

Электрофильное фторирование гетероциклических соединений NF-реагентами в нетрадиционных средах

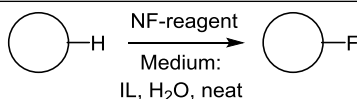
Геннадий И. Бородкин^{1,2*}, Вячеслав Г. Шубин¹

¹ Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск 630090, Россия; e-mail: gabor@nioch.nsc.ru

² Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск 630090, Россия

Поступило 10.02.2022

Принято 17.02.2022



Обобщены и проанализированы данные по электрофильному фторированию гетероциклических соединений NF-реагентами в нетрадиционных средах (ионных жидкостях, воде и водных растворах, средах без растворителя). Особое внимание уделено рассмотрению влияния среды и проблеме селективности.

Ключевые слова: гетероциклические соединения, NF-реагенты, селективность, фторирование.

Фторированные гетероциклические соединения привлекают пристальное внимание химиков-органиков на протяжении многих лет, поскольку находят широкое практическое применение в качестве фармацевтических препаратов, агрохимикатов, красителей, жидких кристаллов, полимеров, материалов для электроники.^{1–16} Известно, что включение атома фтора в гетероциклическое соединение влияет на его растворимость, биологическую активность и увеличивает метаболическую стабильность лекарств.^{9,17–21} В связи с этим разработка новых селективных методов введения фтора в гетероциклическое соединение приобретает огромный интерес.^{22–25} На протяжении многих лет в качестве реагентов для электрофильного фторирования гетероциклических соединений использовали элементный фтор,^{18,26–28} XeF₂²⁹ и ряд кислородсодержащих фторирующих агентов (AcOF, CF₃OF, FClO₃, CsSO₄F).^{18,26,30} Хотя F₂ и XeF₂ отвечают принципу экономии атомов, однако эти реагенты являются сильными окислителями и не обладают необходимой для синтеза селективностью.²⁶ Большая часть OF-реагентов недостаточно устойчива, токсична и обычно требует использования F₂ для их синтеза. Одним из основных достижений в области электрофильного фторирования за последние 30 лет стало использование NF-реагентов.³¹ Среди NF-реагентов для фторирования гетероциклических соединений наибольшее применение нашли *N*-фторбис(фенилсульфонил)амин (NFSI, **1**) и бистетрафторборат 1-фтор-4-хлорметил-1,4-диазониабисцикло[2.2.2]октана (Selectfluor, FTEDA-BF₄, **2**)^{18,32,33} (рис. 1).

При фторировании гетероциклических соединений NF-реагентами широко используются обычные растворители, такие как MeCN, CH₂Cl₂, (CH₂Cl)₂, CHCl₃, ТГФ и др. Однако большинство из них нельзя отнести к экологически приемлемым, а их применение часто не позволяет провести процесс селективно. В последние годы для повышения селективности фторирования возник большой интерес к использованию нетрадиционных сред: ионных жидкостей (IL), воды и водных растворов, сред без растворителя. Целью данного обзора является критическое рассмотрение достижений в области применения нетрадиционных сред для фторирования гетероциклических соединений NF-реагентами за последние 5–10 лет. Более ранние работы цитируются лишь в той степени, в какой они необходимы для понимания существа проблем и для выявления новых тенденций в рассматриваемой области.

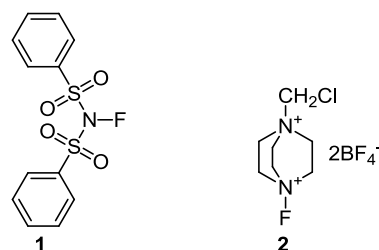


Рисунок 1. NF-реагенты, применяемые для фторирования гетероциклических соединений.

Фторирование гетероциклических соединений в ионных жидкостях и в смесях ионная жидкость – органический растворитель

В качестве альтернативы традиционным растворителям для проведения фторирования органических соединений используются ионные жидкости, состоящие из катионов и анионов.^{34,35} Среди них наибольшее применение получили аммониевые (соединения **3**), пирролидининовые (соединения **4**), имидазолиевые (соединения **5**), оксазолиевые (соединения **6**), триазолиевые (соединения **7**), пиразолиевые (соединения **8**) и пиридининовые (соединения **9**) соли (рис. 2).

В качестве анионов в ионных жидкостях могут быть как моноядерные (Cl^- , Br^- , NO_3^- , BF_4^- , PF_6^- , AlCl_4^- и др.), так и би- и полиядерные анионы (Al_2Cl_7^- , $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$, Fe_2Cl_7^- , $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$, Au_2Cl_7^-). Ионные жидкости обладают рядом уникальных свойств, отличающих их от традиционных растворителей: высокая химическая и термическая устойчивость (400°C и выше), высокая полярность, электрическая проводимость, низкая летучесть, малая токсичность.³⁴

Впервые ионные жидкости применили для фторирования дибензофурана реагентом Selectfluor.³⁶ Согласно данным спектроскопии ЯМР ^{19}F , при использовании $[\text{Emim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ соотношение изомеров 1-F, 2-F и 3-F составило 20, 41 и 39% соответственно. Несколько позже французские исследователи осуществили фторирование 3-метилиндола этим реагентом в смесях MeOH и EtOH с ионными жидкостями $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ и $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$, отметив высокую хемоселективность реакции с преимущественным вхождением атома фтора в положение 3 субстрата.³⁷

Недавно ионные жидкости $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ и $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ использовали для фторирования нитрокетона **10** и хроман-4-она (**11**) реагентом Selectfluor. Фторирование осуществлено весьма селективно с умеренным и высоким выходами монофторпроизводных **12**, **13** (схемы 1, 2).³⁸

Недостатком ионных жидкостей являются их дороговизна и низкая растворимость некоторых гетероциклических соединений. Поэтому ионные жидкости используют в сочетании с экологически приемлемыми органическими растворителями, чтобы минимизировать потребление ионных жидкостей. В работе³⁹ предложен метод фторирования 6-метилурацила и 1,3,6-триметилурацила **14** с использованием Selectfluor в

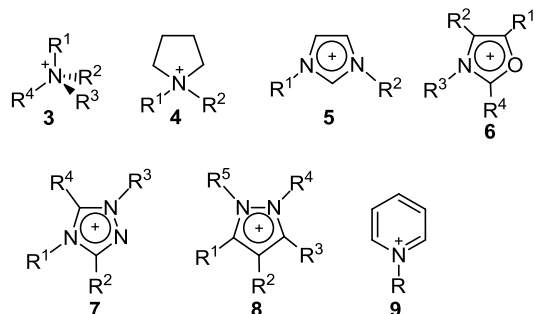


Рисунок 2. Катионы ионных жидкостей, используемых для фторирования.

Схема 1

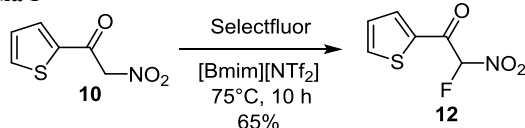
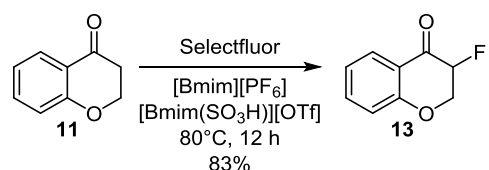
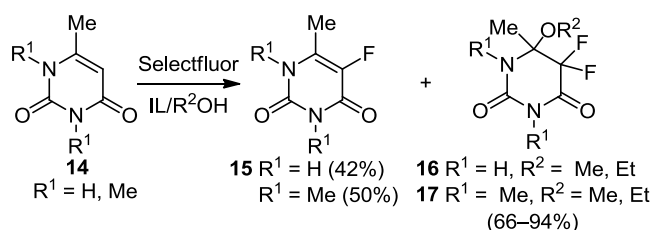


Схема 2



растворителях MeOH и EtOH с добавками стехиометрических количеств ионных жидкостей ($[\text{Emim}][\text{OTf}]$, $[\text{Emim}][\text{NTf}_2]$, $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$, $[\text{Bmim}][\text{OTf}]$, $[\text{Bmim}][\text{HSO}_4]$, $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$, $[\text{Pyr}][\text{OTf}]$) (схема 3). Было обнаружено, что влияние аниона ионной жидкости на скорость реакции больше, по сравнению с катионом, причем эффективность анионов снижается в ряду: $[\text{HSO}_4^-] > [\text{OTf}^-] \approx [\text{NTf}_2^-] > [\text{BF}_4^-] > [\text{PF}_6^-]$. Использование $[\text{Bmim}][\text{OTf}]$ и $[\text{Bmim}][\text{HSO}_4]$ и избытка Selectfluor (2.6 экв.) позволило получить фторид **15**, из которого при более продолжительном времени реакции с количественными выходами получают дифториды **16**, **17**.

Схема 3



Фторирование гетероциклических соединений в воде

Вода является абсолютно безопасным с экологической точки зрения растворителем с низкой стоимостью и имеет уникальные физико-химические свойства, такие как высокая диэлектрическая проницаемость, способность образовывать прочные водородные связи, что положительно влияет на реакционную способность и селективность полярных химических реакций.^{40–43} Органические реакции в водных средах и "на воде" получили широкое распространение, поскольку отвечают принципам зеленой химии и представляют особый интерес для создания селективных методов фторирования гетероциклов.^{41,43–46}

Фторирование аминопирида **18** реагентом Selectfluor в H_2O приводит к фторпиридиду **19** с умеренным выходом (схема 4). При использовании MeCN вместо

Схема 4

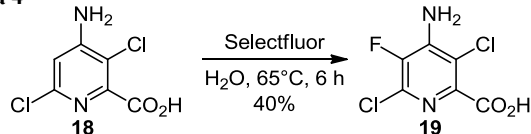
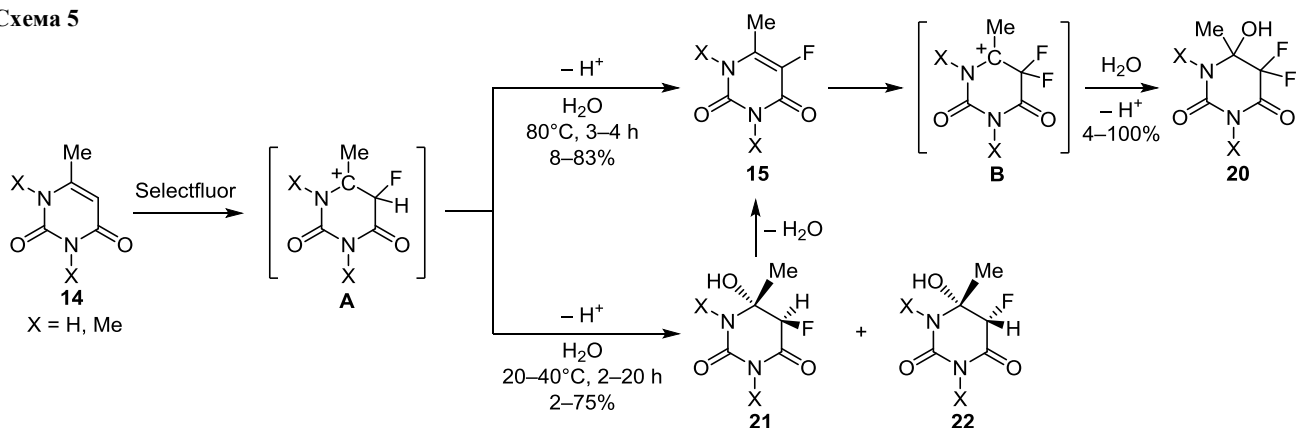


Схема 5

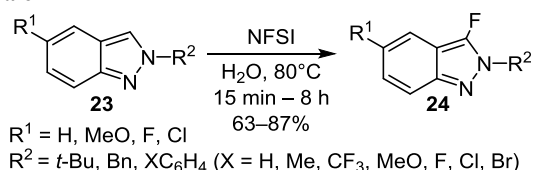


H₂O образуется нежелательный продукт хлорирования – 4-амино-3,5,6-трихлорпиколиновая кислота, наблюдаются также плохие конверсия и массовый баланс.⁴⁷

Кинетические данные реакции Selectfluor с 6-метил- и 1,3,6-триметилурацилами **14** в H₂O соответствуют бимолекулярному механизму фторирования с образованием катионов **A** и **B** (схема 5).^{48,49} При проведении реакции при 80°C в H₂O получают соединения **15**. Использование двукратного избытка Selectfluor позволяет получить дифториды **20** с количественными выходами. А при проведении реакции при 20–40°C получают соединения **21**, **22**.

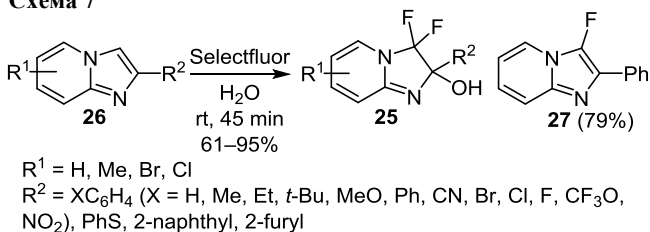
Фторирование 2*H*-индазолов **23** реагентом фторбис(фенилсульфонил)амин (NFSI) в H₂O протекает селективно и приводит к образованию монофторидов **24** с умеренными и высокими выходами (схема 6).⁵⁰ Модельная реакция фторирования была проведена с 2-*n*-толил-2*H*-индазолом в различных растворителях (H₂O, MeCN, PhMe, ТГФ, 1,4-диоксане, 1,2-дихлорэтане, EtOH, MeOH, ДМФ, ДМСО и диметилацетамиде), из которых самым эффективным оказалась H₂O (выход продукта 78%).

Схема 6



Использование двукратного избытка Selectfluor в H₂O позволило получить 2-фенил-3,3-дифтор-2,3-дигидроимидazo[1,2-*a*]пиридин-2-олы **25** из соответствующих 2-фенилимидазо[1,2-*a*]пиридинов **26** с умеренным и высоким выходами (схема 7).⁵¹ На примере 2-фенилимидазо[1,2-*a*]пиридина установлено,

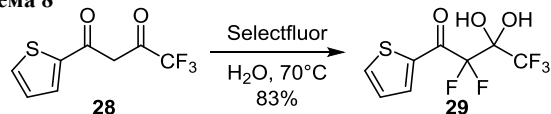
Схема 7



что при использовании смеси CHCl₃–H₂O, 9:1 и 1 экв. Selectfluor преимущественно образуется продукт монофторирования **27** с выходом 79%. Поскольку CHCl₃ и H₂O плохо смешиваются, это фторирование можно рассматривать как реакцию "на воде".⁴⁴

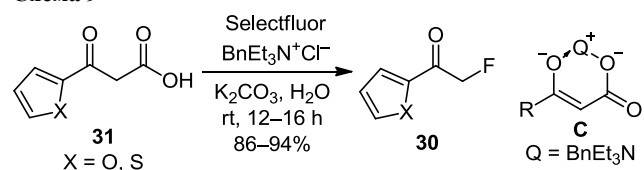
Фторирование 1-(тиофен-2-ил)-4,4,4-трифторбутан-1,3-диона **28** реагентом Selectfluor (2.2 экв.) в H₂O идет преимущественно по боковой цепи и с высоким выходом продукта дифторирования **29** (схема 8).⁵²

Схема 8



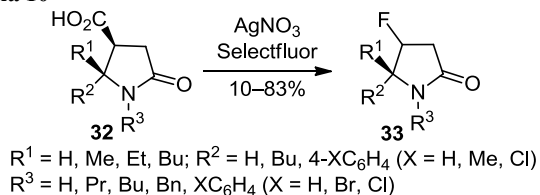
Предложен эффективный метод синтеза гетероциклических α-фторкетонов **30** фторированием β-кетокислот **31** реагентом Selectfluor в H₂O в присутствии катализатора фазового переноса хлорида бензилтриэтиламмония (схема 9).⁵³ Предполагается, что катализатор стабилизирует анионный интермедиат **C** благодаря электростатическому взаимодействию.

Схема 9



AgNO₃ является медиатором фтордекарбоксилирования β-карбокси-γ-бутиролактамов **32** в H₂O и водных растворах органических растворителей (MeCN, CH₂Cl₂, PhH, (CH₂Cl)₂) при использовании в качестве источника фтора Selectfluor (схема 10).⁵⁴ β-Фтор-γ-бутиролактамы **33** получают с выходами 10–83%.

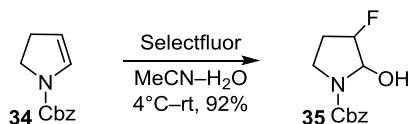
Схема 10



Фторирование N-гетероциклов в смесях вода – органический растворитель

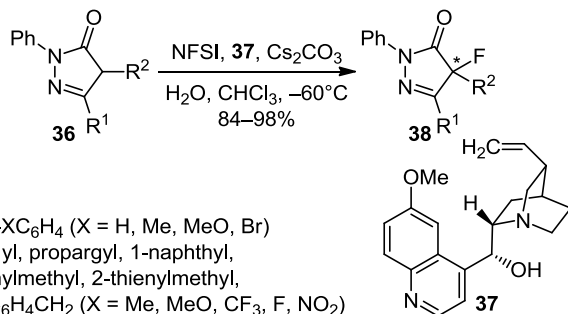
Ограниченная растворимость некоторых гетероциклических соединений в H₂O может быть преодолена использованием смесей H₂O – органический растворитель. При фторировании бензил-2,3-дигидро-1*H*-пиррол-1-карбоксилата (**34**) реагентом Selectfluor в MeCN–H₂O в мягких условиях образуется смесь диастереомеров бензил-2-гидрокси-3-фторпирролидин-1-карбоксилата (**35**) с высоким выходом (схема 11).⁵⁵

Схема 11



Асимметрическое фторирование замещенных пиразолонов **36** реагентом NFSI в CHCl₃ с добавкой H₂O, катализируемое хином (**37**), приводит к 4-фторпиразолонам **38** с высокими выходами и энантиомерной чистотой (*ee*) 35–71% (схема 12).⁵⁶ На примере 4-бензил-1,3-дифенил-1*H*-пиразол-5(4*H*)-она показано, что добавление H₂O (2 или 10 экв.) ускоряет реакцию, что, по-видимому, связано с увеличением растворимости Cs₂CO₃.

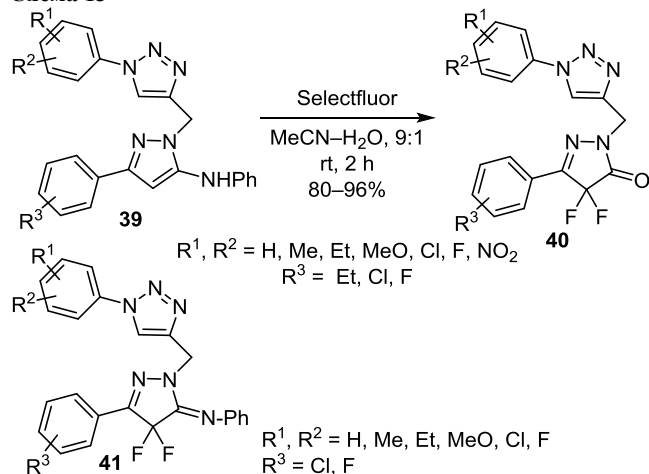
Схема 12



R¹ = 4-XC₆H₄ (X = H, Me, MeO, Br)
R² = allyl, propargyl, 1-naphthyl,
2-furanylmethyl, 2-thienylmethyl,
Bn, XC₆H₄CH₂ (X = Me, MeO, CF₃, F, NO₂)

При фторировании пиразолов **39** избытком Selectfluor (2.4 экв.) в смеси MeCN–H₂O образуются дифторпроизводные **40** с высокими выходами (схема 13).⁵⁷

Схема 13



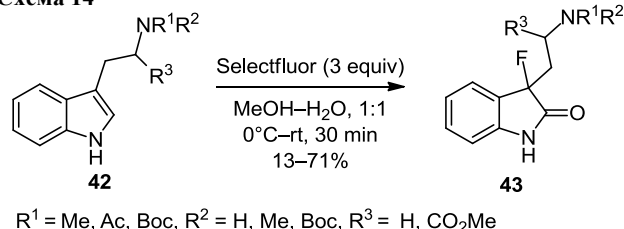
R¹, R² = H, Me, Et, MeO, Cl, F, NO₂
R³ = Et, Cl, F

R¹, R² = H, Me, Et, MeO, Cl, F
R³ = Cl, F

При фторировании в безводном MeCN образуются имины **41**.

При взаимодействии Selectfluor с триптаминами **42** в MeOH–H₂O, 1:1, в мягких условиях образуются 3-фториндолин-2-оны **43** с выходами 13–71% (схема 14).⁵⁸ Использование MeOH вместо смеси MeOH–H₂O приводит к понижению выхода продукта **43** (R¹ = R² = Me, R³ = H) с 13 до 7%.

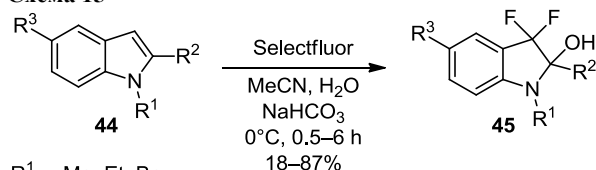
Схема 14



R¹ = Me, Ac, Boc, R² = H, Me, Boc, R³ = H, CO₂Me

Наличие заместителя у атома азота индолов **44** при фторировании Selectfluor в MeCN с добавкой H₂O (3 экв.) приводит к преимущественному образованию дифторгидроксипроизводных **45** (схема 15).⁵⁹

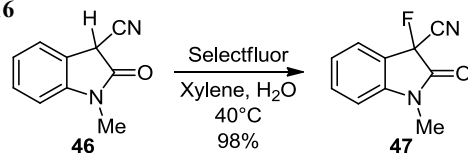
Схема 15



R¹ = Me, Et, Bn
R² = XC₆H₄ (X = H, Me, MeO, F), CO₂Et, 2-thienyl, 3-benzofuranyl
R³ = H, Cl, Br

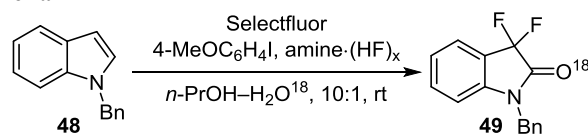
Реакция 1-метил-2-оксоиндолин-3-карбонитрила (**46**) с Selectfluor в ксилоле с добавкой 20 экв. H₂O завершается селективным образованием монофторида **47** с высоким выходом (схема 16).⁶⁰

Схема 16



Методом меченых атомов показано, что источником кислорода в продукте фторирования **49** 1-бензил-1*H*-индола (**48**) реагентами Selectfluor и 4-MeOC₆H₄IF₂, получаемого *in situ*, является H₂O (схема 17).⁶¹

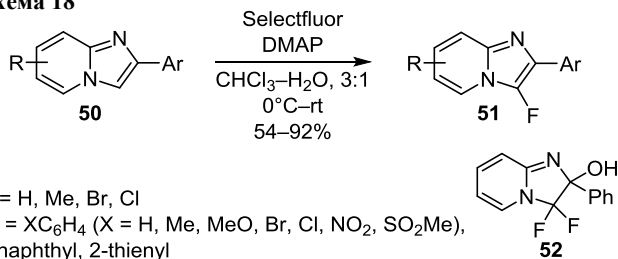
Схема 17



Фторирование 2-арилимидазо[1,2-*a*]пиридинов **50** реагентом Selectfluor в смеси CHCl₃–H₂O, 3:1 в присутствии 4-диметиламинопиридина (DMAP) протекает региоселективно с образованием монофторидов **51** с умеренными и высокими выходами (схема 18).⁶²

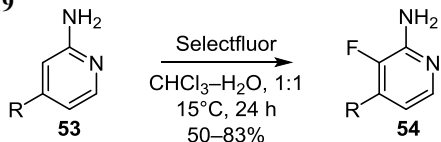
Предполагается, что DMAP как основание Льюиса уменьшает активность Selectfluor и ограничивает образование продуктов дифторирования **52**.

Схема 18



Фторирование 2-аминопиридинов **53** реагентом Selectfluor в смеси $\text{CHCl}_3\text{-H}_2\text{O}$, 1:1 происходит преимущественно по положению 3 (схема 19).⁶³ В случае 2-амино-4-фенилпиридина использование MeCN в качестве растворителя приводит только к следовым количествам фторированного продукта **54**.

Схема 19

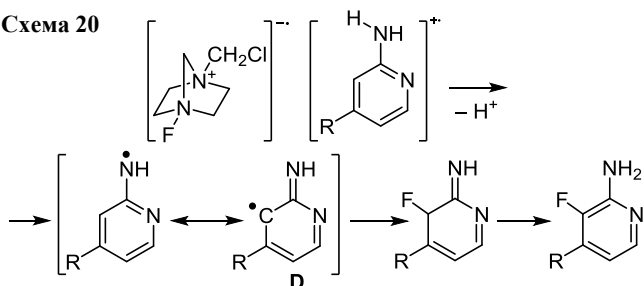


$$R = \text{Me, Et, Cl, XC}_6\text{H}_4 \text{ (X = H, Me, MeO, CHO, Ph, F)},$$

$$4\text{-Py, quinolin-6-yl}$$

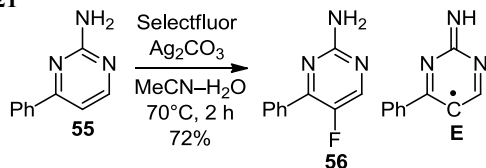
Преимущественное вхождение атома фтора в положение 3 субстрата объясняется протеканием реакции по катион-радикальному механизму с образованием радикала **D** (схема 20).

Схема 20



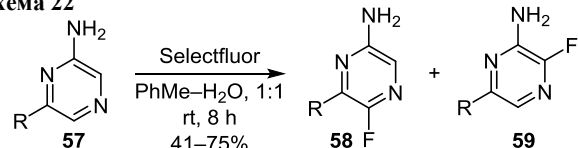
При фторировании 2-амино-4-фенилпиримидина (**55**) реагентом Selectfluor в смеси $\text{MeCN-H}_2\text{O}$ образуется 2-амино-4-фенил-5-фторпиримидин (**56**) с выходом 72% (схема 21).⁶⁴ Высокая региоселективность объясняется образованием радикала **E** в окислительном процессе с участием Ag_2CO_3 . Использование других катализаторов (Ag_3PO_4 , AgNO_3 , AgF , AgF_2 , Ag_2O) приводит к понижению выхода фторированного продукта.

Схема 21



Предложен метод фторирования производных 2-аминопиридина **57** реагентом Selectfluor в смеси $\text{PhMe-H}_2\text{O}$ без использования катализаторов, содержащих переходные металлы (схема 22).⁶⁵ При фторировании образуются фтор-2-аминопиридины **58** и **59** в соотношении от 3:1 до 5:1.

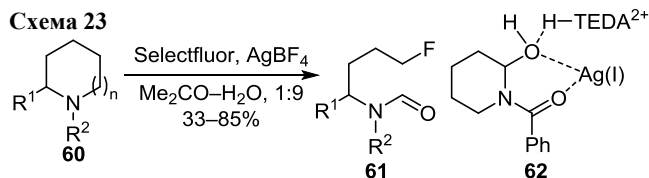
Схема 22



$$R = \text{XC}_6\text{H}_4 \text{ (X = H, Me, MeO, Cl), 2-thienyl}$$

Связь C–C в азотсодержащих гетероциклических соединениях обычно довольно инертна к воздействию NF-реагентов, однако в присутствии солей серебра в водных растворах в соединениях **60** происходит разрыв этой связи с образованием фторированных продуктов **61** (схема 23).⁶⁶ Методом DFT детально исследован механизм фторирования бензоилпиперидина **60** ($R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Bz}$) реагентом Selectfluor с использованием соли AgBF_4 в качестве медиатора. Предполагается, что источником кислорода в продукте является H_2O , вовлеченная в образование комплекса **62** (схема 23).⁶⁷

Схема 23

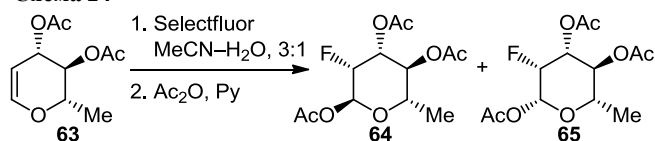


$$n = 0\text{--}3; R^1 = \text{H, Me, Et, CO}_2\text{Me}; R^2 = \text{Ac, Boc, Piv, Bz}$$

Фторирование O-гетероциклов в смесях вода – органический растворитель

Фторирование (2*S*,3*S*,4*S*)-2-метил-3,4-дигидро-2*H*-пиран-3,4-диилдиацетата (**63**) реагентом Selectfluor в смеси $\text{MeCN-H}_2\text{O}$, 3:1, с последующей обработкой уксусным ангидридом в пиридине приводит к образованию изомеров **64** и **65**, причем последний удалось выделить с выходом 27% (схема 24).⁶⁸

Схема 24



Обработка аминокислоты **66** Fe(III)-NaBH_4 и Selectfluor в смеси $\text{MeCN-H}_2\text{O}$ приводит к образованию метил-(2*S*)-2-[(*tert*-бутоксикарбонил)амино]-3-(3-фтортетрагидро-2*H*-пиран-3-ил)пропаноата (**67**) с умеренным выходом (схема 25).⁶⁹

Схема 25

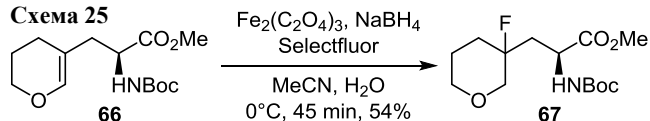


Схема 26

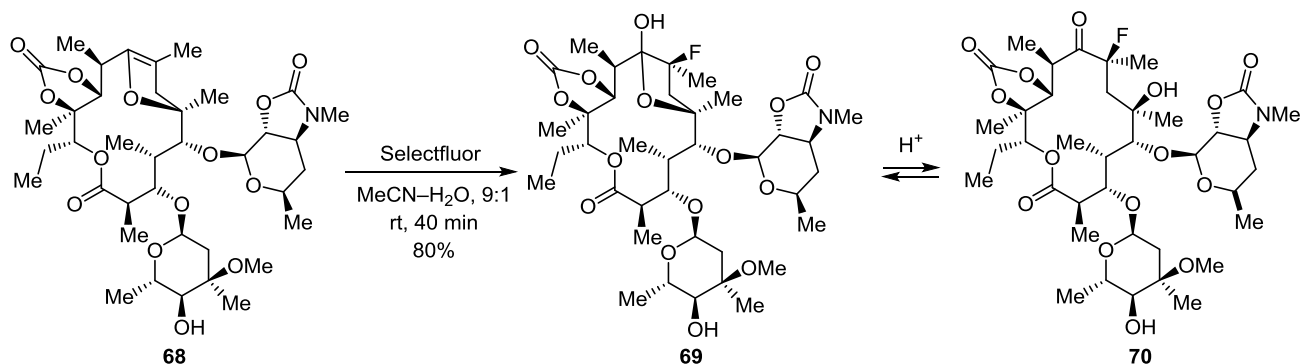
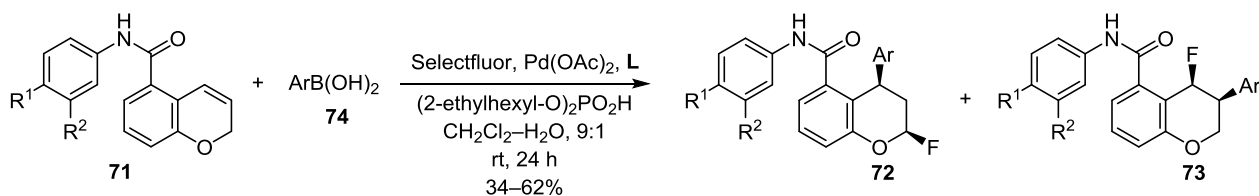
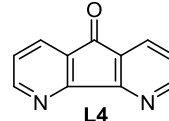
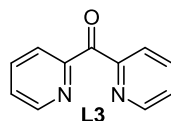
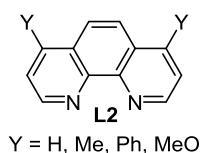
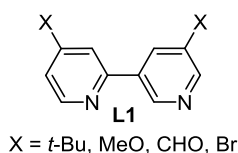


Схема 27



R¹, R² = H, MeO, Br, F, Cl, Ac; Ar = XC₆H₄, X₂C₆H₃ (X = H, Me, MeO, CF₃, Ac, CO₂Me, Br, F, Cl)

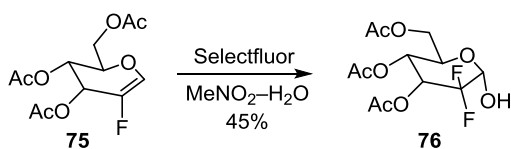


При фторировании карбамата **68** реагентом Selectfluor в водном MeCN при комнатной температуре образуется смесь по меньшей мере двух фторированных таутомерных соединений **69** и **70** с суммарным выходом 80% (схема 26).⁷⁰

Продемонстрировано мягкое региоселективное катализируемое палладием 1,3- и 1,2-арилфторирование хроменов **71** в присутствии арилборных кислот **74**, лигандов **L1–4** в смеси CH₂Cl₂–H₂O, 9:1 (схема 27).⁷¹ Соотношение фторированных продуктов **72:73** (R¹ = R² = R⁴ = H) зависит от выбранного лиганда **L** и варьируется в широких пределах от 27:1 до 1:5.5.

Попытки введения второго атома фтора в положение C-2 фторгликаля **75** действием Selectfluor в смеси Me₂CO–H₂O оказались неудачными, однако использование смеси MeNO₂–H₂O позволило получить дифторид **76** с выходом 45% (схема 28).^{72,73}

Схема 28



Предложен эффективный метод синтеза 3-фторзамещенных бензофуранов **77** действием Selectfluor в смеси MeCN–H₂O, 1:1 на арилзамещенные бензофураны **78** (схема 29).⁷⁴

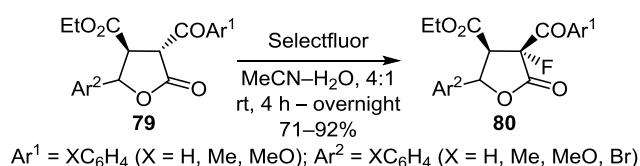
Схема 29



R = H, Me, CO₂Me, F, Cl
Ar = XC₆H₄ (X = H, Me, MeO, CO₂Me, F, Br, CF₃, 2-thienyl)

Стереоселективное фторирование сложных эфиров 3,4-*транс*-4,5-*цис*-5-арил-3-арилпараконовой кислоты (**79**) действием Selectfluor в MeCN–H₂O, 4:1 приводит к соответствующим фторированным эфирам **80** с хорошими выходами и стереоселективностью (схема 30).⁷⁵

Схема 30



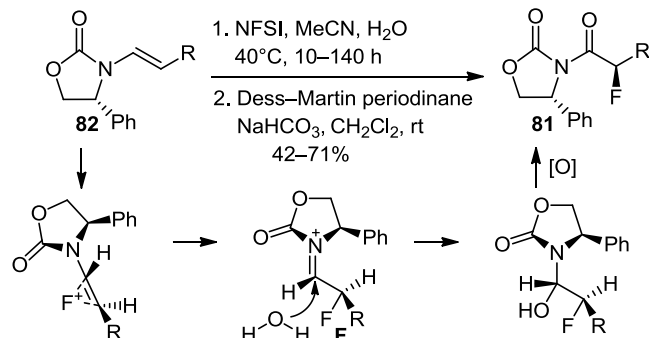
Ar¹ = XC₆H₄ (X = H, Me, MeO); Ar² = XC₆H₄ (X = H, Me, MeO, Br)

Фторирование боковой цепи гетероциклических соединений в водных растворах

Значительная часть работ по фторированию гетероциклических соединений в водных средах посвящена трансформации NF-реагентами двойной связи в боковой цепи субстрата. Стереоселективный синтез

фторированных иминов **81** из хиральных енамидов **82** с использованием реагента NFSI в смеси MeCN–H₂O сопровождается захватом катионного интермедиата **F** водой (схема 31).⁷⁶ Наибольший выход фторированного продукта наблюдали при добавке к MeCN 2% H₂O.

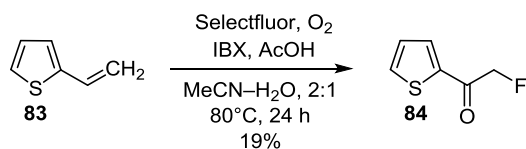
Схема 31



R = Me(CH₂)₄, XC₆Y₄ (X = Me, MeO, Br, Cl, F, NO₂)

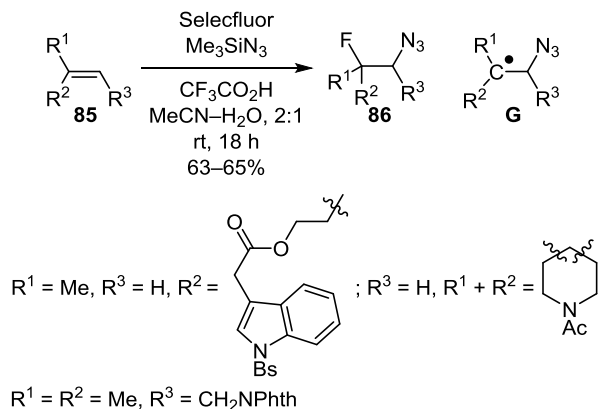
Предложен новый метод оксифторирования 2-винилтиофена (**83**) реагентом Selectfluor в смеси MeCN–H₂O в присутствии 2-иодоксибензойной кислоты (IBX) и O₂ с образованием 1-(тиофен-2-ил)-2-фторэтанона (**84**) (схема 32).⁷⁷

Схема 32



Конденсация гетероциклов **85** при действии Me₃SiN₃ и Selectfluor в водном MeCN при комнатной температуре приводит к β-фторированным азидопродуктам **86** с высокой региоселективностью (схема 33).⁷⁸ Последняя объясняется протеканием реакции по катион-радикальному механизму с участием Selectfluor в качестве окислителя и с образованием радикала **G**.

Схема 33



Виниловые эфиры **87** и **88** при действии Selectfluor при комнатной температуре в водном MeCN эффективно превращаются во фторкетоны **89** и **90** (схемы 34, 35).^{79,80}

Схема 34

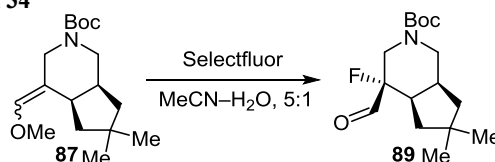
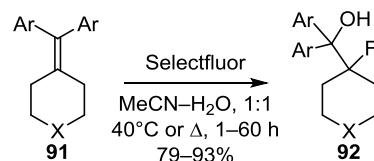


Схема 35



Фторгидроксилирование *экзо*-олефинов **91** при действии Selectfluor в MeCN–H₂O, 1:1 осуществляется региоселективно с образованием фторгидроксипроизводных **92** (схема 36).⁸¹

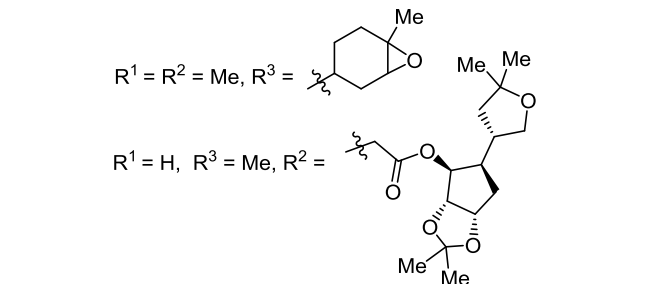
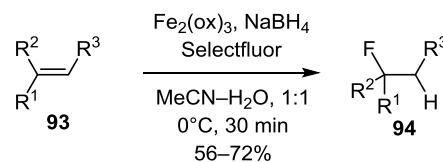
Схема 36



X = NMs, NBs, NTs, O; Ar = 4-XC₆H₄ (X = H, MeO, F)

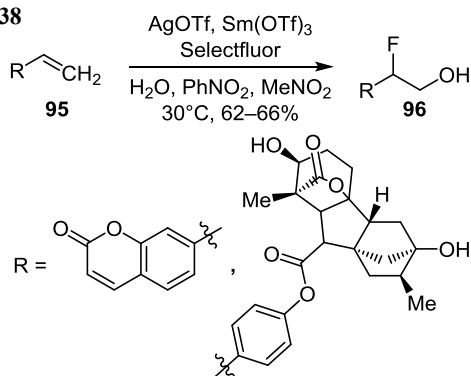
Переходные металлы и их комплексы широко используются как медиаторы фторирования гетероциклических соединений.⁸² Американские исследователи предложили медиатор Fe(III)/NaBH₄ с участием Selectfluor для гидрофторирования неактивированных алкенов **93** в водном MeCN (схема 37).⁸³ Фториды **94** получены с умеренными выходами.

Схема 37



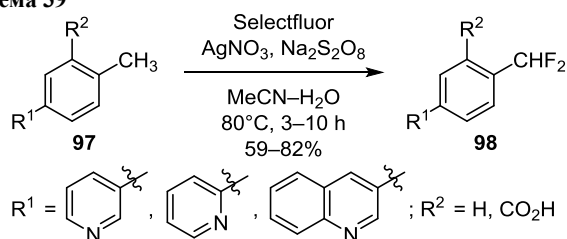
Катализируемое AgOTf гидрофторирование олефинов **95** с использованием Selectfluor в качестве источника фтора осуществляется в смеси H₂O–PhNO₂–MeNO₂ формально против правила Марковникова, что, очевидно, обусловлено протеканием реакции по радикальному, а не по электрофильному механизму (схема 38).⁸⁴ Фториды **96** получены с умеренными выходами.

Схема 38



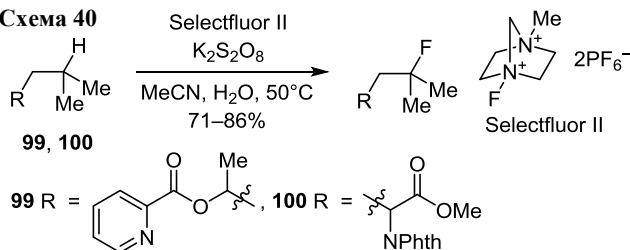
Предложен каталитический способ дифторметилирования производных пиридина и хинолина **97** через активацию связи C–H с использованием AgNO_3 и Selectfluor в смеси $\text{MeCN-H}_2\text{O}$ (схема 39).⁸⁵ Фториды **98** получены с умеренными выходами.

Схема 39



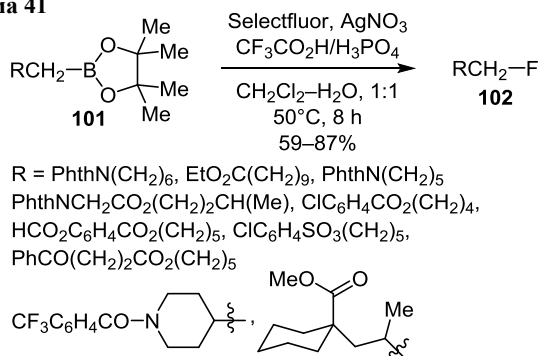
Окислительное фторирование производных пиридина **99** и фталимида **100** реагентом Selectfluor II осуществляется по фрагменту CMe_2 селективно и с высокими выходами (86 и 71 % соответственно) (схема 40).⁸⁶

Схема 40



Фторирование алкилборанатов **101** реагентом Selectfluor в смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$, 1:1, катализируемое AgNO_3 , приводит к образованию алкилфторидов **102** с высокими и умеренными выходами (схема 41).⁸⁷

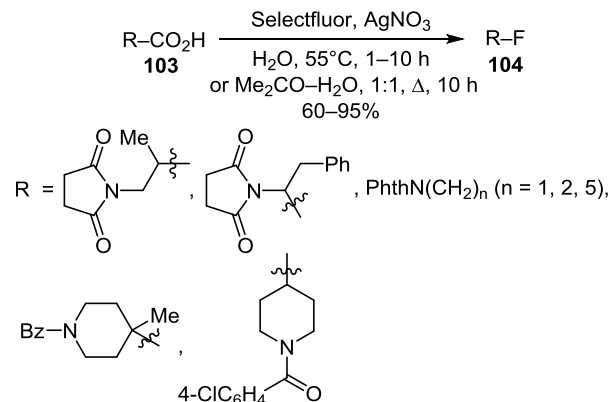
Схема 41



Фторирование через декарбоксилирование гетероциклических соединений в водных растворах

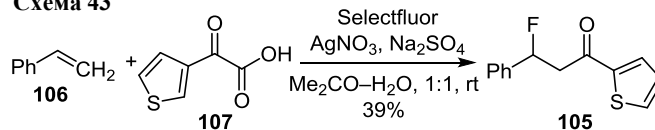
Реагент Selectfluor в реакциях фторирования с декарбоксилированием часто выступает в качестве окислителя в сочетании с другими окислителями, а также является источником фтора. Так, фторирование карбоновых кислот **103** Selectfluor в присутствии AgNO_3 в H_2O или в водном Me_2CO осуществляется селективно с заменой группы CO_2H на атом фтора с образованием соединения **104** (схема 42).⁸⁸

Схема 42



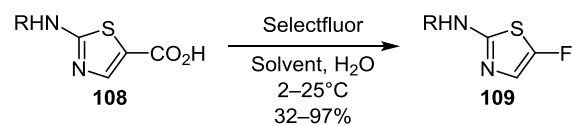
Предложен простой метод синтеза 1-(тиофен-2-ил)-3-фенил-3-фторпропан-1-она (**105**) из α -оксокарбоновой кислоты **107** через ацилфторирование стирила (**106**) в водном Me_2CO (схема 43).⁸⁹

Схема 43



Фтордекарбоксилирование 2-аминотиазол-4-карбоновых кислот **108** при действии Selectfluor в водных растворах в присутствии оснований (KOH , KHCO_3 , K_3PO_4) осуществляется селективно с образованием 2-амино-4-фтортиазолов **109** (схема 44).⁹⁰

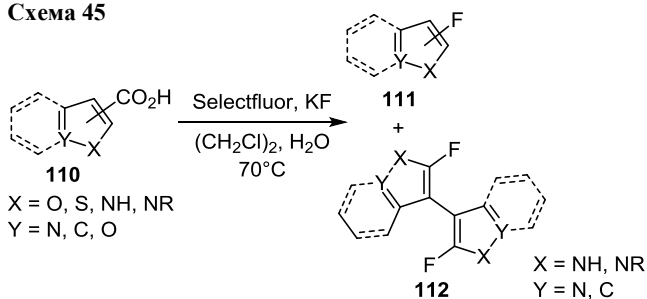
Схема 44



Solvent = MeOH, PhMe, dioxane, THF
 $\text{R} = \text{H, COMe, } t\text{-BuOCO, BnOCO, 4-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2, (\text{PhO})_2\text{PO}$

Осуществлено фторирование широкого круга гетероциклических карбоновых кислот **110** реагентом Selectfluor в смеси $(\text{CH}_2\text{Cl}_2)\text{-H}_2\text{O}$ в присутствии KF с заменой фрагмента CO_2H на атом фтора (схема 45).⁹¹ Выходы фторированных продуктов **111** существенно зависят от структуры субстратов и варьируются от 14 до 80%. Для азотсодержащих гетероароматических карбоновых кислот, таких как производные индола **110** ($\text{X} = \text{NH}$,

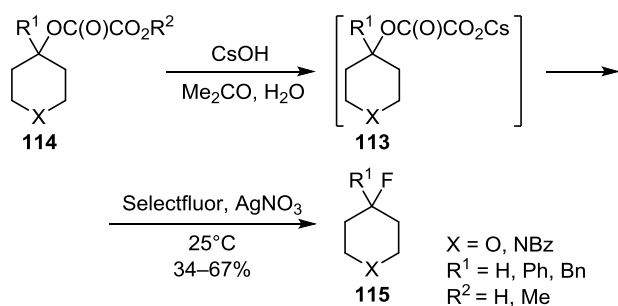
Схема 45



NMe; Y = C) и пиразола (X = NMe, NEt; Y = N) наблюдали образование димеров **112** с выходами 10–82%.

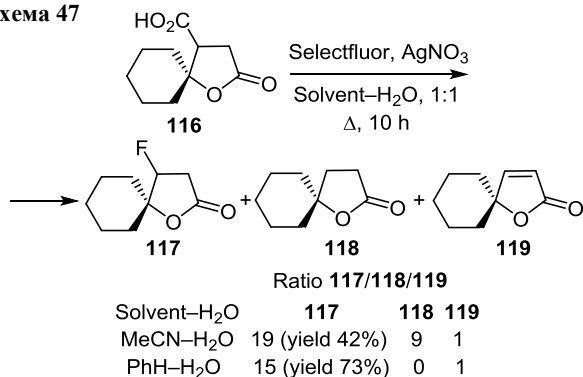
Сочетание реагента Selectfluor и катализатора AgNO_3 позволило провести деоксифторирование оксалатов цезия **113**, получаемых в водном Me_2CO из производных **114** (схема 46).⁹² Фториды **115** получены с умеренными выходами.

Схема 46



Декарбоксилирование параконовой кислоты **116** реагентом Selectfluor в присутствии AgNO_3 протекает с заменой группы CO_2H на атом фтора, причем реакция в смеси $\text{PhH-H}_2\text{O}$ осуществляется более селективно и с большим выходом, чем в $\text{MeCN-H}_2\text{O}$ (схема 47).⁹³ Помимо продукта фторирования **117**, в реакционной смеси также обнаружены продукты декарбоксилирования **118** и **119**.

Схема 47



Фотокаталитическое фторирование гетероциклических соединений в водных растворах

Фотокатализ является зеленым методом функционализации органических соединений, поскольку активация достигается действием фотона на катализатор и, в

отличие от других каталитических методов, не приводит к образованию вредных для окружающей среды отходов. В последнее время область фотокатализа весьма интенсивно развивается, о чем свидетельствует появление многочисленных обзоров.^{94–98} В качестве сред при проведении фотокатализа обычно используют органические растворители, такие как MeCN, MeOH, ТГФ, CH_2Cl_2 и др. Сведения об использовании нетрадиционных растворителей для фторирования гетероциклических соединений весьма ограничены.

Смесь $\text{MeCN-H}_2\text{O}$ использована для фотокаталитического фторирования 2-(пиридин-3-илокси)ацетата натрия (**120**) и 4-замещенных пиперидинкарбоновых кислот **121** в присутствии рутениевых и иридиевых фотокатализаторов (схемы 48, 49).^{99,100} Продукты **122**, **123** получены с умеренными выходами.

Схема 48

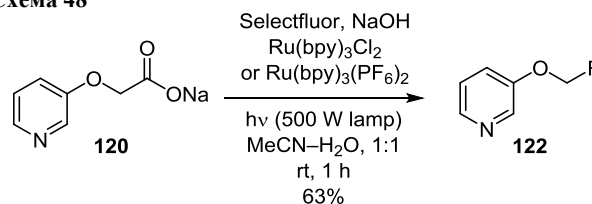
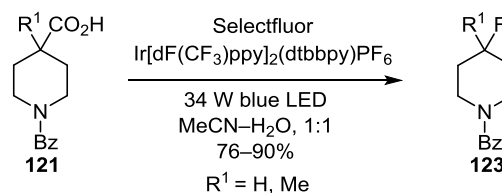
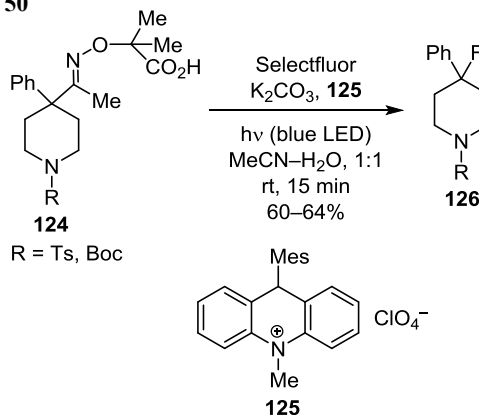


Схема 49



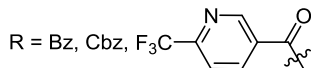
Фторирование оксимов **124** в $\text{MeCN-H}_2\text{O}$ в присутствии фотокатализатора **125** приводит к образованию в мягких условиях фторпиперидинов **126** с умеренными выходами (схема 50).¹⁰¹

Схема 50



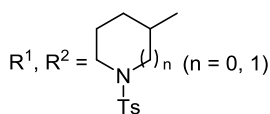
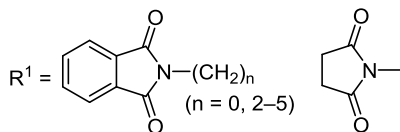
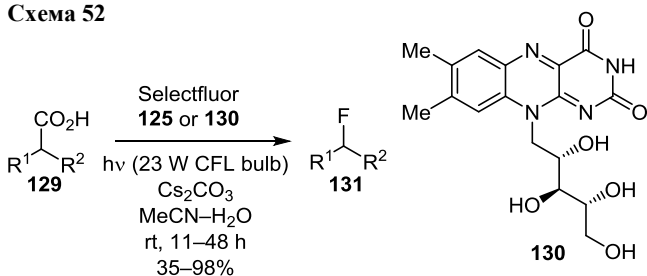
Разработан метод селективной замены атома брома в производных пиперидина **127** на атом фтора при использовании $(\text{TMS})_3\text{SiOH}$ как медиатора и бензофенона в качестве фотокатализатора в среде $\text{MeCN-H}_2\text{O}$. Продукты **128** образуются с хорошими выходами (схема 51).¹⁰²

Схема 51



Фотокаталитическое декарбоксилирование карбоновых кислот **129** при действии Selectfluor в MeCN–H₂O, 1:1 в присутствии акридинового фотокатализатора **125** или рибофлавина (**130**) приводит к образованию фторидов **131** с умеренными и высокими выходами (схема 52).¹⁰³

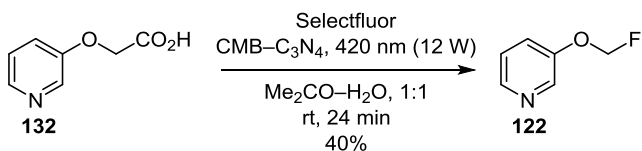
Схема 52



R² = H, Me, Ph, Bn, *i*-Pr(CH₂)_n (n = 0, 1), *t*-Bu

Предложен метод гетерогенного фотокатализа для фтордекарбоксилирования кислоты **132** с использованием водного Me₂CO и проточной системы (схема 53).¹⁰⁴ Выход 3-фторметоксипиридина **122** при использовании этого метода оказался несколько ниже, чем при фотокаталитическом фторировании 2-(пиридил-3-илокси)-ацетата натрия (**120**) с рутениевым катализатором в MeCN–H₂O.⁹⁹

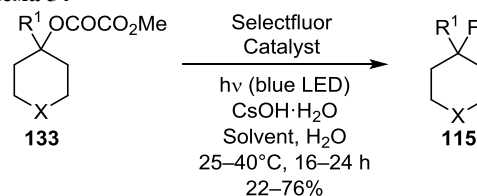
Схема 53



CMB–C₃N₄ = modified carbon nitride

Осуществлено фотокаталитическое деоксифторирование метилоксалатов **133** в смесях органический растворитель – H₂O (схема 54).¹⁰⁵ Наибольший выход фторида **115** (X = NBz, R¹ = Me) достигнут при

Схема 54



R = Me, Ph; X = NBz, O

Solvent = THF, DMF, Me₂CO

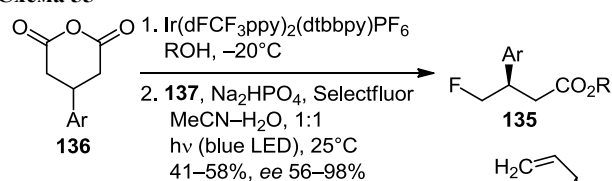
Catalyst = Ir[dF(CF₃)ppy]₂(dtbbpy)PF₆, Ir(ppy)₂(dtbbpy)PF₆,

Ru(bpz)₃(PF₆)₂, *fac*-Ir(ppy)₃ **134**

использовании фотокатализатора *fac*-Ir(ppy)₃ (**134**) и смеси растворителей Me₂CO–H₂O.

Разработан эффективный метод синтеза хиральных фторированных эфиров **135** путем последовательной фотокаталитической десимметризации 3-замещенных глутаровых ангидридов **136** и декарбоксилированием в смеси MeCN–H₂O в присутствии органокатализатора **137** (схема 55).¹⁰⁶

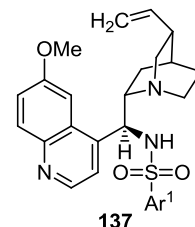
Схема 55



Ar = XC₆H₄ (X = H, 2-Me, 3-Me, 4-MeO, 3-Cl, 4-Cl, 2-F)

R = Me, Et, *i*-PrCH₂, Bu, Bn

Ar¹ = 3,5-(F₃C)₂C₆H₃



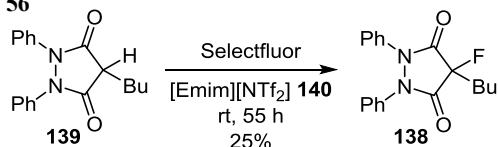
Фторирование гетероциклических соединений в отсутствие растворителя

Фторирование без растворителя и механохимический синтез являются альтернативными подходами к традиционным способам фторирования с использованием растворителей и относятся к методам зеленой химии.¹⁰⁷ Такое фторирование имеет ряд потенциальных преимуществ, которые могли бы быть использованы при разработке селективных и экологически приемлемых методов синтеза фторированных гетероциклических соединений.^{107–109} В последнее десятилетие наблюдается рост числа публикаций по механохимии в различных областях, включая органическую химию.¹⁰⁸ Недавно механохимический синтез назван инновационной методологией.¹¹⁰ Механохимия включает активацию химических реакций за счет механических сил.¹⁰⁸ Возможные преимущества механохимического синтеза заключаются в исключении растворителя из процесса, уменьшении времени реакции и увеличении селективности.¹⁰⁸

Недавно предложен механохимический синтез 4-бутил-1,2-дифенил-4-фторпиразолидин-3,5-диона (**138**) из 4-бутил-1,2-дифенилпиразолидин-3,5-диона (**139**) в присутствии небольших количеств ионной жидкости

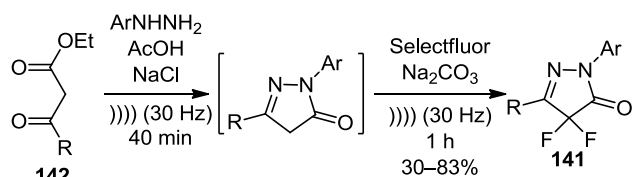
[Emim][NTf₂] **140** (схема 56).¹¹¹ Фторирование протекает в мягких условиях и достаточно селективно.

Схема 56



Дифторпиразолонны **141** синтезированы по двухстадийной схеме из 1,3-дионов **142** с использованием двукратного избытка фторирующего реагента при механохимической и ультразвуковой активации (схема 57).¹¹² Введение в качестве основания Na₂CO₃ ускоряет реакцию и повышает выход фторированного продукта.

Схема 57

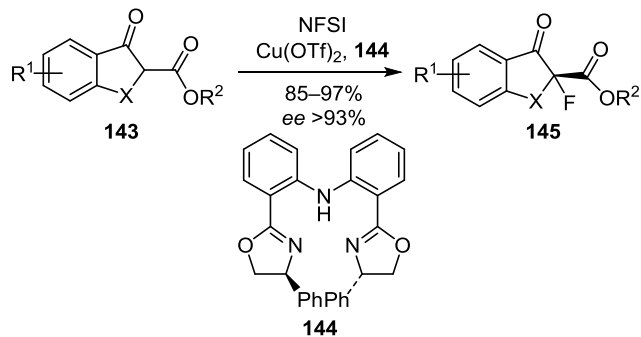


R = Me, XC₆H₄ (X = H, Me, MeO, CF₃, Br)

Ar = XC₆H₄ (X = H, Me, CF₃, F, Cl, Br)

Механохимическое энантиоселективное фторирование β-бензофуран-3(2*H*)-онов и β-бензотиофен-3(2*H*)-онов **143**, катализируемое комплексом бис(оксазолина) **144** с Cu(OTf)₂, позволяет получить 2-фторпроизводные **145** с высокими выходами и энантиоселективностью (схема 58).¹¹³ Наличие заместителей R¹ в ароматическом цикле и размер эфирной группы OR² практически не влияют на энантиоселективность реакции.

Схема 58

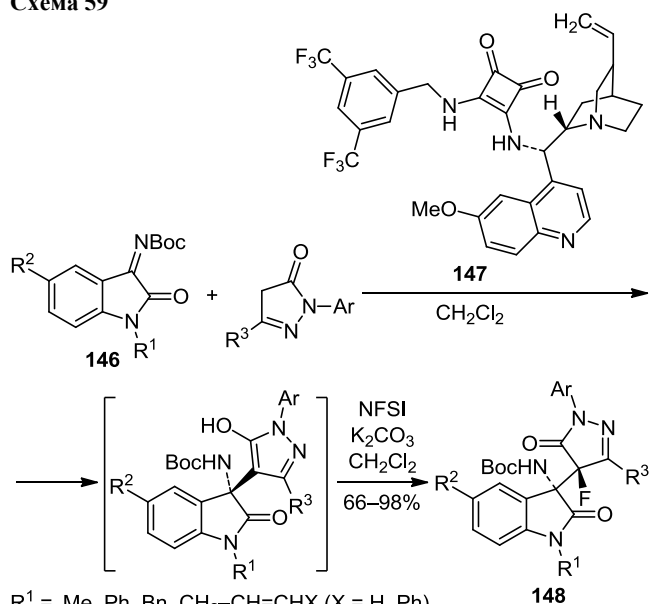


X = O, S; R¹ = H, Me, MeO, F, Br, Cl, I; R² = Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu, Bn

Механохимическая реакция Манниха пиразолонов **146** в присутствии катализатора **147** с последующим фторированием реагентом NFSI приводит к образованию продуктов **148** с умеренными и высокими выходами и энантиомерной чистотой (схема 59).¹¹⁴

Фторирование 2,5-диарилтиазолов **149** трехкратным избытком NFSI в условиях без растворителя привело к 2,5-диарил-4,4,5-трифтортиазолам **150** с небольшими выходами (схема 60).¹¹⁵ В случае субстрата **149** с X = CF₃ фторированный продукт не образуется.

Схема 59



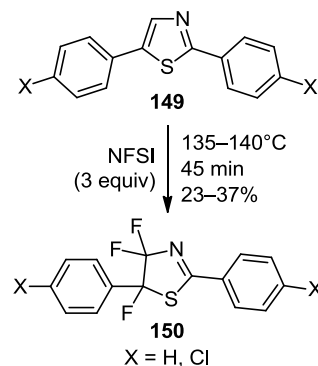
R¹ = Me, Ph, Bn, CH₂-CH=CHX (X = H, Ph)

R² = H, MeO, Br

R³ = Me, Et, Ph, 4-BrC₆H₄

Ar = 4-XC₆H₄ (X = H, MeO, Br)

Схема 60



При фторировании 2-(*n*-толил)-2*H*-индазола реагентом NFSI без растворителя образуется 2-(*n*-толил)-3-фтор-2*H*-индазол с выходом 65%, что существенно выше, чем при проведении реакции в обычных растворителях (MeCN, PhMe, ТГФ, 1,4-диоксане, EtOH, MeOH, ДМФ, ДМСО и диметилацетамиде).⁵⁰

Настоящий обзор дает обобщенное представление о состоянии исследований в области применения нетрадиционных сред в синтезе фторированных гетероциклических соединений и влиянию среды на селективность фторирования. Среди нетрадиционных сред наибольшее применение нашли ионные жидкости, вода и водные растворы. Помимо обычных преимуществ, связанных с исключением летучих и опасных органических растворителей, эти среды имеют ряд других достоинств: мягкие условия проведения реакций, высокую растворимость неорганических солей, оснований, фторирующих реагентов, ионных фотокатализаторов, а вода часто является реагентом бифункционализации. Фотокатализ с использованием нетрадиционных сред является зеленым методом функционализации гетеро-

циклических соединений и в последнее время получил широкое распространение. Механохимический синтез представляет собой важную альтернативу методам введения фтора в гетероциклическое соединение с использованием растворителя. Однако медленное освоение механохимической технологии связано, очевидно, с недостаточным пониманием перспектив ее усовершенствования в синтезе органических соединений. Работа по применению нетрадиционных сред должна быть сосредоточена на исследовании специфического воздействия среды на механизм реакции фторирования, а также на технико-экономическом обосновании процесса и возможности его масштабирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00700А).

Список литературы

- Gupta, S. P. *Lett. Drug Des. Discovery* **2019**, *16*, 1089.
- Mei, H.; Han, J.; White, S.; Graham, D. J.; Izawa, K.; Sato, T.; Fustero, S.; Meanwell, N. A.; Soloshonok, V. A. *Chem.–Eur. J.* **2020**, *26*, 11349.
- Zhou, Y.; Wang, J.; Gu, Z.; Wang, S.; Zhu, W.; Aceña, J. L.; Soloshonok, V. F.; Izawa, K.; Liu, H. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 422.
- Wang, J.; Sánchez-Roselló, M.; Aceña, J. L.; del Pozo, C.; Sorochinsky, A. E.; Fustero, S.; Soloshonok, V. A.; Liu, H. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 2432.
- Nosova, E. V.; Lipunova, G. N.; Charushin, V. N.; Chupakhin, O. N. *J. Fluorine Chem.* **2010**, *131*, 1267.
- Dhiman, P.; Arora, N.; Thanikachalam, P. V.; Monga, V. *Bioorg. Chem.* **2019**, *92*, 103291.
- Mei, H.; Han, J.; Fustero, S.; Medio-Simon, M.; Sedgwick, D. M.; Santi, C.; Ruzziconi, R.; Soloshonok, V. A. *Chem.–Eur. J.* **2019**, *25*, 11797.
- Bremer, M.; Kirsch, P.; Klasen-Memmer, M.; Tarumi, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 8880.
- Yerien, D. E.; Bonesi, S.; Postigo, A. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 8398.
- Squeo, B. M.; Gregoriou, V. G.; Avgeropoulos, A.; Baysec, S.; Allard, S.; Scherf, U.; Chochos, C. L. *Prog. Polym. Sci.* **2017**, *71*, 26.
- Mykhailiuk, P. K. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 1670.
- Rozatian, N.; Hodgson, D. R. W. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 683.
- Preshlock, S.; Tredwell, M.; Gouverneur, V. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 719.
- Kirsch, P. *J. Fluorine Chem.* **2015**, *177*, 29.
- Vincent, J.-M. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11382.
- Jeanmart, S.; Edmunds, A. J. F.; Lamberth, C.; Pouliot, M. *Bioorg. Med. Chem.* **2016**, *24*, 317.
- Postigo, A. In *Late-Stage Fluorination of Bioactive Molecules and Biologically-Relevant Substrates*; Postigo, A., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2019, p. 1.
- Zaikin, P. A.; Borodkin, G. I. In *Late-Stage Fluorination of Bioactive Molecules and Biologically-Relevant Substrates*; Postigo, A., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2019, p. 105.
- Gillis, E. P.; Eastmann, K. J.; Hill, M. D.; Donnelly, D. J.; Meanwell, N. A. *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 8315.
- Nosova, E. V.; Lipunova, G. N.; Charushin, V. N.; Chupakhin, O. N. *J. Fluorine Chem.* **2018**, *212*, 51.
- Inoue, M.; Sumii, Y.; Shibata, N. *ACS Omega* **2020**, *5*, 10633.
- Liang, T.; Neumann, C. N.; Ritter, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 8214.
- Champagne, P. A.; Desroches, J.; Hamel, J.-D.; Vandamme, M.; Paquin, J.-F. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9073.
- Kohlhepp, S. V.; Gulder, T. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 6270.
- Han, Z.-Z.; Zhang, C.-P. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 4256.
- Borodkin, G. I.; Shubin, V. G. *Russ. Chem. Rev.* **2010**, *79*, 259.
- Rozan, S. In *Advances in Organic Synthesis: Modern Organofluorine Chemistry – Synthetic Aspects*; Atta-ur-Rahman, K. K.; Laali, Eds.; Bentham, 2006, vol. 2, p. 3.
- Sandford, G. *J. Fluorine Chem.* **2007**, *128*, 90.
- Tius, M. A. *Tetrahedron* **1995**, *24*, 6605.
- Kirk, K. L. *Org. Process Res. Dev.* **2008**, *12*, 305.
- Baudoux, J.; Cahard, D. In *Organic Reactions*; Overman, L. E., Ed.; J. Wiley and Sons, 2007, vol. 69, p. 347.
- Gu, Q.; Vessally, E. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 16756.
- Borodkin, G. I.; Shubin, V. G. *Russ. J. Org. Chem.* **2021**, *57*, 1369.
- Borodkin, G. I.; Shubin, V. G. *Russ. J. Org. Chem.* **2006**, *42*, 1745.
- Pavlinac, J.; Zupan, M.; Laali, K. K.; Stavber, S. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 5625.
- Laali, K. K.; Borodkin, G. I. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 953.
- Baudoux, J.; Salit, A.-F.; Cahard, D.; Plaquevent, J.-C. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6573.
- Reddy, A. S.; Laali, K. K. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 5495.
- Borodkin, G. I.; Elanov, I. R.; Gatilov, Y. V.; Shubin, V. G. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 60556.
- Butler, R. N.; Coyne, A. G. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6302.
- Gawande, M. B.; Bonifácio, V. D. B.; Luque, R.; Branco, P. S.; Varma, R. S. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5522.
- Yang, L.; Dong, T.; Revankar, H. M.; Zhang, C.-P. *Green Chem.* **2017**, *19*, 3951.
- Cortes-Clerget, M.; Yu, J.; Kincaid, J. R. A.; Walde, P.; Gallou, F.; Lipshutz, B. H. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 4237.
- Kitanosono, T.; Kobayashi, S. *Chem.–Eur. J.* **2020**, *26*, 9408.
- Lipshutz, B. H.; Ghorai, S.; Cortes-Clerget, M. *Chem.–Eur. J.* **2018**, *24*, 6672.
- Dunn, P. J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1452.
- Fields, S. C.; Lo, W. C.; Brewster, W. K.; Lowe, C. T. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 79.
- Borodkin, G. I.; Elanov, I. R.; Shubin, V. G. *Russ. J. Org. Chem.* **2014**, *50*, 1064.
- Borodkin, G. I.; Elanov, I. R.; Shubin, V. G. *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, *51*, 1003.
- Ghosh, P.; Hajra, A. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 10883.
- Kalari, S.; Balasubramanian, S.; Rode, H. B. *Tetrahedron Lett.* **2021**, *71*, 153028.
- Stavber, G.; Stavber, S. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2838.
- Li, J.; Li, Y.-L.; Jin, N.; Ma, A.-L.; Huang, Y.-N.; Deng, J. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 2474.
- Phae-nok, S.; Pohmakotr, M.; Kuhakarn, C.; Reutrakul, V.; Soorukram, D. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 4710.
- Liu, J.; Chan, J.; Bryant, C. M.; Duspara, P. A.; Lee, E. E.; Powell, D.; Yang, H.; Liu, Z.; Walpole, C.; Roberts, E.; Batey, R. A. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 2971.
- Bao, X.; Wei, S.; Zou, L.; Song, Y.; Qu, J.; Wang, B. *Tetrahedron: Asymmetry* **2016**, *27*, 436.
- Reddy, N. S.; Kumar, N. R.; Swaroop, D. R.; Punna, N.; Dev, G. J.; Babu, N. J.; Narsaiah, B. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 2409.
- Seki, T.; Fujiwara, T.; Takeuchi, Y. *J. Fluorine Chem.* **2011**, *132*, 181.

59. Lin, R.; Ding, S.; Shi, Z.; Jiao, N. *Org. Lett.* **2011**, 13, 4498.
60. Liu, N.; Tian, Q.-P.; Yang, Q.; Yang, S.-D. *Synlett* **2016**, 2621.
61. Sun, X.; Zhao, X.-J.; Wu, B. *Asian J. Org. Chem.* **2017**, 6, 690.
62. Liu, P.; Gao, Y.; Gu, W.; Shen, Z.; Sun, P. *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 11559.
63. Zhou, G.; Tian, Y.; Zhao, X.; Dan, W. *Org. Lett.* **2018**, 20, 4858.
64. Zhao, M.; Cai, J.; Zhao, X. *Org. Chem. Front.* **2019**, 6, 426.
65. Tian, Y.; Zhou, G.; Zhao, X.; Dan, W. *Acta Chim. Sinica* **2018**, 76, 962.
66. Roque, J. B.; Kuroda, Y.; Gottemann, L. T.; Sarpong, R. *Science* **2018**, 361, 171.
67. Roque, J. B.; Sarpong, R.; Musaev, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 3889.
68. Liu, Z.; Yoshihara, A.; Kelly, C.; Heap, J. T.; Marqvorsen, M. H. S.; Jenkinson, S. F.; Wormald, M. R.; Otero, J. M.; Estévez, A.; Kato, A.; Fleet, G. W. J.; Estévez, R. J.; Izumori, K. *Chem.–Eur. J.* **2016**, 22, 12557.
69. Reeve, P. A. P.; Grabowska, U.; Oden, L. S.; Wiktelius, D.; Wangsell, F.; Jackson, R. F. W. *ACS Omega* **2019**, 4, 10854.
70. Heggelund, A.; Undheim, K. *Synth. Commun.* **2009**, 39, 1903.
71. Thornbury, R. T.; Saini, V.; Fernandes, T. A.; Santiago, C. B.; Talbot, E. P. A.; Sigman, M. S.; McKenna, J. M.; Toste, F. D. *Chem. Sci.* **2017**, 8, 2890.
72. Zhu, J.-S.; McCormick, N. E.; Timmons, S. C.; Jakeman, D. L. *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 8816.
73. Francisco, C. G.; González, C. C.; Kennedy, A. R.; Paz, N. R.; Suárez, E. *Chem.–Eur. J.* **2008**, 14, 6704.
74. Wang, M.; Liu, X.; Zhou, L.; Zhu, J.; Sun, X. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, 13, 3190.
75. Punirun, T.; Soorukram, D.; Kuhakarn, C.; Reutrakul, V.; Pohmakotr, M. *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 7946.
76. Xu, Y.-S.; Tang, Y.; Feng, H.-J.; Liu, J.-T.; Hsung, R. P. *Org. Lett.* **2015**, 17, 572.
77. Yang, Q.; Mao, L.-L.; Yang, B.; Yang, S.-D. *Org. Lett.* **2014**, 16, 3460.
78. Li, Z.; Zhang, C.; Zhu, L.; Liu, C.; Li, C. *Org. Chem. Front.* **2014**, 1, 100.
79. Thonhofer, M.; Santana, A. G.; Fischer, R.; Gomez, A. T.; Saf, R.; Schalli, M.; Stutz, A. E.; Withers, S. G. *Carbohydr. Res.* **2016**, 420, 6.
80. Abele, S.; Schmidt, G.; Fleming, M. J.; Steiner, H. *Org. Proc. Res. Dev.* **2014**, 18, 993.
81. Chang, M.-Y.; Lee, N.-C.; Lee, M.-F.; Huang, Y.-P.; Lin, C.-H. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 5900.
82. Lin, X.; Weng, Z. *Dalton Trans.* **2015**, 44, 2021.
83. Barker, T. J.; Boger, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 13588.
84. Li, Y.; Jiang, X.; Zhao, C.; Fu, X.; Xu, X.; Tang, P. *ACS Catal.* **2017**, 7, 1606.
85. Xu, P.; Guo, S.; Wang, L.; Tang, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 5955.
86. Zhang, X.; Guo, S.; Tang, P. *Org. Chem. Front.* **2015**, 2, 806.
87. Li, Z.; Wang, Z.; Zhu, L.; Tan, X.; Li, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 16439.
88. Yin, F.; Wang, Z.; Li, Z.; Li, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 10401.
89. Wang, H.; Guo, L.-N.; Duan, X.-H. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 7382.
90. Mattson, M. WO Patent WO2011115758 A1.
91. Yuan, X.; Yao, J.-F.; Tang, Z.-Y. *Org. Lett.* **2017**, 19, 1410.
92. Vincent, É.; Brioché, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 2421.
93. Phae-nok, S.; Soorukram, D.; Kuhakarn, C.; Reutrakul, V.; Pohmakotr, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 2879.
94. Roslin, S.; Odell, L. R. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 1993.
95. Uygur, M.; Mancheno, O. G. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, 17, 5475.
96. Festa, A. A.; Voskressensky, L. G.; Van der Eycken, E. V. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, 48, 4401.
97. Borodkin, G. I.; Shubin, V. G. *Russ. Chem. Rev.* **2019**, 88, 160.
98. Borodkin, G. I.; Elanov, I. R.; Shubin, V. G. *Russ. J. Org. Chem.* **2021**, 57, 301.
99. Rueda-Becerril, M.; Mahé, O.; Drouin, M.; Majewski, M. B.; West, J. G.; Wolf, M. O.; Sammis, G. M.; Paquin, J.-F. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 2637.
100. Ventre, S.; Petronijevic, F. R.; MacMillan, D.W.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 5654.
101. Dauncey, E. M.; Morcillo, S. P.; Douglas, J. J.; Sheikh, N. S.; Leonori, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 744.
102. Lovett, G. H.; Chen, S.; Xue, X.-S.; Houk, K. N.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 20031.
103. Wu, X.; Meng, C.; Yuan, X.; Jia, X.; Qian, X.; Ye, J. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 11864.
104. Pieber, B.; Shalom, M.; Antonietti, M.; Seeberger, P. H.; Gilmore, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 9976.
105. Brioché, J. *Tetrahedron Lett.* **2018**, 59, 4387.
106. Zhao, J.-J.; Yu, S. *Synlett* **2021**, 391.
107. Egorov, I. N.; Santra, S.; Kopchuk, D. S.; Kovalev, I. S.; Zyryanov, G. V.; Majee, A.; Ranu, B. C.; Rusinov, V. L.; Chupakhin, O. N. *Green Chem.* **2020**, 22, 302.
108. Howard, J. L.; Cao, Q.; Browne, D. L. *Chem. Sci.* **2018**, 9, 3080.
109. Tan, D.; Friščić, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 18.
110. Gomollón-Bel, F. *Chem. Int.* **2019**, 41(2), 12.
111. Zaikin, P. A.; Dyan, O. T.; Elanov, I. R.; Borodkin, G. I. *Molecules* **2021**, 26, 5756.
112. Howard, J. L.; Nicholson, W.; Sagatov, Y.; Browne, D. L. *Beilstein J. Org. Chem.* **2017**, 13, 1950.
113. Wang, Y.; Wang, H.; Jiang, Y.; Zhang, C.; Shao, J.; Xu, D. *Green Chem.* **2017**, 19, 1674.
114. Kričtofiková, D.; Mečiarová, M.; Rakovský, E.; Šebesta, R. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, 8, 14417.
115. Hatfield, J. M.; Eidell, C. K.; Stephens, C. E. *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 1025.