

Н. А. Бумагин^{1*}, И. С. Веселов¹, Д. С. Белов¹

**ЭФФЕКТИВНАЯ АКТИВАЦИЯ ФОСФИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ
ПАЛЛАДИЯ В РЕАКЦИЯХ ГЕТАРИЛБОРНЫХ КИСЛОТ
С АРИЛГАЛОГЕНИДАМИ В ВОДНЫХ СРЕДАХ**

Разработан простой и эффективный способ активации фосфиновых комплексов палладия в реакции Сузуки за счёт применения в качестве реакционной среды воды вместо органических растворителей (TON до 9800, TOF до 58800 ч⁻¹). Предложенный способ послужил основой метода синтеза гетеробиариллов с фурильными и тиенильными группами с высокими выходами.

Ключевые слова: вода, гетарилборные кислоты, фосфиновые комплексы палладия, активация, реакция Сузуки.

Катализируемое палладием кросс-сочетание арилборных кислот с арилгалогенидами (реакция Сузуки) широко используется в современном органическом синтезе в качестве удобного и универсального метода получения биариллов, в том числе содержащих гетероароматические группы [1, 2]. Большой интерес с практической точки зрения вызывают гетеробиарильные соединения с фурильными и тиенильными заместителями, на основе которых в настоящее время ведутся разработки новых лекарственных средств [3–6]. Кроме того, политиофеновые структуры часто входят в состав токопроводящих полимеров [7]. Однако используемые для их синтеза 2-фурил- и 2-тиенилборные кислоты склонны к протодеборированию, поэтому их применение в реакции Сузуки крайне затруднительно. Для решения этой проблемы вместо гетарилборных кислот предложены их производные с метилиминодиуксусной кислотой (MIDA бораты) [8], циклические триолбораты [9] и трифторборатные соли [10], которые более устойчивы к протодеборированию в основных средах. Другой подход заключается в разработке более активных палладиевых катализаторов, которые позволяют проводить кросс-сочетание при температуре не выше 40 °С, т. е. в условиях, в которых гетарилборные кислоты устойчивы к протонолизу [2]. Однако необходимость использования большого количества Pd-катализатора с дорогостоящими фосфиновыми лигандами на основе *ortho*-замещённых бифенилов (лиганды Бухвальда) в количестве до 10 моль. %, работа в строго инертной атмосфере, длительная процедура получения производных борных кислот, часто большая продолжительность реакций, использование токсичных и пожароопасных органических растворителей затрудняют масштабное применение этих методов.

Оптимальным решением данной проблемы было бы использование в качестве катализаторов наиболее простых и доступных соединений или комплексов палладия в минимальных количествах и применение воды как реакционной среды. Вода обладает целым комплексом уникальных свойств, которые делают её чрезвычайно привлекательным растворителем для проведения каталитических процессов и разработки экологически чистых технологий тонкого органического синтеза. С позиций безопасности вода не токсична, пожаро- и взрывобезопасна. Повсеместная доступность и низкая сто-

имость воды (даже дистиллированной) ставят её вне конкуренции и с экономической точки зрения. Полярность и очень высокая диэлектрическая константа воды облегчают протекание ионных реакций. Высокие теплопроводность, теплоемкость и теплота испарения позволяют одновременно обеспечить интенсивность и безопасность каталитических процессов образования связи углерод–углерод, которые протекают со значительным тепловым эффектом. Значение плотности воды (1 г/см^3) обеспечивает достаточно хорошее отделение большинства органических веществ. Однако для реализации всех преимуществ проведения каталитических процессов в воде необходимо решить ключевую проблему чрезвычайно низкой растворимости большинства органических соединений в воде.

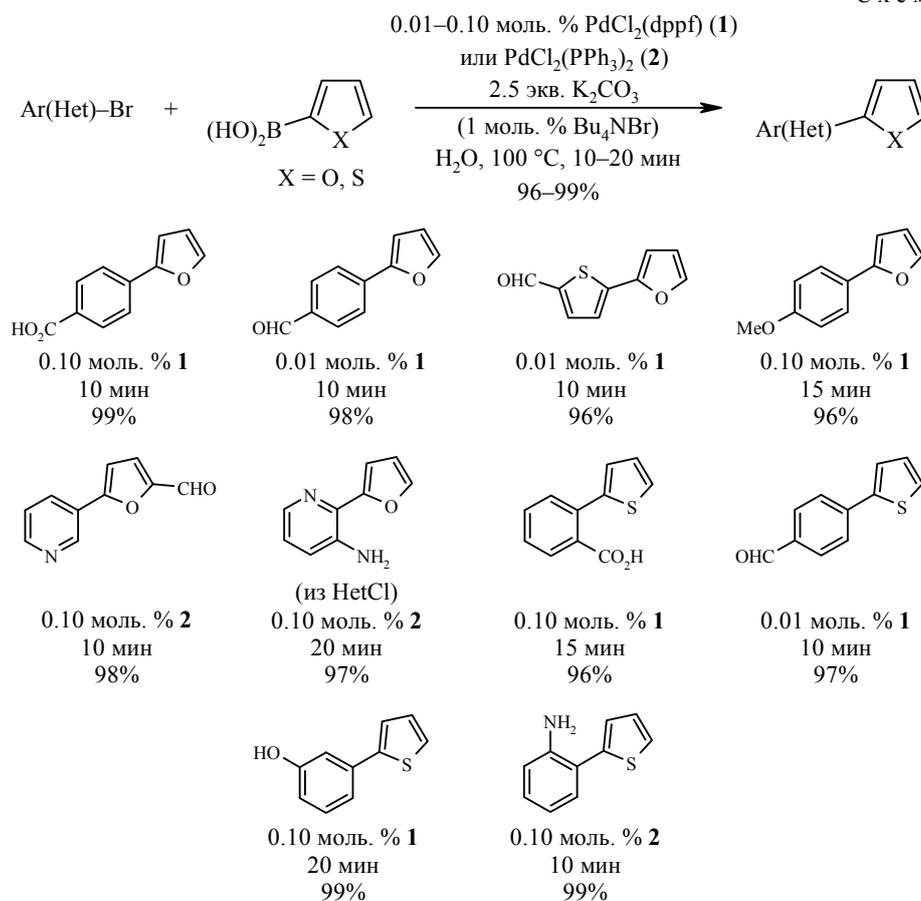
Первые работы по проведению реакций кросс-сочетания в воде были выполнены в 1980–1990-е гг. при катализе "безлигандным" палладием [11–17], водорастворимыми фосфиновыми комплексами палладия [18–20] или в присутствии межфазных переносчиков [21–24]. Различные аспекты проведения гомогенного или гетерогенного катализа в воде или водных средах, включая критическую оценку экологической безопасности предлагаемых методов, подробно проанализированы в обзорах, например [25–27]. Особый интерес привлекают работы по проведению каталитических реакций в водных средах в условиях микроволнового облучения [28]. Одновременное использование воды и микроволнового излучения настолько активизирует каталитическую систему, что реакция Сузуки, согласно [29, 30], эффективно протекает даже на следовых количествах палладия (H_2O , MW, 150 Вт, 0.05–2.50 м. д. Pd, Na_2CO_3 , 1 экв. Cu_4NBr , 150°C , 5 мин, выходы до 99%). Однако данная методика требует применения высокочистых арилборных кислот [30]. Недавно было показано, что реакция Сузуки разнообразных арил(гетарил)-галогенидов и MIDA боратов легко осуществляется при комнатной температуре в водной среде без добавок органических растворителей в присутствии неионного амфифила TPGS-750-M (аддукт полиэтиленгликоля и α -токоферола) (2 моль. % $\text{PdCl}_2(\text{dtbpf})$ (dtbpf – 1,1'-бис(ди-*трет*-бутилфосфино)-ферроцен), 3 экв. Et_3N , TPGS-750-M/ H_2O (2 вес. %), 1 моль/л, 20°C , 16–24 ч, выходы до 99 %) [31].

В данной работе в продолжение наших исследований по разработке новых каталитических систем [32, 33] показано, что эффективность фосфиновых комплексов палладия может быть повышена в десятки и сотни раз, если катализ реакций кросс-сочетания проводить в воде в отсутствие органических растворителей. На примере реакции 2-фурилборной кислоты с 4-бромбензойной кислотой нами впервые показано, что в водной среде фосфиновый комплекс палладия становится чрезвычайно эффективным катализатором кросс-сочетания (схема 1). При катализе 0.1 моль. % комплекса $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ (**1**) (dppf – 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен) в присутствии K_2CO_3 без инертной атмосферы в кипящей воде реакция завершается в течение 10 мин с образованием 4-(2-фурил)бензойной кислоты с количественным выходом. Следует отметить, что в этих условиях 4-бромбензойная кислота под действием основания быстро превращается в соль, и в реакцию кросс-сочетания вступает 4-бромбензоат калия. Ещё более удивительный результат был получен при попытке катализа трифенилфосфиновым комплексом палладия $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (**2**) реакции 2-тиенилборной кислоты с малоактивным и нерастворимым в воде 2-броманилином. В присутствии 0.1 моль. % комплекса **2** и 1 моль. % Cu_4NBr , который выполняет роль катализатора меж-

фазного переноса, в реакции при 100 °С за 10 мин образуется 2-(2-тиенил)-анилин с количественным выходом. В отсутствие комплексов палладия в реакциях не наблюдается образования продуктов кросс-сочетания даже в следовых количествах (100 °С, 60 мин).

Эти принципиальные результаты по эффективному катализу реакции Сузуки фосфиновыми комплексами палладия в водной среде послужили основой метода получения биариллов с фурильными и тиенильными группами. В разработанных условиях (0.01–0.10 моль. % Pd комплекса **1** или **2**, 2.5 экв. K_2CO_3 , для водонерастворимых арилгалалогенидов – с добавкой 1 моль. % Bu_4NBr , вода, 100 °С) 2-фурил- и 2-тиенилборные кислоты реагируют с различными арилбромидами с электроноакцепторными и электронодонорными группами с образованием соответствующих гетеробиариллов с высокими выходами (схема 1).

Схема 1



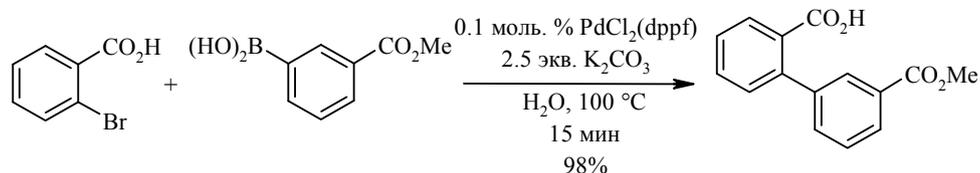
Эффективность каталитической системы в водной среде настолько высока, что в случае активированных арилбромидов с электроноакцепторными заместителями количество палладиевого катализатора может быть уменьшено до 0.01 моль. %, не влияя при этом на выход продуктов и продолжительность реакции. В этих условиях 4-бромбензальдегид и 5-бромтиофен-2-карбальдегид гладко взаимодействуют с 2-фурил- и 2-тиенилборной кислотами, давая соответствующие продукты кросс-сочетания с выходами 96–98%. Для сравнения: в этаноле при катализе 1 моль. % фосфинового комплекса

$\text{Pd}(\text{OAc})_2 + 2\text{RuPhos}$ аналогичные реакции протекают при $85\text{ }^\circ\text{C}$ в строго инертной атмосфере и завершаются в течение 2–24 ч (RuPhos – дициклогексил-(2',6'-диизопропилфенил-2-ил)фосфин) [10].

На примере синтеза 2-(2-фурил)пиридин-3-амина показано, что в найденных условиях вместо гетарилбромидов в ряде случаев могут использоваться более дешёвые хлориды (схема 1). В присутствии 0.1 моль. % комплекса **2** реакция 3-амино-2-хлорпиридина с 2-фурилборной кислотой за 20 мин приводит к получению целевого соединения с практически количественным выходом. В сухом диоксане при катализе 3 моль. % $\text{Pd}[\text{P}(t\text{-Bu})_3]_2$ для завершения этой реакции потребовалось кипячение реакционной смеси в течение 18 ч и двукратный избыток 2-фурилборной кислоты, выход составил 88% [34].

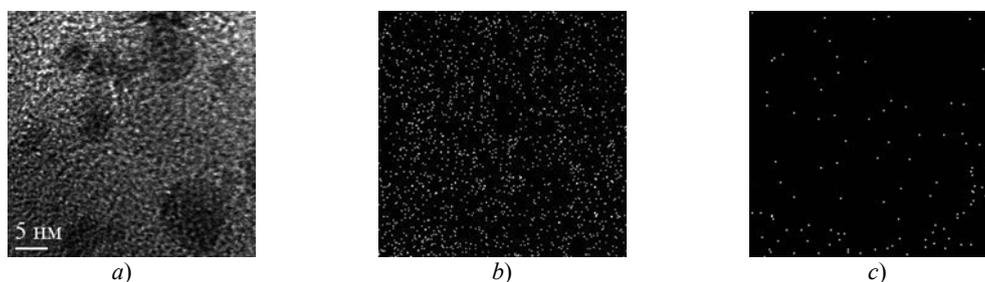
Потенциальные возможности разработанной каталитической системы для синтеза полифункциональных соединений продемонстрированы на примере получения с высоким выходом 3'-(метоксикарбонил)бифенил-2-карбоновой кислоты, содержащей одновременно карбоксильную и сложноэфирную группы (схема 2).

С х е м а 2



Следует отметить, что все представленные выше реакции осуществлялись на воздухе в отсутствие инертной атмосферы. В диапазоне количеств катализатора от 0.01 до 0.10 моль. % ни в одном случае по ходу реакций не наблюдалось образования палладиевой черни, и реакционные смеси оставались практически бесцветными вплоть до завершения реакции. Наблюдения проводились методом отбора проб с помощью оптического микроскопа с увеличением до 2000 раз с видеоокуляром. В момент образования агрегатов палладиевой черни (0.8–2.0 мкм) в реакционной смеси по данным ТСХ полностью отсутствовал арил(гетарил)галогенид.

Анализ проб, взятых из реакционной смеси при конверсиях 40–80%, методом проникающей электронной спектроскопии (ПЭМ) высокого разрешения показал также отсутствие образования по ходу реакции наночастиц палладия диаметром более 1 нм (рисунок, *a*). В то же время на снимках, полученных с использованием метода рентгеновского энергодисперсионного анализа (рисунок, *b,c*), видно, что частицы палладия равномерно распределены



ПЭМ микрофотография пробы из реакции 2-фурилборной кислоты с 4-бромбензойной кислотой (конверсия 80 %) (*a*) с картой распределения элементов: (*b*) углерода и (*c*) палладия

среди углеродсодержащих соединений (ArBr , $\text{Ar}^1\text{B}(\text{OH})_2$, ArAr^1 , K_2CO_3). Данные микроскопии позволяют предположить, что в изученных условиях ни палладиевая чернь, ни наноразмерный палладий не вносят существенного вклада в катализ. Возможно, что в каталитическом цикле принимают участие субнанокластеры палладия или молекулярные комплексы палладия со слабокоординированными фосфиноксидными лигандами, которые могут образовываться в условиях проведения реакции в водно-основной среде [35]. Это предположение совпадает с данными работы [36], в которой показано, что наиболее вероятными интермедиатами в реакциях кросс-сочетания, проводимых в одинаковых условиях (0.3–300 м. д. Pd, *N*-метилпирролидон, 135 °С, KOAc, 1 об. % H_2O , 8–24 ч), независимо от используемого источника Pd (наночастицы, соли, палладациклы, фосфиновые комплексы, Pd-чернь), являются трёх- и четырёхатомные субнанокластеры палладия. Небольшие добавки воды или аминов в условиях проведения реакций вызывают быстрое образование каталитически активных (TOF до $2 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$) и устойчивых в течение длительного периода кластеров палладия. В отсутствие добавок воды "атомизация" наночастиц палладия под действием арилгалогенидов происходит медленно, и во всех реакциях наблюдается примерно двухчасовой индукционный период.

Таким образом, на примере реакций кросс-сочетания с участием проблемных гетарилборных кислот показано, что в водной среде наблюдается эффективная активация фосфиновых комплексов палладия (TON до 9800, TOF до 58800 ч^{-1}). В разработанных условиях реакции протекают с практически количественными выходами, что позволяет максимально упростить стадию выделения целевых соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на фурье-спектрофотометре Protege-460 фирмы Nicolet в плёнке. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance-II NMR 400 (400 и 100 МГц соответственно). Масс-спектры записаны на приборе Hewlett Packard 5890/5972 в режиме ионизации ЭУ (70 эВ). Элементный анализ проведён на элементном анализаторе vario Micro cube. Температуры плавления определены на приборе Кофлера. Микрофотографии образцов проб из реакционной смеси получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-100CX II. Реагенты и растворители фирм Aldrich, Acros Organics и Merck использованы без дополнительной очистки.

Реакция Сузуки при катализе фосфиновыми комплексами палладия 1 и 2 (общая методика). К смеси 1.20 ммоль гетарилборной кислоты, 1.00 ммоль арил(гетарил)бромид, 3.22 г (0.01 ммоль) Cu_4NBr (для водонерастворимых ArX) и 0.35 г (2.50 ммоль) K_2CO_3 в 5 мл H_2O , предварительно нагретой до 80 °С, добавляют 0.01–0.10 моль. % Pd в виде 0.1 мл раствора комплексов **1** или **2** в CHCl_3 (0.001–0.010 моль/л). Реактор, снабжённый обратным холодильником, помещают в предварительно нагретую до 150 °С силиконовую баню, реакционную смесь интенсивно перемешивают при кипении до полной конверсии (количество катализатора, время реакции и выходы целевых соединений указаны на схемах 1 и 2). Ход реакции контролируют методом ТСХ (элюент гексан– Et_2O , 3:1). В случае активированных арилбромидов реакция протекает очень экзотермично, поэтому при масштабировании синтеза необходимо использовать эффективный обратный холодильник.

При образовании в качестве продуктов реакции гетарилбензойных кислот для получения аналитически чистого образца реакционную смесь разбавляют водой,

нагревают, фильтруют горячей для освобождения от незначительного количества (~0.01–0.10 моль. %) палладиевой черни, добавляют 10–15% водный спирт, нагревают до ~50 °С и медленно подкисляют 5% HCl до pH 2–3 при перемешивании. В итоге формируются хорошо фильтрующиеся осадки, и без применения хроматографических методов получают аналитически чистые образцы. В случае водонерастворимых гетеробиариллов реакционную смесь разбавляют насыщенным раствором NaCl, экстрагируют Et₂O или EtOAc, экстракт сушат над Na₂SO₄ и фильтруют через небольшой слой силикагеля. Растворитель удаляют при пониженном давлении, остаток, как правило, имеет чистоту не менее 99%. Аналитически чистые образцы получают перекристаллизацией гетеробиариллов из минимального количества водного спирта (10–20% H₂O) или путём перевода аминов в гидрохлориды.

Ниже представлены характеристики некоторых из синтезированных соединений.

4-(2-Фурил)бензойная кислота. Белый кристаллический порошок, т. пл. 231–232 °С (т. пл. 230–232 °С [37]). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆-CDCl₃, 1:3), δ, м. д. (*J*, Гц): 6.65 (1H, д, д, *J* = 3.4, *J* = 1.8, H-4 Fur); 7.15 (1H, д, *J* = 3.4, H-3 Fur); 7.78–7.83 (3H, м, H-3,5, H-5 Fur); 7.98 (2H, д, *J* = 8.5, H-2,6); 12.90 (1H, уш. с, COOH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-d₆-CDCl₃, 1:3), δ, м. д.: 104.8 (C-3 Fur); 108.9 (C-4 Fur); 125.3 (C-1); 128.4 (C-3,5); 130.2 (C-2,6); 133.3 (C-4); 141.8 (C-5 Fur); 154.6 (C-2 Fur); 171.1 (COOH). Найдено, %: C 70.12; H 4.35. C₁₁H₈O₃. Вычислено, %: C 70.21; H 4.29.

2-(2-Тиенил)бензойная кислота. Кристаллический порошок телесного цвета, т. пл. 97–98 °С (т. пл. 95–97 °С [38]). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆-CDCl₃, 1:3), δ, м. д. (*J*, Гц): 7.04–7.12 (2H, м, H-3,4 Th); 7.36 (1H, д, д, *J* = 4.9, *J* = 1.3, H-5 Th); 7.60–7.80 (3H, м, H-4,5,6); 7.89 (1H, д, *J* = 7.6, H-3). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-d₆-CDCl₃, 1:3), δ, м. д.: 126.1 (C-5 Th); 126.9 (C-3 Th); 127.3 (C-4, Th); 127.9 (C-4); 130.2 (C-2); 130.6 (C-3); 131.8 (C-6); 132.0 (C-5); 135.3 (C-1); 141.7 (C-2 Th); 171.1 (COOH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 204 [M]⁺ (100), 187 (23), 171 (35), 115 (27). Найдено, %: C 64.60; H 4.02; S 15.61. C₁₁H₈O₂S. Вычислено, %: C 64.69; H 3.95; S 15.70.

2-(2-Тиенил)анилин. Светло-коричневый порошок, т. пл. 36–37 °С (т. пл. 35–37 °С [39]). ИК спектр, *v*, см⁻¹: 3451, 3373, 3069, 2992, 2924, 1615, 1488, 1452, 1304, 1204, 1158, 955, 848, 751, 703. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 3.96 (2H, уш. с, NH₂); 6.76–6.82 (2H, м, H-3,5); 7.10–7.17 (2H, м, H-4, H-4 Th); 7.19 (1H, д, *J* = 3.1, H-3 Th); 7.28 (1H, д, *J* = 7.6, H-6); 7.32 (1H, *J* = 5.3, H-5 Th). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 115.9 (C-3); 118.5 (C-5); 120.0 (C-1); 125.2 (C-5 Th); 125.8 (C-3 Th); 127.5 (C-4 Th); 129.1 (C-4); 131.0 (C-6); 141.5 (C-2 Th); 144.0 (C-2). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 175 [M]⁺ (91), 147 (10), 130 (100), 115 (22), 103 (25). Найдено, %: C 68.48; H 5.26; N 7.90; S 18.36. C₁₀H₉NS. Вычислено, %: C 68.54; H 5.18; N 7.99; S 18.30.

4-(2-Фурил)бензальдегид. Светло-жёлтый порошок, т. пл. 43–44 °С (т. пл. 42–44 °С [40]). ИК спектр, *v*, см⁻¹: 3018, 2917, 2849, 1696, 1608, 1565, 1476, 1215, 1169, 1012. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 6.52 (1H, д, д, *J* = 3.3, *J* = 2.0, H-4 Fur); 6.83 (1H, д, *J* = 3.3, H-3 Fur); 7.54 (1H, д, *J* = 2.0, H-5 Fur); 7.79 (2H, д, д, *J* = 8.0, *J* = 2.5, H-3,5); 7.88 (2H, д, д, *J* = 8.0, *J* = 2.0, H-2,6); 9.99 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 108.1 (C-3 Fur); 112.2 (C-4 Fur); 123.8 (C-3,5); 130.3 (C-2,6); 134.8 (C-4); 136.0 (C-1); 143.6 (C-5 Fur); 152.5 (C-2 Fur); 191.5 (CHO). Найдено, %: C 76.66; H 4.77. C₁₁H₈O₂. Вычислено, %: C 76.73; H 4.68.

2-(2-Фурил)пиридин-3-амин [34]. Светло-жёлтое масло. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 4.52 (2H, уш. с, NH₂); 6.56 (1H, д, д, *J* = 3.4, *J* = 1.8, H-4 Fur); 6.97 (1H, д, *J* = 3.3, H-3 Fur); 7.02 (1H, д, д, *J* = 9.4, *J* = 1.9, H-4); 7.17 (1H, д, д, *J* = 9.4, *J* = 4.2, H-5); 7.40 (1H, д, *J* = 1.8, H-5 Fur); 7.91 (1H, д, д, *J* = 4.2, *J* = 1.9, H-6). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 107.8 (C-3 Fur); 110.5 (C-4 Fur); 122.3 (C-4); 123.6 (C-5); 138.5 (C-2); 139.7 (C-3); 141.9 (C-5 Fur); 142.7 (C-6); 151.2 (C-2 Fur). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 160 [M]⁺ (100), 131 (62), 104 (17). Найдено, %: C 67.41; H 5.10; N 17.43. C₉H₈N₂O. Вычислено, %: C 67.49; H 5.03; N 17.49.

5-(2-Фурил)тиофен-2-карбальдегид. Светло-оранжевый порошок, т. пл. 39–40 °С (т. пл. 38 °С [41]). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 6.49 (1H, д, д, *J* = 3.4,

$J = 1.9$, H-4 Fur); 6.77 (1H, д, $J = 3.4$, H-3 Fur); 7.32 (1H, д, $J = 4.0$, H-4 Th); 7.50 (1H, д, $J = 1.9$, H-5 Fur); 7.70 (1H, д, $J = 4.0$, H-3 Th); 9.91 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 108.8 (C-3 Fur); 112.4 (C-4 Fur); 123.0 (C-3 Th); 137.3 (C-4 Th); 141.6 (C-2 Th); 142.4 (C-5 Th); 143.6 (C-5 Fur); 148.3 (C-2 Fur); 182.7 (CHO). Найдено, %: C 60.59; H 3.46; S 17.92. $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 60.66; H 3.39; S 17.99.

2-(4-Метоксифенил)фуран [42], **4-(2-тиенил)бензальдегид** [43], **3-(2-тиенил)-фенол** [44], **5-(3-пиридил)фуран-2-карбальдегид** [45] и **2-(3'-метоксикарбонил)-бифенил-2-карбоновая кислота** [46] также являются известными соединениями, физико-химические характеристики полученных по описанному выше методу продуктов соответствуют литературным данным.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 11-08-00353-а и 14-08-00620).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Suzuki, Y. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **40**, 894 (2011).
2. T. Kinzel, Y. Zhang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 14073 (2010).
3. V. Pomel, J. Klicic, D. Covini, D. D. Church, J. P. Shaw, K. Roulin, F. Burgat-Charvillon, D. Valognes, M. Camps, C. Chabert, C. Gillieron, B. Françon, D. Perrin, D. Leroy, D. Gretener, A. Nichols, P. A. Vitte, S. Carboni, C. Rommel, M. K. Schwarz, T. Rückle, *J. Med. Chem.*, **49**, 3857 (2006).
4. P. Villain-Guillot, M. Gualtieri, L. Bastide, F. Roquet, J. Martinez, M. Amblard, M. Pugniere, J. P. Leonetti, *J. Med. Chem.*, **50**, 4195 (2007).
5. A. R. Katritzky, S. R. Tala, H. Lu, A. V. Vakulenko, Q.-Y. Chen, J. Sivapackiam, K. Pandya, S. Jiang, A. K. Debnath, *J. Med. Chem.*, **52**, 7631 (2009).
6. B. E. Sleebs, W. J. A. Kersten, S. Kulasegaram, G. Nikolakopoulos, E. Hatzis, R. M. Moss, J. P. Parisot, H. Yang, P. E. Czabotar, W. D. Fairlie, E. F. Lee, J. M. Adams, L. Chen, M. F. van Delft, K. N. Lowes, A. Wei, D. C. S. Huang, P. M. Colman, I. P. Street, J. B. Baell, K. Watson, G. Lessene, *J. Med. Chem.*, **56**, 5514 (2013).
7. G. Inzelt, *Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry*, Springer, New York, 2012, p. 23.
8. D. M. Knapp, E. P. Gillis, M. D. Burke, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6961 (2009).
9. Y. Yamamoto, M. Takizawa, X.-Q. Yu, N. Miyaoura, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 928 (2008).
10. G. A. Molander, B. Canturk, L. E. Kennedy, *J. Org. Chem.*, **74**, 973 (2009).
11. Н. А. Бумагин, Н. П. Андрюхова, И. П. Белецкая, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1449 (1988). [*Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, **37**, 1285 (1988).]
12. N. A. Bumagin, P. G. More, I. P. Beletskaya, *J. Organomet. Chem.*, **371**, 397 (1989).
13. Н. А. Бумагин, В. В. Быков, И. П. Белецкая, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2394 (1989). [*Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, **38**, 2206 (1989).]
14. Н. А. Бумагин, В. В. Быков, И. П. Белецкая, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2672 (1990). [*Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, **39**, 2426 (1990).]
15. Н. А. Бумагин, В. В. Быков, И. П. Белецкая, *Докл. АН СССР*, **315**, 1133 (1990).
16. A. I. Roshchin, N. A. Bumagin, I. P. Beletskaya, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 125 (1995).
17. N. A. Bumagin, V. V. Bykov, *Tetrahedron*, **53**, 14437 (1997).
18. A. L. Casalnuovo, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4324 (1990).
19. M. Safi, D. Sinou, *Tetrahedron Lett.*, **32**, 2025 (1991).
20. J.-P. Genet, E. Blart, M. Savignac, *Synlett*, 715 (1992).
21. T. Jeffery, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 3051 (1994).
22. N. A. Bumagin, V. V. Bykov, L. I. Sukhomlinova, T. P. Tolstaya, I. P. Beletskaya, *J. Organomet. Chem.*, **486**, 259 (1995).
23. N. A. Bumagin, L. I. Sukhomlinova, E. V. Luzikova, T. P. Tolstaya, I. P. Beletskaya, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 897 (1996).

24. D. Badone, M. Baroni, R. Cardamone, A. Ielmini, U. Guzzi, *J. Org. Chem.*, **62**, 7170 (1997).
25. V. Polshettiwar, A. Decottignies, C. Len, A. Fihri, *ChemSusChem*, **3**, 502 (2010).
26. M. Lamblin, L. Nassar-Hardy, J.-C. Hierso, E. Fouquet, F.-X. Felpin, *Adv. Synth. Catal.*, **352**, 33 (2010).
27. M. Bakherad, *Appl. Organomet. Chem.*, **27**, 125 (2013).
28. N. E. Leadbeater, *Chem. Commun.*, 2881 (2005).
29. N. E. Leadbeater, M. Marco, *Org. Lett.*, **4**, 2973 (2002).
30. R. K. Arvela, N. E. Leadbeater, M. S. Sangi, V. A. Williams, P. Granados, R. D. Singer, *J. Org. Chem.*, **70**, 161 (2005).
31. N. A. Isley, F. Gallou, B. H. Lipshutz, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 17707 (2013).
32. V. I. Potkin, N. A. Bumagin, S. K. Petkevich, A. S. Lyakhov, D. A. Rudakov, M. V. Livantsov, N. E. Golantsov, *Synthesis*, **44**, 151 (2012).
33. Н. А. Бумагин, С. К. Петкевич, А. В. Клецков, М. В. Ливанцов, Н. Е. Голанцов, В. И. Поткин, *ХГС*, 1633 (2013).
34. M. L. Read, A. Krapp, P. O. Miranda, L.-L. Gundersen, *Tetrahedron*, **68**, 1869 (2012).
35. В. В. Быков, Н. А. Бумагин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1401 (1997). [*Russ. Chem. Bull.*, **46**, 1346 (1997).]
36. A. Leyva-Pérez, J. Oliver-Meseguer, P. Rubio-Marqués, A. Corma, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **52**, 11554 (2013).
37. D. N. Korolev, N. A. Bumagin, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 5751 (2005).
38. M. Solbakken, J. Skramstad, *Acta Chem. Scand.*, **47**, 1214 (1993).
39. P. A. S. Smith, J. H. Boyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2626 (1951).
40. M. Marinozzi, A. Carotti, E. Sansone, A. Macchiarulo, E. Rosatelli, R. Sardella, B. Natalini, G. Rizzo, L. Adorini, D. Passeri, F. De Franco, M. Pruzanski, R. Pellicciari, *Bioorg. Med. Chem.*, **20**, 3429 (2012).
41. M. A. Ismail, *J. Chem. Res.*, 733 (2006).
42. S. L. Buchwald, J. R. Naber, *Adv. Synth. Catal.*, **350**, 957 (2008).
43. M. Vaghbanzadeh, C. O. Карпе, С. Pilger, *J. Org. Chem.*, **76**, 8138 (2011).
44. А. Н. Румянцев, В. И. Теренин, Л. Г. Юдин, *ХГС*, 368 (1986). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **22**, 300 (1986).]
45. S.-H. Kim, R. D. Rieke, *J. Org. Chem.*, **78**, 1984 (2013).
46. Y. Li, Y.-J. Ding, J.-Y. Wang, Y.-M. Su, X.-S. Wang, *Org. Lett.*, **15**, 2574 (2013).

¹ Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва 119991, Россия
e-mail: bna51@mail.ru

Поступило 13.12.2013