

Аллилборирование альдегидов ряда азола: энантиоселективный синтез гомоаллиловых спиртов азольного ряда и пересмотр механизма энантиоселективности*

О. А. Михайлов,^a М. Е. Гурский,^a Е. Ш. Сайгитбаталова,^b Л. З. Латыпова,^b
Д. П. Герасимова,^a О. А. Лодочникова,^{b,в} А. Р. Курбангалиева,^{б*} И. Д. Гриднев^{а*}

^aИнститут органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук,
Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп., 47.

E-mail: ilyaiochem@gmail.com

^bХимический институт имени А. М. Бутлерова Казанского федерального университета,
Российская Федерация, 420008 Казань, ул. Кремлевская, 18.

E-mail: akurbang@kpfu.ru

^вИнститут органической и физической химии имени А. Е. Арбузова
Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр Российской академии наук»,
Российская Федерация, 420088 Казань, ул. Арбузова, 8

Аллилборированием альдегидов ряда 1,2,3-триазола и пиразола триаллилбораном и 2,4-пентадиенил(дипропил)бораном в мягких условиях с высоким выходом получены соответствующие новые гомо- и дигомоаллиловые спирты, которые можно использовать для дальнейшей модификации боковой цепи в молекулах производных диазола и триазола. Энантиоселективное аллилборирование альдегидов триазола (+)-*B*-аллилдиизопинокамфеилбораном позволило синтезировать оптически активные *R*(+)-гомоаллиловые спирты с хорошими выходами и 80–93% *ee*. На основании квантово-химических расчетов методом DFT и данных рентгеноструктурного анализа установлена *R*-конфигурация продуктов реакции. Показано, что стереоселективность контролируется стабилизирующими нековалентными, а не внутримолекулярными отталкивающими взаимодействиями, как полагали ранее.

Ключевые слова: триазолы, аллилборирование, дисперсионные взаимодействия, механизм стереоиндукции, DFT расчеты.

Синтез производных 1,2,3-триазола – важная область современной синтетической химии¹. Молекулы данных соединений характеризуются высокими дипольными моментами, а ароматический цикл, содержащий три разных атома азота, способен к образованию водородных связей, π -стекингу и диполь-дипольным взаимодействиям, что делает производные триазола эффективными аналогами амидов в биологически активных молекулах^{2–4}. Более того, их потенциал в качестве биологически активных соединений может быть расширен путем дальнейшей функционализации триазольного ядра³, что было продемонстрировано в последнее время на примерах использования структурно-модифицированных 1,2,3-триазолов в медицинской хи-

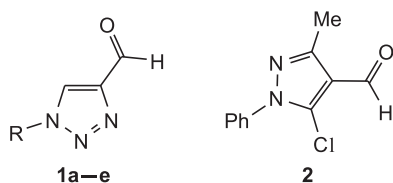
мии^{5–14}. Активно исследуются и другие области применения модифицированных 1,2,3-триазолов^{15–18}. Таким образом, разработка новых подходов к функционализации 1,2,3-триазольного ядра является важной задачей.

Ранее показано, что реакция карбонильных соединений с аллилборанами представляет собой универсальный метод синтеза гомоаллиловых спиртов^{19–21}. Органобораны аллильного типа использовались также для синтеза азотсодержащих гетероциклов²² и гетероциклических каркасных соединений²³. Взаимодействием аллилборанов с 5–13-членными лактамами получены диаллилзамещенные продукты – ценные предшественники различных бициклических и спиросочлененных молекул^{24–27}. Восстановительное аллилирование пиридинкарбоновых кислот триаллилборанами сопровождается аллилированием пиридинового кольца с образованием производных 1,2,3,6-тетрагидропиридина.

* Посвящается академику Российской академии наук Ю. Н. Бубнову в связи с его 90-летием и 70-летию Института элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук.

В случае пиридин-3- и пиридин-4-карбоновых кислот реакция протекает стереоселективно с формированием *транс*-изомеров, тогда как при тетрааллилировании пиридин-2-карбоновой кислоты получалась смесь *транс*- и *цис*-изомеров²⁸. Взаимодействие триаллилборана с иза-тином и производными 2,3-диоксопирроло[2,1-*a*]-изохинолина реализуется исключительно по карбонильной группе²⁹. В последнее время хиральные аллилборанаты широко используются для стереоселективного аллилирования разнообразных субстратов с различными функциональными группами^{30–32}.

Интерес представляет возможность использования аллилборанов разного структурного типа, например, полиненасыщенных^{33,34}, циклических³⁵ и одновременно циклических и полиненасыщенных^{36–39} в реакциях аллилборирования альдегидов **1a–e**, **2** с целью получения новых производных азолов с потенциалом для дальнейшей функционализации.



R = Bn (**a**), Ph (**b**), 4-ClC₆H₄ (**c**), 4-BrC₆H₄ (**d**), 2,4,6-Cl₃C₆H₂ (**e**)

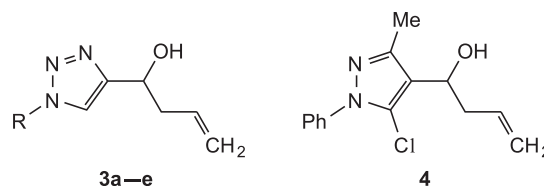
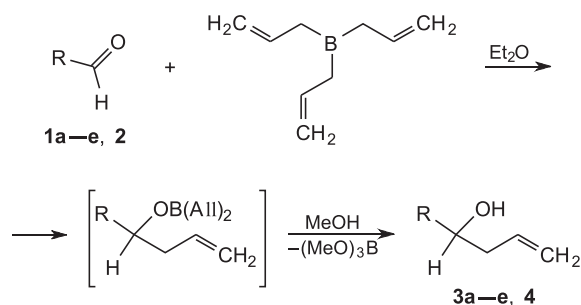
Целью данной работы являлось исследование аллилборирования альдегидов ряда 1,2,3-триазола **1a–e** и пирозола **2** триаллилбораном и 2,4-пентадиенил(дипропил)бораном, а также энантиоселективное аллилборирование этих гетероциклических соединений (+)-*B*-аллилдизопинокамфеилбораном. Для изучения механизма стереоиндукции аллилборирования нами использовался метод квантово-химических расчетов.

Обсуждение полученных результатов

Альдегиды **1a–e**, **2** легко реагировали с триаллилбораном с образованием соответствующих гомоаллиловых спиртов **3a–e**, **4** с высокими выходами (схема 1). Важной особенностью использованной методики является возможность получения практически чистого продукта путем добавления к реакционной смеси метанола, что позволяет затем удалить все летучие продукты.

В спектрах ЯМР ¹H соединений **3a–e**, **4** по сравнению со спектрами исходных альдегидов **1a–e**, **2** появляются новые сигналы вводимого аллильного (All) фрагмента, метинового

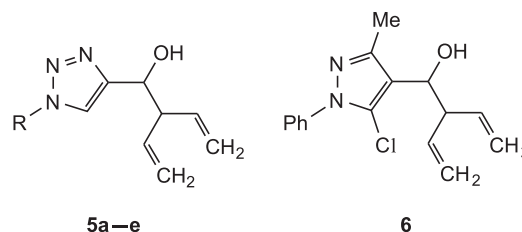
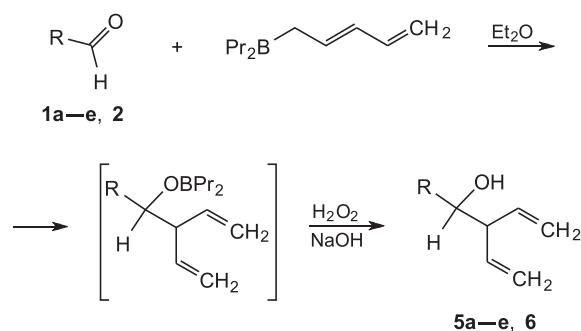
Схема 1



Соединение	R	Выход (%)
3a	Bn	98
3b	Ph	76
3c	4-ClC ₆ H ₄	79
3d	4-BrC ₆ H ₄	99
3e	2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂	85
4		92

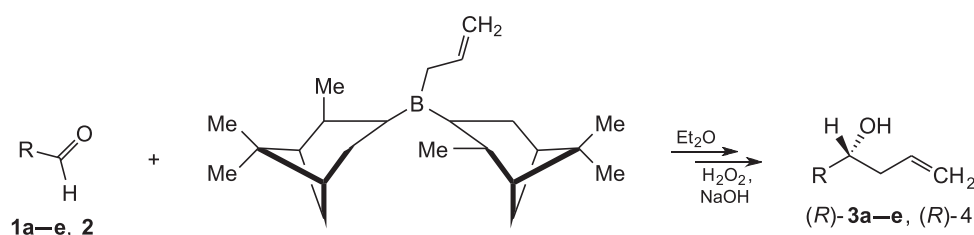
протона и гидроксильной группы. Полное отнесение сигналов в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C{¹H} новых гомоаллиловых спиртов **3a–e**, **4** проведено с помощью двумерных ЯМР-экспериментов (¹H–¹³C HMBC, ¹H–¹³C HSQC).

Схема 2



Соединение	R	Выход (%)
5a	Bn	50
5b	Ph	52
5c	4-ClC ₆ H ₄	94
5d	4-BrC ₆ H ₄	80
5e	2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂	74
6		92

Схема 3



Соединение	Выход %	ee	$[\alpha]_D^{20}$	Соединение	Выход %	ee	$[\alpha]_D^{20}$
(<i>R</i>)- 3a	48	87	+14.0 (с 1.00 CHCl ₃)	(<i>R</i>)- 3d	80	82	+13.6 (с 1.00 CHCl ₃)
(<i>R</i>)- 3b	72	93	+20.8 (с 1.00 CHCl ₃)	(<i>R</i>)- 3e	83	82	+17.8 (с 1.00 CHCl ₃)
(<i>R</i>)- 3c	62	80	+17.2 (с 1.00 CHCl ₃)	(<i>R</i>)- 4	90	—	+23.7 (с 1.00 CHCl ₃)

С целью продемонстрировать потенциал реакции аллилборирования для синтеза продуктов различного строения с использованием полиненасыщенных аллилборанов, нами изучены взаимодействия альдегидов **1a–e**, **2** с 2,4-пентаденил(дипропил)бораном (схема 2). Эти реакции сопровождались аллильной перегруппировкой, как было показано ранее для других субстратов^{7,40}. В данном случае продукт не может быть легко выделен из реакционной смеси под действием метанола, поэтому пришлось применять известную методику окисления первичных продуктов реакции перекисью водорода в щелочной среде (см. схему 2). По-видимому, это явилось причиной получения невысоких выходов продуктов **5a** и **5b**. Тем не менее, в остальных случаях удалось выделить продукты **5c–e**, **6** с высокими выходами, что свидетельствует о надежности метода.

Согласно методике Брауна⁴¹, осуществлено энантиоселективное аллилборирование альдегидов **1a–e**, **2** (+)-*B*-аллилдиизопинокамфеилбораном (схема 3).

Энантиоселективное аллилборирование диизопинокамфеилбораном является одним из первых энантиоселективных превращений, механизм которого широко обсуждался. Примерно 40 лет назад общепринятым стало мнение, что основным стереорегулирующим фактором в данной реакции являются стерические препятствия, создаваемые слишком близкими, а потому дестабилизирующими контактами между одной из метильных групп диизопинокамфеилборана и радикалом молекулы альдегида. Считалось, что эти стерические препятствия можно избежать на самом выгодном пути реакции через образование так называемого переходного состояния Циммермана—Трэкслера⁴². Позже предложены и иные интерпретации механизма стереоиндукции. Так, в стереоселективном аллилборировании боронатами рассматривались варианты вза-

имодействия молекулярных орбиталей через пространство⁴³, а также водородное связывание с хиральными катализаторами — кислотами Бренстеда^{44,45}.

В данной работе методом DFT рассчитаны конкурирующие пути взаимодействия альдегида **1b** с (+)-*B*-аллилдиизопинокамфеилбораном, ведущие к *R*- и *S*-энантиомерным продуктам реакции (рис. 1). По итогам расчетов можно сформулировать три важных вывода. Во-первых, разница в энергиях конкурирующих переходных состояний хорошо коррелирует с экспериментально наблюдаемым *ee* и позволяет с уверенностью приписать *R*-конфигурацию продукту реакции **3b**. Во-вторых, причиной относительной стабильности **TS1R** является обширная система нековалентных CH $\cdots$ HC взаимодействий, эффективно стабилизирующая область формирования связи C—C. Активное участие в этой стабилизации принимают оба изопинокамфеильных фрагмента, но в противоречии с более ранними выводами, они действуют как стабилизирующие факторы. Мы считаем это заключение существенным, поскольку оно подчеркивает важность стабилизирующих нековалентных дисперсионных взаимодействий в сложном процессе стереотбора в подавляющем большинстве реакций, приводящих к образованию хиральных продуктов. Эта точка зрения уже считается вполне очевидной в области органокатализа⁴⁶, однако она еще не является доминирующей, например, для асимметрических реакций, катализируемых комплексами переходных металлов⁴⁷. Следовательно, пересмотр механизма энантиоотбора в энантиоселективном аллилборировании способствует развитию общей идеи о критической важности слабых нековалентных взаимодействий в процессе генерации хиральности.

Наконец, изучение структуры переходных состояний (см. рис. 1) позволяет сделать вывод о том, что гетарильный фрагмент молекулы аль-

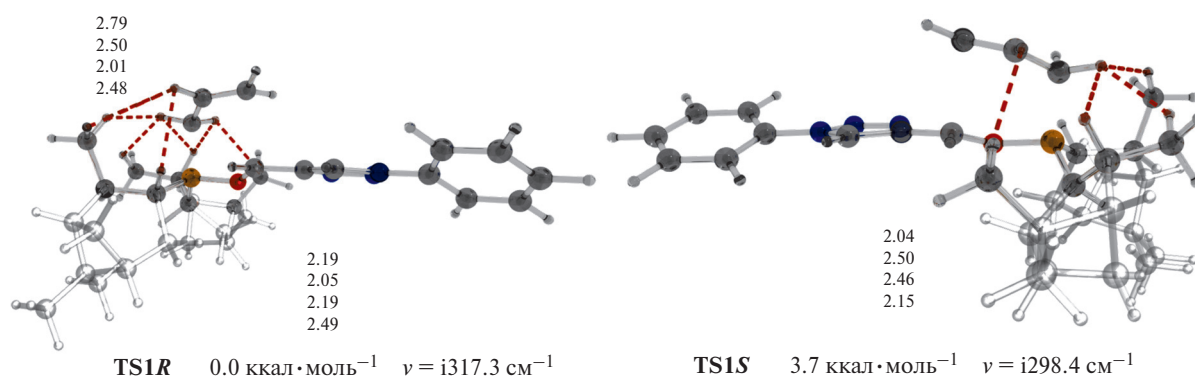


Рис. 1. Оптимизированные структуры переходных состояний **TS1R** и **TS1S** для асимметрического аллилборирования альдегида **1b**. Пунктирные линии показывают контакты $\text{CH}\cdots\text{HC}$ в интервале 2.0–3.0 Å.

дегида не участвует ни в стабилизирующих, ни в дестабилизирующих взаимодействиях, влияющих на относительную стабильность конкурирующих переходных состояний. Однако невозможно исключить некоторые электронные эффекты, создаваемые данной частью молекулы. Вполне очевидно, что тот же самый механизм энантиоселективности будет действовать для широкого круга сходных по строению альдегидов. Основываясь на выше сказанном, можно для всех полученных соединений **3a–e** и **4** приписать *R*-конфигурацию (см. схему 3).

Для проведения рентгеноструктурного анализа из смеси хлороформ–петролейный эфир (5 : 1) были выделены монокристаллы спиртов **3d** и **5c**. *R*-Конфигурация хирального центра в молекуле соединения **3d**, содержащего тяжелый

атом, подтверждена в эксперименте с энантиомерно чистым кристаллом (*R*)-**3d** (см. схема 3), полученным после перекристаллизации энантиобогащенного образца. Молекулярные структуры спиртов (*R*)-**3d** и (*R*)-**5c** приведены на рисунке 2.

Таким образом, в реакциях альдегидов с триаллилбораном и 2,4-пентадиенил(дипропил)бораном получены и спектрально охарактеризованы 12 новых вторичных спиртов с фрагментом 1,2,3-триазола или пиразола. Наличие двойных связей и гидроксильных групп открывает путь для дальнейшей модификации боковых цепей молекул исследуемых *N*-гетероциклов. Энантиоселективное аллилборирование позволило получить оптически активные соединения с высокими выходами и энантиомерным избытком.

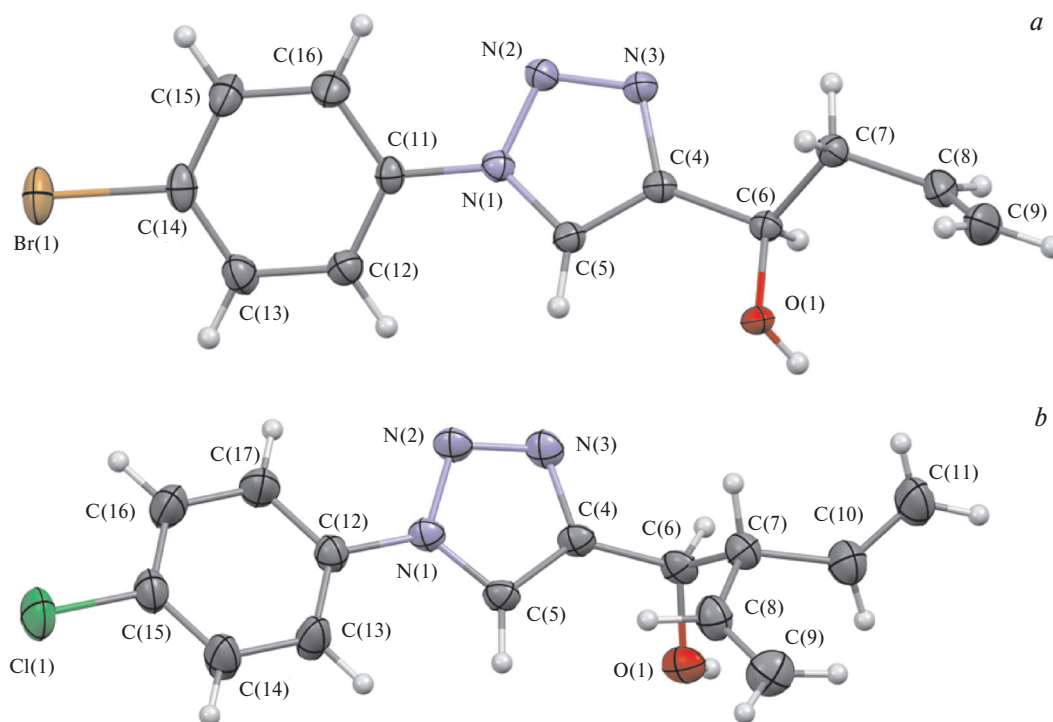


Рис. 2. Молекулярные структуры спиртов (*R*)-**3d** (a) и *rac*-**5c** (b) в кристалле.

Квантово-химические расчеты и данные метода РСА свидетельствуют в пользу образования продуктов с *R*-конфигурацией. Согласно проведенным расчетам наблюдаемая энантиоселективность контролируется стабилизирующими нековалентными взаимодействиями между реагентами, что противоречит ранее принятым теориям.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР регистрировали на приборах «Bruker Avance 300» (300.13 МГц (^1H) и 75.47 МГц (^{13}C)), «Bruker Avance III 400» (400.17 МГц (^1H) и 100.62 МГц (^{13}C)), «Bruker Avance 500» (500.13 МГц (^1H) и 125.77 МГц (^{13}C)) при 20 °С для растворов в CDCl_3 . Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^1H приведены относительно остаточного сигнала CHCl_3 (δ_{H} 7.26 м.д.), ЯМР ^{13}C — относительно центрального сигнала растворителя (δ_{C} 77.16 м.д.) для растворов в CDCl_3 . Масс-спектры высокого разрешения (HRMS) записывали на приборе «micrOTOF-QIII» («Bruker») с использованием квадруполь-времяпролетного масс-анализатора с ионизацией электрораспылением (ESI), растворы готовились в MeCN или MeOH. Измерения выполнялись в режиме регистрации положительных ионов, напряжение на капилляре 4.5 кВ; диапазон сканирования масс 50–3000 m/z ; температура интерфейса 180 °С. Анализ методом ТСХ проводили на пластинках Merck, силикагель 60 F_{254} (0.25 мм), с использованием УФ-света (254 нм) для детектирования. Для колоночной хроматографии использовали силикагель 60А («Acros Organics», 400–230 меш, 0.040–0.063 мм). Температуры плавления измеряли на нагревательном столике «Boetius» и не корректировали. Измерение оптического вращения проводили на поляриметре «Perkin—Elmer 341» с использованием кюветы на 1 мл при температуре 20 °С на D-линии натрия ($\lambda = 589$ нм, c дана в г на 100 мл) в хлороформе. Энантиомерный избыток определяли на ВЭЖХ-системе «Стайер-А» (Аквилон), оборудованной хиральной колонкой со стационарной фазой (Chiralpak AD-H, 4.6×250 мм) и спектрофотометрическим детектором (220–254 нм). В качестве подвижной фазы использовали смесь растворителей: А — гексан, В — пропан-2-ол в соотношении 90 : 10 (скорость потока 1 мл·мин $^{-1}$, УФ-детектирование при 220 нм).

Рентгеноструктурный анализ. Исследование монокристаллов соединений (*R*)-**3d** и (*R*)-**5c** выполнено на автоматическом трехкружном дифрактометре «Bruker D8 QUEST» («Bruker», Германия) с двумерным детектором PHOTON III и микрофокусной рентгеновской трубкой «I μ S DIAMOND» («Incoatec», Германия) ($\lambda[\text{MoK}\alpha] = 0.71073$ Å) при температуре 120 К, ω/ϕ -сканирующий режим с шагом 0.5°. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарных ячеек проводили с использованием пакета программ APEX3⁴⁸. Эмпирическая коррекция поглощения на основе формы кристалла, дополнительная сферическая коррекция поглощения и учет систематических

ошибок выполнены с использованием программного обеспечения SADABS—2016/2.⁴⁹ Структуры расшифрованы прямым методом с использованием SHELXT—2018/3⁵⁰ и уточнены полноматричным МНК по F^2 с использованием программ SHELXL—2018/3⁵¹ в пакете программ OLEX2.⁵²

Неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода (N)H выявлены из разностных карт электронной плотности и уточнены на заключительных стадиях в изотропном приближении. Атомы водорода метильных групп помещены в вычисленное положение и уточнены поворотом группы с идеализированными валентными углами. Остальные атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в модели «наездника». Расчеты в основном проводили с использованием пакета программ WinGX.⁵³

Кристаллографические данные структур соединений (*R*)-**3d** и (*R*)-**5c** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2359287 и 2359288 соответственно, их можно получить по адресу deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif). Основные кристаллографические параметры и детали уточнения структур (*R*)-**3d** и (*R*)-**5c** приведены в таблице 1.

Квантово-химические расчеты. Оптимизацию геометрии проводили без каких-либо ограничений по симметрии (C_1 симметрия) с использованием функционала ωB97XD ⁵⁴ в соответствии с пакетом программ Gaussian09⁵⁵. Расчет частот проводился для подтверждения природы стационарных точек: одна мнимая частота для переходных состояний и ни одной для минимумов. Переходные состояния были оптимизированы с использованием алгоритма Берни⁵⁶. Все атомы были описаны в рамках базиса 6–31(d,p)^{57–62}. Неспецифическая сольватация описывалась с использованием модели SMD⁶³ (диэтиловый эфир).

Все реакции проводили в атмосфере аргона с использованием стандартной техники Шленка. Растворители очищали и перегоняли по стандартным методикам. Сульфат меди(II) («Merck», 99.0%), пропаргиловый спирт (TCI, >98.0%), 2,4,6-трихлоранилин (TCI, >98.0%), L-аскорбат натрия (TCI, >98.0%), азид натрия («Acros Organics», 99%), нитрит натрия («Acros Organics», 98.5%), оксид марганца(IV) («Acros Organics», 88%) использовались без дополнительной очистки. 1-Бензил-1*H*-1,2,3-триазол-4-карбальдегид (**1a**)⁶⁴, 1-фенил-1*H*-1,2,3-триазол-4-карбальдегид (**1b**)⁶⁵, 1-(4-хлорфенил)-1*H*-1,2,3-триазол-4-карбальдегид (**1c**), 1-(4-бромфенил)-1*H*-1,2,3-триазол-4-карбальдегид (**1d**)⁶⁶, 3-метил-1-фенил-5-хлор-1*H*-пиразол-4-карбальдегид (**2**)⁶⁷, триаллилборан⁶⁸, (+)-*B*-аллилдиизопинокамфеилборан⁶⁹, 2,4-пентадиен-1-ил(дипропил)боран⁷⁰, 2-азидо-1,3,5-трихлорбензол⁷¹ синтезировали по известным методикам.

[1-(2,4,6-Трихлорфенил)-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил]-метанол. К раствору пропаргилового спирта (0.98 мл, 16.58 ммоль) в смеси ТГФ— H_2O (2 : 3, 10 мл) последовательно при перемешивании добавляли CuSO_4 (3.31 г, 20.73 ммоль), аскорбат натрия (0.14 г,

Таблица 1. Основные кристаллографические параметры структур **(R)-3d** и **rac-5c** по рентгенодифракционным данным для монокристаллов.

Параметр	Значение	
	(R)-3d	rac-5c
Брутто-формула	C ₁₂ H ₁₂ BrN ₃ O	C ₁₄ H ₁₃ ClN ₃ O
<i>M</i>	294.16	274.72
Сингония	Моноклиная	
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ (No. 4)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (No. 14)
<i>a</i> /Å	4.1851(8)	13.5272(12)
<i>b</i> /Å	9.1013(19)	7.4116(7)
<i>c</i> /Å	15.708(3)	13.8864(13)
β/град	95.523(5)	94.899(3)
<i>V</i> /Å ³	595.6(2)	1387.1(2)
<i>Z</i> / <i>Z'</i>	2/1	4/1
<i>d</i> _{calc} /г·см ^{−3}	1.640	1.315
μ/мм ^{−1}	3.438	0.271
<i>F</i> (000)	296	572
Диапазон сбора отражений по θ/град	2.589—25.996	2.945—25.999
Интервал индексов <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	−5 ≤ <i>h</i> ≤ 5	−16 ≤ <i>h</i> ≤ 16
	−11 ≤ <i>k</i> ≤ 11	−9 ≤ <i>k</i> ≤ 9
	−19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	−17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Число отражений		
измеренных	10314	32242
независимых	2317	2722
<i>c I</i> > 2σ(<i>I</i>)	2200	2034
(<i>R</i> _{int})	(0.0375)	(0.0976)
<i>R</i> σ	0.0366	0.0480
<i>T</i> _{max} / <i>T</i> _{min}	0.7460/0.5928	0.7460/0.5381
Число констрейнов	2	0
Число параметров	158	176
GOOF	1.075	1.066
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0345	0.0570
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0972	0.1297
<i>R</i> ₁ (по всем отражениям)	0.0369	0.0816
<i>wR</i> ₂ (по всем отражениям)	0.0986	0.1404
<i>F</i>	0.098(6)	—
Остаточная электронная плотность (Δρ _{max} /Δρ _{min})/е·Å ^{−3}	0.593/−0.552	0.903/−0.323
CCDC	2359287	2359288

0.69 ммоль), триэтиламин (0.58 мл, 4.15 ммоль), а затем небольшими порциями 2-азидо-1,3,5-трихлорбензол (3.07 г, 13.82 ммоль). Реакционную смесь выдерживали при перемешивании 12 ч при комнатной температуре. Продукт экстрагировали этилацетатом (2×20 мл). Органические слои объединяли, сушили над сульфатом магния и фильтровали. Растворитель отгоняли в вакууме (180 Торр), полученный остаток коричневого цвета перекристаллизовали из MeOH. Выход 3.39 г (88%), кристаллы желтого цвета, т.пл. 143 °С; *R*_f 0.24 (EtOH—CHCl₃, 1 : 50). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, δ, м.д.): 2.24 (уш.с, 1 Н, OH); 4.45 (с, 2 Н, CH₂); 7.54 (с, 2 Н, CH_{Ph}); 7.72 (с, 1 Н, H_{Triaz})*. Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (100 МГц, δ, м.д.): 56.58 (CH₂); 124.19 (CH_{Triaz}); 129.04, 132.02, 134.57, 137.44 (C_{Ph}); 148.00 (C_{Triaz}). Масс-спектр: найдено *m/z* 277.9574 [M + H]⁺; вычислено для C₉H₇Cl₃N₃O⁺ 277.9576.

* Здесь и далее Triaz — фрагмент триазола.

1-(2,4,6-Трихлорфенил)-1H-1,2,3-триазол-4-карбальдегид (1e). К раствору [1-(2,4,6-трихлорфенил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил]метанола (2.46 г, 8.85 ммоль) в 50 мл этилацетата добавляли диоксид марганца (11.54 г, 132.74 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при 85 °С в течение 2 ч, затем горячей фильтровали через Celite, фильтрат вакуумировали (180 Торр) досуха. Выход 1.82 г (74%), бесцветное твердое вещество, т.пл. 148—150 °С; *R*_f 0.59 (EtOH—CHCl₃, 1 : 50). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, δ, м.д.): 7.58 (с, 2 Н, CH_{Ph}); 8.29 (с, 1 Н, H_{Triaz}); 10.26 (с, 1 Н, C(O)H). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (100 МГц, δ, м.д.): 128.05 (CH_{Triaz}); 129.27, 131.13, 134.32, 138.28 (C_{Ph}); 147.67 (C_{Triaz}); 184.78 (C(O)H). Масс-спектр: найдено *m/z* 297.9316 [M + Na]⁺; вычислено для C₉H₄Cl₃N₃NaO⁺ 297.9312.

Аллилборирование альдегидов 1a—e, 2 (общая методика). В колбу Шленка объемом 25 мл, снабженную магнитной мешалкой и септой, загружали альдегид.

Колбу заполняли аргоном, затем вакуумировали; цикл аргон—вакуум повторяли трижды. К альдегиду прибавили диэтиловый эфир, перемешивали до полного растворения альдегида, затем по каплям при комнатной температуре вводили триаллилборан. Реакционную смесь перемешивали еще 5 мин, затем добавили 5 мл метанола и продолжали перемешивание еще 1 мин. Летучие компоненты удаляли в вакууме (253 Торр), полученный остаток подвергли дополнительной очистке.

1-(1-Бензил-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил)бут-3-ен-1-ол (3а). Получен из альдегида **1а** (100 мг, 0.53 ммоль), триаллилборана (273 мкл, 1.59 ммоль) в диэтиловом эфире (15 мл). Выход 119 мг (98%), бесцветное твердое вещество, т. пл. 42 °С; R_f 0.27 (ацетон— CHCl_3 , 1 : 4). Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, δ , м.д.): 2.49—2.61 (м, 1 Н, $\text{CH}_2\text{—CH=CH}_2$); 2.62—2.75 (м, 1 Н, $\text{CH}_2\text{—CH=CH}_2$); 2.98 (д, 1 Н, OH, $J = 4.4$ Гц); 4.85—4.97 (м, 1 Н, CH—OH); 5.05—5.17 (м, 2 Н, CH=CH_2); 5.48 (с, 2 Н, $\text{CH}_2\text{—N}$); 5.75—5.88 (м, 1 Н, CH=CH_2); 7.21—7.38 (м, 5 Н, CH_{Ph}); 7.39 (с, 1 Н, H_{Triaz}). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125 МГц, δ , м.д.): 40.85 ($\text{CH}_2\text{—CH=CH}_2$); 53.23 ($\text{CH}_2\text{—N}$); 65.38 (C—OH); 117.74 (CH=CH_2); 127.15, 127.81, 128.18 (C_{Ph}), 119.72 (CH_{Triaz}); 132.94 (CH=CH_2); 133.68 (C_{Ph}); 150.25 (C_{Triaz}). Масс-спектр: найдено m/z 230.1288 $[\text{M} + \text{H}]^+$; вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}^+$ 230.1287.

1-(1-Фенил-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил)бут-3-ен-1-ол (3б). Синтезирован из альдегида **1б** (120 мг, 0.64 ммоль), триаллилборана (330 мкл, 1.92 ммоль) в диэтиловом эфире (18 мл). Продукт очищали методом колоночной хроматографии (элюент — этилацетат—петролейный эфир, 1 : 1). После удаления растворителя основную фракцию перекристаллизовали из смеси хлороформ—гексан, 3 : 1. Выход 105 мг (76%), бесцветные кристаллы, т. пл. 52 °С; R_f 0.29 (этилацетат—петролейный эфир, 1 : 1). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, δ , м.д.): 2.52—2.85 (м, 2 Н, $\text{CH}_2\text{—CH=CH}_2$); 3.68 (уш.с, 1 Н, OH); 4.92—5.25 (м, 3 Н, CH=CH_2 , CH—OH); 5.74—5.98 (м, 1 Н, CH=CH_2); 7.30—7.54 (м, 3 Н, CH_{Ph}); 7.56—7.75 (м, 2 Н, H_{Ph}); 7.97 (с, 1 Н, H_{Triaz}). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125 МГц, δ , м.д.): 41.72 ($\text{CH}_2\text{—CH=CH}_2$); 66.28 (C—OH); 118.61 (CH=CH_2); 119.27 (CH_{Triaz}); 120.46, 128.71, 129.71 (C_{Ph}); 133.87 (CH=CH_2); 137.01 (C_{Ph}); 151.69 (C_{Triaz}). Масс-спектр: найдено m/z 216.1131 $[\text{M} + \text{H}]^+$; вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}^+$ 216.1131.

1-[1-(4-Хлорфенил)-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил]бут-3-ен-1-ол (3с). Синтезирован из альдегида **1с** (100 мг, 0.48 ммоль), триаллилборана (247 мкл, 1.44 ммоль) в диэтиловом эфире (14 мл). Продукт очищали методом колоночной хроматографии (элюент — ацетон— CH_2Cl_2 , 1 : 2). Выход 95 мг (79%), твердое вещество светло-желтого цвета, т. пл. 66 °С; R_f 0.67 (ацетон— CH_2Cl_2 , 1 : 2). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 2.60—2.74 (м, 1 Н, $\text{CH}_2\text{—CH=CH}_2$); 2.76—2.89 (м, 1 Н, $\text{CH}_2\text{—CH=CH}_2$); 5.02—5.10 (м, 1 Н, CH—OH); 5.17—5.29 (м, 2 Н, CH=CH_2); 5.82—5.98 (м, 1 Н, CH=CH_2); 7.51, 7.69 (м, 4 Н, CH_{Ph} , AA'BB', $^3J_{\text{AB}} = ^3J_{\text{A'B'}} = 8.5$, $^5J_{\text{AA'}} = ^4J_{\text{BB'}} = 2.5$, $^5J_{\text{AB}} = ^5J_{\text{A'B'}} = 0.3$);

7.91 (с, 1 Н, H_{Triaz}). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125 МГц, δ , м.д.): 41.95 ($\text{CH}_2\text{—CH=CH}_2$); 66.43 (C—OH); 119.01 (CH_{Triaz}); 119.49 (CH=CH_2); 121.81, 130.10 (C_{Ph}); 133.63 (CH=CH_2); 134.70, 135.72 (C_{Ph}); 151.74 (C_{Triaz}). Масс-спектр: найдено m/z 250.0742 $[\text{M} + \text{H}]^+$; вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ClN}_3\text{O}^+$ 250.0741.

1-[1-(4-Бромфенил)-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил]бут-3-ен-1-ол (3д). Синтезирован из альдегида **1д** (50 мг, 0.20 ммоль), триаллилборана (103 мкл, 0.60 ммоль) в диэтиловом эфире (6 мл). Продукт очищали методом колоночной хроматографии (элюент — этилацетат—петролейный эфир, 3 : 1). Полученный после вакуумирования основной фракции остаток перекристаллизовали из смеси хлороформ—гексан, 3 : 1. Выход 57 мг (99%), бесцветные кристаллы, т. пл. 79—80 °С; R_f 0.53 (этилацетат—петролейный эфир, 3 : 1). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, δ , м.д.): 2.58—2.73 (м, 1 Н, $\text{CH}_2\text{—CH=CH}_2$); 2.74—2.90 (м, 1 Н, $\text{CH}_2\text{—CH=CH}_2$); 4.98—5.11 (м, 1 Н, CH—OH); 5.14—5.31 (м, 2 Н, CH=CH_2); 5.78—6.00 (м, 1 Н, CH=CH_2); 7.62, 7.65 (м, 4 Н, CH_{Ph} , AA'BB', $^3J_{\text{AB}} + ^5J_{\text{AB}} = 9.1$ Гц); 7.92 (с, 1 Н, H_{Triaz}). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125 МГц, δ , м.д.): 41.92 ($\text{CH}_2\text{—CH=CH}_2$); 66.40 (C—OH); 118.96 (CH_{Triaz}); 119.44 (CH=CH_2); 122.03, 122.54, 133.06 (C_{Ph}); 133.63 (CH=CH_2); 136.17 (C_{Ph}); 151.78 (C_{Triaz}). Масс-спектр: найдено m/z 294.0237 $[\text{M} + \text{H}]^+$; вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BrN}_3\text{O}^+$ 294.0237.

1-[1-(2,4,6-Трихлорфенил)-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил]бут-3-ен-1-ол (3е). Синтезирован из альдегида **1е** (55 мг, 0.20 ммоль), триаллилборана (100 мкл, 0.60 ммоль) в диэтиловом эфире (6 мл). Продукт очищали методом колоночной хроматографии (элюент — этилацетат—петролейный эфир, 3 : 1). Выход 54 мг (85%), бесцветное масло, R_f 0.56 (этилацетат—петролейный эфир, 3 : 1). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, δ , м.д.): 2.53—2.96 (м, 2 Н, $\text{CH}_2\text{—CH=CH}_2$); 5.00—5.30 (м, 3 Н, CH=CH_2 , CH—OH); 5.70—5.98 (м, 1 Н, CH=CH_2); 7.52 (с, 2 Н, CH_{Ph}), 7.65 (с, 1 Н, H_{Triaz}). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125 МГц, δ , м.д.): 41.91 ($\text{CH}_2\text{—CH=CH}_2$); 66.41 (C—OH); 119.31 (CH=CH_2); 123.24 (CH_{Triaz}); 129.02, 132.13 (C_{Ph}); 133.51 (CH=CH_2); 134.62, 137.37 (C_{Ph}); 150.91 (C_{Triaz}). Масс-спектр: найдено m/z 317.9970 $[\text{M} + \text{H}]^+$; вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}^+$ 317.9962.

1-(3-Метил-1-фенил-5-хлор-1*H*-пиразол-4-ил)бут-3-ен-1-ол (4). Синтезирован из альдегида **2** (100 мг, 0.45 ммоль), триаллилборана (234 мкл, 1.35 ммоль) в диэтиловом эфире (13 мл). Продукт очищали методом колоночной хроматографии (элюент — ацетон— CH_2Cl_2 , 1 : 4). Выход 109 мг (92%), масло желтого цвета, R_f 0.56 (ацетон— CH_2Cl_2 , 1 : 4). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, δ , м.д.): 2.40 (с, 3 Н, Me); 2.52—2.80 (м, 2 Н, $\text{CH}_2\text{—CH=CH}_2$); 4.75—4.90 (м, 1 Н, CH—OH); 5.10—5.30 (м, 2 Н, CH=CH_2); 5.73—5.95 (м, 1 Н, CH=CH_2); 7.32—7.60 (м, 5 Н, CH_{Ph}). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125 МГц, δ , м.д.): 13.74 (Me); 41.42 ($\text{CH}_2\text{—CH=CH}_2$); 66.17 (C—OH); 118.75 (CH=CH_2); 123.74, 125.09 (C_{Pyraz})*; 125.17, 128.22, 129.12 (C_{Ph}); 134.33 (CH=CH_2); 138.32

* Здесь и далее Pyraz — фрагмент пиразола.

(C_{Ph}); 148.32 (C=N_{Pyraz}). Масс-спектр: найдено m/z 263.0946 [M + H]⁺; вычислено для C₁₄H₁₆ClN₂O⁺ 263.0945.

Взаимодействие альдегидов 1a–e, 2 с пентадиенил(дипропил)бораном (общая методика). В колбу Шленка объемом 50 мл, снабженную магнитной мешалкой и септой, помещали альдегид, заполняли аргоном, затем вакуумировали (цикл аргон—вакуум повторяли трижды). Добавили диэтиловый эфир и перемешивали до полного растворения альдегида, затем по каплям прибавили пентадиенил(дипропил)боран при комнатной температуре и перемешивали еще 30 мин. В реакционную смесь вводили водный раствор NaOH (1%, 10 мл) и H₂O₂ (33%, 1 мл) и снова перемешивали 30 мин. Органическую фазу отделили, бесцветный водный слой экстрагировали хлороформом (3×10 мл). Объединенные органические слои вакуумировали досуха. Полученный серый остаток очищали методом колоночной хроматографии (элюент — этилацетат—петролейный эфир (3 : 1)).

1-(1-Бензил-1H-1,2,3-триазол-4-ил)-2-винилбут-3-ен-1-ол (5a). Получен из альдегида 1a (100 мг, 0.53 ммоль), пентадиенил(дипропил)борана (261 мг, 1.59 ммоль) в диэтиловом эфире (15 мл). Выход 69 мг (50%), бесцветное масло, R_f 0.42 (этилацетат—петролейный эфир, 3 : 1). Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, δ, м.д.): 2.68 (уш.с, 1 H, OH); 3.24—3.34 (м, 1 H, CH(CH=CH₂)₂); 4.89 (д, 1 H, CH—OH, J = 5.9 Гц); 5.05—5.20 (м, 4 H, CH=CH₂); 5.50 (с, 2 H, CH₂—N); 5.77—5.88 (м, 2 H, CH=CH₂); 7.18—7.40 (м, 6 H, CH_{Ph}, H_{Triaz}). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (125 МГц, δ, м.д.): 53.24, 53.50 (CH₂—N, CH(CH=CH₂)₂); 68.48 (C—OH); 116.78, 117.49 (CH=CH₂); 120.43 (CH_{Triaz}); 127.03, 127.82, 128.20, 133.77 (C_{Ph}); 135.05, 135.60 (CH=CH₂); 148.59 (C_{Triaz}). Масс-спектр: найдено m/z 256.1444 [M + H]⁺; вычислено для C₁₅H₁₈N₃O⁺ 256.1444.

1-(1-Фенил-1H-1,2,3-триазол-4-ил)-2-винилбут-3-ен-1-ол (5b). Получен из альдегида 1b (21 мг, 0.12 ммоль), пентадиенил(дипропил)борана (59 мг, 0.36 ммоль) в диэтиловом эфире (4 мл). Выход 15 мг (52%), бесцветное масло, R_f 0.59 (этилацетат—петролейный эфир, 3 : 1). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, δ, м.д.): 3.35—3.45 (м, 1 H, CH(CH=CH₂)₂); 5.01 (д, 1 H, CH—OH, J = 5.9 Гц); 5.14—5.30 (м, 4 H, CH=CH₂); 5.84—6.00 (м, 2 H, CH=CH₂); 7.38—7.60 (м, 3 H, CH_{Ph}), 7.69—7.80 (м, 2 H, CH_{Ph}); 7.91 (с, 1 H, H_{Triaz}). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (125 МГц, δ, м.д.): 54.37 (CH(CH=CH₂)₂); 69.48 (C—OH); 118.04, 118.76 (CH=CH₂); 119.73 (CH_{Triaz}); 120.63, 128.87, 129.88 (C_{Ph}); 135.95, 136.53 (CH=CH₂); 137.20 (C_{Ph}), 149.91 (C_{Triaz}). Масс-спектр: найдено m/z 242.1288 [M + H]⁺; вычислено для C₁₄H₁₆N₃O⁺ 242.1287.

1-[1-(4-Хлорфенил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил]-2-винилбут-3-ен-1-ол (5c). Синтезирован из альдегида 1c (100 мг, 0.48 ммоль), пентадиенил(дипропил)борана (236 мг, 1.44 ммоль) в диэтиловом эфире (14 мл). Остаток, полученный после вакуумирования основной фракции, перекристаллизовали из смеси хлороформ—петролейный эфир (5 : 1). Выход 124 мг (94%), бесцветные кристаллы, т.пл. 87 °С, R_f 0.56 (этилаце-

тат—петролейный эфир, 3 : 1). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, δ, м.д., J /Гц): 3.35—3.45 (м, 1 H, CH(CH=CH₂)₂); 5.00 (д, 1 H, CH—OH, J = 5.8); 5.14—5.30 (м, 4 H, CH=CH₂); 5.82—6.00 (м, 2 H, CH=CH₂); 7.50, 7.69 (м, 4 H, CH_{Ph}, AA'BB', ³ J_{AB} = ³ $J_{A'B'}$ = 8.6, ⁴ $J_{AA'}$ = ⁴ $J_{BB'}$ = 2.4, ⁵ $J_{AB'}$ = ⁵ $J_{A'B}$ = 0.2); 7.89 (с, 1 H, H_{Triaz}). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (125 МГц, δ, м.д.): 54.33 (CH(CH=CH₂)₂); 69.41 (C—OH); 118.14, 118.88 (CH=CH₂); 119.66 (CH_{Triaz}); 121.76, 130.06, 134.65, 135.66 (C_{Ph}); 136.43, 135.82 (CH=CH₂); 150.20 (C_{Triaz}). Масс-спектр: найдено m/z 276.0898 [M + H]⁺; вычислено для C₁₄H₁₅ClN₃O⁺ 276.0898.

1-[1-(4-Бромфенил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил]-2-винилбут-3-ен-1-ол (5d). Синтезирован из альдегида 1d (50 мг, 0.20 ммоль), пентадиенил(дипропил)борана (98 мг, 0.60 ммоль) в диэтиловом эфире (6 мл). Выход 51 мг (80%), бесцветное твердое вещество, т.пл. 89 °С; R_f 0.46 (этилацетат—петролейный эфир, 3 : 1). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, δ, м.д., J /Гц): 2.66 (уш.с, 1 H, OH); 3.33—3.43 (м, 1 H, CH(CH=CH₂)₂); 5.00 (д, 1 H, CH—OH, J = 5.8); 5.13—5.27 (м, 4 H, CH=CH₂); 5.83—6.00 (м, 2 H, CH=CH₂); 7.63, 7.66 (м, 4 H, CH_{Ph}, AA'BB', ³ J_{AB} + ⁵ $J_{AB'}$ = 9.1), 7.89 (с, 1 H, H_{Triaz}). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (125 МГц, δ, м.д.): 54.34 (CH(CH=CH₂)₂); 69.41 (C—OH); 118.17, 118.92 (CH=CH₂); 119.58 (CH_{Triaz}); 121.99, 122.50, 133.03 (C_{Ph}); 135.79 (CH=CH₂); 136.13 (C_{Ph}); 136.40 (CH=CH₂); 150.20 (C_{Triaz}). Масс-спектр: найдено m/z 320.0393 [M + H]⁺; вычислено для C₁₄H₁₅BrN₃O⁺ 320.0393.

1-[1-(2,4,6-Трихлорфенил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил]-2-винилбут-3-ен-1-ол (5e). Синтезирован из альдегида 1e (56 мг, 0.20 ммоль), пентадиенил(дипропил)борана (98 мг, 0.60 ммоль) в диэтиловом эфире (6 мл). Выход 51 мг (74%), бесцветное твердое вещество, т.пл. 114 °С, R_f 0.69 (этилацетат—петролейный эфир, 3 : 1). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, δ, м.д.): 2.53 (уш.с, 1 H, OH); 3.27—3.45 (м, 1 H, CH(CH=CH₂)₂); 4.99—5.09 (м, 1 H, CH—OH); 5.10—5.31 (м, 4 H, CH=CH₂); 5.80—5.99 (м, 2 H, CH=CH₂), 7.53 (с, 2 H, CH_{Ph}), 7.61 (с, 1 H, H_{Triaz}). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (125 МГц, δ, м.д.): 54.70 (CH(CH=CH₂)₂); 69.52 (C—OH); 118.13, 118.77 (CH=CH₂); 123.88 (CH_{Triaz}); 129.01, 132.13, 134.65, 135.70 (C_{Ph}); 136.39, 137.39 (CH=CH₂); 149.35 (C_{Triaz}). Масс-спектр: найдено m/z 365.9927 [M + Na]⁺; вычислено для C₁₄H₁₂Cl₃N₃NaO⁺ 365.9938.

1-(3-Метил-1-фенил-5-хлор-1H-пиразол-4-ил)-2-винилбут-3-ен-1-ол (6). Синтезирован из альдегида 2 (100 мг, 0.45 ммоль), пентадиенил(дипропил)борана (222 мг, 1.35 ммоль) в диэтиловом эфире (13 мл). Выход 120 мг (92%), масло светло-желтого цвета, R_f 0.61 (этилацетат—петролейный эфир, 3 : 1). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, δ, м.д.): 2.39 (с, 3 H, Me); 3.25—3.39 (м, 1 H, CH(CH=CH₂)₂); 4.61 (д, 1 H, CH—OH, J = 9.2 Гц); 4.98—5.15 (м, 2 H, CH=CH₂); 5.25—5.40 (м, 2 H, CH=CH₂); 5.57—5.75 (м, 1 H, CH=CH₂); 5.85—6.03 (м, 1 H, CH=CH₂); 7.33—7.55 (м, 5 H, CH_{Ph}). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (125 МГц, δ, м.д.): 13.81 (Me); 54.83 (CH(CH=CH₂)₂); 68.55 (C—OH); 117.18 (C_{Pyraz}—CH(OH)); 117.29, 118.83 (CH=CH₂); 125.16 (C_{Ph}); 125.74 (C_{Pyraz}—Cl); 128.16, 129.06 (C_{Ph}); 136.23, 137.55

($\text{CH}=\text{CH}_2$); 138.32 (C_{Ph}), 148.59 ($\text{C}_{\text{pyraz}}=\text{N}$). Масс-спектр: найдено m/z 289.1102 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ вычисленно для $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_2\text{O}^+$ 289.1102.

Энантиселективное аллилборирование (общая методика). В колбу Шленка объемом 50 мл, снабженную магнитной мешалкой и септой, помещали альдегид, заполняли аргоном, затем вакуумировали. Трижды повторяли цикл аргон—вакуум, добавили диэтиловый эфир, перемешивали до полного растворения альдегида, затем по каплям добавляли (+)-*B*-аллилдиизопинокамфеилборан при комнатной температуре. После перемешивания в течение 1 ч к реакционной смеси добавили водный раствор NaOH (1%-ный, 10 мл) и H_2O_2 (33%-ный, 1 мл) и продолжили перемешивание еще 30 мин. Органическую фазу отделили и бесцветный водный слой экстрагировали хлороформом (3×25 мл). Объединенные органические слои вакуумировали (355 Торр) досуха. Полученный серо-желтый остаток очищали методом колоночной хроматографии (элюент — этилацетат—петролейный эфир, 1 : 1).

R(+)-1-(1-Бензил-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил)бут-3-ен-1-ол (3a). Получен из альдегида **1a** (75 мг, 0.40 ммоль) и (+)- Irc_2BAlI (131 мг, 0.40 ммоль) в эфире (20 мл). Выход 44 мг (48%), бесцветное твердое вещество, 87% *ee*; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +14.0$ (*c* 1.0, CHCl_3).

R(+)-1-(1-Фенил-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил)бут-3-ен-1-ол (3b). Получен из альдегида **1b** (60 мг, 0.35 ммоль) и (+)- Irc_2BAlI (114 мг, 0.35 ммоль) в эфире (18 мл). Выход 54 мг (72%), бесцветное твердое вещество, 93% *ee*; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +20.8$ (*c* 1.0, CHCl_3).

R(+)-1-[1-(4-Хлорфенил)-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил]-бут-3-ен-1-ол (3c). Получен из альдегида **1c** (104 мг, 0.50 ммоль) и (+)- Irc_2BAlI (163 мг, 0.50 ммоль) в эфире (25 мл). Выход 77 мг (62%), твердое вещество светло-желтого цвета, 80% *ee*; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +17.2$ (*c* 1.0, CHCl_3).

R(+)-1-[1-(4-Бромфенил)-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил]-бут-3-ен-1-ол (3d). Получен из альдегида **1d** (101 мг, 0.40 ммоль) и (+)- Irc_2BAlI (131 мг, 0.40 ммоль) в эфире (20 мл). Выход 94 мг (80%), бесцветное твердое вещество, 82% *ee*; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +13.6$ (*c* 1.0, CHCl_3).

R(+)-1-[1-(2,4,6-Трихлорфенил)-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил]бут-3-ен-1-ол (3e). Получен из альдегида **1e** (110 мг, 0.40 ммоль) и (+)- Irc_2BAlI (131 мг, 0.40 ммоль) в эфире (20 мл). Выход 106 мг (83%), бесцветное масло, 82% *ee*; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +17.8$ (*c* 1.0, CHCl_3).

R(+)-1-(3-Метил-1-фенил-5-хлор-1*H*-пирозол-4-ил)бут-3-ен-1-ол (4). Получен из альдегида **2** (88 мг, 0.40 ммоль) и (+)- Irc_2BAlI (131 мг, 0.40 ммоль) в эфире (20 мл). Выход 95 мг (90%), масло желтого цвета; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +23.7$ (*c* 1.0, CHCl_3). Разделить энантиомеры методом ВЭЖХ не удалось.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00275; <https://rscf.ru/project/22-13-00275/>).

Соблюдение этических норм

Настоящая статья не содержит описания исследований с использованием в качестве объектов животных и людей.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

Список литературы

1. L. Liang, D. Astruc, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 2933; DOI: 10.1016/j.ccr.2011.06.028.
2. N. Nehra, R. K. Tittal, V. D. Ghule, *ACS Omega*, 2021, **6**, 27089; DOI: 10.1021/acsomega.1c03668.
3. D. Dheer, V. Singh, R. Shankar, *Bioorg. Chem.*, 2017, **71**, 30; DOI: 10.1016/j.bioorg.2017.01.010.
4. B. Schulze, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 2522; DOI: 10.1039/C3CS60386E.
5. R. C. F. M. Reis, E. G. dos Santos, M. D. Benedetti, A. C. C. Reis, G. C. Brandão, G. N. da Silva, L. A. Diniz, R. S. Ferreira, I. S. Caldas, S. F. P. Braga, N. B. de Souza, *Eur. J. Med. Chem.*, 2023, **258**, 115622; DOI: 10.1016/j.ejmech.2023.115622.
6. S. K. Avula, S. Ullah, S. A. Halim, A. Khan, M. U. Anwar, R. Csuk, A. Al-Harrasi, A. Rostami, *ACS Omega*, 2023, **8**, 24901; DOI: 10.1021/acsomega.3c01291.
7. G. Lahmadi, M. Horchani, A. Dbeibia, A. Mahdhi, A. Romdhane, A. M. Lawson, A. Daïch, A. H. Harrath, H. Ben Jannet, M. Othman, *Molecules*, 2023, **28**, 4655; DOI: 10.3390/molecules28124655.
8. Y. T. Li, W. W. Lin, S. C. Chai, J. Wu, K. Annu, T. S. Chen, *J. Med. Chem.*, 2022, **65**, 16829; DOI: 10.1021/acs.jmedchem.2c01640.
9. S. Narsimha, S. K. Nukala, T. S. Jyostna, M. Ravinder, M. S. Rao, N. V. Reddy, *J. Heterocycl. Chem.*, 2020, **57**, 1655; DOI: 10.1002/jhet.3890.
10. K. Bozorov, J. Zhao, H. A. Aisa, *Bioorg. Med. Chem.*, 2019, **27**, 3511; DOI: 10.1016/j.bmc.2019.07.005.
11. P. K. Bangalore, S. K. Vagolu, R. K. Bollikanda, D. K. Veeragoni, P. C. Choudante, S. Misra, D. Sriram, B. Sridhar, S. Kantevari, *J. Nat. Prod.*, 2019, **83**, 26; DOI: 10.1021/acs.jnatprod.9b00475.
12. S. Zhang, Z. Xu, C. Gao, Q. C. Ren, L. Chang, Z. S. Lv, L. S. Feng, *Eur. J. Med. Chem.*, 2017, **138**, 501; DOI: 10.1016/j.ejmech.2017.06.051.
13. О. В. Андреева, М. М. Шулаева, Л. Ф. Сайфина, Б. Ф. Гарифуллин, М. Г. Беленок, В. В. Зарубаев, А. В. Слита, В. Э. Семенов, В. Е. Катаев, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2024, **73**, 1789 [O. V. Andreeva, M. M. Shulaeva, L. F. Saifina, B. F. Garifullin, M. G. Belenok, V. V. Zarubaev, A. V. Slita, V. E. Semenov, V. E. Kataev, *Russ. Chem. Bull.*, 2024, **73**, 1789; DOI: 10.1007/s11172-024-4296-5].

14. R. Kant, D. Kumar, D. Agarwal; R. D. Gupta, R. Tilak, S. K. Awasthi, A. Agarwal, *Eur. J. Med. Chem.*, 2016, **113**, 34; DOI: 10.1016/j.ejmech.2016.02.041.
15. G. Singh, B. Lal, R. Singh, N. George, G. Singh, Diksha, G. Kaur, H. Singh, R. K. Tittal, G. Kaur, J. Singh, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2023, **302**, 123163; DOI: 10.1016/j.saa.2023.123163.
16. И. О. Салимова, А. В. Березина, А. А. Моисеева, Н. В. Зык, Е. К. Белоглазкина, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2022, **71**, 267 [I. O. Salimova, A. V. Berezina, A. A. Moiseeva, N. V. Zyk, E. K. Beloglazkina, *Russ. Chem. Bull.*, 2022, **71**, 267; DOI: 10.1007/s11172-022-3407-4].
17. V. Motornov, R. Pohl, B. Klepetářová, P. Beier, *Chem. Commun.*, 2023, **59**, 9364; DOI: 10.1039/D3CC00987D.
18. D. Astruc, L. Liang, A. Rapakousiou, J. Ruiz, *Acc. Chem. Res.*, 2011, **45**, 630; DOI: 10.1021/ar200235m.
19. B. M. Mikhailov, Yu. N. Bubnov, *Organoboron Compounds in Organic Synthesis*, Harwood Academic Publishers, Chur, London, Paris, Utrecht, New York, 1984, 781 pp.
20. Yu. N. Bubnov, in *Science of Synthesis. Houben Weyl Methods of Molecular Transformations*, Eds D. S. Matteson, D. Kaufmann, George Thieme Verlag, Stuttgart, 2004, **6**, p. 945.
21. Yu. N. Bubnov, *Pure Appl. Chem.*, 1987, **59**, 895; DOI: 10.1351/pac198759070895.
22. М. Е. Гурский, С. Ю. Ердяков, Т. В. Потапова, Ю. Н. Бубнов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2008, **57**, 788 [M. E. Gurskii, S. Y. Erdyakov, T. V. Potapova, Yu. N. Bubnov, *Russ. Chem. Bull.*, 2008, **57**, 802; DOI: 10.1007/s11172-008-0119-3].
23. Yu. N. Bubnov, E. V. Klimkina, I. Zhun', F. V. Pastukhov, I. V. Yampolsky, *Pure Appl. Chem.*, 2000, **72**, 1641; DOI: 10.1351/pac200072091641.
24. Yu. N. Bubnov, F. V. Pastukhov, I. V. Yampolsky, A. V. Ignatenko, *Eur. J. Org. Chem.*, 2000, **8**, 1503; DOI: 10.1002/(SICI)1099-0690(200004)2000:8<1503::AID-EJOC1503>3.0.CO;2-7.
25. P. Niecypor, J. C. Mol, N. B. Bespalova, Yu. N. Bubnov, *Eur. J. Org. Chem.*, 2004, **4**, 812; DOI: 10.1002/ejoc.200300373.
26. N. Yu. Kuznetsov, G. D. Kolomnikova, V. N. Khrustalev, D. G. Golovanov, Yu. N. Bubnov, *Eur. J. Org. Chem.*, 2008, **33**, 5647; DOI: 10.1002/ejoc.200800755.
27. Ю. Н. Бубнов, Ю. Я. Спиридонов, Н. Ю. Кузнецов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2018, **67**, 345 [Yu. N. Bubnov, Yu. Ya. Spiridonov, N. Yu. Kuznetsova, *Russ. Chem. Bull.*, 2018, **67**, 345; DOI: 10.1007/s11172-018-2080-0].
28. Ю. Н. Бубнов, Е. Е. Демина, В. К. Бельский, Г. В. Затонский, А. В. Игнатенко, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1998, **47**, 2320 [Yu. N. Bubnov, E. E. Demina, V. K. Bel'sky, G. V. Zatonsky, A. V. Ignatenko, *Russ. Chem. Bull.*, 1998, **47**, 2249; DOI: 10.1007/BF02494291].
29. A. G. Mikhailovskii, A. V. Ignatenko, Yu. N. Bubnov, *Chem. Heterocycl. Compd.*, 1998, **34**, 785; DOI: 10.1007/BF02251683.
30. H. A. Clement, D. G. Hall, in *PATAI'S Chemistry of Functional Groups*, John Wiley & Sons, New York, 2020, **1**; DOI: 10.1002/9780470682531.pat0968.
31. C. Diner, K. Sczabó, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 2; DOI: 10.1021/jacs.6b10017.
32. P. Barrio, E. Rodríguez, S. Fustero, *Chem. Rec.*, 2016, **16**, 2046; DOI: 10.1002/tcr.201600069.
33. М. Е. Гурский, И. Д. Гринев, А. В. Геидерих, А. В. Игнатенко, Ю. Н. Бубнов, В. И. Мстиславский, Ю. А. Устынюк, *Organometallics*, 1992, **11**, 4056; DOI: 10.1021/om00060a022.
34. М. Е. Гурский, И. Д. Гринев, Ю. В. Ил'ичев, А. В. Игнатенко, Ю. Н. Бубнов, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1992, **31**, 781; DOI: 10.1002/anie.199207811.
35. И. Д. Гринев, М. Е. Гурский, Ю. Н. Бубнов, *Organometallics*, 1996, **15**, 3696; DOI: 10.1021/om950863e.
36. М. Е. Гурский, И. Д. Гринев, А. В. Бувич, Ю. Н. Бубнов, *Organometallics*, 1994, **13**, 4658; DOI: 10.1021/om00024a004.
37. И. Д. Гринев, О. Л. Ток, М. Е. Гурский, Ю. Н. Бубнов, *Chem.—Eur. J.*, 1996, **2**, 1483; DOI: 10.1002/chem.19960021122.
38. И. Д. Гринев, О. Л. Ток, Н. А. Гринев, Ю. Н. Бубнов, P. R. Schreiner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 1034; DOI: 10.1021/ja9724699.
39. О. Л. Ток, И. Д. Гринев, Е. М. Коробач, Ю. Н. Бубнов, *Chem. Commun.*, 2000, **4**, 311; DOI: 10.1039/A909574H.
40. Yu. N. Bubnov, A. V. Geiderikh, A. V. Ignatenko, P. Yu. Meleshkin, M. E. Gurskii, *Mendeleev Commun.*, 1994, **6**, 214; DOI: 10.1070/MC1994v004n06ABEH000419.
41. H. C. Brown, P. K. Jadhav, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 2092; DOI: 10.1021/ja00345a085.
42. W. R. Roush, A. E. Walts, L. R. Hoong, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 8186; DOI: 10.1021/JA00312A062.
43. D. S. Barnett, P. N. Moquist, S. E. Schaus, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 8679; DOI: 10.1002/anie.200904715.
44. H.—X. Huo, J. R. Duvall, M. Y. Huang, R. Hong, *Org. Chem. Front.*, 2014, **1**, 303; DOI: 10.1039/C3QO00081H.
45. V. Rauniyar, D. G. Hall, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **118**, 2486; DOI: 10.1002/anie.200504432.
46. J. P. Wagner, P. R. Schreiner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 12274; DOI: 10.1002/anie.201503476.
47. И. Д. Гринев, *Catalysts*, 2022, **12**, 214; DOI: 10.3390/catal12020214.
48. APEX3, SAINT and SADABS, Bruker AXS Inc, Madison, Wisconsin, USA, 2019.
49. L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.*, 2015, **48**, 3; DOI: 10.1107/S1600576714022985.
50. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., A*, 2015, **71**, 3; DOI: 10.1107/S2053273314026370.
51. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., C*, 2015, **71**, 3; DOI: 10.1107/S2053229614024218.
52. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, **42**, 339; DOI: 10.1107/S0021889808042726.
53. L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 2012, **45**, 849; DOI: 10.1107/S0021889812029111.

54. J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 6615; DOI: 10.1039/B810189B.
55. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Jr. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09, rev. D.01*; Gaussian, Inc., 2013.
56. A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 1988, **38**, 3098; DOI: 10.1103/PhysRevA.38.3098.
57. R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**, 724; DOI: 10.1063/1.1674902.
58. W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 2257; DOI: 10.1063/1.1677527.
59. P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta*, 1973, **28**, 213; DOI: 10.1007/bf00533485.
60. M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**, 3654; DOI: 10.1063/1.444267.
61. M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 2797; DOI: 10.1021/ja00374a017.
62. V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, T. L. Windus, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 1223; DOI: 10.1063/1.476673.
63. A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 6378; DOI: 10.1021/jp810292n.
64. H. Song, N. J. Rogers, V. Brabec, G. J. Clarkson, J. P. C. Coverdale, H. Kostrhunova, R. M. Phillips, M. Postings, S. L. Shepherd, P. Scott, *Chem. Commun.*, 2020, **56**, 6392; DOI: 10.1039/D0CC02429E.
65. Z. C. Dai, Y. F. Chen, M. Zhang, S. K. Li, T. T. Yang, L. Shen, J. X. Wang, S. S. Qian, H. L. Zhu, Y. H. Ye, *Org. Biomol. Chem.*, 2015, **13**, 477; DOI: 10.1039/C4OB01758G.
66. H. Hagiwara, R. Minoura, T. Udagawa, K. Mibu, J. Okabayashi, *Inorg. Chem.*, 2020, **59**, 9866; DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c01069.
67. И. Я. Квитко, Б. А. Порай-Кошитц, *Журн. общ. химии*, 1966, **2**, 169.
68. Л. И. Захаркин, В. И. Станко, *Изв. АН. СССР. Сер. хим.*, 1960, **9**, 1896 [L. I. Zakharkin, V. I. Stanko, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 1960, **9**, 1774; DOI: 10.1007/BF00906592].
69. H. C. Brown, P. K. Jadhav, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 2092; DOI: 10.1021/ja00345a085.
70. М. Е. Гурский, И. Д. Гринев, А. В. Геидерих, А. В. Игнатенко, Ю. Н. Бубнов, В. И. Мстиславский, Ю. А. Устынюк, *Organometallics*, 1992, **11**, 4056; DOI: 10.1021/om00060a022.
71. D. Yadav, N. Singh, T. W. Kim, J. Y. Kim, N.-J. Park, J.-O. Baeg, *Green Chem.*, 2019, **21**, 2677; DOI: 10.1039/C9GC00894B.

Поступила в редакцию 23 июля 2024;
после доработки — 1 августа 2024;
принята к публикации 2 августа 2024