УДК 547.6, 547.4, 547.636.3

# ТРИФТОРЭТОКСИЛИРОВАНИЕ СТИРОЛОВ С ПОМОЩЬЮ ФОТОРЕДОКС-КАТАЛИЗИРУЕМОЙ РЕАКЦИИ МЕЕРВЕЙНА

© 2022 г. А. Д. Харламова<sup>*a*</sup>, А. С. Абель<sup>*a*</sup>, \*, А. Д. Аверин<sup>*a*</sup>, <sup>*b*</sup>, И. П. Белецкая<sup>*a*</sup>, <sup>*b*</sup>

 <sup>a</sup> ΦΓБΟУ «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», химический факультет, Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3
 <sup>b</sup> ΦΓБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН»,

ФТ Бутт «институт физической химий и электрохимий им. А.н. Фрумкина FATT», Россия, 119071 Москва, Ленинский просп., 31/4

\*e-mail: antonabel@list.ru

Поступила в редакцию 21.04.2022 г. После доработки 04.05.2022 г. Принята к публикации 05.05.2022 г.

Фоторедокс катализ при облучении видимым светом за последние несколько лет стал широко используемым синтетическим методом. Исследована фоторедокс-катализируемая реакция Меервейна с использованием 2,2,2-трифторэтанола в качестве нуклеофила. Показано, что целевые продукты арил-трифторэтоксилирования стирола удается получить с умеренными выходами 32–53%. Лучшие результаты показала каталитическая система [Ru(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> в присутствии NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> в ацетонитриле.

**Ключевые слова:** фоторедокс катализ, трифторэтоксилирование, стирол, реакция Меервейна, соли диазония

DOI: 10.31857/S0514749222090014, EDN: JKWWMM

### ВВЕДЕНИЕ

Разработка методов синтеза новых фтор-содержащих органических соединений - одна из важных задач современной химии, так как такие вещества находят широкое применение в составе лекарственных средств, пестицидов, инсектицидов и т.п. [1-3]. Обычно такие соединения содержат в своем составе в качестве заместителя фтор и/или трифторметильную группу. Наличие этих групп позволяет осуществлять настройку таких важных свойств молекулы как растворимость [4] и липофильность [5], может влиять на конформацию молекулы [6] и ее способность участвовать в гидрофобных взаимодействиях [7]. 2,2,2-Трифторэтоксизамещенные соединения проявляют разнообразную биологическую активность, они входят в состав различных фармацевтических препаратов (Флекаиндид, Лансопразол, Силодозин) и пестицидов (трифлоксисульфурон натрия) [8].

913

В связи с этим разработка методов введения 2,2,2-трифторэтокси группы в структуру молекулы – актуальная задача. В последнее время разработано много каталитических методов трифторэтоксилирования аренов и гетероаренов [9–15], однако число методов синтеза 2,2,2-трифторэтоксизамещенных алифатических соединений ограничено. Реакции бифункционализации кратных связей – удобный и перспективный подход к синтезу сложных молекул, при этом правильный выбор катализатора позволяет осуществлять реакции с высокой регио- и энантио-селективностью [16, 17]. Например, в применении к интересующему нас процессу, в работе [18] авторами для синтеза трифторэтиловых простых эфиров предложены условия Со(II)-катализируемого региоселективного гидротрифторэтоксилирования алкенов. В последнее время активно развиваются синтетические методы, основанные на процессах с участием радикалов [19-21], что стало возможным

во многом благодаря применению фоторедокс-катализа под действием видимого света, который позволяет генерировать радикальные интермедиаты в мягких условиях. Реакция Меервейна (редокс катализируемое анион-арилирование алкенов) – удобный метод дифункционализации алкенов с участием солей диазония, которые легко образуют арил-радикалы в результате одноэлектронного переноса [22-23]. Внедрение фоторедокс-катализа под действием видимого света значительно расширило возможности данной реакции, что позволило присоединять в качестве нуклеофилов эфиры енолов [24], ацетонитрил [25], ДМФА [26], цианид [27] и тиоцианат [28], а также донорные арены [29]. В настоящей работе приведены предварительные результаты нашего исследования возможности введения в молекулу с помощью реакции Меервейна важной с точки зрения биологической активности трифторэтокси-группы, демонстрирующие основные факторы, влияющие на протекание реакции.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее в работе [30] было показано, что арилметоксилирование стиролов можно осуществить только при использовании солей диазония, содержащих электроноакцепторные группы в ароматическом ядре. Мы продемонстрировали хорошую воспроизводимость методики и осуществили арилметоксилирование стирола тетрафторборатом 4-нитрофенилдиазония с использованием нашего фотореактора в смеси ацетонитрил-метанол в присутствии комплекса  $Ru(bpy)_3^{2+}$ , в результате чего выход продукта присоединения составил 55% (схема 1).

Далее нами была изучена возможность арилтрифторэтоксилирования стирола в аналогичных условиях (схема 2). Обнаружено, что кроме целевого продукта 1, также в реакционной смеси присутствуют побочные продукты: полимеры, нитробензол 1a (продукт восстановления), 4-нитростильбен 1b и продукт присоединения ацетонитрила с последующим гидролизом 1c.

Механизм реакции, а также пути образования побочных продуктов представлены на схеме 3. В ходе реакции в результате переноса электрона от возбужденного фотокатализатора образуется арил-радикал, который может присоединиться к стиролу с образованием дизамещенного алкильного радикала. Перенос электрона от полученного радикала к окисленной форме катализатора приводит к образованию карбкатиона, который далее подвергается нуклеофильной атаке с образованием продукта. Отметим, что на каждом этапе реакции образующиеся интермедиаты могут вступать в различные побочные процессы, что ведет к снижению выхода целевого продукта (схема 3). Также в реакционной смеси присутствует кетон 1d, который образуется в результате окисления целевого продукта, примеры окисления простых бензиловых эфиров в соответствующие кетоны описаны в литературе [31-32]. В качестве окислителя, по-видимому, в нашем случае выступает соль диазония, так как реакция проводится в бескислородных условиях в атмосфере аргона. Отметим, что указанные побочные продукты наблюдаются и при использовании других спиртов, а их выходы могут достигать более 40%. Оптимизация условий должна обеспечить преобладание нужного направления реакции на каждой стадии. Большое количество параметров, влияющих на ход реакции, требует многофакторной оптимизации условий, которая стала неизбежной для исследований в этой области. Фторсодержащие спирты обладают пониженной нуклеофильностью, что затрудняет протекание последней стадии реакции и снижает выход продукта.

Повысить выход целевого продукта можно либо увеличив нуклеофильность спирта за счет

Схема 1





Схема 3

депротонирования и правильного выбора растворителя, либо за счет повышения динамической концентрации электрофила. Однако добавление основания также способствует образованию побочного продукта **1b**. Авторы работы [33] показали, что активация спирта при арилалкоксилировании с использованием солей диарилйодония может быть достигнута с использованием кислот



ФК = фотокатализатор



Фотокатализаторы, использованные в данной работе

Льюиса. Таким образом, при оптимизации условий с целью выявления оптимального сочетания факторов нами варьировались природа фотокатализатора, растворитель, соотношение реагентов, количество фотокатализатора и добавки оснований или кислот Льюиса.

Важную роль играет выбор фоторедокс-катализатора. Сочетание таких параметров, как коэффициент поглощения, время жизни возбужденного состояния, а также потенциалы окисления и восстановления, определяет концентрацию и активность каталитически активных частиц и интермедиатов в реакционной смеси, что в свою очередь позволяет путем выбора фотокатализатора управлять ходом всего процесса [34, 35]. В данном исследовании использовались шесть фотокатализаторов, которые ранее продемонстрировали наибольшую эффективность в реакциях бифункционализации (рис. 1). Ниже будут обсуждены наиболее наглядные эксперименты, которые демонстрируют основные тенденции. Большинство неудачных экспериментов, которые не привели к образованию целевого продукта, исключены из обсуждения.

Наиболее наглядные результаты оптимизации условий реакции приведены в табл. 1. Хотя во всех случаях наблюдалась полная конверсия соли диазония, выход целевого продукта реакции изменялся в очень широком диапазоне. Необходимо отметить, что одной из главных особенностей данной реакции выступает использование большого избытка трифторэтанола, поэтому одна из задач оптимизации – снижение количества дорогостоящего фторсодержащего спирта. Задача осложняется пониженной нуклеофильностью 2,2,2-трифторэтанола. Так, при использовании 9.3 экв трифторэтанола продукта реакции не наблюдалось ни при 0.5, ни при 1 мол % фотокатализатора (табл. 1, оп. 1, 2).

Увеличение избытка спирта до 46 экв, что соответствует ранее описанным условиям арилалкокси-ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 58 № 9 2022

Опыт <sup>а</sup>	Катализатор (мол %)	Растворитель	Количество спирта, экв	Выход, %
1	$Ru(bpy)_3(PF_6)_2 (0.5\%)$	MeCN	9.3	0
2	Ru(bpy) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (1%)	MeCN	9.3	0
3	Ru(bpy) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (1%)	MeCN	14	7
4	Ru(bpy) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (1%)	MeCN	23	14
5	Ru(bpy) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (1%)	MeCN	46.3	20
6 <sup>b</sup>	Ru(bpy) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (1%)	MeCN	46.3	9
7 <sup>c</sup>	Ru(bpy) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (1%)	MeCN	46.3	5
8 <sup>d</sup>	$Ru(bpy)_{3}(PF_{6})_{2}$ (1%)	MeCN	46.3	0
9 <sup>e</sup>	$Ru(bpy)_{3}(PF_{6})_{2}$ (1%)	MeCN	46.3	20
10 <sup>f</sup>	Ru(bpy) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (1%)	MeCN	46.3	53
11	Ru(bpy) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (1%)	ДМСО	9.3	0
12	$Ru(bpy)_{3}(PF_{6})_{2}$ (1%)	ДХЭ	9.3	0
13	$Ru(bpy)_{3}(PF_{6})_{2}$ (1%)	ДМФА	9.3	0
14	$Ru(bpy)_{3}(PF_{6})_{2}$ (1%)	ΤΓΦ	9.3	0
15	Ru(bpy) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (1%)	диоксан	9.3	33
16	$Ru(bpy)_{3}(PF_{6})_{2}$ (1%)	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	46.3	0
17	4CzIPN (5%)	MeCN	46.3	21
18	Eosin Y (5%)	MeCN	46.3	21
19 <sup>g</sup>	Eosin Y (5%)	MeCN	46.3	0
20	Ir(ppy) <sub>3</sub> (1%)	MeCN	46.3	25
21	$Ir(ppy)_2(dtpbpy)(PF_6)$ (1%)	MeCN	46.3	31
22	<pre>Ir[dF(CF<sub>3</sub>)ppy]<sub>2</sub>(dtbbpy) (1%)</pre>	MeCN	46.3	42
23	$Ir[dF(CF_3)ppy]_2(dtbbpy) (0.5\%)$	MeCN	46.3	13
24	$Ir[dF(CF_3)ppy]_2(dtbbpy) (2\%)$	MeCN	46.3	17

Таблица 1. Арилтрифторэтоксилирование стирола тетрафторборатом 4-нитрофенилдиазония

<sup>а</sup> Условия реакции: 0.3 ммоль 4-O<sub>2</sub>N-Ph-N<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>, 0.6 ммоль стирола, 1 мл растворителя, облучение синим светом (450 нм), комн. темп., 2 ч

<sup>b</sup> добавка К<sub>2</sub>СО<sub>3</sub> (1 экв)

<sup>с</sup> добавка AcONa (1 экв)

<sup>d</sup> добавка К<sub>3</sub>РО<sub>4</sub> (1 экв)

<sup>е</sup> добавка Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (1 экв)

<sup>f</sup> добавка Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (20 мол %)

<sup>g</sup> Облучали смесь зеленым светом (530 нм)

лирования [30], позволило поднять выход продукта лишь до 20% (табл. 1, оп. 3–5). В реакционной смеси наблюдались побочные продукты 1с и 1d, выходы которых достигали 30–40%. Добавление 1 экв оснований различной силы (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, AcONa,

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 58 № 9 2022

 $K_3PO_4$ ) при малом количестве трифторэтанола привело к снижению выхода продукта (табл. 1, оп. 6–8). Использование в качестве основания NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (1 экв) не повлияло на выход продукта присоединения (табл. 1, ср оп. 5 и 9), однако снижение количества данного основания до 20 мол % неожиданно привело к заметному увеличению выхода до 53% (табл. 1, оп. 10). Интересно, что проведение реакции в присутствии 10, 40 и 60 мол % NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> привело к меньшим выходам (26–37%). Проведение реакции при пониженной концентрации трифторэтанола (2.8 ммоль, 9.3 экв) в различных растворителях (табл. 1, оп. 11–15) показало, что в присутствии фотокатализатора  $Ru(bpy)_{3}^{2+}$ продукт образуется только в диоксане. При этом выход 33% был достигнут при использовании 9.3 экв спирта (табл. 1, оп. 11–14). Использование большинства других фотокатализаторов в ацетонитриле при повышенной концентрации спирта (табл. 1, оп. 17-22) не позволило существенно увеличить выход целевого продукта, при этом, если стандартная загрузка Ru- и Ir-содержащих фотокатализаторов составляла 1 мол %, органические фотокатализаторы использовались в количестве 5 мол %. Следует отметить, что при использовании Эозина У образование продукта наблюдалось только при облучении именно синим светом, несмотря на то что максимум поглощения этого соединения соответствует зеленой области спектра (табл. 1, оп. 18, 19). Дорогостоящий катализатор Ir[dF(CF<sub>3</sub>)ppy]<sub>2</sub>(dtbbpy) обеспечил выход целевого продукта 42% (табл. 1, оп. 22). Для данного катализатора была осуществлена попытка провести реакцию с уменьшенным (0.5 мол %) и увеличенным (2 мол %) количеством катализатора. В обоих случаях наблюдалось сильное падение выходов (табл. 1, оп. 23-24). Таким образом, наибольший выход целевого продукта в ацетонитриле обеспечивается системой Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> (1%)/NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (20%) в ацетонитриле в присутствии 46.3 экв трифторэтанола. Необходимость именно каталитических количеств основания, по-видимому, обусловлена тем, что большая его концентрация приводит к образованию продукта 1b. В отсутствие основания тетрафторборная кислота, образовавшаяся в ходе реакции, критически препятствует присоединению спирта. Использование других источников арил-радикалов (арилгалогенидов и солей арилйодония) не привело к увеличению выхода.

С целью поиска условий реакции, позволяющих уменьшить избыток трифторэтанола, была проведена оптимизация условий трифторэтоксилирования стирола в диоксане (табл. 2).

Отметим, что исходная соль диазония обладает плохой растворимостью в диоксане, что приводит к ее более медленному расходованию в ходе реакции. По-видимому, это факт существенно влияет на селективность процесса. Однако, в тетрагидрофуране и дихлорэтане, в которых соли диазония также плохо растворимы, образования продукта не наблюдалось. В диоксане как при увеличении, так и при уменьшении загрузки фотокатализатора наблюдалось некоторое уменьшение выхода продукта присоединения (табл. 2, оп. 1, 2, 5). Увеличение загрузки трифторэтанола до 14 экв позволило достичь выхода продукта 45% (табл. 2, оп. 3), дальнейшее увеличение избытка спирта не привело к росту выхода (табл. 2, оп. 4). Уменьшение загрузки катализатора (табл. 2, оп. 5) привело к снижению выхода. Другие фотокатализаторы в диоксане также не обеспечивают удовлетворительного выхода продукта (табл. 2, оп. 6-12). Добавление в реакцию различных количеств оснований или кислот Льюиса при различных соотношениях также привело лишь к снижению выхода (табл. 2, оп. 13–18).

Таким образом, нами было найдено три набора условий реакции (*i*, *ii* и *iii*), которые позволяют осуществить 4-нитрофенил трифторэтоксилирование стирола с удовлетворительными выходами 42-45% (схема 4). Далее мы изучили влияние природы реагентов на протекание реакции. Тетрафторборат 3-нитрофенилдиазония образует продукт 2 с выходами 22, 20 и 40% при использовании протоколов *i*, *ii* и *iii*, соответственно. В случае менее электронодефицитных солей диазония, содержащих другие заместители (4-фторфенил, 4-хлорфенил-, 4-бромфенил-, фенил- и 4-метоксифенил), соединения 3-7 образуются только в присутствии основания в условиях ііі. Соединения 6 и 7 не удалось отделить от побочных продуктов реакции, они были охарактеризованы лишь в смеси.

Следует отметить, что для данного типа реакций характерны более высокие выходы для электронодефицитных солей диазония [27, 30], однако в нашем случае *пара*-метоксизамещенный продукт 7 удалось получить с сопоставимым выходом 32%. Арилтрифторэтоксилирование 4-бром- и 4-хлорстирола удалось осуществить только в условиях *ii* и *iii*, при этом условия *iii* обеспечили значительно более высокие выходы. В случае 4-*трет*-бутилстирола при реакции тетрафторборатом 4-нитро-

Опыт <sup>а</sup>	Катализатор (мол %)	Добавка	Количество спирта, экв	Выход, %
1	$Ru(bpy)_{3}(PF_{6})_{2}(1\%)$	-	9.3	33
2	$Ru(bpy)_3(PF_6)_2$ (2%)	_	9.3	26
3	Ru(bpy) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (1%)	_	14	45
4	Ru(bpy) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (1%)	_	23	42
5	Ru(bpy) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (0.5%)	_	14	24
6	Eosin Y (5%)	_	14	17
7 <sup>b</sup>	Eosin Y (5%)	_	14	9
8	4CzIPN (1%)	_	14	13
9	Ru(bpy) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> (1%)	_	14	24
10	<i>fac</i> -Ir(ppy) <sub>3</sub> (1%)	_	14	17
11	Ir(ppy) <sub>2</sub> (dpbpy) (1%)	_	14	14
12	$Ir[dF(CF_3)ppy]_2(dtbbpy) (1\%)$	_	46	20
13	$Ru(bpy)_{3}(PF_{6})_{2}(1\%)$	AcONa (1 экв)	14	0
14	$Ru(bpy)_{3}(PF_{6})_{2}(1\%)$	DMAP (1 экв)	14	0
15	Ru(bpy) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (1%)	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (1 экв)	14	26
16	$Ru(bpy)_{3}(PF_{6})_{2}(1\%)$	К <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> (1 экв)	14	11
17	$Ru(bpy)_{3}(PF_{6})_{2}(1\%)$	Zn(OAc) <sub>2</sub> (20%)	14	0
18	$Ru(bpy)_3(PF_6)_2 (1\%)$	$Cu(OAc)_2$ (10%)	14	18

Таблица 2. Арилтрифторэтоксилирование стирола в диоксане

<sup>а</sup> Условия реакции: 0.3 ммоль 4-O<sub>2</sub>N-Ph-N<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>, 0.6 ммоль стирола, 1 мл диоксана, облучение синим светом (450 нм), комн. темп., 2 ч

<sup>b</sup> Облучали смесь зеленым светом (530 нм)

фенилдиазония продукт трифторэтоксилирования 10 был получен только в условиях *iii*.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для облучения реакционной смеси использовалась светодиодная лента LP IP65 5050/60, максимум излучения при 455 нм (синий свет) или 530 нм (зеленый свет) общей мощностью 12 Вт, охлаждаемая внешним вентилятором. Схема реактора приведена в работе [27]. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>С и <sup>19</sup>F регистрировали на приборе Bruker Avance-400 (рабочие частоты 400, 100.6 и 376.5 МГц соответственно). Спектры регистрировали в CDCl<sub>3</sub>, в качестве внутреннего стандарта использовали сигналы остаточных протонов дейтерированных растворителей. Для препаративной колоночной хроматографии использовали силикагель марки «Merck» (40/60). В исследовании использовались

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 58 № 9 2022

коммерчески доступные реактивы марки Aldrich, Alfa Aesar и ABCR. Катализаторы Ru(bpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, fac-Ir(ppy)<sub>3</sub> и Ir(ppy)<sub>2</sub>(dpbpy)(PF<sub>6</sub>) синтезировали по стандартным методикам [36]. Катализатор 4CzIPN получали по описанному методу [37]. Соли диазония были получены из соответствующих анилинов по описанной методике [38] и очищены путем осаждения диэтиловым эфиром из раствора в ацетоне. Осторожно! Несмотря на то, что данной работе не наблюдалось каких-либо осложнений, соли диазония в твердом виде – потенциально взрывоопасны. Работа с ними должна осуществляться в небольших количествах с максимальной осторожностью и аккуратностью. Растворители очищали с использованием стандартных методик.

Фторедокс-катализируемое арилтрифторэтоксилирование стиролов (общая методика). В





10, 38% (iii)

*i*, диоксан, Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> (1%), 14 экв CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH; *ii*, MeCN, Ir[dF(CF<sub>3</sub>)ppy]<sub>2</sub>(dtbbpy) (1%), 46.3 экв CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH; *iii*, MeCN, Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> (1%), NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (20 мол %), 46.3 экв CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH.

сосуд Шленка, снабженный магнитной мешалкой, вносили катализатор (0.5–5 мол %), соль диазония (0.3 ммоль), стирол (0.6 ммоль), растворитель (1 мл) и 2,2,2-трифторэтанол (0.2–1 мл) и основание. Смесь дегазировали методом «заморозка-вакуумирование-разморозка» («freeze-pump-thaw») в вакууме масляного насоса (3 цикла). Далее смесь перемешивали при комнатной температуре при облучении синим светом в течение двух часов. К смеси добавляли 10 мл воды, продукт экстрагировали дихлорметаном (3×15 мл), объединенные органические вытяжки сушили над сульфатом натрия и упаривали, остаток хроматографировали на силикагеле с использованием последовательности элюентов петролейный эфир–CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 5:1–1:1.

**1-Нитро-4-[2-фенил-2-(2,2,2-трифторэтокси)этил]бензол (1).** Синтезировали по общей методике из 72 мг (0.3 ммоль) 4-нитрофенилдиазония тетрафторбората, 63 мг (0.6 ммоль) стирола, 0.3 мл (4.2 ммоль) 2,2,2-трифторэтанола в 1 мл ацетони-

трила в присутствии 9 мг (20 мол %) Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> и 3 мг (1 мол %) Ru(bpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. Элюент петролейный эфир-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 3:1. Выход 51 мг (53%), желтое масло. Спектр ЯМР<sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>), *б*, м.д.: 3.05 д.д (1H, СН<sub>2</sub>-Аг, <sup>2</sup>*J*<sub>НН</sub> 13.9, <sup>3</sup>*J*<sub>НН</sub> 5.1 Гц), 3.24 д.д (1Н, СН<sub>2</sub>-Аг, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 13.9, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.8 Гц), 3.54 д.к (1H, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>HH</sub> 12.1, <sup>3</sup>*J*<sub>HF</sub> 8.4 Гц), 3.69 д.к (1H, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>HH</sub> 12.1, <sup>3</sup>*J*<sub>HF</sub> 8.8 Гц), 4.59 д.д (1Н, СН–О, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> 7.8, 5.1 Гц), 7.20–7.30 м [4H, H<sup>3</sup>, H<sup>5</sup> (Ph-NO<sub>2</sub>), H<sup>3</sup>, H<sup>5</sup> (Ph)], 7.32–7.78 м [3H, H<sup>2</sup>, H<sup>4</sup>, H<sup>6</sup> (Ph)], 8.10 д [2H, H<sup>2</sup>, H<sup>6</sup> (Ph-NO<sub>2</sub>), J<sub>набл</sub> 8.6 Гц]. Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 44.3 (CH<sub>2</sub>), 65.8 к (<u>C</u>H<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 34.3 Гц), 83.7 (СН<sub>2</sub>О), 123.3 (2С), 123.8 к (СГ<sub>3</sub>, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> 279.6 Гц), 126.6 (2С), 128.7, 128.8 (2С), 130.5 (2C), 139.0, 145.3, 146.7 (С-NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: -74.0 т (3F, <sup>3</sup>*J*<sub>FH</sub> 8.6 Гц).

1-Нитро-3-[2-фенил-2-(2,2,2-трифторэтокси)этил]бензол (2). Синтезировали по общей методике из 72 мг (0.3 ммоль) 3-нитрофенилдиазония тетрафторбората, 63 мг (0.6 ммоль) стирола, 0.3 мл (4.2 ммоль) 2,2,2-трифторэтанола в 1 мл ацетнитрила в присутствии 9 мг (20 мол %) Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> и 3 мг (1 мол %) Ru(bpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. Элюент петролейный эфир-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 3:1. Выход 39 мг (40%), желтое масло. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>), б, м.д.: 3.04 д.д (1Н, CH<sub>2</sub>-Ar, <sup>2</sup>*J*<sub>HH</sub> 14.0, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> 5.0 Гц), 3.24 д.д (1H, CH<sub>2</sub>-Аг, <sup>2</sup>*J*<sub>HH</sub> 14.0, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> 8.1 Гц), 3.54 д.к (1H, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>HH</sub> 12.1, <sup>3</sup>*J*<sub>HF</sub> 8.4 Гц), 3.70 д.к (1H, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>HH</sub> 12.1, <sup>3</sup>*J*<sub>HF</sub> 8.8 Гц), 4.59 д.д (1Н, СН–О, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> 8.1, 5.0 Гц), 7.20–7.25 м [2H, H<sup>3</sup>, H<sup>5</sup> (Ph)], 7.30–7.40 м [3H, H<sup>2</sup>, H<sup>4</sup>, H<sup>6</sup> (Ph)], 7.41 т [1H, H<sup>5</sup> (Ph-NO<sub>2</sub>), <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> 7.9 Гц], 7.46 д.т [1H, H<sup>4</sup> (Ph-NO<sub>2</sub>), <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> 7.6, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> 1.3 Гц], 8.01 т [1H, H<sup>2</sup> (Ph-NO<sub>2</sub>), <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> 1.6 Гц], 8.08 д.д.д [1H, H<sup>6</sup> (Ph-NO<sub>2</sub>), <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> 8.1, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> 2.1, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> 1.4 Гц]. Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>), б, м.д.: 44.1 (CH<sub>2</sub>), 66.0 к (<u>C</u>H<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 34.8 Гц), 83.9 (CH<sub>2</sub>O), 121.4, 124.4, 126.6 (2C), 128.7, 128.9 (3C), 136.0, 139.1, 139.6, 148.1 (С-NO<sub>2</sub>). Сигнал СF<sub>3</sub>-группы не наблюдается из-за низкой интенсивности. Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: –74.0 т (3F, <sup>3</sup>*J*<sub>FH</sub> 8.6 Гц).

**1-Фтор-4-[2-фенил-2-(2,2,2-трифторэтокси)этил]бензол (3).** Синтезировали по общей методике из 63 мг (0.3 ммоль) 4-фторфенилдиазония тетрафторбората, 63 мг (0.6 ммоль) стирола, 1 мл (14 ммоль) 2,2,2-трифторэтанола в 1 мл ацетонитрила в присутствии 9 мг (20 мол %) Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> и 3 мг (1 мол %) Ru(bpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. Элюент петролей-

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 58 № 9 2022

ный эфир-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5:1. Выход 23 мг (26%), желтое масло. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>), б, м.д.: 2.92 д.д (1H, CH<sub>2</sub>-Ar, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 13.9, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 5.7 Гц), 3.16 д.д (1H, CH<sub>2</sub>-Ar, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 13.9, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.5 Гц), 3.56 д.к (1H, СН<sub>2</sub>СF<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 12.0, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 8.5 Гц), 3.69 д.к (1Н, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 12.0, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 8.9 Гц), 4.52 м (1H, CH–O), 6.92 т [2H, H<sup>2</sup>, H<sup>6</sup> (Ph-F), J<sub>набл</sub> 8.7 Гц], 7.06 д.д (2H, H<sup>3</sup>, H<sup>5</sup> (Ph-F), <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.3, <sup>4</sup>J<sub>HF</sub> 5.5 Гц], 7.21–7.23 м [2H, H<sup>2</sup>, H<sup>6</sup> (Ph)], 7.31–7.37 м [3H, H<sup>3</sup>, H<sup>4</sup>, H<sup>5</sup> (Ph)]. Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>2</sub>), δ, м.д.: 43.7 (CH<sub>2</sub>), 65.9 к (<u>C</u>H<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 34.1 Гц), 84.6 (CH<sub>2</sub>O), 114.8 д [2C, C<sup>2</sup>, C<sup>6</sup> (Ph-F), <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 21.2 Гц], 123.9 к (CF<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 278.8 Гц), 126.8 (2С), 128.3, 128.6 (2С), 131.0 д [C<sup>3</sup>, C<sup>5</sup> (Ph-F), <sup>3</sup>*J*<sub>CF</sub> 7.9 Гц], 114.8 д [C<sup>4</sup> (Ph-F), <sup>4</sup>*J*<sub>CF</sub> 3.1 Гц], 139.7. Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>), б, м.д.: -74.0 т (3F, CF<sub>3</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>FH</sub> 8.7 Гц), -116.8 т.т (1F, Ph-F,  ${}^{3}J_{\rm FH}$  8.7,  ${}^{4}J_{\rm HF}$  5.5 Гц).

1-Хлор-4-[2-фенил-2-(2,2,2-трифторэтокси)этил]бензол (4). Синтезировали по общей методике из 71 мг (0.3 ммоль) 4-хлорфенилдиазония тетрафторбората, 63 мг (0.6 ммоль) стирола, 1 мл (14 ммоль) 2,2,2-трифторэтанола в 1 мл ацетонитрила в присутствии 9 мг (20 мол %) Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> и 3 мг (1 мол %) Ru(bpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. Элюент петролейный эфир-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5:1. Выход 30 мг (32%), желтое масло. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 2.91 д.д (1Н, СН<sub>2</sub>-Аг, <sup>2</sup>*J*<sub>НН</sub> 13.9, <sup>3</sup>*J*<sub>НН</sub> 5.6 Гц), 3.15 д.д (1Н, СН<sub>2</sub>-Аг, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 13.8, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.6 Гц), 3.56 д.к (1H, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>HH</sub> 12.1, <sup>3</sup>*J*<sub>HF</sub> 8.5 Гц), 3.68 д.к (1H, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>HH</sub> 12.0, <sup>3</sup>*J*<sub>HF</sub> 8.9 Гц), 4.48–4.54 м (1Н, СН–О), 7.04 д [2H, H<sup>3</sup>, H<sup>5</sup> (Ph-Cl), J<sub>набл</sub> 8.3 Гц], 7.20–7.23 м [4H, H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup>, H<sup>5</sup>, H<sup>6</sup> (Ph)], 7.33–7.38 м [3H, H<sup>4</sup> (Ph), H<sup>6</sup> H<sup>2</sup> (Ph-Cl)]. Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 43.9 (CH<sub>2</sub>), 66.1 к (<u>C</u>H<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> 34.2 Гц), 84.4 (CH<sub>2</sub>O), 123.9 к (CF<sub>3</sub>, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> 279.2 Гц), 126.7 (2С), 128.2 (2С), 128.4, 128.7 (2C), 130.9 (2C), 132.3 (C-Cl), 136.0, 139.5. Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: –74.0 т (3F, <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> 8.6 Гц).

**1-Бром-4-[2-фенил-2-(2,2,2-трифторэтокси)**этил]бензол (5). Синтезировали по общей методике из 81 мг (0.3 ммоль) 4-бромфенилдиазония тетрафторбората, 63 мг (0.6 ммоль) стирола, 1 мл (14 ммоль) 2,2,2-трифторэтанола в 1 мл ацетонитрила в присутствии 9 мг (20 мол %) Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> и 3 мг (1 мол %) Ru(bpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. Элюент петролейный эфир–CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5:1. Выход 38 мг (35%), желтое масло. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 2.90 д.д (1H, CH<sub>2</sub>-Ar, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 13.9, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 5.6 Гц), 3.14 д.д (1H, CH<sub>2</sub>-Ar, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 13.9, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.6 Гц), 3.56 д.к (1H, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 12.0, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 8.5 Гц), 3.68 д.к (1H, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 12.0, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 8.9 Гц), 4.48–4.54 м (1H, CH–O), 6.98 д [2H, H<sup>3</sup>, H<sup>5</sup> (Ph-Br), J<sub>Hdon</sub> 8.3 Гц], 7.22–7.23 м [2H, H<sup>2</sup>, H<sup>6</sup> (Ph)], 7.33–7.37 м [5H, H<sup>3</sup>, H<sup>4</sup>, H<sup>5</sup> (Ph), H<sup>2</sup>, H<sup>6</sup> (Ph-Br)]. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 43.9 (=CH<sub>2</sub>), 65.9 к (<u>C</u>H<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 33.9 Гц), 84.3 (CH<sub>2</sub>O), 120.4 (C–Br), 123.9 к (CF<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 278.5 Гц), 126.7 (2C), 128.4, 128.7 (2C), 131.2 (2C), 131.3 (2C), 136.5, 139.5. Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: –74.0 т (3F, <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> 8.6 Гц).

2-Фенил-2-(2,2,2-трифторэтокси)этилбензол (6). Синтезировали по общей методике из 58 мг (0.3 ммоль) фенилдиазония тетрафторбората, 63 мг (0.6 ммоль) стирола, 1 мл (14 ммоль) 2,2,2-трифторэтанола в 1 мл ацетонитрила в присутствии 9 мг (20 мол %) Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> и 3 мг (1 мол %) Ru(bpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. Элюент петролейный эфир-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5:1. Соединение получено в смеси. Выход 24 мг (28%), желтое масло. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>), б, м.д.: 2.94 д.д (1Н, CH<sub>2</sub>-Ph, <sup>2</sup>*J*<sub>HH</sub> 13.7, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> 5.9 Гц), 3.21 д.д (1H, CH<sub>2</sub>-Ph, <sup>2</sup>*J*<sub>HH</sub> 13.2, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  7.3 Гц), 3.57 д.к (1H, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, <sup>2</sup> $J_{\text{HH}}$  12.0, <sup>3</sup> $J_{\text{HF}}$ 8.4 Гц), 3.67 д.к (1H, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, <sup>2</sup> $J_{\text{HH}}$  12.2, <sup>3</sup> $J_{\text{HF}}$ 8.4 Гц), 4.55–4.58 м (1Н, СН–О), 7.11 д [2Н, Н<sup>2</sup>, Н<sup>6</sup> (Ph), *J*<sub>набл</sub> 6.4 Гц], 7.20–7.25 м (4H, Ph), 7.31–7.37 м (4H, Ph). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>), б, м.д.: –74.0 т (3F, <sup>3</sup>*J*<sub>FH</sub> 8.6 Гц).

1-Метокси-4-[2-фенил-2-(2,2,2-трифторэтокси)этил]бензол (7). Синтезировали по общей методике из 67 мг (0.3 ммоль) 4-метоксифенилдиазония тетрафторбората, 63 мг (0.6 ммоль) стирола, 1 мл (14 ммоль) 2,2,2-трифторэтанола в 1 мл ацетонитрила в присутствии 9 мг (20 мол %) Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> и 3 мг (1 мол %) Ru(bpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. Элюент петролейный эфир-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5:1. Соединение получено в смеси. Выход 30 мг (32%), желтое масло. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>), б, м.д.: 2.88 д.д (1Н, CH<sub>2</sub>-Ar, <sup>2</sup>*J*<sub>HH</sub> 13.9, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> 5.8 Гц), 3.15 д.д (1H, CH<sub>2</sub>-Ar, <sup>2</sup>*J*<sub>HH</sub> 13.9, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> 7.3 Гц), 3.57 д.к (1Н, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>HH</sub> 11.9, <sup>3</sup>*J*<sub>HF</sub> 8.6 Гц), 3.64–3.76 м (1H, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 3.79 с (3H, ОСН<sub>3</sub>), 4.50–4.53 м (1Н, СН–О), 6.78 д [2Н, Н<sup>2</sup>, Н<sup>6</sup> (Ph-OMe), J<sub>набл</sub> 8.6 Гц], 7.01 д [2H, H<sup>3</sup>, H<sup>5</sup> (Ph-ОМе), *J*<sub>набл</sub> 8.5 Гц], 7.22–7.24 м [2H, H<sup>2</sup>, H<sup>6</sup> (Ph)], 7.29–7.36 м [3H, H<sup>3</sup>, H<sup>4</sup>, H<sup>5</sup> (Ph)]. Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: -74.0 т (3F, <sup>3</sup>*J*<sub>FH</sub> 8.6 Гц).

1-Бром-4-[2-(4-нитрофенил)-1-(2,2,2-трифторэтокси)этил]бензол (8). Синтезировали по общей методике из 72 мг (0.3 ммоль) 4-нитрофенилдиазония тетрафторбората, 110 мг (0.6 ммоль) 4-бромстирола, 1 мл (14 ммоль) 2,2,2-трифторэтанола в 1 мл ацетонитрила в присутствии 9 мг (20 мол%) Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> и 3 мг (1 мол%) Ru(bpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. Элюент петролейный эфир-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5:1. Выход 46 мг (38%), желтое масло. Спектр ЯМР  $^{1}$ Н (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 3.05 д.д (1H, CH<sub>2</sub>-Ar, <sup>2</sup>*J*<sub>HH</sub> 13.9, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> 5.1 Гц), 3.24 д.д (1H, CH<sub>2</sub>-Ar, <sup>2</sup>*J*<sub>HH</sub> 13.9, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> 7.8 Гц), 3.48–3.60 м (1H, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 3.63–3.75 м (1H, СН<sub>2</sub>СF<sub>3</sub>), 4.59 д.д (1Н, СН–О, <sup>3</sup>*J*<sub>НН</sub> 7.8, 5.1 Гц), 7.20-7.30 м [4H, H<sup>2</sup>, H<sup>6</sup> (Ph-NO<sub>2</sub>), H<sup>3</sup>, H<sup>5</sup> (Ph)], 7.32–7.78 м [2H, H<sup>2</sup>, H<sup>6</sup> (Ph)], 8.10 д [2H, H<sup>3</sup>, H<sup>5</sup> (Ph-NO<sub>2</sub>), *J*<sub>набл</sub> 8.6 Гц]. Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 44.2 (CH<sub>2</sub>), 66.1 к (<u>C</u>H<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 34.4 Гц), 83.1 (CH<sub>2</sub>O), 122.7 (С–Вг), 124.4 (2С), 123.7 к (СF<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 278.7 Гц), 128.3 (2С), 130.5 (2С), 132.1 (2С), 138.1, 144.7, 146.9 (С-NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: -74.0 т (3F, <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> 8.6 Гц), -74.0 т (3F, <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> 8.6 Гц).

1-Хлор-4-[2-(4-нитрофенил)-1-(2,2,2-трифторэтокси)этил]бензол (9). Синтезировали по общей методике из 72 мг (0.3 ммоль) 4-нитрофенилдиазония тетрафторбората, 83 мг (0.6 ммоль) 4-хлорстирола, 1 мл (14 ммоль) 2,2,2-трифторэтанола в 1 мл ацетонитрила в присутствии 9 мг (20 мол%) Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> и 3 мг (1 мол%) Ru(bpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. Элюент петролейный эфир-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5:1. Выход  $45 \,\mathrm{мr}(42\%)$ , желтое масло. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 3.02 д.д (1H, CH<sub>2</sub>-Ar, <sup>2</sup>*J*<sub>HH</sub> 13.8, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> 5.3 Гц), 3.21 д.д (1H, CH<sub>2</sub>-Ar, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 13.8, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.8 Гц), 3.54 д.к (1H, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 12.1, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 8.4 Гц), 3.67 д.к (1H, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 12.1, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 8.8 Гц), 4.58 д.д (1H, CH–O, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> 7.8, 5.3 Гц), 7.15 [2H, H<sup>2</sup>, H<sup>6</sup> (Ph-Cl), J<sub>набл</sub> 8.4 Гц], 7.26 [2H, H<sup>2</sup>, H<sup>6</sup> (Ph-NO<sub>2</sub>), J<sub>набл</sub> 8.6 Гц], 7.33 [2H, H<sup>3</sup>, H<sup>5</sup> (Ph-Cl), J<sub>набл</sub> 8.4 Гц], 8.11 д [2H, H<sup>3</sup>, H<sup>5</sup> (Ph-NO<sub>2</sub>), J<sub>набл</sub> 8.6 Гц]. Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>), б, м.д.: 44.2 (CH<sub>2</sub>), 66.0 к (<u>C</u>H<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 34.3 Гц), 83.0 (CH<sub>2</sub>O), 123.4 (2C), 123.7 к (CF<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 278.9 Гц), 128.0 (2С), 129.1 (2С), 130.5 (2C), 134.6 (C-Cl), 137.5, 144.7, 146.9 (C-NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: –74.0 т (3F, <sup>3</sup>*J*<sub>FH</sub> 8.6 Гц).

1-*трет*-Бутил-4-[2-(4-нитрофенил)-1-(2,2,2трифторэтокси)этил]бензол (10). Синтезирова-

ли по общей методике из 72 мг (0.3 ммоль) 4-нитрофенилдиазония тетрафторбората, 96 мг ммоль) (0.6)4-трет-бутилстирола, 1 ΜЛ (14 ммоль) 2,2,2-трифторэтанола в 1 мл ацетонитрила в присутствии 9 мг (20 мол %) Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> и 3 мг (1 мол %) Ru(bpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. Элюент петролейный эфир-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5:1. Выход 43 мг (38%), желтое масло. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 1.32 с (9Н, *t*-Bu), 3.02 д.д (1H, CH<sub>2</sub>-Ar, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 13.9, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 4.7 Гц), 3.22 д.д (1H, CH<sub>2</sub>-Ar, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 13.9, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.2 Гц), 3.54 д.к (1H, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, <sup>2</sup> $J_{\text{HH}}$  12.1, <sup>3</sup> $J_{\text{HF}}$  8.5 Гц), 3.67 д.к (1H, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, <sup>2</sup> $J_{\text{HH}}$  12.1, <sup>3</sup> $J_{\text{HF}}$  8.9 Гц), 4.56 д.д (1H, СН-О, <sup>3</sup>*J*<sub>НН</sub> 8.2, 4.7 Гц), 7.15 д [2H, H<sup>2</sup>, H<sup>6</sup> (Ph-t-Ви), *J*<sub>набл</sub> 8.3 Гц], 7.30 д [2H, H<sup>2</sup>, H<sup>6</sup> (Ph-NO<sub>2</sub>), *J*<sub>набл</sub> 8.7 Гц], 7.38 д [2H, H<sup>3</sup>, H<sup>5</sup> (Ph-*t*-Bu), J<sub>набл</sub> 8.3 Гц], 8.11 д [2H, H<sup>3</sup>, H<sup>5</sup> (Ph-NO<sub>2</sub>), *J*<sub>набл</sub> 8.7 Гц]. Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 31.3 (3С, CH<sub>3</sub>), 34.6 [ $\underline{C}(CH_3)_3$ ], 44.3 (CH<sub>2</sub>), 65.8  $\kappa$  ( $\underline{C}H_2CF_3$ ,  $^2J_{CF}$ 34.3 Гц), 83.5 (СН<sub>2</sub>О), 123.3 (2С), 123.7 к (СF<sub>3</sub>, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> 278.9 Гц), 125.7 (2С), 126.3 (2С), 130.4 (2С), 136.0, 145.6, 146.7 (C-NO<sub>2</sub>), 151.8 (C-t-Bu). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: -74.0 т (3F, <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> 8.7 Гц).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние различных факторов на протекание трифторэтоксилирования стирола солями диазония в условиях фоторедокс-катализируемой реакции Меервейна. Показано, что в наибольшей степени на выход целевого продукта влияют выбор фоторедокс-катализатора, наличие основания, количество трифторэтанола и природа растворителя. В большинстве условий реакцию удается осуществить только с использованием нитрозамещенных солей арилдиазония. Продукты нитрофенил трифторэтоксилирования стирола может быть как в ацетонитриле в присутствии катализатора  $Ir[dF(CF_3)ppy]_2(dtbbpy)$ , так и в диоксане в присутствии катализатора [Ru(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. В последнем случае количество 2,2,2-трифторэтанола может быть снижено в 3 раза относительно стандартного без потери выхода. Использование каталитической системы [Ru(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> в ацетонитриле в присутствии дигидрофосфата натрия (20 мол %) обеспечивает наибольшие выходы целевых веществ, на примере 10 соединений продемонстрирована возможность получения продуктов арилтрифторэтоксилирования с выходами до 53%.

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 58 № 9 2022

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 20-73-00103, оптимизация условий, синтез соединений **1**, **2**, **8–10**, и грант № 19-13-00223П, синтез соединений **3–7**).

# ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Харламова Алиса Дмитриевна, ORCID: https:// orcid.org/0000-0001-6887-5311

Абель Антон Сергеевич, ORCID: http:// orcid.org/0000-0002-2951-4529

Аверин Алексей Дмитриевич, ORCID: http:// orcid.org/0000-0001-6757-8868

Белецкая Ирина Петровна, ORCID: http:// orcid.org/0000-0001-9705-1434

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Purser S., Moore P.R., Swallow S., Gouverneur V. Chem. Soc. Rev. 2008, 37, 320–330. doi 10.1039/ b610213c
- Hagmann W.K. J. Med. Chem. 2008, 51, 4359–4369. doi 10.1021/jm800219f
- Yamazaki T., Taguchi T., Ojima I. Fluorine in Medicinal Chemistry and Chemical Biology. 2009, 1–46. doi 10.1002/9781444312096.ch1
- Ishikawa M., Hashimoto Y. J. Med. Chem. 2011, 54, 1539–1554. doi 10.1021/jm101356p
- Wan Z.-K., Chenail E., Xiang J., Li H.-Q., Ipek M., Bard J., Svenson K., Mansour T.S., Xu X., Tian X., Suri V., Hahm S., Xing Y., Johnson C.E., Li X., Qadri A., Panza D., Perreault M., Tobin J.F., Saiah E. J. Med. Chem. 2009, 52, 5449–5461. doi 10.1021/jm900639u
- O'Hagan D. J. Org. Chem. 2012, 77, 3689–3699. doi 10.1021/jo300044q
- Barbarich T.J., Rithner C.D., Miller S.M., Anderson O.P., Strauss S.H. J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 4280–4281. doi 10.1021/ja983552e
- Pethő B., Novák Z. Asian J. Org. Chem. 2019, 8, 568– 575. doi 10.1002/ajoc.201800414
- Pethő B., Zwillinger M., Csenki J.T., Káncz A.E., Krámos B., Müller J., Balogh G.T., Novák Z. *Chem. Eur. J.* 2017, 23, 15628–15632. doi 10.1002/ chem.201704205

- Yang L., Li S., Cai L., Ding Y., Fu L., Cai Z., Ji H., Li G. Org. Lett. 2017, 19, 2746–2749. doi 10.1021/ acs.orglett.7b01103
- Zhang K., Xu X.-H., Qing F.-L. J. Fluorine Chem. 2017, 196, 24–31. doi 10.1016/j.jfluchem.2016.07.008
- Li J., Wang Z., Lu X., Lin J., Liu L., Zhao Y. Lett. Org. Chem. 2019, 16, 485–490. doi 10.2174/157017861566 6181108111232
- Ruyet L., Poisson T., Besset T. Eur. J. Org. Chem. 2021, 2021, 3407–3410. doi 10.1002/ejoc.202100580
- Luo Y., Hu M., Ge J., Li B., He L. Org. Chem. Front. 2022, 9, 1593–1598. doi 10.1039/D1QO01319J
- Terrett J.A., Cuthbertson J.D., Shurtleff V.W., MacMillan D.W.C. *Nature*. 2015, *524*, 330–334. doi 10.1038/nature14875
- Nájera C., Beletskaya I.P., Yus M. Chem. Soc. Rev. 2019, 48, 4515–4618. doi 10.1039/C8CS00872H
- Beletskaya I.P., Nájera C., Yus M. Russ. Chem. Rev. 2020, 89, 250–274. doi 10.1070/rcr4916
- Shigehisa H., Kikuchi H., Hiroya K. Chem. Pharm. Bull. 2016, 64, 371–374. doi 10.1248/cpb.c15-01024
- Kostromitin V.S., Zemtsov A.A., Kokorekin V.A., Levin V.V., Dilman A.D. *Chem. Commun.* 2021, *57*, 5219–5222. doi 10.1039/D1CC01609A
- Wang P.-Z., Gao Y., Chen J., Huan X.-D., Xiao W.-J., Chen J.-R. *Nature Commun.* 2021, *12*, 1815. doi 10.1038/s41467-021-22127-x
- Gao P., Niu Y.-J., Yang F., Guo L.-N., Duan X.-H. Chem. Commun. 2022, 58, 730–746. doi 10.1039/ D1CC05730H
- Babu S.S., Muthuraja P., Yadav P., Gopinath P. Adv. Synth. Catal. 2021, 363, 1782–1809. doi 10.1002/ adsc.202100136
- 23. Diesendorf N., Heinrich M.R. *Synthesis*. **2022**, *54*, 1951–1963. doi 10.1055/s-0040-1719893
- 24. Hering T., Hari D.P., König B. J. Org. Chem. 2012, 77, 10347–10352. doi 10.1021/jo301984p

- 25. Prasad Hari D., Hering T., König B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 725–728. doi doi 10.1002/anie.201307051
- Yao C.-J., Sun Q., Rastogi N., König B. ACS Catalysis.
  2015, 5, 2935–2938. doi 10.1021/acscatal.5b00314
- Abel A.S., Kharlamova A.D., Averin A.D., Beletskaya I.P. *Mendeleev Commun.* 2021, *31*, 815–817. doi 10.1016/j.mencom.2021.11.015
- Hoque I.U., Chowdhury S.R., Maity S. J. Org. Chem. 2019, 84, 3025–3035. doi 10.1021/acs.joc.8b03155
- Ouyang X.-H., Cheng J., Li J.-H. Chem. Commun. 2018, 54, 8745–8748. doi 10.1039/C8CC04526G
- Yamaguchi E., Tanaka W., Itoh A. Chem. Asian J. 2019, 14, 121–124. doi 10.1002/asia.201801211
- Lindroth R., Ondrejková A., Wallentin C.-J. Org. Lett. 2022, 24, 1662–1667. doi 10.1021/acs.orglett.2c00231
- Palav A., Misal B., Ganwir P., Badani P., Chaturbhuj G. *Tetrahedron Lett.* 2021, 73, 153094. doi 10.1016/j.tetlet.2021.153094
- Fumagalli G., Boyd S., Greaney M.F. Org. Lett. 2013, 15, 4398–4401. doi 10.1021/ol401940c
- Prier C.K., Rankic D.A., MacMillan D.W.C. Chem. Rev. 2013, 113, 5322–5363. doi 10.1021/cr300503r
- Zilate B., Fischer C., Sparr C. Chem. Commun. 2020, 56, 1767–1775. doi 10.1039/C9CC08524F
- Zhang J., Li Y., Zhang F., Hu C., Chen Y. Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 1872–1875. doi 10.1002/ anie.201510014
- Huang H., Li X., Yu C., Zhang Y., Mariano P.S., Wang W. Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 1500–1505. doi 10.1002/anie.201610108
- Erb W., Hellal A., Albini M., Rouden J., Blanchet J. *Chem. Eur. J.* 2014, 20, 6608–6612. doi 10.1002/ chem.201402487

# Trifluoroethoxylation of Styrenes via Photoredox-Catalyzed Meerwein Reaction

A. D. Kharlamova<sup>a</sup>, A. S. Abel<sup>a</sup>, \*, A. D. Averin<sup>a</sup>, <sup>b</sup>, I. P. Beletskaya<sup>a</sup>, <sup>b</sup>

<sup>a</sup> M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Leninskie gory, 1/3, Moscow, 119991 Russia <sup>b</sup> A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Leninskii prosp., 31/4, Moscow, 119991 Russia \*e-mail: antonabel@list.ru

Received April 21, 2022; revised May 4, 2022; accepted May 5, 2022

Photoredox catalysis under visible light irradiation has become a widely used synthetic method over the past few years. A photoredox-catalyzed Meerwein reaction using 2,2,2-trifluoroethanol as a nucleophile has been studied. It has been shown that the target products of aryltrifluoroethoxylation of styrene can be obtained in moderate yields of 32-53%. The best results were shown by the  $[Ru(bpy)_3](PF_6)_2$  catalytic system in the presence of NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> in acetonitrile.

Keywords: photoredox catalysis, trifluoroethoxylation, styrene, Meerwein reaction, diazonium salts