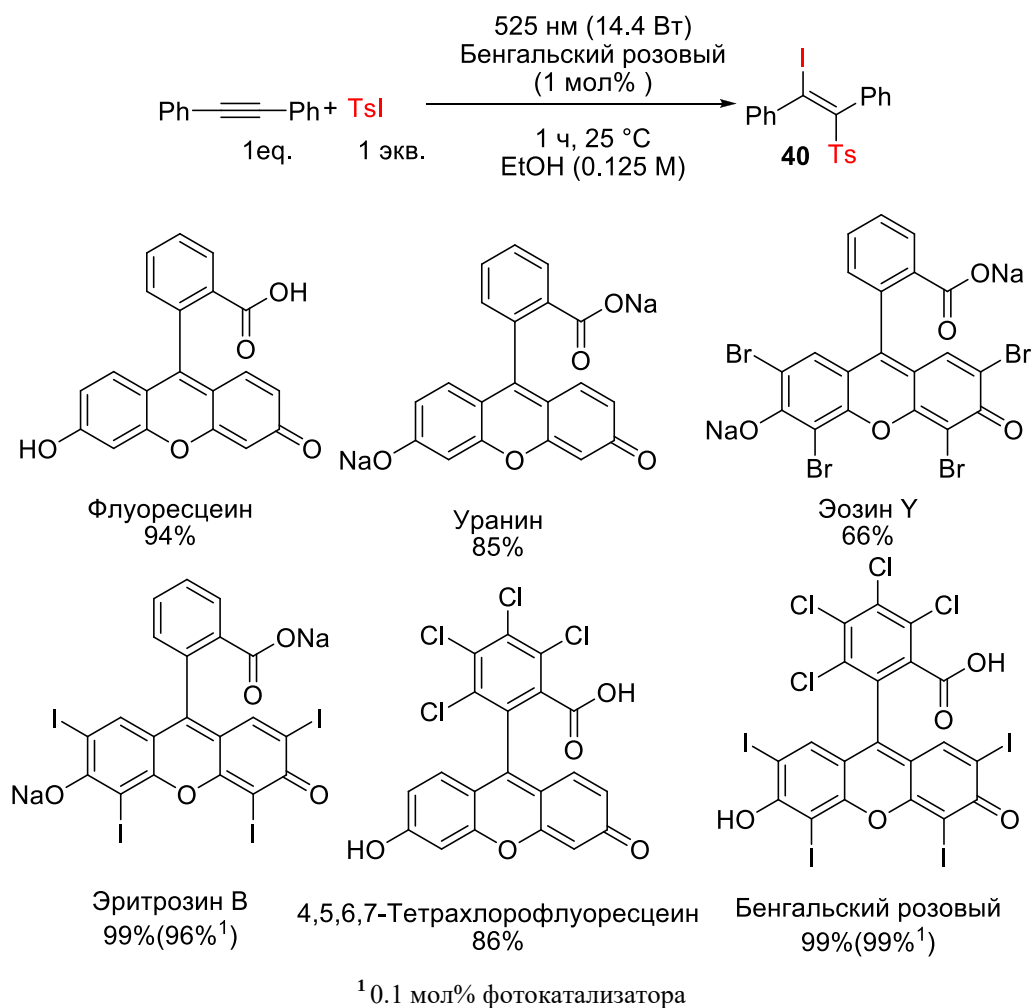


Схема 3.2.4.1. Подбор оптимального фотокатализатора для иодсульфонилирования.

Оптимизация условий реакции, с использованием в качестве растворителя этанола, а в качестве фотокатализатора Бенгальского розового, показала, что с использованием источника света с $\lambda_{max} = 525$ нм наблюдается лучший выход (99%) в реакции иодсульфонилирования толана. При использовании Эритрозина В и Бенгальского розового в количестве 1 мол.% выходы продуктов реакции не различались. Для определения более активного фотокатализатора было

произведено снижение его загрузки в десять раз (до 0.1 мол.%), что привело к небольшому снижению выхода продукта до 96% в случае использования Эритрозина В. В случае Бенгальского розового выход остался близким к количественному. В отсутствие фотокатализатора с использованием источника света с $\lambda_{max} = 525$ нм реакция протекала с выходом 61%. В реакционной смеси при этом оставались непрореагировавшие реагенты: толан и тозилиодид, что не позволяло получить чистый продукт фильтрованием реакционной смеси после разбавления ее водой.

При использовании света с другими длинами волн было показано, что при уменьшении длины волны до 470 и 400 нм выход в реакции снижался до 89% и 78% соответственно (Таблица 3.2.4.1). При переходе как к оранжевому ($\lambda_{max} = 590$ нм), так и к красному ($\lambda_{max} = 625$ нм) свету выход продукта составил 84%. При проведении реакции без света продукт **40** не образовывался.

Таблица 3.2.4.1. Оптимизация длины волны

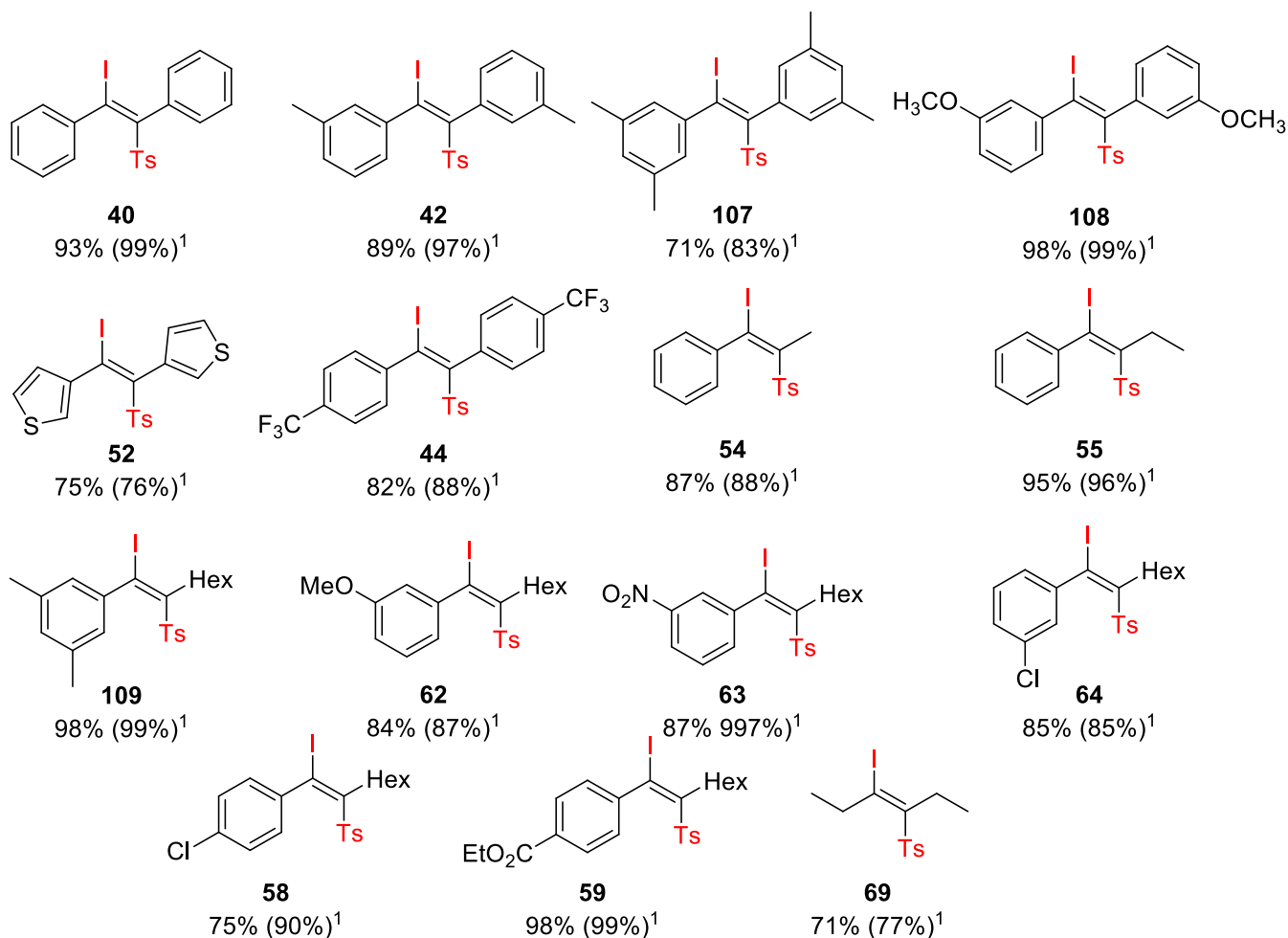
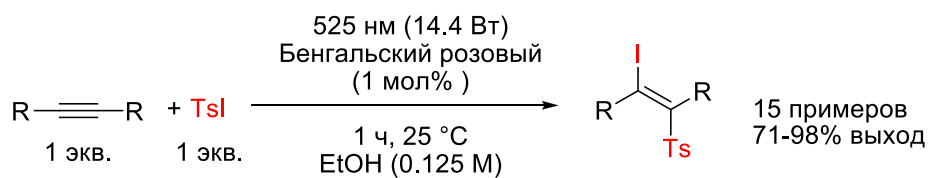
$$\text{Ph} \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{Ph} + \text{TsI} \xrightarrow[\text{EtOH (0.125 M)}]{\text{hv (нм, 14.4 Вт), Бенгальский розовый (1 мол\%)}, 1 \text{ ч, } 25^\circ\text{C}} \text{Ph} \text{---} \text{C}(\text{I}) = \text{C}(\text{Ts}) \text{---} \text{Ph}$$

1 экв. 1 экв. **40** Ts

Номер	Источник излучения	Выход (ТМВ), %
1	400 нм (фиолетовый)	78
2	470 нм (голубой)	89
3	525 нм (зеленый)	99
4	590 нм (оранжевый)	84
5	625 нм (красный)	84
6	25°C, в темноте	0

В оптимизированных условиях был исследован ряд других ацетиленов (Схема 3.2.4.2). Выходы в квадратных скобках определены с использованием количественного ^1H ЯМР и 1,3,5-триметоксибензола в качестве внутреннего стандарта. Иодвинилсульфоны **42**, **107** и **108** из диарилацетиленов, содержащих электронодонорные заместители, были выделены с выходами от 71 до 98%. Продукт иодсульфонилирования **52**, полученный из дитиенилацетилена, был выделен с выходом 75%.

Из ариалкилацетиленов β -иодвинилсульфоны **54**, **55** были получены с выходами 87 и 95% соответственно. Из диэтилацетилена продукт присоединения **69** был получен с выходом 71%. Все реакции проводились с использованием стехиометрического соотношения реагентов и протекали регио- и стереоселективно, а продукты были выделены с помощью фильтрования после разбавления реакционной смеси водой (продукт выпадал из смеси с соотношением вода/этанол=9/1 по объему).

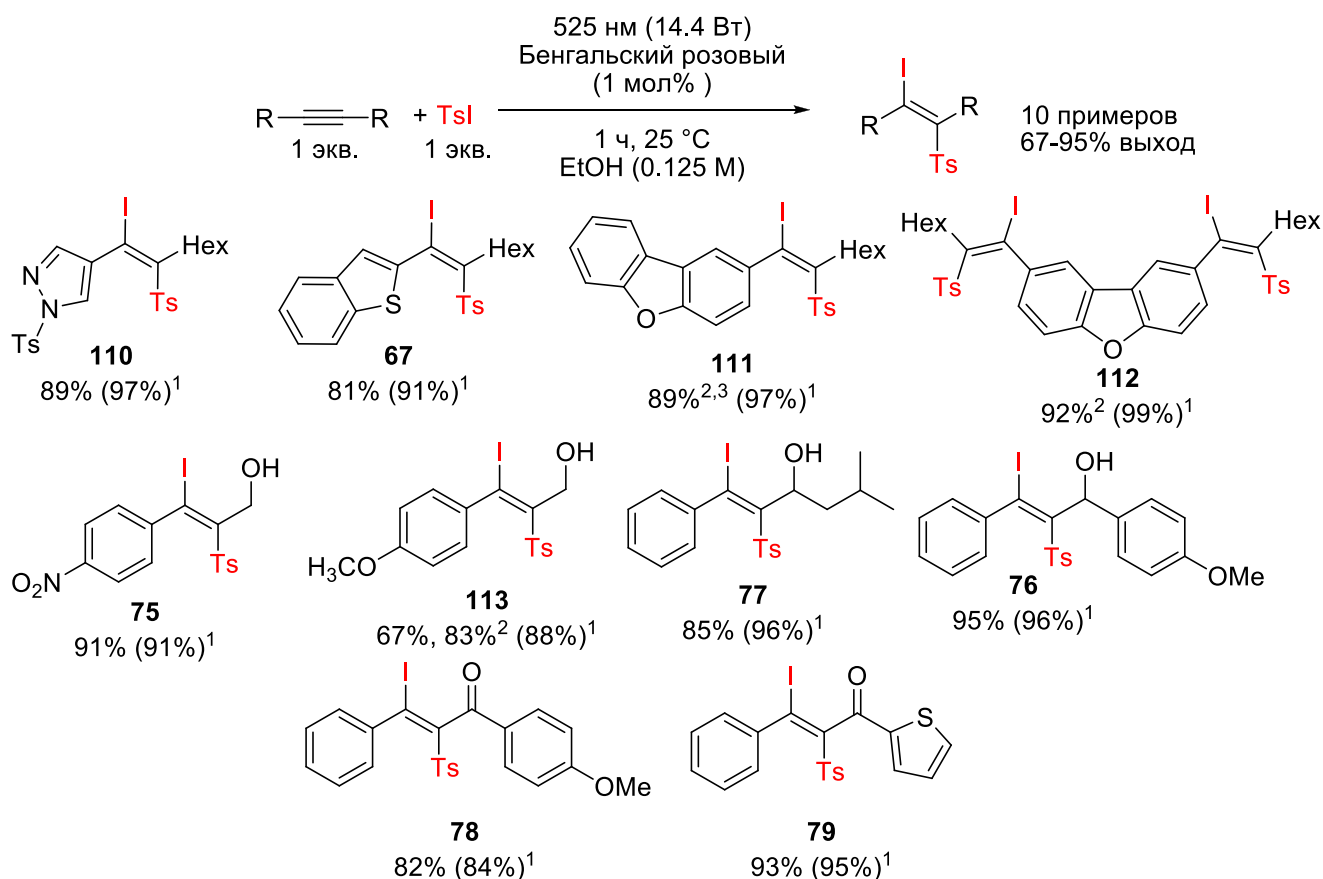


¹Выходы в скобках определены с использованием количественного ¹H ЯМР и 1,3,5-триметоксибензола в качестве внутреннего стандарта.

Схема 3.2.4.2. Иодсульфонилирование диарил-, арилалкил- и диалкилацетиленов

Продукт **44**, содержащий в качестве электроноакцепторного заместителя -CF₃ группу, был получен с выходом 82%. Арилалкилацетилены реагировали с образованием β-иодвинилсульфонов с выходами от 75 до 98% (продукты **54**, **55**, **58**, **59**, **62**, **63**, **64**, **109**). В процессе фильтрации получались чистые продукты, не требующие дальнейшей очистки.

Метод был применен к субстратам, содержащим гетероароматические заместители: пиразольный, бензотиофеновый и дибензофурановый, гидроксигруппы и карбоксильные группы с получением продуктов реакции с хорошими выходами от 67 до 95% (Схема 3.2.4.3).



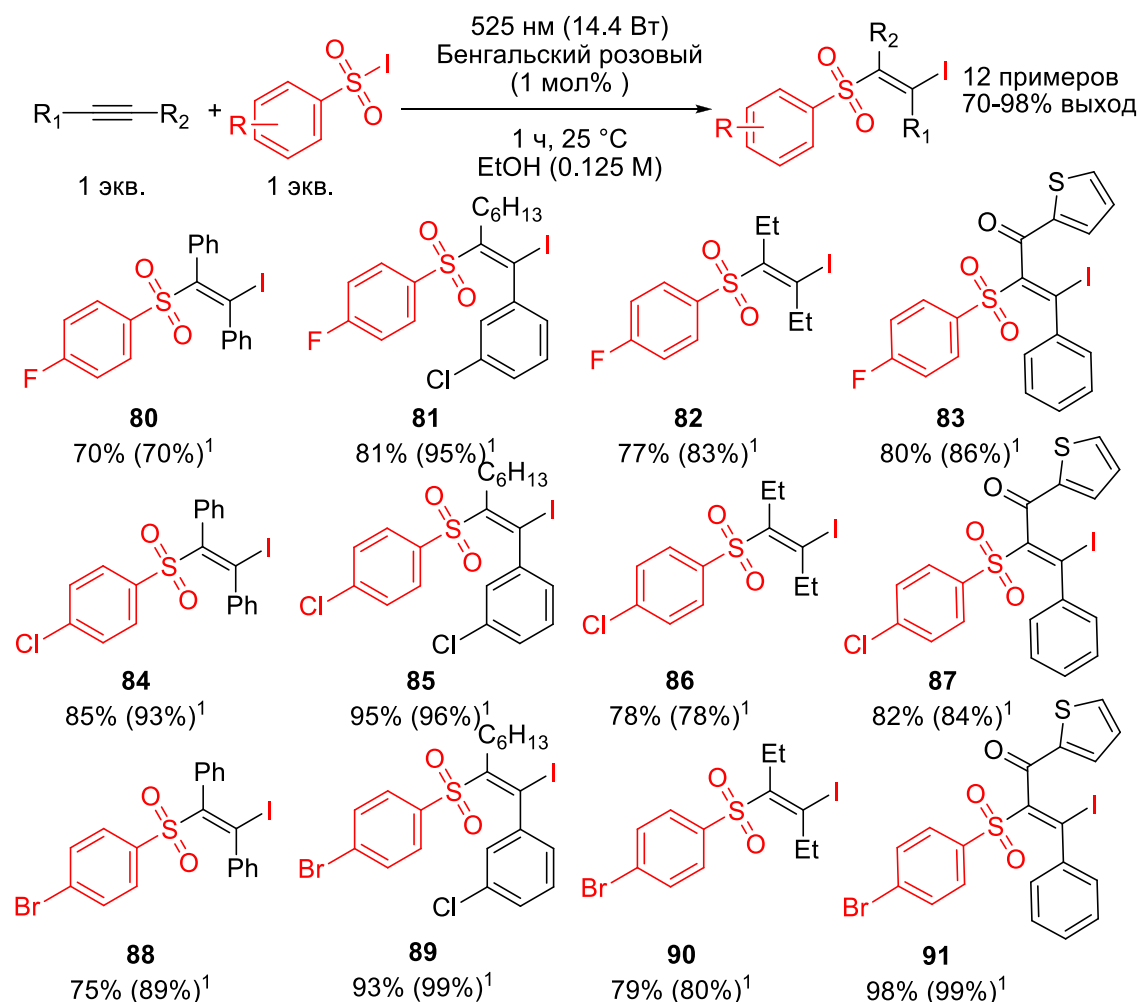
¹Выходы в скобках определены с использованием количественного ¹H ЯМР и 1,3,5-триметоксибензола в качестве внутреннего стандарта ²В качестве растворителя использовался н-бутанол. ³Для полного осаждения продукта после разбавления реакционной смеси водой добавляли твердый NaCl

Схема 3.2.4.3. Иодсульфонилирование различных ацетиленов

Продукты иодсульфонилирования гетарилацетиленов **110** и **67** были выделены с выходами 89 и 81%, соответственно.

Стоит отметить, что среди примеров присутствуют два субстрата, реакцию с которыми проводили с использованием н-бутанола в качестве растворителя, поскольку алкины плохо растворимы в этаноле. Бутанол является менее полярным растворителем, чем этанол, и может лучше подходить для растворения липофильных соединений с длинными алифатическими цепями. Продукт двойного иодсульфонилирования **112** был получен с использованием н-бутанола с выходом в 92%, продукт **111** – с выходом 89%. β-Иодвинилсульфоны **111** и **113** не выпадали в осадок после разбавления реакционной смеси водой. В таких случаях насыщение раствора постепенным добавлением твердого NaCl приводило к выпадению осадка. Так, простая фильтрация реакционной смеси после разбавления водой позволила получить продукт **113** с выходом 67%, тогда как выход продукта по данным ЯМР составил 88%. Добавление твердого хлорида натрия перед фильтрацией привело к увеличению выхода продукта при выделении фильтрованием до 83%.

Было исследовано присоединение 4-галогенфенилсульфонилиодидов к ацетиленам (Схема 3.2.4.4). Для этого были выбраны 4 модельных алкина: диарилацетилен, арилалкилацетилен, диалкилацетилен, тиеноиларилацетилен. В реакции образовывались продукты с выходами от 70 до 98%.



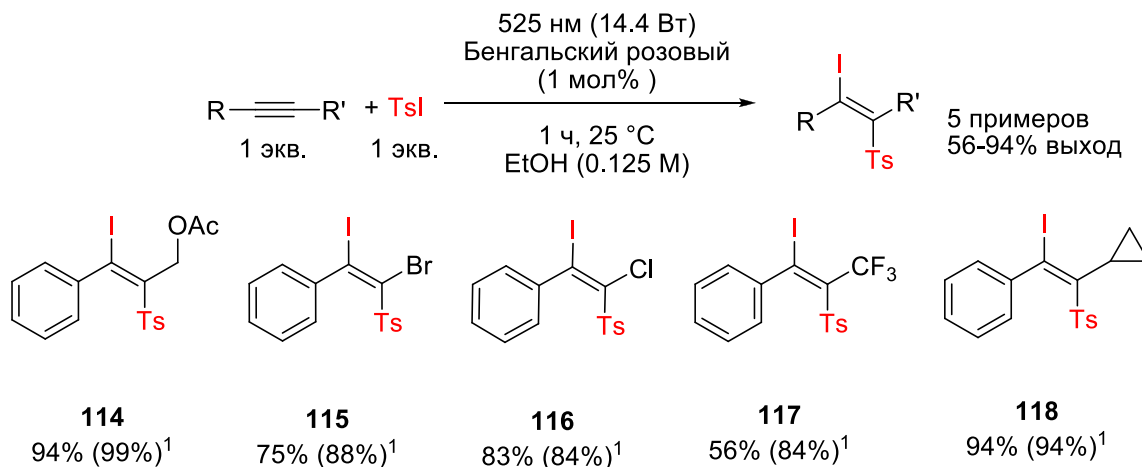
¹Выходы в скобках определены с использованием количественного ¹H ЯМР и 1,3,5-триметоксибензола в качестве внутреннего стандарта

Схема 3.2.4.4. Синтез β-иодвинилсульфонов из различных сульфонилиодидов

Иодвинилсульфоны **80**, **84** и **88**, полученные из толана, были выделены с выходами 70%, 85% и 75% соответственно. Присоединение к арилалкилацетилену привело к получению продуктов **81**, **85** и **89** с выходами 81%, 95% и 93% соответственно. Из диэтилацетилена были получены иодвинилсульфоны **82**, **86** и **90** с выходами 77%, 78% и 79% соответственно. Иодсульфонилирование тиеноилфенилацетилена дало продукты **83**, **87** и **91** с выходами 80%, 82% и 98% соответственно.

Были получены и другие β-иодвинилсульфоны, содержащие различные функциональные группы (схема 3.2.4.5). Разбавление реакционной смеси водой с последующей фильтрацией позволило получить ацетоксизамещенный продукт **114** (94%), (бром)(иод)винилсульфон **115**

(75%) и (хлор)(иод)винилсульфон **116** (83%) в чистом виде с высокими выходами. Продукт **117**, содержащий $-\text{CF}_3$ группу, был получен с выходом 56%, продукт **118**, содержащий циклопропильный заместитель, с выходом 94%.



¹Выходы в скобках определены с использованием количественного ¹H ЯМР и 1,3,5-триметоксибензола в качестве внутреннего стандарта

Схема 3.2.4.5. Синтез новых β-иодвинилсульфонов

Была исследована возможность повторного использования фотокатализатора в модельной реакции толана с TsI. Было обнаружено, что фотокатализатор может быть выделен после реакции с помощью упаривания маточного раствора в вакууме. Фотокатализатор может быть повторно использован 4 цикла, заметное снижение выхода наблюдалось только на 4 цикле повторного использования с 93 до 88% (Схема 3.2.4.6).

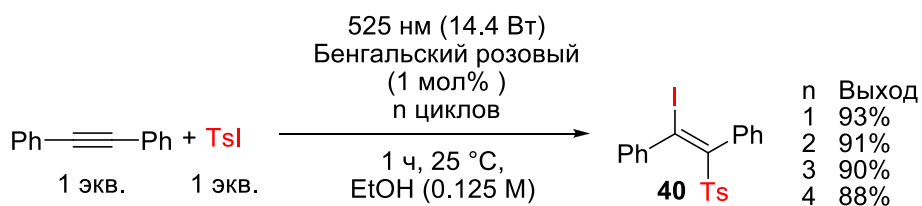


Схема 3.2.4.6. Повторное использование фотокатализатора

Эксперименты с ингибиторами радикальных реакций

Для подтверждения радикального характера реакции были выполнены эксперименты с ингибиторами радикальных реакций (Схема 3.2.4.7). Иодсульфонилирование толана в стандартных условиях в присутствии TEMPO ((2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидинилоксил, 3 экв.) или 1,1-дифенилэтилена (3 экв.) приводило к полному ингибированию реакции. В присутствии ВНТ (3 экв.) выход снижался до 22%.

Масштабирование реакции иодсульфонилирования

Масштабирование реакции с увеличением загрузки в 20 раз по отношению к стандартной загрузке в 0.5 ммоль осуществили на 10 ммоль с получением соответствующих β -иодовинилсульфонов **40** и **55** (Схема 3.2.4.8). При этом потребовалось увеличить время протекания реакции в 1.5 раза при использовании фотореактора той же мощности. Для фенилэтилацетилена при масштабировании наблюдалось небольшое снижение выхода в реакции с TsI: 85% в реакции на 10 ммоль (Схема 3.2.4.8) и 95% в реакции на 0.5 ммоль (Схема 3.2.4.2).

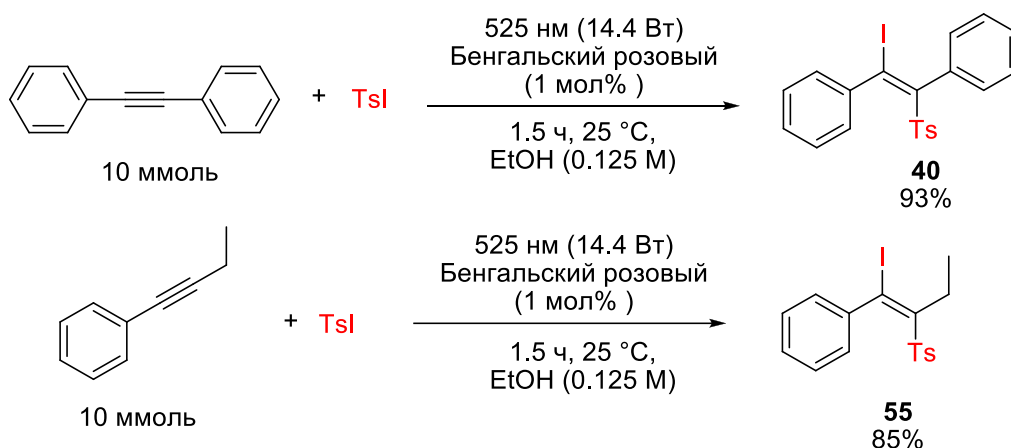


Схема 3.2.4.8. Масштабирование реакции

Разработанный метод иодсульфонилирования на зеленом свете с использованием фотокатализатора – Бенгальского розового, позволил получить β -иодвинилсульфоны с высокими выходами из различных субстратов с использованием эквивалентного количества реагентов. Разработанный метод относится к методам «зеленой» химии, поскольку для осуществления реакции использовался «зеленый» растворитель – этанол, а продукты реакции получались с высокими выходами. Высокие выходы продуктов и полная конверсия исходных веществ позволяют выделять продукты с помощью разбавления реакционной смеси избытком воды и фильтрованием осадка.

3.3 Бромсульфонилирование алкинов

В наших предшествующих методах были использованы сульфонилиодиды в качестве сульфонилирующих реагентов. Тем не менее, сульфонилиодиды являются достаточно неустойчивыми соединениями при комнатной температуре, требуют определенного метода хранения: температуры ниже -20°C и изоляции от света. Более того, они являются на порядок более дорогими соединениями по отношению к сульфонилбромидам, достаточно оценить разницу в ценах: TsI стоит 1001 доллар, а TsBr 32 доллара за 1г. в 1Click Chemistry¹.

¹ Данные получены в результате поиска в SciFinder и актуальны на 29.07.2026.

Поэтому в качестве дальнейшего развития работы по сульфонилированию непредельных соединений был разработан метод прямого фотохимического бромсульфонилирования терминальных алкинов, который обладает рядом преимуществ: реакция протекает при комнатной температуре с высокими выходами, наблюдается высокая регио- и стереоселективность реакции, в реакции используются эквивалентные количества реагентов, для протекания реакции не требуется металлокатализ.

Для исследования реакции бромсульфонилирования алкинов в качестве модельной реакции была выбрана реакция толана с тозилбромидом в дихлорметане. Были проверены источники света с $\lambda_{\text{max}} = 400, 470, 525, 590$ и 625 нм. Было обнаружено, что образование бромвинилсульфона **81** наблюдается только при использовании источника света с $\lambda_{\text{max}} = 400$ нм с выходом 99% и молярным соотношением *E/Z* изомеров 7/1. При проведении реакции в темноте между фенилацетиленом и TsBr при кипячении в дихлорметане не наблюдалось образования продукта. При использовании схожего по полярности растворителя с большей температурой кипения, 1,2-дихлорэтана, при кипячении в темноте не наблюдалось образование продукта реакции (Таблица 3.3.1). Термические эксперименты показали, что реакция бромсульфонилирования фенилацетилена не протекает при нагревании, но при этом продукт легко образуется при комнатной температуре при облучении светом.

Мы предположили, что образование смеси *E*- и *Z*-изомеров вызвано фотохимической изомеризацией образующегося *E*-изомера, а использование добавки, содержащей N-донорный атом, может ускорить протекание реакции за счет поляризации связи S-Br и уменьшить количество *Z*-изомера. Тем не менее, при использовании TMEDA в качестве добавки стереоселективность реакции снизилась (Схема 3.3.1), а выход в реакции остался близким к количественному.

При использовании бисиминов в качестве добавок произошло снижение выхода продукта реакции, наряду со значительным увеличением стереоселективности. При проведении реакции между фенилацетиленом и тозилбромидом в дихлорметане при облучении светом с $\lambda_{\text{max}} = 400$ нм в течение часа и использовании стерически нагруженных бисиминов **32** и **31** *E/Z* соотношение диастереомерных продуктов составило 22.8/1 и 37.6/1 соответственно. Лучшие результаты были достигнуты при использовании менее стерически нагруженного бисимина **30** в количестве 1 мол%. Благодаря добавке селективность образования *E* изомера в случае реакции с фенилацетиленом возросла в 10 раз с *E/Z*=7/1 до *E/Z*=70/1.

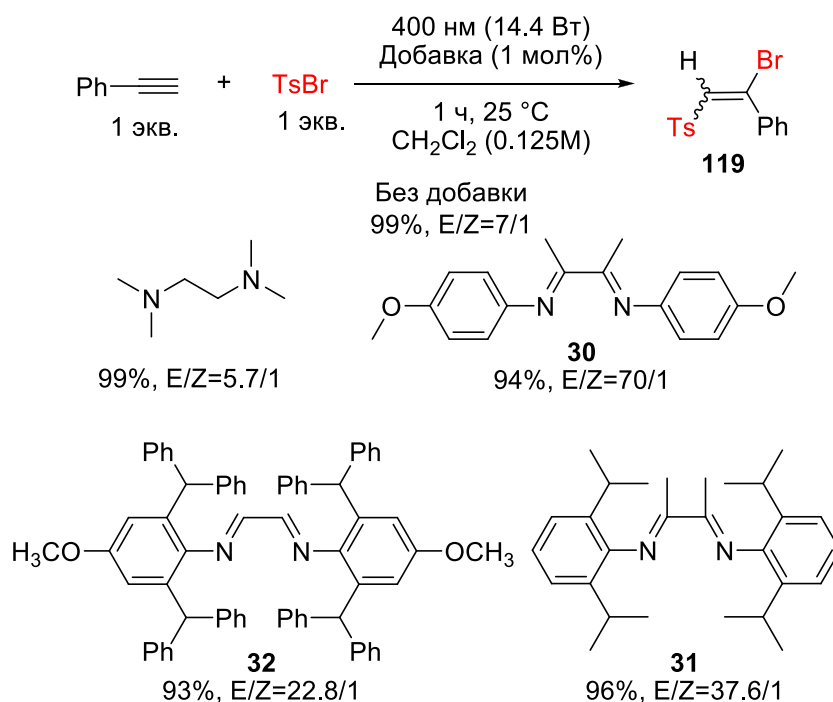


Схема 3.3.1. Подбор добавки для повышения селективности в реакции

Среди используемых для проведения реакции растворителей наилучшая селективность была достигнута при использовании дихлорметана и составила $E/Z=70/1$ (Таблица 3.3.1).

Таблица 3.3.1. Оптимизация условий проведения реакции

$$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} + \text{TsBr} \xrightarrow[\text{Растворитель (0.125M)}]{400 \text{ нм (14.4 Вт)}, \text{30 (1 мол\%)}} \text{H}-\text{C}=\text{C}(\text{Br})-\text{Ph}$$

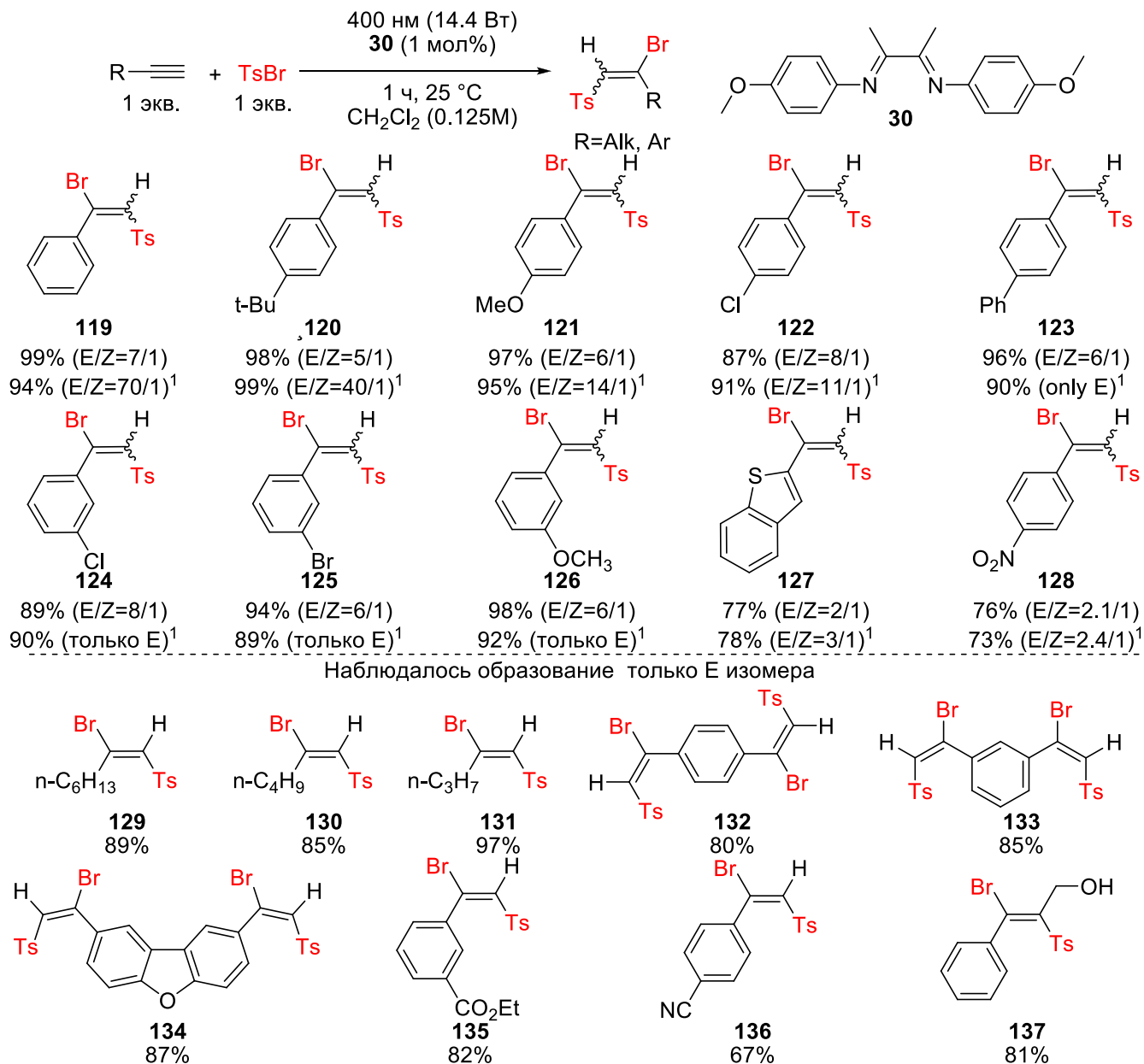
$$\text{1 экв.} \quad \text{1 экв.} \quad \text{1 ч, 25 }^\circ\text{C}$$

Номер	Условия	Растворитель	E/Z	Выход, % ^a
1	30 (1 мол%)	CH_2Cl_2	70/1	94
2	30 (1 мол%)	CH_3CN	4.8/1	99
3	30 (1 мол%)	ТГФ	41/1	98
4	30 (1 мол%)	Толуол	40/1	95
5	30 (1 мол%)	EtOAc	38/1	97
6	---	CH_2Cl_2	7/1	99
7	---	CH_3CN	9/1	82
8	40 $^\circ\text{C}$	CH_2Cl_2	-	0
9	84 $^\circ\text{C}$	1,2-ДХЭ	-	0
10	525 нм	CH_2Cl_2	-	0
11	590 нм	CH_2Cl_2	-	0
12	625 нм	CH_2Cl_2	-	0

Стандартные условия: фенилацетилен (1 экв.), TsBr (1 экв.), 400 нм, 25 $^\circ\text{C}$, 1 ч.

Схожие селективности образования изомерных продуктов достигнуты при использовании тетрагидрофурана, толуола и этилацетата в качестве растворителей. Более низкая селективность с мольным соотношением $E/Z=4.8/1$ достигнута в случае использования ацетонитрила.

В реакции бромсульфонилирования арилалкинов в отсутствии добавки бисимина получались β -бромвинилсульфоны (**119-128**) с различным соотношением изомеров E/Z (Схема 3.3.2).



¹Реакция проведена с добавкой бисимина

Схема 3.3.2. Бромсульфонилирование алкинов

При этом в некоторых случаях (**129-137**) образовывался исключительно E -изомер. Мы предположили, что первоначально в реакции бромсульфонилирования алкинов образовывался E -изомер бромвинилсульфона. Затем, под действием источника света с $\lambda_{\text{max}} = 400$ нм, происходила

фотоизомеризация *E*-изомера в *Z*-изомер. Бромвинилсульфоны **129-131**, полученные из алифатических ацетиленов, не поглощали видимый свет в области $\lambda_{\max}$ использованного источника света и потому не подвергались фотоизомеризации. Бромвинилсульфоны **132-137** оказались плохорастворимыми в дихлорметане и выпадали в осадок в ходе реакции, не подвергаясь изомеризации под действием света.

Добавление бисимиона **30** значительно увеличило стереоселективность образования бромвинилсульфонов **119-121** и **123-126**. (Схема 3.3.2). Бромсульфонилирование алкинов протекало с высокими выходами (до 99%) и селективностью. Добавка значительно повысила селективность образования *E*-изомера для терминальных арилацетиленов, содержащих как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители. Добавка оказалась неэффективной для ацетиленов, из которых были получены следующие продукты: **127** (соотношение *E/Z* изменилось с 2/1 до 3/1) и **128** (соотношение *E/Z* изменилось с 2.1/1 до 2.4/1).

Мы полагаем, что наблюдаемое соотношение *E/Z* изомеров для продуктов бромсульфонилирования алкина объясняется следующим: первоначально при радикальном бромсульфонилировании образуется *E*-изомер (Схема 3.3.3). Дальнейшее облучение светом с длиной волны 400 нм вызывает побочную реакцию – фотоизомеризацию *E*-изомера в *Z*-изомер. При этом в случаях, когда продукт реакции плохо растворим и выпадает в осадок из реакционной смеси, либо слабо поглощает фиолетовый свет, изомеризации *E* в *Z* не наблюдается.

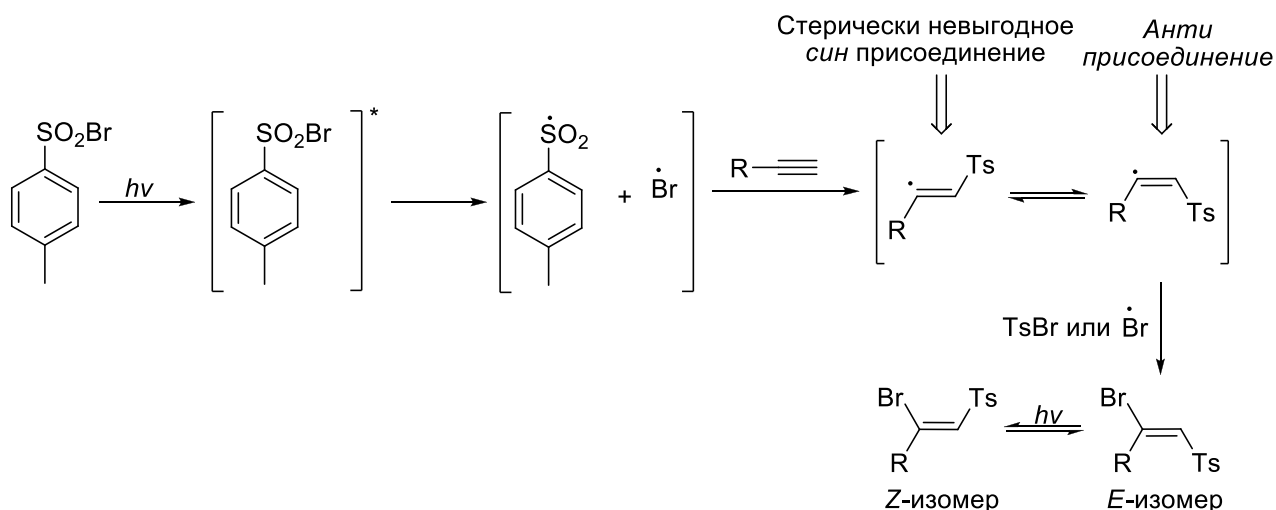
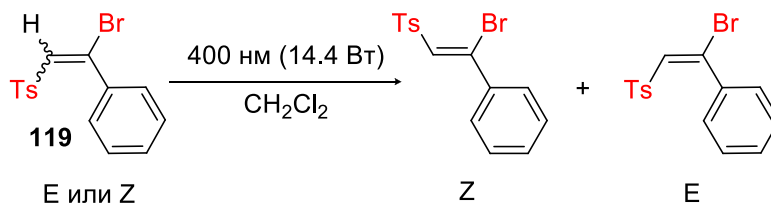


Схема 3.3.3. Предполагаемый механизм реакции бромсульфонилирования

Для проверки данной гипотезы были выделены чистые *E* и *Z* изомеры продукта бромсульфонилирования фенилацетилена (**119**). Они были подвергнуты облучению с использованием источника света с $\lambda_{\max} = 400$ нм в растворе (Таблица 3.3.2).

Таблица 3.3.2. Изомеризация *E* и *Z* изомеров 1-(2-бром-2-фенилвинилсульфонил)-4-метилбензола



Номер	Исходный изомер 119	Наличие добавки бисимины 30 , 1 мол%.	Время, ч	Соотношение изомеров в продукте, <i>E/Z</i>
1	<i>E</i>	Нет	1	4/1
2	<i>Z</i>	Нет	1	1/4
3	<i>E</i>	Нет	24	1.4/1
4	<i>Z</i>	Нет	24	1.4/1
5	<i>E</i>	Есть	1	10/1
6	<i>Z</i>	Есть	1	1/10
7	<i>E</i>	Есть	24	3/1
8	<i>Z</i>	Есть	24	3/1

При облучении чистого *E* изомера в течение часа получается смесь диастереомерных продуктов *E/Z*=4/1. При облучении *Z* изомера **119** в течение часа получается смесь *E/Z*=1/4. Использование добавки бисиминового лиганда заметно замедлило изомеризацию: при облучении в течение часа чистого *E* изомера **119** получалась смесь *E/Z*=10/1. Длительное облучение чистого *E* или *Z* изомера **119** привело к установлению равновесия в реакции изомеризации как в присутствии, так и в отсутствии бисиминовой добавки.

Масштабирование реакции

Масштабирование реакции в 20 раз с 0.5 ммоль до 10 ммоль на примере реакции фенилацетилена с тозилбромидом привело к образованию продукта с выходом близким к количественному без увеличения времени протекания реакции (Схема 3.3.4).

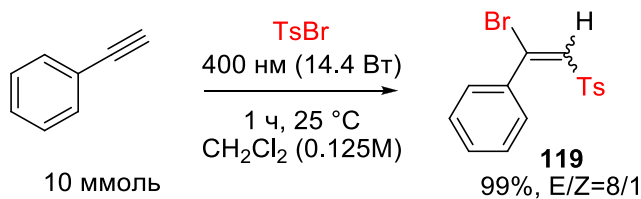


Схема 3.3.4. Масштабирование реакции бромсульфонилирования фенилацетилена

Использование различных сульфонилгалогенидов

Сравнение реакционной способности тозилхлорида, тозилбромида и тозилиодида в реакции с фенилацетиленом в присутствии добавки и без неё показало, что тозилхлорид в подобранных нами условиях не вступал в реакцию (Схема 3.3.5).

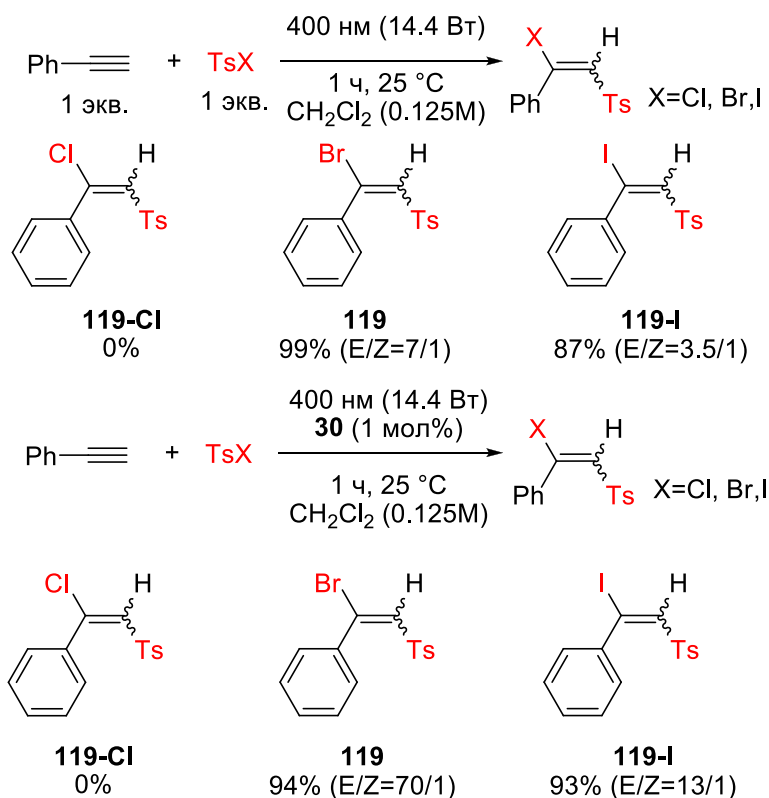


Схема 3.3.5. Сравнение TsCl , TsBr и TsI в реакции галосульфонилирования фенилацетилена

Интересно, что иодосульфонилирование фенилацетилена тозилиодидом привело к образованию продукта **119-I** с выходом 87% и мольным соотношением $E/Z = 3.5/1$, тогда как аналогичная реакция с добавкой привела к увеличению выхода до 93% и увеличению соотношения E/Z до 13/1 (Схема 3.3.5).

Эксперименты с ингибиторами радикальных реакций

Эксперименты с использованием ингибиторов радикальных реакции таких как ВНТ и ТЕМРО при проведении реакции между фенилацетиленом и тозилбромидом в дихлорметане при облучении с использованием источника света с $\lambda_{\text{max}} = 400$ нм показали, что реакция полностью ингибируется в присутствии ТЕМРО (3 экв.) и почти полностью в присутствии ВНТ (3 экв.) (выход составил 26%).

Разработанный фотохимический метод бромосульфонилирования терминальных алкинов позволяет проводить реакцию региоселективно с использованием эквивалентного количества реагентов. Реакция протекает при комнатной температуре с высокими выходами без

использования катализаторов на основе переходных и благородных металлов, а подобранная добавка бисимины позволяет увеличить стереоселективность реакции до 10 раз.

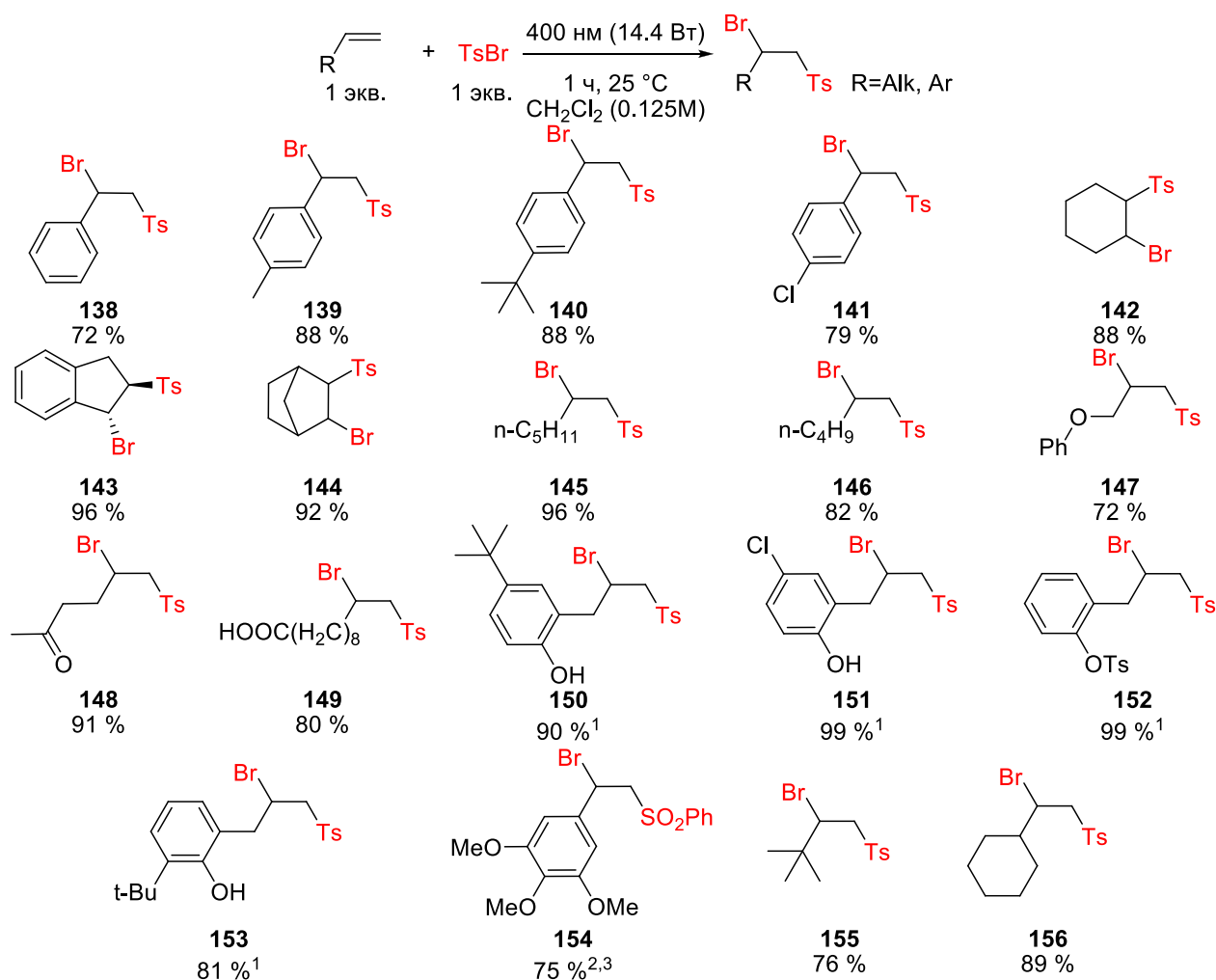
3.4 Бромсульфонилирование алкенов

Винилсульфоновый фрагмент присутствует в различных биологически активных веществах и лекарственных препаратах. Одним из методов получения винилсульфонов является отщепление галогеноводорода от продукта реакции сульфонилгалогенида и соответствующего алкена [82].

Поэтому в оптимизированных условиях, используемых для бромсульфонилирования алкинов, но в отсутствии добавки, было осуществлено бромсульфонилирование терминальных алкенов (Схема 3.4.1).

В результате удалось успешно присоединить TsBr к различным типам алкенов, включая *n*-алкилалкены, арилалкены, циклоалкены и алкены с различными функциональными группами: сложноэфирная, кето- и карбоксильная группы. В одной из реакций был использован другой сульфонилбромид (PhSO_2Br) для осуществления реакции с получением продукта **154** с выходом 75%. Тем не менее продукт не удалось получить в чистом виде поскольку либо в процессе реакции, либо при выделении в чистом виде он подвергался частичному дегидрогалогенированию с образованием винилсульфона. Поскольку R_f продукта **154** и продукта дегидробромирования очень близки выход продукта реакции был определен с использованием спектроскопии ЯМР с внутренним стандартом.

Мы предполагали, что при бромсульфонилировании аллилфенолов сульфонилированию будет подвергаться гидроксильная группа фенола, поэтому в этих случаях было использовано 2 эквивалента TsBr.



¹2 эквивалента TsBr ²PhSO₂Br был использован вместо TsBr ³Выход определен с использованием количественного ¹H ЯМР и 1,3,5-триметоксибензола в качестве внутреннего стандарта.

Схема 3.4.1. Бромсульфонилование алкенов

Интересно, что при бромсульфониловании 2-аллилфенола сульфонилованию подвергалась не только двойная связь, но и гидроксигруппа фенола с образованием продукта **152** практически с количественным выходом, тогда как другие аллилфенолы давали только продукты без сульфонилования гидроксигруппы. При этом уменьшение количества TsBr в реакции сульфонилования *o*-аллилфенолов приводило к снижению выхода продукта, так бромсульфонилование аллилфенола одним эквивалентом TsBr происходило с образованием продукта **150** с выходом 67% и 90% с двумя эквивалентами TsBr. Бромсульфонилование алкенов, содержащих объёмные заместители, протекало с образованием продуктов **155** и **156** с выходами 76% и 89% соответственно. Структура соединения **143** получаемого из индена была установлена методом PCA (Рисунок 3.4.1).

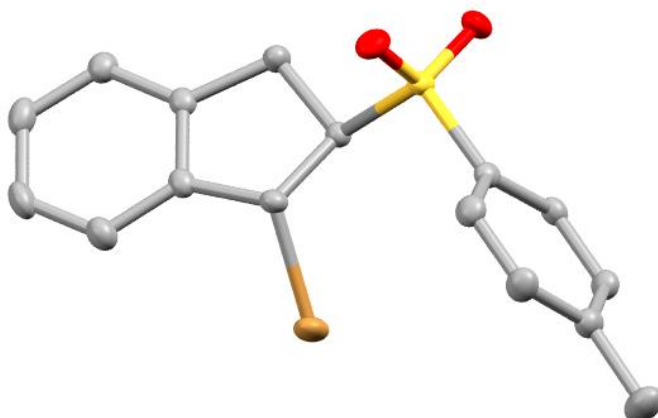


Рисунок 3.4.1. Структура соединения **143**

Возможность масштабирования реакции с 0.5 ммоль до 5–15 ммоль была продемонстрирована для различных алкеновых субстратов (Схема 3.4.2). Масштабирование привело к образованию продуктов без снижения выхода β-бромсульфононов.

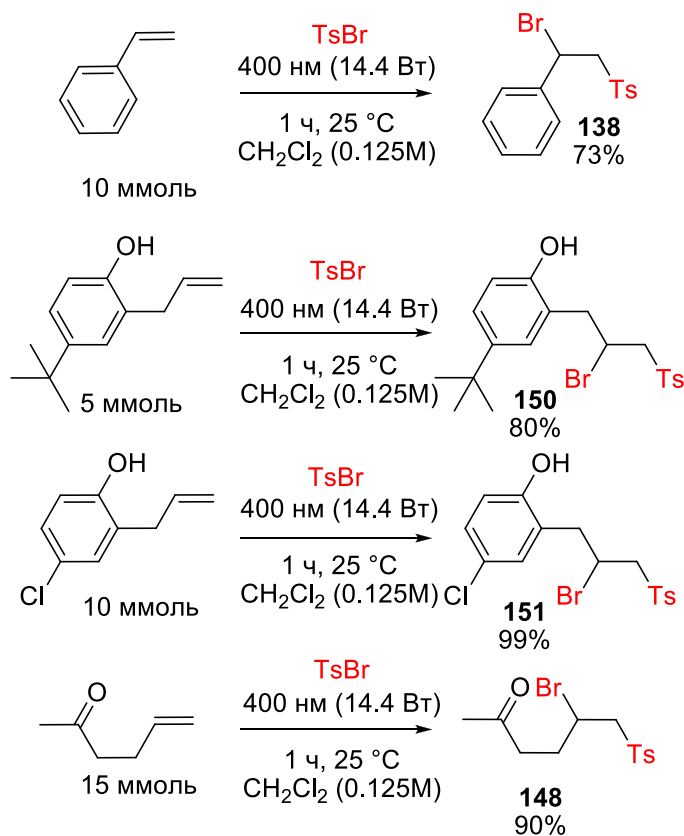


Схема 3.4.2. Масштабирование реакций бромсульфонилирования алкенов

Полученные продукты бромсульфонирования алкенов служат предшественниками для синтеза различных классов органических соединений, в частности дигидробензофуранов и тетрагидропиридазинов (Схема 3.4.3).

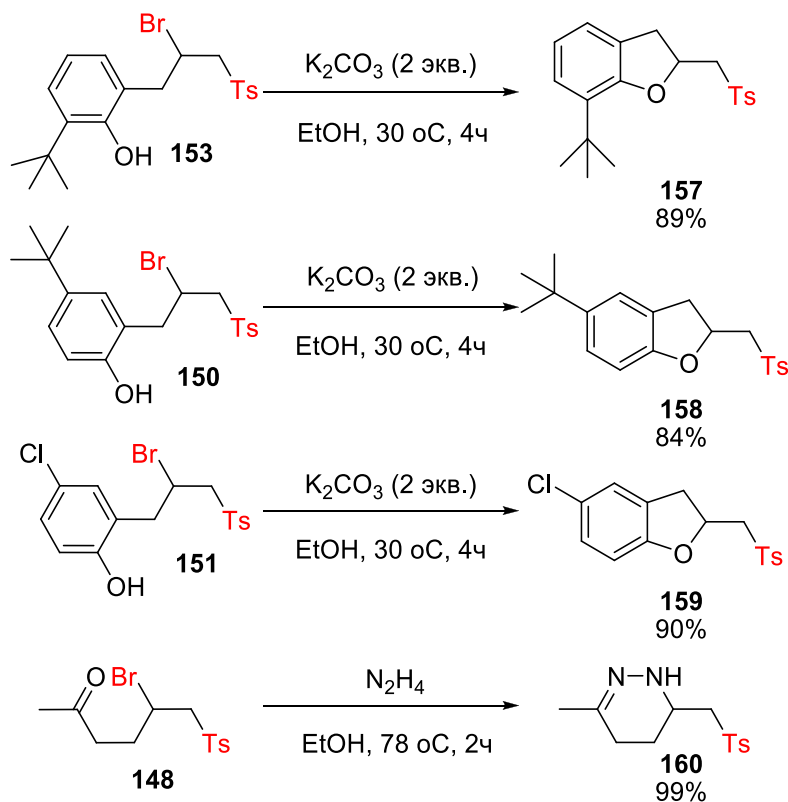


Схема 3.4.3. Посмодификация β-бромсульфонов

Так, нами была предпринята попытка провести реакцию циклизации продуктов бромсульфонирования орто-аллилфенолов в дигидробензофураны **157-159** и тетрагидропиридазин **160**. В результате дигидробензофураны **157-159** были получены с хорошими выходами от 84 до 90%, а тетрагидропиридазин **160** получен с выходом 99%.

В результате проделанной работы были получены β-бромсульфоны из различных алкеновых субстратов: *n*-алкилалкенов, арилалкенов, циклоалкенов и алкенов с различными функциональными группами (сложноэфирная группа, кето- и карбоксильная группы). Реакция была проведена с использованием эквивалентного количества реагентов, при комнатной температуре, с использованием в качестве растворителя дихлорметана и источника света с $\lambda_{max} = 400$ нм. Во всех случаях β-бромсульфоны получались с высокими выходами. Масштабирование реакции вплоть до 20-кратного увеличения загрузки не вызывало существенного снижения выхода продуктов.

3.5 Получение биологически активных соединений с помощью разработанных методов бром- и иодсульфонирования.

С использованием разработанных методов осуществлен синтез *E*-1,2,3-триметокси-5-(2-(фенилсульфонил)винил)бензола (**161**), биологически активного вещества, являющегося противоопухолевым препаратом [84], который был получен в две стадии с выходом 74% из 1,2,3-триметокси-5-винилбензола (Схема 3.5.1). На первой стадии стирол подвергали бромсульфонилованию с использованием источника света с $\lambda_{max} = 400$ нм. На второй стадии элиминировали HBr с использованием триэтиламина в качестве основания.

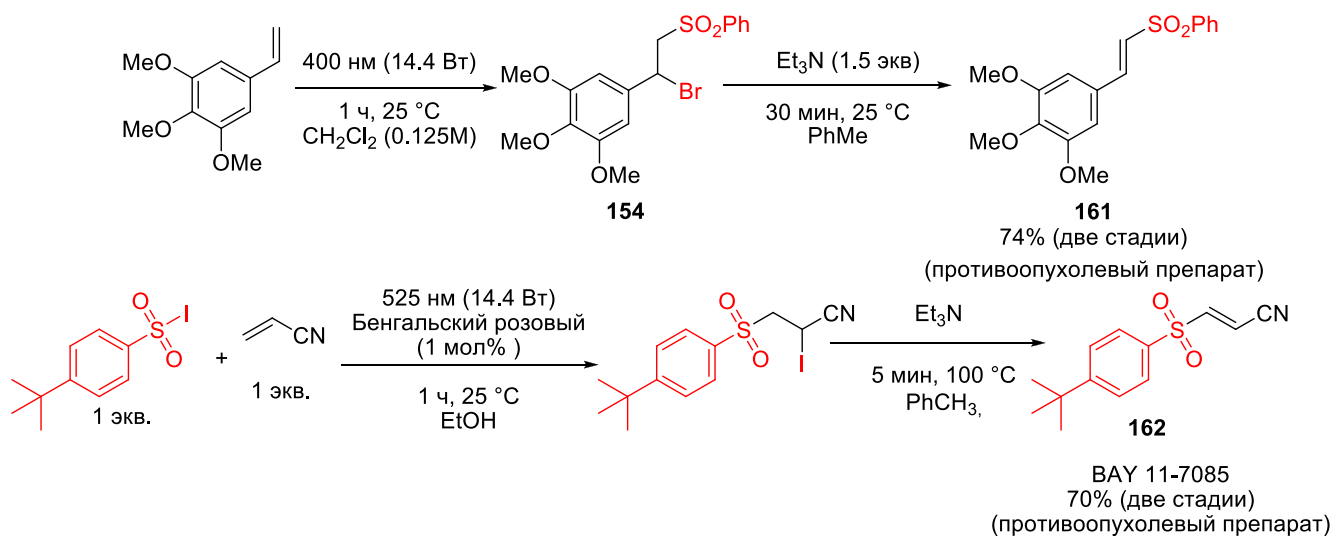


Схема 3.5.1. Получение биологически активных соединений

С использованием разработанного метода иодсульфонилирования с использованием источника света с $\lambda_{max} = 525$ нм в две стадии было получено биологически активное вещество BAY-11-7085. Продукт получался с выходом 70% в результате двух последовательных реакций. На первой стадии происходило присоединение 4-трет-бутилбензол-1-сульфонил-иодида к акрилонитрилу. На второй стадии происходит элиминирование HI с использованием триэтиламина в качестве основания. Полученное соединение является биологически активным веществом – противоопухолевым препаратом [85].

Разработанные фотохимические методы бром- и иодсульфонилирования алкенов и алкинов не только позволяют получать продукты с высокими выходами, которые зачастую являются близкими к количественным, но и получать полезные биологически активные вещества, а в перспективе и существующие лекарственные препараты.

4. Экспериментальная часть

4.1 Общая информация

Для получения достоверных и воспроизводимых результатов все фотохимические реакции проводились три раза, все выходы усреднены. Все фотохимические реакции проводились в инертной атмосфере (аргон или азот) при 25 °С. Контроль полноты протекания реакций и чистоты химических веществ осуществляли методом ТСХ (силикагель 60, F 254, нанесенный на алюминий), хроматограммы проявлялись при помощи УФ-лампы (254 нм). Препаративная флеш хроматография осуществлялась с использованием силикагеля 60 (230-400 меш, Merck).

Спектры ЯМР были получены на приборе Bruker Avance III HD (400 МГц ^1H , 101 МГц ^{13}C , 376 МГц ^{19}F). Химические сдвиги измеряли в миллионных долях (м.д.) относительно сигналов растворителей (^1H : CDCl_3 = 7.26 м.д., ^{13}C : CDCl_3 = 77.16 м.д.) [86]. Значения констант спин-спинового взаимодействия (J) приведены в герцах (Гц). Множественность сигналов обозначается как «с», «д», «т» или «м» для синглета, дублета, триплета или мультиплета, соответственно.

Спектры масс-спектрометрии высокого разрешения были получены с помощью масс-спектрометра AB Sciex TripleTOF 5600+, оснащенного ионными источниками TurboV и PhotoSpray. Спектры ИК были получены на ИК-спектрометре Bruker “Alpha-T” FTIR (KBr).

Химические реактивы и растворители были получены из коммерческих источников и использованы без дополнительной очистки.

4.2 Источники света и фотореакторы

В работе использовали светодиодные ленты с максимумом испускания $\lambda_{\text{max}} = 400$ нм (фиолетовый, “Arlight RT-B60-10мм 12В UV400”, 14.4 Вт/м), 470нм (голубой, “Arlight RT 2-5000 24В Blue 2x2”, 19.2 Вт/мм), 525 нм (зеленый, “Arlight RT 2-5000 12В Green 2x”, 14.4 Вт/м), 590 нм (оранжевый, “Arlight RT 2-5000 24В Yellow 2x”, 14.4 Вт/м), 625 нм (красный, “Arlight RT 2-5000 12В Red 2x”, 14.4 Вт/м). На внутреннюю поверхность алюминиевой чашки была прикреплена светодиодная лента (внутренний диаметр 90 мм, высота 79 мм), в нижней части проделаны вентиляционные отверстия (диаметр 8 мм). Все светодиодные ленты питались от стабилизированного источника постоянного тока (фиолетовый: 12В 1.21А; голубой: 24В 0.735А; зеленый: 12В 1.25А; оранжевый: 24В 0.635А; красный: 12В 1.31А) (Рисунок 4.2.1).

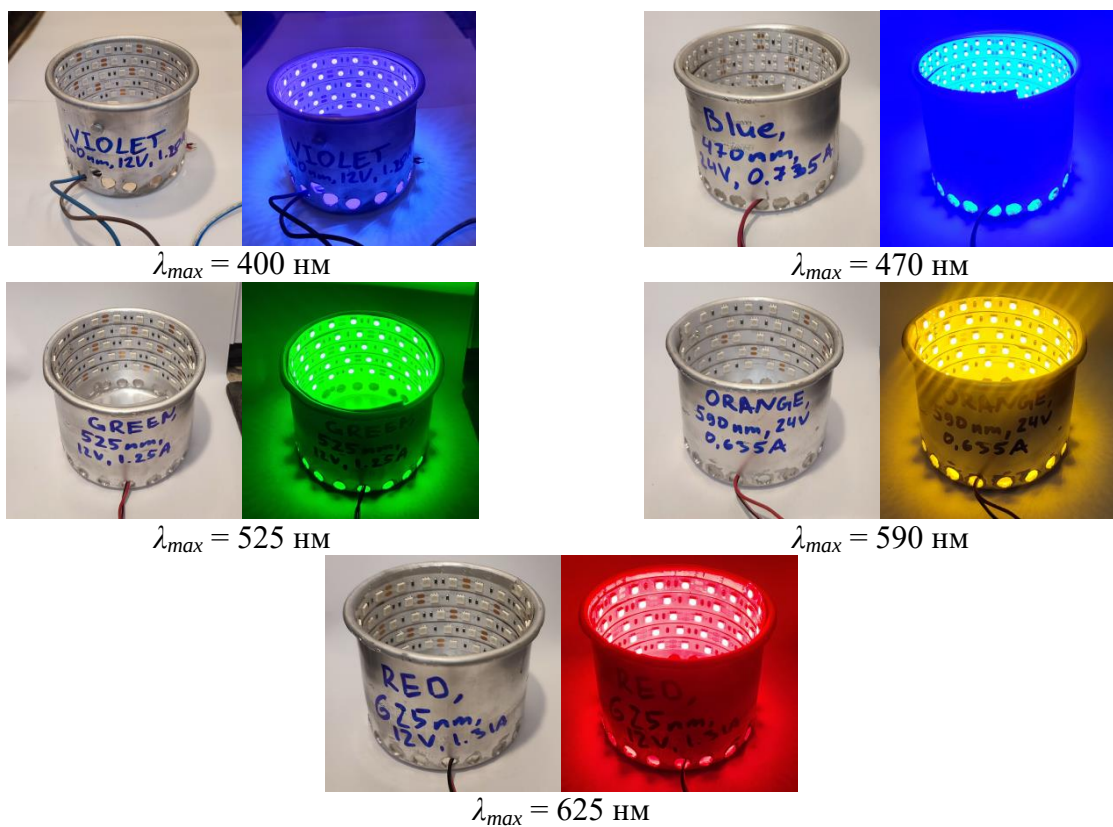


Рисунок 4.2.1. Фотореакторы с различной длиной волны

Температура в ходе фотокаталитических реакций контролировалась с помощью подключения термопары к реакционным сосудам. Во время облучения реакционной смеси осуществлялось непрерывное охлаждение реакционного сосуда с помощью вентилятора. Во всех случаях температура реакционной смеси не превышала 27 °С.

4.3 Синтез исходных соединений

Симметричные 1,2-диарил-алкины были синтезированы по литературной методике (Схема 4.3.1) [73]. Арилалкилацетилены были синтезированы по реакции Соногаширы между алифатическими алкинами (1.05 экв.) и арилиодидами (1.0 экв.) в Et₃N с использованием Pd(PPh₃)₂Cl₂ (2 мол%) и CuI (1 мол%) в качестве катализаторов [74].

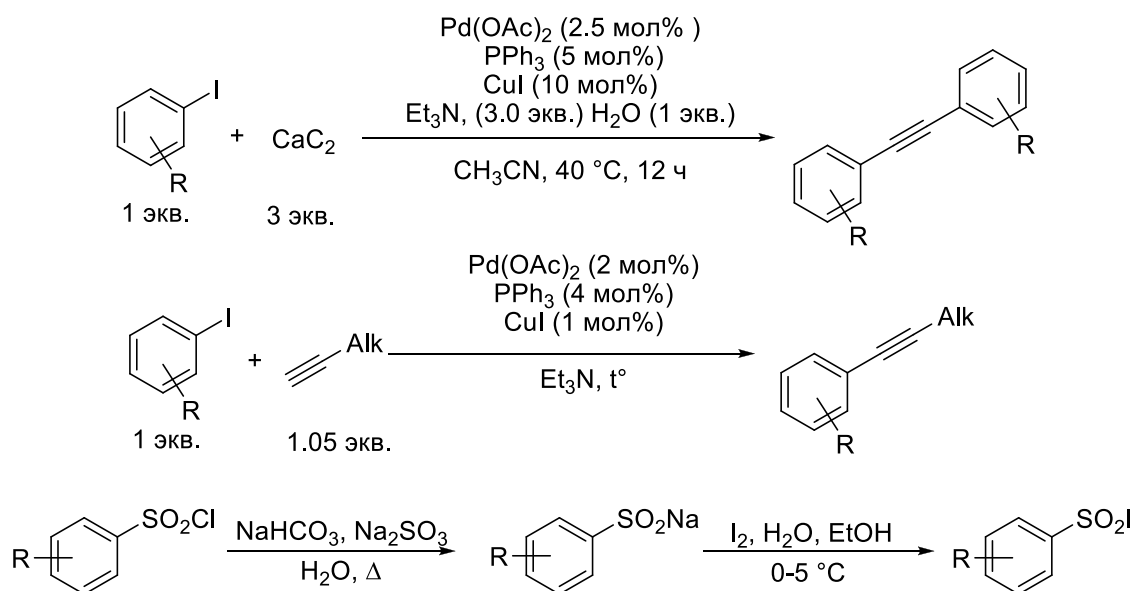


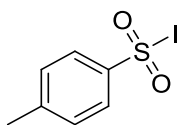
Схема 4.3.1. Синтез исходных соединений

Сульфонилиодиды были синтезированы из арилсульфинатов натрия и иода в соответствии с описанной в литературе методикой [77].

Общая методика 1. Синтез ArSO₂I

Раствор I₂ (2.53 г, 10 ммоль) в этаноле (20 мл) добавляли по каплям к раствору арилсульфината натрия (10.6 ммоль) в H₂O (40 мл) при 5 °C. Полученную смесь перемешивали при 5 °C в течение 0.5 ч. Реакционную смесь отфильтровали, осадок промыли холодной водой. Полученное вещество сушили в высоком вакууме в темноте при комнатной температуре в течение 12 ч, получая продукт в виде желтого или оранжевого порошка с выходом 72-98%. Продукт хранили в морозильной камере (-25 °C) в круглодонной колбе со стеклянной пробкой, в этих условиях не наблюдается разложение продукта при хранении в течение нескольких месяцев.

4-Метилбензол-1-сульфонилиодид (33)



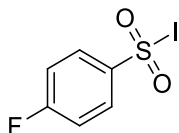
В соответствии с общей методикой 1 4-метилбензол-1-сульфонилиодид (13.5 г, 90%) был получен в виде желтого порошка. Данные ЯМР согласуются с литературными данными [87].

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.75 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.34 (д, $J = 7.8$ Гц, 2H), 2.47 (с, 3H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 147.7, 146.4, 129.8, 125.6, 22.0.

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3088 (сл.), 3052 (сл.), 2921 (оч. сл.), 1922 (сл.), 1647 (оч. сл.), 1588 (ср.), 1560 (оч. сл.), 1484 (ср.), 1457 (оч. сл.), 1448 (сл.), 1437 (оч. сл.), 1402 (сл.), 1379 (сл.), 1337 (оч. с.), 1321 (ср.), 1301 (с.), 1289 (ср.), 1209 (сл.), 1195 (сл.), 1179 (ср.), 1146 (оч. с.), 1117 (ср.), 1069 (с.), 1042 (ср.), 1012 (сл.), 969 (сл.), 842 (ср.), 807 (с.), 738 (оч. сл.), 697 (ср.), 641 (с.), 548 (оч. с.), 514 (оч. с.), 465 (с.), 422 (сл.).

4-Фторбензол-1-сульфонилиодид (34)



В соответствии с общей методикой 1 был получен 4-фторбензол-1-сульфонилиодид (2.8 г, 98%) в виде оранжевого порошка. Данные ЯМР согласуются с литературными данными [88].

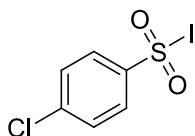
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.18-7.63 (м, 2H), 7.26 (т, $J = 8.4$ Гц, 2H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 166.02 (д, $J = 259.5$ Гц), 145.80 (д, $J = 2.9$ Гц), 128.65 (д, $J = 10.0$ Гц), 116.61 (д, $J = 23.2$ Гц).

^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -100.1 (с, 1F, Ar-F).

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3099 (сл.), 3081 (сл.), 3062 (сл.), 1911 (оч. сл.), 1892 (оч. сл.), 1587 (с.), 1488 (оч. с.), 1406 (ср.), 1376 (сл.), 1357 (сл.), 1334 (с.), 1305 (с.), 1286 (с.), 1239 (оч. с.), 1155 (с.), 1135 (оч. с.), 1098 (ср.), 1071 (с.), 1009 (ср.), 945 (сл.), 835 (с.), 815 (ср.), 703 (ср.), 647 (с.), 564 (оч. с.), 558 (оч. с.), 522 (ср.), 510 (оч. с.), 490 (с.), 441 (сл.).

4-Хлорбензол-1-сульфонилиодид (35)



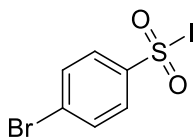
В соответствии с общей методикой 1 был получен 4-хлорбензол-1-сульфонилиодид (2.9 г, 95%) в виде оранжевого порошка. Данные ЯМР согласуются с литературными данными [88].

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.86-7.74 (м, 2H), 7.59-7.48 (м, 2H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 148.0, 141.7, 129.6, 127.0.

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3086 (сл.), 3070 (сл.), 1915 (оч. сл.), 1647 (сл.), 1566 (ср.), 1523 (сл.), 1470 (с.), 1393 (с.), 1362 (сл.), 1337 (оч. с.), 1321 (с.), 1302 (ср.), 1284 (ср.), 1175 (ср.), 1163 (ср.), 1139 (оч. с.), 1110 (ср.), 1091 (оч. с.), 1069 (с.), 1010 (с.), 966 (сл.), 948 (сл.), 826 (с.), 817 (ср.), 749 (оч. с.), 697 (ср.), 581 (оч. с.), 547 (оч. с.), 480 (сл.), 455 (с.), 414 (сл.).

4-Бромбензол-1-сульфонилиодид (36)



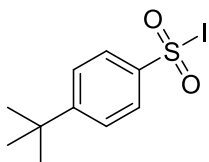
В соответствии с общей методикой 1 был получен 4-бромбензол-1-сульфонилиодид (2.5 г, 72%) в виде желтого порошка. Данные ЯМР согласуются с литературными данными [88].

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.71 (с, 4H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 148.4, 132.6, 130.4, 126.9.

ИК (ν/cm^{-1}): 3083 (ср.), 3063 (сл.), 1921 (сл.), 1800 (оч. сл.), 1636 (сл.), 1563 (с.), 1473 (сл.), 1463 (с.), 1387 (с.), 1364 (сл.), 1339 (оч. с.), 1323 (ср.), 1289 (сл.), 1276 (ср.), 1175 (ср.), 1155 (оч. с.), 1125 (с.), 1109 (ср.), 1087 (сл.), 1064 (оч. с.), 1007 (с.), 968 (сл.), 957 (сл.), 839 (с.), 817 (с.), 733 (оч. с.), 694 (ср.), 620 (оч. сл.), 571 (оч. с.), 542 (оч. с.), 467 (ср.), 415 (ср.), 406 (ср.).

4-третбутилбензол-1-сульфонил иодид (37)



В соответствии с общей методикой 1 был получен 4-бромбензол-1-сульфонилиодид (2.5 г, 87%) в виде желтого порошка. Данные ЯМР согласуются с литературными данными [89].

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.78 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H), 7.54 (д, $J = 8.7$ Гц, 2H), 1.37 (с, 9H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 159.3, 147.4, 126.3, 125.4, 35.7, 31.1.

Общая методика 2. Синтез ArSO_2Br

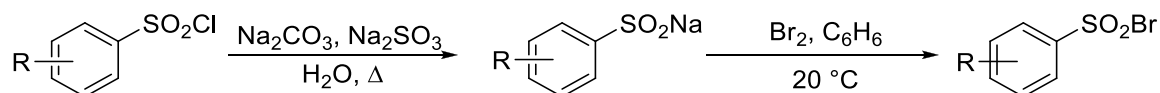
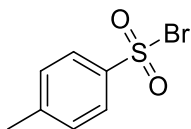


Схема 4.3.2. Синтез ArSO_2Br

К раствору Na_2CO_3 (2 экв.) и Na_2SO_3 (2 экв.) в H_2O (1 мл/ммоль) добавили RSO_2Cl (1 экв.), полученную смесь перемешивали при нагревании (95°C) в течение 4 ч. Воду упарили в вакууме, при нагревании колбы до $60\text{--}80^\circ\text{C}$. К твердому остатку добавили EtOH (3 мл/ммоль) и отфильтровали. Фильтрат упарили и высушили при нагревании ($50\text{--}60^\circ\text{C}$) в вакууме, получили белый порошок арилсульфината натрия, который использовали без дальнейшей очистки.

Бром (0.95 экв., 53.31 ммоль, 8.52 г, 2.67 мл) добавили по каплям к суспензии сульфината (1 экв., 56.12 ммоль) в бензоле (100 мл) при 20°C . После добавления Br_2 реакционную смесь перемешивали при 20°C в течение 0.5 ч до обесцвечивания. Реакционную смесь отфильтровали, осадок промыли бензолом (2х20 мл). Чистый продукт был получен после упаривания фильтрата и сушки твердого остатка в вакууме.

4-Метилбензол-1-сульфонил бромид (39)

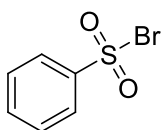


4-Метилфенил-1-сульфонил бромид был получен по общей методике 2 в виде белого порошка (12.5 г, 95%). Спектры ^1H ЯМР и ^{13}C согласуются с описанными ранее в литературе. [90]

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.88 (д, $J = 8.1$ Гц, 2H), 7.39 (д, $J = 8.1$ Гц, 2H), 2.49 (с, 3H, - CH_3).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 146.9, 144.7, 130.2, 126.7, 22.0.

Бензолсульфонил бромид (38)



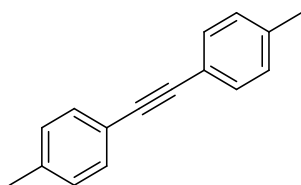
Бензолсульфонил бромид был получен по общей методике 2 в виде желтого масла (13.2 г, 98%). Спектры ^1H ЯМР и ^{13}C согласуются с описанными ранее в литературе. [91]

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.12 – 7.95 (м, 2H), 7.83 – 7.69 (м, 1H), 7.69 – 7.53 (м, 2H).

Общая методика 3. Синтез симметричных 1,2-диарилацетиленов

В 100-мл колбу Шленка, снабженную магнитной мешалкой, поместили $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (56 мг, 2.5 мол. %, 0.25 ммоль), PPh_3 (131 мг, 5 мол. %, 0.5 ммоль) и CuI (190 мг, 10 мол. %, 1 ммоль). Колбу Шленка вакуумировали и заполнили аргоном, после чего добавили CH_3CN (10 мл), Et_3N (3.04 г, 3 экв., 30 ммоль) и арилиодид (10 ммоль, 1 экв.), если арилиодид был жидким. Твердые арилиодиды добавляли в реакционную смесь после CuI . Затем добавили CaC_2 (1.92 г, 3 экв., 30 ммоль), после чего одной порцией добавили воду (180 мг, 1 экв., 10 ммоль). Реакционную колбу поместили в предварительно нагретую масляную баню (40 °C) и оставили подключенной к линии Шленка, во избежание повышения давления. Через 12 часов реакционную смесь охладили, отфильтровали через небольшой слой силикагеля (высота 4 см, диаметр 3.5 см), твердый остаток на поверхности силикагеля промывали CH_2Cl_2 , пока ТСХ не показало отсутствие продукта в элюате. Фильтраты объединили и сконцентрировали в вакууме, продукты выделяли методом флэш-хроматографии на силикагеле (элюент: петролейный эфир или смесь петролейного эфира и CH_2Cl_2).

1,2-Бис(*n*-толил)этин (1)

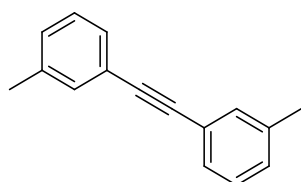


В соответствии с общей методикой 3 был получен 1,2-бис(п-толил)этин (1.0 г, 97%) в виде белого порошка. Данные ЯМР согласуются с ранее опубликованными в литературе.[92]

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.49-7.36 (м, 4H), 7.20-7.09 (м, 4H), 2.37 (с, 6H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 138.3, 131.6, 129.2, 120.5, 89.0, 21.6.

1,2-Бис(м-толил)этин (9)

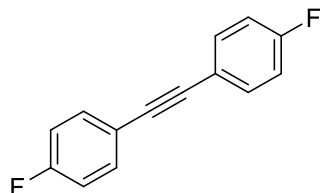


В соответствии с общей методикой 3 был получен 1,2-бис(м-толил)этин (1.01 г, 98%) в виде белого порошка. Данные ЯМР соответствуют ранее опубликованным данным [93].

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.41-7.31 (м, 4H), 7.25 (т, $J = 7.6$ Гц, 2H), 7.20-7.11 (м, 2H), 2.37 (с, 6H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 138.1, 132.3, 129.2, 128.8, 128.4, 123.3, 89.4, 21.4.

1,2-Бис(4-фторфенил)этин (3)



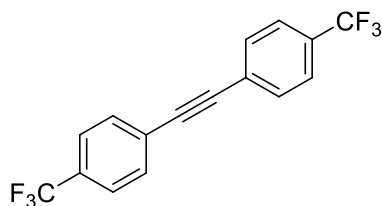
В соответствии с общей методикой 3 был получен 1,2-бис(4-фторфенил)этин (1.06 г, 94%) в виде белого порошка. Данные ЯМР согласуются с ранее опубликованными данными.[94]

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.83-7.59 (м, 4H), 7.35-7.16 (м, 4H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 162.69 (д, $J = 249.7$ Гц), 133.58 (д, $J = 8.6$ Гц), 119.35 (д, $J = 3.8$ Гц), 115.83 (д, $J = 22.0$ Гц), 88.1.

^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -110.6 (с).

1,2-Бис(4-(трифторметил)фенил)этин (4)



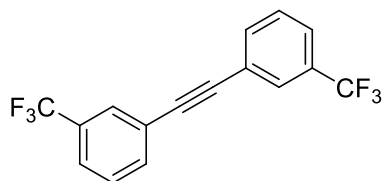
В соответствии с общей методикой 3 1,2-бис(4-(трифторметил)фенил)этин (1.48 г, 94%) был получен в виде белого порошка. Данные ЯМР соответствуют ранее опубликованным данным [95].

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.75-7.56 (м, 8H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 132.1, 130.65 (кв, $J = 32.7$ Гц), 126.5, 125.54 (кв, $J = 3.8$ Гц), 123.99 (кв, $J = 272.2$ Гц), 90.3.

^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -62.9 (с, 6F, $-\text{CF}_3$).

1,2-Бис(3-(трифторметил)фенил)этин (8)



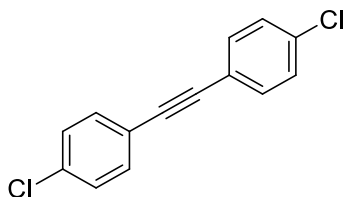
В соответствии с общей методикой 3 1,2-бис(3-(трифторметил)фенил)этин (1.55 г, 95%) был получен в виде белого порошка. Данные ЯМР согласуются с ранее опубликованными данными [96].

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.87-7.77 (м, 2H), 7.76-7.67 (м, 2H), 7.66-7.57 (м, 2H), 7.50 (т, $J = 7.8$ Гц, 2H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 134.9, 131.27 (кв, $J = 32.7$ Гц), 129.1, 128.66 (кв, $J = 3.8$ Гц), 125.42 (кв, $J = 3.7$ Гц), 123.81 (кв, $J = 272.5$ Гц) 123.7, 89.4.

^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -63.0 (с, 6F, $-\text{CF}_3$).

1,2-Бис(4-хлорфенил)этин (5)

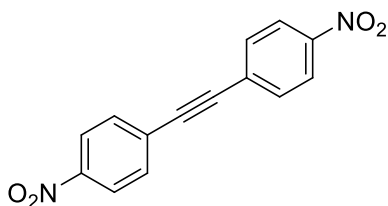


В соответствии с общей методикой 3 1,2-бис(4-хлорфенил)этин (1.24 г, 95%) был получен в виде коричневого порошка. Данные ЯМР соответствуют ранее опубликованным данным.[94]

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.48-7.41 (м, 4H), 7.37-7.29 (м, 4H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 134.7, 132.9, 128.9, 121.6, 89.3.

1,2-Бис(4-нитрофенил)этин (7)

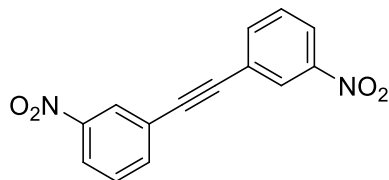


В соответствии с общей методикой 3 1,2-бис(4-нитрофенил)этин (0.85 г, 63%) был получен в виде белого порошка. Данные ЯМР согласуются с ранее опубликованными данными.[97]

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.51-8.02 (м, 4H), 7.84-7.51 (м, 4H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 147.8, 132.8, 129.0, 123.9, 92.1.

1,2-Бис(3-нитрофенил)этин (11)

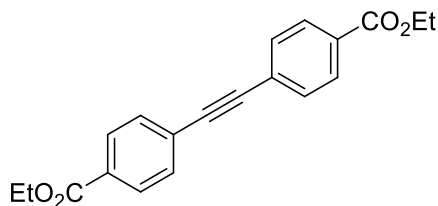


В соответствии с общей методикой 3 1,2-бис(3-нитрофенил)этин (1.2 г, 90%) был получен в виде белого порошка. Данные ЯМР согласуются с ранее опубликованными данными.[98]

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.40 (т, $J = 1.9$ Гц, 2H), 8.24 (ддд, $J = 8.3, 2.3, 1.1$ Гц, 2H), 7.86 (дт, $J = 7.8, 1.3$ Гц, 2H), 7.58 (т, $J = 8.0$ Гц, 2H).[98]

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 148.3, 137.5, 129.7, 126.7, 124.2, 123.8, 89.3.

Диэтил 4,4'-(этин-1,2-диил)добензоат (6)

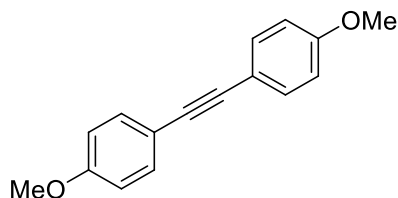


В соответствии с общей методикой 3 диэтил-4,4'-(этин-1,2-диил)добензоат (1.32 г, 82%) был получен в виде белого порошка. Данные ЯМР соответствуют ранее опубликованным данным.[99]

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.25-7.89 (м, 4H), 7.84-7.45 (м, 4H), 4.39 (кв, $J = 7.1$ Гц, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.40 (т, $J = 7.1$ Гц, 6H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 166.1, 131.7, 130.4, 129.7, 127.4, 91.5, 61.3, 14.5.

1,2-Бис(4-метоксифенил)этин (2)

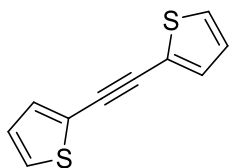


В соответствии с общей методикой 3 1,2-бис(4-метоксифенил)этин (1.15 г, 96%) был получен в виде белого порошка. Данные ЯМР согласуются с ранее опубликованными данными.[97]

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.54-7.37 (м, 4H), 6.95-6.81 (м, 4H), 3.82 (с, 6H, $-\text{OCH}_3$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 159.5, 133.0, 115.8, 114.1, 88.1, 55.4.

1,2-Ди(тиофен-2-ил)этин (14)

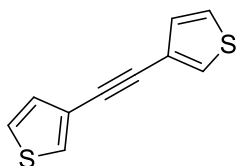


В соответствии с общей методикой 3 1,2-ди(тиофен-2-ил)этин (0.85 г, 89%) Получен в виде белого порошка. Данные ЯМР согласуются с ранее опубликованными данными.[73]

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.31 (дд, $J = 5.2$, 1.2 Гц, 1H), 7.29 (дд, $J = 3.7$, 1.2 Гц, 1H), 7.02 (дд, $J = 5.2$, 3.6 Гц, 1H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 132.2, 127.8, 127.3, 123.0, 86.3.

1,2-Ди(тиофен-3-ил)этин (15)

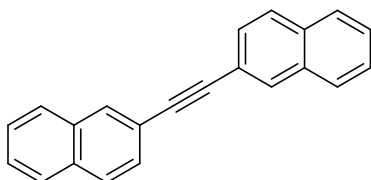


В соответствии с общей методикой 3 1,2-ди(тиофен-3-ил)этин (0.83 г, 87%) был получен в виде белого порошка. Данные ЯМР согласуются с ранее опубликованными данными.[94]

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.51 (дд, $J = 3.0$, 1.2 Гц, 2H), 7.33-7.27 (м, 2H), 7.19 (дд, $J = 5.0$, 1.2 Гц, 2H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 129.9, 128.6, 125.5, 122.3, 84.1.

1,2-Ди(нафталин-2-ил)этин (13)

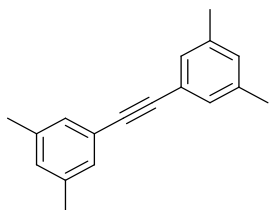


В соответствии с общей методикой 3 1,2-ди(нафталин-2-ил)этин (0.9 г, 65%) был получен в виде белого порошка. Данные ЯМР согласуются с ранее опубликованными данными.[100]

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.11 (с, 2H), 7.91-7.78 (м, 6H), 7.64 (дд, $J = 8.5$, 1.7 Гц, 2H), 7.59-7.45 (м, 4H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 133.2, 133.0, 131.7, 128.6, 128.2, 128.0, 127.9, 126.8, 126.7, 120.8, 90.3.

1,2-Бис(3,5-диметилфенил)этин (12)

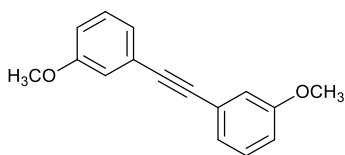


В соответствии с описанной в литературе методикой [101], 1,2-бис(3,5-диметилфенил)этин (1.35 г, 77%) был получен из CaC_2 и 1-иод-3,5-диметилбензола в виде белого порошка. Данные ЯМР соответствуют ранее опубликованным данным [93].

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.18 (с, 2H), 6.98 (с, 1H), 2.33 (с, 6H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 138.0, 130.2, 129.4, 123.2, 89.2, 21.3.

1,2-Бис(3-метоксифенил)этин (10)

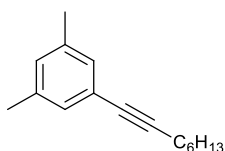


В соответствии с описанной в литературе методикой [101], 1,2-бис(3-метоксифенил)этин (1.45 г, 40%) был получен из CaC_2 и 1-иод-3-метоксибензола в виде белого порошка. Данные ЯМР согласуются с ранее опубликованными данными [93].

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.26 (т, $J = 7.9$ Гц, 2H), 7.18-7.11 (м, 2H), 7.10-7.04 (м, 2H), 6.94-6.86 (м, 2H), 3.83 (с, 6H, $-\text{OCH}_3$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 159.5, 129.5, 124.3, 124.3, 116.5, 115.1, 89.3, 55.4.

1,3-Диметил-5-(окт-1-ин-1-ил)бензол (16)



В соответствии с описанной в литературе методикой [102], 1,3-диметил-5-(окт-1-ин-1-ил)бензол (1.22 г, 57%) был получен из 1-иод-3,5-диметилбензола и октина-1 в виде бесцветного масла.

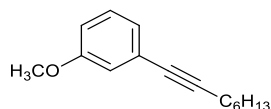
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.04 (с, 2H), 6.91 (с, 1H), 2.39 (т, $J = 7.1$ Гц, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.28 (с, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1.67-1.54 (м, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.52-1.41 (м, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.39-1.27 (м, 4H, $-\text{CH}_2-$), 0.92 (т, $J = 6.8$ Гц, 3H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 137.8, 129.5, 129.4, 123.8, 89.8, 80.9, 31.5, 29.0, 28.8, 22.7, 21.2, 19.6, 14.2.

ИК (ν/cm^{-1}): 2955 (сл.), 2928 (ср.), 2858 (сл.), 1737 (оч. сл.), 1599 (ср.), 1509 (оч. сл.), 1466 (ср.), 1458 (сл.), 1430 (сл.), 1377 (сл.), 1352 (оч. сл.), 1333 (сл.), 1304 (оч. сл.), 1038 (сл.), 894 (сл.), 847 (оч. с.), 749 (оч. сл.), 724 (сл.), 689 (оч. с.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для (C₁₆H₂₃)⁺ [M+H]⁺ 215.1794; найдено: 215.1777.

1-Метокси-3-(окт-1-ин-1-ил)бензол (17)



В соответствии с описанной в литературе методикой [102], 1-метокси-3-(окт-1-ин-1-ил)бензол (2.1 г, 97%) был получен из 1-иод-3-метоксибензола и октина-1 в виде желтого масла. Данные ЯМР согласуются с ранее опубликованными данными. [101]

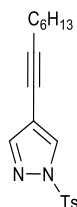
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.19 (т, J = 8.0 Гц, 1H), 7.03-6.97 (м, 1H), 6.97-6.91 (м, 1H), 6.87-6.78 (м, 1H), 3.79 (с, 3H, -OCH₃), 2.40 (т, J = 7.1 Гц, 2H, -CH₂-), 1.70-1.52 (м, 2H, -CH₂-), 1.52-1.41 (м, 2H, -CH₂-), 1.41-1.23 (м, 4H, -CH₂-), 0.91 (т, J = 6.7 Гц, 3H, -CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 159.41, 129.35, 125.26, 124.24, 116.53, 114.20, 90.51, 80.60, 55.34, 31.51, 28.85, 28.76, 22.70, 19.54, 14.20.

ИК (ν/см⁻¹): 3000 (оч. сл.), 2954 (сл.), 2930 (ср.), 2857 (сл.), 2835 (сл.), 1604 (ср.), 1598 (ср.), 1583 (ср.), 1574 (ср.), 1489 (ср.), 1480 (ср.), 1464 (ср.), 1427 (ср.), 1378 (оч. сл.), 1316 (ср.), 1286 (с.), 1268 (ср.), 1224 (оч. сл.), 1206 (с.), 1200 (с.), 1174 (ср.), 1164 (с.), 1111 (оч. сл.), 1082 (оч. сл.), 1044 (с.), 1014 (сл.), 993 (сл.), 942 (оч. сл.), 873 (сл.), 853 (ср.), 812 (сл.), 776 (с.), 724 (сл.), 686 (оч. с.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для (C₁₅H₂₁O)⁺ [M+H]⁺ 217.1587; найдено: 217.1574.

4-(Окт-1-ин-1-ил)-1-тозил-1H-пиразол (18)



В соответствии с описанной в литературе методикой [102], 4-(окт-1-ин-1-ил)-1-тозил-1H-пиразол (1.49 г, 75%) был получен из 4-иод-1-тозил-1H-пиразола и октина-1 в виде белого порошка. Данные ЯМР соответствуют ранее опубликованным данным [103].

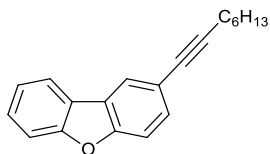
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 8.09 (с, 1H), 7.87 (д, J = 8.0 Гц, 2H), 7.67 (с, 1H), 7.33 (д, J = 8.1 Гц, 2H), 2.42 (с, 3H, -CH₃), 2.34 (т, J = 7.1 Гц, 2H, -CH₂-), 1.58-1.51 (м, 2H, -CH₂-), 1.44-1.37 (м, 2H, -CH₂-), 1.34-1.24 (м, 4H), 0.91-0.87 (м, 3H, -CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 147.2, 146.3, 133.8, 132.6, 130.2, 128.4, 107.7, 93.8, 69.4, 31.5, 28.7, 28.6, 22.7, 21.9, 19.5, 14.2.

ИК (ν/см⁻¹): 2954 (оч. сл.), 2928 (сл.), 2857 (оч. сл.), 1596 (оч. сл.), 1455 (оч. сл.), 1384 (ср.), 1343 (оч. сл.), 1321 (сл.), 1191 (ср.), 1172 (ср.), 1120 (оч. сл.), 1093 (ср.), 1054 (оч. сл.), 1028 (сл.), 1018 (сл.), 951 (сл.), 871 (оч. сл.), 811 (сл.), 702 (сл.), 670 (оч. с.), 654 (ср.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для ($C_{18}H_{23}N_2O_2S^+$) $[M+H]^+$ 331.1475; найдено: 331.1481.

2-(Окт-1-ин-1-ил)дibenзо[b,d]фуран (20)



В соответствии с описанной в литературе методикой [102], из 2-бромдibenзо[b,d]фурана и октина-1 был получен 2-(окт-1-ин-1-ил)дibenзо[b,d]фуран (2.5 г, 92%) в виде желтого масла.

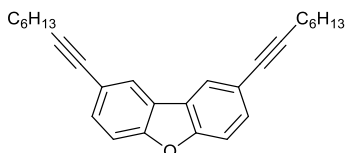
1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ 8.00 (с, 1H), 7.92 (д, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.56 (д, $J = 8.2$ Гц, 1H), 7.53-7.42 (м, 3H), 7.35 (т, $J = 7.5$ Гц, 1H), 2.45 (т, $J = 7.1$ Гц, 2H, $-CH_2-$), 1.65 (р, $J = 7.2$ Гц, 2H, $-CH_2-$), 1.54-1.44 (м, 2H, $-CH_2-$), 1.41-1.31 (м, 4H, $-CH_2-$), 0.98-0.89 (м, 3H, $-CH_3$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$) δ 156.7, 155.5, 130.9, 127.6, 124.4, 124.0, 123.9, 123.0, 120.9, 118.8, 111.9, 111.7, 89.6, 80.6, 31.6, 29.0, 28.8, 22.7, 19.6, 14.2.

ИК (ν/cm^{-1}): 2954 (сл.), 2928 (сл.), 2856 (сл.), 1591 (оч. сл.), 1475 (ср.), 1449 (ср.), 1427 (сл.), 1377 (оч. сл.), 1338 (оч. сл.), 1329 (оч. сл.), 1311 (оч. сл.), 1279 (сл.), 1246 (сл.), 1230 (сл.), 1194 (с.), 1157 (сл.), 1149 (сл.), 1120 (сл.), 1104 (сл.), 1020 (сл.), 1007 (оч. сл.), 969 (оч. сл.), 930 (оч. сл.), 882 (сл.), 864 (сл.), 840 (ср.), 813 (ср.), 765 (сл.), 746 (оч. с.), 726 (ср.), 702 (сл.), 692 (сл.), 631 (сл.), 613 (ср.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для ($C_{20}H_{21}O^+$) $[M+H]^+$ 277.1587; найдено: 277.1563.

2,8-Ди(окт-1-ин-1-ил)дibenзо[b,d]фуран (19)



В соответствии с описанной в литературе методикой [102], из 2,8-дииоддibenзо[b,d]фурана и октина-1 был получен 2,8-ди(окт-1-ин-1-ил)дibenзо[b,d]фуран (1.9 г, 99%) в виде желтого масла.

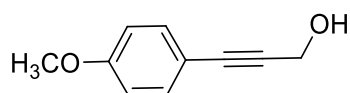
1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ 7.95 (с, 2H), 7.56-7.39 (м, 4H), 2.44 (т, $J = 7.1$ Гц, 4H, $-CH_2-$), 1.75-1.58 (м, 4H, $-CH_2-$), 1.56-1.44 (м, 4H, $-CH_2-$), 1.42-1.30 (м, 8H, $-CH_2-$), 0.98-0.87 (м, 6H, $-CH_3$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$) δ 155.8, 131.2, 124.1, 124.0, 119.1, 111.8, 89.8, 80.5, 31.6, 28.9, 28.8, 22.7, 19.6, 14.2.

ИК (ν/cm^{-1}): 2954 (сл.), 2928 (ср.), 2857 (сл.), 1481 (ср.), 1455 (ср.), 1430 (сл.), 1378 (оч. сл.), 1350 (оч. сл.), 1330 (оч. сл.), 1292 (оч. сл.), 1271 (сл.), 1247 (ср.), 1223 (оч. сл.), 1193 (оч. с.), 1119 (сл.), 1023 (сл.), 877 (ср.), 842 (сл.), 813 (с.), 731 (сл.), 703 (сл.), 685 (сл.), 648 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для ($C_{28}H_{33}O^+$) $[M+H]^+$ 385.2526; найдено: 385.2505.

3-(4-Метоксифенил)проп-2-ин-1-ол (21)

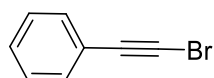


В соответствии с описанной в литературе методикой [102], 3-(4-метоксифенил)проп-2-ин-1-ол (715 мг, 44%) был получен в виде коричневого порошка. Данные ЯМР согласуются с ранее опубликованными данными. [104]

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.42-7.31 (м, 2H), 6.89-6.78 (м, 2H), 4.48 (с, 2H, $-\text{CH}_2\text{-OH}$), 3.81 (с, 3H, $-\text{OCH}_3$), 1.66 (с, 1H, $-\text{OH}$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 159.9, 133.3, 114.7, 114.1, 86.0, 85.8, 55.4, 51.9.

(Бромэтинил)бензол (22)

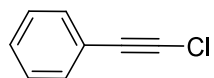


В соответствии с описанной в литературе методикой [75], из фенилацетилена и N-бромсукцинимид (в качестве катализатора использовался AgNO_3) был получен (бромэтинил)бензол (24 г, 94%) в виде бесцветного масла. Данные ЯМР согласуются с ранее опубликованными данными. [75]

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.50-7.42 (м, 2H), 7.38-7.28 (м, 3H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 132.1, 128.8, 128.5, 122.8, 80.2, 49.9.

(Хлорэтинил)бензол (23)

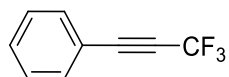


В соответствии с описанной в литературе методикой [105], из фенилацетилена и N-хлорсукцинимид (в качестве катализатора использовался AgNO_3) был получен (хлорэтинил)бензол (960 мг, 58%) в виде бледно-желтого масла. Данные ЯМР согласуются с ранее опубликованными данными. [106]

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.48-7.42 (м, 2H), 7.39-7.27 (м, 3H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 132.1, 128.7, 128.5, 122.3, 69.5, 68.2.

(3,3,3-Трифторпроп-1-инил)бензол (24)



В соответствии с модифицированной литературной процедурой [76], был получен (3,3,3-трифторпроп-1-инил)бензол (394 мг, 20%) в виде бесцветного масла.

Стадия 1. Смесь бензилбромид (200 ммоль, 34.20 г, 23.8 мл) и Ph_3P (200 ммоль, 52.46 г) в толуоле (100 мл) нагревали при 80 °C в течение ночи. Затем реакционную смесь фильтровали, а продукт промывали толуолом (2 x 20 мл). Полученный бензилтрифенилфосфонийбромид (выход 99%) использовали без дополнительной очистки.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.78-7.63 (м, 9H), 7.63-7.52 (м, 6H), 7.22-7.13 (м, 1H), 7.13-7.00 (м, 4H), 5.29 (д, $J = 14.3$ Гц, 2H).

Стадия 2. Раствор $n\text{-BuLi}$ (2.5 М, 10 мл, 25 ммоль) добавляли к суспензии бромида бензилтрифенилфосфония (20.8 ммоль, 9.03 г) в ТГФ (50 мл) при 20 °С. После перемешивания при 20 °С в течение 1 часа к реакционной смеси при той же температуре добавляли трифторуксусный ангидрид (20.8 ммоль, 4.38 г). Реакционную смесь перемешивали в течение 16 часов, затем добавляли 1 мл метанола. После упаривания растворителя и последующей флеш-хроматографии с использованием смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{MeOH} = 50:1$ получали α -(трифторацетил)бензилидентрифенилфосфоран (55%, 5.21 г) в виде белого порошка.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.59-7.47 (м, 9H), 7.47-7.36 (м, 6H), 7.10-6.94 (м, 5H).

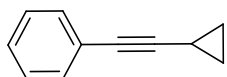
Стадия 3. α -(Трифторацетил)бензилидентрифенилфосфоран (11.6 ммоль, 5.21 г) нагревали с помощью строительного фена STEINEL HG 2320 E с температурой воздушного потока 350 °С постепенно увеличивая температуру до 650 °С в динамическом вакууме (1 Торр) в течение 2 часов, образующийся при этом (3,3,3-трифторпроп-1-инил)бензол собирали в охлажденную до -78 °С ловушку. Собранную жидкость растворяли в пентане, дважды промывали 5% раствором NaHCO_3 и один раз водой. Органическую фазу отделяли, сушили над Na_2SO_4 и фильтровали через слой SiO_2 , используя пентан в качестве элюента. Упаривание растворителя дало желаемый продукт (394 мг, 20%) в виде бесцветного масла. Данные ЯМР согласуются с ранее опубликованными данными. [107]

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.63-7.53 (м, 2H), 7.53-7.44 (м, 1H), 7.44-7.35 (м, 2H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 132.6 (кв, $J = 1.6$ Гц), 131.0, 128.8, 118.7 (кв, $J = 1.9$ Гц), 115.0 (кв, $J = 256.8$ Гц, $-\text{CF}_3$), 86.7 (кв, $J = 6.4$ Гц, $\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CF}_3$), 75.8 (кв, $J = 52.5$ Гц, $\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CF}_3$).

^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -49.8 (с).

(Циклопропилэтинил)бензол (26)

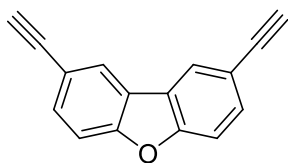


В соответствии с описанной в литературе процедурой [108], из (5-хлорпент-1-инил)бензола был получен (циклопропилэтинил)бензол (350 мг, 30%) в виде бесцветного масла. Данные ЯМР согласуются с ранее опубликованными данными. [109]

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.44-7.34 (м, 2H), 7.31-7.22 (м, 3H), 1.51-1.40 (м, 1H, $-\text{CH}-$), 0.92-0.77 (м, 4H, $-\text{CH}_2-$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 131.7, 128.3, 127.6, 124.0, 93.5, 77.2, 75.9, 8.7, 0.3.

2,8-Диэтинилдибензо[b,d]фуран (25)



В 100 мл колбу Шленка, снабженную магнитной мешалкой, поместили 2,8-диiodдобензо[b,d]фуран (10 ммоль, 4.2 г), $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ (2 мол. %, 140 мг) и CuI (4 мол. %, 76 мг). Колбу Шленка завакуумировали, заполнили аргоном, после чего добавили ТГФ (33 мл), Et_3N (240 ммоль, 24.24 г, 33 мл) и этинилтриметилсилан (24 ммоль, 2.36 г). Реакционную смесь поместили в прогретую заранее масляную баню (30 °С) и оставили подключенной к линии Шленка во избежание увеличения давления. После перемешивания в течение 12 часов реакционную смесь охладил, отфильтровал через небольшой слой силикагеля (высота 4 см, диаметр 3.5 см), твердый остаток на поверхности силикагеля промывали CH_2Cl_2 , пока ТСХ не показало отсутствие продукта в элюате. Фильтраты объединили и упарили досуха в вакууме, 2,8-бис((триметилсилил)этинил)дibenzo[b,d]фуран был получен в чистом виде после флеш-хроматографии (элюент: смесь петролейный эфир- CH_2Cl_2) с выходом 75% (2.73 г).

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.04 (д, $J = 1.6$ Гц, 2H), 7.58 (дд, $J = 8.5, 1.7$ Гц, 2H), 7.47 (д, $J = 8.5$ Гц, 2H), 0.29 (с, 18H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 156.4, 131.8, 124.8, 123.9, 118.2, 111.9, 105.1, 93.6, 0.2.

В круглодонной колбе смешали 2,8-бис((триметилсилил)этинил)дibenzo[b,d]фуран (7.3 ммоль, 2.62 г), NH_4F (29.1 ммоль, 1.08 г) и Bu_4NCl (1 мол. %, 20 мг), после чего добавили CH_3OH (22 мл) и ТГФ (18 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 12 ч. Реакционную смесь упарили, добавили H_2O (20 мл), полученный осадок отфильтровали. Грязный продукт промыли H_2O (2x10 мл) и высушили в вакууме масляного насоса. Затем осадок промыли CH_2Cl_2 (2x10 мл), получив 2,8-диэтинилдibenzo[b,d]фуран в виде светло-коричневого порошка (1.2 г, 76%).

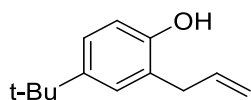
^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ 8.39 (с, 2H), 7.92 – 7.44 (м, 4H), 4.21 (с, 2H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ 155.6, 131.7, 125.3, 123.3, 116.9, 112.3, 83.3, 80.1.

Общая методика 4. Синтез 2-аллил фенолов

Смесь аллилфенилового эфира (15 ммоль) и ВНТ (0.1 мол%) нагревали при температуре 200 °С в атмосфере Ar в течение 12 ч. Реакционную смесь охладил до комнатной температуры. Чистый продукт был получен после флеш-хроматографии.

2-Аллил-4-трет-бутилфенол (27)

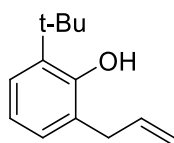


2-Аллил-4-трет-бутилфенол был получен по общей методике 4 в виде желтого масла (2.73 г, 91 %). Спектры ^1H ЯМР и ^{13}C согласуются с описанными ранее в литературе [110].

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.20 – 7.08 (м, 2H), 6.76 (д, $J = 8.3$ Гц, 1H), 6.24 – 5.91 (м, 1H), 5.26 – 5.10 (м, 2H), 4.85 (с, 1H, -OH), 3.48 – 3.31 (м, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.30 (с, 9H, t-Bu).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 152.0, 143.8, 136.8, 127.5, 124.8, 124.6, 116.5, 115.5, 35.8, 34.2, 31.7.

2-Аллил-6-трет-бутилфенол (28)

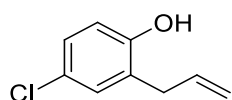


2-Аллил-6-трет-бутилфенол был получен по общей методике 4 в виде желтого масла (2.39 г, 79 %).

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.25 – 7.17 (м, 1H), 7.05 – 6.93 (м, 1H), 6.91 – 6.77 (м, 1H), 6.18 – 5.91 (м, 1H), 5.34 – 5.12 (м, 3H), 3.53 – 3.35 (м, 2H), 1.42 (с, 9H, t-Bu).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 153.7, 136.9, 136.5, 128.4, 125.8, 125.1, 120.3, 117.3, 36.4, 34.8, 29.9, 29.8.

2-Аллил-4-хлорфенол (29)



2-Аллил-4-хлорфенол был получен по общей методике 4 в виде желтого масла (2.25 г, 75 %). Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР согласуются с описанными ранее в литературе. [111]

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.16 – 7.01 (м, 2H), 6.80 – 6.66 (м, 1H), 6.12 – 5.85 (м, 1H), 5.26 – 5.07 (м, 2H), 4.96 (с, 1H), 3.50 – 3.28 (м, 2H).

Общая методика 5. Синтез бисиминов

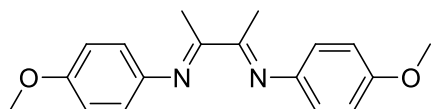
а) Дикетон (1 экв., 25 ммоль) добавили по каплям к раствору ариламина (2 экв., 50 ммоль) в MeOH (57 мл). К реакционной смеси добавили HCOOH (50 мкл) и перемешивали 12 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь охладили до -20°C , после чего отфильтровали выпавший осадок и промыли ледяным MeOH (3×10 мл). Чистый продукт был получен после высушивания полученного осадка в вакууме.

Маточный раствор сконцентрировали до объема 40 мл и охладили до -20°C . Осадок отфильтровали и промыли ледяным MeOH (3×10 мл).

б) Дикетон (1 экв., 25 ммоль) добавили по каплям к раствору ариламина (2 экв., 50 ммоль) и MgSO_4 (4.2 экв., 105 ммоль, 12.6 г) в CH_2Cl_2 (500 мл). К реакционной смеси добавили HCOOH (50 мкл) и перемешивали 48 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь отфильтровали,

твердый остаток промыли CH_2Cl_2 , после чего объединенные фильтраты упарили досуха. Полученный осадок промыли EtOAc и холодным (0°C) CH_2Cl_2 . Чистый продукт был получен после высушивания полученного осадка в вакууме.

(*N,N'E,N,N'E*)-*N,N'*-(бутан-2,3-диилиден)бис(4-метоксианилин) (30)

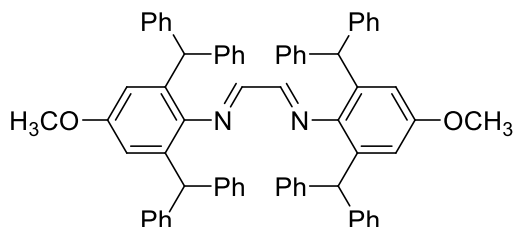


(*N,N'E,N,N'E*)-*N,N'*-(бутан-2,3-диилиден)бис(4-метоксианилин) был получен по общей методике 5а в виде желтого порошка (7.87 г, 90%). Спектры ^1H ЯМР и ^{13}C согласуются с описанными ранее в литературе. [112]

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 6.92 (д, $J = 8.5$ Гц, 4H), 6.77 (д, $J = 8.5$ Гц, 4H), 3.82 (с, 6H, - OCH_3), 2.18 (с, 6H, - CH_3).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 168.6, 156.5, 144.2, 120.7, 114.3, 55.6, 15.6.

(*N,N'E,N,N'E*)-*N,N'*-(этан-1,2-диилиден)бис(2,6-либензгидрил-4-метоксианилин) (32)

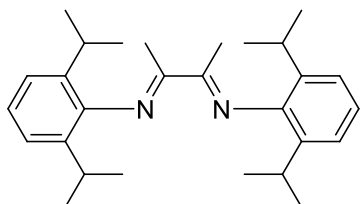


(*N,N'E,N,N'E*)-*N,N'*-(этан-1,2-диилиден)бис(2,6-либензгидрил-4-метоксианилин) был получен по общей методике 5б в виде желтого порошка (17.46 г, 74%). Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР согласуются с описанными ранее в литературе. [113]

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.24 – 7.13 (м, 26H), 7.02 – 6.95 (м, 16H), 6.42 (с, 4H, -CH-), 5.26 (с, 4H, -CH-), 3.51 (с, 6H, - CH_3).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 151.9, 142.6, 136.0, 130.9, 129.6, 128.7, 128.4, 126.8, 114.5, 55.3, 52.6.

(*N,N'E,N,N'E*)-*N,N'*-(бутан-2,3-диилиден)бис(2,6-диизопропиланилин) (31)



(*N,N'E,N,N'E*)-*N,N'*-(бутан-2,3-диилиден)бис(2,6-диизопропиланилин) был получен по общей методике 5а в виде желтого порошка (8.82 г, 87%). Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР согласуются с описанными ранее в литературе. [113]

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.21 – 7.14 (м, 4H), 7.14 – 7.06 (м, 2H), 2.82 – 2.63 (м, 4H, -CH-), 2.08 (с, 6H, - CH_3), 1.26 – 1.11 (м, 24H, - CH_3).

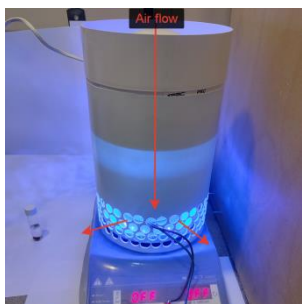
^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 168.3, 146.3, 135.2, 123.9, 123.1, 28.7, 23.2, 22.9, 16.7.

4.4 Синтез β -галогенвинилсульфонов

Общая методика 6. Иодсульфонирование интернальных ацетиленов с использованием источника света с $\lambda_{\text{max}} = 400$ нм

В вialsу с завинчивающейся крышкой объемом 8 мл, снабженную магнитной мешалкой, поместили интернальный алкин (0.5 ммоль), CH_3CN (4 мл), а затем сульфонилиодид (1 ммоль). Через реакционную смесь в течение 1 минуты пропускали аргон. Реакционную смесь перемешивали при облучении фиолетовым светом ($\lambda_{\text{max}} = 400$ нм, 14.5 Вт) в течение 1 часа. Температуру реакционных смесей измеряли с помощью термопары, погруженной в реакционную смесь во время и после завершения реакции; она не превышала 27°C . Затем растворитель выпаривали в вакууме, получая неочищенный продукт. Чистый продукт получали после очистки методом флеш хроматографии (в качестве элюента использовали смесь CH_2Cl_2 и петролейного эфира) в виде белого, желтого, розового масла или твердого вещества.

Для проведения фотохимических реакций мы использовали алюминиевую чашку со светодиодной лентой, которая была помещена в ПВХ-трубу (внутренний диаметр 150 мм, высота 200 мм) с вентиляционными отверстиями внизу (диаметр 10 мм). Для обеспечения достаточного охлаждения реакционной смеси сверху ПВХ-трубы был установлен канальный вентилятор (расход воздуха $280\text{ м}^3/\text{ч}$) (Рисунок 4.4.1).



1. Вид сбоку на фотореакторную установку.



2. Установка фотореактора без охлаждающего вентилятора.



3. Вид сверху на установку фотореактора.



4. Вид сверху на установку фотореактора.



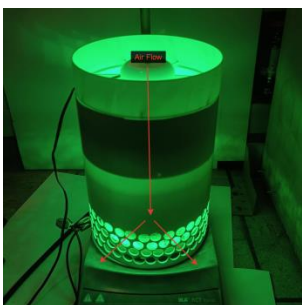
5. Реакционная смесь до и после реакции.

Рисунок 4.4.1. Вид установки для проведения реакции

Общая методика 7. Иодсульфонирование интернальных ацетиленов с использованием источника света с $\lambda_{\max} = 525$ нм

В виалу с завинчивающейся крышкой на 8 мл, снабженную магнитной мешалкой, поместили интернальный алкин (0.5 ммоль), этанол (4 мл), Бенгальский розовый (1 мол. %, 0.005 ммоль, 4.9 мг), а затем сульфонилиодид (0.5 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при облучении зеленым светом ($\lambda_{\max} = 525$ нм, 15 Вт) в течение 1 часа. Температуру реакции измеряли с помощью термopары, погруженной в реакционную смесь во время и после завершения реакции, и она не превышала 27 °С. Затем реакционную смесь разбавляли водой (36 мл) и фильтровали для получения неочищенного продукта. Чистый продукт получали после промывания остатка смесью этанола и воды в соотношении 1/3 в виде белого, желтого и розового твердого вещества.

Для проведения реакции используется светодиодная лента наклеенная на алюминиевую кружку, а для охлаждения реакционной смеси используется вентилятор (Рисунок 4.4.2).



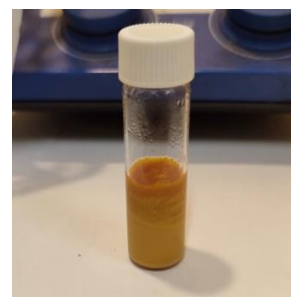
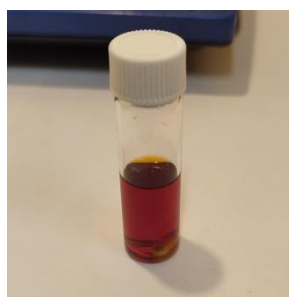
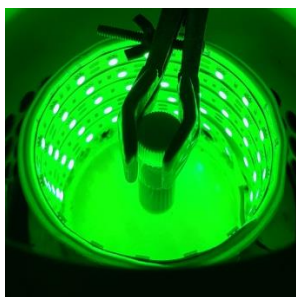
1. Вид сбоку на установку фотореактора



2. Фотореакторная установка без охлаждающего вентилятора



3. Вид сверху на установку фотореактора.



4. Вид сверху на установку фотореактора.

5. Реакционная смесь до реакции

6. Реакционная смесь после реакции

Рисунок 4.4.2. Внешний вид реакционной установки

Общая методика 8. Иодсульфонилирование ацетиленов с использованием источника света с $\lambda_{max} = 625$ нм

В виале на 8 мл к раствору алкина (0.5 ммоль) в CH_3CN (4 мл) добавляли соответствующий сульфонилиодид (0.5 ммоль). Через реакционную смесь в течение 1 минуты пропускали аргон. Реакционную смесь перемешивали при облучении красным светом ($\lambda_{max} = 625$ нм, 15.7 Вт) в течение 1 часа при 25 °С. Температуру реакционных смесей измеряли с помощью термопары, погруженной в реакционную смесь во время и после завершения реакции, и она не превышала 27 °С. Затем растворитель упаривали в вакууме. Чистый продукт получали с помощью флеш хроматографии с использованием смеси CH_2Cl_2 : ПЭ в качестве элюента.

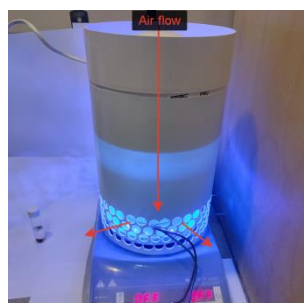
Общая методика 9. Бромсульфонилирование ацетиленов с использованием источника света с $\lambda_{max} = 400$ нм без использования бисиминов

В виале с закручивающейся крышкой и магнитным якорем смешали алкин (0.5 ммоль) и CH_2Cl_2 (4 мл). В реакционную смесь добавили сульфонил бромид (0.5 ммоль), после чего через полученный раствор пропускали ток аргона в течение 1 мин. Реакционную смесь перемешивали при облучении фиолетовым светом ($\lambda_{max} = 400$ нм, 14.5 Вт) в течение 1 ч. Температуру реакционных смесей измеряли с помощью термопары, погруженной в реакционную смесь во время и после завершения реакции, и она не превышала 27 °С. Реакционную смесь упарили, продукт очищали флеш-хроматографией (элюент: смесь CH_2Cl_2 -петролейный эфир). В случае бис(алкинов) в реакционную смесь добавляли 2 эквивалента TsBr.

Общая методика 10. Бромсульфонилирование ацетиленов с использованием источника света с $\lambda_{\max} = 400$ нм с использованием бисиминов

В виале с закручивающейся крышкой и магнитным якорем смешали алкин (0.5 ммоль), бисимин (1 мол. %) и CH_2Cl_2 (4 мл). В реакционную смесь добавили сульфонил бромид (0.5 ммоль), после чего через полученный раствор пропускали ток аргона в течение 1 мин. Реакционную смесь перемешивали при облучении фиолетовым светом ($\lambda_{\max} = 400$ нм, 14.5 Вт) в течение 1 часа. Температуру реакционных смесей измеряли с помощью термопары, погруженной в реакционную смесь во время и после завершения реакции, и она не превышала 27 °С. Реакционную смесь упарили, продукт очищали флеш-хроматографией (элюент: смесь CH_2Cl_2 -петролейный эфир). В случае бис(алкинов) в реакционную смесь добавляли 2 эквивалента TsBr.

Стандартная установка для проведения реакции представлена на рисунке 4.4.3.



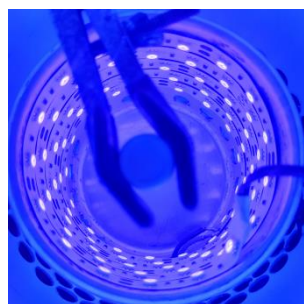
Вид с боку



Установка без вентилатора



Вид сверху



Вид сверху при облучении



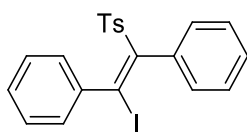
Реакционная смесь до и после реакции



Реакционная смесь до и после реакции с добавкой бисимины

Рисунок 4.4.3. Внешний вид установки для бромсульфонилирования

E-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)дифенил (**40**)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)дибензол (227 мг, 99%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 196-198 °С. Данные ЯМР согласуются с ранее опубликованными данными [24].

В соответствии с общей методикой 7, был получен *E*-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)дибензол (213 мг, 93%) в виде белого порошка, т.пл. (EtOH) 165-167 °С.

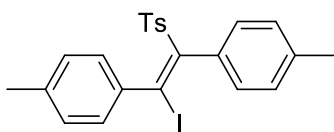
В соответствии с общей методикой 8, был получен *E*-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)дибензол (207 мг, 90%) в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 195-196 °С.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.43-7.30 (м, 8H, Ph-H), 7.26 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H, Ts-H), 7.21-7.14 (м, 2H, Ph-H), 7.10 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H, Ts-H), 2.37 (с, 3H, -CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 149.3, 144.4, 142.7, 139.5, 136.9, 130.4, 129.3, 129.1, 128.7, 128.5, 128.0, 127.5, 118.2, 21.7.

ИК (ν/см⁻¹): 3062 (сл.), 3048 (сл.), 2977 (оч. сл.), 2920 (оч. сл.), 1622 (ср.), 1597 (ср.), 1588 (сл.), 1492 (сл.), 1447 (ср.), 1400 (сл.), 1384 (сл.), 1326 (оч. с.), 1304 (ср.), 1278 (сл.), 1235 (оч. сл.), 1174 (ср.), 1161 (ср.), 1148 (оч. с.), 1115 (сл.), 1085 (ср.), 1021 (сл.), 1001 (сл.), 946 (сл.), 907 (сл.), 860 (оч. сл.), 811 (ср.), 799 (сл.), 781 (с.), 750 (сл.), 710 (ср.), 699 (с.), 696 (с.), 669 (сл.), 656 (сл.), 629 (ср.), 582 (с.), 559 (оч. с.), 530 (ср.), 495 (сл.), 481 (сл.), 448 (оч. сл.).

E-4,4'-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)бис(метилбензол) (41)



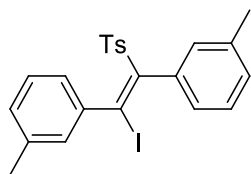
В соответствии с общей методикой 6 *E*-4,4'-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)бис(метилбензол) (226 мг, 93%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CHCl₃) 174-175 °С. Данные ЯМР соответствуют ранее опубликованным данным. [114]

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.38-7.28 (м, 4H), 7.26-7.17 (м, 4H), 7.17-7.12 (м, 2H), 7.12-7.06 (м, 2H), 2.44 (с, 3H, -CH₃), 2.43 (с, 3H, -CH₃), 2.42 (с, 3H, -CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 148.9, 144.2, 140.0, 139.3, 139.2, 137.1, 136.7, 130.3, 129.2, 129.1, 128.7, 128.6, 127.5, 118.9, 21.8, 21.6.

ИК (ν/см⁻¹): 3041 (сл.), 3026 (сл.), 2949 (сл.), 2918 (сл.), 2867 (сл.), 1911 (оч. сл.), 1793 (оч. сл.), 1617 (ср.), 1596 (ср.), 1509 (ср.), 1494 (сл.), 1449 (сл.), 1404 (сл.), 1382 (сл.), 1313 (с.), 1300 (с.), 1290 (ср.), 1208 (сл.), 1188 (ср.), 1178 (ср.), 1146 (оч. с.), 1122 (сл.), 1084 (с.), 1039 (сл.), 1021 (ср.), 949 (сл.), 927 (ср.), 823 (с.), 809 (с.), 786 (сл.), 757 (сл.), 727 (сл.), 705 (ср.), 686 (ср.), 665 (сл.), 652 (с.), 613 (оч. сл.), 589 (с.), 566 (оч. с.), 535 (с.), 518 (сл.), 505 (ср.), 468 (ср.), 418 (оч. сл.).

E-3,3'-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)бис(метилбензол) (42)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-3,3'-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)бис(метилбензол) (232 мг, 95%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 172-173 °С.

В соответствии с общей методикой 7 *E*-3,3'-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)бис(метилбензол) (217 мг, 89%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (EtOH) 197-198 °С.

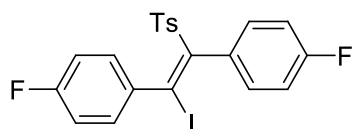
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.35-7.19 (м, 6H), 7.17-7.08 (м, 4H), 7.08-7.05 (с, 1H), 7.04-6.99 (м, 2H), 2.41 (с, 3H, -CH₃), 2.39 (с, 3H, -CH₃), 2.37 (с, 3H, -CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 149.5, 144.1, 142.5, 139.4, 138.2, 137.6, 137.3, 130.9, 130.1, 129.9, 129.2, 128.7, 128.3, 128.1, 127.9, 127.5, 124.8, 118.1, 21.7, 21.6, 21.5.

ИК (ν/см⁻¹): 3061 (оч. сл.), 3037 (сл.), 3025 (сл.), 2976 (сл.), 2950 (сл.), 2916 (сл.), 2853 (сл.), 2732 (оч. сл.), 1903 (оч. сл.), 1788 (оч. сл.), 1621 (сл.), 1595 (ср.), 1583 (сл.), 1492 (сл.), 1480 (сл.), 1455 (сл.), 1414 (сл.), 1374 (сл.), 1313 (с.), 1301 (с.), 1288 (ср.), 1266 (сл.), 1234 (сл.), 1168 (сл.), 1143 (оч. с.), 1115 (сл.), 1085 (с.), 1039 (сл.), 1018 (сл.), 996 (сл.), 966 (сл.), 893 (сл.), 828 (сл.), 802 (с.), 750 (оч. сл.), 702 (с.), 690 (с.), 669 (ср.), 654 (сл.), 636 (сл.), 629 (сл.), 593 (ср.), 565 (с.), 549 (сл.), 527 (сл.), 522 (сл.), 503 (сл.), 494 (ср.), 480 (сл.), 459 (оч. сл.), 435 (сл.), 415 (оч. сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для (C₂₃H₂₂IO₂S)⁺ [M+H]⁺ 489.0380; найдено: 489.0377.

E-4,4'-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)бис(фторбензол) (**43**)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-4,4'-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)бис(фторбензол) (238 мг, 96%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 196-197 °С (лит. данные т.пл. 188-190 °С). Данные ЯМР согласуются с ранее опубликованными данными [29].

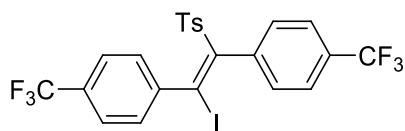
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.37 (дд, *J* = 8.7, 5.2 Гц, 2H), 7.29-7.26 (м, 2H), 7.18-7.11 (м, 4H), 7.09-7.01 (м, 4H), 2.39 (с, 3H).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 163.27 (д, *J* = 250.1 Гц), 162.99 (д, *J* = 250.2 Гц), 149.0, 144.8, 138.5 (д, *J* = 3.5 Гц), 135.4 (д, *J* = 3.6 Гц), 136.7, 132.5 (д, *J* = 8.6 Гц), 129.7 (д, *J* = 8.5 Гц), 132.5, 132.4, 129.7, 129.6, 129.5, 128.6, 117.5, 115.8 (д, *J* = 21.9 Гц), 115.2 (д, *J* = 22.1 Гц), 21.8.

^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -110.8 (с, 1F, Ar-F), -111.1 (с, 1F, Ar-F).

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3103 (оч. сл.), 3065 (сл.), 3045 (оч. сл.), 2921 (оч. сл.), 1633 (сл.), 1624 (сл.), 1601 (ср.), 1508 (оч. с.), 1407 (оч. сл.), 1384 (оч. сл.), 1324 (с.), 1304 (ср.), 1290 (сл.), 1241 (с.), 1233 (с.), 1178 (сл.), 1158 (с.), 1148 (оч. с.), 1095 (сл.), 1085 (ср.), 1017 (сл.), 958 (сл.), 925 (сл.), 860 (сл.), 847 (с.), 836 (ср.), 807 (ср.), 770 (ср.), 744 (сл.), 712 (сл.), 709 (ср.), 694 (ср.), 672 (сл.), 641 (сл.), 630 (сл.), 589 (с.), 569 (с.), 532 (ср.), 515 (сл.), 509 (сл.), 490 (ср.), 472 (сл.), 462 (сл.).

E-4,4'-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)бис((трифторметил)бензол) (**44**)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-4,4'-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)бис((трифторметил)бензол) (295 мг, 99%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH_2Cl_2) 242-243 °C.

В соответствии с общей методикой 7 *E*-4,4'-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)бис((трифторметил)бензол) (245 мг, 82%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (EtOH) 220-221 °C.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.64 (т, $J = 8.3$ Гц, 2H), 7.46 (д, $J = 8.1$ Гц, 1H), 7.32 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.28-7.22 (м, 2H), 7.13 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 2.39 (с, 3H, $-\text{CH}_3$).

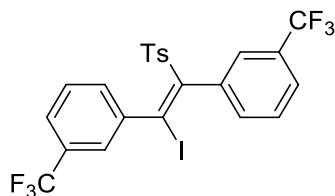
^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 149.6, 145.7, 145.3, 142.4, 136.1, 131.61 (кв, $J = 32.8$ Гц, 1C, $\underline{\text{C}}-\text{CF}_3$), 131.10 (кв, $J = 32.8$ Гц, 1C, $\underline{\text{C}}-\text{CF}_3$), 130.8, 129.7, 128.6, 127.7, 125.65 (кв, $J = 3.7$ Гц, 2C, $-\underline{\text{C}}-\text{CF}_3$), 125.15 (кв, $J = 3.7$ Гц, 2C, $-\underline{\text{C}}-\text{CF}_3$), 123.87 (кв, $J = 272.5$ Гц, 1C, $-\text{CF}_3$), 123.84 (кв, $J = 272.4$ Гц, 1C, $-\text{CF}_3$), 115.6, 21.8.

^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -62.74 (с, 3F, $-\text{CF}_3$), -62.75 (с, 3F, $-\text{CF}_3$).

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 1629 (ср.), 1614 (ср.), 1409 (ср.), 1325 (оч. с.), 1304 (ср.), 1191 (ср.), 1176 (с.), 1153 (с.), 1123 (с.), 1109 (ср.), 1085 (ср.), 1067 (с.), 1018 (ср.), 936 (сл.), 856 (ср.), 848 (ср.), 813 (ср.), 757 (сл.), 710 (сл.), 700 (сл.), 682 (сл.), 638 (сл.), 628 (ср.), 606 (сл.), 598 (ср.), 562 (ср.), 530 (ср.), 503 (сл.), 467 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для ($\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{IO}_2\text{S}^+$) $[\text{M}+\text{H}]^+$ 596.9814; найдено: 596.9814.

E-3,3'-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)бис((трифторметил)бензол) (**45**)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-3,3'-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)бис((трифторметил)бензол) (295 мг, 99%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 159-161 °С.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.70-7.63 (м, 2H), 7.63-7.54 (м, 3H), 7.54-7.47 (м, 2H), 7.29 (с, 1H), 7.24-7.19 (м, 2H), 7.16-7.11 (м, 2H), 2.38 (с, 3H).

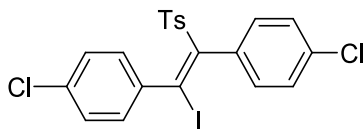
¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 149.8, 145.5, 142.9, 139.8, 136.1, 133.7, 131.1 (кв, *J* = 32.8 Гц), 130.6 (кв, *J* = 32.9 Гц), 129.7, 129.3, 128.8, 128.6, 127.4 (кв, *J* = 3.7 Гц), 126.5 (кв, *J* = 281.7 Гц, -CF₃), 126.3 (кв, *J* = 3.7 Гц), 126.1 (кв, *J* = 3.7 Гц), 124.1 (кв, *J* = 3.8 Гц), 115.9, 21.7.

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃) δ -62.7 (с, 3F, CF₃), -62.8 (с, 3F, CF₃).

ИК (ν/см⁻¹): 2958 (оч. сл.), 2925 (сл.), 2853 (оч. сл.), 1638 (ср.), 1384 (ср.), 1331 (сл.), 1223 (оч. сл.), 1149 (сл.), 1126 (сл.), 1081 (оч. сл.), 969 (оч. сл.), 810 (сл.), 702 (сл.), 684 (сл.), 662 (сл.), 559 (сл.), 531 (сл.).

ESI-HRMS (*m/z*): вычислено для (C₂₃H₁₆F₆IO₂S⁺) [M+H]⁺ 596.9814; найдено: 596.9811.

E-4,4'-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)бис(хлорбензол) (46)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-4,4'-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)бис(хлорбензол) (214 мг, 81%) был получен в виде бледно-розового порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 199-200 °С.

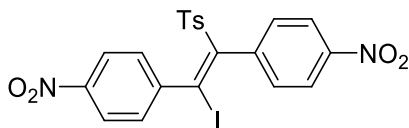
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.41-7.36 (м, 4H), 7.36-7.28 (м, 4H), 7.19 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 7.16-7.11 (м, 2H), 2.44 (с, 3H, -CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 149.0, 144.9, 140.8, 137.6, 136.5, 135.7, 135.3, 131.8, 129.6, 128.9, 128.8, 128.6, 128.3, 116.9, 21.8.

ИК (ν/см⁻¹): 3080 (оч. сл.), 3052 (оч. сл.), 2921 (оч. сл.), 1911 (оч. сл.), 1612 (сл.), 1594 (сл.), 1489 (ср.), 1398 (ср.), 1378 (сл.), 1314 (оч. с.), 1304 (ср.), 1291 (ср.), 1266 (сл.), 1183 (сл.), 1145 (с.), 1085 (с.), 1015 (ср.), 956 (сл.), 931 (ср.), 835 (ср.), 829 (ср.), 810 (с.), 727 (ср.), 712 (ср.), 687 (ср.), 672 (сл.), 656 (сл.), 641 (сл.), 569 (оч. с.), 531 (ср.), 484 (сл.), 418 (сл.).

ESI-HRMS (*m/z*): вычислено для (C₂₁H₁₆Cl₂IO₂S⁺) [M+H]⁺ 528.9287; найдено: 528.9287.

E-4,4'-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)бис(нитробензол) (47)



В соответствии с общей методикой 6 (В связи с низкой растворимостью исходного алкина в условиях реакции, TsI добавляли двумя порциями по 0.5 ммоль. Первую порцию TsI добавляли сразу, вторую – после 1 часа облучения в фотореакторе. Общее время облучения реакционной смеси составляло 2 часа) *E*-4,4'-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)бис(нитробензол) (198 мг, 72%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 238-239 °С.

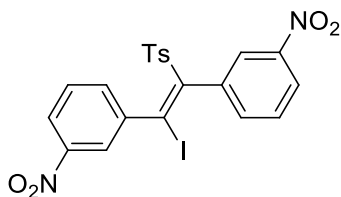
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 8.34-8.26 (м, 2H), 8.26-8.19 (м, 2H), 7.61-7.52 (м, 2H), 7.38-7.31 (м, 2H), 7.27 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H), 7.19 (д, *J* = 8.0 Гц, 2H), 2.41 (с, 1H, -CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 149.2, 148.4, 148.3, 148.0, 146.0, 144.7, 135.5, 131.6, 130.0, 128.7, 128.2, 123.9, 123.6, 114.6, 21.9.

ИК (ν/см⁻¹): 3114 (сл.), 2925 (оч. сл.), 2854 (оч. сл.), 1635 (ср.), 1595 (ср.), 1515 (оч. с.), 1490 (сл.), 1379 (сл.), 1349 (оч. с.), 1320 (с.), 1286 (ср.), 1184 (сл.), 1150 (с.), 1084 (ср.), 1014 (сл.), 939 (сл.), 868 (ср.), 820 (сл.), 815 (ср.), 764 (сл.), 702 (ср.), 571 (с.), 523 (сл.).

ESI-HRMS (*m/z*): вычислено для (C₂₁H₁₆IN₂O₆S⁺) [M+H]⁺ 550.9768; найдено: 550.9770.

E-3,3'-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)бис(нитробензол) (**48**)



В соответствии с общей методикой 6 (В связи с низкой растворимостью исходного алкина в условиях реакции, TsI добавляли двумя порциями по 0.5 ммоль. Первую порцию TsI добавляли сразу, вторую – после 1 часа облучения в фотореакторе. Общее время облучения реакционной смеси составляло 2 часа) *E*-3,3'-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)бис(нитробензол) (256 мг, 93%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 279-280 °С.

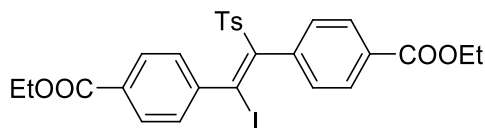
¹H ЯМР (400 МГц, DMSO-*d*₆) δ 8.50-8.03 (м, 4H), 7.97-7.64 (м, 4H), 7.40-7.15 (м, 4H), 2.32 (с, 3H, -CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, DMSO-*d*₆) δ 147.5, 147.1, 147.0, 144.9, 143.7, 139.6, 135.7, 133.4, 130.3, 129.8, 129.7, 128.0, 124.3, 123.3, 121.6, 117.3, 21.0.

ИК (ν/см⁻¹): 3107 (сл.), 3069 (сл.), 2924 (оч. сл.), 2865 (оч. сл.), 1626 (сл.), 1614 (сл.), 1594 (сл.), 1533 (оч. с.), 1523 (с.), 1491 (сл.), 1476 (сл.), 1431 (сл.), 1404 (сл.), 1350 (оч. с.), 1330 (ср.), 1312 (с.), 1304 (ср.), 1193 (сл.), 1188 (сл.), 1183 (сл.), 1144 (с.), 1120 (сл.), 1082 (ср.), 1022 (оч. сл.), 1016 (оч. сл.), 981 (сл.), 908 (сл.), 899 (оч. сл.), 860 (сл.), 820 (ср.), 810 (ср.), 751 (сл.), 731 (сл.), 699 (ср.), 690 (с.), 676 (ср.), 658 (сл.), 635 (сл.), 588 (ср.), 562 (с.), 530 (сл.), 475 (сл.).

ESI-HRMS (*m/z*): вычислено для (C₂₁H₁₆IN₂O₆S⁺) [M+H]⁺ 550.9768; найдено: 550.9768.

E-диэтил 4,4'-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)дибензоат (**49**)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-диэтил 4,4'-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)дибензоат (293 мг, 97%) был получен в виде бледно-розового порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 194-195 °С. В связи с низкой растворимостью исходного алкина в условиях реакции, TsI добавляли двумя порциями по 0.5 ммоль. Первую порцию TsI добавляли сразу, вторую – после 1 часа облучения в фотореакторе. Общее время облучения реакционной смеси составляло 2 часа.

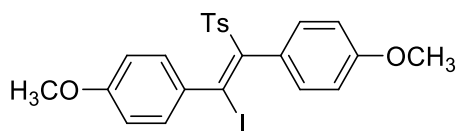
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 8.09 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 8.05 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H), 7.45 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H), 7.31-7.21 (м, 4H), 7.15 (д, *J* = 8.0 Гц, 2H), 4.42 (квд, *J* = 7.2, 2.9 Гц, 4H, -CH₂-CH₃), 2.40 (с, 3H, -CH₃), 1.43 (т, *J* = 7.1 Гц, 6H, -CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 166.1, 165.9, 149.1, 146.7, 145.1, 143.3, 136.2, 131.4, 131.0, 130.5, 129.7, 129.7, 129.4, 128.8, 127.3, 116.5, 61.5, 61.3, 21.8, 14.5, 14.5.

ИК (ν/см⁻¹): 3062 (сл.), 2977 (сл.), 2934 (сл.), 2905 (оч. сл.), 1717 (оч. с.), 1629 (сл.), 1596 (ср.), 1465 (сл.), 1447 (сл.), 1406 (ср.), 1384 (сл.), 1369 (ср.), 1328 (с.), 1311 (ср.), 1274 (оч. с.), 1180 (ср.), 1152 (с.), 1103 (с.), 1085 (ср.), 1019 (ср.), 938 (сл.), 868 (сл.), 812 (ср.), 781 (ср.), 706 (с.), 687 (ср.), 641 (сл.), 634 (сл.), 608 (оч. сл.), 567 (с.), 536 (ср.), 513 (сл.).

ESI-HRMS (*m/z*): вычислено для (C₂₇H₂₆IO₆S⁺) [M+H]⁺ 605.0489; найдено: 605.0482.

E-4,4'-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)бис(метоксибензол) (**50**)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-4,4'-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)бис(метоксибензол) (234 мг, 90%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 187-189 °С (лит. данные: т.пл. 176-178 °С). Данные ЯМР согласуются с ранее опубликованными данными [29].

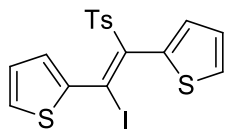
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.35-7.29 (м, 2H), 7.29-7.25 (м, 2H), 7.16-7.04 (м, 4H), 6.90-7.81 (м, 4H), 3.85 (с, 3H, -OCH₃), 3.83 (с, 3H, -OCH₃), 2.36 (с, 3H, Ar-CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 160.2, 160.2, 148.5, 144.1, 137.3, 135.0, 132.1, 131.9, 129.5, 129.3, 128.5, 119.4, 113.8, 113.3, 55.4, 21.7.

ИК (ν/см⁻¹): 2927 (оч. сл.), 2836 (оч. сл.), 1624 (ср.), 1607 (ср.), 1578 (сл.), 1513 (сл.), 1465 (сл.), 1441 (сл.), 1326 (сл.), 1294 (сл.), 1249 (сл.), 1178 (сл.), 1149 (сл.), 1112 (сл.), 1085 (сл.), 1026

(сл.), 922 (оч. сл.), 847 (сл.), 823 (сл.), 810 (сл.), 754 (сл.), 697 (сл.), 643 (сл.), 596 (сл.), 573 (ср.), 544 (сл.), 521 (сл.).

E-2,2'-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)дитиофен (51)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-2,2'-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)дитиофен (189 мг, 80%) был получен в виде желтого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 159-161 °С.

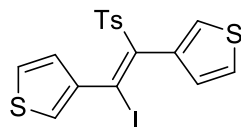
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.50 (дд, *J* = 5.1, 1.2 Гц, 1H), 7.45-7.37 (м, 4H), 7.17-7.10 (м, 2H), 7.02-6.97 (м, 2H), 6.95 (дд, *J* = 3.6, 1.3 Гц, 1H), 2.38 (с, 3H, -CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 145.3, 144.5, 143.7, 139.7, 136.7, 131.1, 130.0, 129.4, 129.0, 129.0, 128.5, 126.9, 126.8, 111.7, 21.8.

ИК (ν/см⁻¹): 3109 (ср.), 3070 (сл.), 2959 (оч. сл.), 2924 (сл.), 2853 (оч. сл.), 1805 (сл.), 1733 (сл.), 1592 (ср.), 1517 (сл.), 1493 (ср.), 1452 (сл.), 1420 (ср.), 1410 (ср.), 1375 (сл.), 1352 (ср.), 1345 (сл.), 1309 (с.), 1301 (с.), 1290 (с.), 1236 (с.), 1211 (сл.), 1186 (ср.), 1151 (оч. с.), 1127 (с.), 1083 (с.), 1041 (ср.), 1018 (ср.), 892 (ср.), 860 (ср.), 840 (ср.), 811 (с.), 750 (ср.), 728 (с.), 704 (оч. с.), 667 (с.), 637 (ср.), 599 (ср.), 568 (с.), 548 (оч. с.), 525 (с.), 484 (ср.), 449 (сл.).

ESI-HRMS (*m/z*): вычислено для (C₁₇H₁₄IO₂S₃⁺) [M+H]⁺ 472.9195; найдено: 472.9195.

E-3,3'-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)дитиофен (52)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-3,3'-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)дитиофен (191 мг, 81%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 216-217 °С.

В соответствии с общей методикой 7 *E*-3,3'-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)дитиофен (177 мг, 75%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (EtOH) 214-215 °С.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.50 (дд, *J* = 3.0, 1.3 Гц, 1H), 7.35-7.29 (м, 2H), 7.29-7.22 (м, 3H), 7.15-7.08 (м, 2H), 7.02 (дд, *J* = 5.0, 1.3 Гц, 1H), 6.91 (дд, *J* = 4.6, 1.6 Гц, 1H), 2.36 (с, 3H, -CH₃).

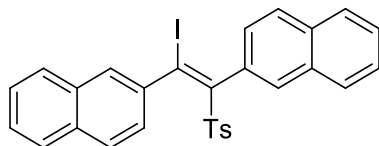
¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 13C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 145.8, 144.3, 141.4, 138.6, 137.2, 129.4, 128.9, 128.2, 128.1, 127.6, 125.9, 125.6, 125.1, 111.8, 21.8.

ИК (ν/см⁻¹): 3109 (ср.), 3090 (ср.), 3075 (сл.), 1662 (сл.), 1618 (сл.), 1596 (ср.), 1490 (сл.), 1406 (сл.), 1354 (оч. сл.), 1320 (оч. с.), 1303 (ср.), 1230 (сл.), 1181 (сл.), 1153 (оч. с.), 1145 (с.), 1117 (сл.), 1087 (ср.), 1019 (сл.), 985 (сл.), 953 (сл.), 877 (сл.), 865 (ср.), 850 (сл.), 830 (ср.), 812 (с.), 794

(сл.), 778 (сл.), 722 (сл.), 704 (ср.), 690 (ср.), 668 (с.), 636 (ср.), 632 (ср.), 625 (ср.), 606 (сл.), 577 (ср.), 546 (ср.), 524 (ср.), 467 (сл.), 452 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для $(C_{17}H_{14}IO_2S_3)^+$ $[M+H]^+$ 472.9195; найдено: 472.9194.

E-2,2'-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)динафталин (**53**)



В соответствии с общей методикой 6 (концентрацию алкина уменьшили вдвое, а в качестве растворителя использовали н-бутилацетат вместо CH_3CN из-за низкой растворимости исходного алкина) *E*-2,2'-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)динафталин (277 мг, 99%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH_2Cl_2) 215-217 °C с разложением.

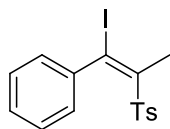
1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ 7.95-7.77 (м, 8H), 7.62-7.50 (м, 4H), 7.49-7.41 (м, 1H), 7.39-7.32 (м, 1H), 7.23 (д, $J = 8.2$ Гц, 2H), 6.97 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 2.30 (с, 3H, $-CH_3$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$) δ 149.9, 144.4, 139.8, 137.1, 136.8, 133.5, 133.4, 133.0, 132.5, 130.3, 129.3, 128.7, 128.6, 128.6, 128.3, 128.0, 127.8, 127.6, 127.2, 126.9, 126.8, 126.6, 125.3, 118.5, 21.7.

ИК (ν/cm^{-1}): 3050 (сл.), 2921 (сл.), 2853 (сл.), 1614 (ср.), 1596 (ср.), 1503 (сл.), 1493 (сл.), 1432 (сл.), 1402 (сл.), 1382 (сл.), 1359 (сл.), 1324 (с.), 1313 (с.), 1302 (ср.), 1271 (сл.), 1244 (сл.), 1182 (сл.), 1146 (оч. с.), 1117 (ср.), 1085 (с.), 1019 (сл.), 979 (ср.), 927 (ср.), 899 (сл.), 863 (ср.), 825 (ср.), 806 (с.), 772 (сл.), 758 (ср.), 750 (с.), 710 (ср.), 677 (с.), 649 (ср.), 626 (ср.), 576 (с.), 559 (с.), 548 (сл.), 542 (ср.), 530 (ср.), 509 (ср.), 477 (ср.), 457 (сл.), 422 (оч. сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для $(C_{29}H_{22}IO_2S^+)$ $[M+H]^+$ 561.0380; найдено: 561.0381.

E-1-(1-иод-1-фенилпроп-1-ен-2-илсульфонил)-4-метилбензол (**54**)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-1-(1-иод-1-фенилпроп-1-ен-2-илсульфонил)-4-метилбензол (181 мг, 91%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH_2Cl_2) 128-130 °C. Данные ЯМР согласуются с ранее опубликованными данными [115].

В соответствии с общей методикой 7 *E*-1-(1-иод-1-фенилпроп-1-ен-2-илсульфонил)-4-метилбензол (173 мг, 87%) был получен в виде бледно-розового порошка, т.пл. (EtOH) 125-127 °C.

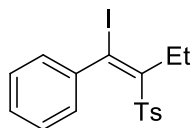
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.43-7.36 (м, 2H), 7.26-7.20 (м, 3H), 7.20-7.14 (м, 2H), 7.14-7.06 (м, 2H), 2.51 (с, 3H, $-\text{CH}_3$), 2.39 (с, 3H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 144.3, 144.1, 143.1, 137.5, 129.6, 128.8, 127.9, 127.8, 127.7, 115.9, 27.2, 21.7.

ИК (ν/cm^{-1}): 3060 (сл.), 3051 (сл.), 3030 (сл.), 2926 (сл.), 2854 (оч. сл.), 1960 (оч. сл.), 1926 (оч. сл.), 1895 (оч. сл.), 1813 (оч. сл.), 1768 (оч. сл.), 1627 (ср.), 1594 (ср.), 1576 (сл.), 1493 (сл.), 1442 (ср.), 1399 (сл.), 1374 (сл.), 1317 (с.), 1305 (с.), 1291 (ср.), 1212 (ср.), 1183 (ср.), 1154 (оч. с.), 1120 (ср.), 1080 (с.), 1031 (сл.), 1020 (ср.), 1004 (ср.), 992 (ср.), 977 (сл.), 921 (сл.), 848 (с.), 818 (с.), 801 (ср.), 764 (оч. с.), 712 (с.), 695 (с.), 645 (с.), 634 (ср.), 584 (сл.), 557 (оч. с.), 531 (с.), 499 (ср.), 473 (ср.), 412 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для $(\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{IO}_2\text{S}^+)$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 398.9910; найдено: 398.9913.

E-1-(1-иод-1-фенилбут-1-ен-2-илсульфонил)-4-метилбензол (55)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-1-(1-иод-1-фенилбут-1-ен-2-илсульфонил)-4-метилбензол (187 мг, 91%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH_2Cl_2) 128-130 °С (лит. данные: т.пл. 114-115 °С). Данные ЯМР согласуются с ранее опубликованными данными.[32]

В соответствии с общей методикой 7 *E*-1-(1-иод-1-фенилбут-1-ен-2-илсульфонил)-4-метилбензол (196 мг, 95%) был получен в виде бледно-розового порошка, т.пл. (этанол) 126-127 °С.

В соответствии с общей методикой 8 *E*-1-(1-иод-1-фенилбут-1-ен-2-илсульфонил)-4-метилбензол (204 мг, 99%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH_2Cl_2) 130-132 °С.

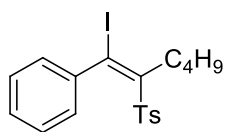
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.31-7.23 (м, 2H), 7.22-7.11 (м, 3H), 7.08 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.05-6.98 (м, 2H), 2.95 (кв, $J = 7.4$ Гц, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 2.36 (с, 3H, $\text{Ar}-\text{CH}_3$), 1.32 (т, $J = 7.4$ Гц, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 149.9, 143.9, 142.9, 137.9, 130.5, 129.4, 128.6, 127.9, 127.8, 127.7, 115.0, 77.2, 33.6, 21.7, 12.9.

ИК (ν/cm^{-1}): 3055 (сл.), 2993 (сл.), 2972 (сл.), 2934 (сл.), 2871 (сл.), 1622 (ср.), 1589 (ср.), 1489 (сл.), 1463 (сл.), 1441 (ср.), 1397 (сл.), 1374 (сл.), 1320 (с.), 1314 (с.), 1304 (с.), 1291 (ср.), 1271 (сл.), 1206 (сл.), 1183 (сл.), 1153 (оч. с.), 1124 (ср.), 1081 (с.), 1038 (ср.), 1019 (ср.), 937 (сл.), 912 (сл.), 857 (сл.), 817 (ср.), 800 (сл.), 752 (с.), 714 (с.), 702 (ср.), 693 (с.), 655 (сл.), 639 (ср.), 625 (ср.), 554 (с.), 530 (с.), 495 (сл.), 472 (сл.), 429 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для (C₁₇H₁₈IO₂S⁺) [M+H]⁺ 413.0067; найдено: 413.0070.

E-1-(1-иод-1-фенилгекс-1-ен-2-илсульфонил)-4-метилбензол (56)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-1-(1-иод-1-фенилгекс-1-ен-2-илсульфонил)-4-метилбензол (200 мг, 91%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 95-97 °С.

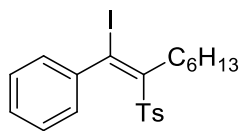
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.29-7.25 (м, 2H), 7.19-7.16 (м, 2H), 7.10 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H), 7.02 (д, *J* = 6.6 Гц, 2H), 2.97-2.90 (м, 2H), 2.39 (с, 3H), 1.79 (р, *J* = 7.7 Гц, 2H), 1.53 (кв, *J* = 7.4 Гц, 2H), 1.03 (т, *J* = 7.3 Гц, 3H).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 149.1, 143.7, 142.9, 137.9, 129.3, 128.5, 127.9, 127.6, 115.1, 39.6, 30.4, 22.8, 21.6, 13.8.

ИК (ν/см⁻¹): 3062 (оч. сл.), 2957 (ср.), 2924 (сл.), 2864 (сл.), 1654 (ср.), 1613 (ср.), 1596 (ср.), 1487 (сл.), 1440 (ср.), 1375 (сл.), 1316 (оч. с.), 1292 (ср.), 1226 (сл.), 1182 (сл.), 1148 (оч. с.), 1125 (ср.), 1084 (с.), 1038 (сл.), 858 (сл.), 811 (с.), 765 (ср.), 743 (сл.), 713 (с.), 699 (с.), 641 (ср.), 626 (сл.), 603 (сл.), 554 (оч. с.), 531 (с.), 501 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для (C₁₉H₂₂IO₂S⁺) [M+H]⁺ 441.0380; найдено: 441.0377.

E-1-(1-иод-1-фенилокт-1-ен-2-илсульфонил)-4-метилбензол (57)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-1-(1-иод-1-фенилокт-1-ен-2-илсульфонил)-4-метилбензол (210 мг, 90%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 90-91 °С.

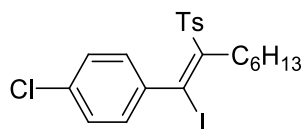
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.29-7.25 (м, 2H), 7.21-7.14 (м, 3H), 7.09 (д, *J* = 8.0 Гц, 2H), 7.02 (дд, *J* = 8.0, 1.6 Гц, 2H), 2.95-2.89 (м, 2H), 2.39 (с, 3H), 1.83-1.74 (м, 2H), 1.53-1.45 (м, 2H), 1.42-1.36 (м, 4H), 0.98-0.93 (м, 3H).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 149.2, 143.8, 142.9, 137.9, 129.3, 128.5, 127.9, 127.7, 127.6, 115.1, 39.9, 31.5, 29.3, 28.3, 22.7, 21.6, 14.2.

ИК (ν/см⁻¹): 3062 (оч. сл.), 3051 (оч. сл.), 2955 (сл.), 2921 (сл.), 2870 (сл.), 2850 (сл.), 1649 (сл.), 1616 (ср.), 1597 (сл.), 1494 (оч. сл.), 1468 (сл.), 1440 (сл.), 1378 (сл.), 1321 (ср.), 1305 (сл.), 1256 (оч. сл.), 1209 (оч. сл.), 1183 (оч. сл.), 1153 (ср.), 1130 (сл.), 1085 (ср.), 1020 (сл.), 895 (оч. сл.), 844 (сл.), 811 (сл.), 800 (сл.), 762 (ср.), 750 (сл.), 717 (ср.), 695 (ср.), 659 (сл.), 641 (сл.), 626 (сл.), 607 (сл.), 555 (ср.), 530 (ср.), 496 (сл.), 435 (оч. сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для (C₂₁H₂₆IO₂S⁺) [M+H]⁺ 469.0693; найдено: 469.0696.

E-1-хлор-4-(1-иод-2-тозилотен-1-ил)бензол (58)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-1-хлор-4-(1-иод-2-тозилоктен-1-ил)бензол (216 мг, 86%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 133-135 °С.

В соответствии с общей методикой 7 *E*-1-хлор-4-(1-иод-2-тозилоктен-1-ил)бензол (188 мг, 75%) был получен в виде бледно-желтого порошка, т.пл. (EtOH) 114-115 °С.

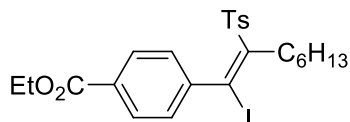
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.28 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H), 7.15-7.10 (м, 4H), 6.96-6.91 (м, 2H), 2.89-2.82 (м, 2H), 2.39 (с, 3H), 1.72 (кв, *J* = 8.1 Гц, 2H), 1.48-1.40 (м, 2H), 1.38-1.31 (м, 4H), 0.94-0.89 (м, 3H).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 150.0, 144.2, 141.3, 137.8, 134.6, 129.4, 129.3, 127.9, 127.7, 113.0, 39.8, 31.4, 29.3, 28.3, 22.7, 21.7, 14.2.

ИК (ν/см⁻¹): 3064 (сл.), 3053 (сл.), 2954 (ср.), 2926 (ср.), 2909 (ср.), 2871 (ср.), 2848 (ср.), 1912 (сл.), 1888 (оч. сл.), 1797 (оч. сл.), 1641 (сл.), 1618 (ср.), 1597 (ср.), 1586 (ср.), 1486 (ср.), 1460 (ср.), 1398 (ср.), 1379 (сл.), 1322 (с.), 1302 (ср.), 1256 (сл.), 1210 (сл.), 1183 (ср.), 1152 (оч. с.), 1132 (с.), 1082 (с.), 1035 (ср.), 1015 (ср.), 896 (оч. сл.), 853 (сл.), 835 (ср.), 821 (с.), 810 (с.), 787 (ср.), 757 (сл.), 720 (с.), 687 (ср.), 648 (ср.), 636 (ср.), 621 (сл.), 571 (с.), 545 (оч. с.), 528 (с.), 503 (ср.), 472 (сл.), 449 (сл.).

ESI-HRMS (*m/z*): вычислено для (C₂₁H₂₅ClIO₂S)⁺ [M+H]⁺ 503.0303; найдено: 503.0304.

E-этил 4-(1-иод-2-тозилоктен-1-ил)бензоат (59)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-этил 4-(1-иод-2-тозилоктен-1-ил)бензоат (267 мг, 99%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 139-140 °С.

В соответствии с общей методикой 7 *E*-этил 4-(1-иод-2-тозилоктен-1-ил)бензоат (265 мг, 98%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (EtOH) 130-131 °С.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.89-7.81 (м, 2H), 7.31 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H), 7.10 (т, *J* = 8.2 Гц, 4H), 4.39 (кв, *J* = 7.1 Гц, 2H), 2.88-2.79 (м, 2H), 2.38 (с, 3H), 1.77-1.68 (м, 2H), 1.46-1.30 (м, 9H), 0.95-0.88 (м, 3H).

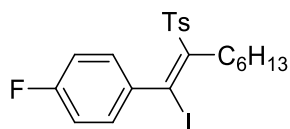
¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 165.9, 149.6, 147.2, 144.4, 137.6, 130.3, 129.5, 128.9, 127.8, 127.7, 113.2, 61.2, 39.8, 31.4, 29.3, 28.2, 22.6, 21.7, 14.4, 14.2.

ИК (ν/см⁻¹): 3062 (оч. сл.), 3044 (оч. сл.), 2954 (ср.), 2931 (ср.), 2912 (ср.), 2873 (сл.), 2859 (ср.), 2848 (ср.), 1796 (оч. сл.), 1714 (оч. с.), 1674 (сл.), 1621 (ср.), 1599 (ср.), 1568 (сл.), 1492 (сл.), 1464 (ср.), 1448 (сл.), 1405 (ср.), 1369 (ср.), 1322 (с.), 1312 (ср.), 1283 (с.), 1271 (оч. с.), 1211 (сл.),

1181 (с.), 1152 (оч. с.), 1131 (ср.), 1108 (с.), 1102 (с.), 1082 (с.), 1019 (ср.), 964 (сл.), 855 (сл.), 835 (ср.), 812 (с.), 800 (сл.), 770 (с.), 755 (сл.), 719 (с.), 704 (с.), 678 (ср.), 648 (сл.), 638 (ср.), 620 (сл.), 566 (с.), 544 (с.), 534 (с.), 500 (сл.), 482 (сл.), 427 (оч. сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для (C₂₄H₃₀IO₄S⁺) [M+H]⁺ 541,0904; найдено: 541,0900.

E-1-фтор-4-(1-иод-2-тозилоктен-1-ил)бензол (**60**)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-1-фтор-4-(1-иод-2-тозилоктен-1-ил)бензол (240 мг, 99%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CHCl₃) 130-132 °С.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.31-7.21 (м, 2H), 7.16-7.07 (м, 2H), 7.03-6.94 (м, 2H), 6.88-6.77 (м, 2H), 2.97-2.78 (м, 2H, -CH₂-C=C), 2.37 (с, 3H, Ar-CH₃), 1.83-1.68 (м, 2H, -CH₂-), 1.53-1.25 (м, 6H, -CH₂-), 1.00-0.85 (м, 3H, -CH₂-CH₃).

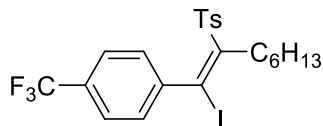
¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 162.5 (д, J = 250.0 Гц), 150.1, 144.1, 139.0 (д, J = 3.6 Гц), 138.0, 130.1 (д, J = 8.6 Гц), 129.4, 127.6, 114.8 (д, J = 22.0 Гц), 113.6, 40.0, 31.5, 29.4, 28.3, 22.7, 21.7, 14.2.

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃) δ -111.8 (с, 1F, Ar-F).

ИК (ν/см⁻¹): 3069 (сл.), 3054 (сл.), 2953 (ср.), 2909 (ср.), 2848 (ср.), 1919 (оч. сл.), 1903 (оч. сл.), 1875 (оч. сл.), 1805 (оч. сл.), 1649 (ср.), 1619 (ср.), 1595 (с.), 1503 (с.), 1463 (ср.), 1403 (сл.), 1378 (сл.), 1321 (с.), 1305 (ср.), 1226 (с.), 1183 (сл.), 1151 (оч. с.), 1132 (с.), 1085 (с.), 1032 (сл.), 1015 (сл.), 963 (оч. сл.), 897 (оч. сл.), 858 (сл.), 835 (с.), 794 (ср.), 780 (ср.), 719 (ср.), 708 (ср.), 700 (ср.), 637 (ср.), 590 (ср.), 547 (с.), 530 (с.), 513 (ср.), 484 (сл.), 464 (сл.), 441 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для (C₂₁H₂₅FIO₂S⁺) [M+H]⁺ 487.0598; найдено: 487.0596.

E-1-(1-иод-1-(4-(трифторметил)фенил)окт-1-ен-2-илсульфонил)-4-метилбензол (**61**)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-1-(1-иод-1-(4-(трифторметил)фенил)окт-1-ен-2-илсульфонил)-4-метилбензол (246 мг, 92%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 141-142 °С.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.39 (д, J = 8.1 Гц, 2H), 7.24 (д, J = 8.3 Гц, 2H), 7.15-7.03 (м, 4H), 2.97-2.83 (м, 2H, -CH₂-C=C), 2.37 (с, 3H, -CH₃), 1.87-1.67 (м, 2H, -CH₂-), 1.54-1.27 (м, 6H, -CH₂-), 1.04-0.82 (м, 3H, -CH₂-CH₃).

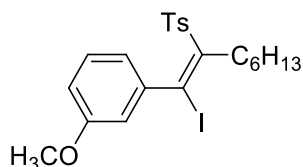
^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 150.7, 146.3, 144.3, 137.6, 130.41 (кв, $J = 32.7$ Гц), 129.6, 128.3, 127.7, 124.72 (кв, $J = 3.7$ Гц), 123.83 (кв, $J = 272.4$ Гц), 111.7, 39.8, 31.5, 29.4, 28.3, 22.7, 21.7, 14.2.

^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -62.9 (с, 3F, $-\text{CF}_3$).

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3058 (сл.), 2957 (ср.), 2926 (ср.), 2910 (ср.), 2873 (сл.), 2847 (ср.), 1934 (оч. сл.), 1912 (оч. сл.), 1799 (оч. сл.), 1622 (ср.), 1605 (ср.), 1597 (ср.), 1576 (оч. сл.), 1510 (оч. сл.), 1493 (сл.), 1462 (ср.), 1446 (сл.), 1407 (ср.), 1379 (сл.), 1322 (оч. с.), 1303 (ср.), 1256 (оч. сл.), 1211 (сл.), 1190 (сл.), 1152 (оч. с.), 1127 (оч. с.), 1109 (с.), 1082 (с.), 1068 (с.), 1035 (ср.), 1019 (ср.), 898 (оч. сл.), 848 (ср.), 832 (с.), 810 (с.), 767 (ср.), 743 (сл.), 714 (с.), 702 (ср.), 672 (сл.), 659 (оч. сл.), 650 (сл.), 639 (ср.), 618 (сл.), 599 (ср.), 560 (ср.), 543 (с.), 528 (с.), 472 (сл.), 430 (оч. сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для $(\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{F}_3\text{IO}_2\text{S}^+)$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 537.0567; найдено: 537.0565.

E-1-(1-иод-2-тозилотен-1-ил)-3-метоксибензол (**62**)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-1-(1-иод-2-тозилотен-1-ил)-3-метоксибензол (202 мг, 81%) был получен в виде бледно-розового порошка, т.пл. (CH_2Cl_2) 105-106 °С.

В соответствии с общей методикой 7 после разбавления реакционной смеси водой с последующим насыщением твердым NaCl (~12 г), в результате чего *E*-1-(1-иод-2-тозилотен-1-ил)-3-метоксибензол (209 мг, 84%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (EtOH) 83-84 °С.

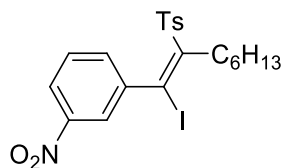
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.26-7.19 (м, 2H), 7.10-7.01 (м, 3H), 6.70 (ддд, $J = 8.4, 2.6, 1.0$ Гц, 1H), 6.65 (дт, $J = 7.6, 1.3$ Гц, 1H), 6.38-6.26 (м, 1H), 3.67 (с, 3H, $-\text{OCH}_3$), 3.02-2.81 (м, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.35 (с, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.91-1.66 (м, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.57-1.28 (м, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1.02-0.84 (м, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 158.6, 149.6, 143.8, 143.7, 138.0, 129.3, 128.7, 127.8, 120.7, 115.1, 114.3, 112.6, 55.1, 39.8, 31.5, 29.4, 28.4, 22.7, 21.6, 14.2.

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3062 (сл.), 3042 (сл.), 2952 (ср.), 2911 (ср.), 2849 (ср.), 1909 (оч. сл.), 1833 (оч. сл.), 1794 (оч. сл.), 1749 (оч. сл.), 1640 (сл.), 1619 (ср.), 1591 (с.), 1488 (ср.), 1468 (ср.), 1461 (с.), 1445 (ср.), 1422 (ср.), 1321 (оч. с.), 1302 (ср.), 1276 (с.), 1261 (с.), 1252 (с.), 1202 (ср.), 1186 (ср.), 1180 (ср.), 1168 (ср.), 1151 (оч. с.), 1131 (с.), 1115 (ср.), 1085 (с.), 1036 (с.), 1022 (ср.), 994 (сл.), 964 (сл.), 942 (ср.), 873 (ср.), 811 (с.), 800 (ср.), 785 (ср.), 766 (с.), 750 (ср.), 717 (с.), 702 (ср.), 692 (с.), 644 (ср.), 619 (ср.), 586 (ср.), 561 (сл.), 539 (с.), 484 (сл.), 468 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для $(\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{IO}_3\text{S}^+)$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 499.0798; найдено: 499.0800.

E-1-(1-иод-2-тозилотен-1-ил)-3-нитробензол (**63**)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-1-(1-иод-2-тозилотен-1-ил)-3-нитробензол (236 мг, 92%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 137-138 °С.

В соответствии с общей методикой 7 *E*-1-(1-иод-2-тозилотен-1-ил)-3-нитробензол (223 мг, 87%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (этанол) 118-119 °С.

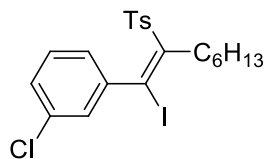
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 8.04 (д, *J* = 8.1, 1.6 Гц, 1H), 7.60-7.50 (м, 2H), 7.45 (т, *J* = 7.9 Гц, 1H), 7.27 (д, *J* = 7.7 Гц, 2H), 7.12 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H), 2.99-2.78 (м, 2H, -CH₂-C=C), 2.34 (с, 3H, Ar-CH₃), 1.89-1.63 (м, 2H, -CH₂-), 1.53-1.27 (м, 6H, -CH₂-), 1.01-0.84 (м, 3H, -CH₂-CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 151.6, 147.5, 144.9, 144.3, 137.5, 134.1, 129.8, 129.0, 127.6, 123.3, 122.6, 110.1, 39.7, 31.4, 29.4, 28.3, 22.7, 21.6, 14.2.

ИК (ν/см⁻¹): 3096 (сл.), 3079 (сл.), 2952 (ср.), 2923 (ср.), 2867 (сл.), 2853 (ср.), 1916 (оч. сл.), 1621 (ср.), 1604 (ср.), 1594 (ср.), 1532 (оч. с.), 1491 (сл.), 1465 (сл.), 1456 (сл.), 1428 (сл.), 1402 (сл.), 1379 (сл.), 1352 (с.), 1309 (с.), 1301 (с.), 1293 (с.), 1217 (сл.), 1183 (сл.), 1145 (оч. с.), 1130 (с.), 1081 (с.), 1043 (сл.), 1016 (сл.), 933 (сл.), 904 (сл.), 880 (оч. сл.), 833 (сл.), 809 (с.), 738 (ср.), 717 (с.), 683 (ср.), 654 (сл.), 636 (сл.), 619 (сл.), 570 (ср.), 546 (ср.), 529 (ср.), 479 (сл.), 452 (оч. сл.).

ESI-HRMS (*m/z*): вычислено для (C₂₁H₂₅INO₄S⁺) [M+H]⁺ 514.0543; найдено: 514.0541.

E-1-хлор-3-(1-иод-2-тозилотен-1-ил)бензол (**64**)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-1-хлор-3-(1-иод-2-тозилотен-1-ил)бензол (216 мг, 88%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 116-117 °С.

В соответствии с общей методикой 7 *E*-1-хлор-3-(1-иод-2-тозилотен-1-ил)бензол (214 мг, 85%) был получен в виде желтого порошка, т.пл. (EtOH) 104-105 °С.

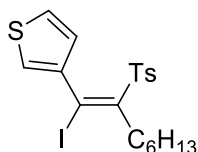
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.25-7.20 (м, 2H), 7.18-7.07 (м, 4H), 7.05-6.98 (м, 1H), 6.71-6.65 (м, 1H), 3.01-2.81 (м, 2H, -CH₂-), 2.39 (с, 3H, Ar-CH₃), 1.84-1.71 (м, 2H, -CH₂-), 1.56-1.28 (м, 6H, -CH₂-), 1.04-0.80 (м, 3H, -CH₂-CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 150.7, 144.4, 144.2, 137.8, 133.6, 129.5, 129.1, 128.7, 127.7, 127.6, 126.4, 111.9, 39.8, 31.5, 29.4, 28.4, 22.7, 21.7, 14.2.

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3063 (ср.), 3040 (сл.), 2955 (с.), 2926 (с.), 2868 (ср.), 2854 (ср.), 1940 (оч. сл.), 1912 (сл.), 1872 (оч. сл.), 1798 (сл.), 1644 (сл.), 1610 (ср.), 1595 (ср.), 1586 (ср.), 1562 (ср.), 1495 (сл.), 1465 (ср.), 1460 (ср.), 1430 (сл.), 1417 (сл.), 1405 (ср.), 1379 (оч. сл.), 1309 (с.), 1300 (оч. с.), 1288 (с.), 1213 (сл.), 1183 (ср.), 1146 (оч. с.), 1129 (с.), 1082 (оч. с.), 1039 (ср.), 1015 (ср.), 989 (сл.), 964 (сл.), 915 (ср.), 901 (ср.), 876 (ср.), 810 (с.), 785 (с.), 757 (сл.), 727 (с.), 709 (с.), 692 (с.), 661 (ср.), 638 (ср.), 620 (сл.), 566 (с.), 550 (ср.), 528 (с.), 503 (ср.), 476 (сл.), 438 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для ($\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{ClIO}_2\text{S}^+$) $[\text{M}+\text{H}]^+$ 503.0303; найдено: 503.0305.

E-3-(1-иод-2-тозилотен-1-ил)тиофен (65)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-3-(1-иод-2-тозилотен-1-ил)тиофен (213 мг, 90%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH_2Cl_2) 103-104 °С.

В соответствии с общей методикой 8 *E*-3-(1-иод-2-тозилотен-1-ил)тиофен (206 мг, 87%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH_2Cl_2) 102-104 °С.

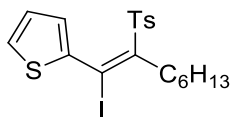
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.36-7.24 (м, 4H), 7.12 (д, $J = 8.1$ Гц, 2H), 7.02 (м, 1H), 6.54 (дд, $J = 5.1, 1.2$ Гц, 1H), 3.08-2.90 (м, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.40 (с, 3H, Ar- CH_3), 1.95-1.74 (м, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.58-1.35 (м, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1.06-0.86 (м, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 150.8, 143.6, 141.8, 138.1, 129.3, 128.1, 127.3, 126.1, 124.7, 108.6, 39.7, 31.6, 29.4, 28.4, 22.7, 21.7, 14.2.

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3102 (ср.), 3085 (сл.), 2955 (с.), 2927 (с.), 2912 (с.), 2870 (ср.), 2851 (с.), 1915 (оч. сл.), 1800 (оч. сл.), 1648 (сл.), 1619 (с.), 1597 (ср.), 1511 (сл.), 1493 (сл.), 1463 (ср.), 1447 (ср.), 1401 (ср.), 1378 (сл.), 1354 (оч. сл.), 1321 (оч. с.), 1304 (с.), 1292 (ср.), 1254 (сл.), 1221 (ср.), 1188 (ср.), 1150 (оч. с.), 1128 (с.), 1083 (с.), 1044 (ср.), 1034 (ср.), 1019 (ср.), 994 (сл.), 949 (ср.), 867 (сл.), 837 (с.), 813 (с.), 791 (с.), 762 (ср.), 746 (с.), 737 (с.), 723 (с.), 710 (с.), 699 (с.), 656 (с.), 632 (ср.), 613 (с.), 540 (с.), 524 (с.), 480 (сл.), 437 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для ($\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{IO}_2\text{S}_2^+$) $[\text{M}+\text{H}]^+$ 475.0257; найдено: 475.0260.

E-2-(1-иод-2-тозилотен-1-ил)тиофен (66)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-2-(1-иод-2-тозилуктен-1-ил)тиофен (211 мг, 89%) был получен в виде желтого масла.

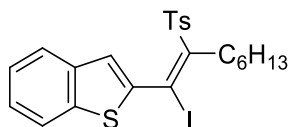
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.32-7.21 (м, 3H), 7.16-7.00 (м, 3H), 6.78 (т, $J = 4.3$ Гц, 1H), 2.98-2.82 (м, 2H, $-\underline{\text{CH}_2}-\text{C}=\text{C}-$), 2.34 (с, 3H, $\text{Ar}-\text{CH}_3$), 1.85-1.66 (м, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.52-1.24 (м, 6H, $-\text{CH}_2-$), 0.98-0.78 (м, 3H, $-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_3}$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 152.5, 144.6, 143.8, 137.6, 130.1, 129.3, 128.8, 127.6, 126.4, 104.8, 40.3, 31.5, 29.4, 28.3, 22.7, 21.7, 14.2.

ИК (ν/cm^{-1}): 3105 (сл.), 2959 (сл.), 2926 (сл.), 2854 (сл.), 1636 (ср.), 1596 (сл.), 1384 (сл.), 1309 (сл.), 1289 (сл.), 1148 (ср.), 1082 (сл.), 858 (оч. сл.), 813 (сл.), 722 (ср.), 693 (сл.), 654 (сл.), 581 (сл.), 556 (ср.), 540 (ср.), 523 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для $(\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{IO}_2\text{S}_2^+)$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 475.0257; найдено: 475.0256.

E-2-(1-иод-2-тозилуктен-1-ил)бензо[*b*]тиофен (**67**)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-2-(1-иод-2-тозилуктен-1-ил)бензо[*b*]тиофен (207 мг, 79%) был получен в виде желтого порошка, т.пл. (CH_2Cl_2) 111-113 °С.

В соответствии с общей методикой 7 *E*-2-(1-иод-2-тозилуктен-1-ил)бензо[*b*]тиофен (212 мг, 81%) был получен в виде бледно-желтого порошка, т.пл. (EtOH) 100-101 °С.

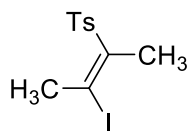
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.81-7.74 (м, 1H), 7.67-7.59 (м, 1H), 7.45-7.34 (м, 3H), 7.30 (д, $J = 8.3$ Гц, 2H), 6.91 (д, $J = 8.1$ Гц, 2H), 3.09-2.93 (м, 2H, $-\underline{\text{CH}_2}-\text{C}=\text{C}-$), 2.31 (с, 3H, $\text{Ar}-\text{CH}_3$), 1.94-1.77 (м, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.60-1.34 (м, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1.06-0.92 (м, 3H, $-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_3}$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 153.4, 144.3, 143.9, 141.2, 138.5, 137.2, 129.2, 128.0, 126.5, 125.6, 125.0, 124.8, 122.0, 104.5, 39.9, 31.5, 29.4, 28.4, 22.7, 21.6, 14.2.

ИК (ν/cm^{-1}): 3065 (сл.), 2953 (ср.), 2929 (ср.), 2907 (ср.), 2869 (ср.), 2846 (ср.), 1908 (оч. сл.), 1892 (оч. сл.), 1616 (ср.), 1597 (ср.), 1506 (сл.), 1491 (сл.), 1457 (ср.), 1429 (ср.), 1402 (сл.), 1377 (сл.), 1323 (оч. с.), 1303 (с.), 1249 (сл.), 1186 (ср.), 1150 (оч. с.), 1116 (ср.), 1084 (с.), 1036 (ср.), 1018 (ср.), 992 (ср.), 960 (сл.), 930 (сл.), 870 (ср.), 810 (с.), 799 (ср.), 765 (ср.), 751 (с.), 725 (с.), 712 (с.), 699 (с.), 677 (ср.), 646 (ср.), 632 (сл.), 596 (ср.), 568 (с.), 547 (с.), 529 (с.), 511 (ср.), 493 (ср.), 477 (сл.), 427 (ср.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для $(\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{IO}_2\text{S}_2^+)$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 525.0413; найдено: 525.0417.

E-1-(3-иодбутен-2-илсульфонил)-4-метилбензол (**E-68**)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-1-(3-иодбутен-2-илсульфонил)-4-метилбензол (142 мг, 84%) был получен в виде желтого масла.

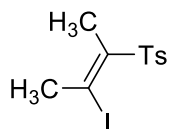
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.79-7.71 (м, 2H), 7.39-7.31 (м, 2H), 3.16 (кв, $J = 1.6$ Гц, 3H, -C=C-CH₃), 2.44 (с, 3H, Ar-CH₃), 2.26 (кв, $J = 1.6$ Гц, 3H, -C=C-CH₃).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 144.7, 140.6, 137.8, 130.1, 127.5, 117.9, 33.0, 27.9, 21.8.

ИК (ν/cm^{-1}): 3050 (сл.), 2922 (сл.), 1911 (сл.), 1646 (ср.), 1610 (с.), 1598 (с.), 1494 (ср.), 1435 (ср.), 1400 (ср.), 1377 (ср.), 1314 (с.), 1304 (оч. с.), 1290 (с.), 1160 (оч. с.), 1129 (с.), 1080 (с.), 1041 (ср.), 1018 (ср.), 908 (ср.), 810 (с.), 729 (сл.), 709 (с.), 687 (оч. с.), 636 (с.), 573 (ср.), 557 (с.), 531 (с.), 493 (ср.), 466 (ср.), 425 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{IO}_2\text{S}^+$) [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 336.9754; найдено: 336.9752.

Z-1-(3-иодбутен-2-илсульфонил)-4-метилбензол (**Z-68**)



В соответствии с общей методикой 6 *Z*-1-(3-иодбутен-2-илсульфонил)-4-метилбензол (19 мг, 12%) был получен в виде желтого масла.

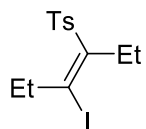
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.91-7.81 (м, 2H), 7.38-7.29 (м, 2H), 2.74 (кв, $J = 1.2$ Гц, 3H, -C=C-CH₃), 2.44 (с, 3H, Ar-CH₃), 2.18 (кв, $J = 1.2$ Гц, 3H, -C=C-CH₃).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 144.6, 141.9, 136.9, 129.7, 128.4, 102.9, 35.7, 21.8, 17.0.

ИК (ν/cm^{-1}): 3064 (сл.), 2962 (сл.), 2925 (сл.), 2853 (оч. сл.), 1918 (оч. сл.), 1721 (оч. сл.), 1651 (оч. сл.), 1593 (ср.), 1492 (сл.), 1449 (ср.), 1399 (ср.), 1379 (ср.), 1312 (оч. с.), 1303 (оч. с.), 1185 (ср.), 1163 (с.), 1126 (с.), 1082 (с.), 1018 (ср.), 930 (ср.), 809 (с.), 729 (с.), 656 (оч. с.), 578 (оч. с.), 560 (оч. с.), 493 (ср.), 457 (ср.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{IO}_2\text{S}^+$) [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 336.9754; найдено: 336.9757

E-1-(4-иодгексен-3-илсульфонил)-4-метилбензол (**69**)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-1-(4-иодгексен-3-илсульфонил)-4-метилбензол (149 мг, 82%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (н-гексан) 80-82 °С.

В соответствии с общей методикой 7 *E*-1-(4-иодгексен-3-илсульфонил)-4-метилбензол (129 мг, 71%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (EtOH) 74-75 °С.

В соответствии с общей методикой 8 *E*-1-(4-иодгексен-3-илсульфонил)-4-метилбензол (124 мг, 68%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 80-82 °С.

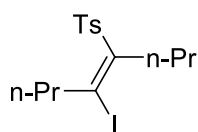
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.75 (д, *J* = 8.0 Гц, 2H), 7.33 (д, *J* = 8.0 Гц, 2H), 3.21 (кв, *J* = 7.2 Гц, 2H, -CH₂-CH₃), 2.66 (кв, *J* = 7.4 Гц, 2H, -CH₂-CH₃), 2.43 (с, 3H, Ar-CH₃), 1.10 (т, *J* = 7.4 Гц, 3H, -CH₂-CH₃), 1.04 (т, *J* = 7.2 Гц, 3H, -CH₂-CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 145.2, 144.6, 138.6, 130.0, 129.1, 127.4, 37.6, 34.2, 21.8, 14.9, 12.8.

ИК (ν/см⁻¹): 2979 (ср.), 2929 (ср.), 2874 (сл.), 2857 (сл.), 1923 (сл.), 1811 (оч. сл.), 1654 (ср.), 1599 (с.), 1490 (ср.), 1456 (ср.), 1437 (ср.), 1374 (ср.), 1316 (с.), 1290 (с.), 1257 (ср.), 1212 (ср.), 1182 (ср.), 1159 (оч. с.), 1135 (с.), 1077 (с.), 1044 (ср.), 1014 (ср.), 1000 (ср.), 970 (сл.), 928 (ср.), 908 (ср.), 817 (с.), 805 (ср.), 797 (ср.), 770 (ср.), 707 (с.), 692 (оч. с.), 644 (с.), 613 (ср.), 540 (с.), 523 (с.), 486 (ср.), 457 (сл.), 417 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для (C₁₃H₁₈IO₂S⁺) [M+H]⁺ 365.0067; найдено: 365.0067.

E-1-(5-иодоктен-4-илсульфонил)-4-метилбензол (70)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-1-(5-иодоктен-4-илсульфонил)-4-метилбензол (158 мг, 81%) был получен в виде бледно-желтого масла. Данные ЯМР соответствуют ранее опубликованным данным [116].

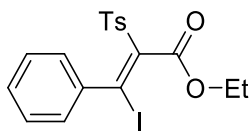
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.79-7.71 (м, 2H), 7.38-7.30 (м, 2H), 3.20-3.07 (м, 2H, -CH₂-C=C-), 2.65-2.53 (м, 2H, -CH₂-C=C-), 2.44 (с, 3H, Ar-CH₃), 1.67-1.42 (м, 4H, -CH₂-), 0.97-0.86 (м, 6H, -CH₂-CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 144.8, 144.5, 138.8, 130.0, 128.0, 127.5, 45.2, 42.6, 24.0, 22.0, 21.8, 14.2, 13.1.

ИК (ν/см⁻¹): 3062 (сл.), 3030 (сл.), 2962 (оч. с.), 2931 (с.), 2872 (с.), 1917 (оч. сл.), 1596 (с.), 1494 (ср.), 1463 (с.), 1402 (ср.), 1379 (ср.), 1316 (оч. с.), 1303 (с.), 1237 (ср.), 1181 (ср.), 1154 (оч. с.), 1135 (оч. с.), 1118 (с.), 1083 (с.), 1039 (сл.), 1017 (ср.), 986 (ср.), 971 (ср.), 919 (сл.), 894 (сл.), 813 (с.), 780 (сл.), 712 (с.), 687 (с.), 629 (ср.), 585 (ср.), 573 (ср.), 547 (с.), 528 (с.), 508 (сл.), 475 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для (C₁₅H₂₂IO₂S⁺) [M+H]⁺ 393.0380; найдено: 393.0385.

E-этил 3-иод-3-фенил-2-тозилакрилат (71)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-этил-3-иод-3-фенил-2-тозилакрилат (203 мг, 89%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 100-102 °С. Данные ЯМР согласуются с ранее опубликованными данными [24].

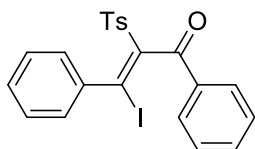
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.45-7.22 (м, 6H), 7.22-6.98 (м, 4H), 4.46 (кв, *J* = 7.1 Гц, 2H, -CH₂-CH₃), 2.41 (с, 3H, Ar-CH₃), 1.46 (т, *J* = 7.1 Гц, 3H, -CH₂-CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 163.8, 146.7, 145.0, 139.8, 137.4, 129.7, 129.5, 128.4, 127.9, 127.5, 114.2, 63.4, 21.8, 14.1.

ИК (ν/см⁻¹): 3096 (оч. сл.), 3072 (оч. сл.), 3044 (оч. сл.), 2986 (сл.), 2925 (сл.), 2904 (сл.), 2868 (сл.), 1982 (оч. сл.), 1957 (оч. сл.), 1929 (оч. сл.), 1883 (оч. сл.), 1810 (оч. сл.), 1718 (оч. с.), 1677 (сл.), 1604 (ср.), 1591 (ср.), 1486 (ср.), 1473 (сл.), 1442 (ср.), 1397 (сл.), 1365 (сл.), 1326 (с.), 1300 (ср.), 1289 (ср.), 1250 (с.), 1201 (с.), 1155 (с.), 1115 (сл.), 1085 (с.), 1036 (с.), 1006 (ср.), 917 (сл.), 889 (сл.), 860 (сл.), 838 (оч. сл.), 818 (ср.), 801 (сл.), 787 (ср.), 771 (сл.), 737 (ср.), 704 (ср.), 691 (с.), 654 (сл.), 627 (сл.), 613 (сл.), 586 (с.), 547 (с.), 540 (с.), 510 (ср.), 479 (сл.), 434 (оч. сл.).

ESI-HRMS (*m/z*): вычислено для (C₁₈H₁₈IO₄S⁺) [M+H]⁺ 456.9965; найдено: 456.9964.

E-3-иод-1,3-дифенил-2-тозилпроп-2-ен-1-он (72)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-3-иод-1,3-дифенил-2-тозилпроп-2-ен-1-он (210 мг, 86%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 140-141 °С. Данные ЯМР согласуются с ранее опубликованными данными [117].

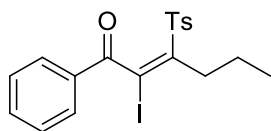
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 8.30-8.18 (м, 2H), 7.76-7.65 (м, 1H), 7.65-7.54 (м, 2H), 7.39-7.23 (м, 5H), 7.23-7.15 (м, 2H), 7.12 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H), 2.39 (с, 3H, -CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 190.8, 149.5, 145.0, 140.2, 137.5, 134.8, 134.0, 130.4, 129.7, 129.5, 129.3, 128.6, 128.1, 127.6, 113.9, 21.8.

ИК (ν/см⁻¹): 3051 (сл.), 2923 (оч. сл.), 1674 (с.), 1610 (ср.), 1596 (с.), 1581 (ср.), 1488 (сл.), 1444 (сл.), 1401 (сл.), 1326 (с.), 1308 (ср.), 1291 (ср.), 1246 (с.), 1198 (ср.), 1188 (сл.), 1173 (ср.), 1153 (оч. с.), 1085 (с.), 1054 (ср.), 1024 (ср.), 1017 (сл.), 1000 (сл.), 898 (ср.), 813 (ср.), 797 (сл.),

759 (с.), 720 (сл.), 698 (с.), 684 (с.), 627 (сл.), 608 (сл.), 596 (сл.), 571 (ср.), 545 (с.), 515 (ср.), 480 (сл.), 427 (оч. сл.).

E-2-иод-1-фенил-3-тозилгекс-2-ен-1-он (73)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-2-иод-1-фенил-3-тозилгекс-2-ен-1-он (143 мг, 63%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 124-125 °С.

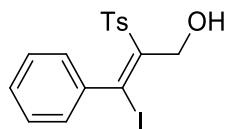
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 8.01-7.93 (м, 2H), 7.86-7.77 (м, 2H), 7.63-7.55 (м, 1H), 7.55-7.47 (м, 2H), 7.40-7.29 (м, 2H), 2.70-2.46 (м, 2H, -CH₂-), 2.44 (с, 3H, Ar-CH₃), 1.94-1.35 (м, 2H, -CH₂-), 0.99 (т, *J* = 7.3 Гц, 3H, -CH₂-CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 190.8, 147.5, 145.4, 135.5, 133.9, 133.0, 130.2, 129.8, 128.9, 128.8, 113.4, 38.5, 21.8, 21.4, 14.3.

ИК (ν/см⁻¹): 1674 (ср.), 1634 (ср.), 1447 (оч. сл.), 1319 (сл.), 1230 (сл.), 1155 (сл.), 1085 (оч. сл.), 1007 (оч. сл.), 814 (сл.), 722 (сл.), 679 (сл.), 654 (сл.), 543 (сл.).

ESI-HRMS (*m/z*): вычислено для (C₁₉H₂₀IO₃S⁺) [M+H]⁺ 455.0172, найдено: 455.0170.

E-3-иод-3-фенил-2-тозилпроп-2-ен-1-ол (74)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-3-иод-3-фенил-2-тозилпроп-2-ен-1-ол (149 мг, 72%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 117-118 °С.

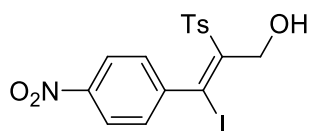
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.30-7.24 (м, 2H), 7.23-7.11 (м, 3H), 7.11-7.04 (м, 2H), 7.00-6.94 (м, 2H), 4.93 (с, 2H, -CH₂-OH), 2.36 (с, 3H, Ar-CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 147.6, 144.4, 142.0, 137.2, 129.5, 129.1, 127.8, 127.6, 119.4, 21.7.

ИК (ν/см⁻¹): 3047 (сл.), 2970 (оч. сл.), 2927 (оч. сл.), 2885 (сл.), 1889 (оч. сл.), 1611 (ср.), 1591 (ср.), 1489 (сл.), 1464 (сл.), 1440 (ср.), 1401 (ср.), 1380 (сл.), 1316 (с.), 1303 (ср.), 1236 (сл.), 1183 (сл.), 1148 (с.), 1095 (ср.), 1072 (ср.), 1036 (с.), 1014 (ср.), 960 (ср.), 839 (ср.), 810 (ср.), 760 (с.), 694 (с.), 679 (ср.), 638 (ср.), 608 (сл.), 553 (ср.), 543 (с.), 516 (ср.), 495 (ср.), 453 (сл.).

ESI-HRMS (*m/z*): вычислено для (C₁₆H₁₆IO₃S⁺) [M+H]⁺ 414.9859; найдено: 414.9856.

E-3-иод-3-(4-нитрофенил)-2-тозилпроп-2-ен-1-ол (75)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-3-иод-3-(4-нитрофенил)-2-тозилпроп-2-ен-1-ол (204 мг, 89%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 156-158 °С.

В соответствии с общей методикой 7 *E*-3-иод-3-(4-нитрофенил)-2-тозилпроп-2-ен-1-ол (209 мг, 91%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (этанол) 135-137 °С.

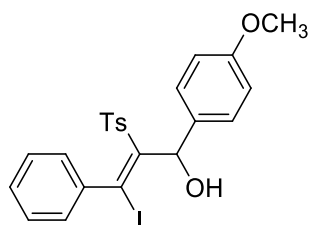
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 8.11-8.01 (м, 2H), 7.42-7.32 (м, 2H), 7.22-7.12 (м, 4H), 4.88 (с, 2H, -CH₂-OH), 2.45 (brs, -OH), 2.41 (с, 3H, Ar-CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 148.8, 148.2, 147.7, 145.5, 136.8, 129.9, 128.4, 127.9, 123.1, 115.1, 68.8, 21.8.

ИК (ν/см⁻¹): 3105 (оч. сл.), 3064 (сл.), 3025 (оч. сл.), 2929 (сл.), 2852 (оч. сл.), 1934 (оч. сл.), 1660 (оч. сл.), 1611 (ср.), 1599 (ср.), 1592 (ср.), 1586 (ср.), 1511 (оч. с.), 1489 (ср.), 1446 (сл.), 1404 (сл.), 1378 (ср.), 1351 (оч. с.), 1297 (с.), 1288 (с.), 1224 (ср.), 1185 (ср.), 1130 (оч. с.), 1084 (ср.), 1073 (с.), 1019 (с.), 1009 (с.), 965 (сл.), 875 (сл.), 860 (ср.), 828 (ср.), 821 (с.), 800 (сл.), 755 (ср.), 719 (с.), 698 (ср.), 676 (ср.), 666 (ср.), 636 (сл.), 616 (сл.), 574 (ср.), 545 (с.), 509 (ср.), 477 (сл.), 462 (сл.), 435 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для (C₁₆H₁₃INO₄S⁺) [M]⁺ 441.9604, найдено: 441.9607.

E-3-иод-1-(4-метоксифенил)-3-фенил-2-тозилпроп-2-ен-1-ол (76)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-3-иод-1-(4-метоксифенил)-3-фенил-2-тозилпроп-2-ен-1-ол (203 мг, 78%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 161-163 °С.

В соответствии с общей методикой 7 *E*-3-иод-1-(4-метоксифенил)-3-фенил-2-тозилпроп-2-ен-1-ол (247 мг, 95%) был получен в виде оранжевого порошка, т.пл. (EtOH) 156-158 °С.

В соответствии с общей методикой 8 *E*-3-иод-1-(4-метоксифенил)-3-фенил-2-тозилпроп-2-ен-1-ол (205 мг, 79%) был получен в виде белого порошка, т.пл. , т.пл. (CH₂Cl₂) 162-163 °С.

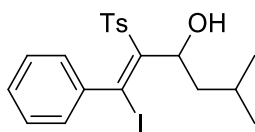
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.66-7.51 (м, 2H), 7.24-6.71 (м, 11H), 6.32 (д, *J* = 12.0 Гц, 1H), 4.69 (д, *J* = 12.0 Гц, 1H), 3.86 (с, 3H, -OCH₃), 2.33 (с, 3H, Ar-CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 159.5, 149.6, 144.1, 141.9, 138.0, 132.1, 129.1, 129.0, 127.7, 127.6, 126.8, 119.2, 114.2, 83.2, 55.5, 21.7.

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3083 (оч. сл.), 3062 (сл.), 3033 (сл.), 2961 (сл.), 2916 (сл.), 2837 (сл.), 1946 (оч. сл.), 1886 (сл.), 1654 (сл.), 1612 (с.), 1595 (ср.), 1581 (с.), 1509 (оч. с.), 1487 (ср.), 1462 (ср.), 1442 (ср.), 1412 (ср.), 1400 (ср.), 1383 (сл.), 1318 (ср.), 1304 (с.), 1293 (ср.), 1280 (с.), 1251 (оч. с.), 1188 (ср.), 1173 (с.), 1132 (с.), 1079 (оч. с.), 1047 (с.), 1020 (с.), 1001 (ср.), 956 (сл.), 918 (сл.), 876 (сл.), 840 (ср.), 823 (с.), 812 (ср.), 799 (сл.), 775 (с.), 765 (ср.), 721 (с.), 708 (ср.), 693 (с.), 682 (с.), 638 (ср.), 624 (ср.), 593 (с.), 557 (с.), 537 (ср.), 530 (оч. с.), 514 (ср.), 488 (ср.), 467 (ср.), 462 (ср.), 424 (оч. сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для $(\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{IO}_3\text{S}^+)$ $[M]^+$ 503.0172; найдено: 503.0173.

E-1-иод-5-метил-1-фенил-2-тозилгекс-1-ен-3-ол (77)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-1-иод-5-метил-1-фенил-2-тозилгекс-1-ен-3-ол (200 мг, 85%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH_2Cl_2) 148-150 °С.

В соответствии с общей методикой 7 *E*-1-иод-5-метил-1-фенил-2-тозилгекс-1-ен-3-ол (200 мг, 85%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (EtOH) 145-146 °С.

В соответствии с общей методикой 8 *E*-1-иод-5-метил-1-фенил-2-тозилгекс-1-ен-3-ол (202 мг, 86%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH_2Cl_2) 149-150 °С.

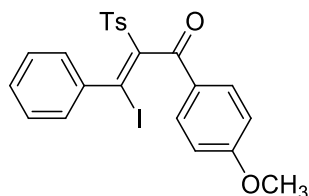
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.21-7.08 (м, 4H), 7.08-6.83 (м, 3H), 6.63 (с, 1H), 5.20-4.98 (м, 1H), 3.90 (д, $J = 10.5$ Гц, 1H), 2.34 (с, 3H), 2.25 (м, 1H, $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{OH}$), 2.15-1.97 (м, 1H, $-\text{CH}-\text{CH}_3$), 1.84 (м, 1H, $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{OH}$), 1.16-1.03 (м, 6H, Ar- CH_3).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 150.1, 143.9, 141.9, 138.3, 129.2, 128.8, 127.6, 127.3, 116.1, 81.7, 45.2, 25.1, 23.9, 21.9, 21.7.

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3061 (сл.), 3052 (сл.), 2949 (ср.), 2923 (ср.), 2899 (сл.), 2865 (ср.), 1956 (оч. сл.), 1895 (оч. сл.), 1810 (оч. сл.), 1653 (оч. сл.), 1603 (ср.), 1595 (ср.), 1585 (ср.), 1490 (ср.), 1465 (сл.), 1443 (ср.), 1405 (ср.), 1379 (сл.), 1365 (сл.), 1346 (сл.), 1321 (с.), 1304 (ср.), 1296 (с.), 1287 (с.), 1250 (сл.), 1213 (сл.), 1195 (сл.), 1185 (ср.), 1145 (оч. с.), 1111 (ср.), 1090 (с.), 1056 (ср.), 1032 (ср.), 1017 (ср.), 981 (ср.), 956 (сл.), 923 (сл.), 853 (сл.), 835 (ср.), 814 (с.), 795 (сл.), 779 (оч. сл.), 767 (ср.), 708 (с.), 699 (оч. с.), 666 (ср.), 654 (с.), 628 (сл.), 593 (с.), 561 (ср.), 535 (с.), 515 (ср.), 484 (ср.), 412 (оч. сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для $(\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{IO}_2\text{S}^+)$ $[M]^+$ 453.0380, найдено: 453.0381.

E-3-иод-1-(4-метоксифенил)-3-фенил-2-тозилпроп-2-ен-1-он (78)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-3-иод-1-(4-метоксифенил)-3-фенил-2-тозилпроп-2-ен-1-он (231 мг, 89%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 183-185 °С.

В соответствии с общей методикой 7 *E*-3-иод-1-(4-метоксифенил)-3-фенил-2-тозилпроп-2-ен-1-он (212 мг, 82%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (EtOH) 183-185 °С.

В соответствии с общей методикой 8 *E*-3-иод-1-(4-метоксифенил)-3-фенил-2-тозилпроп-2-ен-1-он (246 мг, 95%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 184-185 °С.

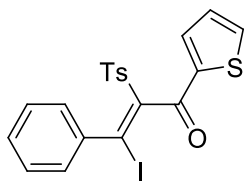
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 8.27-8.14 (м, 2H), 7.40-7.32 (м, 2H), 7.32-7.23 (м, 4H), 7.21-7.15 (м, 2H), 7.12 (д, *J* = 8.0 Гц, 2H), 7.10-7.03 (м, 2H), 3.93 (с, 3H, -OCH₃), 2.38 (с, 3H, Ar-CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 189.3, 165.0, 149.7, 144.9, 140.4, 137.6, 132.9, 129.6, 129.5, 128.6, 128.0, 127.6, 127.1, 114.7, 113.5, 55.8, 21.8.

ИК (ν/см⁻¹): 3045 (сл.), 3017 (оч. сл.), 2974 (сл.), 2922 (сл.), 2846 (сл.), 2583 (оч. сл.), 1924 (оч. сл.), 1891 (оч. сл.), 1808 (оч. сл.), 1767 (оч. сл.), 1662 (с.), 1611 (с.), 1591 (оч. с.), 1511 (с.), 1488 (ср.), 1464 (ср.), 1446 (ср.), 1422 (ср.), 1401 (сл.), 1319 (с.), 1309 (с.), 1296 (ср.), 1271 (с.), 1258 (оч. с.), 1200 (ср.), 1185 (ср.), 1165 (оч. с.), 1148 (оч. с.), 1118 (ср.), 1084 (с.), 1053 (ср.), 1017 (с.), 979 (сл.), 946 (сл.), 905 (ср.), 835 (с.), 816 (ср.), 797 (сл.), 778 (с.), 744 (ср.), 713 (ср.), 692 (с.), 648 (сл.), 629 (сл.), 619 (с.), 564 (с.), 540 (с.), 524 (с.), 508 (сл.), 495 (сл.), 479 (ср.), 421 (оч. сл.).

ESI-HRMS (*m/z*): вычислено для (C₂₃H₂₀IO₄S)⁺ [M+H]⁺ 519.0121; найдено: 519.0125.

E-3-иод-3-фенил-1-(тиофен-2-ил)-2-тозилпроп-2-ен-1-он (79)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-3-иод-3-фенил-1-(тиофен-2-ил)-2-тозилпроп-2-ен-1-он (222 мг, 90%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 141-143 °С.

В соответствии с общей методикой 7 *E*-3-иод-3-фенил-1-(тиофен-2-ил)-2-тозилпроп-2-ен-1-он (230 мг, 93%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (EtOH) 140-142 °С.

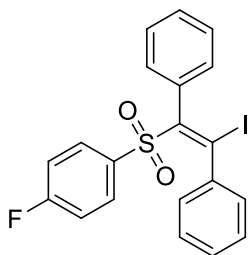
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 8.07 (дд, *J* = 3.9, 1.2 Гц, 1H), 7.85 (дд, *J* = 4.9, 1.2 Гц, 1H), 7.37-7.32 (м, 2H), 7.20-7.14 (м, 2H), 7.12 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H), 2.38 (с, 3H, Ar-CH₃).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 182.9, 149.6, 145.0, 141.2, 140.2, 137.4, 136.9, 136.5, 129.7, 129.5, 129.0, 128.6, 128.0, 127.5, 114.6, 21.8.

ИК (ν/cm^{-1}): 3095 (оч. сл.), 3057 (оч. сл.), 2921 (оч. сл.), 1647 (с.), 1607 (ср.), 1588 (ср.), 1511 (сл.), 1486 (сл.), 1442 (сл.), 1407 (с.), 1353 (ср.), 1319 (с.), 1304 (ср.), 1294 (ср.), 1263 (с.), 1201 (сл.), 1185 (сл.), 1149 (оч. с.), 1083 (с.), 1061 (ср.), 1021 (ср.), 999 (сл.), 887 (сл.), 859 (сл.), 813 (ср.), 775 (ср.), 731 (ср.), 704 (с.), 694 (с.), 666 (ср.), 610 (сл.), 573 (ср.), 563 (с.), 543 (с.), 534 (с.), 505 (ср.), 478 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для $(\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{IO}_3\text{S}_2^+)$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 494.9580; найдено: 494.9575.

E-(1-(4-фторфенилсульфонил)-2-иодэтилен-1,2-диил)добензол (**80**)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-(1-(4-фторфенилсульфонил)-2-иодэтилен-1,2-диил)добензол (230 мг, 99%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH_2Cl_2) 202-203 °С (лит. данные: т.пл. 205-206 °С). Данные ЯМР согласуются с ранее опубликованными данными.[29]

В соответствии с общей методикой 7 *E*-(1-(4-фторфенилсульфонил)-2-иодэтилен-1,2-диил)добензол (163 мг, 70%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (EtOH) 203-205 °С.

В соответствии с общей методикой 8 *E*-(1-(4-фторфенилсульфонил)-2-иодэтилен-1,2-диил)добензол (215 мг, 93%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH_2Cl_2) 202-203 °С.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.49-7.28 (м, 10H), 7.23-7.13 (м, 2H), 7.03-6.88 (м, 2H).

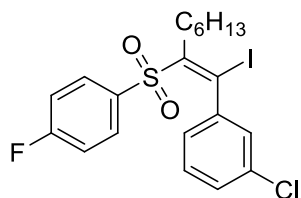
^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 165.54 (д, $J = 256.3$ Гц), 148.9, 142.4, 139.2, 135.90 (д, $J = 3.1$ Гц), 131.37 (д, $J = 9.6$ Гц), 130.4, 129.5, 129.3, 128.6, 128.1, 127.5, 118.5, 115.98 (д, $J = 22.7$ Гц).

^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -103.6 (с, 1F, Ar-F).

ИК (ν/cm^{-1}): 3103 (оч. сл.), 3055 (сл.), 1621 (сл.), 1591 (с.), 1492 (с.), 1445 (ср.), 1405 (сл.), 1326 (с.), 1299 (сл.), 1291 (ср.), 1277 (оч. сл.), 1235 (ср.), 1176 (ср.), 1163 (ср.), 1148 (оч. с.), 1097 (сл.), 1084 (с.), 1029 (сл.), 1013 (сл.), 1000 (оч. сл.), 951 (сл.), 908 (сл.), 845 (ср.), 834 (ср.), 818 (сл.), 782 (ср.), 752 (оч. сл.), 717 (сл.), 697 (с.), 669 (сл.), 655 (сл.), 631 (сл.), 605 (сл.), 582 (с.), 558 (с.), 529 (с.), 510 (сл.), 501 (сл.), 495 (сл.), 445 (оч. сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для $(\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{FIO}_2\text{S}^+)$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 464.9816; найдено: 464.9811.

E-1-хлор-3-(2-(4-фторфенилсульфонил)-1-иодокт-1-енил)бензол (**81**)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-1-хлор-3-(2-(4-фторфенилсульфонил)-1-иодокт-1-енил)бензол (250 мг, 99%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 106-107 °С.

В соответствии с общей методикой 7 *E*-1-хлор-3-(2-(4-фторфенилсульфонил)-1-иодокт-1-енил)бензол (205 мг, 81%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (EtOH) 103-104 °С.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.43-7.30 (м, 2H), 7.21-7.09 (м, 2H), 7.08-6.90 (м, 3H), 6.78 (с, 1H), 3.15-2.74 (м, 2H, -CH₂-), 1.77 (р, *J* = 7.7 Гц, 2H, -CH₂-), 1.60-1.31 (м, 6H, -CH₂-), 1.03-0.79 (м, 3H, -CH₃).

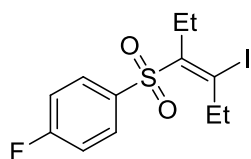
¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 165.48 (д, *J* = 256.8 Гц), 150.4, 144.1, 136.77 (д, *J* = 3.3 Гц), 133.7, 130.42 (д, *J* = 9.7 Гц), 129.2, 128.9, 127.7, 126.4, 116.20 (д, *J* = 22.7 Гц), 112.4, 39.8, 31.5, 29.4, 28.4, 22.7, 14.2.

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃) δ -103.7 (с, 1F, Ar-F).

ИК (ν/см⁻¹): 3103 (оч. сл.) 3067 (сл.), 2957 (ср.), 2927 (ср.), 2913 (ср.), 2871 (ср.), 2854 (ср.), 1901 (оч. сл.) 1770 (оч. сл.) 1609 (сл.), 1599 (ср.), 1591 (с.), 1560 (ср.), 1495 (с.), 1472 (сл.), 1466 (ср.), 1461 (ср.), 1406 (ср.), 1307 (с.), 1289 (оч. с.), 1266 (сл.), 1235 (с.), 1213 (сл.), 1191 (сл.), 1158 (с.), 1145 (оч. с.), 1129 (с.), 1097 (ср.), 1091 (ср.), 1081 (оч. с.), 1053 (ср.), 1037 (сл.), 1012 (сл.), 913 (сл.), 900 (ср.), 874 (сл.), 833 (с.), 816 (ср.), 787 (с.), 742 (сл.), 728 (с.), 714 (с.), 698 (ср.), 692 (с.), 661 (сл.), 638 (сл.), 566 (с.), 550 (ср.), 530 (с.), 505 (ср.), 485 (сл.), 442 (сл.).

ESI-HRMS (*m/z*): вычислено для (C₂₀H₂₂ClFIO₂S⁺) [M+H]⁺ 507.0052; найдено: 507.0052.

E-1-фтор-4-(4-иодгекс-3-ен-3-илсульфонил)бензол (**82**)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-1-фтор-4-(4-иодгекс-3-ен-3-илсульфонил)бензол (140 мг, 76%) был получен в виде белого маслянистого вещества.

В соответствии с общей методикой 7 *E*-1-фтор-4-(4-иодгекс-3-ен-3-илсульфонил)бензол (142 мг, 77%) был получен в виде желтого порошка, т.пл. (EtOH) 105-107 °С.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.94-7.83 (м, 2H), 7.30-7.14 (м, 3H), 3.22 (кв, *J* = 7.3 Гц, 2H, -CH₂-), 2.65 (кв, *J* = 7.4 Гц, 2H, -CH₂-), 1.11 (т, *J* = 7.4 Гц, 3H, -CH₃), 1.06 (т, *J* = 7.2 Гц, 3H, -CH₃).

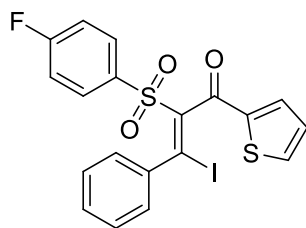
^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 165.66 (д, $J = 256.5$ Гц), 144.7, 137.57 (д, $J = 3.2$ Гц), 130.23 (д, $J = 9.5$ Гц), 129.7, 116.78 (д, $J = 22.7$ Гц), 37.7, 34.3, 15.0, 12.8.

^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -103.5 (с, 1F, Ar-F).

ИК (ν/cm^{-1}): 3104 (сл.), 3075 (сл.), 2974 (с.), 2936 (ср.), 2876 (ср.), 1591 (оч. с.), 1494 (с.), 1459 (ср.), 1456 (ср.), 1404 (ср.), 1372 (ср.), 1359 (ср.), 1324 (с.), 1291 (оч. с.), 1261 (ср.), 1238 (с.), 1185 (с.), 1160 (оч. с.), 1152 (оч. с.), 1132 (оч. с.), 1097 (ср.), 1083 (с.), 1077 (с.), 1012 (ср.), 1000 (ср.), 926 (с.), 909 (ср.), 839 (с.), 820 (ср.), 714 (с.), 696 (с.), 645 (сл.), 573 (ср.), 553 (с.), 545 (с.), 526 (с.), 493 (ср.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для $(\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{FIO}_2\text{S}^+)$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 368.9816; найдено: 368.9818.

E-2-(4-фторфенилсульфонил)-3-иод-3-фенил-1-(тиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он (**83**)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-2-(4-фторфенилсульфонил)-3-иод-3-фенил-1-(тиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он (224 мг, 90%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH_2Cl_2) 138-140 °С.

В соответствии с общей методикой 7 *E*-2-(4-фторфенилсульфонил)-3-иод-3-фенил-1-(тиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он (199 мг, 80%) был получен в виде светло-коричневого порошка, т.пл. (EtOH) 136-138 °С.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.04 (д, $J = 3.8$ Гц, 1H), 7.84 (д, $J = 4.9$ Гц, 1H), 7.44 (дд, $J = 8.7, 5.0$ Гц, 2H), 7.35-7.20 (м, 5H), 7.12 (д, $J = 6.4$ Гц, 2H), 6.96 (т, $J = 8.5$ Гц, 2H).

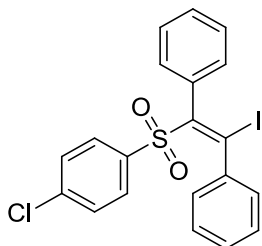
^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 182.7, 165.87 (д, $J = 257.3$ Гц), 149.3, 141.1, 140.0, 137.2, 136.5, 136.30 (д, $J = 3.0$ Гц), 131.40 (д, $J = 9.9$ Гц), 129.9, 129.1, 128.2, 127.5, 116.21 (д, $J = 22.8$ Гц), 115.2.

^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -102.6 (с, 1F, Ar-F).

ИК (ν/cm^{-1}): 3110 (ср.), 3103 (сл.), 3076 (сл.), 3052 (сл.), 3030 (сл.), 1889 (сл.), 1774 (оч. сл.), 1646 (оч. с.), 1601 (с.), 1586 (оч. с.), 1510 (с.), 1493 (оч. с.), 1485 (с.), 1440 (ср.), 1409 (оч. с.), 1354 (с.), 1323 (оч. с.), 1294 (с.), 1265 (с.), 1235 (оч. с.), 1203 (ср.), 1192 (сл.), 1165 (ср.), 1162 (ср.), 1143 (оч. с.), 1082 (с.), 1062 (с.), 1029 (сл.), 1019 (с.), 1001 (ср.), 921 (сл.), 892 (ср.), 861 (ср.), 856 (ср.), 834 (с.), 812 (ср.), 777 (с.), 752 (оч. с.), 738 (с.), 707 (с.), 695 (с.), 666 (с.), 647 (сл.), 628 (сл.), 624 (сл.), 608 (ср.), 573 (с.), 563 (с.), 543 (оч. с.), 533 (с.), 508 (ср.), 487 (с.), 467 (ср.), 446 (ср.), 422 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для (C₁₉H₁₃FIO₃S₂⁺) [M+H]⁺ 498.9329; найдено: 498.9328.

E-(1-(4-хлорфенилсульфонил)-2-иодэтилен-1,2-диил)дибензол (**84**)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-(1-(4-хлорфенилсульфонил)-2-иодэтилен-1,2-диил)дибензол (237 мг, 99%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 195-196 °С (лит. данные: т.пл. 197-199 °С).

В соответствии с общей методикой 7 *E*-(1-(4-хлорфенилсульфонил)-2-иодэтилен-1,2-диил)дибензол (204 мг, 85%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (EtOH) 193-195 °С.

В соответствии с общей методикой 8 *E*-(1-(4-хлорфенилсульфонил)-2-иодэтилен-1,2-диил)дибензол (223 мг, 93%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 196-198 °С. Данные ЯМР согласуются с ранее опубликованными данными [29].

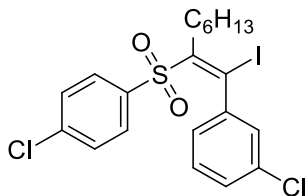
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.36-7.14 (м, 12H), 7.13-7.05 (м, 2H).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 148.8, 142.4, 140.1, 139.0, 138.4, 131.7, 130.4, 130.0, 129.6, 129.3, 129.0, 128.7, 128.1, 127.5, 118.9.

ИК (ν/см⁻¹): 3061 (оч. сл.) 3049 (сл.), 2958 (оч. сл.) 2927 (оч. сл.) 1619 (сл.), 1588 (сл.), 1577 (ср.), 1493 (сл.), 1474 (ср.), 1447 (ср.), 1394 (сл.), 1327 (оч. с.), 1311 (сл.), 1294 (сл.), 1282 (ср.), 1235 (сл.), 1175 (ср.), 1161 (ср.), 1150 (с.), 1092 (с.), 1085 (ср.), 1017 (ср.), 1001 (сл.), 951 (сл.), 906 (сл.), 823 (ср.), 784 (с.), 757 (с.), 702 (с.), 697 (с.), 662 (сл.), 656 (сл.), 612 (ср.), 584 (с.), 574 (ср.), 549 (с.), 470 (сл.), 443 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для (C₂₀H₁₅ClIO₂S⁺) [M+H]⁺ 480.9520; найдено: 480.9518.

E-1-хлор-3-(2-(4-хлорфенилсульфонил)-1-иодокт-1-енил)бензол (**85**)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-1-хлор-3-(2-(4-хлорфенилсульфонил)-1-иодокт-1-енил)бензол (251 мг, 96%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 134-136 °С.

В соответствии с общей методикой 7 *E*-1-хлор-3-(2-(4-хлорфенилсульфонил)-1-иодокт-1-енил)бензол (249 мг, 95%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (EtOH) 133-135 °С.

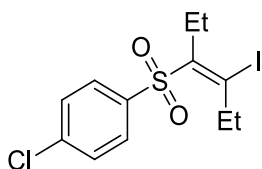
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.32-7.20 (м, 4H), 7.18-7.07 (м, 2H), 7.01-6.88 (м, 1H), 6.80-6.67 (м, 1H), 3.00-2.81 (м, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.76 (р, $J = 7.6$ Гц, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.53-1.30 (м, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1.00-0.81 (м, 3H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 150.4, 144.0, 140.1, 139.2, 133.8, 129.2, 129.2, 129.0, 128.9, 127.8, 126.4, 112.5, 39.7, 31.5, 29.3, 28.4, 22.7, 14.2.

ИК (ν/cm^{-1}): 3067 (сл.), 2957 (ср.), 2926 (с.), 2871 (ср.), 2855 (ср.), 1908 (оч. сл.), 1645 (оч. сл.), 1609 (сл.), 1581 (ср.), 1561 (ср.), 1475 (ср.), 1467 (ср.), 1460 (ср.), 1430 (сл.), 1418 (сл.), 1407 (сл.), 1394 (ср.), 1304 (оч. с.), 1294 (с.), 1276 (с.), 1175 (сл.), 1146 (оч. с.), 1129 (с.), 1089 (оч. с.), 1081 (оч. с.), 1053 (сл.), 1039 (сл.), 1011 (ср.), 989 (сл.), 914 (сл.), 900 (ср.), 875 (сл.), 822 (с.), 787 (ср.), 762 (с.), 722 (ср.), 709 (с.), 692 (ср.), 686 (с.), 661 (сл.), 631 (сл.), 624 (сл.), 590 (ср.), 561 (с.), 523 (ср.), 500 (сл.), 464 (ср.), 444 (сл.), 439 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для $(\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{IO}_2\text{S}^+)$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 522.9757; найдено: 522.9753.

E-1-хлор-4-(4-иодгекс-3-ен-3-илсульфонил)бензол (**86**)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-1-хлор-4-(4-иодгекс-3-ен-3-илсульфонил)бензол (154 мг, 80%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH_2Cl_2) 84-85 °С.

В соответствии с общей методикой 7 *E*-1-хлор-4-(4-иодгекс-3-ен-3-илсульфонил)бензол (150 мг, 78%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (этанол) 87-89 °С.

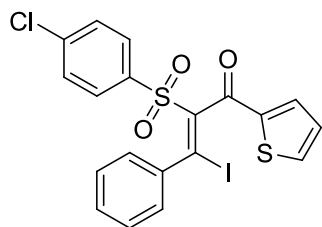
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.85-7.78 (м, 2H), 7.56-7.49 (м, 2H), 3.21 (кв, $J = 7.2$ Гц, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.66 (кв, $J = 7.4$ Гц, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.12 (т, $J = 7.4$ Гц, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.07 (т, $J = 7.2$ Гц, 3H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 144.5, 140.3, 140.0, 130.1, 129.8, 128.8, 37.7, 34.3, 15.0, 12.9.

ИК (ν/cm^{-1}): 3093 (сл.), 2977 (ср.), 2932 (ср.), 2871 (ср.), 1912 (сл.), 1647 (оч. сл.), 1602 (с.), 1581 (ср.), 1573 (ср.), 1476 (с.), 1457 (с.), 1434 (ср.), 1393 (с.), 1369 (ср.), 1359 (ср.), 1303 (оч. с.), 1280 (с.), 1258 (ср.), 1187 (ср.), 1176 (ср.), 1155 (оч. с.), 1130 (с.), 1103 (ср.), 1090 (оч. с.), 1077 (с.), 1048 (ср.), 1012 (с.), 1002 (ср.), 928 (с.), 912 (ср.), 835 (с.), 824 (с.), 800 (ср.), 768 (ср.), 758 (оч. с.), 708 (с.), 676 (с.), 646 (ср.), 634 (ср.), 624 (ср.), 596 (сл.), 583 (сл.), 572 (ср.), 561 (ср.), 533 (с.), 510 (ср.), 488 (сл.), 469 (с.), 406 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для $(\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ClIO}_2\text{S}^+)$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 384.9520; найдено: 384.9520.

E-2-(4-хлорфенилсульфонил)-3-иод-3-фенил-1-(тиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он (**87**)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-2-(4-хлорфенилсульфонил)-3-иод-3-фенил-1-(тиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он (216 мг, 84%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 137-138 °С.

В соответствии с общей методикой 7 *E*-2-(4-хлорфенилсульфонил)-3-иод-3-фенил-1-(тиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он (211 мг, 82%) был получен в виде светло-коричневого порошка, т.пл. (EtOH) 140-142 °С.

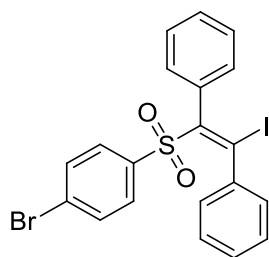
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 8.03 (д, *J* = 3.8 Гц, 1H), 7.83 (д, *J* = 4.9 Гц, 1H), 7.35 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H), 7.32-7.18 (м, 6H), 7.10 (д, *J* = 7.2 Гц, 2H).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 182.6, 149.1, 141.1, 140.7, 140.0, 138.8, 137.3, 136.6, 130.0, 129.9, 129.2, 129.1, 128.2, 127.5, 115.6.

ИК (ν/см⁻¹): 3101 (оч. сл.), 3088 (сл.), 3080 (сл.), 1649 (с.), 1608 (ср.), 1588 (ср.), 1578 (ср.), 1510 (ср.), 1486 (сл.), 1473 (ср.), 1444 (ср.), 1406 (с.), 1394 (ср.), 1350 (с.), 1323 (оч. с.), 1277 (ср.), 1266 (с.), 1260 (с.), 1243 (ср.), 1226 (ср.), 1202 (ср.), 1174 (ср.), 1151 (оч. с.), 1112 (сл.), 1092 (с.), 1085 (с.), 1057 (с.), 1019 (ср.), 1009 (с.), 999 (ср.), 966 (сл.), 949 (сл.), 918 (сл.), 901 (сл.), 887 (ср.), 854 (ср.), 830 (с.), 782 (с.), 760 (с.), 747 (ср.), 731 (с.), 703 (ср.), 695 (с.), 682 (ср.), 661 (ср.), 642 (сл.), 626 (сл.), 619 (ср.), 569 (с.), 561 (с.), 540 (с.), 491 (сл.), 465 (ср.), 437 (сл.).

ESI-HRMS (*m/z*): вычислено для (C₁₉H₁₃ClIO₃S₂)⁺ [M+H]⁺ 514.9034; найдено: 514.9031.

E-(1-(4-бромфенилсульфонил)-2-иодэтилен-1,2-диил)добензол (**88**)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-(1-(4-бромфенилсульфонил)-2-иодэтилен-1,2-диил)добензол (259 мг, 99%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 210-211 °С (лит. данные[29]: т.пл. 186-188 °С).

В соответствии с общей методикой 7 *E*-(1-(4-бромфенилсульфонил)-2-иодэтилен-1,2-диил)добензол (197 мг, 75%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (EtOH) 210-212 °С.

В соответствии с общей методикой 8 *E*-(1-(4-бромфенилсульфонил)-2-иодэтилен-1,2-диил)дибензол (249 мг, 95%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 210-211 °С.

Данные ЯМР согласуются с ранее опубликованными данными [29].

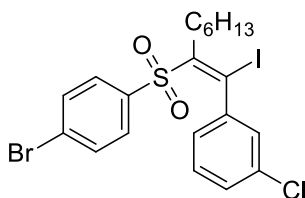
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.50-7.30 (м, 10H), 7.25-7.17 (м, 4H).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 148.8, 142.4, 139.0, 139.0, 132.0, 130.4, 130.0, 129.6, 129.4, 128.7, 128.7, 128.1, 127.5, 118.9.

ИК (ν/см⁻¹): 3059 (сл.), 3049 (сл.), 1901 (оч. сл.), 1619 (ср.), 1587 (сл.), 1573 (с.), 1492 (сл.), 1468 (ср.), 1447 (ср.), 1389 (ср.), 1327 (оч. с.), 1310 (ср.), 1294 (сл.), 1281 (ср.), 1233 (сл.), 1175 (ср.), 1161 (ср.), 1148 (оч. с.), 1082 (с.), 1068 (ср.), 1030 (сл.), 1027 (сл.), 1013 (с.), 1001 (сл.), 951 (ср.), 907 (сл.), 862 (оч. сл.), 839 (оч. сл.), 818 (с.), 783 (с.), 744 (оч. с.), 701 (с.), 696 (с.), 658 (ср.), 620 (оч. сл.), 611 (ср.), 583 (оч. с.), 567 (с.), 545 (с.), 482 (оч. сл.), 409 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для (C₂₀H₁₅BrIO₂S⁺) [M+H]⁺ 524.9015; найдено: 524.9016.

E-1-(2-(4-бромфенилсульфонил)-1-иодокт-1-енил)-3-хлорбензол (**89**)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-1-(2-(4-бромфенилсульфонил)-1-иодокт-1-енил)-3-хлорбензол (266 мг, 94%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 144-145 °С.

В соответствии с общей методикой 7 *E*-1-(2-(4-бромфенилсульфонил)-1-иодокт-1-енил)-3-хлорбензол (264 мг, 93%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (EtOH) 143-144 °С.

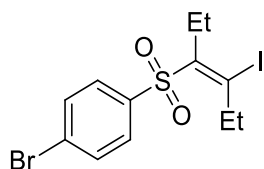
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.49-7.41 (м, 2H), 7.23-7.10 (м, 4H), 6.96 (дт, *J* = 6.7, 1.8 Гц, 1H), 6.79-6.73 (м, 1H), 3.04-2.78 (м, 2H, -CH₂-), 1.77 (р, *J* = 7.6 Гц, 2H, -CH₂-), 1.54-1.30 (м, 6H, -CH₂-), 0.98-0.89 (м, 3H, -CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 150.4, 143.9, 139.8, 133.8, 132.2, 129.2, 129.0, 128.9, 128.6, 127.8, 126.4, 112.6, 39.7, 31.5, 29.4, 28.4, 22.7, 14.2.

ИК (ν/см⁻¹): 3066 (сл.), 2955 (ср.), 2925 (ср.), 2869 (сл.), 2853 (ср.), 1609 (сл.), 1585 (сл.), 1572 (ср.), 1467 (ср.), 1460 (ср.), 1389 (ср.), 1304 (оч. с.), 1293 (ср.), 1274 (ср.), 1177 (сл.), 1146 (оч. с.), 1128 (ср.), 1091 (сл.), 1080 (оч. с.), 1066 (ср.), 1008 (ср.), 900 (сл.), 818 (ср.), 787 (ср.), 760 (ср.), 752 (с.), 721 (сл.), 705 (ср.), 692 (ср.), 680 (ср.), 581 (ср.), 561 (ср.), 528 (сл.), 517 (ср.), 499 (сл.), 438 (оч. сл.), 411 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для (C₂₀H₂₂BrClIO₂S⁺) [M+H]⁺ 566.9252; найдено: 566.9248.

E-1-бром-4-(4-иодгекс-3-ен-3-илсульфонил)бензол (**90**)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-1-бром-4-(4-иодгекс-3-ен-3-илсульфонил)бензол (169 мг, 79%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 96-97 °С.

В соответствии с общей методикой 7 *E*-1-бром-4-(4-иодгекс-3-ен-3-илсульфонил)бензол (170 мг, 79%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (EtOH) 95-97 °С.

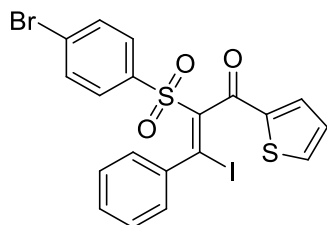
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.76-7.66 (м, 4H), 3.20 (кв, *J* = 7.2 Гц, 2H, -CH₂-), 2.65 (кв, *J* = 7.4 Гц, 2H, -CH₂-), 1.12 (т, *J* = 7.4 Гц, 3H, -CH₃), 1.08 (т, *J* = 7.2 Гц, 3H, -CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 144.5, 140.6, 132.8, 130.1, 128.9, 128.8, 37.7, 34.3, 15.0, 12.9.

ИК (ν/см⁻¹): 3090 (сл.), 2974 (ср.), 2967 (ср.), 2929 (ср.), 2869 (ср.), 1911 (сл.), 1644 (оч. сл.), 1602 (с.), 1573 (с.), 1472 (ср.), 1455 (с.), 1434 (ср.), 1388 (с.), 1369 (ср.), 1349 (сл.), 1302 (оч. с.), 1278 (с.), 1258 (ср.), 1178 (ср.), 1154 (оч. с.), 1129 (оч. с.), 1113 (ср.), 1107 (ср.), 1076 (оч. с.), 1049 (ср.), 1009 (с.), 953 (сл.), 929 (с.), 913 (ср.), 833 (ср.), 820 (с.), 801 (сл.), 770 (сл.), 747 (оч. с.), 704 (с.), 669 (с.), 644 (ср.), 623 (сл.), 588 (сл.), 583 (сл.), 561 (сл.), 548 (с.), 533 (с.), 524 (ср.), 505 (ср.), 452 (сл.), 417 (сл.).

ESI-HRMS (*m/z*): вычислено для (C₁₂H₁₅BrIO₂S)⁺ [M+H]⁺ 428.9015; найдено: 428.9008.

E-2-(4-бромфенилсульфонил)-3-иод-3-фенил-1-(тиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он (**91**)



В соответствии с общей методикой 6 *E*-2-(4-бромфенилсульфонил)-3-иод-3-фенил-1-(тиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он (238 мг, 85%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 154-155 °С.

В соответствии с общей методикой 7 *E*-2-(4-бромфенилсульфонил)-3-иод-3-фенил-1-(тиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он (274 мг, 98%) был получен в виде бледно-розового порошка, т.пл. (EtOH) 157-158 °С.

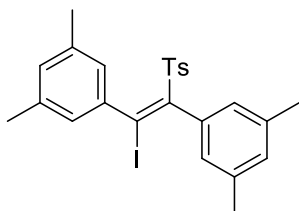
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 8.01 (д, *J* = 3.8 Гц, 1H), 7.82 (д, *J* = 4.8 Гц, 1H), 7.40 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H), 7.33-7.16 (м, 6H), 7.08 (д, *J* = 7.2 Гц, 2H).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 182.6, 149.1, 141.1, 139.9, 139.3, 137.3, 136.6, 132.2, 129.9, 129.9, 129.3, 129.1, 128.2, 127.5, 115.6.

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3088 (сл.), 3059 (сл.), 3017 (оч. сл.) 1646 (оч. с.), 1606 (ср.), 1586 (ср.), 1571 (с.), 1511 (ср.), 1486 (ср.), 1469 (ср.), 1442 (ср.), 1407 (с.), 1389 (ср.), 1353 (с.), 1323 (с.), 1295 (сл.), 1263 (с.), 1233 (ср.), 1200 (ср.), 1178 (сл.), 1150 (оч. с.), 1112 (сл.), 1082 (с.), 1065 (с.), 1019 (ср.), 1008 (с.), 918 (оч. сл.) 887 (сл.), 859 (ср.), 822 (ср.), 780 (с.), 744 (оч. с.), 729 (с.), 693 (с.), 679 (ср.), 659 (ср.), 642 (сл.), 619 (сл.), 573 (ср.), 563 (с.), 538 (оч. с.), 480 (сл.), 416 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для $(\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{BrIO}_3\text{S}_2)^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 558.8529; найдено: 558.8525.

E-5,5'-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)бис(1,3-диметилбензол) (**107**)



В соответствии с общей методикой 7 *E*-5,5'-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)бис(1,3-диметилбензол) (183 мг, 71%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (EtOH) 204-205 °С.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.32-7.22 (м, 2H), 7.15-7.06 (м, 2H), 7.03 (с, 1H), 6.96-6.77 (м, 5H), 2.39 (с, 3H, CH_3), 2.33 (с, 6H, $-\text{CH}_3$), 2.29 (с, 6H, $-\text{CH}_3$).

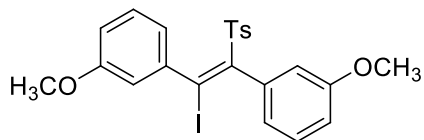
^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 149.7, 143.9, 142.3, 139.3, 138.0, 137.6, 137.4, 130.9, 130.8, 129.0, 128.6, 128.0, 125.4, 118.0, 21.7, 21.4, 21.4.

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 2949 (оч. сл.), 2914 (оч. сл.), 1622 (оч. сл.), 1596 (сл.), 1493 (оч. сл.), 1453 (сл.), 1404 (оч. сл.), 1377 (оч. сл.), 1324 (ср.), 1317 (ср.), 1302 (ср.), 1266 (оч. сл.), 1180 (сл.), 1154 (с.), 1145 (оч. с.), 1116 (сл.), 1086 (ср.), 1036 (сл.), 996 (сл.), 969 (сл.), 947 (оч. сл.), 908 (оч. сл.), 853 (ср.), 808 (ср.), 784 (ср.), 731 (оч. сл.), 722 (оч. сл.), 704 (оч. с.), 696 (с.), 682 (с.), 667 (ср.), 635 (сл.), 622 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для $(\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{IO}_2\text{S}^+)$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 517.0693; найдено: 517.0690.

Элементный анализ (%) вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{IO}_2\text{S}$: С, 58.14; Н, 4.88; I, 24.57; О, 6.20; S, 6.21; найдено: С, 56.16; Н, 4.89.

E-3,3'-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)бис(метоксибензол) (**108**)



В соответствии с общей методикой 7 *E*-3,3'-(1-иод-2-тозилэтилен-1,2-диил)бис(метоксибензол) (255 мг, 98%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (EtOH) 127-130 °С.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.33-7.18 (м, 5H), 7.16-7.00 (м, 2H), 7.00-6.86 (м, 2H), 6.85-6.79 (м, 1H), 6.79-6.71 (м, 2H), 6.69 (с, 1H), 3.86-3.68 (м, 6H, $-\text{OCH}_3$), 2.34 (с, 3H, $-\text{CH}_3$).

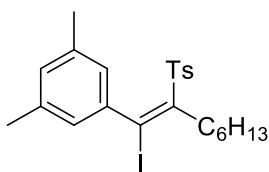
^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) 159.4, 158.9, 149.4, 144.3, 143.6, 140.5, 137.1, 129.6, 129.3, 129.0, 128.7, 122.7, 120.1, 117.3, 115.5, 115.4, 115.1, 112.8, 55.5, 55.4, 21.7.

ИК (ν/cm^{-1}): 1621 (оч. сл.), 1591 (ср.), 1483 (ср.), 1471 (сл.), 1457 (сл.), 1426 (сл.), 1326 (ср.), 1304 (сл.), 1285 (ср.), 1253 (с.), 1202 (сл.), 1176 (сл.), 1145 (оч. с.), 1117 (сл.), 1086 (ср.), 1038 (с.), 1018 (сл.), 992 (сл.), 974 (ср.), 945 (сл.), 856 (сл.), 849 (сл.), 823 (сл.), 810 (ср.), 799 (с.), 744 (ср.), 725 (сл.), 703 (ср.), 690 (оч. с.), 667 (ср.), 657 (сл.), 634 (оч. сл.), 626 (сл.), 611 (ср.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для $(\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{IO}_4\text{S}^+)$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 521.0278; найдено: 521.0274.

Элементный анализ (%) вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{IO}_4\text{S}$: С, 53.09; Н, 4.07; I, 24.39; О, 12.30; S, 6.16; найдено: С, 52.97; Н, 4.22.

E-1-(1-иод-2-тозилокт-1-ен-1-ил)-3,5-диметилбензол (**109**)



В соответствии с общей методикой 7 *E*-1-(1-иод-2-тозилокт-1-ен-1-ил)-3,5-диметилбензол (243 мг, 98%) был получен в виде желтого порошка, т.пл. (EtOH) 97-99 °С.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.19 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.04 (д, $J = 7.9$ Гц, 2H), 6.76 (с, 1H), 6.51 (с, 2H), 3.04-2.80 (м, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.36 (с, 3H, $-\text{CH}_3$), 2.15 (с, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.88-1.71 (м, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.53-1.29 (м, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1.01-0.84 (м, 3H, $-\text{CH}_3$).

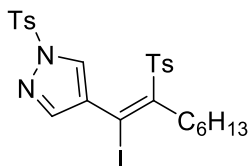
^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 149.2, 143.4, 142.5, 138.3, 137.3, 130.3, 129.1, 127.8, 125.7, 115.4, 39.8, 31.6, 29.4, 28.5, 22.7, 21.6, 21.2, 14.2.

ИК (ν/cm^{-1}): 2950 (сл.), 2916 (сл.), 2856 (сл.), 1621 (сл.), 1596 (сл.), 1493 (оч. сл.), 1461 (сл.), 1400 (оч. сл.), 1379 (сл.), 1320 (с.), 1301 (ср.), 1289 (ср.), 1182 (сл.), 1151 (оч. с.), 1132 (с.), 1084 (с.), 1039 (сл.), 1018 (сл.), 992 (оч. сл.), 979 (оч. сл.), 947 (сл.), 902 (сл.), 846 (с.), 813 (с.), 799 (сл.), 765 (оч. сл.), 747 (ср.), 731 (с.), 724 (ср.), 715 (с.), 702 (ср.), 683 (оч. с.), 648 (ср.), 634 (сл.), 625 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для $(\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{IO}_2\text{S}^+)$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 497.1006; найдено: 497.1001.

Элементный анализ (%) вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{IO}_2\text{S}$: С, 55.64; Н, 5.89; I, 25.56; О, 6.45; S, 6.46; найдено: С, 55.68; Н, 5.99.

E-4-(1-иод-2-тозилокт-1-ен-1-ил)-1-тозил-1H-пиразол (**110**)



В соответствии с общей методикой 7 *E*-4-(1-иод-2-тозилокт-1-ен-1-ил)-1-тозил-1H-пиразол (275 мг, 90%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (EtOH) 130-131 °С.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.16-7.75 (м, 3H), 7.40 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.21 (с, 1H), 7.10 (д, $J = 7.8$ Гц, 2H), 6.91 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 3.06-2.78 (м, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.46 (с, 3H, $-\text{CH}_3$), 2.32 (с, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.86-1.64 (м, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.55-1.22 (м, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1.03-0.75 (м, 3H, $-\text{CH}_3$).

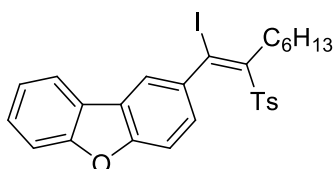
^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 153.1, 146.6, 144.4, 144.4, 137.4, 133.8, 130.4, 130.4, 129.5, 128.7, 127.2, 125.7, 100.1, 40.0, 31.5, 29.3, 28.3, 22.7, 21.9, 21.7, 14.2.

ИК (ν/cm^{-1}): 2925 (оч. сл.), 2851 (оч. сл.), 1595 (сл.), 1532 (оч. сл.), 1455 (оч. сл.), 1401 (оч. сл.), 1379 (ср.), 1320 (сл.), 1308 (ср.), 1301 (ср.), 1191 (сл.), 1185 (ср.), 1145 (ср.), 1131 (ср.), 1093 (ср.), 1083 (ср.), 1074 (ср.), 1055 (сл.), 1041 (сл.), 1015 (сл.), 957 (сл.), 876 (оч. сл.), 851 (оч. сл.), 813 (с.), 800 (сл.), 784 (сл.), 711 (ср.), 703 (ср.), 695 (ср.), 678 (ср.), 667 (оч. с.), 644 (ср.), 632 (оч. сл.), 607 (оч. сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для $(\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{IN}_2\text{O}_4\text{S}_2)^+ [\text{M}+\text{H}]^+$ 613.0686; найдено: 613.0684.

Элементный анализ (%) вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{IN}_2\text{O}_4\text{S}_2$: C, 49.02; H, 4.77; I, 20.72; N, 4.57; O, 10.45; S, 10.47; найдено: C, 48.78; H, 4.90; N, 4.75.

E-2-(1-иод-2-тозилот-1-ен-1-ил)дibenзо[*b,d*]фуран (111)



В соответствии с общей методикой 7, вместо этанола использовали *n*-бутанол, и после разбавления реакционной смеси водой (150 мл) и последующего насыщения твердым NaCl (~36 г) образовался осадок и *E*-2-(1-иод-2-тозилот-1-ен-1-ил)дibenзо[*b,d*]фуран (270 мг, 97%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (*n*-бутанол) 124-125 °С.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.83-7.72 (м, 1H), 7.62-7.53 (м, 1H), 7.52-7.44 (м, 1H), 7.41-7.29 (м, 3H), 7.19-7.05 (м, 3H), 6.91-6.76 (м, 2H), 3.12-2.87 (м, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.01 (с, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.94-1.75 (м, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.64-1.31 (м, 6H, $-\text{CH}_2-$), 0.99-0.89 (м, 3H, $-\text{CH}_3$).

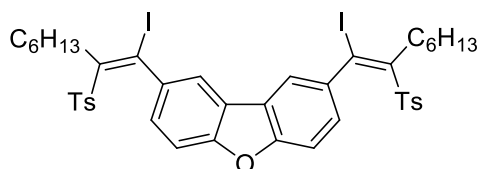
^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 156.7, 155.8, 150.7, 143.9, 138.1, 137.6, 129.0, 127.8, 127.5, 127.5, 123.8, 123.7, 123.2, 120.9, 120.6, 114.2, 111.9, 111.0, 39.8, 31.6, 29.4, 28.5, 22.8, 21.3, 14.3.

ИК (ν/cm^{-1}): 2954 (сл.), 2926 (сл.), 2855 (сл.), 1595 (сл.), 1493 (оч. сл.), 1471 (ср.), 1447 (ср.), 1427 (сл.), 1404 (оч. сл.), 1378 (оч. сл.), 1311 (ср.), 1301 (ср.), 1290 (ср.), 1244 (сл.), 1196 (с.), 1144 (оч. с.), 1122 (ср.), 1104 (сл.), 1082 (с.), 1043 (сл.), 1022 (сл.), 979 (оч. сл.), 914 (оч. сл.), 879 (оч. сл.), 841 (сл.), 809 (с.), 766 (сл.), 749 (с.), 731 (ср.), 708 (с.), 694 (ср.), 658 (сл.), 631 (сл.), 606 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для $(\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{IO}_3\text{S}^+)$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 559.0798; найдено: 559.0796.

Элементный анализ (%) вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{IO}_3\text{S}$: C, 58.07; H, 4.87; I, 22.72; O, 8.59; S, 5.74; найдено: C, 57.88; H, 4.89.

2,8-Бис(*E*-1-иод-2-тозилот-1-ен-1-ил)дibenзо[*b,d*]фуран (112)



В соответствии с общей методикой 7, вместо этанола использовали *n*-бутанол, и после разбавления реакционной смеси водой (150 мл) образовался осадок, и 2,8-бис(*E*-1-иод-2-тозилокт-1-ен-1-ил)дibenзо[*b,d*]фуран (435 мг, 92%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (*n*-бутанол) 74-76 °С.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.27 (д, $J = 8.6$ Гц, 2H), 7.17 (с, 2H), 7.15-6.88 (м, 7H), 6.88-6.60 (м, 3H), 3.16-2.61 (м, 4H, $-\text{CH}_2-$), 2.37-1.85 (м, 6H), 1.85-1.62 (м, 4H), 1.57-1.18 (м, 12H, $-\text{CH}_2-$), 0.98-0.69 (м, 6H, $-\text{CH}_3$).

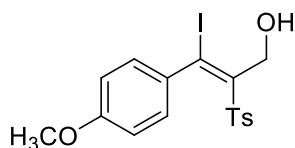
^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 156.2, 150.9, 144.0, 138.0, 129.1, 127.9, 127.5, 123.1, 120.6, 111.1, 39.9, 31.6, 29.4, 28.5, 22.7, 21.6, 14.3.

ИК (ν/cm^{-1}): 2953 (сл.), 2926 (сл.), 2855 (сл.), 1595 (сл.), 1492 (оч. сл.), 1475 (сл.), 1466 (сл.), 1448 (сл.), 1409 (оч. сл.), 1379 (оч. сл.), 1312 (ср.), 1301 (ср.), 1290 (ср.), 1247 (оч. сл.), 1195 (ср.), 1144 (оч. с.), 1120 (ср.), 1082 (с.), 1043 (сл.), 1025 (сл.), 1017 (сл.), 944 (оч. сл.), 870 (сл.), 809 (с.), 761 (сл.), 708 (с.), 695 (ср.), 667 (сл.), 655 (ср.), 621 (оч. сл.), 608 (оч. сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для $(\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{I}_2\text{NO}_5\text{S}_2)^+ [\text{M}+\text{NH}_4]^+$ 966.1214; найдено: 966.1212.

Элементный анализ (%) вычислено для $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{I}_2\text{O}_5\text{S}_2$: C, 53.17; H, 4.89; I, 26.75; O, 8.43; S, 6.76; найдено: C, 53.03; H, 4.93.

E-3-иод-3-(4-метоксифенил)-2-тозилпроп-2-ен-1-ол (**113**)



В соответствии с общей методикой 7 *E*-3-иод-3-(4-метоксифенил)-2-тозилпроп-2-ен-1-ол (149 мг, 67%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (EtOH) 120-123 °С.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.32-7.26 (м, 2H), 7.18-7.02 (м, 2H), 7.02-6.86 (м, 2H), 6.75-6.57 (м, 2H), 4.91 (д, $J = 7.2$ Гц, 2H, $-\text{CH}_2-\text{OH}$), 3.80 (с, 3H, $-\text{O}-\text{CH}_3$), 3.08 (т, $J = 7.4$ Гц, 1H, $-\text{OH}$), 2.36 (с, 3H, $\text{Ts}-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 160.1, 147.2, 144.1, 137.2, 134.2, 129.4, 129.2, 127.6, 120.1, 113.0, 69.1, 55.4, 21.6.

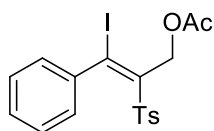
ИК (ν/cm^{-1}): 3570 (сл.), 2939 (оч. сл.), 2889 (оч. сл.), 2845 (оч. сл.), 1615 (сл.), 1601 (ср.), 1578 (сл.), 1506 (с.), 1460 (сл.), 1446 (сл.), 1337 (оч. сл.), 1308 (ср.), 1300 (ср.), 1285 (ср.), 1248 (с.),

1234 (ср.), 1178 (ср.), 1134 (с.), 1112 (сл.), 1084 (ср.), 1067 (ср.), 1021 (ср.), 1015 (ср.), 995 (с.), 977 (ср.), 859 (сл.), 832 (с.), 811 (оч. с.), 799 (ср.), 772 (ср.), 733 (с.), 711 (с.), 704 (ср.), 673 (сл.), 667 (оч. сл.), 638 (ср.), 632 (сл.), 625 (оч. сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для (C₁₇H₁₆IO₃S⁺) [M+H]⁺ 426.9859; найдено: 426.9862.

Элементный анализ (%) вычислено для C₁₇H₁₇IO₄S: C, 45.96; H, 3.86; I, 28.56; O, 14.40; S, 7.22; найдено: C, 46.13; H, 4.00; S, 7.10.

E-3-иод-3-фенил-2-тозилаллилацетат (**114**)



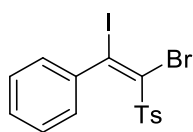
В соответствии с общей методикой 7 *E*-3-иод-3-фенил-2-тозилаллилацетат (214 мг, 94%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (этанол) 172-174 °С (лит. данные: т.пл. 163-164 °С). Данные ЯМР согласуются с ранее опубликованными данными [118].

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.35-7.28 (м, 2H), 7.26-7.17 (м, 3H), 7.12 (д, J = 8.1 Гц, 2H), 7.09-7.03 (м, 2H), 5.29 (с, 2H, -CH₂-OAc), 2.38 (с, 3H, Ts-CH₃), 2.11 (с, 3H, -OC(=O)CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 170.3, 144.4, 143.8, 142.3, 137.4, 129.5, 129.4, 128.0, 127.8, 127.4, 123.7, 69.2, 21.7, 20.8.

ИК (ν/см⁻¹): 1733 (оч. с.), 1619 (сл.), 1594 (ср.), 1489 (сл.), 1455 (сл.), 1441 (сл.), 1384 (сл.), 1361 (сл.), 1325 (с.), 1301 (сл.), 1233 (с.), 1182 (сл.), 1153 (оч. с.), 1111 (с.), 1079 (ср.), 1029 (ср.), 1014 (ср.), 996 (сл.), 969 (сл.), 923 (ср.), 916 (ср.), 853 (сл.), 845 (ср.), 814 (ср.), 812 (ср.), 799 (сл.), 759 (оч. с.), 719 (с.), 701 (ср.), 694 (оч. с.), 673 (сл.), 653 (сл.), 625 (ср.), 606 (ср.).

Z-1-(1-бром-2-иод-2-фенилвинилсульфонил)-4-метилбензол (**115**)



В соответствии с общей методикой 7 *Z*-1-(1-бром-2-иод-2-фенилвинилсульфонил)-4-метилбензол (174 мг, 75%) был получен в виде оранжевого порошка, т.пл. (EtOH) 160-162 °С (лит. данные: т.пл. 144-145 °С). Данные ЯМР согласуются с ранее опубликованными данными [118].

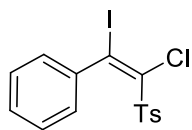
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.56 (д, J = 8.1 Гц, 2H), 7.39-7.15 (м, 7H), 2.43 (с, 3H, -CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 145.3, 142.6, 136.1, 132.6, 129.8, 129.5, 128.9, 128.0, 127.2, 120.1, 21.9.

ИК (ν/см⁻¹): 1593 (сл.), 1577 (оч. сл.), 1548 (сл.), 1487 (сл.), 1442 (сл.), 1401 (оч. сл.), 1377 (оч. сл.), 1321 (с.), 1304 (сл.), 1292 (сл.), 1196 (сл.), 1183 (сл.), 1159 (ср.), 1150 (оч. с.), 1119 (сл.),

1082 (ср.), 1031 (сл.), 1016 (сл.), 1000 (сл.), 986 (оч. сл.), 923 (сл.), 900 (ср.), 838 (сл.), 813 (ср.), 762 (с.), 689 (оч. с.), 644 (с.), 632 (сл.), 621 (оч. сл.), 603 (оч. сл.).

Z-1-(1-хлор-2-иод-2-фенилвинилсульфонил)-4-метилбензол (**116**)



В соответствии с общей методикой 7 *Z*-1-(1-хлор-2-иод-2-фенилвинилсульфонил)-4-метилбензол (174 мг, 83%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (EtOH) 156-158 °С.

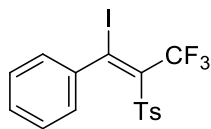
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.57 (д, $J = 8.3$ Гц, 2H), 7.36-7.28 (м, 3H), 7.28-7.16 (м, 5H), 2.41 (с, 3H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 145.5, 141.4, 138.6, 135.7, 129.9, 129.6, 128.9, 128.1, 127.6, 115.5, 21.9.

ИК (v/cm^{-1}): 1593 (сл.), 1578 (оч. сл.), 1561 (сл.), 1487 (сл.), 1442 (сл.), 1398 (оч. сл.), 1377 (оч. сл.), 1323 (с.), 1304 (ср.), 1293 (сл.), 1201 (сл.), 1183 (сл.), 1160 (с.), 1151 (оч. с.), 1118 (сл.), 1083 (с.), 1031 (сл.), 1016 (сл.), 1000 (сл.), 985 (оч. сл.), 940 (ср.), 909 (ср.), 845 (сл.), 835 (ср.), 813 (ср.), 763 (оч. с.), 708 (сл.), 699 (сл.), 690 (оч. с.), 667 (сл.), 661 (сл.), 646 (с.), 632 (сл.), 622 (сл.), 611 (ср.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для $(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClIO}_2\text{S}^+)$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 418.9364; найдено: 418.9366.

E-1-метил-4-(3,3,3-трифтор-1-иод-1-фенилпроп-1-ен-2-илсульфонил)бензол (**117**)



В соответствии с общей методикой 7 *E*-1-метил-4-(3,3,3-трифтор-1-иод-1-фенилпроп-1-ен-2-илсульфонил)бензол (127 мг, 56%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (EtOH) 129-131 °С.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.52 (д, $J = 8.1$ Гц, 2H), 7.38-7.28 (м, 3H), 7.28-7.15 (м, 4H), 2.42 (с, 3H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 145.3, 143.7, 139.63 (кв, $J = 31.3$ Гц, $-\text{C}=\text{C}-\text{CF}_3$), 137.2, 130.0, 129.8, 128.4, 128.0, 126.8, 122.43 (кв, $J = 3.5$ Гц, $-\text{C}=\text{C}-\text{CF}_3$), 120.13 (кв, $J = 278.0$ Гц, $-\text{CF}_3$), 21.8.

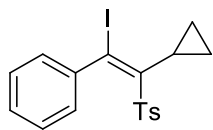
^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -57.0 (с, 3F, $-\text{CF}_3$).

ИК (v/cm^{-1}): 1604 (сл.), 1596 (сл.), 1586 (ср.), 1490 (оч. сл.), 1482 (оч. сл.), 1442 (сл.), 1406 (оч. сл.), 1384 (оч. сл.), 1338 (ср.), 1306 (сл.), 1292 (оч. сл.), 1243 (ср.), 1212 (ср.), 1185 (сл.), 1154 (с.), 1138 (оч. с.), 1084 (ср.), 1042 (сл.), 1030 (сл.), 1020 (сл.), 1000 (оч. сл.), 962 (ср.), 917 (сл.), 842 (сл.), 817 (ср.), 801 (сл.), 770 (ср.), 730 (ср.), 703 (ср.), 691 (с.), 682 (ср.), 667 (сл.), 632 (ср.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для ($C_{16}H_{13}F_3IO_2S^+$) $[M+H]^+$ 452.9628; найдено: 452.9627.

Элементный анализ (%) вычислено для $C_{16}H_{12}F_3IO_2S$: C, 42.49; H, 2.67; F, 12.60; I, 28.06; O, 7.08; S, 7.09; найдено: C, 42.73; H, 2.97; S, 7.17.

E-1-(1-циклопропил-2-иод-2-фенилвинилсульфонил)-4-метилбензол (**118**)



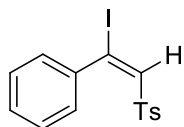
В соответствии с общей методикой 7 *E*-1-(1-циклопропил-2-иод-2-фенилвинилсульфонил)-4-метилбензол (199 мг, 94%) был получен в виде бледно-желтого порошка, т.пл. (EtOH) 166-168 °С (лит. данные: т.пл. 159-160 °С). Данные ЯМР соответствуют ранее опубликованным данным [118].

1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ 7.47 (д, $J = 8.2$ Гц, 2H), 7.25-7.06 (м, 7H), 2.37 (с, 3H), 1.35 (р, $J = 7.0$ Гц, 1H), 1.08 (д, $J = 7.0$ Гц, 4H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$) δ 147.8, 143.8, 143.0, 137.8, 129.3, 129.1, 128.4, 128.0, 127.8, 120.0, 21.7, 20.8, 12.2.

ИК (ν/cm^{-1}): 1613 (сл.), 1595 (сл.), 1588 (сл.), 1488 (сл.), 1462 (оч. сл.), 1442 (сл.), 1427 (оч. сл.), 1398 (оч. сл.), 1384 (оч. сл.), 1312 (ср.), 1301 (с.), 1288 (ср.), 1217 (оч. сл.), 1191 (сл.), 1184 (сл.), 1153 (с.), 1133 (с.), 1083 (с.), 1072 (сл.), 1065 (сл.), 1035 (ср.), 1016 (сл.), 1004 (сл.), 998 (сл.), 933 (сл.), 914 (оч. сл.), 869 (сл.), 848 (оч. сл.), 832 (оч. сл.), 814 (ср.), 802 (сл.), 766 VS 718 (ср.), 705 (ср.), 691 (оч. с.), 667 (сл.), 651 (ср.), 634 (ср.), 622 (ср.), 616 (оч. сл.), 605 (сл.).

E-1-((2-иод-2-фенилвинил)сульфонил)-4-метилбензол (**98**)



В соответствии с общей методикой 8 *E*-1-((2-иод-2-фенилвинил)сульфонил)-4-метилбензол (191 мг, 99%) был получен в виде желтого порошка, т.пл. (CH_2Cl_2) 91-92 °С. Данные ЯМР соответствуют ранее опубликованным данным [28].

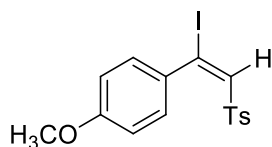
1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ 7.42 – 7.32 (м, 2H), 7.26 (с, 1H, Ts-CH-), 7.24 – 7.16 (м, 3H), 7.15 – 7.11 (м, 2H), 7.09 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 2.29 (с, 3H, -CH₃).

^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$) δ 144.7, 141.4, 139.8, 137.4, 129.9, 129.8, 128.0, 128.0, 127.8, 114.3, 21.8.

ИК (ν/cm^{-1}): 3038, 2958, 2920 (CH); 1596, 1583 (C=C); 1328 (асимм. SO₂); 1147 (симм. SO₂), 1082 (C=C-H).

ESI-HRMS (m/z): 406.9553 вычислено для ($C_{15}H_{13}INaO_2S^+$) $[M+Na]^+$; найдено: 406.9573.

E-1-((2-иод-2-(4-метоксифенил)винил)сульфонил)-4-метилбензол (**99**)



В соответствии с общей методикой 8 *E*-1-((2-иод-2-(4-метоксифенил)винил)сульфонил)-4-метилбензол (190 мг, 91%) был получен в виде желтого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 126–127°C. Данные ЯМР соответствуют ранее опубликованным данным [28].

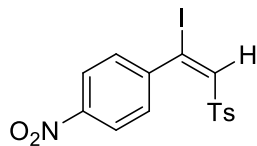
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.51 – 7.43 (м, 2H), 7.26 (с, 1H), 7.25 – 7.20 (м, 2H), 7.20 – 7.14 (м, 2H), 6.81 – 6.72 (м, 2H), 3.80 (с, 3H, -OCH₃), 2.37 (с, 3H, -CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 160.9, 144.6, 140.4, 137.6, 132.0, 130.1, 129.8, 127.9, 115.0, 113.4, 55.5, 21.8.

ИК (ν/см⁻¹): 3058, 3039, 2963, 2948, 2918, 2850, 2839 (CH); 1597, 1573 (C=C); 1324 (асимм. SO₂); 1145 (симм. SO₂); 1084 (C=C-H).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для (C₁₆H₁₅INaO₃S⁺) [M+Na]⁺. 436.9652; найдено: 436.9679.

E-1-((2-иод-2-(4-нитрофенил)винил)сульфонил)-4-метилбензол (**100**)



В соответствии с общей методикой 8 *E*-1-((2-иод-2-(4-нитрофенил)винил)сульфонил)-4-метилбензол (192 мг, 89%) был получен в виде желтого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 208–210°C с разложением. Данные ЯМР соответствуют ранее опубликованным данным [5].

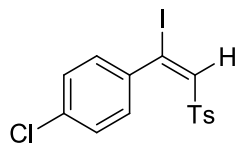
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 8.24 – 8.14 (м, 2H), 7.59 – 7.51 (м, 2H), 7.47 – 7.39 (м, 2H), 7.38 (с, 1H), 7.32 – 7.25 (м, 2H), 2.43 (с, 3H, -CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 148.2, 146.1, 145.6, 142.6, 136.9, 130.2, 128.6, 128.0, 123.4, 109.3, 21.8.

ИК (ν/см⁻¹): 3104, 3078, 3040, 2921, 2852 (CH); 1601, 1593, 1583 (C=C); 1344, 1320 (асимм. SO₂); 1143 (симм. SO₂); 1081 (C=C-H).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для (C₁₅H₁₂INNaO₄S⁺) [M+Na]⁺. 451.9445; найдено: 451.9424.

E-1-хлор-4-(1-иод-2-тозилвинил)бензол (**101**)



В соответствии с общей методикой 8 *E*-1-хлор-4-(1-иод-2-тозилвинил)бензол (203 мг, 96%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 150–152°C. Данные ЯМР соответствуют ранее опубликованным данным [17].

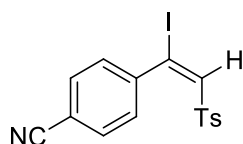
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.54 – 7.45 (м, 2H), 7.34 (с, 1H), 7.31 – 7.21 (м, 4H), 7.22 – 7.15 (м, 2H), 2.42 (с, 3H, -CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 145.0, 141.9, 138.2, 137.3, 136.0, 129.9, 129.2, 128.3, 128.0, 112.2, 21.8.

ИК (ν/см⁻¹): 3036, 2923 (CH); 1610, 1596, 1584 (C=C); 1319, 1304, 1288 (асимм. SO₂); 1146 (симм. SO₂); 1083 (C=C-H).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для (C₁₅H₁₂ClINaO₂S⁺) [M+Na]⁺ 440.9156; найдено: 440.9183.

E-4-(1-иод-2-тозилвинил)бензонитрил (**102**)



В соответствии с общей методикой 8 *E*-4-(1-иод-2-тозилвинил)бензонитрил (192 мг, 93%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 196–197°C. Данные ЯМР соответствуют ранее опубликованным данным [30].

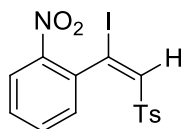
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.66 – 7.58 (м, 2H), 7.56 – 7.49 (м, 2H), 7.39 – 7.31 (м, 3H), 7.31 – 7.22 (м, 2H), 2.43 (с, 3H, -CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 145.4, 144.2, 142.4, 137.0, 131.9, 130.2, 128.4, 128.0, 118.1, 113.5, 109.9, 21.8.

ИК (ν/см⁻¹): 3037 (CH); 2228 (CN); 1614, 1595 (C=C); 1319, 1306, 1291 (асимм. SO₂); 1143 (симм. SO₂); 1083 (C=C-H).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для (C₁₆H₁₂INNaO₂S⁺) [M+Na]⁺ 431.9536; найдено: 431.9526.

E-1-(1-иод-2-тозилвинил)-2-нитробензол (**103**)



В соответствии с общей методикой 8 *E*-1-(1-иод-2-тозилвинил)-2-нитробензол (204 мг, 95%) был получен в виде бледно-красного порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 204–205°C.

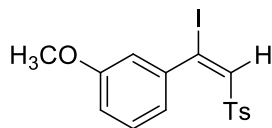
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 8.16 (дд, J = 8.3, 1.2 Гц, 1H), 7.69 (тд, J = 7.6, 1.3 Гц, 1H), 7.60 – 7.52 (м, 1H), 7.52 – 7.45 (м, 2H), 7.38 (дд, J = 7.7, 1.4 Гц, 1H), 7.30 – 7.19 (м, 3H), 2.42 (с, 3H, -CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 145.4, 144.3, 139.8, 136.5, 135.5, 134.0, 130.5, 130.1, 130.1, 128.0, 125.2, 106.9, 21.8.

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3044, 2921, 2856 (CH); 1618, 1592 (C=C); 1526 (N-O), 1347, 1322, 1305, 1290, 1276 (асимм. SO_2); 1145, 1141 (симм. SO_2); 1082 (C=C-H).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для $(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{INaO}_4\text{S}^+)$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 451.9469; найдено: 451.9424.

E-1-(1-иод-2-тозилвинил)-3-метоксибензол (**104**)



В соответствии с общей методикой 8 *E*-1-(1-иод-2-тозилвинил)-3-метоксибензол (193 мг, 93%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH_2Cl_2) 102–103°C. Данные ЯМР соответствуют ранее опубликованным данным [3].

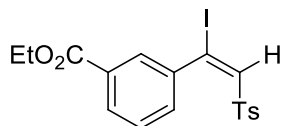
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.50 – 7.42 (м, 2H), 7.35 (с, 1H), 7.23 – 7.13 (м, 3H), 6.78 – 6.88 (м, 2H), 6.68 – 6.61 (м, 1H), 3.76 (с, 3H, $-\text{OCH}_3$), 2.39 (с, 3H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 158.9, 144.6, 141.7, 140.8, 137.4, 129.7, 129.2, 128.1, 120.2, 116.1, 113.7, 112.7, 55.4, 21.7.

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3067, 3035, 3007, 2986, 2949, 2918, 2847 (CH); 1324, 1300, 1288, 1274, 1245 (асимм. SO_2); 1142 (симм. SO_2); 1085 (C=C-H).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для $(\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{INaO}_3\text{S}^+)$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 436.9688; найдено: 436.9679.

E-этил-3-(1-иод-2-тозилвинил)бензоат (**105**)



В соответствии с общей методикой 8 *E*-этил-3-(1-иод-2-тозилвинил)бензоат (213 мг, 93%) был получен в виде желтого порошка, т.пл. (CH_2Cl_2) 133–134°C.

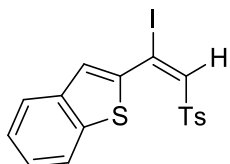
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.02 – 7.94 (м, 1H), 7.80 – 7.72 (м, 1H), 7.50 – 7.44 (м, 3H), 7.43 – 7.37 (м, 2H), 7.24 – 7.14 (м, 2H), 4.38 (кв, $J = 7.1$ Гц, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.38 (с, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.41 (т, $J = 7.1$ Гц, 3H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 165.6, 144.9, 142.1, 140.1, 137.2, 131.9, 130.7, 130.5, 129.9, 128.5, 128.3, 128.0, 112.2, 61.4, 21.7, 14.5.

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3061, 3045, 2985, 2969, 2959, 2938, 2923, 2903, 2867, 2853 (CH); 1715 (C=O); 1324, 1304, 1290, 1279, 1253 (асимм. SO_2); 1147, 1141 (симм. SO_2); 1082 (C=C-H).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для $(\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{INaO}_4\text{S}^+)$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 478.9766; найдено 478.9784.

E-2-(1-иод-2-тозилвинил)бензо[*b*]тиофен (**106**)



В соответствии с общей методикой 8 *E*-этил-3-(1-иод-2-тозилвинил)бензоат (207 мг, 94%) был получен в виде коричнево-желтого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 153–154 °С.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.84 – 7.75 (м, 1H), 7.75 – 7.67 (м, 1H), 7.64 (с, 1H), 7.60 – 7.51 (м, 2H), 7.43 (с, 1H), 7.42 – 7.34 (м, 2H), 7.16 – 7.05 (м, 2H), 2.34 (с, 3H, -CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 144.9, 143.2, 141.1, 140.8, 138.8, 136.8, 129.7, 128.2, 127.5, 126.2, 125.2, 125.2, 122.2, 103.7, 21.7.

ИК (ν/см⁻¹): 3066, 3037, 2956, 2923, 2871, 2853 (CH); 1323, 1303, 1264, 1249 (асимм. SO₂); 1147 (симм. SO₂); 1082 (C=C-H).

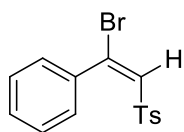
ESI-HRMS (m/z): вычислено для (C₁₇H₁₃INaO₂S₂)⁺ [M+Na]⁺ 462.9265; найдено 462.9299.

1-(2-бром-2-фенилвинилсульфонил)-4-метилбензол (**119**)

По общей методике **9** смесь *E*-1-(2-бром-2-фенилвинилсульфонил)-4-метилбензола and *Z*-1-(2-бром-2-фенилвинилсульфонил)-4-метилбензола была получена с соотношением *E/Z*=7/1 с суммарным выходом 99% (166 мг).

По общей методике **10** смесь *E*-1-(2-бром-2-фенилвинилсульфонил)-4-метилбензола and *Z*-1-(2-бром-2-фенилвинилсульфонил)-4-метилбензола была получена с соотношением *E/Z*=70/1 с суммарным выходом 94% (158 мг).

E-1-(2-бром-2-фенилвинилсульфонил)-4-метилбензол (**E-119**)

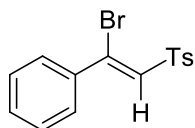


E-1-(2-бром-2-фенилвинилсульфонил)-4-метилбензол был получен в виде белого порошка. т.пл. (CH₂Cl₂) 104-105 °С. Спектры ¹H ЯМР и ¹³C согласуются с описанными ранее в литературе.[39]

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.49 (д, J = 8.1 Гц, 2H), 7.45 – 7.28 (м, 5H, -Ph), 7.20 (д, J = 8.0 Гц, 2H), 7.14 (с, 1H, -CH=CBr-), 2.40 (с, 3H, CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 144.8, 138.4, 137.6, 136.2, 134.4, 130.5, 129.8, 128.7, 128.1, 127.9, 21.7.

Z-1-(2-бром-2-фенилвинилсульфонил)-4-метилбензол (**Z-119**)



Z-1-(2-бром-2-фенилвинилсульфонил)-4-метилбензол был получен в виде белого порошка. т.пл. (CH₂Cl₂) 106-108 °С. Спектры ¹H ЯМР и ¹³C согласуются с описанными ранее в литературе.[119]

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.09 – 7.86 (м, 2H), 7.65 – 7.49 (м, 2H), 7.47 – 7.28 (м, 6H, -Ph and $-\text{CH}=\text{CBr}-$), 2.45 (с, 3H, $-\text{CH}_3$).

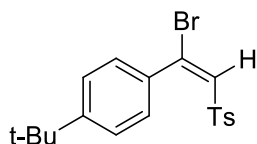
^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 145.0, 137.9, 137.7, 137.5, 131.7, 131.5, 129.9, 128.9, 128.5, 128.1, 21.8.

1-(2-бром-2-(4-трет-бутилфенил)винилсульфонил)-4-метилбензол (120)

По общей методике **9** смесь *E*-1-(2-бром-2-(4-трет-бутилфенил)винилсульфонил)-4-метилбензола и *Z*-1-(2-бром-2-(4-трет-бутилфенил)винилсульфонил)-4-метилбензола была получена с соотношением *E/Z*=5/1 с суммарным выходом 98% (193 мг).

По общей методике **10** смесь *E*-1-(2-бром-2-(4-трет-бутилфенил)винилсульфонил)-4-метилбензола и *Z*-1-(2-бром-2-(4-трет-бутилфенил)винилсульфонил)-4-метилбензола была получена с соотношением *E/Z*=40/1 с суммарным выходом 99% (195 мг).

***E*-1-(2-бром-2-(4-трет-бутилфенил)винилсульфонил)-4-метилбензол (*E*-120)**

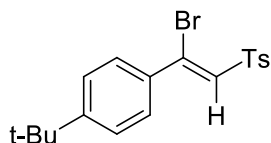


E-1-(2-бром-2-(4-трет-бутилфенил)винилсульфонил)-4-метилбензол был получен в виде белого порошка. т.пл. (CH_2Cl_2) 64-66 °С. Спектры ^1H ЯМР и ^{13}C согласуются с описанными ранее в литературе.[41]

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.48 – 7.42 (м, 2H), 7.34 – 7.28 (м, 2H), 7.28 – 7.21 (м, 2H), 7.18 – 7.08 (м, 3H), 2.37 (с, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.33 (с, 9H, t-Bu).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 154.1, 144.5, 138.8, 137.5, 134.3, 133.2, 129.6, 128.7, 128.0, 125.0, 35.0, 31.3, 21.7.

***Z*-1-(2-бром-2-(4-трет-бутилфенил)винилсульфонил)-4-метилбензол (*Z*-120)**



Z-1-(2-бром-2-(4-трет-бутилфенил)винилсульфонил)-4-метилбензол был получен в виде белого порошка. т.пл. (CH_2Cl_2) 140-145 °С.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.00 – 7.89 (м, 2H), 7.55 – 7.46 (м, 2H), 7.42 – 7.32 (м, 4H), 7.30 (м, 1H, $-\text{CH}=\text{CBr}-$), 2.45 (с, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.31 (с, 9H, t-Bu).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 155.3, 144.8, 138.2, 137.9, 134.5, 130.7, 129.8, 128.5, 128.0, 125.9, 35.0, 31.2, 21.8.

ИК (ν/cm^{-1}): 3029 (оч. сл.), 2964 (сл.), 2955 (сл.), 2924 (сл.), 2867 (сл.), 1736 (оч. сл.), 1596 (сл.), 1578 (сл.), 1558 (сл.), 1505 (сл.), 1493 (оч. сл.), 1463 (сл.), 1400 (сл.), 1365 (сл.), 1311 (с.), 1303 (ср.), 1290 (ср.), 1266 (сл.), 1233 (сл.), 1199 (сл.), 1183 (оч. сл.), 1147 (с.), 1126 (ср.), 1110

(ср.), 1082 (с.), 1040 (сл.), 1017 (сл.), 971 (оч. сл.), 951 (оч. сл.), 910 (ср.), 846 (ср.), 835 (ср.), 821 (ср.), 810 (с.), 792 (оч. с.), 735 (ср.), 706 (ср.), 697 (ср.), 651 (ср.), 640 (ср.).

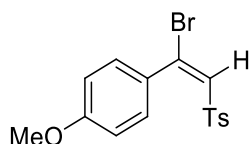
ESI-HRMS (m/z): рассчитано для (C₁₉H₂₁BrNaO₂S⁺) [M+Na]⁺ 415.0338; найдено: 415.0339.

1-(2-бром-2-(4-метоксифенил)винилсульфонил)-4-метилбензол (121)

По общей методике **9** смесь *E*-1-(2-бром-2-(4-метоксифенил)винилсульфонил)-4-метилбензола и *Z*-1-(2-бром-2-(4-метоксифенил)винилсульфонил)-4-метилбензола была получена с соотношением *E/Z*=6/1 с суммарным выходом 97% (178 мг).

По общей методике **10** смесь *E*-1-(2-бром-2-(4-метоксифенил)винилсульфонил)-4-метилбензола и *Z*-1-(2-бром-2-(4-метоксифенил)винилсульфонил)-4-метилбензола была получена с соотношением *E/Z*=14/1 с суммарным выходом 95% (174 мг).

E-1-(2-бром-2-(4-метоксифенил)винилсульфонил)-4-метилбензол (**E-121**)

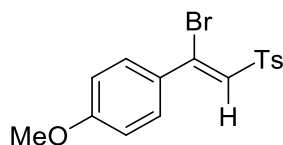


E-1-(2-бром-2-(4-метоксифенил)винилсульфонил)-4-метилбензол был получен в виде желтого порошка. т.пл. (CH₂Cl₂) 98-99 °С. Спектры ¹H ЯМР и ¹³C согласуются с описанными ранее в литературе.[41]

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.61 – 7.44 (м, 2H), 7.39 – 7.29 (м, 2H), 7.25 – 7.18 (м, 2H), 7.05 (с, 1H), 6.92 – 6.76 (м, 2H), 3.84 (с, 3H, -OCH₃), 2.40 (с, 3H, -CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 161.5, 144.7, 138.8, 137.7, 133.2, 130.9, 129.8, 128.3, 127.9, 113.4, 55.5, 21.8.

Z-1-(2-бром-2-(4-метоксифенил)винилсульфонил)-4-метилбензол (**Z-121**)



Z-1-(2-бром-2-(4-метоксифенил)винилсульфонил)-4-метилбензол был получен в виде желтого порошка. т.пл. (CH₂Cl₂) 75-76 °С. Спектры ¹H ЯМР и ¹³C согласуются с описанными ранее в литературе.[27]

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.99 – 7.86 (м, 2H), 7.58 – 7.48 (м, 2H), 7.39 – 7.31 (м, 2H), 7.24 (с, 1H), 6.90 – 6.83 (м, 2H), 3.83 (с, 3H, -OCH₃), 2.44 (с, 3H, -CH₃).

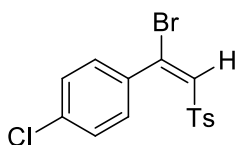
¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 162.3, 144.8, 138.0, 137.9, 129.9, 129.8, 129.5, 129.3, 128.5, 114.2, 55.7, 21.8.

1-(2-бром-2-(4-хлорфенил)винилсульфонил)-4-метилбензол (122)

По общей методике **9** смесь *E*-1-(2-бром-2-(4-хлорфенил)винилсульфонил)-4-метилбензола и *Z*-1-(2-бром-2-(4-хлорфенил)винилсульфонил)-4-метилбензола была получена с соотношением *E/Z*=8/1 с суммарным выходом 87% (162 мг).

По общей методике **10** смесь *E*-1-(2-бром-2-(4-хлорфенил)винилсульфонил)-4-метилбензола и *Z*-1-(2-бром-2-(4-хлорфенил)винилсульфонил)-4-метилбензола была получена с соотношением *E/Z*=11/1 с суммарным выходом 91% (169 мг).

E-1-(2-бром-2-(4-хлорфенил)винилсульфонил)-4-метилбензол (**E-122**)

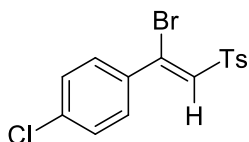


E-1-(2-бром-2-(4-хлорфенил)винилсульфонил)-4-метилбензол был получен в виде белого порошка. т.пл. (CH₂Cl₂) 129-130 °С. Спектры ¹H ЯМР и ¹³C согласуются с описанными ранее в литературе.[52]

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.45 (д, J = 8.1 Гц, 2H), 7.30 – 7.13 (м, 6H), 7.05 (с, 1H, -CH=CHBr-), 2.34 (с, 3H, -CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 145.1, 137.4, 136.8, 136.7, 134.9, 134.6, 130.2, 129.9, 128.4, 127.9, 21.8.

Z-1-(2-бром-2-(4-хлорфенил)винилсульфонил)-4-метилбензол (**Z-122**)



Z-1-(2-бром-2-(4-хлорфенил)винилсульфонил)-4-метилбензол был получен в виде белого порошка. т.пл. (CH₂Cl₂) 109-111 °С. Спектры ¹H ЯМР и ¹³C согласуются с описанными ранее в литературе.[9]

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.98 – 7.90 (м, 2H), 7.53 – 7.45 (м, 2H), 7.42 – 7.32 (м, 4H), 7.29 (с, 1H, -CH=CHBr-), 2.46 (с, 3H, -CH₃).

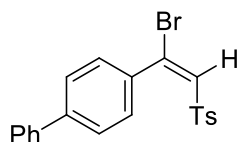
¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 145.2, 137.8, 137.5, 136.4, 136.0, 132.1, 129.9, 129.4, 129.1, 128.5, 21.9.

4-(1-бром-2-тозилвинил)бифенил (**123**)

По общей методике **9** смесь *E*-4-(1-бром-2-тозилвинил)бифенила и *Z*-4-(1-бром-2-тозилвинил)бифенила была получена с соотношением *E/Z*=6/1 с суммарным выходом 96% (198 мг).

По общей методике **10** *E*-4-(1-бром-2-тозилвинил)бифенил был получен с выходом 90% (186 мг).

E-4-(1-бром-2-тозилвинил)бифенил (**E-123**)

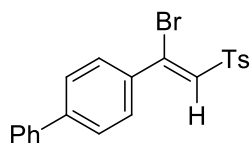


E-4-(1-бром-2-тозилвинил)бифенил был получен в виде белого порошка. т.пл. (CH₂Cl₂) 144-146 °С. Спектры ¹Н ЯМР и ¹³С согласуются с описанными ранее в литературе.[27]

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.67 – 7.58 (м, 2H), 7.58 – 7.51 (м, 4H), 7.51 – 7.44 (м, 2H), 7.44 – 7.36 (м, 3H), 7.23 – 7.18 (м, 2H), 7.17 (с, 1H, -CH=CBr-), 2.40 (с, 3H, -CH₃).

¹³С ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 144.8, 143.4, 140.1, 138.1, 137.6, 135.0, 134.4, 129.8, 129.4, 129.1, 128.1, 128.0, 127.3, 126.7, 21.8.

Z-4-(1-бром-2-тозилвинил)бифенил (**Z-123**)



Z-4-(1-бром-2-тозилвинил)бифенил был получен в виде белого порошка. т.пл. (CH₂Cl₂) 163-165 °С. Спектры ¹Н ЯМР и ¹³С согласуются с описанными ранее в литературе [27].

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 8.02 – 7.93 (м, 2H), 7.66 – 7.56 (м, 6H), 7.49 – 7.43 (м, 2H), 7.42 – 7.34 (м, 4H), 2.46 (с, 3H, -CH₃).

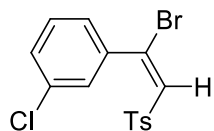
¹³С ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 145.0, 144.3, 139.5, 137.7, 137.6, 136.1, 131.3, 129.9, 129.1, 128.7, 128.5, 128.3, 127.4, 127.2, 21.8.

1-(1-бром-2-тозилвинил)-3-хлорфенил (**124**)

По общей методике **9** смесь *E*-1-(1-бром-2-тозилвинил)-3-хлорфенила и *Z*-1-(1-бром-2-тозилвинил)-3-хлорфенила была получена с соотношением *E/Z*=8/1 с суммарным выходом 89% (165 мг).

По общей методике **10** *E*-1-(1-бром-2-тозилвинил)-3-хлорфенил был получен с выходом 90% (167 мг).

E-1-(1-бром-2-тозилвинил)-3-хлорфенил (**E-124**)



E-1-(1-бром-2-тозилвинил)-3-хлорфенил был получен в виде белого порошка. т.пл. (CH₂Cl₂) 115-116 °С.

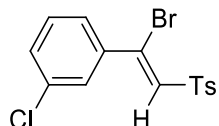
¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.48 – 7.38 (м, 2H), 7.31 – 7.25 (м, 1H), 7.25 – 7.13 (м, 4H), 7.10 (с, 1H), 7.05 (т, J = 1.9 Гц, 1H), 2.35 (с, 3H, -CH₃).

¹³С ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 145.1, 137.7, 137.2, 136.0, 135.6, 134.1, 130.5, 129.9, 129.5, 128.3, 128.0, 127.0, 21.8.

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3045 (сл.), 1619 (сл.), 1597 (сл.), 1587 (сл.), 1563 (сл.), 1494 (оч. сл.), 1467 (сл.), 1409 (сл.), 1324 (ср.), 1303 (сл.), 1290 (ср.), 1260 (сл.), 1213 (оч. сл.), 1185 (оч. сл.), 1165 (сл.), 1146 (с.), 1120 (сл.), 1084 (с.), 1048 (оч. сл.), 1020 (сл.), 998 (оч. сл.), 982 (оч. сл.), 923 (сл.), 902 (ср.), 873 (с.), 837 (сл.), 828 (ср.), 813 (ср.), 801 (сл.), 796 (ср.), 779 (оч. с.), 744 (ср.), 703 (сл.), 692 (ср.), 672 (ср.), 650 (с.).

ESI-HRMS (m/z): рассчитано для $(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{BrClNaO}_2\text{S}^+)$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 392.9322; найдено: 392.9327.

Z-1-(1-бром-2-тозилвинил)-3-хлорфенил (**Z-124**)



Z-1-(1-бром-2-тозилвинил)-3-хлорфенил был получен в виде желтого масла.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.00 – 7.89 (м, 2H), 7.53 (т, $J = 2.0$ Гц, 1H), 7.45 – 7.29 (м, 6H), 2.46 (с, 3H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 145.2, 139.3, 137.4, 135.8, 135.0, 132.9, 131.4, 130.1, 130.0, 128.5, 128.2, 126.3, 21.9.

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3063 (оч. сл.), 3030 (оч. сл.), 2954 (оч. сл.), 2923 (оч. сл.), 2855 (оч. сл.), 1717 (оч. сл.), 1595 (сл.), 1581 (сл.), 1561 (ср.), 1491 (оч. сл.), 1468 (сл.), 1411 (сл.), 1380 (оч. сл.), 1320 (ср.), 1303 (ср.), 1292 (ср.), 1230 (сл.), 1214 (сл.), 1183 (оч. сл.), 1143 (оч. с.), 1082 (с.), 1039 (оч. сл.), 1018 (сл.), 997 (оч. сл.), 928 (сл.), 882 (сл.), 836 (ср.), 811 (ср.), 775 (с.), 708 (ср.), 685 (ср.), 667 (ср.), 653 (с.), 634 (сл.), 621 (ср.).

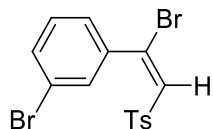
ESI-HRMS (m/z): рассчитано для $(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{BrClNaO}_2\text{S}^+)$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 392.9322; найдено: 392.9326.

1-бром-3-(1-бром-2-тозилвинил)бензол (**125**)

По общей методике **9** смесь *E*-1-бром-3-(1-бром-2-тозилвинил)бензола и *Z*-1-бром-3-(1-бром-2-тозилвинил)бензола была получена с соотношением $E/Z=6/1$ с суммарным выходом 94% (195 мг).

По общей методике **10** *E*-1-бром-3-(1-бром-2-тозилвинил)бензол был получен с выходом 89% (185 мг).

E-1-бром-3-(1-бром-2-тозилвинил)бензол (**E-125**)

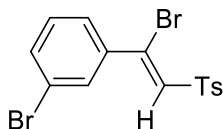


E-1-бром-3-(1-бром-2-тозилвинил)бензол был получен в виде белого порошка. т.пл. (CH_2Cl_2) 119-120 °С. Спектры ^1H ЯМР и ^{13}C согласуются с описанными ранее в литературе.[39]

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.45 – 7.37 (м, 3H), 7.25 – 7.20 (м, 1H), 7.20 – 7.12 (м, 4H), 7.10 (с, 1H, $-\text{CH}=\text{CBr}-$), 2.35 (с, 3H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 145.1, 137.9, 137.2, 135.8, 135.7, 133.3, 131.0, 129.9, 129.7, 128.0, 127.4, 122.1, 21.8.

Z-1-бром-3-(1-бром-2-тозилвинил)бензол (**Z-125**)



Z-1-бром-3-(1-бром-2-тозилвинил)бензол был получен в виде желтого масла.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.00 – 7.87 (м, 2H), 7.67 (т, $J = 1.9$ Гц, 1H), 7.58 – 7.51 (м, 1H), 7.51 – 7.43 (м, 1H), 7.37 (д, $J = 8.1$ Гц, 2H), 7.30 (с, 1H), 7.25 (т, $J = 8.0$ Гц, 1H), 2.46 (с, 3H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 145.2, 139.5, 137.4, 135.6, 134.3, 132.9, 131.0, 130.3, 129.9, 128.5, 126.7, 122.9, 21.9.

ИК (v/cm^{-1}): 3060 (оч. сл.), 3029 (оч. сл.), 2921 (оч. сл.), 1595 (сл.), 1577 (сл.), 1555 (сл.), 1491 (оч. сл.), 1469 (сл.), 1408 (сл.), 1380 (оч. сл.), 1319 (ср.), 1303 (ср.), 1292 (ср.), 1231 (сл.), 1212 (сл.), 1183 (оч. сл.), 1142 (оч. сл.), 1083 (с.), 1039 (сл.), 1018 (сл.), 995 (сл.), 923 (сл.), 881 (сл.), 831 (ср.), 810 (ср.), 772 (с.), 704 (сл.), 685 (ср.), 667 (сл.), 652 (с.), 634 (сл.), 620 (ср.).

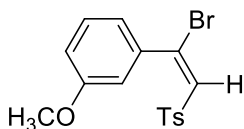
ESI-HRMS (m/z): рассчитано для $(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{NaO}_2\text{S}^+)$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 436.8817; найдено: 436.8822.

1-(1-бром-2-тозилвинил)-3-метоксибензол (**126**)

По общей методике **9** смесь *E*-1-(1-бром-2-тозилвинил)-3-метоксибензола и *Z*-1-(1-бром-2-тозилвинил)-3-метоксибензола была получена с соотношением $E/Z=6/1$ с суммарным выходом 98% (180 мг).

По общей методике **10** *E*-1-(1-бром-2-тозилвинил)-3-метоксибензол был получен с выходом 92% (169 мг).

E-1-(1-бром-2-тозилвинил)-3-метоксибензол (**E-126**)



E-1-(1-бром-2-тозилвинил)-3-метоксибензол был получен в виде белого порошка. т.пл. (CH_2Cl_2) 99-100 °C.

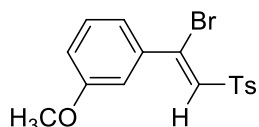
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.56 – 7.43 (м, 2H), 7.26 – 7.16 (м, 3H), 7.14 (с, 1H, $-\text{CH}=\text{CBr}-$), 6.96 – 6.84 (м, 2H), 6.79 – 6.71 (м, 1H), 3.77 (с, 3H, $-\text{OCH}_3$), 2.39 (с, 3H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 159.0, 144.7, 138.0, 137.5, 137.2, 134.8, 129.7, 129.2, 128.0, 121.1, 116.7, 113.6, 55.4, 21.7.

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3071 (оч. сл.), 3041 (сл.), 3006 (оч. сл.), 2986 (оч. сл.), 2947 (оч. сл.), 2918 (оч. сл.), 2846 (оч. сл.), 1725 (оч. сл.), 1623 (сл.), 1590 (ср.), 1490 (сл.), 1468 (сл.), 1456 (сл.), 1441 (сл.), 1424 (сл.), 1400 (оч. сл.), 1324 (ср.), 1290 (с.), 1275 (ср.), 1244 (с.), 1194 (сл.), 1182 (сл.), 1159 (сл.), 1143 (с.), 1115 (сл.), 1085 (ср.), 1078 (ср.), 1031 (ср.), 1017 (сл.), 992 (оч. сл.), 966 (оч. сл.), 940 (ср.), 885 (ср.), 842 (ср.), 828 (сл.), 819 (сл.), 811 (сл.), 803 (с.), 794 (ср.), 783 (оч. с.), 751 (сл.), 700 (ср.), 685 (с.), 652 (с.).

ESI-HRMS (m/z): рассчитано для ($\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{BrNaO}_3\text{S}^+$) $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 388.9817; найдено: 388.9823.

Z-1-(1-бром-2-тозилвинил)-3-метоксибензол (**Z-126**)



Z-1-(1-бром-2-тозилвинил)-3-метоксибензол был получен в виде белого порошка. т.пл. (CH_2Cl_2) 97-99 °C.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.00 – 7.89 (м, 2H), 7.36 (д, $J = 8.1$ Гц, 2H), 7.31 (с, 1H, - $\text{CH}=\text{CBr}$ -), 7.30 – 7.24 (м, 1H), 7.15 – 7.09 (м, 1H), 7.09 – 7.03 (м, 1H), 6.98 – 6.93 (м, 1H), 3.81 (с, 3H, - OCH_3), 2.45 (с, 3H, - CH_3).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 159.7, 145.0, 138.8, 137.7, 137.7, 131.9, 129.9, 128.5, 120.4, 117.1, 113.7, 55.6, 21.8.

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3071 (оч. сл.), 3041 (оч. сл.), 3013 (оч. сл.), 2961 (оч. сл.), 2925 (сл.), 2872 (оч. сл.), 2857 (оч. сл.), 2837 (оч. сл.), 1724 (сл.), 1622 (оч. сл.), 1592 (сл.), 1564 (ср.), 1486 (сл.), 1466 (сл.), 1449 (сл.), 1428 (сл.), 1398 (оч. сл.), 1385 (оч. сл.), 1311 (ср.), 1290 (с.), 1267 (ср.), 1246 (ср.), 1230 (ср.), 1193 (сл.), 1179 (сл.), 1157 (ср.), 1142 (с.), 1132 (с.), 1118 (ср.), 1078 (с.), 1045 (ср.), 1031 (ср.), 1015 (сл.), 994 (оч. сл.), 975 (сл.), 941 (ср.), 883 (ср.), 864 (ср.), 851 (ср.), 812 (ср.), 785 (ср.), 768 (сл.), 761 (с.), 757 (оч. с.), 703 (ср.), 685 (ср.), 654 (оч. с.), 635 (сл.), 623 (ср.), 602 (сл.).

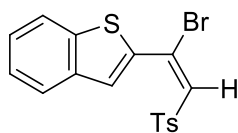
ESI-HRMS (m/z): рассчитано для ($\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{BrNaO}_3\text{S}^+$) $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 388.9817; найдено: 388.9821.

Z-2-(1-бром-2-тозилвинил)бензо[*b*]тиофен (**127**)

По общей методике **9** смесь *E*-2-(1-бром-2-тозилвинил)бензо[*b*]тиофена и *Z*-2-(1-бром-2-тозилвинил)бензо[*b*]тиофена была получена с соотношением $E/Z=2/1$ с суммарным выходом 77% (151 мг).

По общей методике **10** смесь *E*-2-(1-бром-2-тозилвинил)бензо[*b*]тиофена и *Z*-2-(1-бром-2-тозилвинил)бензо[*b*]тиофена была получена с соотношением $E/Z=3/1$ с суммарным выходом 78% (153 мг).

E-2-(1-бром-2-тозилвинил)бензо[*b*]тиофен (**E-127**)



E-2-(1-бром-2-тозилвинил)бензо[*b*]тиофен был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 148-150 °C.

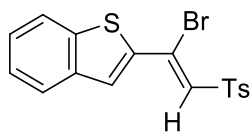
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.94 – 7.79 (м, 1H), 7.79 – 7.72 (м, 2H), 7.66 – 7.53 (м, 2H), 7.47 – 7.35 (м, 2H), 7.20 (с, 1H, -CH=CBr-), 7.14 (д, J = 8.1 Гц, 2H), 2.35 (с, 3H, -CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 145.0, 141.7, 138.6, 137.0, 136.6, 135.8, 129.8, 129.8, 128.1, 126.5, 125.4, 125.2, 122.2, 21.7.

ИК (ν/см⁻¹): 1716 (оч. сл.), 1651 (сл.), 1593 (сл.), 1556 (сл.), 1511 (сл.), 1489 (сл.), 1455 (сл.), 1426 (сл.), 1399 (оч. сл.), 1315 (с.), 1299 (ср.), 1290 (ср.), 1250 (сл.), 1235 (сл.), 1218 (сл.), 1193 (сл.), 1180 (сл.), 1136 (оч. с.), 1080 (с.), 1039 (сл.), 1015 (сл.), 951 (сл.), 904 (оч. сл.), 874 (сл.), 859 (ср.), 841 (сл.), 813 (с.), 786 (сл.), 761 (ср.), 752 (с.), 742 (с.), 726 (ср.), 721 (оч. с.), 715 (ср.), 708 (ср.), 704 (ср.), 675 (с.), 644 (ср.), 634 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): рассчитано для (C₁₇H₁₃BrNaO₂S₂)⁺ [M+Na]⁺ 414.9433; найдено: 414.9436.

Z-2-(1-бром-2-тозилвинил)бензо[*b*]тиофен (**Z-127**)



Z-2-(1-бром-2-тозилвинил)бензо[*b*]тиофен был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 155-170 °C.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.96 (д, J = 8.3 Гц, 2H), 7.84 – 7.71 (м, 3H), 7.46 – 7.31 (м, 5H), 2.45 (с, 3H, -CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 145.1, 140.8, 139.2, 138.8, 137.8, 130.2, 130.1, 129.9, 128.8, 128.5, 127.3, 125.4, 125.3, 122.4, 77.2, 21.8.

ИК (ν/см⁻¹): 3066 (оч. сл.), 3007 (оч. сл.), 2961 (оч. сл.), 2923 (оч. сл.), 1593 (сл.), 1556 (ср.), 1522 (сл.), 1504 (сл.), 1490 (сл.), 1455 (сл.), 1426 (сл.), 1397 (оч. сл.), 1381 (оч. сл.), 1316 (с.), 1299 (ср.), 1250 (сл.), 1235 (сл.), 1211 (оч. сл.), 1194 (сл.), 1180 (сл.), 1159 (сл.), 1154 (сл.), 1136 (оч. с.), 1118 (ср.), 1079 (с.), 1040 (сл.), 1014 (сл.), 980 (сл.), 968 (оч. сл.), 957 (оч. сл.), 940 (оч. сл.), 874 (сл.), 858 (с.), 841 (ср.), 813 (с.), 761 (с.), 752 (оч. с.), 741 (оч. с.), 721 (с.), 708 (ср.), 703 (ср.), 674 (оч. с.), 644 (с.), 635 (сл.), 616 (оч. сл.).

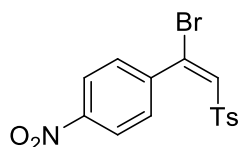
ESI-HRMS (m/z): рассчитано для (C₁₇H₁₃BrNaO₂S₂)⁺ [M+Na]⁺ 414.9433; найдено: 414.9434.

1-((2-бром-2-(4-нитрофенил)винил)сульфонил)-4-метилбензол (**128**)

По общей методике **9** смесь *E*-1-((2-бром-2-(4-нитрофенил)винил)сульфонил)-4-метилбензола и *Z*-1-((2-бром-2-(4-нитрофенил)винил)сульфонил)-4-метилбензола была получена с соотношением *E/Z*=2.1/1 с суммарным выходом 76% (145 мг).

По общей методике **10** смесь *E*-1-((2-бром-2-(4-нитрофенил)винил)сульфонил)-4-метилбензола и *Z*-1-((2-бром-2-(4-нитрофенил)винил)сульфонил)-4-метилбензола была получена с соотношением *E/Z*=2.4/1 с суммарным выходом 73% (140 мг).

E-1-((2-бром-2-(4-нитрофенил)винил)сульфонил)-4-метилбензол (**E-128**)



E-1-((2-бром-2-(4-нитрофенил)винил)сульфонил)-4-метилбензол был получен в виде желтого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 181-183 °С.

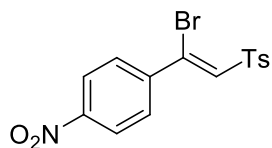
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 8.31 – 8.15 (м, 2H), 7.63 – 7.43 (м, 4H), 7.29 (д, J = 8.1 Гц, 2H), 7.18 (с, 1H), 2.44 (с, 3H, -CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 148.7, 145.6, 142.4, 137.1, 135.8, 134.3, 130.2, 129.7, 128.0, 123.4, 21.8.

ИК (ν/см⁻¹): 3105 (оч. сл.), 3076 (оч. сл.), 3042 (оч. сл.), 2955 (оч. сл.), 2920 (оч. сл.), 2851 (оч. сл.), 1593 (ср.), 1579 (сл.), 1517 (с.), 1510 (ср.), 1485 (сл.), 1448 (оч. сл.), 1403 (сл.), 1380 (оч. сл.), 1343 (оч. с.), 1316 (с.), 1307 (с.), 1291 (ср.), 1236 (сл.), 1215 (сл.), 1186 (сл.), 1144 (оч. с.), 1115 (ср.), 1084 (с.), 1042 (сл.), 1016 (сл.), 969 (оч. сл.), 911 (сл.), 894 (сл.), 862 (ср.), 848 (с.), 814 (с.), 793 (с.), 773 (ср.), 744 (с.), 724 (сл.), 703 (ср.), 687 (с.), 680 (с.), 648 (с.), 634 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): рассчитано для (C₁₅H₁₃BrNO₄S⁺) [M+H]⁺ 381.9743; найдено: 381.9742.

Z-1-((2-бром-2-(4-нитрофенил)винил)сульфонил)-4-метилбензол (**Z-128**)



Z-1-((2-бром-2-(4-нитрофенил)винил)сульфонил)-4-метилбензол был получен в виде желтого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 132-134 °С.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 8.30 – 8.15 (м, 2H), 8.01 – 7.90 (м, 2H), 7.78 – 7.63 (м, 2H), 7.46 – 7.34 (м, 3H), 2.47 (с, 3H, -CH₃).

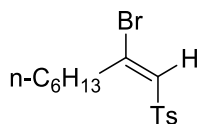
¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 145.6, 143.4, 137.0, 134.9, 130.1, 129.2, 128.6, 124.0, 21.9.

ИК (ν/см⁻¹): 3101 (оч. сл.), 3077 (оч. сл.), 3040 (сл.), 2959 (сл.), 2925 (сл.), 2871 (оч. сл.), 2853 (оч. сл.), 1725 (сл.), 1700 (оч. сл.), 1612 (сл.), 1602 (сл.), 1588 (ср.), 1515 (с.), 1486 (сл.), 1465 (сл.), 1457 (сл.), 1451 (сл.), 1401 (сл.), 1374 (оч. сл.), 1342 (с.), 1330 (с.), 1290 (с.), 1279 (с.), 1212

(сл.), 1181 (оч. сл.), 1148 (оч. с.), 1119 (ср.), 1109 (ср.), 1104 (ср.), 1085 (с.), 1037 (сл.), 1014 (ср.), 979 (оч. сл.), 970 (оч. сл.), 961 (оч. сл.), 890 (ср.), 858 (ср.), 854 (с.), 846 (с.), 831 (ср.), 818 (с.), 799 (ср.), 772 (с.), 753 (ср.), 748 (ср.), 724 (с.), 701 (ср.), 686 (ср.), 654 (оч. с.), 627 (сл.), 611 (оч. сл.).

ESI-HRMS (m/z): рассчитано для (C₁₅H₁₃BrNO₄S⁺) [M+H]⁺ 381.9743; найдено: 381.9741.

E-1-(2-бромокт-1-енилсульфонил)-4-метилбензол (**129**)

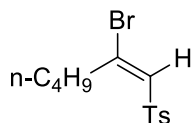


В соответствии с общей методикой **9**, *E*-1-(2-бромокт-1-енилсульфонил)-4-метилбензол был получен в виде желтого масла (153 мг, 89%). Спектры ¹H ЯМР и ¹³C согласуются с описанными ранее в литературе.[41]

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.88 – 7.66 (м, 2H), 7.35 (д, J = 8.1 Гц, 2H), 6.74 (с, 1H, -CH=CBr-), 3.17 – 2.89 (м, 2H, -CH₂-), 2.45 (с, 3H, -CH₃), 1.74 – 1.45 (м, 2H, -CH₂-), 1.45 – 1.15 (м, 6H, -CH₂-), 0.98 – 0.70 (м, 3H, -CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 146.9, 145.0, 138.4, 132.2, 130.2, 127.6, 36.9, 31.6, 28.5, 28.5, 22.6, 21.8, 14.2.

E-1-(2-бромгекс-1-енилсульфонил)-4-метилбензол (**130**)

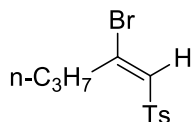


В соответствии с общей методикой **9**, *E*-1-(2-бромгекс-1-енилсульфонил)-4-метилбензол был получен в виде желтого масла (135 мг, 85%). Спектры ¹H ЯМР и ¹³C согласуются с описанными ранее в литературе.[40]

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.89 – 7.63 (м, 2H), 7.49 – 7.28 (м, 2H), 6.74 (с, 1H, -CH=CBr-), 3.12 – 2.93 (м, 2H, -CH₂-), 2.45 (с, 3H, -CH₃), 1.66 – 1.48 (м, 2H, -CH₂-), 1.45 – 1.30 (м, 2H, -CH₂-), 0.93 (т, J = 7.3 Гц, 3H, -CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 146.7, 145.0, 138.4, 132.2, 130.2, 127.6, 36.7, 30.7, 22.0, 21.8, 14.0.

E-1-(2-бромпент-1-енилсульфонил)-4-метилбензол (**131**)



В соответствии с общей методикой **9**, *E*-1-(2-бромпент-1-енилсульфонил)-4-метилбензол был получен в виде желтого масла (147 мг, 97%).

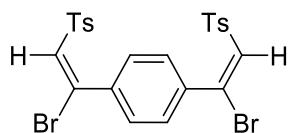
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.88 – 7.71 (м, 2H), 7.42 – 7.29 (м, 2H), 6.76 (с, 1H, $-\text{CH}=\text{CBr}-$), 3.17 – 2.93 (м, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.44 (с, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.76 – 1.50 (м, 2H, $-\text{CH}_2-$), 0.96 (т, $J = 7.4$ Гц, 3H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 146.4, 145.0, 138.3, 132.5, 130.2, 127.6, 38.4, 21.9, 21.8, 13.1.

ИК (ν/cm^{-1}): 3047 (оч. сл.), 2963 (сл.), 2932 (оч. сл.), 2873 (оч. сл.), 1723 (оч. сл.), 1608 (сл.), 1597 (сл.), 1512 (оч. сл.), 1492 (оч. сл.), 1463 (сл.), 1456 (сл.), 1402 (оч. сл.), 1382 (оч. сл.), 1318 (ср.), 1303 (ср.), 1290 (сл.), 1263 (сл.), 1241 (оч. сл.), 1212 (оч. сл.), 1184 (оч. сл.), 1146 (оч. сл.), 1116 (сл.), 1084 (ср.), 1038 (оч. сл.), 1018 (сл.), 987 (сл.), 959 (сл.), 897 (оч. сл.), 878 (оч. сл.), 855 (оч. сл.), 813 (ср.), 791 (ср.), 778 (ср.), 756 (сл.), 704 (сл.), 682 (ср.), 643 (ср.).

ESI-HRMS (m/z): рассчитано для $(\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{BrNaO}_2\text{S}^+)$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 324.9868; найдено: 324.9873.

1,4-бис(*E*-1-бром-2-тозилвинил)бензол (132)



В соответствии с общей методикой **9**, 1,4-бис(*E*-1-бром-2-тозилвинил)бензол был получен в виде белого порошка (238 мг, 80%), т.пл. (CH_2Cl_2) 201-204 °С.

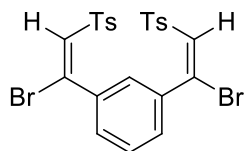
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.57 – 7.42 (м, 4H), 7.30 – 7.22 (м, 8H), 7.21 (с, 2H, $-\text{CH}=\text{CBr}-$), 2.39 (с, 6H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 145.1, 137.9, 137.3, 136.8, 135.8, 130.0, 128.4, 128.1, 21.8.

ИК (ν/cm^{-1}): 3036 (оч. сл.), 1593 (ср.), 1494 (сл.), 1447 (оч. сл.), 1401 (сл.), 1319 (сл.), 1298 (с.), 1211 (оч. сл.), 1186 (оч. сл.), 1174 (оч. сл.), 1143 (оч. сл.), 1120 (сл.), 1083 (с.), 1041 (сл.), 1017 (сл.), 974 (оч. сл.), 917 (оч. сл.), 876 (ср.), 834 (ср.), 814 (с.), 805 (с.), 778 (сл.), 755 (с.), 712 (сл.), 704 (ср.), 667 (оч. сл.), 646 (ср.), 634 (сл.), 623 (с.), 612 (оч. сл.).

ESI-HRMS (m/z): рассчитано для $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{NaO}_4\text{S}_2^+)$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 616.9062; найдено: 616.9065.

1,3-бис(*E*-1-бром-2-тозилвинил)бензол (133)



В соответствии с общей методикой **9**, 1,3-бис(*E*-1-бром-2-тозилвинил)бензол был получен в виде белого порошка (253 мг, 85%), т.пл. (CH_2Cl_2) 151-153 °С.

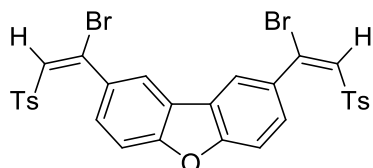
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.58 – 7.48 (м, 4H), 7.38 – 7.27 (м, 4H), 7.25 – 7.19 (м, 4H), 7.18 (с, 2H), 2.39 (с, 6H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 145.0, 137.2, 136.6, 135.9, 135.4, 130.7, 130.0, 128.6, 128.0, 127.8, 21.8.

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3039 (оч. сл.), 1609 (сл.), 1595 (сл.), 1575 (сл.), 1455 (оч. сл.), 1407 (оч. сл.), 1380 (оч. сл.), 1322 (ср.), 1294 (ср.), 1280 (ср.), 1261 (сл.), 1185 (оч. сл.), 1146 (оч. сл.), 1121 (сл.), 1081 (ср.), 1035 (оч. сл.), 1016 (сл.), 989 (оч. сл.), 945 (сл.), 898 (сл.), 861 (ср.), 841 (ср.), 822 (ср.), 813 (ср.), 802 (с.), 795 (с.), 759 (ср.), 697 (с.), 649 (оч. сл.), 632 (сл.), 623 (оч. сл.), 620 (оч. сл.), 616 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): рассчитано для $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{NaO}_4\text{S}_2^+)$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 616.9062; найдено: 616.9067.

2,8-бис(E-1-бром-2-тозилвинил)дibenзо[b,d]фуран (134)



В соответствии с общей методикой **9**, 2,8-бис(E-1-бром-2-тозилвинил)дibenзо[b,d]фуран был получен в виде белого порошка (298 мг, 87%), т.пл. (CH_2Cl_2) 233-235 °С.

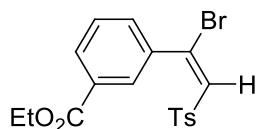
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.80 (д, $J = 1.7$ Гц, 2H), 7.56 (д, $J = 8.5$ Гц, 2H), 7.53 – 7.46 (м, 6H), 7.24 (с, 2H), 7.17 (д, $J = 8.0$ Гц, 4H), 2.31 (с, 6H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 157.5, 145.1, 137.8, 137.5, 135.0, 131.5, 129.9, 128.9, 127.9, 123.4, 121.8, 111.8, 21.7.

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3050 (сл.), 2921 (оч. сл.), 1615 (сл.), 1593 (ср.), 1477 (сл.), 1450 (сл.), 1408 (оч. сл.), 1379 (сл.), 1322 (с.), 1298 (ср.), 1290 (ср.), 1269 (ср.), 1258 (ср.), 1196 (ср.), 1179 (сл.), 1160 (ср.), 1152 (с.), 1142 (оч. сл.), 1121 (ср.), 1110 (ср.), 1083 (с.), 1042 (сл.), 1024 (сл.), 1014 (сл.), 939 (сл.), 892 (ср.), 872 (ср.), 841 (ср.), 826 (с.), 809 (оч. сл.), 761 (с.), 743 (ср.), 711 (сл.), 705 (сл.), 694 (ср.), 658 (сл.), 642 (с.), 625 (сл.), 620 (оч. сл.), 617 (сл.), 611 (оч. сл.), 608 (оч. сл.), 602 (оч. сл.).

ESI-HRMS (m/z): рассчитано для $(\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{NaO}_5\text{S}_2^+)$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 706.9168; найдено: 706.9168.

E-этил 3-(1-бром-2-тозилвинил)бензоат (135)



В соответствии с общей методикой **9**, E-этил 3-(1-бром-2-тозилвинил)бензоат был получен в виде белого порошка (167 мг, 82%), т.пл. (CH_2Cl_2) 95-97 °С.

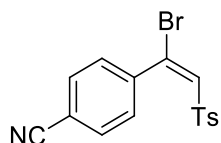
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.13 – 8.01 (м, 1H), 7.94 – 7.82 (м, 1H), 7.61 – 7.39 (м, 4H), 7.32 – 7.12 (м, 3H), 4.54 – 4.25 (м, 2H), 2.39 (с, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.58 – 1.27 (м, 3H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 165.6, 145.0, 137.4, 136.8, 136.5, 135.2, 132.9, 131.3, 130.6, 129.9, 129.4, 128.3, 128.0, 77.2, 61.5, 21.7, 14.5.

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3069 (оч. сл.), 3046 (сл.), 2986 (оч. сл.), 2963 (оч. сл.), 2903 (оч. сл.), 1715 (с.), 1674 (оч. сл.), 1626 (сл.), 1597 (сл.), 1582 (сл.), 1477 (сл.), 1447 (оч. сл.), 1420 (оч. сл.), 1402 (оч. сл.), 1392 (оч. сл.), 1367 (сл.), 1327 (с.), 1300 (ср.), 1283 (ср.), 1260 (оч. с.), 1168 (ср.), 1162 (ср.), 1146 (оч. с.), 1107 (ср.), 1084 (с.), 1078 (с.), 1018 (ср.), 945 (сл.), 936 (сл.), 922 (сл.), 870 (сл.), 850 (сл.), 835 (сл.), 829 (сл.), 818 (ср.), 807 (с.), 762 (с.), 721 (ср.), 699 (ср.), 682 (ср.), 669 (сл.), 651 (оч. с.).

ESI-HRMS (m/z): рассчитано для $(\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{BrNaO}_4\text{S}^+)$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 430.9923; найдено: 430.9917.

E-4-(1-бром-2-тозилвинил)бензонитрил (**136**)



В соответствии с общей методикой **9**, *E*-4-(1-бром-2-тозилвинил)бензонитрил был получен в виде желтого порошка (121 мг, 67%), т.пл. (CH_2Cl_2) 178-179 °С.

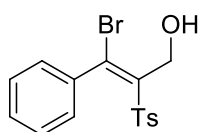
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.81 – 7.61 (м, 2H), 7.59 – 7.50 (м, 2H), 7.50 – 7.41 (м, 2H), 7.28 (д, $J = 8.1$ Гц, 2H), 7.16 (с, 1H, -CH-Br), 2.43 (с, 3H, -CH₃).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 145.5, 135.6, 131.9, 130.2, 129.4, 118.1, 114.1, 21.8.

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3093 (оч. сл.), 3061 (оч. сл.), 3041 (сл.), 2959 (оч. сл.), 2917 (оч. сл.), 2853 (оч. сл.), 2227 (ср.), 1923 (оч. сл.), 1723 (оч. сл.), 1625 (сл.), 1596 (ср.), 1550 (оч. сл.), 1496 (сл.), 1452 (оч. сл.), 1405 (сл.), 1381 (сл.), 1322 (с.), 1312 (ср.), 1308 (ср.), 1291 (ср.), 1211 (оч. сл.), 1189 (сл.), 1180 (сл.), 1145 (оч. с.), 1085 (с.), 1040 (сл.), 1023 (сл.), 1018 (сл.), 969 (оч. сл.), 959 (оч. сл.), 887 (ср.), 851 (с.), 837 (с.), 830 (с.), 818 (оч. с.), 802 (ср.), 791 (ср.), 780 (ср.), 763 (ср.), 715 (сл.), 702 (сл.), 652 (с.), 636 (ср.),

ESI-HRMS (m/z): рассчитано для $(\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{BrNO}_2\text{S}^+)$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 361.9845; найдено: 361.9846.

E-3-бром-3-фенил-2-тозилпроп-2-ен-1-ол (**137**)



В соответствии с общей методикой **9**, *E*-3-бром-3-фенил-2-тозилпроп-2-ен-1-ол был получен в виде желтого порошка (149 мг, 81%), т.пл. (CH_2Cl_2) 130-131 °С.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.32 – 7.23 (м, 3H), 7.21 – 7.14 (м, 2H), 7.11 – 6.99 (м, 4H), 4.87 (д, $J = 7.2$ Гц, 2H, -CH₂-OH), 3.05 (т, $J = 7.4$ Гц, 1H, -OH), 2.34 (с, 3H, -CH₃).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 144.4, 143.8, 140.1, 137.9, 137.2, 129.7, 129.5, 128.6, 127.9, 127.9, 63.9, 21.7.

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3482 (ср.), 3050 (оч. сл.), 2970 (оч. сл.), 2941 (оч. сл.), 2889 (оч. сл.), 1617 (ср.), 1591 (сл.), 1485 (сл.), 1458 (сл.), 1441 (сл.), 1401 (сл.), 1312 (ср.), 1303 (ср.), 1238 (сл.), 1183 (сл.),

1147 (оч. с.), 1119 (ср.), 1097 (с.), 1074 (ср.), 1039 (с.), 1014 (ср.), 960 (ср.), 923 (сл.), 851 (ср.), 836 (сл.), 809 (с.), 765 (с.), 715 (сл.), 704 (ср.), 695 (с.), 678 (ср.), 646 (с.), 613 (сл.).

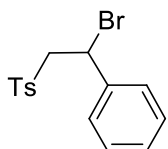
ESI-HRMS (m/z): рассчитано для (C₁₆H₁₆BrO₃S⁺) [M+H]⁺ 366.9998; найдено: 366.9995.

4.5 Синтез β-галогеналкилсульфонов

Общая методика 11. Бромсульфонилирование алкенов с использованием источника света с λ_{max} = 400 нм

В виале с закручивающейся крышкой и магнитным якорем смешали алкен (0.5 ммоль) и CH₂Cl₂ (4 мл). В реакционную смесь добавили сульфонил бромид (0.5 ммоль), после чего через полученный раствор пропускали ток аргона в течение 1 мин. Реакционную смесь перемешивали при облучении фиолетовым светом (λ_{max} = 400 нм, 14.5 Вт) в течение 1 ч Температуру реакционных смесей измеряли с помощью термопары, погруженной в реакционную смесь во время и после завершения реакции, и она не превышала 27 °С. Реакционную смесь упарили, продукт очищали флеш-хроматографией (элюент: смесь CH₂Cl₂-петролейный эфир).

1-(2-бром-2-фенилэтилсульфонил)-4-метилбензол (138)

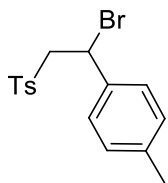


В соответствии с общей методикой **11**, 1-(2-бром-2-фенилэтилсульфонил)-4-метилбензол был получен в виде желтого порошка (122 мг, 72%), т.пл. (CH₂Cl₂) 115-117 °С. Спектры ¹H ЯМР и ¹³C согласуются с описанными ранее в литературе.[63]

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.60 – 7.52 (м, 2H), 7.32 – 7.24 (м, 5H), 7.24 – 7.19 (м, 2H), 5.48 – 5.35 (м, 1H, -CH-), 4.22 – 4.01 (м, 2H, -CH₂-), 2.43 (с, 3H, -CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 144.9, 138.8, 136.1, 129.8, 129.1, 128.9, 128.2, 127.6, 64.2, 43.9, 21.7.

1-(2-бром-2-п-толилэтилсульфонил)-4-метилбензол (139)



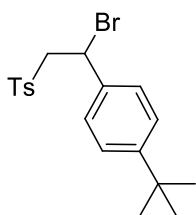
В соответствии с общей методикой **11**, 1-(2-бром-2-п-толилэтилсульфонил)-4-метилбензол был получен в виде белого порошка (155 мг, 88%), т.пл. (CH₂Cl₂) 101-102 °С.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.55 – 7.45 (м, 2H), 7.17 (д, J = 8.0 Гц, 2H), 7.14 – 7.09 (м, 2H), 7.00 (д, J = 8.0 Гц, 2H), 5.34 (дд, J = 9.3, 5.5 Гц, 1H, -CHBr-), 4.18 – 3.96 (м, 2H, -CH₂-), 2.39 (с, 3H, -CH₃), 2.29 (с, 3H, -CH₃).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 144.8, 139.3, 136.2, 135.8, 129.7, 129.5, 128.2, 127.5, 64.2, 44.1, 21.7, 21.3.

ИК (ν/cm^{-1}): 3026 (оч. сл.), 2989 (оч. сл.), 2977 (оч. сл.), 2937 (оч. сл.), 2923 (оч. сл.), 2860 (оч. сл.), 1609 (оч. сл.), 1595 (сл.), 1515 (сл.), 1494 (оч. сл.), 1449 (оч. сл.), 1420 (оч. сл.), 1409 (сл.), 1386 (оч. сл.), 1375 (оч. сл.), 1355 (оч. сл.), 1317 (с.), 1310 (ср.), 1301 (ср.), 1267 (ср.), 1205 (сл.), 1187 (сл.), 1183 (сл.), 1169 (сл.), 1137 (с.), 1115 (сл.), 1085 (с.), 1038 (сл.), 1021 (сл.), 1017 (сл.), 978 (оч. сл.), 946 (оч. сл.), 910 (ср.), 855 (оч. сл.), 822 (ср.), 808 (ср.), 798 (сл.), 760 (оч. с.), 724 (сл.), 700 (сл.), 654 (сл.), 636 (оч. сл.), 623 (ср.), 604 (оч. сл.).

1-(2-бром-2-(4-трет-бутилфенил)этилсульфонил)-4-метилбензол (140)



В соответствии с общей методикой **11**, 1-(2-бром-2-(4-трет-бутилфенил)этилсульфонил)-4-метилбензол был получен в виде белого порошка (174 мг, 88%), т.пл. (CH_2Cl_2) 124-125 °С.

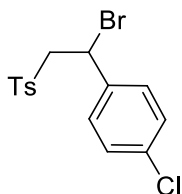
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.50 – 7.43 (м, 2H), 7.21 – 7.08 (м, 6H), 5.39 (дд, $J = 9.5, 5.3$ Гц, 1H, $-\text{CHBr}-$), 4.23 – 3.96 (м, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.35 (с, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.26 (с, 9H, t-Bu).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 152.4, 144.5, 136.2, 135.6, 129.7, 128.2, 127.3, 125.8, 64.2, 44.1, 34.7, 31.4, 21.7.

ИК (ν/cm^{-1}): 2958 (сл.), 2931 (сл.), 2900 (оч. сл.), 2864 (оч. сл.), 1610 (оч. сл.), 1596 (сл.), 1514 (сл.), 1500 (оч. сл.), 1489 (оч. сл.), 1462 (сл.), 1417 (сл.), 1389 (сл.), 1360 (сл.), 1306 (с.), 1298 (ср.), 1288 (ср.), 1260 (ср.), 1216 (сл.), 1182 (ср.), 1173 (сл.), 1151 (с.), 1137 (с.), 1116 (ср.), 1107 (ср.), 1084 (ср.), 1044 (сл.), 1022 (сл.), 1016 (сл.), 905 (с.), 834 (с.), 810 (с.), 778 (сл.), 758 (оч. с.), 741 (с.), 703 (сл.), 672 (сл.), 653 (сл.), 638 (сл.), 634 (сл.), 623 (с.), 609 (оч. сл.).

ESI-HRMS (m/z): рассчитано для ($\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{BrNaO}_2\text{S}^+$) $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 417.0494; найдено: 417.0493.

1-(2-бром-2-(4-хлорфенил)этилсульфонил)-4-метилбензол (141)



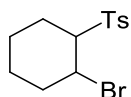
В соответствии с общей методикой **11**, 1-(2-бром-2-(4-хлорфенил)этилсульфонил)-4-метилбензол был получен в виде белого порошка (147 мг, 79%), т.пл. (CH_2Cl_2) 121-123 °С. Спектры ^1H ЯМР и ^{13}C согласуются с описанными ранее в литературе.[63]

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.47 (д, $J = 8.2$ Гц, 2H), 7.21 – 7.12 (м, 6H), 5.38 – 5.27 (м, 1H, -CHBr-), 4.14 – 3.94 (м, 2H, , -CH₂-), 2.41 (с, 3H, -CH₃).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 145.2, 137.2, 136.0, 135.1, 129.9, 129.0, 129.0, 128.1, 77. 64.0, 42.8, 21.7.

ИК (ν/cm^{-1}): 1594 (сл.), 1494 (сл.), 1417 (сл.), 1399 (сл.), 1315 (с.), 1300 (ср.), 1256 (сл.), 1200 (сл.), 1183 (оч. сл.), 1166 (ср.), 1141 (с.), 1084 (с.), 1037 (сл.), 1015 (сл.), 915 (сл.), 905 (с.), 844 (ср.), 835 (ср.), 809 (ср.), 798 (ср.), 758 (оч. с.), 722 (сл.), 700 (сл.), 643 (ср.), 631 (ср.), 620 (сл.).

1-(2-бромциклогексилсульфонил)-4-метилбензол (142)



В соответствии с общей методикой **11**, 1-(2-бромциклогексилсульфонил)-4-метилбензол был получен в виде желтого масла (142 мг, 90%).

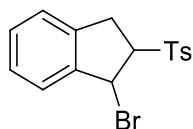
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) 7.84 – 7.74 (м, 2H), 7.43 – 7.30 (м, 2H), 4.70 (кв, $J = 4.6$ Гц, 1H, -CH-), 3.39 (кв, $J = 4.8$ Гц, 1H, -CH-), 2.52 – 2.37 (м, 4H, -CH₂- and -CH₃), 2.26 – 2.11 (м, 1H, -CH₂-), 2.06 – 1.86 (м, 3H, -CH₂-), 1.84 – 1.70 (м, 1H, -CH₂-), 1.64 – 1.43 (м, 2H, -CH₂-).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 145.1, 135.5, 130.1, 128.8, 67.0, 47.2, 33.4, 22.5, 22.0, 21.8, 21.7.

ИК (ν/cm^{-1}): 2938 (сл.), 2862 (сл.), 1721 (сл.), 1596 (сл.), 1494 (оч. сл.), 1447 (сл.), 1402 (оч. сл.), 1380 (оч. сл.), 1354 (оч. сл.), 1339 (оч. сл.), 1313 (ср.), 1302 (ср.), 1289 (ср.), 1274 (ср.), 1233 (сл.), 1216 (оч. сл.), 1182 (сл.), 1145 (оч. с.), 1085 (с.), 1037 (сл.), 1018 (сл.), 1003 (сл.), 980 (сл.), 906 (сл.), 866 (сл.), 847 (оч. сл.), 814 (ср.), 761 (оч. сл.), 748 (сл.), 733 (оч. сл.), 716 (ср.), 680 (оч. с.), 658 (с.), 633 (сл.), 621 (сл.), 612 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): рассчитано для $(\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{BrO}_2\text{S}^+)$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 317.0205; найдено: 317.0202.

1-бром-2-тозил-2,3-дигидро-1H-инден (143)



В соответствии с общей методикой **11**, 1-бром-2-тозил-2,3-дигидро-1H-инден был получен в виде белого порошка (168 мг, 96%), т.пл. (CH_2Cl_2) 101-102 °С.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.81 – 7.74 (м, 2H), 7.39 – 7.29 (м, 3H), 7.26 – 7.19 (м, 2H), 7.19 – 7.11 (м, 1H), 5.80 (д, $J = 3.5$ Гц, 1H, -CH-), 4.38 – 4.16 (м, 1H, -CH-), 3.60 – 3.44 (м, 2H, -CH₂-), 2.44 (с, 3H, -CH₃).

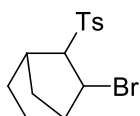
^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 145.5, 141.2, 139.5, 134.6, 130.1, 129.7, 128.9, 128.1, 125.7, 124.7, 73.1, 49.4, 32.1, 21.8.

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 2967 (оч. сл.), 2923 (оч. сл.), 2854 (оч. сл.), 1723 (оч. сл.), 1593 (сл.), 1481 (оч. сл.), 1464 (сл.), 1437 (сл.), 1400 (оч. сл.), 1382 (оч. сл.), 1314 (ср.), 1300 (ср.), 1288 (ср.), 1259 (ср.), 1241 (ср.), 1212 (сл.), 1190 (оч. сл.), 1170 (сл.), 1140 (оч. с.), 1118 (ср.), 1084 (ср.), 1040 (сл.), 1027 (сл.), 1013 (сл.), 994 (оч. сл.), 967 (сл.), 945 (сл.), 928 (сл.), 876 (оч. сл.), 855 (сл.), 836 (сл.), 810 (ср.), 794 (сл.), 784 (сл.), 760 (с.), 731 (ср.), 705 (ср.), 697 (сл.), 656 (с.), 632 (сл.), 616 (оч. сл.), 613 (оч. сл.).

ESI-HRMS (m/z): рассчитано для $(\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{BrNaO}_2\text{S}^+)$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 372.9868; найдено: 372.9870.

Регистрационный номер соединения в Кембриджской кристаллографической базе (CCDC): 2446981.

2-бром-3-тозилбицикло[2.2.1]гептан (144)



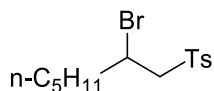
В соответствии с общей методикой **11**, 2-бром-3-тозилбицикло[2.2.1]гептан был получен в виде белого порошка (151 мг, 92%), т.пл. (CH_2Cl_2) 135-136 °С. Спектры ^1H ЯМР и ^{13}C согласуются с описанными ранее в литературе.[120]

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.78 (д, $J = 8.1$ Гц, 2H), 7.37 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 4.52 – 4.30 (м, 1H), 3.07 – 2.93 (м, 1H), 2.94 – 2.74 (м, 1H), 2.64 – 2.48 (м, 1H), 2.46 (с, 3H, $-\text{CH}_3$), 2.09 – 1.98 (м, 1H), 1.98 – 1.81 (м, 1H), 1.78 – 1.63 (м, 1H), 1.63 – 1.53 (м, 1H), 1.46 – 1.36 (м, 1H), 1.36 – 1.25 (м, 1H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 145.1, 135.5, 130.1, 128.8, 75.6, 50.5, 44.5, 39.3, 36.0, 29.6, 23.8, 21.8.

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 2969 (сл.), 2956 (сл.), 2928 (сл.), 2918 (сл.), 2880 (сл.), 2852 (оч. сл.), 1596 (сл.), 1492 (оч. сл.), 1477 (оч. сл.), 1450 (сл.), 1402 (оч. сл.), 1380 (оч. сл.), 1335 (сл.), 1313 (ср.), 1301 (ср.), 1293 (ср.), 1276 (с.), 1258 (ср.), 1243 (сл.), 1226 (сл.), 1208 (сл.), 1192 (сл.), 1183 (сл.), 1146 (оч. с.), 1112 (ср.), 1086 (с.), 1060 (сл.), 1035 (сл.), 1019 (сл.), 969 (ср.), 955 (сл.), 926 (сл.), 914 (сл.), 885 (сл.), 853 (сл.), 849 (сл.), 837 (оч. сл.), 810 (с.), 799 (сл.), 768 (ср.), 756 (ср.), 713 (с.), 688 (с.), 657 (оч. с.), 633 (сл.), 620 (оч. сл.), 617 (оч. сл.), 613 (оч. сл.), 607 (оч. сл.), 603 (оч. сл.).

1-(2-бромгептилсульфонил)-4-метилбензол (145)



В соответствии с общей методикой **11**, 1-(2-бромгептилсульфонил)-4-метилбензол был получен в виде желтого масла (160 мг, 96%).

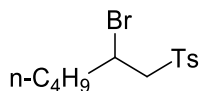
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.88 – 7.69 (м, 2H), 7.42 – 7.30 (м, 2H), 4.40 – 4.24 (м, 1H), 3.77 – 3.48 (м, 2H), 2.44 (с, 3H, $-\text{CH}_3$), 2.15 – 1.98 (м, 1H), 1.92 – 1.75 (м, 1H), 1.59 – 1.13 (м, 6H), 0.87 (т, $J = 6.9$ Гц, 3H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 145.4, 136.6, 130.2, 128.3, 64.1, 45.7, 38.3, 30.9, 26.8, 22.5, 21.8, 14.1.

ИК (ν/cm^{-1}): 2955 (сл.), 2928 (сл.), 2859 (сл.), 1597 (сл.), 1494 (оч. сл.), 1456 (сл.), 1432 (оч. сл.), 1403 (сл.), 1380 (оч. сл.), 1317 (ср.), 1303 (ср.), 1290 (ср.), 1258 (сл.), 1212 (оч. сл.), 1184 (сл.), 1142 (оч. с.), 1119 (сл.), 1086 (с.), 1038 (оч. сл.), 1018 (сл.), 969 (оч. сл.), 955 (оч. сл.), 876 (сл.), 816 (ср.), 800 (сл.), 746 (ср.), 704 (оч. сл.), 680 (ср.), 632 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): рассчитано для $(\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{BrNaO}_2\text{S}^+)$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 355.0338; найдено: 355.0334.

1-(2-бромгексилсульфонил)-4-метилбензол (146)



В соответствии с общей методикой **11**, 1-(2-бромгексилсульфонил)-4-метилбензол был получен в виде желтого масла (130 мг, 82%).

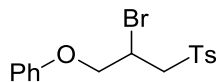
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.86 – 7.72 (м, 2H), 7.43 – 7.31 (м, 2H), 4.42 – 4.25 (м, 1H), 3.76 – 3.50 (м, 2H), 2.46 (с, 3H, $-\text{CH}_3$), 2.19 – 2.00 (м, 1H), 1.93 – 1.73 (м, 1H), 1.57 – 1.19 (м, 4H), 0.90 (т, $J = 7.2$ Гц, 3H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 145.4, 136.6, 130.2, 128.2, 64.1, 45.6, 38.1, 29.3, 21.9, 21.8, 14.0.

ИК (ν/cm^{-1}): 2957 (сл.), 2929 (сл.), 2872 (сл.), 2861 (сл.), 1597 (сл.), 1494 (оч. сл.), 1466 (сл.), 1456 (сл.), 1432 (оч. сл.), 1403 (сл.), 1381 (оч. сл.), 1316 (ср.), 1303 (ср.), 1290 (ср.), 1264 (сл.), 1233 (оч. сл.), 1184 (оч. сл.), 1142 (оч. с.), 1086 (с.), 1042 (оч. сл.), 1018 (сл.), 996 (оч. сл.), 928 (оч. сл.), 866 (сл.), 843 (сл.), 815 (ср.), 761 (ср.), 747 (ср.), 704 (оч. сл.), 680 (ср.), 632 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): рассчитано для $(\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{BrNaO}_2\text{S}^+)$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 341.0181; найдено: 341.0184.

1-(2-бром-3-феноксипропилсульфонил)-4-метилбензол (147)



В соответствии с общей методикой **11**, 1-(2-бром-3-феноксипропилсульфонил)-4-метилбензол был получен в виде белого порошка (133 мг, 72%), т.пл. (CH_2Cl_2) 78-80 °С.

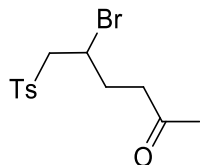
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.87 – 7.75 (м, 2H), 7.37 – 7.30 (м, 2H), 7.30 – 7.23 (м, 3H), 7.03 – 6.94 (м, 1H), 6.91 – 6.79 (м, 2H), 4.65 – 4.52 (м, 1H), 4.42 – 4.19 (м, 2H), 4.00 (дд, $J = 14.8$, 7.3 Гц, 1H), 3.67 (дд, $J = 14.8$, 5.9 Гц, 1H), 2.42 (с, 3H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 157.8, 145.5, 136.2, 130.2, 129.7, 128.2, 121.9, 115.0, 70.3, 60.4, 40.3, 21.8.

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3004 (оч. сл.), 2996 (оч. сл.), 2937 (оч. сл.), 2879 (оч. сл.), 1598 (сл.), 1586 (сл.), 1498 (сл.), 1488 (сл.), 1456 (сл.), 1399 (сл.), 1378 (сл.), 1314 (ср.), 1307 (ср.), 1301 (ср.), 1291 (ср.), 1274 (ср.), 1242 (ср.), 1202 (ср.), 1176 (сл.), 1173 (сл.), 1163 (сл.), 1159 (сл.), 1140 (с.), 1118 (ср.), 1086 (ср.), 1079 (ср.), 1053 (ср.), 1025 (сл.), 1018 (сл.), 1002 (ср.), 992 (сл.), 925 (ср.), 876 (сл.), 848 (оч. сл.), 816 (ср.), 800 (сл.), 756 (оч. с.), 751 (с.), 704 (оч. сл.), 690 (ср.), 643 (сл.), 634 (сл.), 615 (сл.), 612 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): рассчитано для ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{BrO}_3\text{S}^+$) $[\text{M}+\text{H}]^+$ 369.0155; найдено: 369.0156.

5-бром-6-тозилгексан-2-он (148)



В соответствии с общей методикой **11**, 5-бром-6-тозилгексан-2-он был получен в виде коричневого масла (151 мг, 91%).

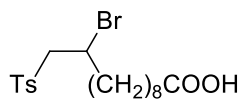
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.88 – 7.76 (м, 2H), 7.43 – 7.33 (м, 2H), 4.43 – 4.24 (м, 1H), 3.79 – 3.49 (м, 2H), 2.81 – 2.57 (м, 2H), 2.57 – 2.40 (м, 4H), 2.16 (с, 3H, $-\text{CH}_3$), 2.10 – 1.92 (м, 1H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 206.8, 145.5, 136.2, 130.2, 128.3, 64.1, 44.7, 41.0, 32.1, 30.1, 21.8.

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3054 (оч. сл.), 2966 (сл.), 2925 (сл.), 2866 (оч. сл.), 1711 (ср.), 1596 (сл.), 1494 (оч. сл.), 1445 (сл.), 1436 (сл.), 1402 (сл.), 1377 (сл.), 1360 (сл.), 1314 (ср.), 1301 (с.), 1295 (ср.), 1287 (с.), 1184 (сл.), 1138 (оч. с.), 1085 (с.), 1038 (сл.), 1017 (сл.), 971 (оч. сл.), 915 (оч. сл.), 861 (оч. сл.), 843 (сл.), 815 (ср.), 802 (ср.), 757 (ср.), 704 (сл.), 679 (сл.), 667 (ср.), 633 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): рассчитано для ($\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{BrNaO}_3\text{S}^+$) $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 354.9974; найдено: 354.9972.

10-бром-11-тозилундекановая кислота (149)



В соответствии с общей методикой **11**, 10-бром-11-тозилундекановая кислота был получен в виде белого порошка (167 мг, 80%), т.пл. (CH_2Cl_2) 52-54 °C.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.84 – 7.74 (м, 2H), 7.43 – 7.31 (м, 2H), 4.42 – 4.24 (м, 1H), 3.81 – 3.51 (м, 2H), 2.45 (с, 3H, $-\text{CH}_3$), 2.35 (т, $J = 7.5$ Гц, 2H), 2.17 – 1.99 (м, 1H), 1.90 – 1.74 (м, 1H), 1.69 – 1.58 (м, 2H), 1.56 – 1.45 (м, 1H), 1.45 – 1.37 (м, 1H), 1.36 – 1.25 (м, 8H).

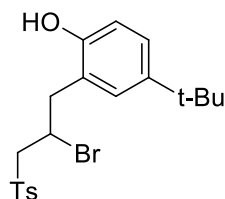
^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 179.9, 145.4, 136.5, 130.2, 128.2, 64.1, 45.6, 38.3, 34.1, 29.2, 29.2, 29.1, 28.7, 27.1, 24.7, 21.8.

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 2926 (ср.), 2855 (ср.), 1705 (с.), 1597 (сл.), 1494 (оч. сл.), 1455 (сл.), 1432 (сл.), 1408 (сл.), 1383 (сл.), 1317 (ср.), 1302 (с.), 1289 (ср.), 1213 (сл.), 1184 (сл.), 1143 (оч. с.), 1086 (с.),

1038 (оч. сл.), 1018 (сл.), 933 (сл.), 876 (сл.), 842 (сл.), 815 (ср.), 800 (сл.), 747 (ср.), 724 (сл.), 704 (оч. сл.), 680 (ср.), 667 (сл.), 633 (сл.), 630 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): рассчитано для (C₁₈H₂₇BrNaO₄S⁺) [M+Na]⁺ 441.0706; найдено: 441.0706.

2-(2-бром-3-тозилпропил)-4-трет-бутилфенол (150)



В соответствии с общей методикой **11**, 2-(2-бром-3-тозилпропил)-4-трет-бутилфенол был получен в виде коричневого масла (191 мг, 90%).

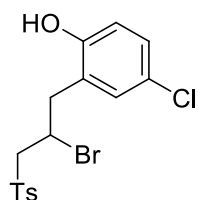
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.90 – 7.73 (м, 2H), 7.35 (д, J = 8.1 Гц, 2H), 7.21 – 7.05 (м, 2H), 6.73 (д, J = 8.3 Гц, 1H), 5.30 (уш. с., 1H, -OH), 4.70 – 4.51 (м, 1H), 3.80 – 3.65 (м, 2H), 3.59 – 3.42 (м, 1H), 3.27 – 3.09 (м, 1H), 2.45 (с, 3H, -CH₃), 1.28 (с, 9H, t-Bu).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 151.8, 145.4, 143.4, 136.1, 130.2, 129.1, 128.4, 125.7, 122.2, 115.5, 63.2, 44.0, 40.0, 34.1, 31.6, 21.8.

ИК (ν/см⁻¹): 3049 (оч. сл.), 2960 (ср.), 2907 (сл.), 2868 (сл.), 1611 (сл.), 1596 (сл.), 1509 (ср.), 1479 (сл.), 1463 (сл.), 1421 (сл.), 1393 (сл.), 1362 (сл.), 1317 (ср.), 1301 (с.), 1289 (с.), 1272 (с.), 1233 (ср.), 1143 (оч. с.), 1134 (оч. с.), 1097 (ср.), 1085 (оч. с.), 1018 (сл.), 1007 (сл.), 932 (оч. сл.), 919 (сл.), 877 (сл.), 841 (сл.), 815 (с.), 762 (ср.), 749 (ср.), 668 (сл.), 630 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): рассчитано для (C₂₀H₂₅BrNaO₃S⁺) [M+Na]⁺ 447.0600; найдено: 447.0606.

2-(2-бром-3-тозилпропил)-4-хлорфенол (151)



В соответствии с общей методикой **11**, 2-(2-бром-3-тозилпропил)-4-хлорфенол был получен в виде белого порошка (200 мг, 99%), т.пл. (CH₂Cl₂) 191-194 °С.

¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆) δ 9.90 (с, 1H), 7.79 (д, J = 7.9 Гц, 2H), 7.45 (д, J = 7.8 Гц, 2H), 7.25 – 6.93 (м, 2H), 6.77 (д, J = 8.5 Гц, 1H), 4.75 – 4.38 (м, 1H), 4.14 – 3.73 (м, 2H), 3.4 – 3.3 (м, 1H), 3.10 – 2.82 (м, 1H), 2.42 (с, 3H, -CH₃).

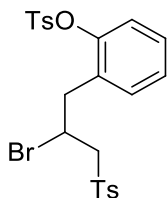
¹³C ЯМР (101 МГц, ДМСО-d₆) δ 154.3, 144.7, 136.2, 130.6, 129.9, 127.9, 127.8, 125.8, 122.1, 116.5, 61.9, 44.3, 21.1.

ИК (ν/см⁻¹): 3001 (оч. сл.), 2973 (оч. сл.), 2918 (оч. сл.), 1597 (сл.), 1496 (ср.), 1433 (ср.), 1415 (ср.), 1394 (сл.), 1334 (сл.), 1320 (ср.), 1292 (ср.), 1273 (ср.), 1260 (ср.), 1241 (ср.), 1175 (ср.),

1151 (оч. с.), 1132 (оч. с.), 1109 (оч. с.), 1084 (с.), 1051 (сл.), 1018 (ср.), 936 (ср.), 926 (сл.), 884 (сл.), 849 (сл.), 810 (оч. с.), 799 (ср.), 748 (с.), 670 (с.), 658 (ср.), 627 (ср.).

ESI-HRMS (m/z): рассчитано для $(C_{16}H_{16}BrClNaO_3S^+)$ $[M+Na]^+$ 424.9584; найдено: 424.9588.

2-(2-бром-3-тозилпропил)фенил-4-метилбензолсульфонат (152)



В соответствии с общей методикой **11**, 2-(2-бром-3-тозилпропил)фенил-4-метилбензолсульфонат был получен в виде белого порошка (259 мг, 99%), т.пл. (CH_2Cl_2) 93-94 °C.

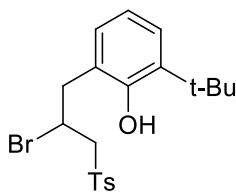
1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ 7.95 – 7.85 (м, 2H), 7.85 – 7.76 (м, 2H), 7.45 – 7.30 (м, 4H), 7.20 – 7.06 (м, 2H), 6.93 – 6.83 (м, 1H), 6.83 – 6.73 (м, 1H), 4.77 – 4.52 (м, 1H), 4.20 (с, 2H), 3.73 (д, $J = 6.4$ Гц, 2H), 3.64 – 3.43 (м, 1H), 3.28 – 3.02 (м, 1H), 2.49 (с, 3H, $-CH_3$), 2.45 (с, 3H, $-CH_3$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$) δ 154.1, 146.9, 145.5, 144.7, 136.1, 132.0, 130.2, 130.2, 129.0, 128.4, 126.7, 123.1, 120.7, 116.0, 63.4, 43.7, 39.9, 22.0, 21.8.

ИК (ν/cm^{-1}): 1612 (оч. сл.), 1595 (ср.), 1507 (сл.), 1493 (сл.), 1458 (ср.), 1426 (оч. сл.), 1394 (сл.), 1355 (сл.), 1311 (ср.), 1299 (ср.), 1291 (ср.), 1274 (сл.), 1251 (ср.), 1241 (ср.), 1234 (ср.), 1180 (ср.), 1158 (ср.), 1142 (оч. с.), 1117 (ср.), 1098 (ср.), 1085 (с.), 1048 (сл.), 1038 (ср.), 1010 (ср.), 974 (оч. сл.), 956 (оч. сл.), 942 (сл.), 922 (сл.), 871 (сл.), 859 (сл.), 840 (сл.), 818 (сл.), 810 (ср.), 782 (сл.), 751 (с.), 744 (с.), 733 (ср.), 699 (оч. сл.), 673 (с.), 647 (сл.), 608 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): рассчитано для $(C_{16}H_{17}BrNaO_3S^+)$ $[M+Na-Ts+H]^+$ 390.9974; найдено: 390.9974.

2-(2-бром-3-тозилпропил)-6-трет-бутилфенол (153)



В соответствии с общей методикой **11**, 2-(2-бром-3-тозилпропил)-6-трет-бутилфенол был получен в виде розового порошка (172 мг, 81%), т.пл. (CH_2Cl_2) 140-142 °C.

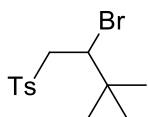
1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ 7.91 – 7.78 (м, 2H), 7.38 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.26 – 7.19 (м, 1H), 7.11 – 7.02 (м, 1H), 6.83 (т, $J = 7.7$ Гц, 1H), 6.03 (с, 1H), 4.60 – 4.42 (м, 1H), 3.83 – 3.59 (м, 3H), 3.31 – 3.12 (м, 1H), 2.46 (с, 3H, $-CH_3$), 1.45 (с, 9H, $t-Bu$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 153.2, 145.8, 136.9, 136.0, 130.4, 130.0, 128.2, 126.7, 123.2, 120.0, 63.2, 44.0, 39.7, 34.8, 30.0, 21.9.

ИК (ν/cm^{-1}): 3000 (оч. сл.), 2961 (сл.), 2916 (сл.), 2868 (сл.), 1723 (оч. сл.), 1596 (сл.), 1435 (сл.), 1399 (сл.), 1363 (сл.), 1324 (сл.), 1281 (сл.), 1265 (сл.), 1252 (сл.), 1199 (сл.), 1183 (сл.), 1175 (сл.), 1137 (оч. сл.), 1117 (сл.), 1082 (сл.), 1055 (сл.), 1018 (сл.), 998 (сл.), 938 (оч. сл.), 928 (оч. сл.), 902 (оч. сл.), 850 (сл.), 817 (сл.), 797 (сл.), 787 (сл.), 751 (оч. сл.), 701 (сл.), 688 (сл.), 667 (сл.), 615 (оч. сл.).

ESI-HRMS (m/z): рассчитано для $(\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{BrNaO}_3\text{S}^+)$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 447.0600; найдено: 447.0602.

1-((2-бром-3,3-диметилбутил)сульфонил)-4-метилбензол (155)



В соответствии с общей методикой **11**, 1-((2-бром-3,3-диметилбутил)сульфонил)-4-метилбензол был получен в виде желтого масла (121 мг, 76%).

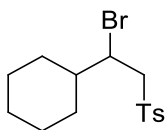
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.81 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 7.36 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 4.12 (м, 1H, -CH-), 3.74 – 3.48 (м, 2H, -CH₂-), 2.45 (с, 3H, -CH₃), 1.02 (с, 9H, -t-Bu).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 145.2, 136.4, 130.0, 128.7, 61.8, 56.7, 36.3, 27.0, 21.8.

ИК (ν/cm^{-1}): 2965 (сл.), 2938 (оч. сл.), 2872 (оч. сл.), 1597 (сл.), 1494 (оч. сл.), 1467 (сл.), 1399 (сл.), 1369 (сл.), 1340 (сл.), 1312 (сл.), 1301 (сл.), 1270 (сл.), 1234 (сл.), 1211 (оч. сл.), 1184 (оч. сл.), 1146 (оч. сл.), 1087 (сл.), 1059 (сл.), 1018 (сл.), 906 (сл.), 870 (сл.), 814 (сл.), 801 (сл.), 781 (сл.), 741 (сл.), 704 (оч. сл.), 659 (сл.), 633 (сл.), 627 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): рассчитано для $(\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{BrO}_2\text{S}^+)$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 319.0362; найдено: 319.0361.

1-((2-бром-2-циклогексилэтил)сульфонил)-4-метилбензол (156)



В соответствии с общей методикой **11**, 1-((2-бром-2-циклогексилэтил)сульфонил)-4-метилбензол был получен в виде желтого масла (154 мг, 89%).

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.87 – 7.73 (м, 2H), 7.37 (м, 2H, Ar-H), 4.34 (м, 1H, -CH-), 3.74 – 3.53 (м, 2H, -CH₂-), 2.46 (с, 3H, -CH₃), 1.89 – 1.51 (м, 6H, -CH₂-), 1.40 – 1.01 (м, 5H, -CH₂-).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 145.3, 136.7, 130.1, 128.3, 61.9, 52.3, 43.2, 31.5, 27.6, 26.1, 26.0, 25.7, 21.8.

ИК (ν/cm^{-1}): 2977 (оч. сл.), 2953 (оч. сл.), 2917 (сл.), 2852 (сл.), 1598 (сл.), 1493 (оч. сл.), 1451 (сл.), 1398 (сл.), 1383 (оч. сл.), 1371 (оч. сл.), 1361 (оч. сл.), 1351 (оч. сл.), 1336 (оч. сл.), 1329 (сл.), 1312 (сл.), 1305 (сл.), 1294 (сл.), 1247 (сл.), 1213 (оч. сл.), 1184 (оч. сл.), 1143 (оч. сл.), 1109 (сл.).

(сл.), 1087 (ср.), 1062 (сл.), 1032 (оч. сл.), 1019 (сл.), 960 (сл.), 903 (сл.), 889 (ср.), 866 (сл.), 848 (оч. сл.), 841 (оч. сл.), 816 (сл.), 802 (ср.), 791 (сл.), 785 (сл.), 772 (ср.), 706 (сл.), 662 (ср.), 635 (ср.).

ESI-HRMS (m/z): рассчитано для (C₁₅H₂₂BrO₂S⁺) [M+H]⁺ 345.0518; найдено: 345.0516.

4.6 Масштабирование реакций галогенсульфонилирования

Получение соединения 40 в масштабе 15 ммоль:

В колбу Шленка объемом 250 мл, снабженную магнитной мешалкой, поместили 1,2-дифенилэтин (15 ммоль, 2.64 г) и TsI (30 ммоль, 8.46 г). Колбу вакуумировали и заполнили аргоном, цикл повторили дважды, после чего добавили сухой CH₃CN (120 мл). Раствор дегазировали с помощью 3 циклов замораживания-откачки-оттаивания, затем поместили в фотореактор и перемешивали в течение 1.5 ч под воздействием света с $\lambda_{max} = 400$ нм. Температуру реакционной смеси измеряли во время и после завершения реакции, и она не превышала 27 °С. Реакционную смесь разбавили водой (240 мл) и отфильтровали. Остаток промыли смесью CH₃CN (100 мл) и H₂O (200 мл). После сушки в высоком вакууме чистый продукт был получен в виде белого твердого вещества с выходом 96% (6.6 г) (Рисунок 4.6.1).



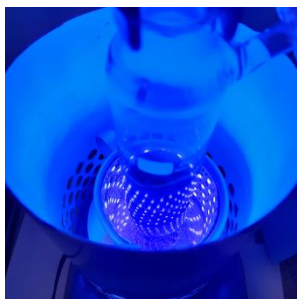
1. Реакционная смесь перед реакционным процессом



2. Колба в фотореакторе



3. Вид сбоку на реакционную установку



4. Вид сверху на установку для проведения реакции.



5. Реакционная смесь после реакции

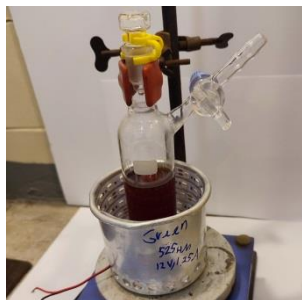
Рисунок 4.6.1. Иодсульфонилирование реакции в масштабе 15-ммоль

Получение соединения 61 в масштабе 10 ммоль:

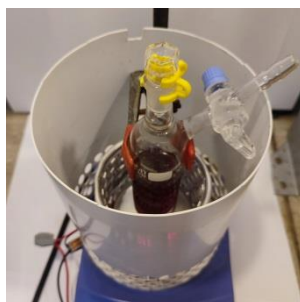
В колбу Шленка объемом 250 мл, снабженную магнитной мешалкой, поместили 1-(окт-1-инил)-4-(трифторметил)бензол (10 ммоль, 2.53 г) и TsI (20 ммоль, 5.64 г). Колбу вакуумировали и заполнили аргоном, цикл повторили дважды, после чего добавили сухой CH_3CN (80 мл). Раствор дегазировали с помощью 3 циклов замораживания-откачивания-оттаивания, затем поместили в фотореактор и перемешивали в течение 1.5 ч под воздействием света с $\lambda_{\text{max}} = 400$ нм. Реакционную смесь упарили. Продукт получали с помощью флеш хроматографии (использовали смесь CH_2Cl_2 и петролейного эфира в качестве элюента). Чистый продукт был получен в виде белого твердого вещества с выходом 80% (4.3 г).

Получение соединения 55 в масштабе 10 ммоль:

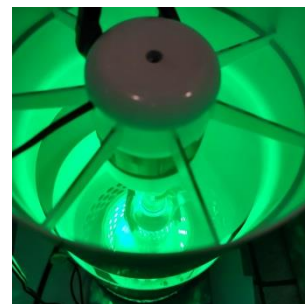
В колбу Шленка на 100-мл, снабженную магнитной мешалкой, поместили бут-1-инилбензол (10 ммоль, 1.3 г), этанол (80 мл), Бенгальский розовый (1 мол%, 0,1 ммоль, 97,4 мг), а затем сульфонилиодид (10 ммоль, 2.82 г). Раствор поместили в фотореактор и перемешивали в течение 1,5 ч под воздействием света с $\lambda_{\text{max}} = 525$ нм. Затем реакционную смесь разбавили водой (720 мл) и отфильтровали, получив неочищенный продукт. Чистый продукт был получен после промывки остатка смесью этанола и воды в соотношении 1/3 в виде бледно-розового порошка с выходом 85% (3.5 г) (Рисунок 4.6.2).



1. Реакционная смесь до реакции



2. Колба в фотореакторе



3. Вид сверху на реакционную установку с охлаждающим вентилятором.



4. Вид сверху на установку для проведения реакции.



5. Реакционная смесь после реакции

Рисунок 4.6.2. Масштабирование реакции до 10 ммоль

*Получение соединения **40** в масштабе 10 ммоль*

В колбу Шленка на 100-мл, снабженную магнитной мешалкой, поместили дифенилацетилен (10 ммоль, 1.78 г), этанол (80 мл), Бенгальский розовый (1 мол%, 0.1 ммоль, 97.4 мг), а затем сульфонилиодид (10 ммоль, 2.82 г). Раствор поместили в фотореактор и перемешивали в течение 1.5 ч под воздействием света с $\lambda_{max} = 525$ нм. Затем реакционную смесь разбавили водой (720 мл) и отфильтровали, получив неочищенный продукт. Чистый продукт был получен после промывки остатка смесью этанола и воды в соотношении 1/3 в виде белого порошка с выходом 93% (4.31 г).

*Получение соединений **119**, **138** в масштабе 10 ммоль:*

В 250 мл колбу Шленка, снабженную магнитной мешалкой, поместили алкен/алкин (10 ммоль) и TsBr (10 ммоль, 2.35 г). Колбу Шленка трижды завакуумировали и заполнили аргоном, после чего добавили CH_2Cl_2 (80 мл). Колбу поместили в фотореактор и перемешивали 1 ч при облучении светом с $\lambda_{max} = 400$ нм. Реакционную смесь упарили, продукт очищали флеш-хроматографией (элюент: смесь CH_2Cl_2 -петролейный эфир). Продукт был получен в виде белого порошка. Суммарный выход стереоизомеров **119**: 3.34 г, 99%, $E/Z=8/1$. Выход продукта **138**: 2.47 г, 73%.

*Получение соединения **148** в масштабе 10 ммоль:*

В 250 мл колбу Шленка, снабженную магнитной мешалкой, поместили гекс-5-ен-2-он (15 ммоль, 1.47 г) и TsBr (15 ммоль, 3.52 г). Колбу Шленка трижды завакуумировали и заполнили аргоном, после чего добавили CH_2Cl_2 (120 мл). Колбу поместили в фотореактор и перемешивали 1 ч при облучении светом с $\lambda_{max} = 400$ нм. Реакционную смесь упарили, продукт очищали флеш-хроматографией (элюент: смесь CH_2Cl_2 -петролейный эфир). Продукт был получен в виде желтого масла (4.5 г, 90%).

Получение соединения 150 в масштабе 10 ммоль:

В 100 мл колбу Шленка, снабженную магнитной мешалкой, поместили 2-аллил-4-трет-бутилфенол (5 ммоль, 0.95 г) и TsBr (10 ммоль, 2.35 г). Колбу Шленка трижды завакуумировали и заполнили аргоном, после чего добавили CH_2Cl_2 (40 мл). Колбу поместили в фотореактор и перемешивали 1 ч при облучении светом с $\lambda_{\text{max}} = 400$ нм. Реакционную смесь упарили, продукт очищали флеш-хроматографией (элюент: смесь CH_2Cl_2 -петролейный эфир). Продукт был получен в виде коричневого масла (1.7 г, 80%).

Получение соединения 151 в масштабе 10 ммоль:

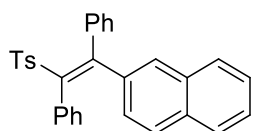
В 250 мл колбу Шленка, снабженную магнитной мешалкой, поместили 2-аллил-4-хлорфенол (10 ммоль, 1.68 г) и TsBr (10 ммоль, 2.35 г). Колбу Шленка трижды завакуумировали и заполнили аргоном, после чего добавили CH_2Cl_2 (80 мл). Колбу поместили в фотореактор и перемешивали 1 ч при облучении светом с $\lambda_{\text{max}} = 400$ нм. Реакционную смесь упарили, продукт очищали флеш-хроматографией (элюент: смесь CH_2Cl_2 -петролейный эфир). Продукт был получен в виде белого порошка (3.99 г, 99%).

4.7 Постмодификация β -иодвинилсульфонов

Общая методика 12: кросс-сочетание β -иодвинилсульфонов по реакции Сузуки-Мияуры

Выбранные β -иодвинилсульфон (1 экв., 1 ммоль), арилбороновая кислота (1.1 экв., 1.1 ммоль), SPhos (2 мол. %, 0.02 ммоль, 8.2 мг), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (1 мол. %, 0.01 ммоль, 2.3 мг), $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ (10 мол.%, 0.1 ммоль, 32,2 мг), K_2CO_3 (2 экв., 2 ммоль, 276 мг) смешивали с толуолом (1 мл) и водой (1 мл). Затем смесь нагревали до кипения и выдерживали в течение 12 ч. После этого реакцию останавливали добавлением воды (10 мл) и экстрагировали CH_2Cl_2 (3 x 10 мл). Растворитель сушили с помощью Na_2SO_4 , затем фильтровали и упаривали фильтрат. Продукт очищали методом флеш хроматографии на силикагеле с использованием смеси CH_2Cl_2 и петролейного эфира в качестве элюента, в результате чего был получен желаемый продукт.

Z-2-(1,2-дифенил-2-тозилвинил)нафталин (92)



В соответствии с общей методикой Z-2-(1,2-дифенил-2-тозилвинил)нафталин (276 мг, 60%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH_2Cl_2) 232-234 °C.

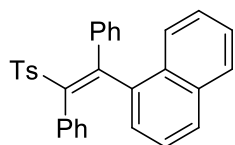
^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$) δ 7.76-7.62 (м, 2H), 7.62-7.49 (м, 2H), 7.44-7.33 (м, 4H), 7.33-7.18 (м, 9H), 7.18-7.04 (м, 4H), 2.34 (с, 3H, Ar- CH_3).

^{13}C ЯМР (101 МГц, ДМСО- d_6) δ 152.3, 143.6, 142.2, 139.2, 138.4, 137.4, 133.5, 132.2, 132.0, 131.7, 129.2, 128.5, 128.1, 127.9, 127.8, 127.7, 127.5, 127.3, 127.2, 126.6, 126.3, 126.2, 21.0.

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3060 (сл.), 3020 (сл.), 1596 (ср.), 1581 (сл.), 1493 (сл.), 1444 (ср.), 1310 (с.), 1302 (с.), 1290 (ср.), 1196 (сл.), 1142 (оч. с.), 1085 (ср.), 1032 (сл.), 946 (сл.), 902 (сл.), 888 (сл.), 872 (сл.), 829 (ср.), 810 (ср.), 786 (ср.), 755 (ср.), 734 (сл.), 709 (с.), 697 (с.), 664 (оч. с.), 644 (сл.), 613 (сл.), 593 (с.), 583 (с.), 571 (ср.), 538 (с.), 506 (ср.), 477 (ср.), 473 (сл.), 440 (оч. сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для ($\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{S}^+$) $[\text{M}+\text{H}]^+$ 461.1570; найдено: 461.1579.

1-(1,2-дифенил-2-тозилвинил)нафталин (93)



В соответствии с общей методикой 1-(1,2-дифенил-2-тозилвинил)нафталин (363 мг, 79%) был получен в виде белого порошка, температура плавления (CH_2Cl_2) 195-198 °С.

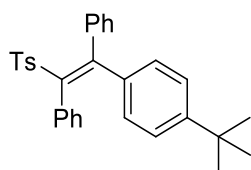
^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.08 (д, $J = 8.5$ Гц, 1H), 7.77-7.69 (м, 1H), 7.62 (д, $J = 8.3$ Гц, 1H), 7.59-7.51 (м, 1H), 7.51-7.35 (м, 6H), 7.35-7.21 (м, 6H), 7.21-7.07 (м, 2H), 7.02-6.88 (м, 3H), 2.33 (с, 3H, Ar- CH_3).

^{13}C ЯМР (101 МГц, ДМСО- d_6) δ 150.4, 143.7, 143.7, 138.4, 138.1, 137.2, 133.3, 132.8, 130.8, 130.0, 129.2, 128.9, 128.2, 128.0, 127.9, 127.8, 127.8, 127.5, 127.2, 127.0, 126.5, 125.9, 125.9, 125.0, 21.0.

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3057 (ср.), 3042 (ср.), 2999 (сл.), 2956 (сл.), 2920 (сл.), 2855 (оч. сл.) 1964 (сл.), 1898 (сл.), 1817 (сл.), 1613 (ср.), 1595 (ср.), 1575 (сл.), 1505 (ср.), 1493 (ср.), 1445 (с.), 1400 (сл.), 1390 (ср.), 1310 (ср.), 1300 (с.), 1287 (оч. с.), 1263 (ср.), 1248 (ср.), 1231 (ср.), 1208 (сл.), 1201 (сл.), 1188 (сл.), 1182 (сл.), 1152 (с.), 1139 (оч. с.), 1085 (с.), 1047 (ср.), 1034 (ср.), 1017 (ср.), 1000 (ср.), 985 (сл.), 972 (сл.), 961 (сл.), 954 (сл.), 906 (сл.), 867 (сл.), 844 (сл.), 814 (с.), 800 (с.), 785 (с.), 772 (оч. с.), 757 (ср.), 754 (ср.), 736 (ср.), 720 (сл.), 713 (с.), 705 (с.), 696 (с.), 684 (с.), 664 (с.), 654 (ср.), 634 (ср.), 625 (ср.), 594 (с.), 576 (ср.), 566 (оч. с.), 544 (ср.), 522 (ср.), 512 (с.), 508 (с.), 492 (ср.), 480 (ср.), 417 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для ($\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{S}^+$) $[\text{M}+\text{H}]^+$ 461.1570; найдено: 461.1569.

E-(1-(4-трет-бутилфенил)-2-тозилэтилен-1,2-диил)дибензол (94)



В соответствии с общей методикой *E*-(1-(4-трет-бутилфенил)-2-тозилэтилен-1,2-диил)дибензол (317 мг, 68%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 196-197 °С.

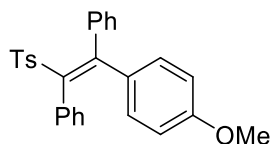
¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7.42-7.11 (м, 14H), 7.11-7.00 (м, 2H), 6.91-6.78 (м, 2H), 2.33 (с, 3H, Ar-CH₃), 1.09 (с, 9H, *t*-Bu).

¹³C ЯМР (101 МГц, ДМСО) δ 152.1, 150.0, 143.4, 141.4, 139.5, 137.7, 137.6, 133.6, 129.2, 128.6, 128.4, 128.1, 127.6, 127.5, 124.5, 34.1, 30.8, 21.0.

ИК (ν/см⁻¹): 3080 (сл.), 3062 (сл.), 3029 (сл.), 2966 (ср.), 2929 (сл.), 2904 (сл.), 2868 (сл.), 1954 (оч. сл.) 1906 (оч. сл.) 1651 (сл.), 1595 (ср.), 1510 (сл.), 1491 (ср.), 1461 (сл.), 1444 (ср.), 1402 (ср.), 1380 (сл.), 1364 (сл.), 1313 (с.), 1302 (с.), 1291 (с.), 1268 (ср.), 1224 (сл.), 1200 (сл.), 1181 (сл.), 1148 (оч. с.), 1118 (ср.), 1085 (с.), 1074 (ср.), 1023 (ср.), 974 (сл.), 922 (сл.), 858 (сл.), 848 (ср.), 837 (с.), 819 (ср.), 811 (с.), 757 (ср.), 752 (ср.), 742 (сл.), 708 (с.), 696 (оч. с.), 667 (ср.), 653 (с.), 603 (с.), 580 (с.), 572 (с.), 550 (ср.), 541 (с.), 515 (ср.), 503 (ср.), 460 (сл.).

ESI-HRMS (*m/z*): вычислено для (C₃₁H₃₁O₂S⁺) [M+H]⁺ 467.2039; найдено: 467.2041.

E-(1-(4-метоксифенил)-2-тозилэтилен-1,2-диил)дибензол (**95**)



В соответствии с общей методикой *E*-(1-(4-метоксифенил)-2-тозилэтилен-1,2-диил)дибензол (282 мг, 64%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 180-181 °С.

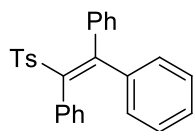
¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7.34-7.26 (м, 5H), 7.26-7.18 (м, 7H), 7.18-7.11 (м, 2H), 6.90-6.79 (м, 2H), 6.66-6.54 (м, 2H), 3.58 (с, 3H, -OCH₃), 2.33 (с, 3H, Ar-CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 158.5, 152.1, 143.4, 140.8, 139.6, 137.7, 133.9, 132.9, 132.4, 130.6, 129.2, 128.6, 128.1, 127.6, 127.5, 113.1, 54.9, 21.0.

ИК (ν/см⁻¹): 3065 (сл.), 3053 (сл.), 3042 (сл.), 2964 (ср.), 2934 (сл.), 2911 (сл.), 2839 (сл.), 2549 (оч. сл.) 2034 (оч. сл.) 1972 (оч. сл.) 1951 (сл.), 1924 (оч. сл.) 1887 (сл.), 1808 (оч. сл.) 1653 (сл.), 1605 (с.), 1596 (с.), 1581 (ср.), 1563 (ср.), 1508 (с.), 1491 (с.), 1463 (ср.), 1443 (с.), 1414 (ср.), 1403 (сл.), 1301 (оч. с.), 1290 (оч. с.), 1268 (с.), 1251 (оч. с.), 1226 (ср.), 1188 (ср.), 1174 (с.), 1155 (с.), 1143 (оч. с.), 1121 (с.), 1117 (с.), 1086 (с.), 1079 (с.), 1027 (с.), 1015 (ср.), 1001 (ср.), 991 (сл.), 977 (ср.), 955 (сл.), 923 (сл.), 913 (ср.), 859 (ср.), 841 (с.), 818 (с.), 813 (с.), 785 (с.), 758 (с.), 747 (с.), 705 (с.), 699 (с.), 689 (с.), 683 (с.), 650 (с.), 601 (с.), 592 (с.), 566 (ср.), 549 (оч. с.), 533 (ср.), 512 (с.), 493 (ср.), 483 (ср.), 443 (оч. сл.).

ESI-HRMS (*m/z*): вычислено для (C₂₈H₂₅O₃S⁺) [M+H]⁺ 441.1519; найдено: 441.1520.

E-(1-(4-метоксифенил)-2-тозилэтилен-1,1,2-трифенилэтилен (**96**)



В соответствии с общей методикой (2-тозилэтилен-1,1,2-триил)трибензол (287 мг, 70%) был получен в виде белого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 195-198 °С.

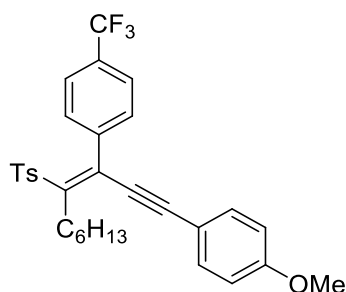
¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7.38-7.26 (м, 5H), 7.26-7.11 (м, 9H), 7.11-6.91 (м, 5H), 2.33 (с, 3H, Ar-CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 152.3, 143.5, 141.9, 140.8, 139.3, 137.4, 133.4, 132.2, 129.2, 128.5, 128.3, 128.1, 127.8, 127.6, 127.5, 21.0.

ИК (ν/см⁻¹): 3100 (сл.), 3083 (сл.), 3055 (ср.), 3029 (ср.), 2921 (сл.), 2856 (оч. сл.) 2734 (оч. сл.) 1952 (оч. сл.) 1893 (оч. сл.) 1810 (оч. сл.) 1607 (ср.), 1596 (с.), 1576 (ср.), 1490 (с.), 1444 (с.), 1398 (сл.), 1379 (сл.), 1321 (оч. с.), 1300 (с.), 1293 (с.), 1262 (ср.), 1228 (ср.), 1212 (сл.), 1185 (ср.), 1178 (ср.), 1160 (оч. с.), 1148 (оч. с.), 1119 (ср.), 1106 (ср.), 1085 (с.), 1033 (ср.), 1027 (ср.), 1017 (ср.), 1001 (ср.), 979 (ср.), 921 (сл.), 906 (сл.), 853 (ср.), 830 (с.), 814 (с.), 797 (сл.), 757 (с.), 744 (с.), 708 (оч. с.), 704 (оч. с.), 699 (оч. с.), 693 (оч. с.), 678 (с.), 658 (с.), 621 (сл.), 600 (оч. с.), 571 (ср.), 559 (оч. с.), 526 (ср.), 506 (с.), 486 (сл.), 472 (ср.), 442 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для (C₂₇H₂₃O₂S⁺) [M+H]⁺ 411.1413; найдено: 411.1412.

Z-1-метокси-4-(4-тозил-3-(4-(трифторметил)фенил)дец-3-ен-1-инил)бензол (**97**)



Смешивали 1-этинил-4-метоксибензол (1.2 экв., 1.2 ммоль, 159 мг), (*Z*)-1-(1-иод-1-(4-(трифторметил)фенил)окт-1-ен-2-илсульфонил)-4-метилбензол (1 экв., 1 ммоль, 536.4 мг), PdCl₂(Ph₃P)₂ (3 мол%, 0.03 ммоль, 21 мг), CuI (3 мол%, 0.03 ммоль, 6 мг) и Et₃N (3 мл). Затем смесь нагревали до 50 °С и выдерживали в течение 12 ч. Растворитель упаривали, а продукт очищали методом флеш хроматографии на силикагеле, используя смесь CH₂Cl₂/петролейный эфир = 1/1 в качестве элюента. Продукт (416 мг, 77%) был получен в виде бледно-желтого порошка, т.пл. (CH₂Cl₂) 99-101 °С.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.52-7.40 (м, 2H), 7.38-7.19 (м, 6H), 7.15-7.00 (м, 2H), 6.93-6.74 (м, 2H), 3.81 (с, 3H, Ar-OCH₃), 3.10-2.76 (м, 2H, -CH₂-), 2.52-2.19 (м, 3H, Ar-CH₃), 1.99-1.71 (м, 2H, -CH₂-), 1.68-1.44 (м, 2H, -CH₂-), 1.44-1.16 (м, 4H, -CH₂-), 1.08-0.75 (м, 3H, -CH₂-CH₃).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 160.8, 150.3, 143.9, 140.3, 140.3, 138.0, 133.5, 130.2 (кв, $J = 32.5$ Гц, 1C, $\underline{\text{C}}\text{-CF}_3$), 129.6, 129.3, 127.7, 124.7 (кв, $J = 3.7$ Гц, 2C, $\underline{\text{C}}\text{-C-CF}_3$), 124.1 (кв, $J = 272.2$ Гц, 1C, -CF₃), 114.3, 113.9, 102.7, 86.9, 55.5, 32.7, 31.7, 29.6, 22.7, 21.6, 14.2.

^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -62.7 (с, 1F, Ar-F).

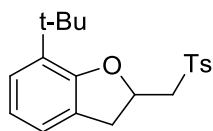
ИК (ν/cm^{-1}): 3067 (оч. сл.), 2957 (ср.), 2929 (ср.), 2873 (сл.), 2856 (ср.), 2190 (ср.), 1605 (с.), 1578 (ср.), 1567 (ср.), 1509 (с.), 1463 (сл.), 1407 (сл.), 1322 (оч. с.), 1303 (ср.), 1291 (ср.), 1252 (с.), 1155 (с.), 1125 (с.), 1107 (с.), 1082 (ср.), 1067 (с.), 1033 (ср.), 1019 (ср.), 899 (оч. сл.), 856 (ср.), 830 (ср.), 811 (ср.), 767 (сл.), 714 (с.), 674 (ср.), 652 (ср.), 611 (ср.), 571 (ср.), 545 (ср.), 529 (ср.).

ESI-HRMS (m/z): вычислено для ($\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{F}_3\text{O}_3\text{S}^+$) [$\text{M}+\text{H}$]⁺ 541.2019; найдено: 541.2026.

Общая методика 12: синтез дигидробензофуранов

В колбу снабженную магнитной мешалкой поместили сульфон (0.5 ммоль), полученный из TsBr и соответствующего 2-аллилфенола, K_2CO_3 (1 ммоль, 138 мг) и EtOH (4 мл). Реакционную смесь перемешивали при 30 °С в течение 4 ч. Реакционную смесь упарили, продукт очищали флеш-хроматографией.

7-трет-бутил-2-(тозилметил)-2,3-дигидробензофуран (157)



В соответствии с общей методикой **12**, 1-((2-бром-2-циклогексилэтил)сульфонил)-4-метилбензол был получен в виде желтого порошка (153 мг, 89%), т.пл. (CH_2Cl_2) 72-74 °С.

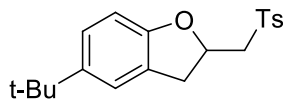
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.92 – 7.76 (м, 2H), 7.38 (д, $J = 8.1$ Гц, 2H), 7.09 – 6.94 (м, 2H), 6.79 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H), 5.25 – 5.09 (м, 1H), 3.75 – 3.61 (м, 1H), 3.49 – 3.34 (м, 2H), 3.14 – 2.99 (м, 1H), 2.47 (с, 3H, -CH₃), 1.14 (с, 9H, t-Bu).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 156.4, 145.1, 136.8, 133.3, 130.2, 128.4, 125.7, 125.1, 122.7, 121.1, 76.1, 61.8, 35.7, 33.9, 29.2, 21.8.

ИК (ν/cm^{-1}): 3046 (оч. сл.), 2955 (сл.), 2913 (сл.), 2869 (сл.), 1725 (оч. сл.), 1594 (сл.), 1493 (оч. сл.), 1483 (сл.), 1433 (с.), 1388 (сл.), 1363 (сл.), 1306 (ср.), 1295 (с.), 1285 (с.), 1261 (сл.), 1225 (ср.), 1199 (сл.), 1163 (ср.), 1133 (оч. с.), 1116 (ср.), 1085 (ср.), 1070 (ср.), 1029 (ср.), 1016 (ср.), 986 (сл.), 945 (сл.), 933 (сл.), 900 (оч. сл.), 882 (сл.), 861 (ср.), 818 (ср.), 805 (ср.), 778 (с.), 770 (с.), 741 (с.), 701 (сл.), 666 (сл.), 633 (ср.), 624 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): рассчитано для ($\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{NaO}_3\text{S}^+$) [$\text{M}+\text{Na}$]⁺ 367.1338; найдено: 367.1343.

5-трет-бутил-2-(тозилметил)-2,3-дигидробензофуран (158)



В соответствии с общей методикой **12**, 5-трет-бутил-2-(тозилметил)-2,3-дигидробензофуран был получен в виде белого порошка (144 мг, 84%), т.пл. (CH₂Cl₂) 107-108 °С.

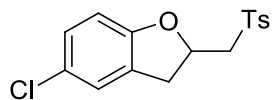
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.88 – 7.78 (м, 2H), 7.37 (д, J = 8.0 Гц, 2H), 7.21 – 7.13 (м, 1H), 7.13 – 7.04 (м, 1H), 6.55 (д, J = 8.3 Гц, 1H), 5.21 – 5.08 (м, 1H), 3.68 – 3.57 (м, 1H), 3.50 – 3.33 (м, 2H), 3.12 – 3.01 (м, 1H), 2.47 (с, 3H, -CH₃), 1.27 (с, 9H, t-Bu).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 156.2, 145.1, 144.3, 136.9, 130.0, 128.3, 125.2, 125.1, 122.1, 108.9, 76.7, 61.3, 35.9, 34.4, 31.8, 21.8.

ИК (ν/см⁻¹): 3039 (оч. сл.), 3028 (оч. сл.), 2961 (сл.), 2919 (сл.), 2866 (сл.), 1734 (оч. сл.), 1613 (оч. сл.), 1596 (сл.), 1495 (с.), 1460 (сл.), 1445 (сл.), 1392 (сл.), 1383 (сл.), 1365 (сл.), 1332 (оч. сл.), 1309 (ср.), 1301 (с.), 1287 (с.), 1271 (ср.), 1236 (ср.), 1225 (ср.), 1202 (сл.), 1184 (сл.), 1176 (сл.), 1151 (ср.), 1139 (оч. с.), 1121 (с.), 1081 (с.), 1044 (сл.), 1017 (ср.), 1012 (ср.), 982 (ср.), 933 (оч. сл.), 912 (оч. сл.), 890 (сл.), 871 (сл.), 848 (ср.), 821 (ср.), 806 (оч. с.), 766 (с.), 727 (ср.), 704 (сл.), 688 (сл.), 631 (с.).

ESI-HRMS (m/z): рассчитано для (C₂₀H₂₄NaO₃S)⁺ [M+Na]⁺ 367.1338; найдено: 367.1344.

5-хлор-2-(тозилметил)-2,3-дигидробензофуран (159)



В соответствии с общей методикой **12**, 5-хлор-2-(тозилметил)-2,3-дигидробензофуран был получен в виде белого порошка (145 мг, 90%), т.пл. (CH₂Cl₂) 115-116 °С.

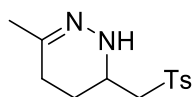
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.90 – 7.68 (м, 2H), 7.37 (д, J = 8.0 Гц, 2H), 7.17 – 7.08 (м, 1H), 7.08 – 6.96 (м, 1H), 6.53 (д, J = 8.5 Гц, 1H), 5.26 – 5.11 (м, 1H), 3.85 – 3.50 (м, 1H), 3.50 – 3.27 (м, 2H), 3.22 – 2.97 (м, 1H), 2.47 (с, 3H, -CH₃).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 157.1, 145.3, 136.8, 130.1, 128.3, 128.3, 127.5, 125.9, 125.2, 110.6, 77.3, 60.9, 35.5, 21.8.

ИК (ν/см⁻¹): 3039 (оч. сл.), 1609 (сл.), 1595 (сл.), 1575 (сл.), 1455 (оч. сл.), 1407 (оч. сл.), 1380 (оч. сл.), 1322 (ср.), 1294 (ср.), 1280 (ср.), 1261 (сл.), 1185 (оч. сл.), 1146 (оч. с.), 1121 (сл.), 1081 (ср.), 1035 (оч. сл.), 1016 (сл.), 989 (оч. сл.), 945 (сл.), 898 (сл.), 861 (ср.), 841 (ср.), 822 (ср.), 813 (ср.), 802 (с.), 795 (с.), 759 (ср.), 697 (с.), 649 (оч. с.), 632 (сл.), 623 (оч. сл.), 620 (оч. сл.), 616 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): рассчитано для (C₁₆H₁₅ClNaO₃S)⁺ [M+Na]⁺ 345.0323; найдено: 345.0328.

3-метил-6-(тозилметил)-1,4,5,6-тетрагидропиридазин (160)



$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5 ммоль, 250 мг) добавили к раствору 5-бром-6-тозилгексан-2-она (1 ммоль, 333 мг) в EtOH (8 мл). Смесь кипятили при перемешивании в течение 2 ч, после чего охладили до комнатной температуры. Растворитель упарили, остаток растворили в CH_2Cl_2 (5 мл) и отфильтровали через тонкий слой силикагеля (высота 0.5 см, диаметр 3.5 см). Оадок на поверхности силикагеля промыли CH_2Cl_2 , пока ТСХ не показало отсутствие продукта в элюате. Объединенные фильтраты сконцентрировали в вакууме, получив 3-метил-6-(тозилметил)-1,4,5,6-тетрагидропиридазин в виде желтого масла (263 мг, 99%).

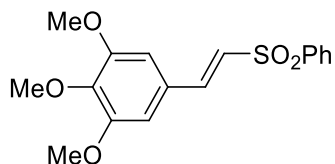
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.85 – 7.76 (м, 2H), 7.41 – 7.32 (м, 2H), 4.53 – 3.79 (brs, 1H, -NH-), 3.52 – 3.35 (м, 1H), 3.29 – 3.16 (м, 1H), 3.15 – 3.01 (м, 1H), 2.45 (с, 3H, - CH_3), 2.40 – 1.90 (м, 3H), 1.84 (с, 3H, - CH_3), 1.81 – 1.66 (м, 1H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 147.6, 145.3, 136.3, 130.3, 128.0, 59.9, 45.9, 26.2, 25.9, 23.4, 21.8.

ИК (ν/cm^{-1}): 3029 (оч. сл.), 2923 (оч. сл.), 2873 (оч. сл.), 1711 (сл.), 1682 (оч. сл.), 1674 (оч. сл.), 1651 (оч. сл.), 1596 (сл.), 1554 (оч. сл.), 1494 (оч. сл.), 1446 (сл.), 1435 (сл.), 1402 (сл.), 1381 (сл.), 1313 (ср.), 1301 (ср.), 1289 (ср.), 1222 (сл.), 1144 (оч. с.), 1120 (с.), 1085 (с.), 1032 (ср.), 1009 (ср.), 877 (оч. сл.), 815 (ср.), 770 (сл.), 734 (сл.), 705 (оч. сл.), 680 (с.), 666 (ср.), 631 (сл.).

ESI-HRMS (m/z): рассчитано для $(\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}^+)$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 267.1162; найдено: 267.1164.

E-1,2,3-триметокси-5-(2-(фенилсульфонил)винил)бензол (**161**)



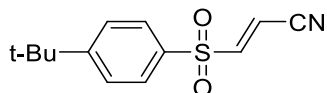
В соответствии с общей методикой **11**, была получена смесь 5-(1-бром-2-(фенилсульфонил)этил)-1,2,3-триметоксибензола (75%) и *Z*-1,2,3-триметокси-5-(2-(фенилсульфонил)винил)бензола. Смесь использовали в следующей стадии без дополнительной очистки.

Реакционную смесь упарили. Толуол (8 мл) и Et_3N (1.5 ммоль, 151 мг) добавили к полученной смеси. Реакционную смесь перемешивали в течение 5 минут при комнатной температуре (20 °C). Фильтраты объединили и упарили досуха в вакууме, *E*-1,2,3-триметокси-5-(2-(фенилсульфонил)винил)бензол был получен после флеш-хроматографии (элюент: смесь петролейный эфир- CH_2Cl_2) в виде белого порошка (247 мг, 74%), т.пл. (CH_2Cl_2) 157-159 °C. %). Спектры ^1H ЯМР и ^{13}C согласуются с описанными ранее в литературе.[121]

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.00 – 7.90 (м, 2H), 7.66 – 7.50 (м, 4H), 6.77 (д, $J = 15.3$ Гц, 1H), 6.71 (с, 2H), 3.89 – 3.83 (м, 9H, $-\text{OCH}_3$).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 153.6, 142.7, 141.0, 133.5, 129.5, 129.4, 127.8, 127.7, 126.5, 105.9, 61.1, 56.3.

E-3-(4-трет-бутилфенилсульфонил)акрилонитрил (**162**)



В соответствии с общей методикой 7, была получена смесь 3-(4-трет-бутилфенилсульфонил)-2-иодпропаннитрила и *E*-3-(4-трет-бутилфенилсульфонил)акрилонитрила (73%). Смесь использовали в следующей стадии без дополнительной очистки.

Реакционную смесь упарили. Толуол (8 мл) и Et_3N (1.5 ммоль, 151 мг) добавили к полученному остатку. Реакционную смесь нагревали до 100 °С и перемешивали в течение 5 минут. Реакционную смесь охладили и упарили досуха в вакууме, *E*-3-(4-трет-бутилфенилсульфонил)акрилонитрил был получен после флеш-хроматографии (элюент: смесь петролейный эфир- CH_2Cl_2) в виде белого порошка (87 мг, 70%). Спектры ^1H ЯМР и ^{13}C согласуются с описанными ранее в литературе [71].

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.94 – 7.81 (м, 2H), 7.74 – 7.57 (м, 2H), 7.28 (д, $J = 15.7$ Гц, 1H), 6.58 (д, $J = 15.7$ Гц, 1H), 1.42 (с, 9H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 159.6, 149.5, 134.2, 128.6, 127.1, 113.6, 110.2, 35.6, 31.1.

5. Выводы

1. Разработаны методы фотохимического и фотокаталитического бром- и иодсульфонилирования алкинов. Предложенные методы включают в себя использование подходов «зеленой химии»: выделение продукта реакции фильтрованием реакционной смеси, использование «зеленых» растворителей, использование эквивалентных количеств реагентов. С использованием разработанных подходов синтезировано 113 иодвинилсульфонов и 20 бромвинилсульфонов.
2. Разработан метод фотохимического бромсульфонилирования алкенов, синтезировано 19 β -бромсульфонов.
3. Исследована регио- и стереоселективность реакций галогенсульфонилирования алкинов и алкенов. Найдены условия регио и стереоселективного синтеза *E*- β -иодвинилсульфонов из терминальных и интернальных алкинов. Найдены условия регио и стереоселективного синтеза *E*- β -бромвинилсульфонов из терминальных алкинов. Найдены условия региоселективного синтеза β -бромсульфонов из терминальных алкенов.
4. Проведено масштабирование реакций иод- и бромсульфонилирования алкинов и алкенов. Установлено, что масштабирование реакций до загрузки 15 ммоль не приводит к снижению выхода. Масштабирование реакций галогенсульфонилирования без увеличения мощности фотореактора возможно за счет увеличения времени проведения реакций.
5. Исследована возможность дальнейшей химической трансформации продуктов галогенсульфонилирования алкинов и алкенов. Из продуктов галогенсульфонилирования алкинов с помощью реакций кросс-сочетания Сузуки и Соногаширы синтезированы тетразамещенные алкены, из продуктов галогенсульфонилирования алкенов синтезированы дигидробензофураны и тетрагидропиридазин. С использованием разработанных методов синтезированы два винилсульфона, являющихся перспективными лекарственными препаратами: *E*-1,2,3-триметокси-5-(2-(фенилсульфонил)винил)бензол и ВАУ 11-7085.

Перспективы дальнейшей разработки темы диссертации связаны с развитием фотохимических и фотокаталитических методов, использующих энергию света для протекания химических реакций. 1,2-Дифункционализация непредельных соединений под действием света открывает возможность для использования практически неиссякаемого источника энергии – энергии солнечного света. Образующиеся при 1,2-дифункционализации непредельных соединений продукты являются важными блоками в построении биологически активных соединений и лекарственных средств.

6. Список литературы

1. Ahmadi, R. Recent applications of vinyl sulfone motif in drug design and discovery / R. Ahmadi, S. Emami // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – 2022. – Vol. 234. – P. 114255.
2. Truce, W. E. Adducts of sulfonyl iodides with acetylenes / W. E. Truce, G. C. Wolf // *Journal of Organic Chemistry*. – 1971. – Vol. 36. – P. 1727–1732.
3. Nair, Vol. CAN Mediated Reaction of Aryl Sulfinates with Alkenes and Alkynes: Synthesis of Vinyl Sulfones, β -Iodovinyl Sulfones and Acetylenic Sulfones / Vol. Nair, A. Augustine, T. D. Suja // *Synthesis*. – 2002. – Vol. 2002. – P. 2259–2265.
4. $\text{PhI}(\text{OAc})_2/\text{KI}$ -Mediated Reaction of Aryl Sulfinates with Alkenes, Alkynes, and α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds: Synthesis of Vinyl Sulfones and β -Iodovinyl Sulfones / P. Katrun, S. Chiampanichayakul, K. Korworapan [et al.] // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2010. – Vol. 2010. – P. 5633–5641.
5. An Improved Synthesis of Vinyl- and β -Iodovinyl Sulfones by a Molecular Iodine-Mediated One-Pot Iodosulfonation-Dehydroiodination Reaction / T. Sawangphon, P. Katrun, K. Chaisiwamongkhol [et al.] // *Synthetic Communications*. – 2013. – Vol. 43. – P. 1692–1707.
6. Li, X. I_2/TBHP -mediated reaction of sulfonylhydrazides with alkynes: synthesis of (E)- β -iodovinyl sulfones / X. Li, X. Xu, X. Shi // *Tetrahedron Letters*. – 2013. – Vol. 54. – P. 3071–3074.
7. Taniguchi, N. Aerobic copper-catalyzed synthesis of (E)-alkenyl sulfones and (E)- β -halo-alkenyl sulfones via addition of sodium sulfinates to alkynes / N. Taniguchi // *Tetrahedron*. – 2014. – Vol. 70. – P. 1984–1990.
8. Direct difunctionalization of alkynes with sulfinic acids and molecular iodine: a simple and convenient approach to (E)- β -iodovinyl sulfones / W. Wei, J. Wen, D. Yang [et al.] // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5. – P. 4416–4419.
9. Stereoselective Z-halosulfonylation of terminal alkynes using sulfonohydrazides and CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) / J. P. Wan, D. Hu, F. Bai [et al.] // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6. – P. 73132–73135.
10. KI as iodine source for the synthesis of E-iodovinyl sulfones via metal-free iodosulfonylation of terminal alkynes / L. Yang, D. Hu, L. Wei, Y. Liu // *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*. – 2017. – Vol. 192. – P. 1301–1304.
11. Synthesis of (E)- β -iodovinyl sulfones via DTBP/ I_2 promoted difunctionalization of alkynes with sodium benzenesulfinates / W. Bi, C. Ren, L. Jia [et al.] // *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*. – 2017. – Vol. 192. – P. 391–396.
12. Huang, W. Y. The reaction of perfluoroalkanesulfonyl halides VII. Preparation and reactions of trifluoromethanesulfonyl bromide / W. Y. Huang, L. Lü // *Chinese Journal of Chemistry*. – 1992. – Vol. 10. – P. 268–273.

13. Hang, Z. Iodotrifluoromethylation of Alkenes and Alkynes with Sodium Trifluoromethanesulfinate and Iodine Pentoxide / Z. Hang, Z. Li, Z. Q. Liu // *Organic Letters*. – 2014. – Vol. 16. – P. 3648–3651.
14. Enabling Fluoroalkyl-Sulfonylalkylation and Fluoroalkyl-Halogenation of Alkenes and Alkynes via Photoredox Catalysis / H. S. I. N. Inaththappulige, A. Acharya, N. D. D. Z. Agampodi [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2026. – Vol. 148. – P. 16882–16893.
15. Synthesis of (E)- β -iodo vinylsulfones via iodine-promoted iodosulfonylation of alkynes with sodium sulfonates in an aqueous medium at room temperature / Y. Sun, A. Abdukader, D. Lu [et al.] // *Green Chemistry*. – 2017. – Vol. 19. – P. 1255–1258.
16. Kadari, L. Iodine-Catalyzed Facile Approach to Sulfones Employing TosMIC as a Sulfonylating Agent / L. Kadari, R. K. Palakodety, L. P. Yallapragada // *Organic Letters*. – 2017. – Vol. 19. – P. 2580–2583.
17. TBAI/K₂S₂O₈-facilitated reaction of sulfonylhydrazides with alkynes: Facile synthesis of (E)- β -iodovinyl sulfones / C. Tong, B. Gan, Y. Yan, Y.-Y. Xie // *Synthetic Communications*. – 2017. – Vol. 47. – P. 1927–1933.
18. I₂O₅ Promoted Iodosulfonylation of Alkynes with Sulfonylhydrazides to Synthesis (E)- β -Iodovinyl Sulfones under Peroxide-Free Conditions / Y. Tang, S. Ran, P. Wang, C. Chen // *Chinese Journal of Organic Chemistry*. – 2019. – Vol. 39. – P. 1116.
19. Iodine promoted iodosulfonylation of alkynes with sulfonyl hydrazides in an aqueous medium: highly stereoselective synthesis of (E)- β -iodo vinylsulfones / Y. Hou, L. Zhu, H. Hu [et al.] // *New Journal of Chemistry*. – 2018. – Vol. 42. – P. 8752–8755.
20. Radical Heck-type reaction of styrenes with sulfonyl hydrazides on water at room temperature / W. H. Bao, W. W. Ying, X. D. Xu [et al.] // *Tetrahedron Letters*. – 2019. – Vol. 60. – P. 55–58.
21. Introduction of N,N'-disulfonylhydrazines as new sulfonylating reagents for highly efficient synthesis of (E)- β -iodovinyl arenesulfones under mild conditions / D. Luo, L. Min, W. Zheng [et al.] // *Chinese Chemical Letters*. – 2020. – Vol. 31. – P. 1877–1880.
22. Raghuvanshi, D. S. An iodine-mediated new avenue to sulfonylation employing N-hydroxy aryl sulfonamide as a sulfonylating agent / D. S. Raghuvanshi, N. Verma // *Organic and Biomolecular Chemistry*. – 2021. – Vol. 19. – P. 4760–4767.
23. Transition-metal-free NaI-mediated reaction of aryl sulfonyl chloride with alkynes: Synthesis of (E)- β -iodovinyl sulfones / D. Chen, L. Lin, X. Peng [et al.] // *Tetrahedron Letters*. – 2021. – Vol. 75. – P. 153203.
24. Visible-light-induced surfactant-promoted sulfonylation of alkenes and alkynes with sulfonyl chloride by the formation of an EDA-complex with NaI in water at room temperature / L. Lin, Z. Yang, J. Liu [et al.] // *Green Chemistry*. – 2021. – Vol. 23. – P. 5467–5473.

25. Synthesis of (E)- β -Iodovinyl Sulfones via Photoredox Catalyzed Difunctionalization of Terminal Alkynes / S. Kumar, J. Kumar, T. Naqvi [et al.] // *ChemPhotoChem*. – 2022. – Vol. 6. – P. e202200110.
26. Gurawa, A. Photo-induced stereo- and regiospecific sulfonylation of C–C multiple bonds exploiting the dual reactivity of sulfonium iodate(i) species / A. Gurawa, N. Kumar, S. Kashyap // *Organic Chemistry Frontiers*. – 2023. – Vol. 10. – P. 4918–4926.
27. Xiang, Y. Generation of β -Halo Vinylsulfones through a Multicomponent Reaction with Insertion of Sulfur Dioxide / Y. Xiang, Y. Kuang, J. Wu // *Chemistry – A European Journal*. – 2017. – Vol. 23. – P. 6996–6999.
28. Metal-free iodosulfonylation of alkynes to access (E)- β -iodovinyl sulfones in water / G. Peng, F. Wei, J. Bai [et al.] // *Organic and Biomolecular Chemistry*. – 2025. – Vol. 23. – P. 5301–5306.
29. Solvent Controlled Transformation between Sulfonyl Hydrazides and Alkynes: Divergent Synthesis of Benzo[b]thiophene-1,1-dioxides and (E)- β -iodo Vinylsulfones / Y. Ma, K. Wang, D. Zhang, P. Sun // *Advanced Synthesis and Catalysis*. – 2019. – Vol. 361. – P. 597–602.
30. Highly selective catalyst- and additive-free iodosulfonylation of cyclopropenes in water / C. Peng, F. Gu, L. Lin [et al.] // *Green Chemistry*. – 2023. – Vol. 25. – P. 671–677.
31. Kumar, R. Metal-Free Iodosulfonylation of Internal Alkynes: Stereodefined Access to Tetrasubstituted Olefins / R. Kumar, V. Dwivedi, M. Sridhar Reddy // *Advanced Synthesis and Catalysis*. – 2017. – Vol. 359. – P. 2847–2856.
32. Taniguchi, N. Cobalt-catalyzed stereoselective iodosulfonylation and diiodination of alkynes via oxidation of potassium iodide in air / N. Taniguchi // *Tetrahedron*. – 2018. – Vol. 74. – P. 1454–1460.
33. I₂–DMSO–H₂O: A Metal-Free Combination System for the Oxidative Addition of Alkynes to Access (E)- α -Iodo- β -methylsulfonylalkenes / P. Zhou, Y. Pan, H. Tan, W. Liu // *Journal of Organic Chemistry*. – 2019. – Vol. 84. – P. 15662–15668.
34. Amiel, Y. The thermal and the copper-catalyzed addition of sulfonyl bromides to phenylacetylene / Y. Amiel // *Journal of Organic Chemistry*. – 1974. – Vol. 39. – P. 3867–3870.
35. Böll, W. Eine neue Synthese von Vinylsulfonen / W. Böll // *Liebigs Annalen der Chemie*. – 1979. – Vol. 1979. – P. 1665–1674.
36. Wang, C. Gamma-lactone formation in the addition of benzenesulfonyl bromide to Diene and enyne esters / C. Wang, G. A. Russell // *Journal of Organic Chemistry*. – 1999. – Vol. 64. – P. 2066–2069.
37. Vasin, V. Bromomethyl β -styryl and β -bromostyryl sulfones in the Michael-induced Ramberg-Bäcklund reaction / V. Vasin, I. Bolusheva, V. Razin // *Sulfur Letters*. – 2003. – Vol. 26. – P. 101–107.
38. Taniguchi, N. Stereoselective Synthesis of (E)-Alkenyl Sulfones from Alkenes or Alkynes via Copper-Catalyzed Oxidation of Sodium Sulfinates / N. Taniguchi // *Synlett*. – 2011. – Vol. 2011. – P. 1308–1312.

39. Iron Halide-Mediated Regio- and Stereoselective Halosulfonylation of Terminal Alkynes with Sulfonylhydrazides: Synthesis of (E)- β -Chloro and Bromo Vinylsulfones / X. Li, X. Shi, M. Fang, X. Xu // *Journal of Organic Chemistry*. – 2013. – Vol. 78. – P. 9499–9504.
40. Gilmore, K. Convenient Ambient Temperature Generation of Sulfonyl Radicals / K. Gilmore, R. J. Clark, I. V. Alabugin // *Australian Journal of Chemistry*. – 2013. – Vol. 66. – P. 336–340.
41. NBS-promoted halosulfonylation of terminal alkynes: highly regio- and stereoselective synthesis of (E)- β -halo vinylsulfones / Y. Gao, W. Wu, Y. Huang [et al.] // *Organic Chemistry Frontiers*. – 2014. – Vol. 1. – P. 361–364.
42. Bifunctional two-carbon reagent made from acetylene via 1,2-difunctionalization and its applications / B. Yang, K. Li, Y. Wang, S. Zhu // *Science China Chemistry*. – 2024. – Vol. 67. – P. 936–944.
43. Palladium-catalyzed halosulfonylation of alkynes with ionic liquid as the green solvent and halide sources / Y. L. Lai, L. Y. Wu, X. Xiong [et al.] // *Green Synthesis and Catalysis*. – 2025. – Vol. 6. – P. 387–392.
44. Amiel, Y. Addition of sulfonyl chlorides to acetylenes. II. Stereoselective control in the syntheses of β -chlorovinyl sulfones / Y. Amiel // *Journal of Organic Chemistry*. – 1971. – Vol. 36. – P. 3697–3702.
45. Amiel, Y. Addition of sulfonyl chlorides to acetylenes / Y. Amiel // *Tetrahedron Letters*. – 1971. – Vol. 12. – P. 661–663.
46. Stereoselective Synthesis of (Z)- β -Chlorovinyl Sulfones by Addition of Sulfonyl Chlorides to Acetylenes / X. Liu, X. Duan, Z. Pan [et al.] // *Synlett*. – 2005. – Vol. 36. – P. 1752–1754.
47. Zeng, X. Iron-Catalyzed Regio- and Stereoselective Chlorosulfonylation of Terminal Alkynes with Aromatic Sulfonyl Chlorides / X. Zeng, L. Ilies, E. Nakamura // *Organic Letters*. – 2012. – Vol. 14. – P. 954–956.
48. Synthesis of cis-1,2-dichlorovinylsulfones via Fe-catalyzed regio- and stereoselective addition of sulfonyl chlorides to aromatic chloroalkynes / L. Wang, H. Zhu, J. Che [et al.] // *Tetrahedron Letters*. – 2014. – Vol. 55. – P. 1011–1013.
49. Visible-Light-Mediated Photoredox-Catalyzed Regio- and Stereoselective Chlorosulfonylation of Alkynes / P. Chakrasali, K. Kim, Y. S. Jung [et al.] // *Organic Letters*. – 2018. – Vol. 20. – P. 7509–7513.
50. Visible-Light-Mediated Regioselective Chlorosulfonylation of Alkenes and Alkynes: Introducing the Cu(II) Complex [Cu(dap)Cl₂] to Photochemical ATRA Reactions / A. Hossain, S. Engl, E. Lutsker, O. Reiser // *ACS Catalysis*. – 2019. – Vol. 9. – P. 1103–1109.

51. Alkan-Zambada, M. Cu-Catalyzed Photoredox Chlorosulfonation of Alkenes and Alkynes / M. Alkan-Zambada, X. Hu // *Journal of Organic Chemistry*. – 2019. – Vol. 84. – P. 4525–4533.
52. Syn-selective chlorosulfonylation of alkynes via a copper-powder-initiated atom transfer radical addition reaction and mechanistic studies / M. Zhang, W. Zhao, J. Ma [et al.] // *Organic Letters*. – 2023. – Vol. 25. – P. 231–235.
53. Iron(III) Chloride-Mediated Regio- and Stereoselective Chlorosulfonylation of Alkynes and Alkenes with Sodium Sulfinates / K. Zeng, L. Chen, Y. Chen [et al.] // *Advanced Synthesis and Catalysis*. – 2017. – Vol. 359. – P. 841–847.
54. Copper(II)-Catalyzed Chemo- and Stereocontrolled Synthesis of (E)-Vinyl Sulfones and (Z)- β -Chlorovinyl Sulfones from Terminal Alkynes and Arylsulfonyl Hydrazides / X. T. Liu, Z.-C. Ding, L. C. Ju [et al.] // *Synthesis*. – 2017. – Vol. 49. – P. 1575–1582.
55. Liu, L. K. Copper-catalyzed additions of sulfonyl iodides to simple and cyclic alkenes / L. K. Liu, Y. Chi, K. Y. Jen // *Journal of Organic Chemistry*. – 1980. – Vol. 45. – P. 406–410.
56. A convenient access to β -iodo sulfone by the iodine-mediated iodosulfonylation of alkenes / K. Sun, Y. Lv, Z. Zhu [et al.] // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5. – P. 50701–50704.
57. Aegurla, B. Metal-free sulfonylation of α,β -conjugated systems by using sulfonyl hydrazides / B. Aegurla, R. K. Peddinti // *Asian Journal of Organic Chemistry*. – 2018. – Vol. 7. – P. 946–954.
58. Copper-catalyzed radical approach to allenyl iodides / Y. Song, S. Song, X. Duan [et al.] // *Chemical Communications*. – 2019. – Vol. 55. – P. 11774–11777.
59. Cristol, S. J. Bridged polycyclic compounds. XXV. Free-radical addition of benzenesulfonyl halides to norbornadiene1 / S. J. Cristol, D. I. Davies // *Journal of Organic Chemistry*. – 1964. – Vol. 29. – P. 1282–1284.
60. Block, E. Organosulfur compounds in organic synthesis. 1. Bromomethanesulfonyl bromide in organic synthesis. Formation and base-induced reactions of α,β -unsaturated halomethyl sulfones / E. Block, M. Aslam // *Journal of the American Chemical Society*. – 1983. – Vol. 105. – P. 6164–6165.
61. α -Haloalkanesulfonyl bromides in organic synthesis. 5. Versatile reagents for the synthesis of conjugated polyenes, enones, and 1,3-oxathiole 1,1-dioxides / E. Block, M. Aslam, V. Eswarakrishnan [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 1986. – Vol. 108. – P. 4568–4580.
62. Gozdz, A. S. Addition of methanesulfonyl radical to alkenes and alkenylsilanes / A. S. Gozdz, P. Maslak // *Journal of Organic Chemistry*. – 1991. – Vol. 56. – P. 2179–2189.
63. Direct difunctionalization of alkenes with sulfinic acids and NBS leading to β -bromo sulfones / W. Wei, X. Liu, D. Yang [et al.] // *Tetrahedron Letters*. – 2015. – Vol. 56. – P. 1808–1811.

64. Liu, L. K. A Convenient Regiospecific Syntheses of (E)-1-Alkanesulfonyl- and (E)-1-Arylsulfonyl-2-Phenylethenes / L. K. Liu, C. T. Hong // *Journal of the Chinese Chemical Society*. – 1978. – Vol. 25. – P. 87–93.
65. Kamigata, N. A novel synthesis of (e,e)-1,4-diaryl-1,3-butadienes by the ruthenium(ii) catalyzed reaction of (e)-2-arylethenesulfonyl chlorides with vinylarenes / N. Kamigata, J. I. Ozaki, M. Kobayashi // *Chemistry Letters*. – 1985. – Vol. 14. – P. 705–708.
66. Kameyama, M. Asymmetric addition of arenesulfonyl chlorides to styrene catalyzed by a ruthenium(ii) chiral phosphine complex / M. Kameyama, N. Kamigata, M. Kobayashi // *Chemistry Letters*. – 1986. – Vol. 15. – P. 527–528.
67. Kameyama, M. Asymmetric radical reaction in the coordination sphere. 2. Asymmetric addition of alkane- and arenesulfonyl chlorides to olefins catalyzed by a ruthenium(II)-phosphine complex with chiral ligands / M. Kameyama, N. Kamigata, M. Kobayashi // *Journal of Organic Chemistry*. – 1987. – Vol. 52. – P. 3312–3316.
68. Atom-transfer radical addition (ATRA) and cyclization (ATRC) reactions catalyzed by a mixture of [RuCl₂Cp*(PPh₃)] and Magnesium / K. Thommes, B. Içli, R. Scopelliti, K. Severin // *Chemistry – A European Journal*. – 2007. – Vol. 13. – P. 6899–6907.
69. Fast heating-assisted one-pot copper-catalyzed sulfonylation and sulfochlorination of styrenes / J. Saavedra-Olavarría, P. Hermosilla-Ibáñez, I. Almodóvar, E. G. Pérez // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2022. – Vol. 2022.
70. Organoboron-promoted electrochemical chlorosulfonylation of alkenes with sulfonyl chlorides / X. Peng, S. Tao, W. Xue [et al.] // *Organic Letters*. – 2024. – Vol. 26. – P. 4018–4023.
71. Choudhary, P. Cu-Catalyzed Coupling of Sulfonyl Chlorides with Alkenes: Synthesis of Dienyl Sulfones and β -Chlorosulfones / P. Choudhary, R. S. Ranjan, R. A. Fernandes // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2025. – Vol. 28. – P. e202401077.
72. Visible-light-promoted iron-catalyzed atom transfer radical addition for the chlorosulfonylation of alkenes / J. Li, Y. Wu, J. Niu, F. Zhao // *Advanced Synthesis and Catalysis*. – 2026. – Vol. 368.
73. Calcium carbide as a cost-effective starting material for symmetrical diarylethynes via Pd-catalyzed coupling reaction / P. Chuentragool, K. Vongnam, P. Rashatasakhon [et al.] // *Tetrahedron*. – 2011. – Vol. 67. – P. 8177–8182.
74. Electrochemically-promoted synthesis of benzo[b]thiophene-1,1-dioxides via strained quaternary spirocyclization / R. Li, D. Yuan, M. Ping [et al.] // *Chemical Science*. – 2022. – Vol. 13. – P. 9940–9946.
75. Nie, X. Synthesis and Self-Assembling Properties of Diacetylene-Containing Glycolipids / X. Nie, G. Wang // *Journal of Organic Chemistry*. – 2006. – Vol. 71. – P. 4734–4741.

76. Studies on Organic Fluorine Compounds. XLII. Synthesis and Reactions of Phenyltrifluoromethylacetylenes / Y. Kobayashi, T. Yamashita, K. Takahashi [et al.] // Chemical and Pharmaceutical Bulletin. – 1984. – Vol. 32. – P. 4402–4409.
77. Copper-Catalyzed Difunctionalization of Allenes with Sulfonyl Iodides Leading to (E)- α -Iodomethyl Vinylsulfones / N. Lu, Z. Zhang, N. Ma [et al.] // Organic Letters. – 2018. – Vol. 20. – P. 4318–4322.
78. Rajakaruna, P. Methanesulfonyl Iodide / P. Rajakaruna, J. D. Gorden, D. M. Stanbury // Inorganic Chemistry. – 2019. – Vol. 58. – P. 14752–14759.
79. Kobayashi, M. Photolyses of Diaryl α -Disulfones / M. Kobayashi, K. Tanaka, H. Minato // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1972. – Vol. 45. – P. 2906–2909.
80. Truce, W. E. Additions of sulphonyl iodides to acetylenes and allenes / W. E. Truce, G. C. Wolf // Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications. – 1969. – Vol. – P. 150.
81. Anastas, P. T. Green Chemistry: Theory and Practice / P. T. Anastas, J. C. Warner // Book Green Chemistry: Theory and Practice / Editor Oxford University Press, 2000.
82. Vasin, V. A. Condensation products of mono- and dibromo-substituted methyl vinyl sulfones with CH-acids enolates / V. A. Vasin, I. Y. Bolusheva, V. V. Razin // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2008. – Vol. 44. – P. 419–429.
83. Copper-Catalyzed Chloro-Arylsulfonylation of Styrene Derivatives via the Insertion of Sulfur Dioxide / Y. Li, L. Shen, M. Zhou [et al.] // Organic Letters. – 2021. – Vol. 23. – P. 5880–5884.
84. Identification of Vinyl Sulfone Derivatives as EGFR Tyrosine Kinase Inhibitor: In Vitro and In Silico Studies / T. Aiebchun, P. Mahalapbutr, A. Auepattanapong [et al.] // Molecules. – 2021. – Vol. 26. – P. 2211.
85. Inactivation of NF- κ B by proteasome inhibition contributes to increased apoptosis induced by histone deacetylase inhibitors in human breast cancer cells / J. Domingo-Domènech, R. Pippa, M. Tápiá [et al.] // Breast Cancer Research and Treatment. – 2008. – Vol. 112. – P. 53–62.
86. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Industrially Preferred Solvents Used in Process and Green Chemistry / N. R. Babij, E. O. McCusker, G. T. Whiteker [et al.] // Organic Process Research and Development. – 2016. – Vol. 20. – P. 661–667.
87. Exploring the benefits of β -allyl sulfones for more homogeneous dimethacrylate photopolymer networks / C. Gorsche, T. Koch, N. Moszner, R. Liska // Polymer Chemistry. – 2015. – Vol. 6. – P. 2038–2047.
88. Li, S. Visible-Light-Promoted Radical gem-Selenosulfonylation or -Iodosulfonylation of 2,2,2-Trifluorodiazethane under Photosensitizer-Free Conditions / S. Li, J. Ling, L. Zhou // Organic Letters. – 2024. – Vol. 26. – P. 5220–5225.

89. Time and Atom Economical Regio- and Chemoselective Radical Cyclization of Unactivated 1,6-Enynes Under Metal- and Oxidant-Free Conditions / M. R. Mutra, J. Li, Y. T. Chen, J. J. Wang // *Chemistry – A European Journal*. – 2022. – Vol. 28. – P. e202200742.
90. Synthesis of sulfonamides from azoles and sodium sulfinates at ambient temperature / L. Fu, X. Bao, S. Li [et al.] // *Tetrahedron*. – 2017. – Vol. 73. – P. 2504–2511.
91. Jereb, M. Conversion of thiols into sulfonyl halogenides under aerobic and metal-free conditions / M. Jereb, L. Hribernik // *Green Chemistry*. – 2017. – Vol. 19. – P. 2286–2295.
92. Chemoselective Synthesis of Unsymmetrical Internal Alkynes or Vinyl Sulfones via Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Sodium Sulfinates with Alkynes / Y. Xu, J. Zhao, X. Tang [et al.] // *Advanced Synthesis and Catalysis*. – 2014. – Vol. 356. – P. 2029–2039.
93. The Synthesis of Benzofulvenes through Palladium-Catalyzed Sequential Three-Component Reactions / B. Zhou, Z. Wu, W. Qi [et al.] // *Advanced Synthesis and Catalysis*. – 2018. – Vol. 360. – P. 4480–4484.
94. Xie, Y. Acylation of $\text{Csp}^2\text{-H}$ bond with acyl sources derived from alkynes: Rh–Cu bimetallic catalyzed C–C bond cleavage / Y. Xie // *Chemical Communications*. – 2016. – Vol. 52. – P. 12372–12375.
95. Zhang, W. Highly Active Trialkoxymolybdenum(VI) Alkylidyne Catalysts Synthesized by a Reductive Recycle Strategy / W. Zhang, S. Kraft, J. S. Moore // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – Vol. 126. – P. 329–335.
96. Copper-Catalyzed Hydrocarboxylation of Alkynes Using Carbon Dioxide and Hydrosilanes / T. Fujihara, T. Xu, K. Semba [et al.] // *Angewandte Chemie, International Edition*. – 2011. – Vol. 50. – P. 523–527.
97. A Sustainable, User-Friendly Protocol for the Pd-Free Sonogashira Coupling Reaction / A. A. Liori, I. K. Stamatopoulos, A. T. Papastavrou [et al.] // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2018. – Vol. 2018. – P. 6134–6139.
98. Krishna, J. Palladium-Catalyzed Domino Process: Synthesis of Symmetrical Diarylalkynes, cis- and trans-Alkenes using Lithium Acetylide as a Synthon / J. Krishna, A. G. Krishna Reddy, G. Satyanarayana // *Advanced Synthesis and Catalysis*. – 2015. – Vol. 357. – P. 3597–3610.
99. Nickel-Catalyzed Cyanation of Aryl Halides and Hydrocyanation of Alkynes via C–CN Bond Cleavage and Cyano Transfer / H. Chen, S. Sun, Y. A. Liu, X. Liao // *ACS Catalysis*. – 2020. – Vol. 10. – P. 1397–1405.
100. Csékei, M. Ethynyl-cyclohexanol: an efficient acetylene surrogate in Sonogashira coupling / M. Csékei, Z. Novák, A. Kotschy // *Tetrahedron*. – 2008. – Vol. 64. – P. 975–982.

101. Synthesis of β -iodovinyl sulfones via direct photoinitiated difunctionalization of internal alkynes / V. A. Abramov, M. A. Topchiy, M. A. Rasskazova [et al.] // *Organic and Biomolecular Chemistry*. – 2023. – Vol. 21. – P. 3844–3849.
102. Rami, F. Hydroboration of internal alkynes catalyzed by $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$: a case of boron-source controlled regioselectivity / F. Rami, F. Bächtle, B. Plietker // *Catalysis Science and Technology*. – 2020. – Vol. 10. – P. 1492–1497.
103. Rakshit, S. Pyrrole Synthesis via Allylic sp^3 C–H Activation of Enamines Followed by Intermolecular Coupling with Unactivated Alkynes / S. Rakshit, F. W. Patureau, F. Glorius // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Vol. 132. – P. 9585–9587.
104. Catalytic Asymmetric Synthesis of Alkynyl Aziridines: Both Enantiomers of cis-Aziridines from One Enantiomer of the Catalyst / Y. Guan, M. P. López-Alberca, Z. Lu [et al.] // *Chemistry – A European Journal*. – 2014. – Vol. 20. – P. 13894–13900.
105. Synthesis of new halo-containing acetylenes and their application to the synthesis of azoles / M. A. P. Martins, D. J. Emmerich, C. M. P. Pereira [et al.] // *Tetrahedron Letters*. – 2004. – Vol. 45. – P. 4935–4938.
106. Nelson, D. J. Hydroboration kinetics. 5. Kinetics of the reaction of 9-borabicyclo[3.3.1]nonane with representative haloalkynes in carbon tetrachloride. The effect of halogen substitution upon the stoichiometry and rate of hydroboration / D. J. Nelson, C. D. Blue, H. C. Brown // *Journal of the American Chemical Society*. – 1982. – Vol. 104. – P. 4913–4917.
107. Chu, L. Copper-Mediated Aerobic Oxidative Trifluoromethylation of Terminal Alkynes with Me_3SiCF_3 / L. Chu, F. L. Qing // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Vol. 132. – P. 7262–7263.
108. Crandall, J. K. An intramolecular alkylation route to cycloalkylacetylenes / J. K. Crandall, D. J. Keyton // *Chemical Communications*. – 1968. – P. 1069–1070.
109. Ruthenium-catalyzed C–H/O–H and C–H/N–H bond functionalizations: oxidative annulations of cyclopropyl-substituted alkynes / M. Deponti, S. I. Kozhushkov, D. S. Yufit, L. Ackermann // *Organic and Biomolecular Chemistry*. – 2013. – Vol. 11. – P. 142–148.
110. Hemelaere, R. A Diastereoselective Route to trans-2-Aryl-2,3-dihydrobenzofurans through Sequential Cross-Metathesis/Isomerization/Allylboration Reactions: Synthesis of Bioactive Neolignans / R. Hemelaere, F. Carreaux, B. Carboni // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2015. – Vol. 2015. – P. 2470–2481.
111. Hutt, J. T. Synthesis of 2,3-dihydrobenzofurans via the palladium catalyzed carboalkoxylation of 2-allylphenols / J. T. Hutt, J. P. Wolfe // *Organic Chemistry Frontiers*. – 2016. – Vol. 3. – P. 1314–1318.

112. Pansuriya, P. B. DNA-binding, antibacterial and spectral investigations of drug–Fe(II) complexes / P. B. Pansuriya, M. N. Patel // *Applied Organometallic Chemistry*. – 2007. – Vol. 21. – P. 926–934.
113. Robust Buchwald–Hartwig amination enabled by ball-milling / Q. Cao, W. I. Nicholson, A. C. Jones, D. L. Browne // *Organic and Biomolecular Chemistry*. – 2019. – Vol. 17. – P. 1722–1726.
114. Stereodivergent Synthesis of (Z)/(E)- β -Sulfonylacrylamides via Tandem Difunctionalization of Alkynes with Sulfinates and Isocyanides / S. Tripathi, M. Kumar, M. D. Ambule [et al.] // *Organic Letters*. – 2022. – Vol. 24. – P. 7632–7636.
115. Regio- and stereoselective electrochemical synthesis of sulfonylated enethers from alkynes and sulfonyl hydrazides / W. B. Du, N. N. Wang, C. Pan [et al.] // *Green Chemistry*. – 2021. – Vol. 23. – P. 2420–2426.
116. Zhou, C. Iodosulfonylation of Alkynes under Ultrasound Irradiation / C. Zhou, X. Zeng // *Synthesis*. – 2021. – Vol. 53. – P. 4614–4620.
117. Direct Iodosulfonylation of Alkylynes with Sulfonylhydrazides and Iodine Pentoxide Leading to Multisubstituted α,β -Enones / H. Cui, C. He, D. Yang [et al.] // *Synlett*. – 2018. – Vol. 29. – P. 830–834.
118. Mutra, M. R. Light-mediated sulfonyl-iodination of ynarnides and internal alkynes / M. R. Mutra, J. Li, J. J. Wang // *Chemical Communications*. – 2023. – Vol. 59. – P. 6584–6587.
119. Huang, X. Studies on Hydrozirconation of 1-Alkynyl Sulfoxides or Sulfones and the Application for the Synthesis of Stereodefined Vinyl Sulfoxides or Sulfones / X. Huang, D. Duan, W. Zheng // *Journal of Organic Chemistry*. – 2003. – Vol. 68. – P. 1958–1963.
120. Ermoshkin, A. A. New synthesis of aryl β -bromoalkyl sulfones from arenesulfonyl chlorides via cross halogenation / A. A. Ermoshkin, A. N. Kasatochkin, V. P. Boyarskii // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2007. – Vol. 43. – P. 990–994.
121. $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ mediated decarboxylative sulfonylation of β -aryl- α,β -unsaturated carboxylic acids: a synthesis of (E)-vinyl sulfones / P. Katrun, S. Hlekhilai, J. Meesin [et al.] // *Organic and Biomolecular Chemistry*. – 2015. – Vol. 13. – P. 4785–4794.

7. Список публикаций автора по теме диссертации

Статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК:

1. **Abramov V.A.**, Topchiy M.A., Rasskazova M.A., Drokin E.A., Sterligov G.K., Shurupova O.V., Malysheva A.S., Rzhavskiy S.A., Beletskaya I.P., Asachenko A.F. Synthesis of β -iodovinyl sulfones via direct photoinitiated difunctionalization of internal alkynes // *Org. Biomol. Chem.* – 2023. – Vol. 21. – № 18. – P. 3844-3849.
2. **Абрамов В.А.**, Топчий М.А., Малышева А.С., Белецкая И.П., Асаченко А.Ф. Фотоинициируемое красным светом (625 нм) иодсульфонилирование интернальных алкинов с получением β -иодвинилсульфонов // *ЖОрХ* – 2023. – Т. 59. – № 12. – С. 1620-1625.
3. **Abramov V.A.**, Topchiy M.A., Rasskazova M.A., Drokin E.A., Tarasova E.S., Shurupova O.V., Malysheva A.S., Rzhavskiy S.A., Beletskaya I.P., Asachenko A.F. Photocatalytic iodosulfonylation of internal alkynes under green conditions // *Green Chem.* – 2024. – Vol. 26. – № 8. – P. 4653-4658.
4. **Abramov V.A.**, Topchiy M.A., Rasskazova M.A., Drokin E.A., Beletskaya I.P., Asachenko A.F. Direct Photoinitiated Bromosulfonylation of Alkenes and Alkynes // *Adv. Synth. Catal.* – 2025. – Vol. 367. – № 18. – e70053.
5. **Абрамов В.А.**, Топчий М.А., Дрокин Е.А., Белецкая И.П., Асаченко А.Ф. Фотоинициируемое красным светом (625 нм) иодсульфонилирование терминальных арилалкинов // *ЖОрХ* – 2025. – Т. 61. – № 7. – С. 1021-1027.

Тезисы докладов на конференциях:

6. **Абрамов В.А.**, Топчий М.А., Рассказова М.А., Дрокин Е.А., Исаева Д.К., Белецкая И.П., Асаченко А.Ф. Фотокаталитическое иодсульфонилирование интернальных алкинов // II Всероссийская конференция “Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты”. – Москва, Россия, 15-16 декабря 2022. – С. 65
7. Asachenko A.F., **Abramov V.A.**, Topchiy M.A., Rasskazova M.A., Drokin E.A., Sterligov G.K., Shurupova O.V., Malysheva A.S., Rzhavskiy S.A., Beletskaya I.P. Catalytic addition reactions of alkynes // 4th International symposium “Modern trends

in organometallic chemistry and catalysis” dedicated to the 100th anniversary of the academician M. E. Vol’pin and workshop “Organometallic chemistry frontiers”. – Москва, Россия, 23-27 мая 2023. – С. 24

8. **Абрамов В.А.**, Дрокин Е.А., Рассказова М.А., Тарасова Е.С., Шурупова О.Е., Ржевский С.А., Малышева А.С., Топчий М.А., Белецкая И.П., Асаченко А.Ф. Фотокаталитическое иодсульфонилирование интернальных алкинов в условиях зеленой химии // XXV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск, Россия, 20-24 мая 2024. – Т. 1. – С. 134.
9. **Абрамов В.А.**, Топчий М.А., Рассказова М.А., Дрокин Е.А., Белецкая И.П., Асаченко А.Ф. Прямое фотоинициируемое бромсульфонилирование алкинов // IX Международная конференция «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (MOSM 2025). – Пермь, Россия, 6-10 сентября 2025. – С. 235
10. Асаченко А.Ф., Топчий М.А., **Абрамов В.А.**, Белецкая И.П. Реакции каталитического присоединения к алкинам // WSOC 2025 Всероссийская научная конференция "Марковниковские чтения: Органическая химия от Марковникова до наших дней". – Владикавказ, Россия, 12-14 сентября 2025. – С. 13.

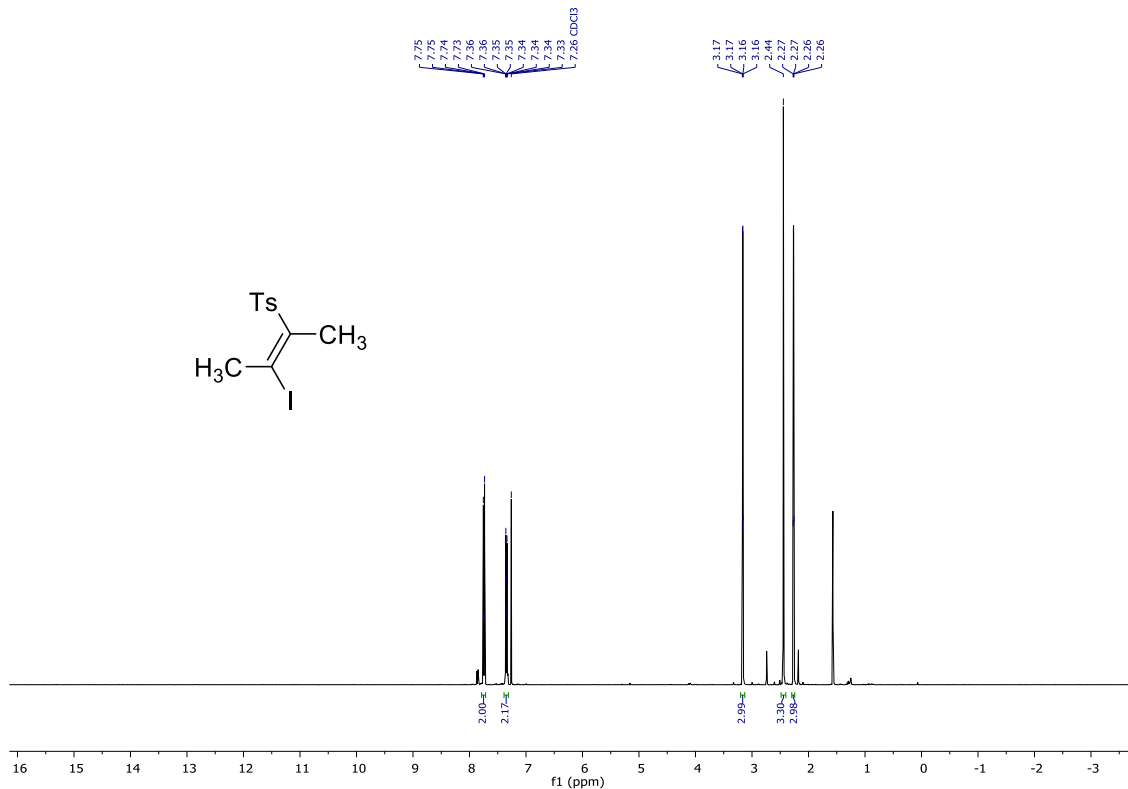
8. Приложение

Таблица 8.1. Кристаллографические данные для соединения **143**

Параметр	1-бром-2-тозил-2,3-дигидро-1H-инден (143)
Эмпирическая формула	C ₃₂ H ₃₀ Br ₂ O ₄ S ₂
Мол.вес	702.50
T, К	120
Сингония	моноклинная
Пространственная группа	C2/c
a, Å	24.2531(10)
b, Å	9.5730(4)
c, Å	14.9296(5)
α, град.	90
β/ град.	121.132(2)
γ/ град.	90
V/Å ³	2967.1(2)
Z	4
ρ _{calc} , g/cm ³	1.573
μ, мм ⁻¹	2.909
F(000)	1424.0
Размеры кристалла, мм ³	0.32 × 0.22 × 0.14
Излучение	MoK _α (λ = 0.71073)

$\theta_{\min} - \theta_{\max}, ^\circ$	3.924 – 55.01
	$-31 \leq h \leq 31$
Диапазон индекса	$-11 \leq k \leq 12$
	$-18 \leq l \leq 19$
Число собранных отражений	15866
Число независимых отражений	3394 [$R_{\text{int}} = 0.0383$, $R_{\text{sigma}} = 0.0335$]
GOF	1.061
R_1 ; wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0274; 0.0705
R_1 ; wR_2 (по всем данным)	0.0351; 0.0724
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min} \text{ e}/\text{\AA}^{-3}$	0.39/-0.65

ЯМР спектры β -галогенвинилсульфонов



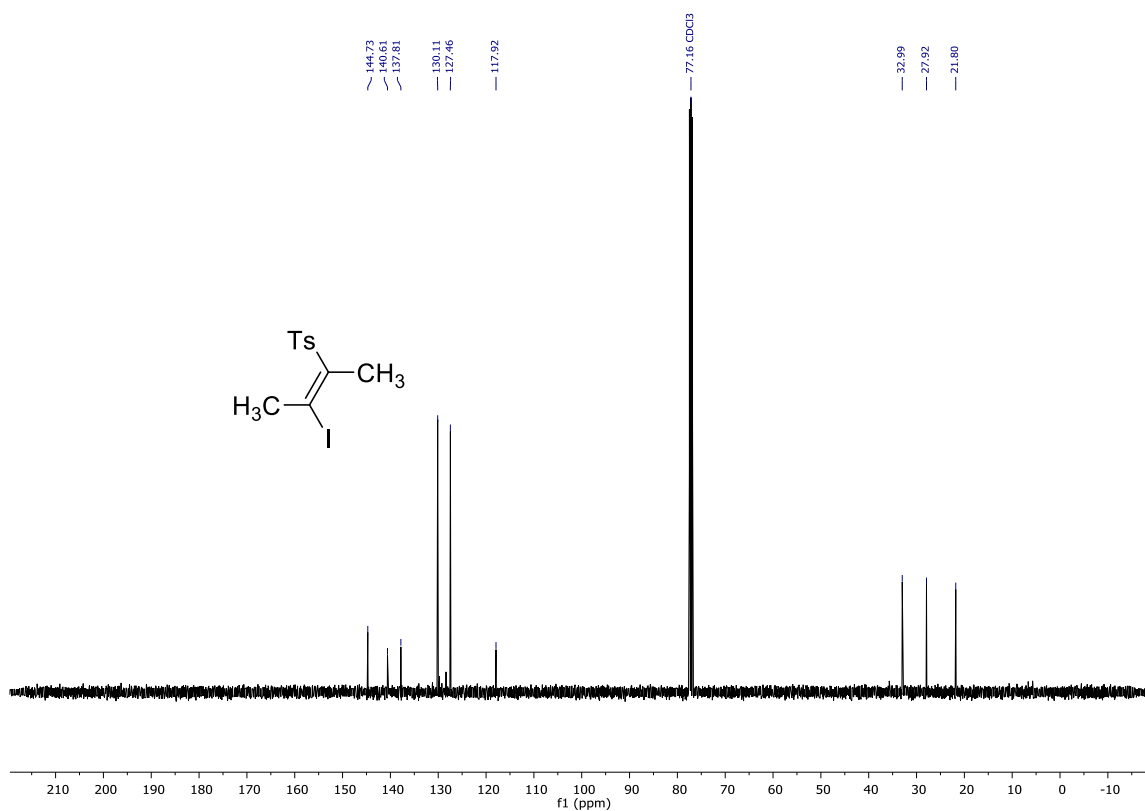


Рисунок 8.2. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (101 МГц, CDCl_3) *E*-1-(3-иодбут-2-ен-2-илсульфонил)-4-метилбензола (**E-68**)

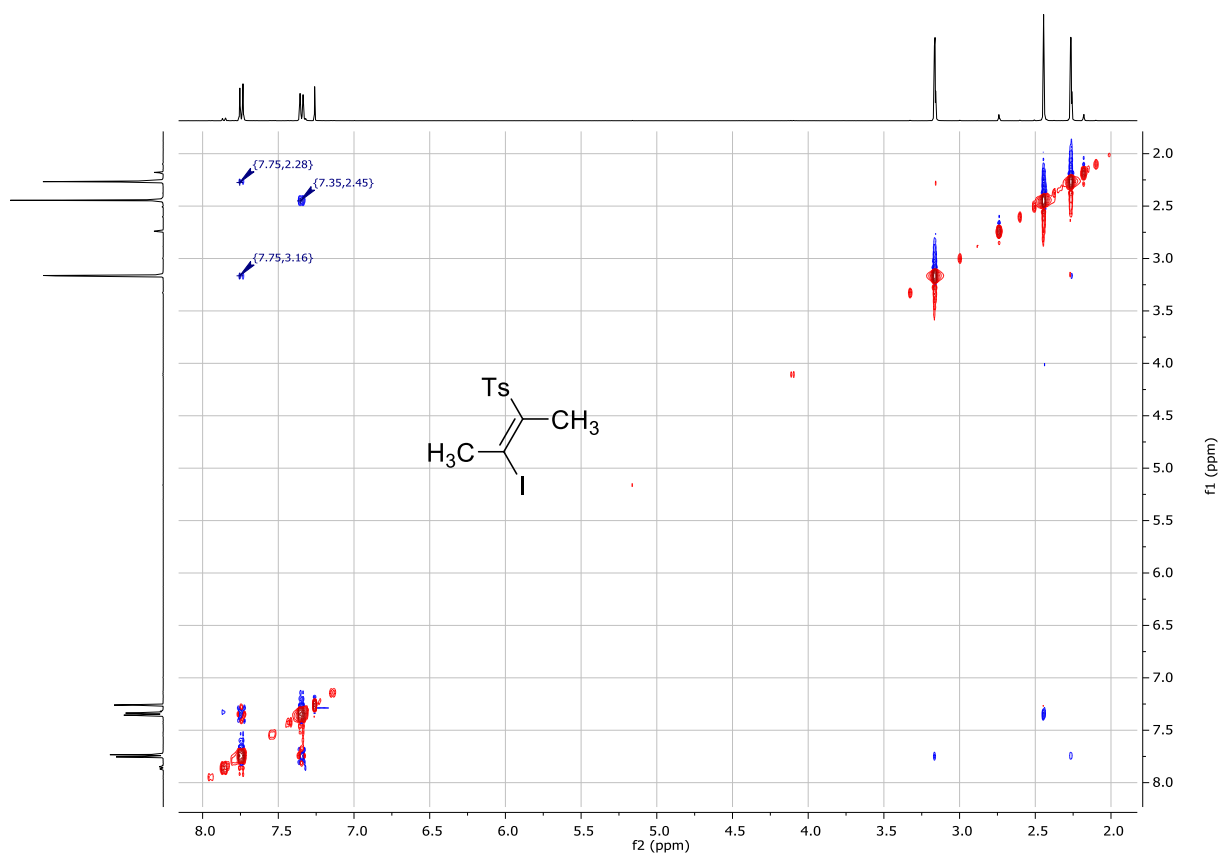


Рисунок 8.3. ^1H - ^1H NOESY *E*-1-(3-иодбут-2-ен-2-илсульфонил)-4-метилбензола (**E-68**)

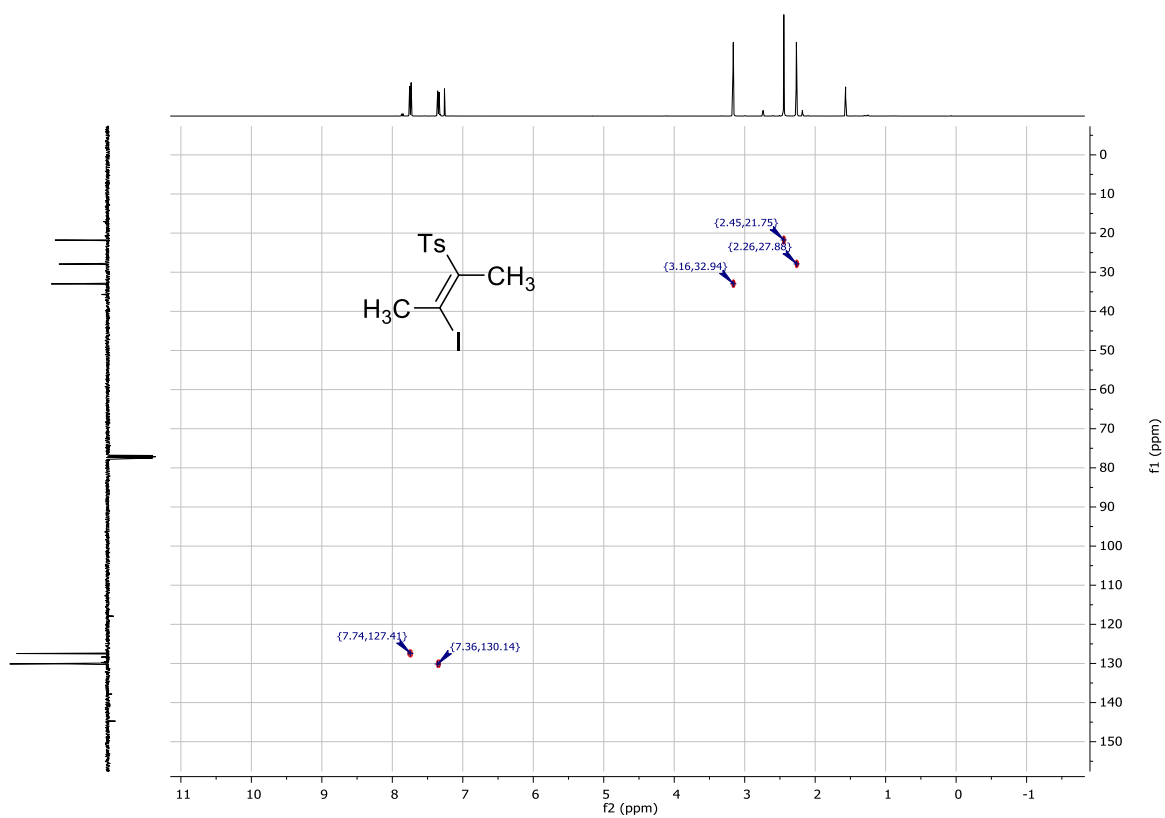


Рисунок 8.4. ^1H - ^{13}C HSQC *E*-1-(3-иодбут-2-ен-2-илсульфонил)-4-метилбензола (**E-68**)

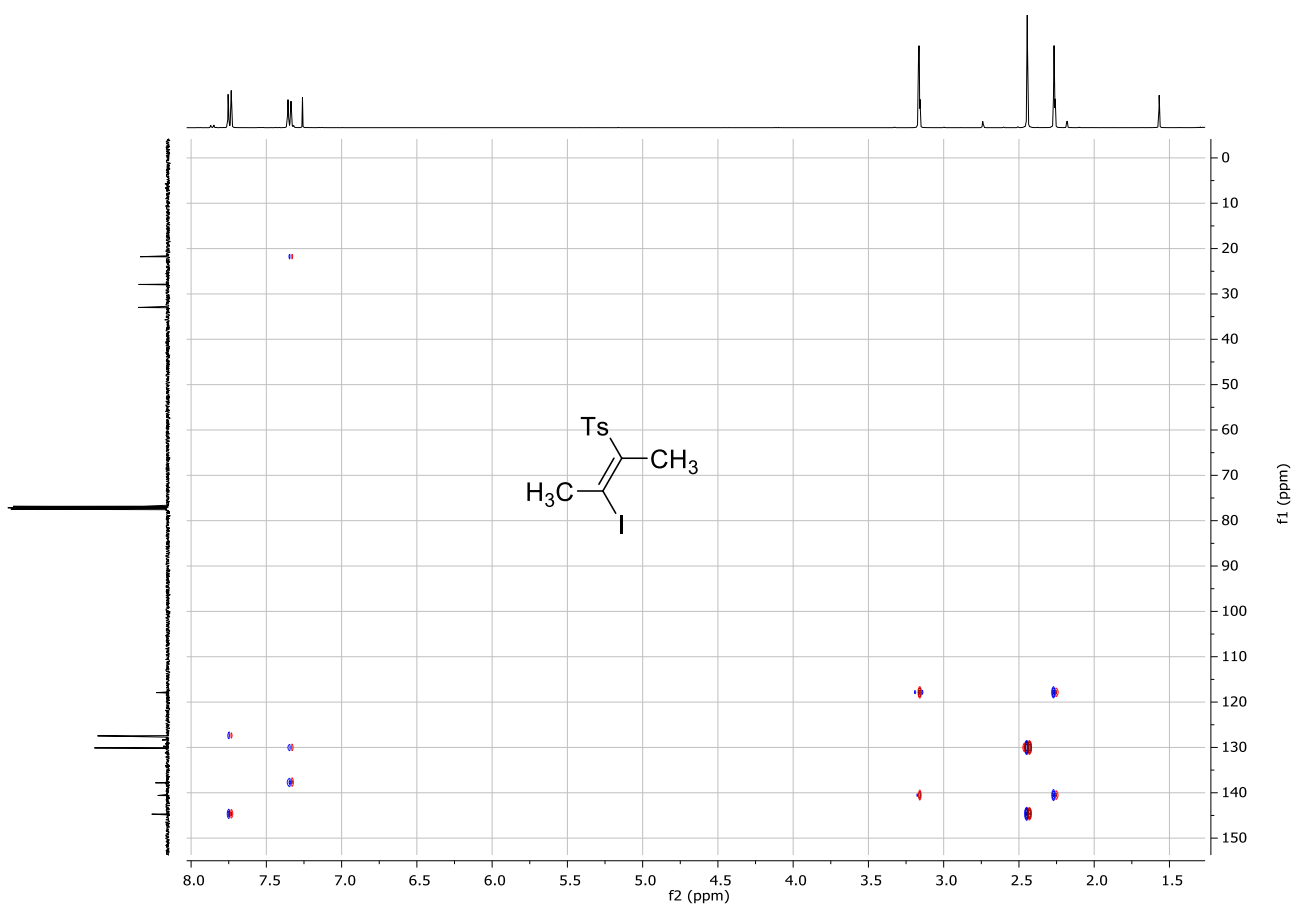


Рисунок 8.5. ^1H - ^{13}C HMBC *E*-1-(3-иодбут-2-ен-2-илсульфонил)-4-метилбензола (**E-68**)

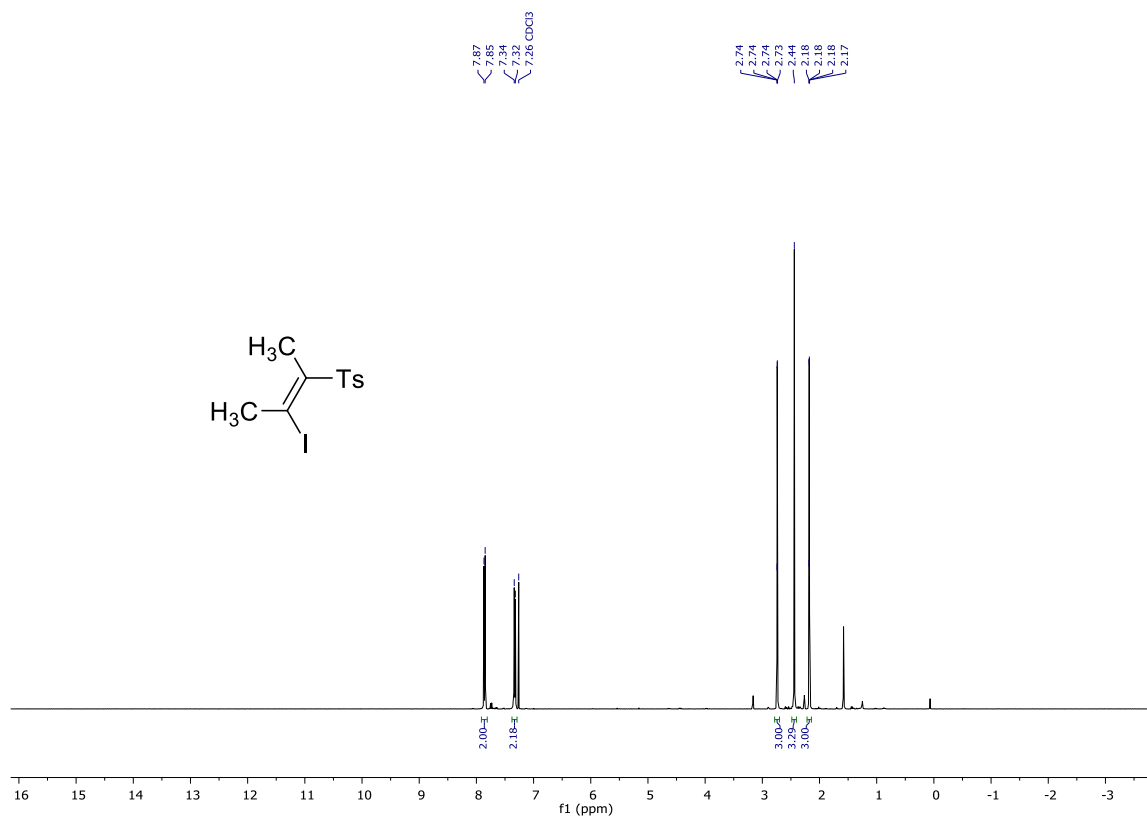


Рисунок 8.6. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) Z-1-(3-иодбут-2-ен-2-илсульфонил)-4-метилбензола (Z-68)

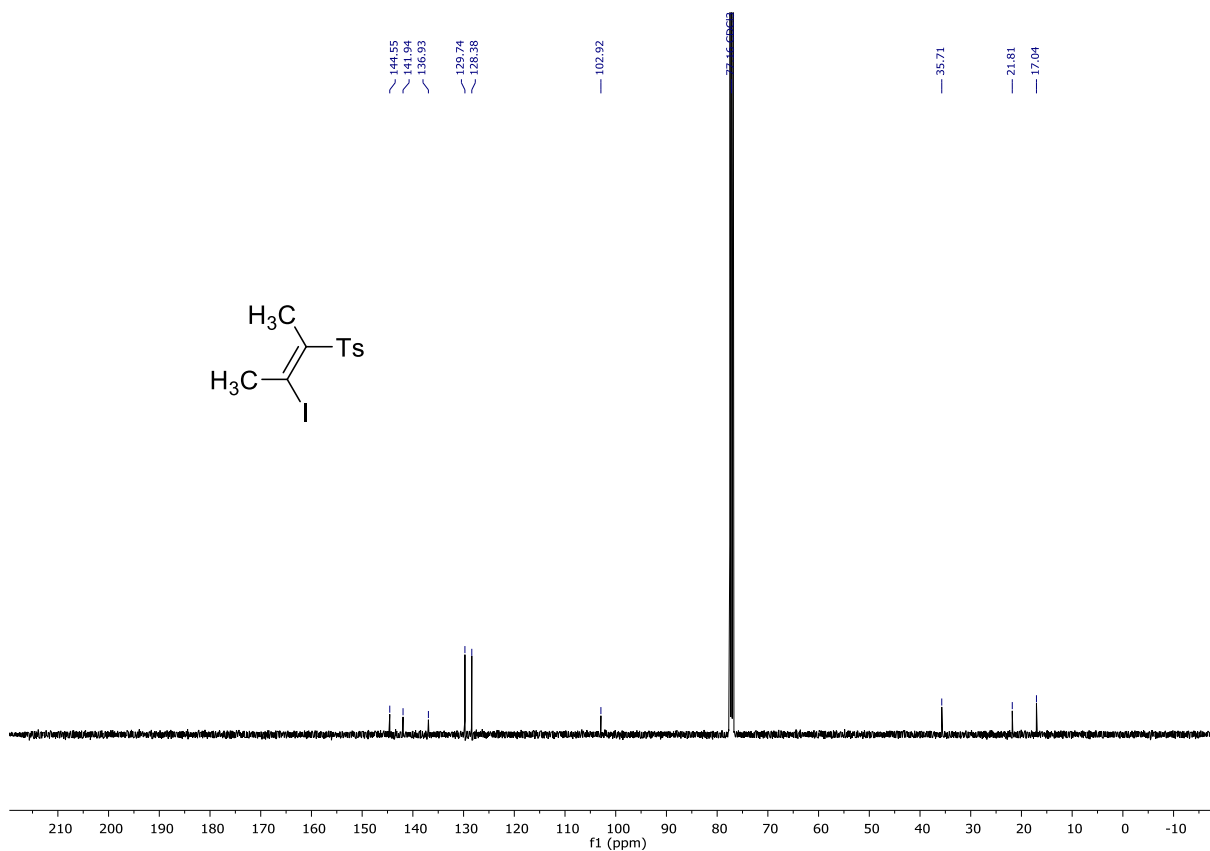


Рисунок 8.7. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (101 МГц, CDCl_3) E-1-(3-иодбут-2-ен-2-илсульфонил)-4-метилбензола (Z-68)

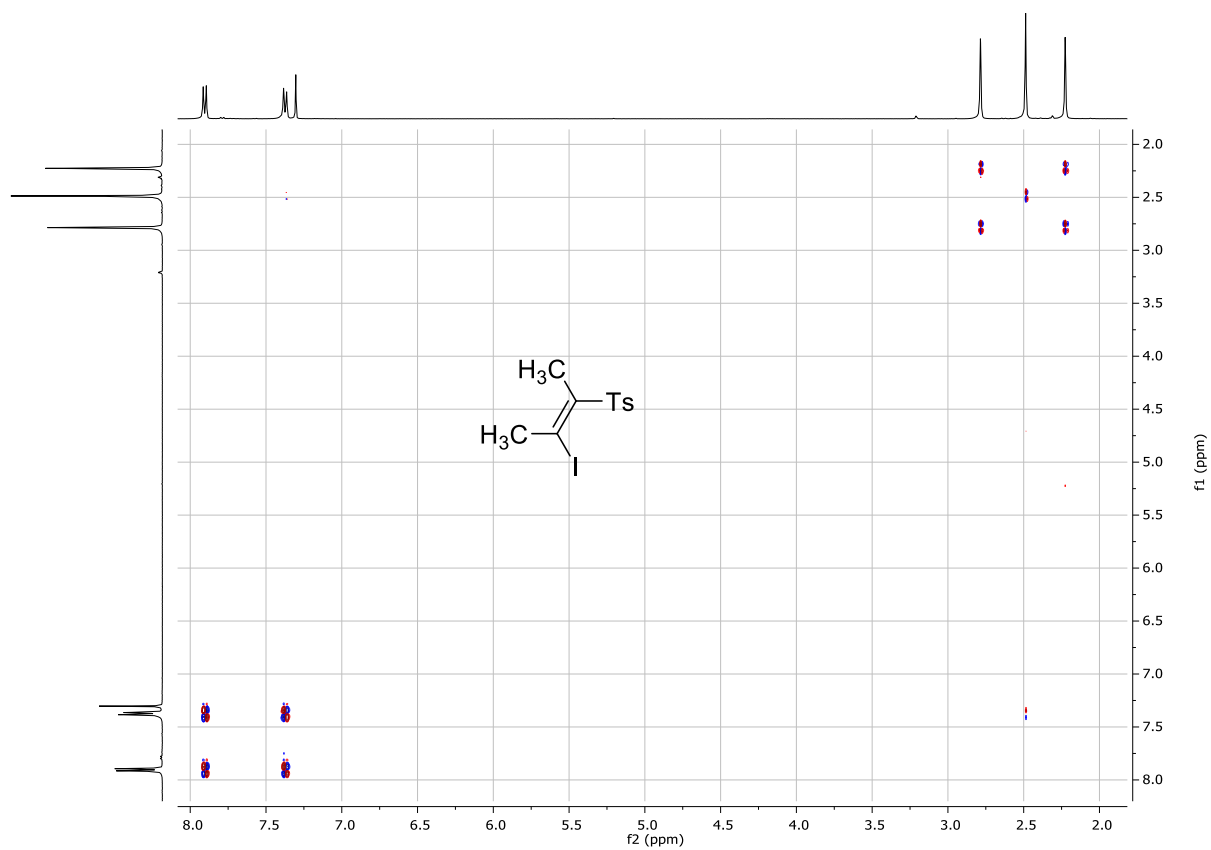


Рисунок 8.8. ^1H - ^1H COSY Z-1-(3-иодбут-2-ен-2-илсульфонил)-4-метилбензола (Z-68)

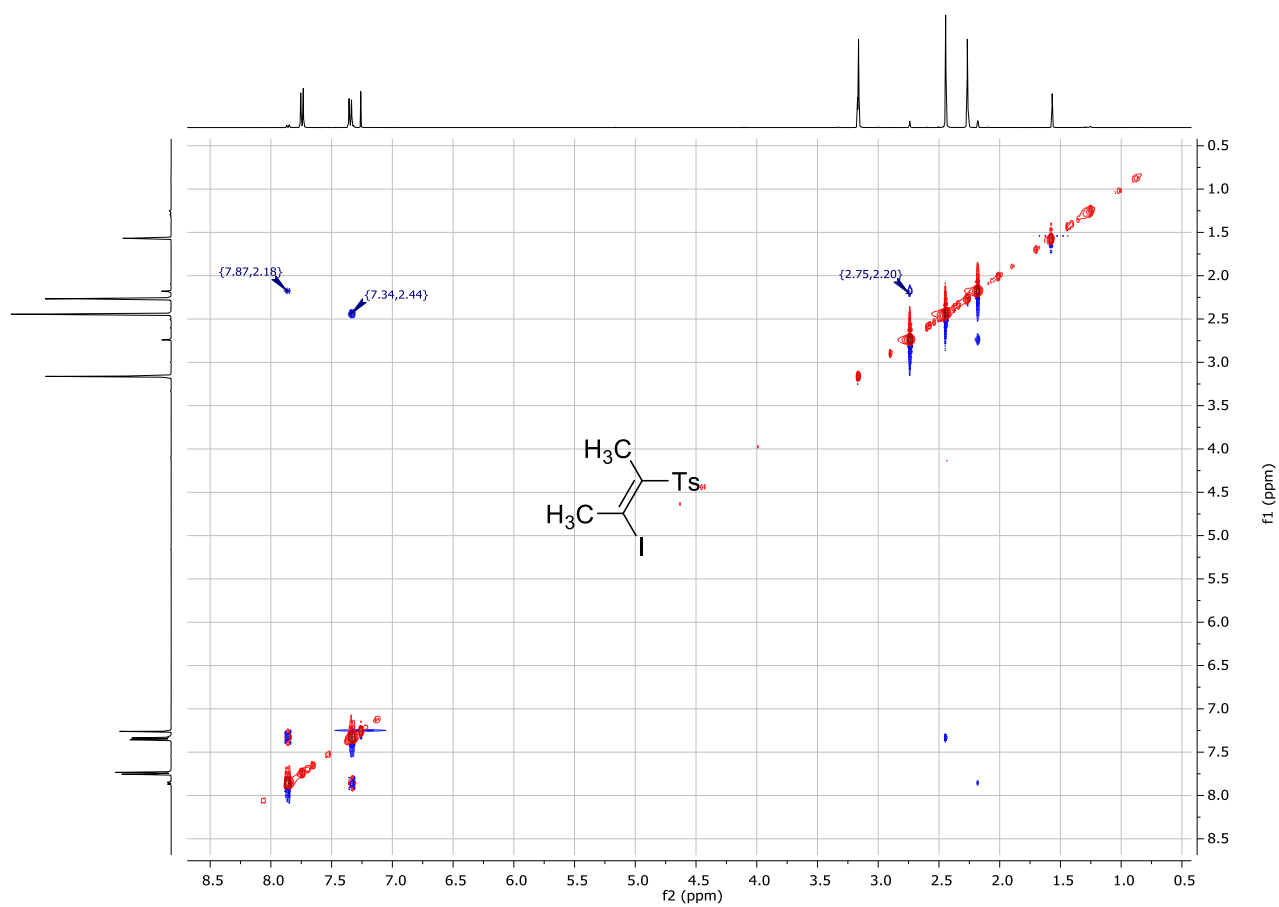


Рисунок 8.9. ^1H - ^1H NOESY Z-1-(3-иодбут-2-ен-2-илсульфонил)-4-метилбензола (Z-68)

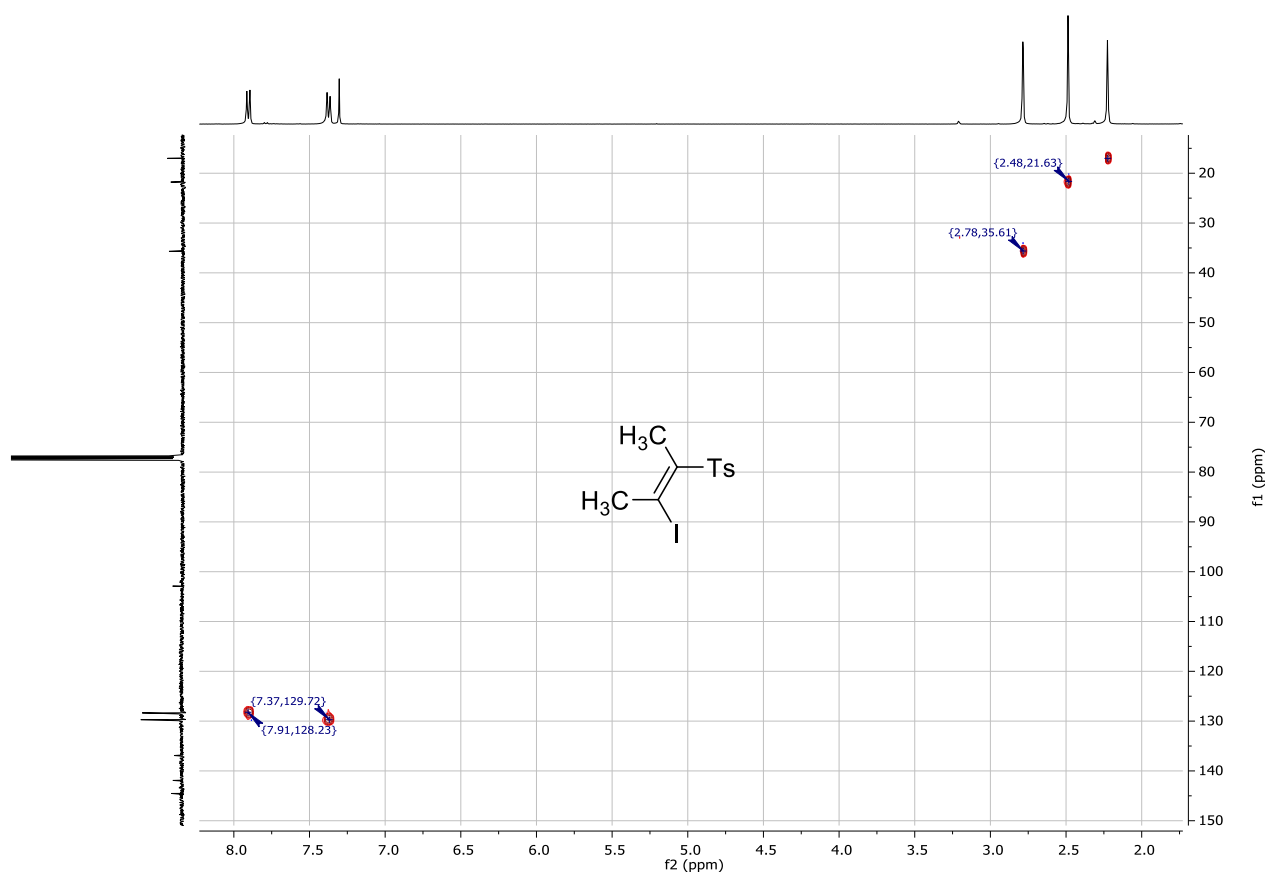


Рисунок 8.10. ^1H - ^{13}C HSQC Z-1-(3-иодбут-2-ен-2-илсульфонил)-4-метилбензола (Z-68)

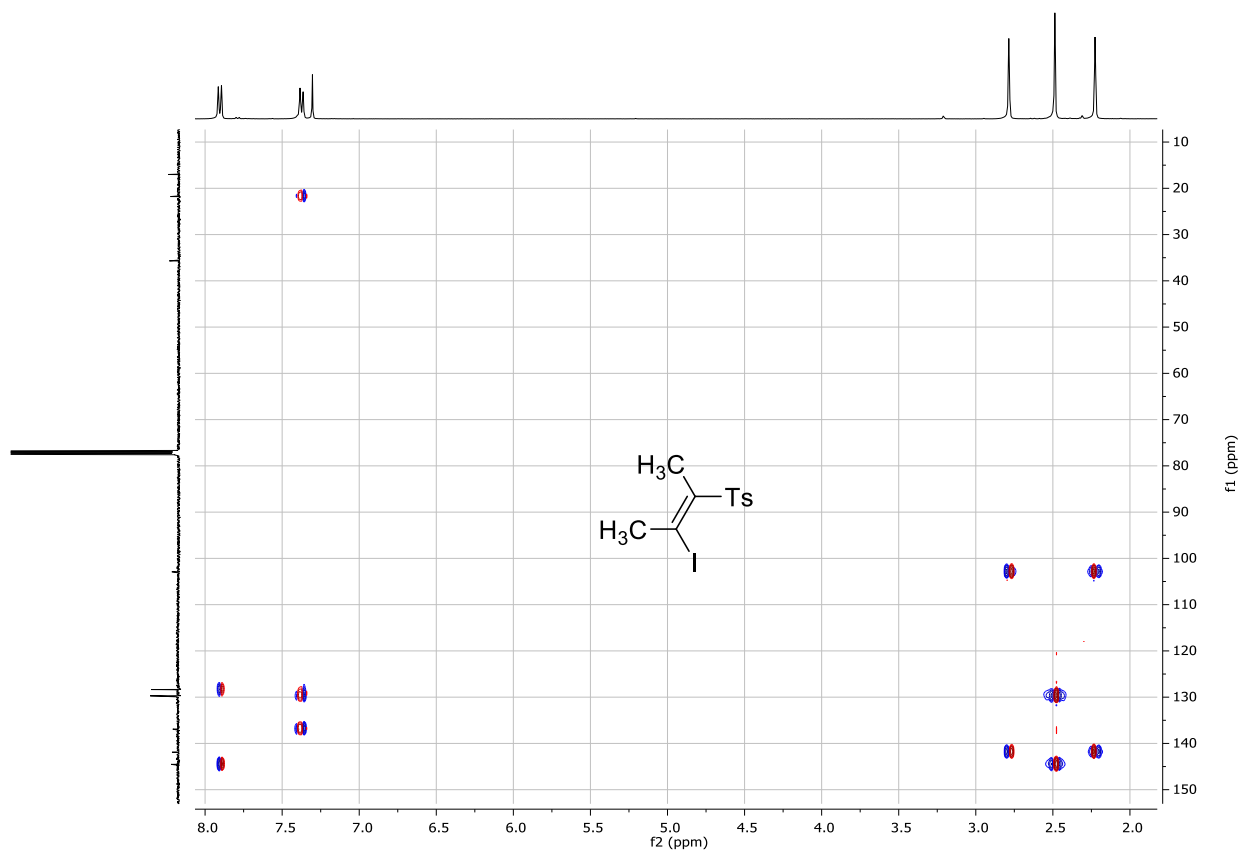


Рисунок 8.11. ^1H - ^{13}C HMBC Z-1-(3-иодбут-2-ен-2-илсульфонил)-4-метилбензола (Z-68)

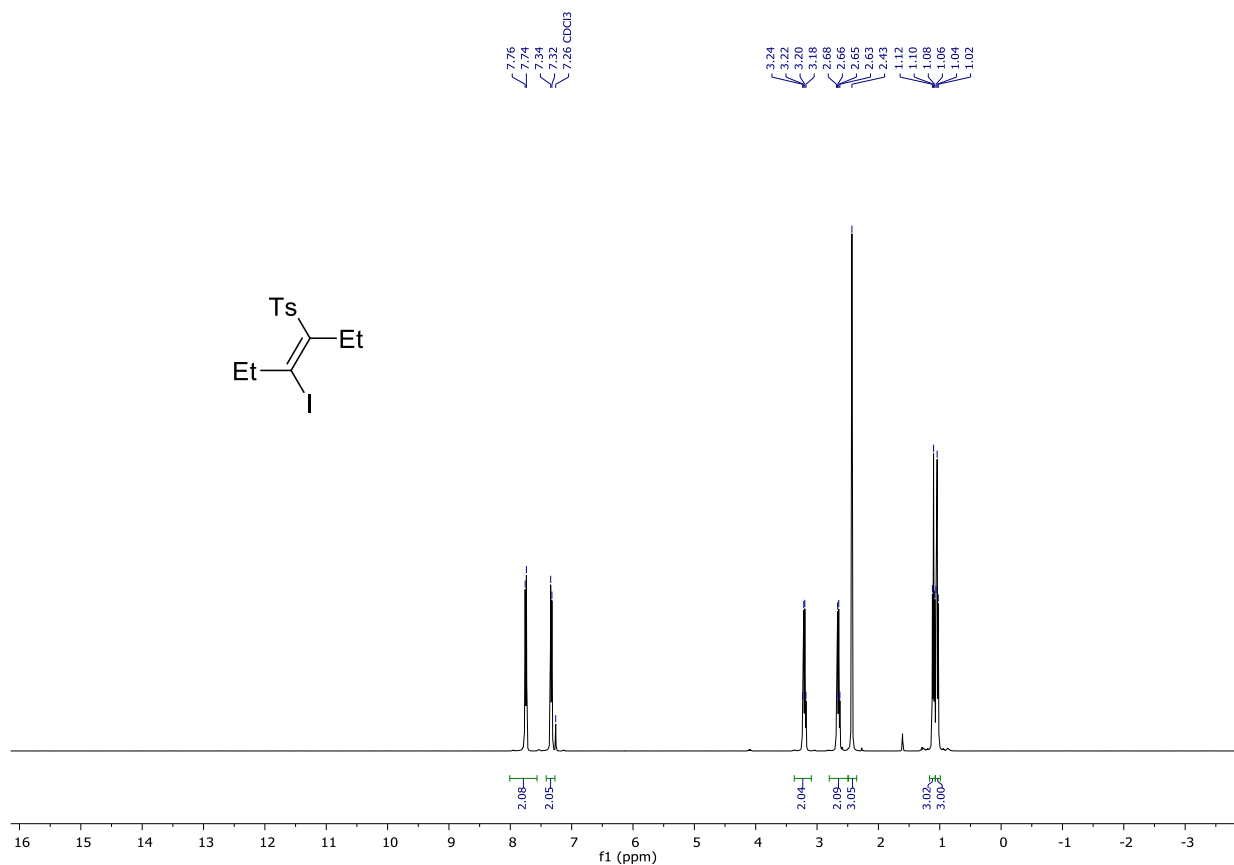


Рисунок 8.12. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) *E*-1-(4-иодгексен-3-илсульфонил)-4-метилбензола (**69**)

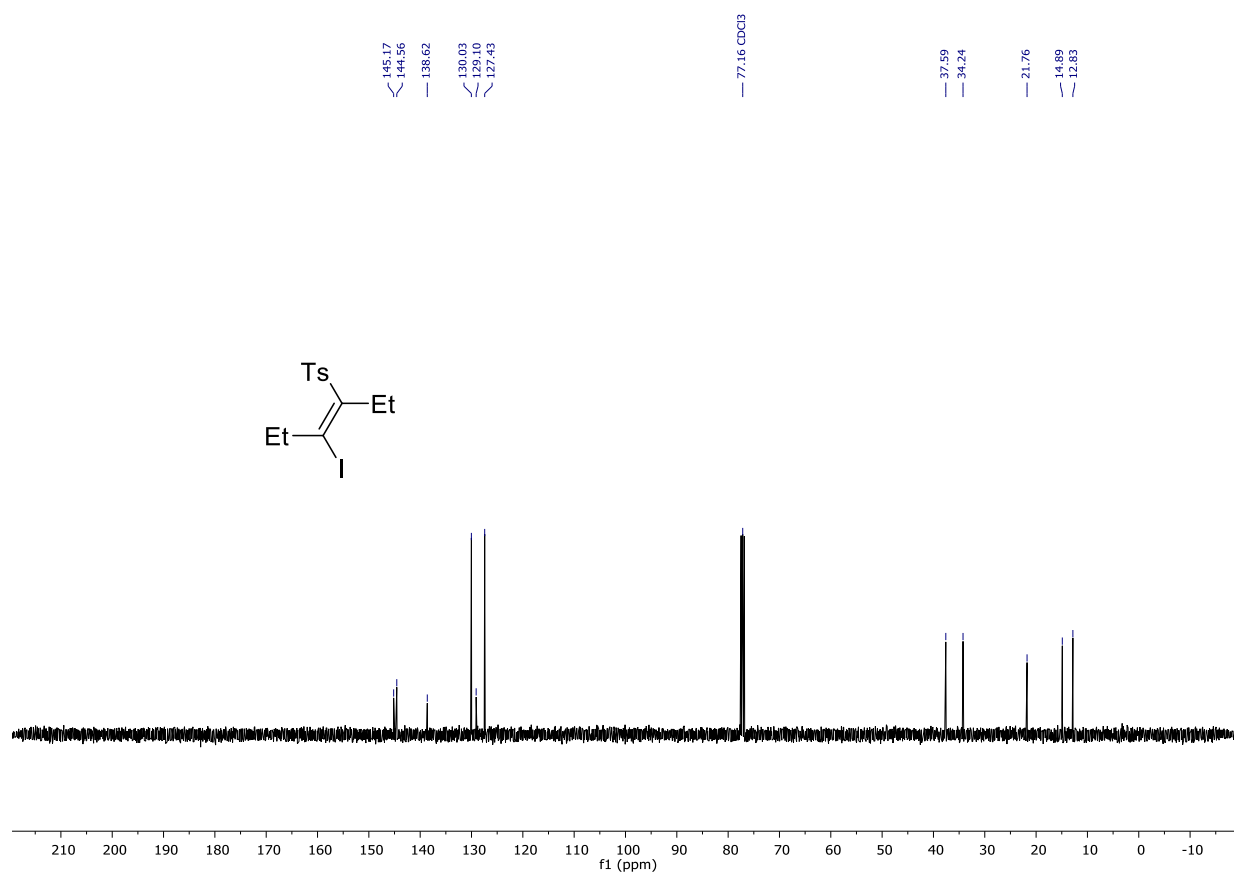


Рисунок 8.13. ¹³C{¹H} ЯМР (101 МГц, CDCl₃) *E*-1-(4-иодгексен-3-илсульфонил)-4-метилбензола (**69**)

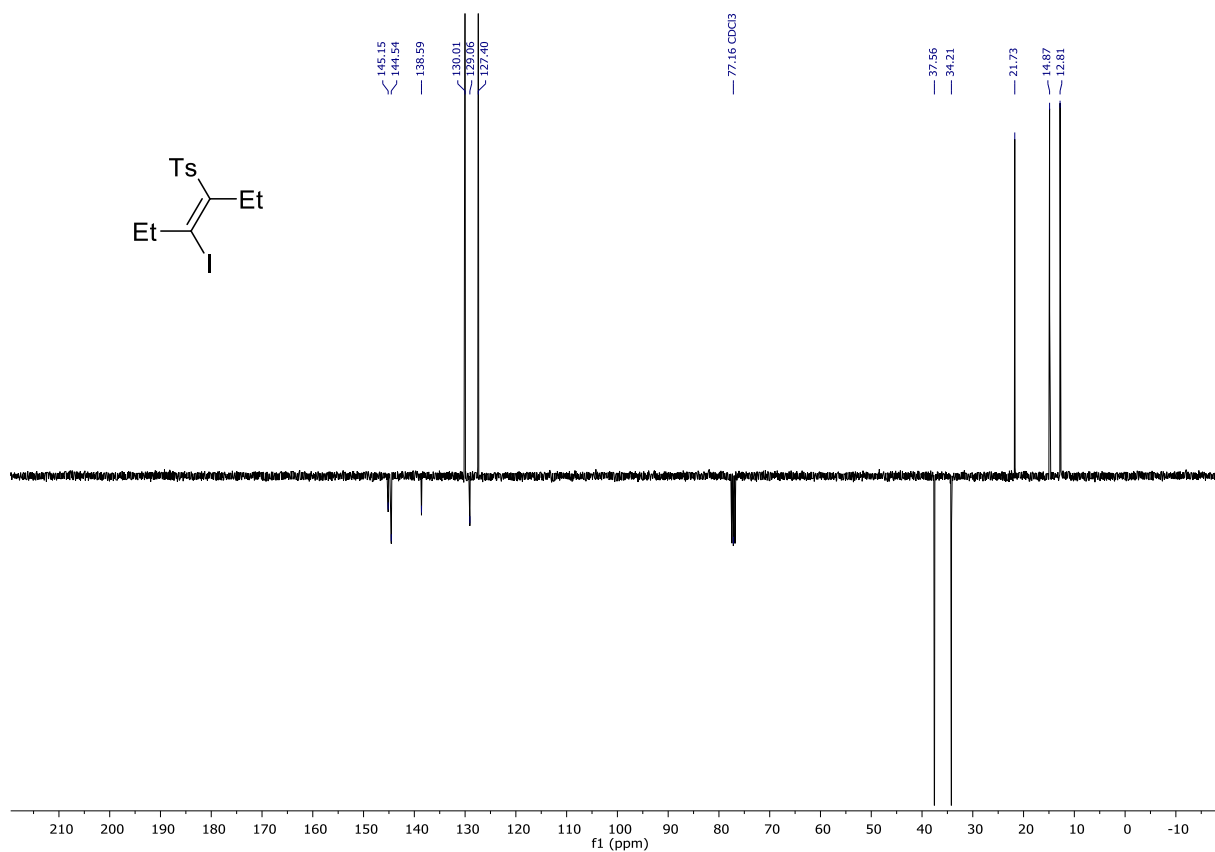


Рисунок 8.14. ^1H - ^1H DEPTQ-135 *E*-1-(4-иодгексен-3-илсульфонил)-4-метилбензола (**69**)

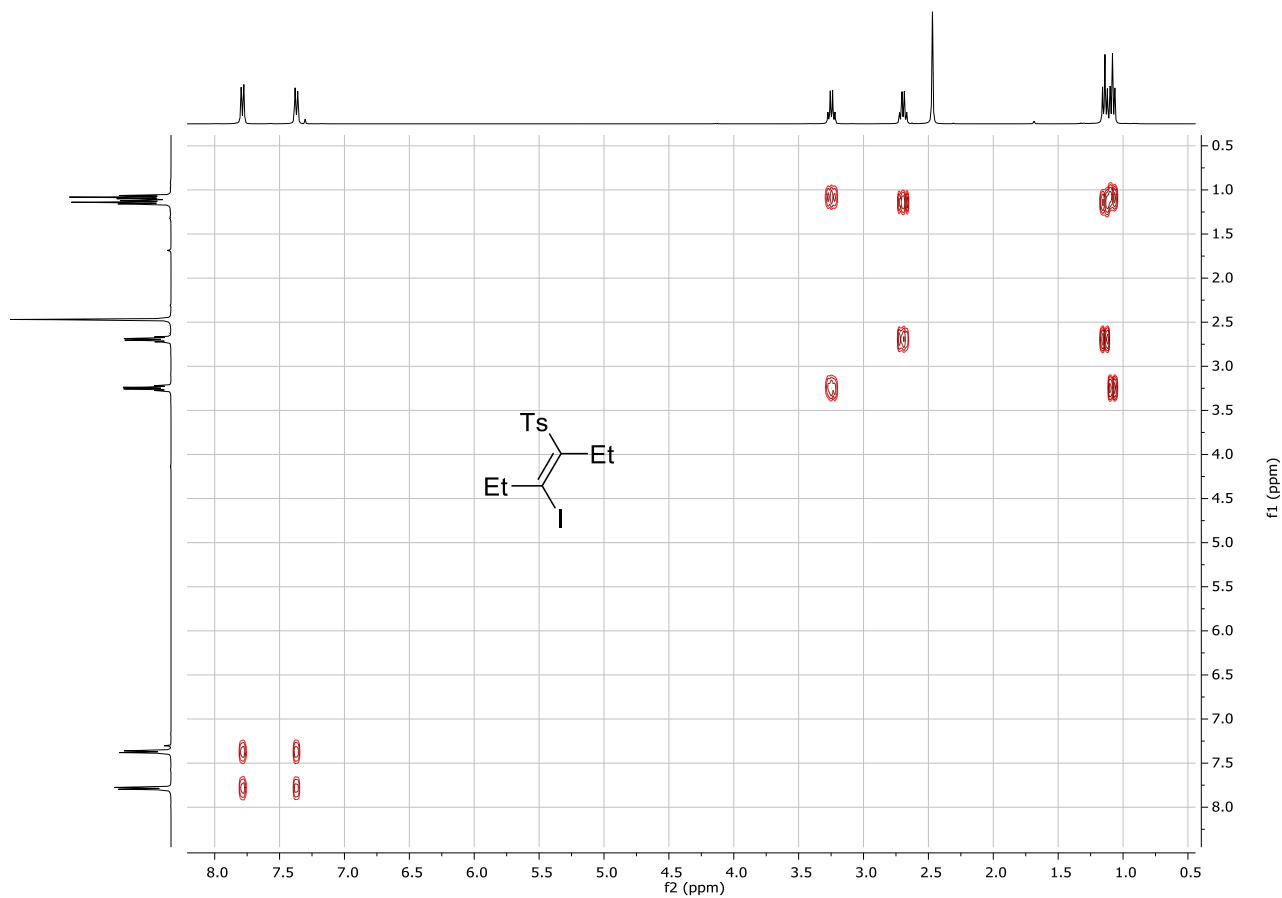


Рисунок 8.15. ^1H - ^1H COSY *E*-1-(4-иодгексен-3-илсульфонил)-4-метилбензола (**69**)

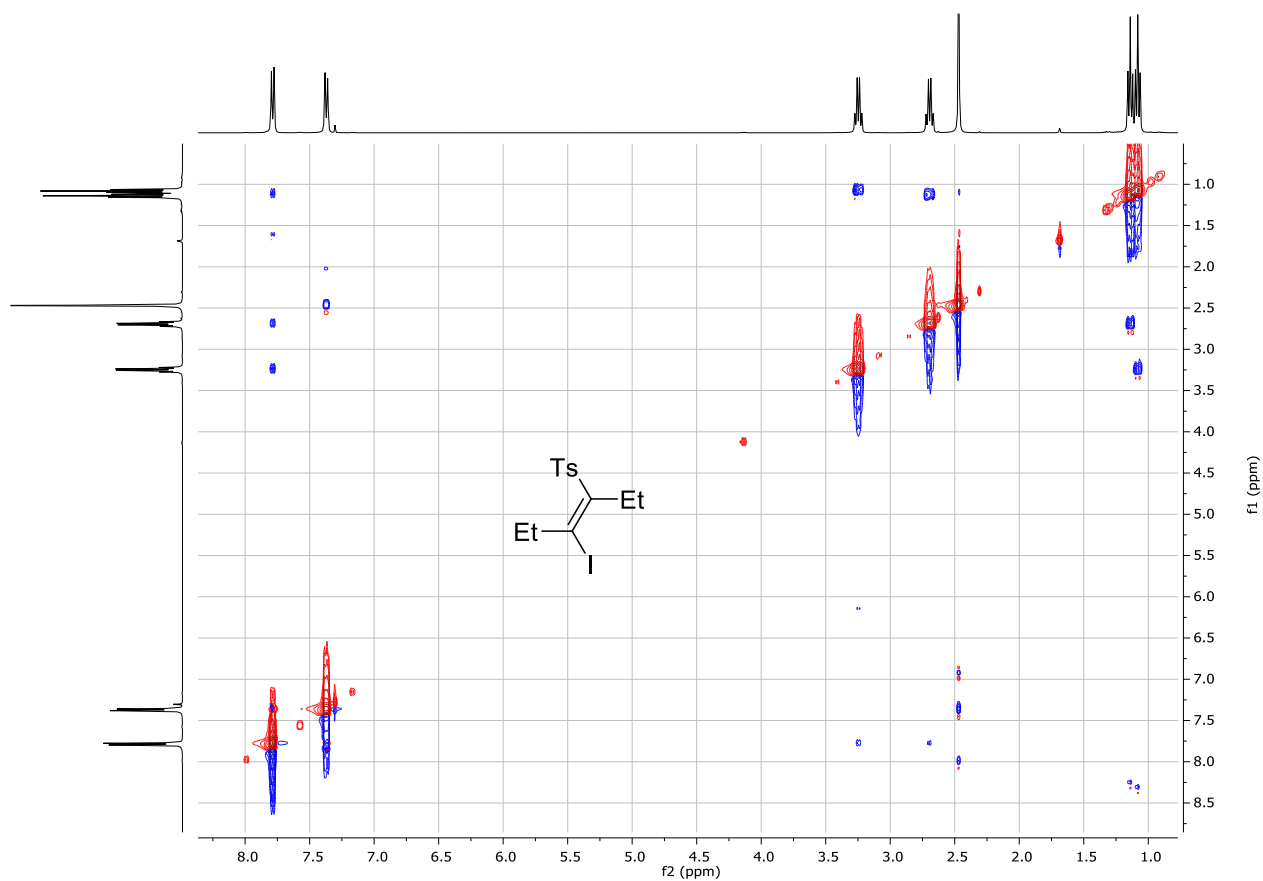


Рисунок 8.16. ^1H - ^1H NOESY *E*-1-(4-иодгексен-3-илсульфонил)-4-метилбензола (**69**)

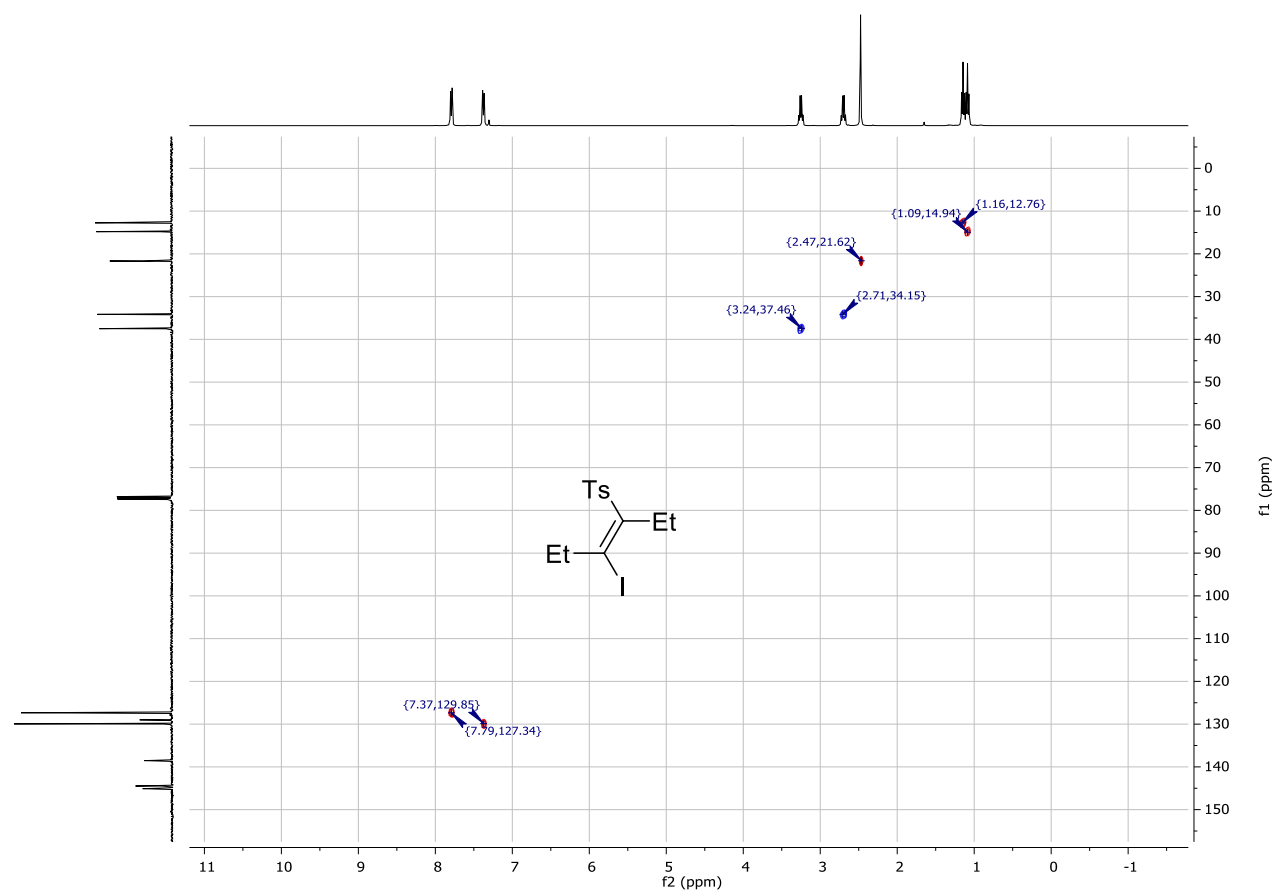


Рисунок 8.17. ^1H - ^{13}C HSQC *E*-1-(4-иодгексен-3-илсульфонил)-4-метилбензола (**69**)

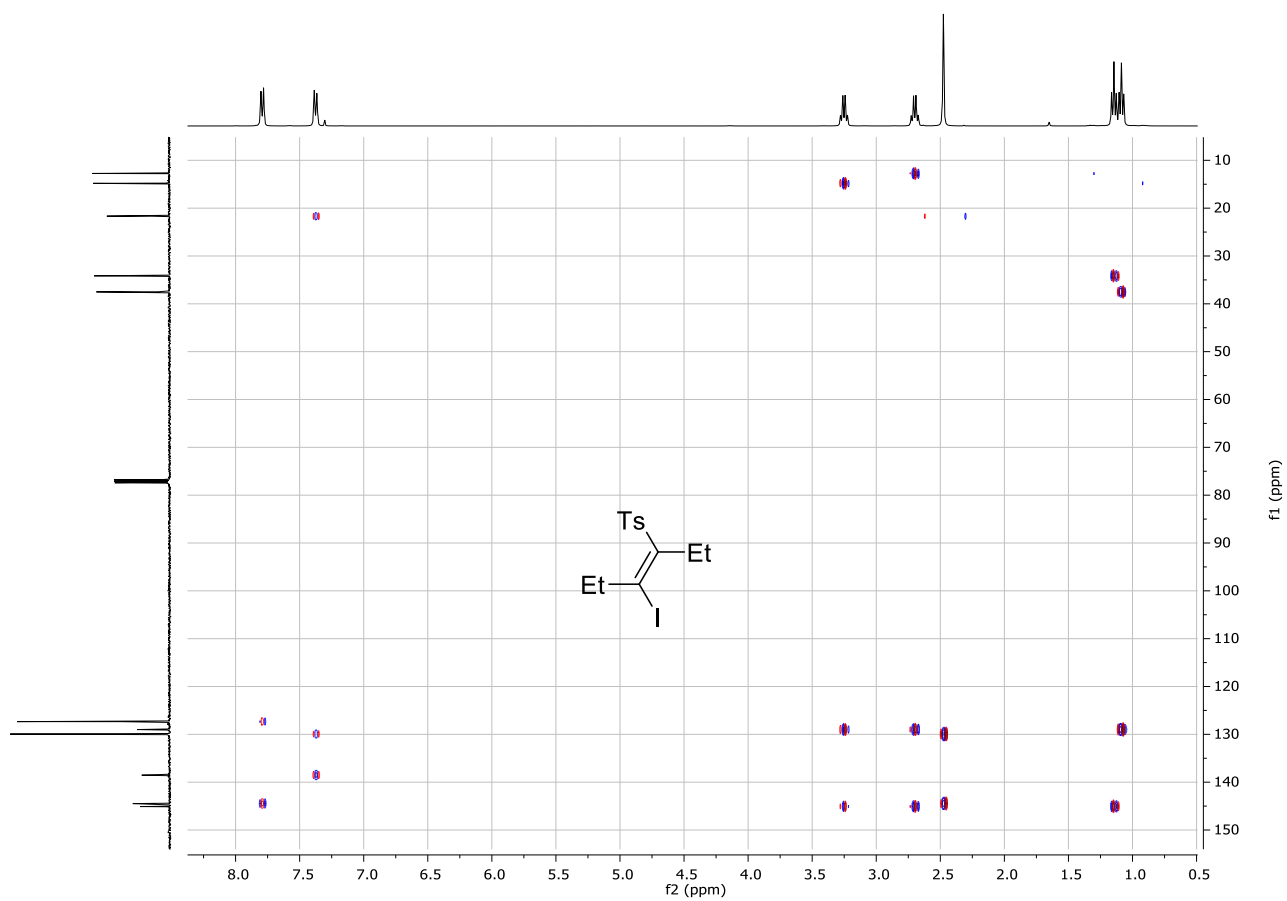


Рисунок 8.18. ^1H - ^{13}C НМВС *E*-1-(4-иодгексен-3-илсульфонил)-4-метилбензола (**69**)