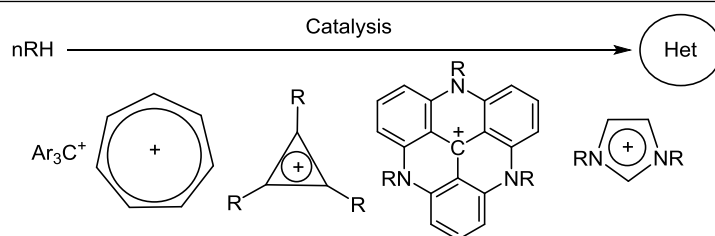


## Карбокатионный катализ в синтезе гетероциклических соединений

Геннадий И. Бородкин<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,  
пр. Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск 630090, Россия  
e-mail: gibor@nioch.nsc.ru

Поступило 29.08.2022  
Принято после доработки 5.10.2022



Обобщены и проанализированы литературные данные последних 5–10 лет по использованию карбокатионного катализа в синтезе гетероциклических соединений. Особое внимание уделено рассмотрению механизмов реакций и проблеме селективности.

**Ключевые слова:** гетероциклические соединения, карбокатион, катализ, механизм реакции, селективность.

Гетероциклические соединения находят широкое применение в качестве фармацевтических препаратов, агрохимикатов, красителей, жидких кристаллов, полимеров, материалов для электроники.<sup>1–16</sup> Разработка высоко-селективных каталитических реакций имеет важное значение для синтеза новых гетероциклических соединений. Одним из самых универсальных способов катализа является использование кислот Льюиса. По определению кислота Льюиса имеет низко расположенную нижнюю вакантную молекулярную орбиталь (НВМО), которая может принимать электронную пару. Наиболее широко используемые в катализе кислоты Льюиса имеют в своем составе такие металлы, как Al, Sb, Fe, Zn, Ti, или металлоиды (B, Si и др.).<sup>17</sup> Одними из слабо-изученных кислот Льюиса в качестве катализаторов являются карбокатионы.<sup>18–20</sup>

Обычно карбокатионы рассматриваются как нестабильные и короткоживущие промежуточные частицы, участвующие во многих фундаментальных процессах органической химии. Это верно лишь отчасти, поскольку карбокатионы, в которых положительный заряд делокализован, могут быть достаточно стабильными, а некоторые из них могут даже существовать в сильно нуклеофильных средах. Льюисовская кислотность карбокатионов может быть изменена путем варьирования их структуры, а каталитическая активность карбокатиона может прямо определяться расположением НВМО. Отсюда возникает интригующая

задача открытия новых экологически безопасных и селективных реакций с участием карбокатионов в качестве катализаторов в синтезе гетероциклических соединений. В последнее время карбокатионы интенсивно используются в качестве катализаторов в области фотокатализа, который можно отнести к экологически безопасным процессам.<sup>21</sup>

К настоящему времени опубликовано несколько обзоров, касающихся использования карбокатионов в катализе органических реакций.<sup>18–23</sup> Однако в них рассмотрены лишь отдельные аспекты карбокатионного катализа в химии гетероциклических соединений. Целью данного обзора является систематизация и анализ литературных данных, опубликованных за последние 5–10 лет, по применению карбокатионов как катализаторов в синтезе гетероциклов. Более ранние работы цитируются лишь в той степени, насколько они необходимы для понимания существа проблем и для выявления новых тенденций в рассматриваемой области.

### КАРБОКАТИОНЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

В качестве катализаторов, используемых в синтезе гетероциклических соединений, обычно выступают стабильные карбокатионы **1–11** (рис. 1). Некоторые из них могут существовать в достаточно высокой концентрации в сильно нуклеофильных средах, например, в воде. Относительная устойчивость карбокатионов в

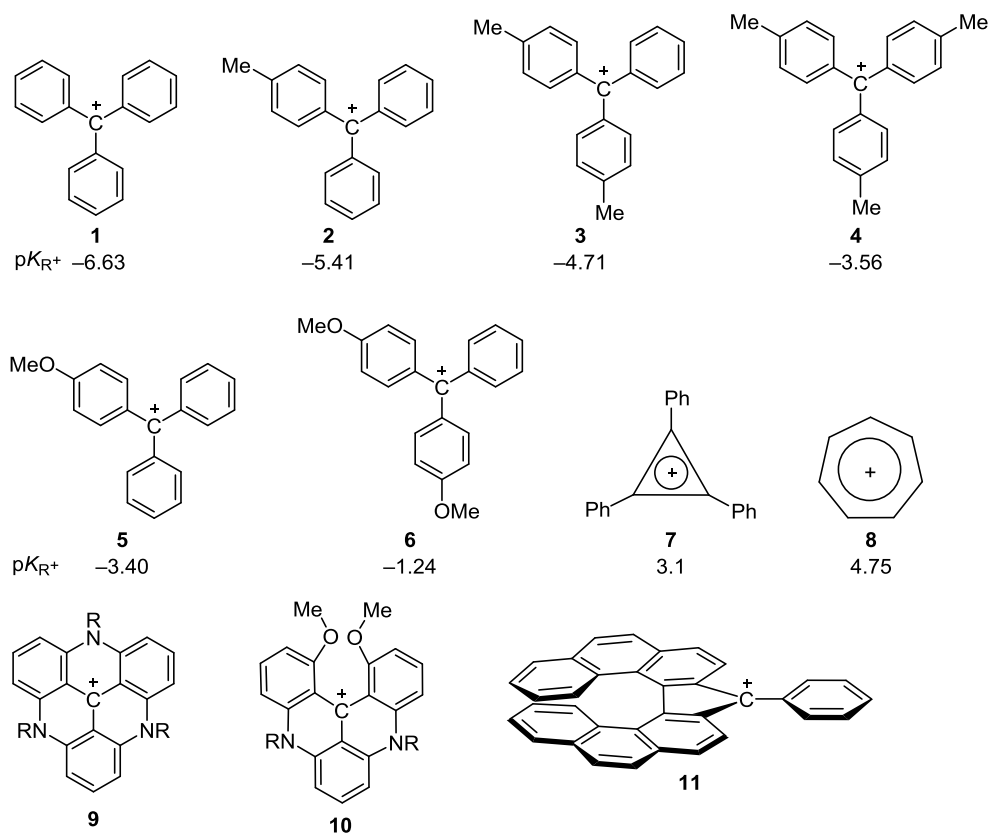
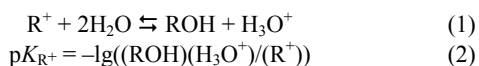


Рисунок 1. Некоторые типы карбокатионов 1–11, используемых в каталитическом синтезе гетероциклов и значения  $pK_{R^+}$ .

воде определяется значениями  $pK_{R^+}$ , причем чем более положительное значение  $pK_{R^+}$ , тем более устойчив катион (уравнения (1) и (2)).<sup>22,24,25</sup>



Соотношения между константами скорости и равновесия могут быть использованы для определения относительной стабильности и электрофильности карбокатионов. В ряде работ Майра с сотр. на основе кинетических данных определены шкалы электрофильности карбокатионов.<sup>26–30</sup> Они могут служить ориентиром для определения относительной устойчивости карбокатионов при использовании их в качестве катализаторов в синтезе гетероциклических соединений.

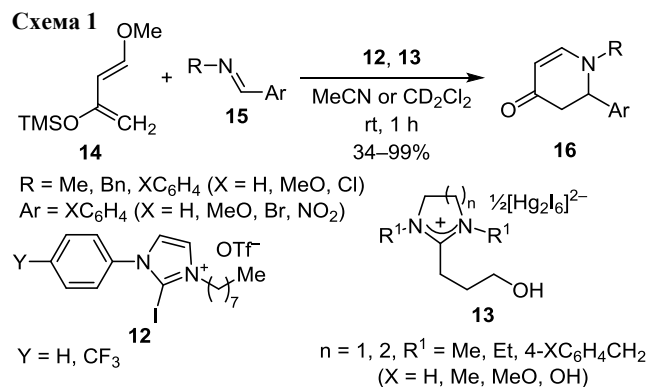
### РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ И ТРАНСФОРМАЦИИ ЦИКЛОВ

В последние годы появилось множество методов синтеза гетероциклических соединений, включающих образование N-, O-гетероциклов, среди которых наиболее важными являются аза- и окса-реакции Дильса–Альдера. Как правило, катализ таких реакций осуществляется с применением кислот Льюиса, а использование карбокатионов в качестве катализаторов весьма ограничено.<sup>31–34</sup>

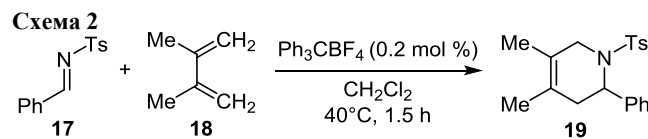
#### Аза-реакция Дильса–Альдера

В аза-реакции Дильса–Альдера имины и диены превращаются в пиперидиновые блоки, которые широко используются в синтезе природных продуктов и фарма-

цевтических препаратов.<sup>31,35</sup> Имины являются электронно-обедненными диенофилами, поэтому требуют использования высокореакционноспособных диенов, таких как диен Данишевского. Имидазолониевые соли **12**, **13** проявили высокую каталитическую эффективность в аза-реакции Дильса–Альдера диена Данишевского (**14**) с имином **15** (схема 1).<sup>36,37</sup>

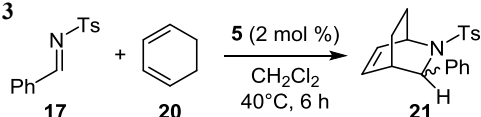


Триилтетрафторборат эффективно катализирует аза-реакцию Дильса–Альдера *N*-тозилимином **17** и 2,3-диметилбутадиеном (**18**), количественно приводя к аддукту **19** (схема 2).<sup>38</sup>



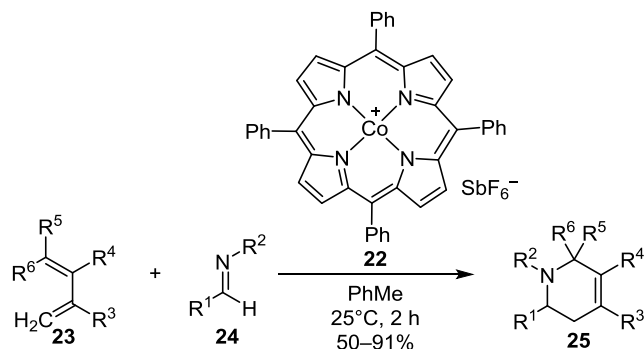
Менее реакционноспособный 1,3-циклогексадиен **20** в присутствии  $\text{Ph}_3\text{CBF}_4$  не вступает в реакцию в тех же условиях, так как уже при температуре  $40^\circ\text{C}$  соль  $\text{Ph}_3\text{CBF}_4$  разлагается. Чтобы преодолеть низкую реакционную способность 1,3-циклогексадиена использовали более устойчивый катализатор тетрафторборат (4-метоксифенил)дифенилметилия, источник катиона **5** (рис. 1), и с увеличением загрузки катализатора до 2 моль. % получен аддукт **21** с хорошим выходом и соотношением *экзо-эндо*-диастереомеров, равным 5:1 (схема 3).<sup>38</sup>

Схема 3



Порфириновый комплекс кобальта **22** является эффективным катализатором аза-реакции Дильса–Альдера 1,3-диенов **23** с имидами **24**, в которой в мягких условиях образуются аддукты **25** с хорошими выходами и высокой хемоселективностью (схема 4).<sup>39</sup>

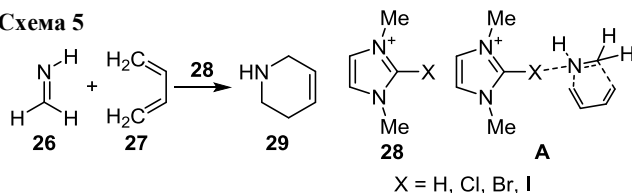
Схема 4



$\text{R}^1 = 4\text{-XC}_6\text{H}_4$  (X = H, *t*-Bu, Ph, *c*-Hex, OMe, OAc, Cl,  $\text{NO}_2$ ),  
1-naphthyl, 2-naphthyl  
 $\text{R}^2 = \text{Ts}, \text{Ns}$ ;  $\text{R}^3 = \text{Me}, 4\text{-XC}_6\text{H}_4$  (X = H,  $\text{CF}_3$ , Cl, F), 2-naphthyl  
 $\text{R}^4 = \text{H}, \text{Ph}$ ;  $\text{R}^5 = \text{H}, \text{Me}$ ;  $\text{R}^6 = \text{H}$

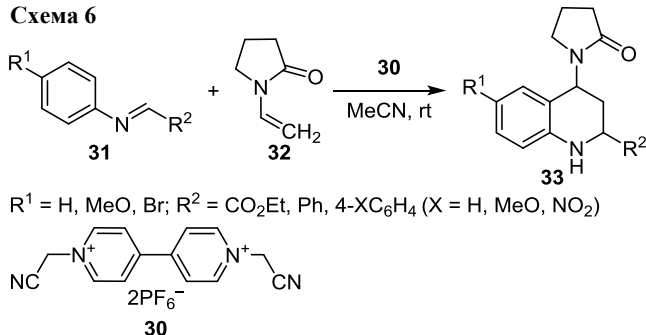
Квантово-химические расчеты методом DFT модельной реакции имида **26** с *цис*-1,3-бутадиеном (**27**), приводящей к образованию 1,2,3,6-тетрагидропиридина (**29**), указывают на то, что активация аза-реакции Дильса–Альдера при действии имидазолиновых катализаторов **28** достигается благодаря образованию галогеновой или водородной связи между имином и катализатором в переходном состоянии **A** (схема 5).<sup>40</sup> Эксперименты по титрованию методом ЯМР взаимодействия имидазолиевого катализатора **28** (X =  $\text{CF}_3$ , анион  $\text{TfO}^-$ ) с имином **15** (Ar = R = Ph) подтверждают связывание галогена катализатора с имином.<sup>36</sup>

Схема 5



Соль *N,N*-дицианометил-4,4'-бипиридиния **30** индуцирует аза-реакцию Дильса–Альдера *N*-арилиминов **31** с *N*-винилпирролидин-2-оном (**32**) с образованием тетрагидрохинолинов **33** с выходом *цис*-изомера 37–92% и высокой селективностью (соотношение *цис*- и *транс*-изомеров – >93:7) (схема 6).<sup>41</sup>

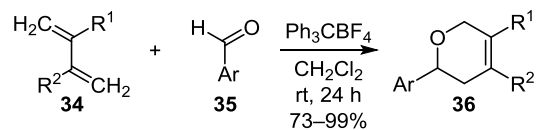
Схема 6



### Окса-реакция Дильса–Альдера

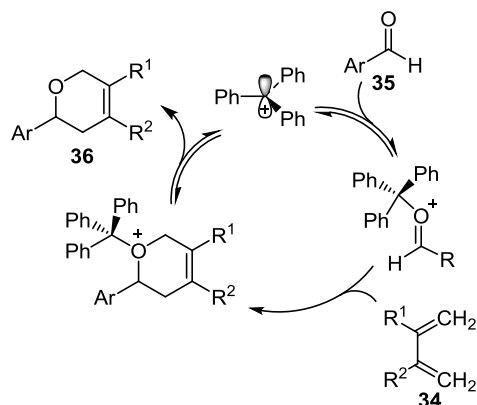
Окса-реакция Дильса–Альдера является наиболее важным методом синтеза функционализированных пиранов. Обычно в этой реакции из-за высокого уровня НВМО связи  $\text{C}=\text{O}$  необходимо использовать альдегиды, содержащие электроноакцепторные группы и высокоактивированные диены с донорными группами. Так, при взаимодействии производных бутадиена **34** с ариальдегидами **35** при использовании малого количества катализатора  $\text{Ph}_3\text{CBF}_4$  (1 и 5 моль. %) в мягких условиях образуются пираны **36** (схема 7).<sup>42</sup> Введение акцепторных заместителей в фенильный цикл альдегида **35** (X = Cl, Br,  $\text{NO}_2$ ) повышает выходы продуктов. Предполагается, что активация альдегида осуществляется через взаимодействие тритильного катиона с атомом кислорода фрагмента  $\text{C}=\text{O}$ , что облегчает циклизацию (схема 8).

Схема 7



Ar =  $\text{XC}_6\text{H}_4$  (X = 3-F, 4-F, 3-Cl, 4-Cl, 3-Br, 4-Br, 3- $\text{NO}_2$ , 4- $\text{NO}_2$ , 3-CN, 4-CN, 3-Me, 4-Me, 3-MeO, 4-MeO), 2-naphthyl  
 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}, \text{Bn}$ ,  $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Me}$

Схема 8



Возможен также вариант карбокатионного катализа путем активации карбокатионом имида. Так, тритильный катион активирует имины **37** в реакции с 2,3-дигидрофураном (**38**) с образованием бензодигидропиранов **39** (схемы 9, 10). Соотношение *транс*-/*цис*-изомеров **39** варьируется от 95:5 до 82:18.<sup>43</sup> В пользу предложенного механизма свидетельствуют данные спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H: при последовательном увеличении количества Ph<sub>3</sub>CBF<sub>4</sub> в растворе имида **37** (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H) наблюдается смещение сигнала протона фрагмента N=CH в слабое поле.

Схема 9

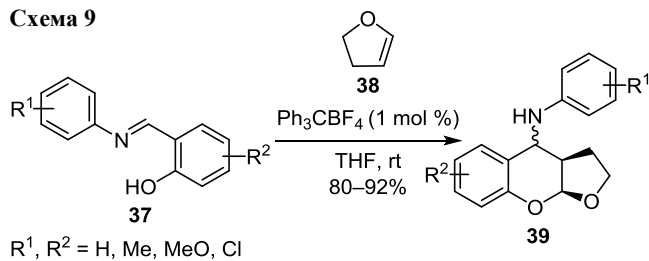
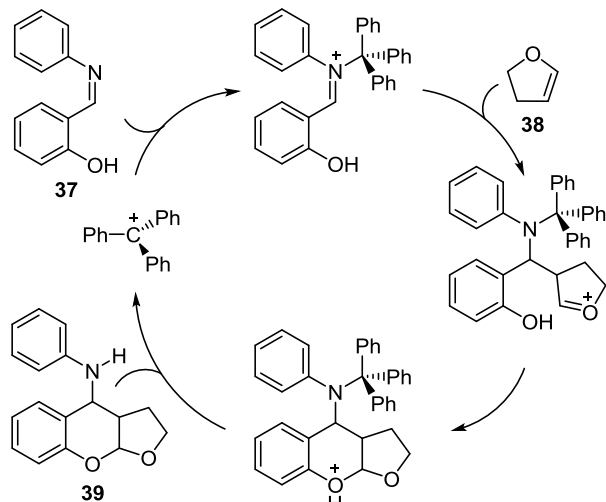
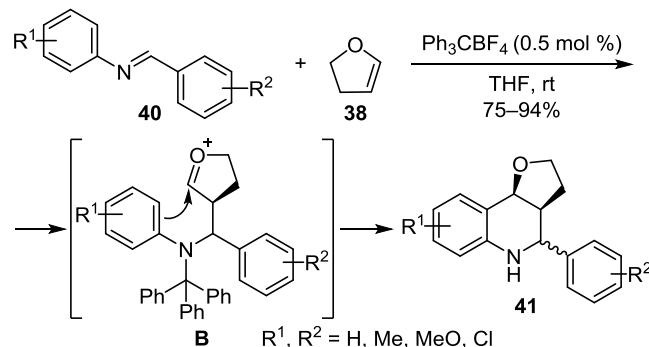


Схема 10



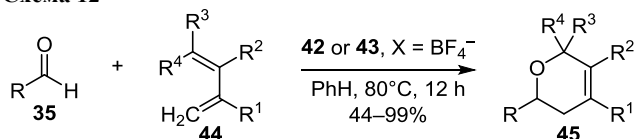
В отсутствие группы OH в имине (структура **40**) реакция идет с образованием интермедиата **B** с атакой по ароматическому циклу, в результате чего образуются 4-арил-2,3,3a,4,5,9b-гексагидрофурано[3,2-с]хинолины **41** с выходами 75–94% и соотношением *транс*-/*цис*-изомеров от 67:33 до 42:58 (схема 11).<sup>44</sup>

Схема 11

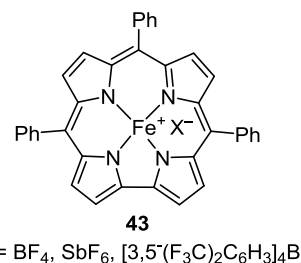
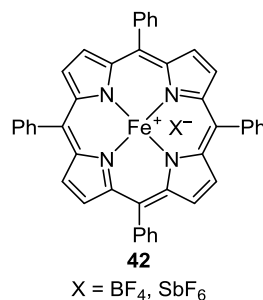


Катионные комплексы железа порфинов **42** и корролов **43** эффективно катализируют окса-реакции Дильса–Альдера альдегидов **35** с диенами **44** (схема 12).<sup>45,46</sup> Реакции протекают селективно и во многих случаях с высокими выходами 3,6-дигидро-2H-пиранов **45**.

Схема 12



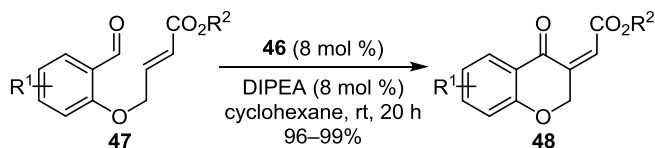
R = Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (n = 1–4), cyclohexyl, cyclopropyl, CH<sub>2</sub>=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>, HC≡C(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>, Br(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, O<sub>2</sub>NCMe<sub>2</sub>, EtCH=CHCH<sub>2</sub>, XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (X = H, Me, CF<sub>3</sub>, MeO, CN, COMe, F, Cl, Br, NO<sub>2</sub>), BnOCH<sub>2</sub>, 2-naphthyl  
R<sup>1</sup> = Me, XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (X = H, Me, MeO, F, Cl), 2-naphthyl, 2-thienyl  
R<sup>2</sup> = H, Me; R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (n = 4–6)  
R<sup>3</sup> = H, Me, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OAc, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OSiPr<sub>3</sub>; R<sup>4</sup> = H, Me



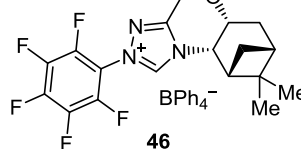
### Внутримолекулярные циклизации

Триазолиевые соли проявляют каталитическую активность в реакциях внутримолекулярной циклизации. Так, триазолиевая соль **46** является эффективным катализатором реакции Штеттера в синтезе хроманов **48** из еноатов **47** (схема 13).<sup>47</sup>

Схема 13



R<sup>1</sup> = H, Me, MeO, CF<sub>3</sub>, F, Cl, Br, I; R<sup>2</sup> = Me, Et



Осуществлена внутримолекулярная циклизация *N*-(проп-2-ин-1-ил)-4-фторбензамида (**49**) в 5-метилен-2-(4-фторфенил)-4,5-дигидрооксазол (**50**) в присутствии солей **51**. Ксантеновый катализатор **51** (X = O) более активен, чем акридиновый (X = NMe), о чем свидетельствуют значения конверсии соответственно 97 и 52% (схема 14).<sup>48</sup>

Оксокарбониевые ионы **52**, получаемые из ацеталей **53** *in situ*, являются медиаторами циклизации оксимов **54** и **55** с образованием изоксазолов **56** и хромонов **57** соответственно (схема 15).<sup>49</sup>

Схема 14

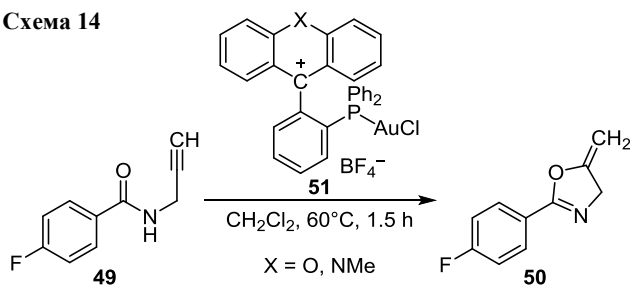
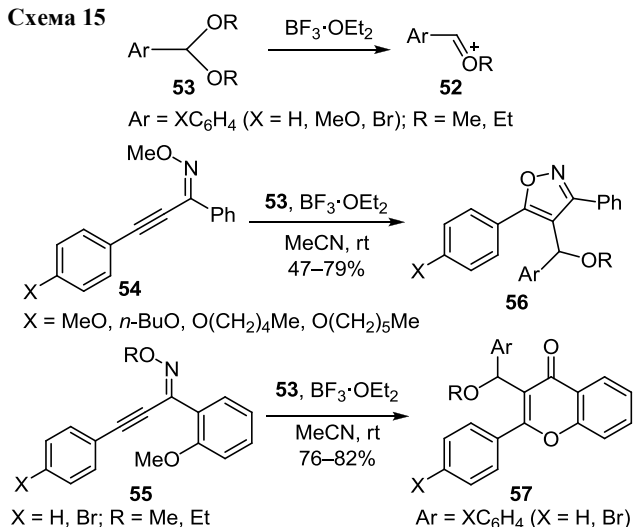


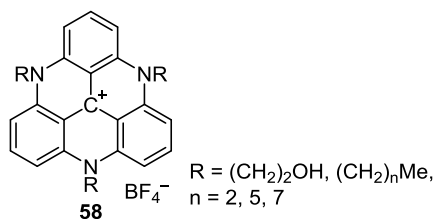
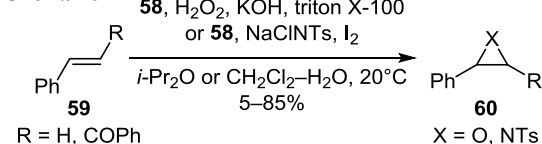
Схема 15



### Реакции присоединения к олефинам

Соли **58**, являющиеся источниками высокостабильных карбокатионов тритилиевого типа **9**, использованы в качестве катализаторов фазового переноса реакций присоединения к олефинам **59** для получения оксиранов и азиридинов **60** (схема 16).<sup>50</sup>

Схема 16



### Многокомпонентные реакции образования циклов

Многокомпонентные реакции позволяют синтезировать сложные гетероциклические молекулы в одну стадию из большого числа компонентов часто с высокой эффективностью и при атомной экономии. Особый интерес представляют реакции, осуществляемые без растворителя<sup>51,52</sup> и с генерированными *in situ* карбокатионными катализаторами из соответствующих нейтральных производных.

Так, 12-арил-7а,8,9,10,11а,12-гексагидро-11Н-бензо[а]ксантен-11-оны **61** синтезированы в условиях без использования растворителя путем трехкомпонентной конденсации 2-нафтола (**62**) с ариальдегидами **35** и димедоном (**63**) в присутствии каталитических количеств тритилхлорида (схема 17).<sup>53</sup> Предполагается, что активация альдегида осуществляется тритильным катионом, образующимся *in situ* из тритилхлорида (схема 18).

Схема 17

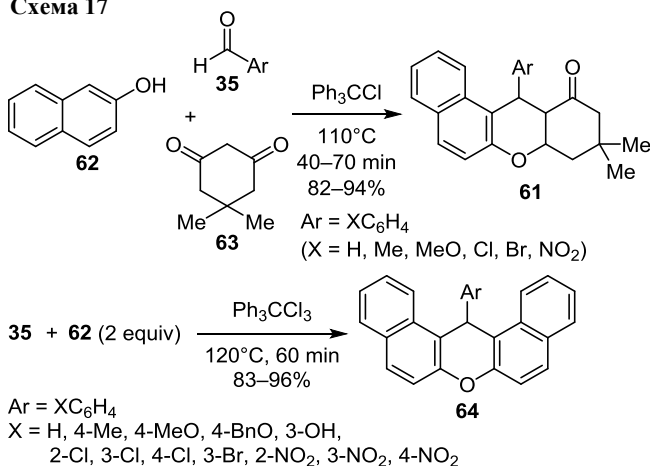
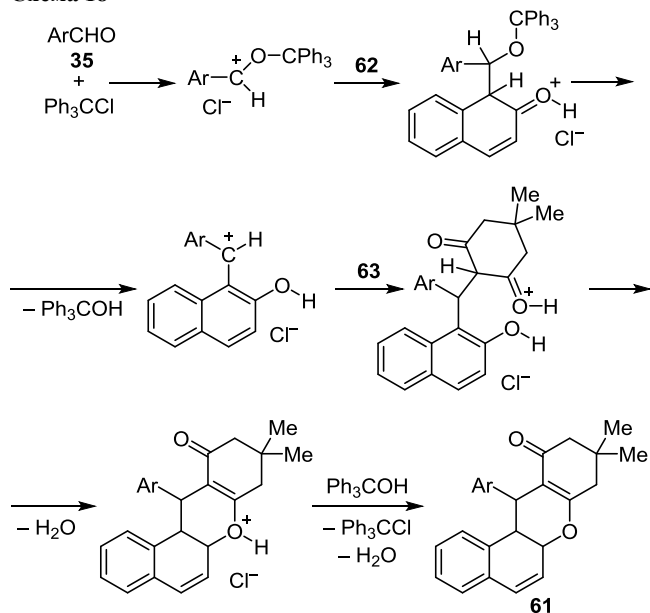


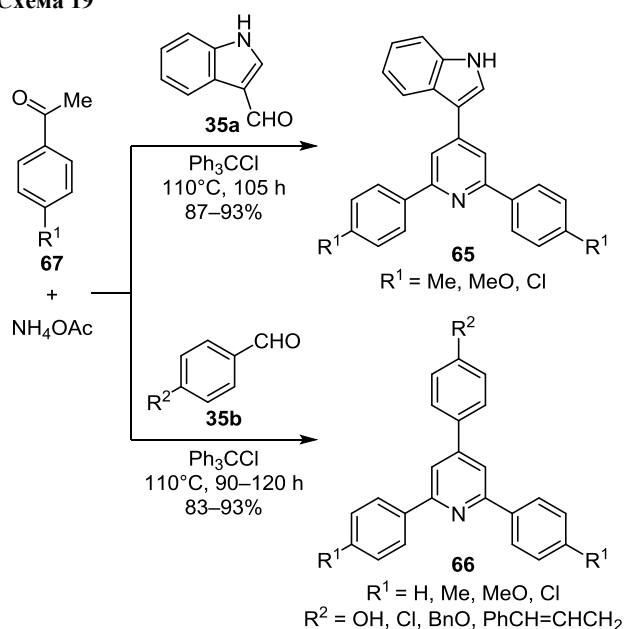
Схема 18



По аналогичному механизму в условиях без растворителя осуществляется трехкомпонентная конденсация двукратного избытка 2-нафтола (**62**), ариальдегидов **35** при катализе тритилхлоридом с образованием 14-арил-14Н-добензо[а, j]ксантенов **64** (схема 17).<sup>54</sup>

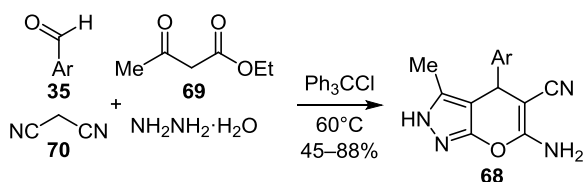
Катализ тритильным катионом, генерированным *in situ* из Ph<sub>3</sub>CCl, приводит к 3-(2,6-диарилпиридин-4-ил)-1Н-индолам **65** или 2,4,6-триарилпиридинам **66** при взаимодействии ацетофенонов **67** и NH<sub>4</sub>OAc с индол-3-карбальдегидом (**35a**) или ароматическими альдегидами **35b** соответственно при нагревании без растворителя (схема 19).<sup>55</sup>

Схема 19



В условиях без использования растворителя синтезированы пиранопиразолы **68** путем четырехкомпонентной конденсации (гет)арилальдегидов **35**, этилацетоацетата (**69**), малонового нитрила (**70**) и гидразингидрата в присутствии катализатора  $\text{Ph}_3\text{CCl}$ , из которого *in situ* генерируется тритильный катион (схема 20).<sup>56</sup>

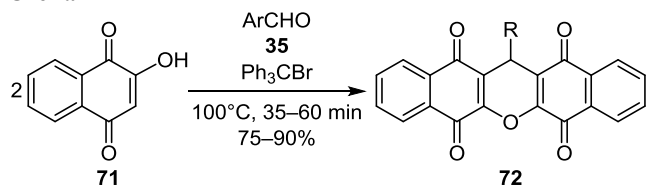
Схема 20



$\text{Ar} = \text{XC}_6\text{H}_4$  (X = H, MeO, OH, Cl, Br, NO<sub>2</sub>), 2-furyl

Тритильный катион, генерируемый *in situ* из  $\text{Ph}_3\text{CBr}$  в условиях без использования растворителя, является эффективным катализатором трехкомпонентной конденсации 2-гидроксинафталин-1,4-диона (**71**) и арилальдегидов **35** с образованием ксантенов **72** (схема 21).<sup>57</sup>

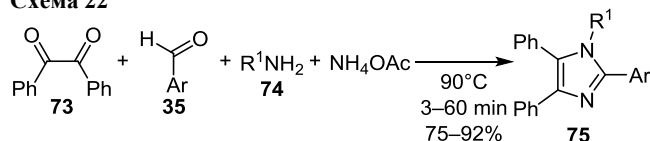
Схема 21



$\text{R} = \text{XC}_6\text{H}_4$  (X = H, Me, OH, F, Cl, Br, NO<sub>2</sub>), 2-naphthyl

Аналогично тритильный катион, генерируемый *in situ* из  $\text{Ph}_3\text{CCl}$  в условиях без использования растворителя, является эффективным катализатором четырехкомпонентной конденсации бензила (**73**), арилальдегидов **35**, аминов **74** и  $\text{NH}_4\text{OAc}$  с образованием 1,2,4,5-тетразамещенных имидазолов **75** (схема 22).<sup>58</sup>

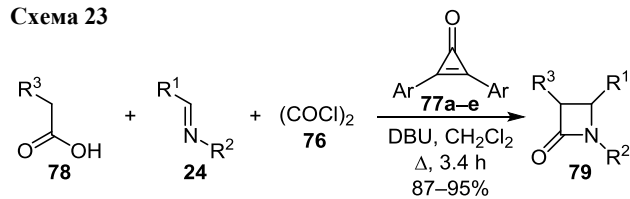
Схема 22



$\text{Ar} = \text{XC}_6\text{H}_4$  (X = H, Me, MeO, CN, OH, Cl, NO<sub>2</sub>), 2-thienyl  
 $\text{R}^1 = \text{YC}_6\text{H}_4$  (Y = H, Me, Cl, F, OH),  $\text{PhCH}_2$

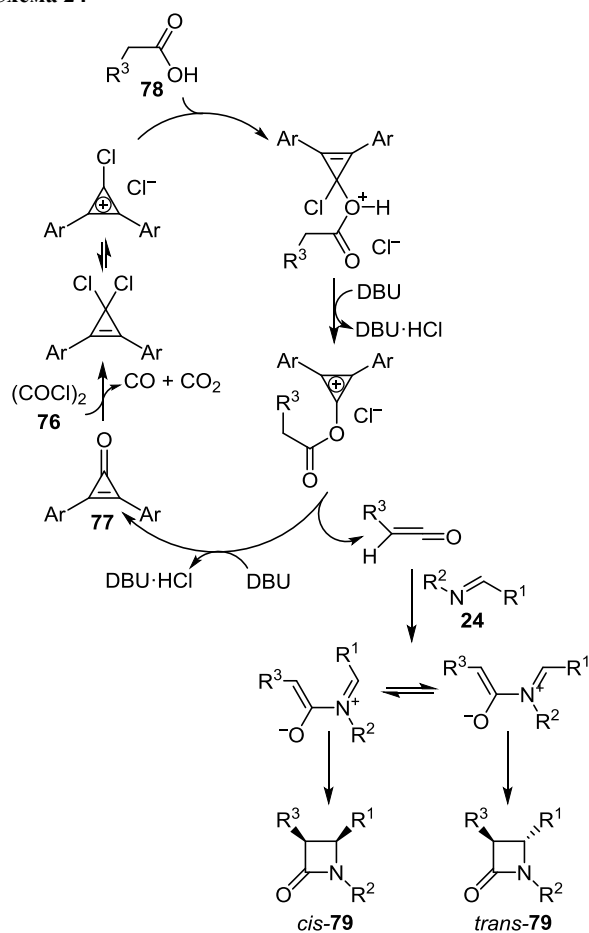
Хлорангидрид щавелевой кислоты (**76**) выступает активатором диарилциклопропенонов **77a–e**, используемых в качестве катализаторов реакций альдиминов **24** с замещенными уксусными кислотами **78**, с образованием  $\beta$ -лактамов **79** (схема 23).<sup>59</sup> Предполагается, что в реакции участвуют катионы циклопропенилия, генерируемые *in situ* (схема 24).

Схема 23

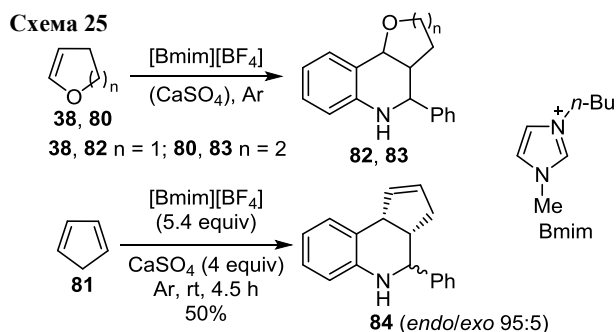


$\text{R}^1 = 4\text{-XC}_6\text{H}_4$  (X = H, Me, CF<sub>3</sub>, MeO, EtO), furyl  
 $\text{R}^2 = 4\text{-XC}_6\text{H}_4$  (X = H, Me, MeO, Cl, NO<sub>2</sub>)  
 $\text{R}^3 = \text{Ph}, \text{CH}_2=\text{CH}, \text{MeO}, \text{Cl}, \text{N}_3, \text{naphthalen-2-yl}$   
**77 a** Ar = Ph, **b** Ar = 4-*t*-BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **c** Ar = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  
**d** Ar = 2,4-(MeO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, **e** Ar = 3-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

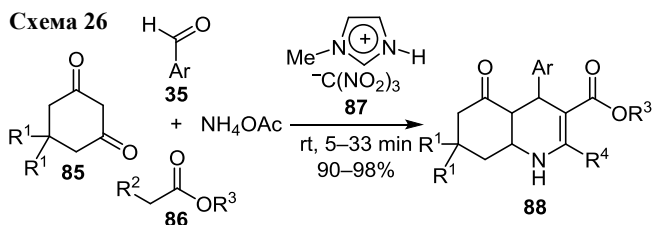
Схема 24



Трехкомпонентная реакция анилина, бенzalдегида и диенофилов, таких как 2,3-дигидрофуран (**38**), 3,4-дигидро-2*H*-пиран (**80**), циклопентадиен (**81**), катализируемая ионной жидкостью [Bmim][BF<sub>4</sub>], приводит к образованию производных хинолина **82–84** (схема 25).<sup>60</sup> Выходы и диастереоселективность существенно зависят от количества ионной жидкости и температуры. Количественный выход полицикла **82**, достигнут при кратковременном (3 мин) нагревании смеси до 160°C и использовании 5.4 экв. ионной жидкости (соотношение *эндо*-/*экзо*-диастереомеров составляет 67:33).

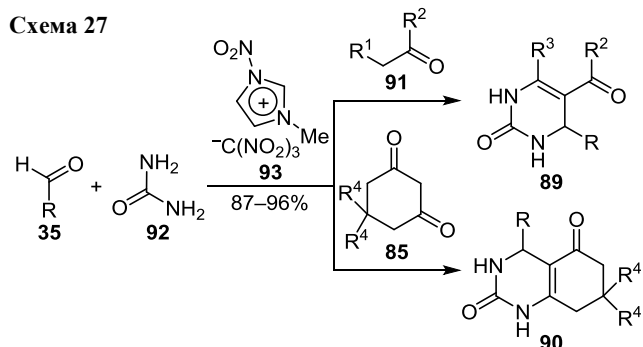


Четырехкомпонентная конденсация 1,3-дионов **85**, эфиров **86** с активированной метиленовой группой, ароматических альдегидов **35** и NH<sub>4</sub>OAc в мягких условиях без растворителя при катализе ионной жидкостью **87** приводит к образованию производных полигидрохинолина **88** с высокими выходами (схема 26).<sup>61</sup>



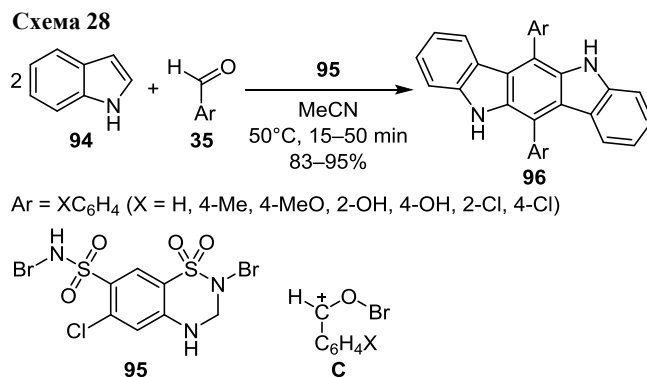
Ar = XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (X = H, Ph, MeO, OH, CHO, PhCH=CHMe, NMe<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>)  
R<sup>1</sup> = H, Me; R<sup>2</sup> = COMe, CN; R<sup>3</sup> = Me, Et; R<sup>4</sup> = Me, NH<sub>2</sub>

3,4-Дигидропиримидин-2(1*H*)-оны **89**, **90** синтезируются трехкомпонентной конденсацией метилен-активных соединений **91**, **85**, альдегидов **35** и мочевины (**92**) в условиях без растворителя при катализе ионной жидкостью **93** (схема 27).<sup>62</sup>

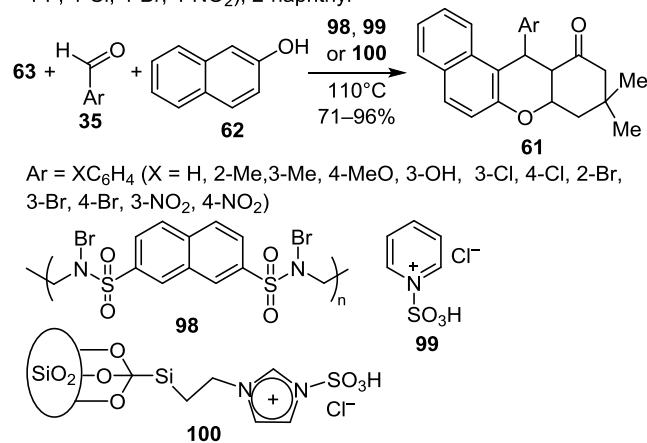
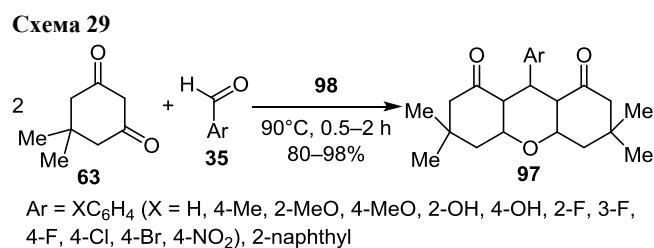


R = CMe=CHPh, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OMe)<sub>2</sub>, 1-naphthyl, 2-naphthyl  
R<sup>1</sup> = Ac, CN; R<sup>2</sup> = Me, OMe, OEt; R<sup>3</sup> = Me, NH<sub>2</sub>; R<sup>4</sup> = H, Me

Реакцией индола (**94**) и ароматических альдегидов **35** в присутствии каталитического количества 1,1-диоксида *N*,2-дибром-6-хлор-3,4-дигидро-2*H*-1,2,4-бензотиадиазин-7-сульфонамида (**95**) в мягких условиях синтезируются 6,12-дизамещенные 5,7-дигидроиндоло[2,3-*b*]карбазолы **96** с хорошими или высокими выходами (схема 28).<sup>63</sup> Предполагается, что в реакции участвуют катионы бензильного типа **C**, генерируемые *in situ* переносом катиона Br<sup>+</sup> с катализатора **95** на альдегид **35**.



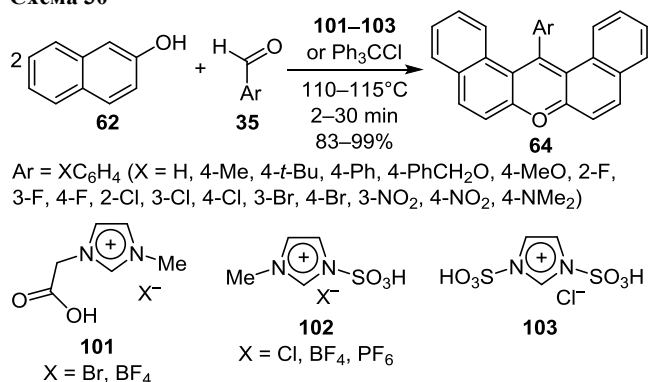
По аналогичному механизму осуществлен синтез декагидро-1*H*-ксантен-1,8(2*H*)-дионов **97** конденсацией в условиях без растворителя альдегидов **35** с 2 экв. димедона (**63**) и 7а,8,9,10,11а,12-гексагидро-11*H*-бензо[*a*]ксантен-11-онов **61** конденсацией в похожих условиях димедона (**63**), альдегидов **35** и 2-нафтола (**62**) с использованием катализатора поли(*N*<sup>2</sup>,*N*<sup>7</sup>-дибром-*N*<sup>2</sup>-этилнафтил-2,7-дисульфонамида) (**98**), как источника катиона Br<sup>+</sup> (схема 29).<sup>64</sup> Соединения **61** синтезируются также с высокими выходами (83–96%) в условиях без растворителя трехкомпонентной конденсацией димедона (**63**), альдегидов **35** и 2-нафтола (**62**) с использованием в качестве катализатора хлорида пиридинийсульфо-



кислоты (**99**)<sup>65</sup> или нанокатализатора хлорида имидазолий-сульфо кислоты **100**.<sup>66</sup>

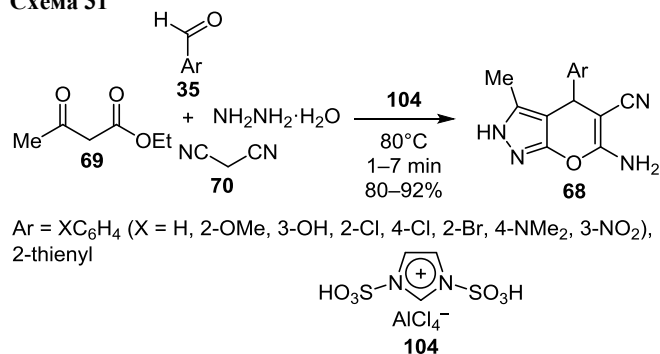
Предложен эффективный метод синтеза 14-арил-14*H*-дибензо[*a,j*]ксантенов **64** конденсацией 2-нафтола (**62**) с ариальдегидами **35** в условиях без растворителя с использованием в качестве катализатора солей имидазолия **101–103** или тритилхлорида (схема 30).<sup>67,68</sup> Аналогичное превращение осуществлено с использованием хлорида 1-метил-3-сульфо-1*H*-имидазолия при микроволновом облучении.<sup>69</sup>

Схема 30



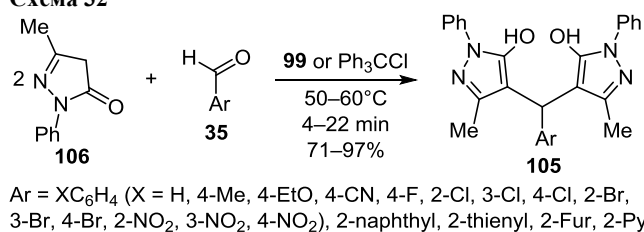
Четырехкомпонентная конденсация этилацетоацетата (**69**), малонового нитрила (**70**), альдегидов **35** и гидразингидрата в присутствии ионной жидкости **104** в условиях без растворителя приводит к пиразолам **68** (схема 31).<sup>70</sup>

Схема 31



Хлорид 1-сульфо-1-пиридиния (**99**) и тритилхлорид являются эффективными катализаторами в синтезе 4,4'-(арилметил)бис(3-метил-1-фенил-1*H*-пиразол-5-олов) **105** при взаимодействии 3-метил-1-фенил-1*H*-пиразол-5(4*H*)-она (**106**) с различными ароматическими и гетероароматическими альдегидами **35** (схема 32).<sup>71,72</sup>

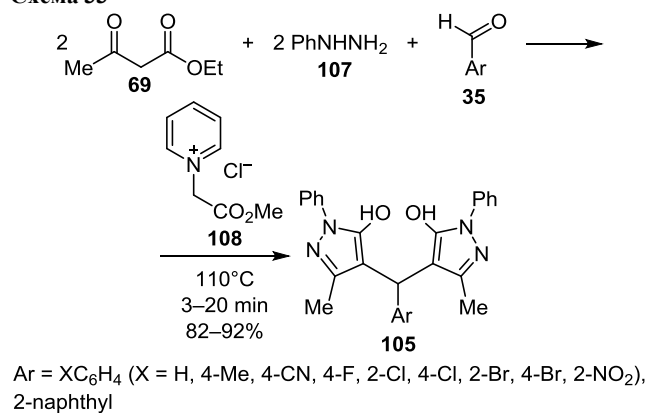
Схема 32



Участие тритил-катиона подтверждено методами ИК, ЯМР спектроскопии и электронной спектроскопии поглощения.

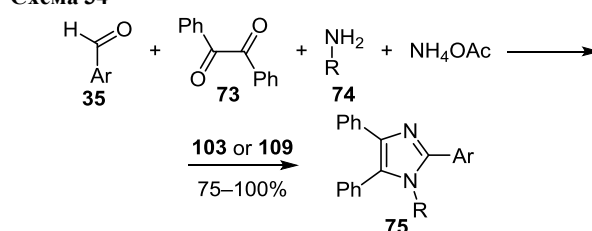
Пятикомпонентная конденсация фенилгидразина (**107**), ариальдегидов **35** и этилацетоацетата (**69**) при катализе ионной жидкостью **108** дает в условиях реакции без растворителя биспиразолы **105** (схема 33).<sup>73</sup>

Схема 33



Тринитрометанид 2,6-диметилпиридиния (**109**) и хлорид 1,3-дисульфоимидазолия (**103**) эффективно катализируют четырехкомпонентную конденсацию бензила (**73**), альдегидов **35**, аминов **74** и NH<sub>4</sub>OAc с образованием 1,2,4,5-тетразамещенных производных имидазола **75** (схема 34),<sup>74,75</sup> причем катализатор **103** позволяет проводить реакции при комнатной температуре, тогда как в случае катализатора **109** необходимы более жесткие условия (90°C). Использование катализатора [V<sup>III</sup>im]HSO<sub>4</sub> в подобном превращении требует еще более жестких условий (110°C).<sup>76</sup>

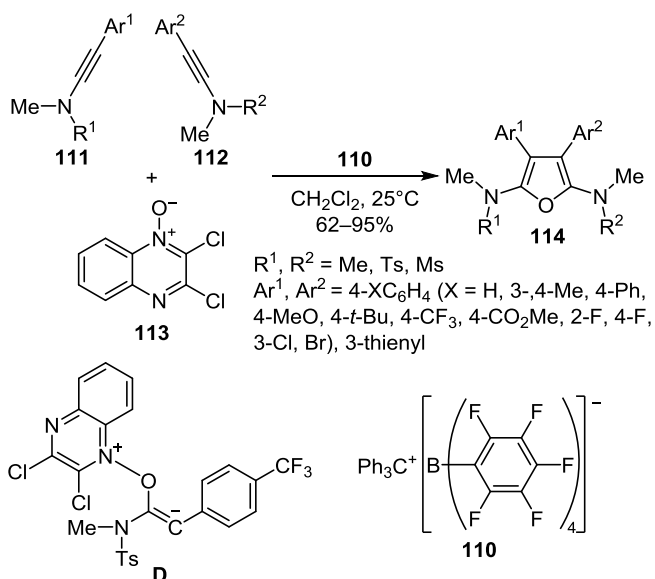
Схема 34



Использование соли Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (**110**) в качестве катализатора окислительного [2+2+1]-аннелирования производных инаминов **111** и **112** окисью 2,3-дихлорхиноксалина (**113**) приводит в мягких условиях к фуранам **114** (схема 35).<sup>77</sup> По данным спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>C, при смешении инамида **111** (R<sup>1</sup> = Ts, Ar<sup>1</sup> = 4-F<sub>3</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), *N*-оксида **113** и соли **110** образуется комплекс **D**, что указывает на участие интермедиатов енолиевого типа в реакциях аннелирования.



Схема 35

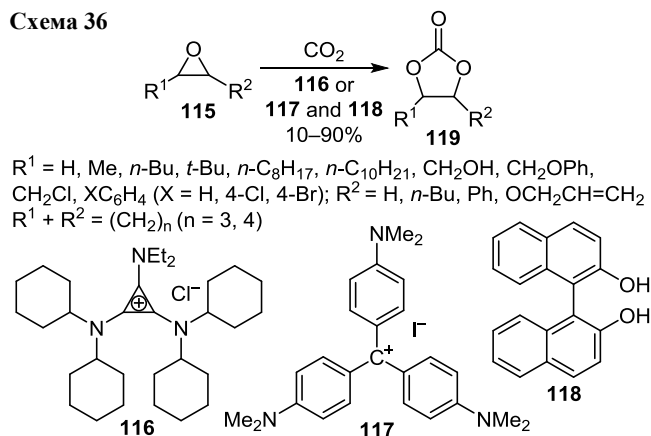


### Реакции трансформации циклов

Карбоксилатная циклизация представляет собой привлекательную стратегию трансформации ненасыщенных соединений с захватом молекулы CO<sub>2</sub> для синтеза гетероциклических соединений.<sup>78</sup> Использование этого процесса может привести к уменьшению накопления CO<sub>2</sub> в атмосфере земли, снижая парниковый эффект. Важным направлением подобных превращений является трансформация эпоксидного цикла с внедрением молекулы CO<sub>2</sub> при содействии карбокатионных катализаторов. Включение CO<sub>2</sub> в эпоксиды – перспективный способ промышленного синтеза важных циклических карбонатов. Например, оксид пропилена взаимодействует с CO<sub>2</sub> в присутствии каталитической системы с образованием пропиленкарбоната, который используется в качестве растворителя пластмасс, красок, как мономер для синтеза полимеров и как электролит для литий-ионных аккумуляторов.<sup>79</sup>

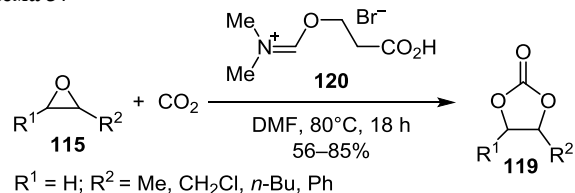
Эпоксиды **115** взаимодействуют с CO<sub>2</sub> под давлением при каталитическом содействии циклопропенильного катиона (соли **116**) или тритильного катиона (соли **117**)<sup>80</sup> в сочетании с 1,1'-бис-2-нафтолом (**118**),<sup>81</sup> образуя циклические карбонаты **119** (схема 36).

Схема 36



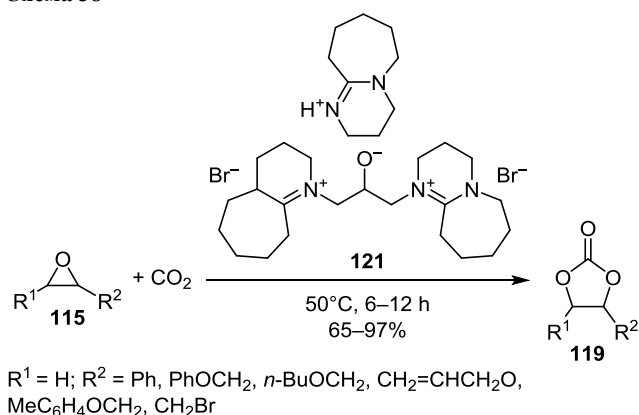
Катион соли **120**, генерируемый *in situ* из 3-бромпропионовой кислоты и ДМФА является эффективным катализатором реакции циклоприсоединения CO<sub>2</sub> к эпоксидам **115** (схема 37).<sup>82</sup>

Схема 37



Ионная жидкость **121** использована для катализа реакции циклоприсоединения CO<sub>2</sub> к эпоксидам **115** в мягких условиях (схема 38).<sup>83</sup>

Схема 38



Для превращения широкого ряда эпоксидов **115** в карбонаты **119** в качестве катализаторов использовались ионные полимеры, включая полимерные ионные жидкости, ионные пористые органические полимеры **iPOP** и ионные ковалентные органические каркасы с катионными фрагментами **E–H**, представленными на рис. 2. Применение этих катализаторов рассмотрено в недавнем обзоре.<sup>84</sup>

Позднее для подобных превращений использовали другие катионные нанокатализаторы: сополимеры **PIL-x**, **N<sub>4</sub>-PIL-x**,<sup>85</sup> **T-PIL**,<sup>86</sup> иммобилизованные на молекулярных ситах MCM-41 катализаторы **MCM-41-S-ImBr**<sup>87</sup> и **MCM-41-PyX** (рис. 3).<sup>88</sup> Как правило, реакции карбоксилатной циклизации протекают с высокими степенью конверсии (>97%) и выходами (>90%).

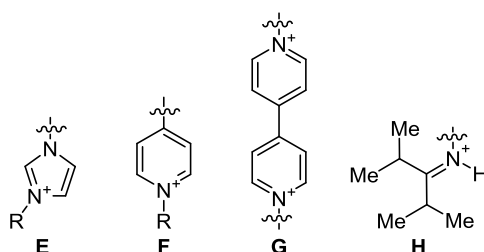


Рисунок 2. Структуры катионных фрагментов в ионных полимерах.

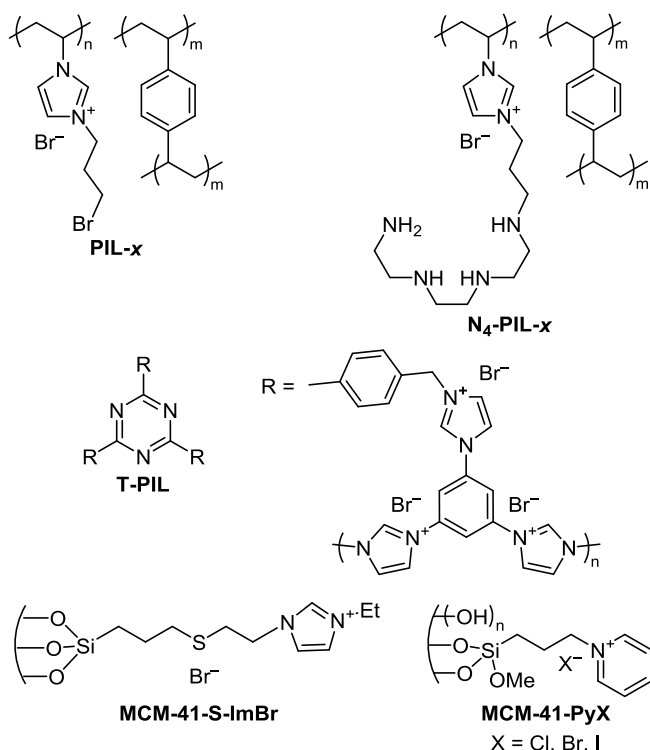
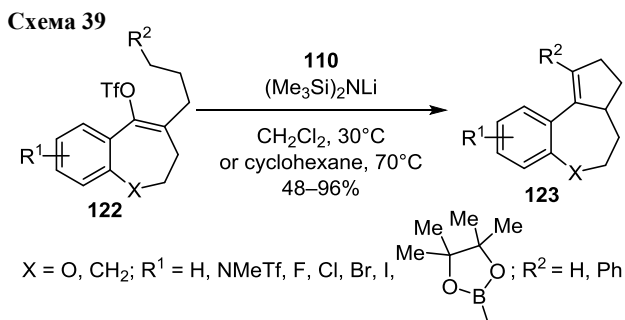


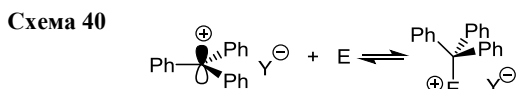
Рисунок 3. Катионные нанокатализаторы.

Тритилтетра(пентафторфенил)борат (**110**) катализирует реакцию трансформации семичленного цикла, сочлененного с ароматическим циклом, трифлатов **122** в трициклические производные **123** (схема 39).<sup>89</sup>



### РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ, АРИЛИРОВАНИЯ И АЦЕТАЛИЗАЦИИ

Значительная часть реакций алкилирования гетероциклических соединений проведена с использованием солей тритильных катионов. Карбокатион имеет низколежащую вакантную орбиталь, способен принимать электроны и тем самым активировать электрофил (схема 40).



Осуществлено катализируемое тритилтетрафторборатом эффективное алкилирование производных индола **124**  $\alpha,\beta$ -непредельными кетонами **125** с использованием проточной системы в различных растворителях ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , EtOAc, PhMe, MeCN, ТГФ, ДМФ,

1,4-диоксан) (схема 41).<sup>90</sup> Наибольшие выходы 3-алкил-индолов **126** (93%) достигнуты при использовании в качестве растворителя PhMe. Предполагается, что тритильный катион атакует кетон с образованием промежуточного оксониевого катиона **I**, что увеличивает его электрофильность (схема 42).

Схема 41

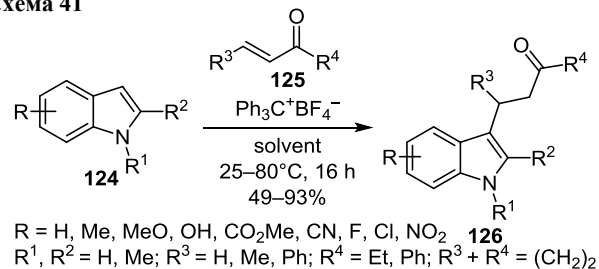
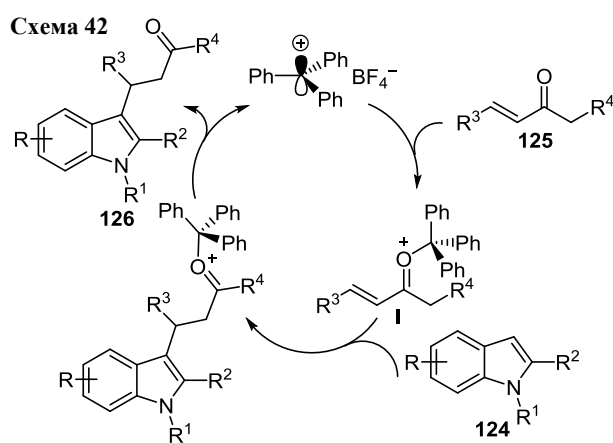


Схема 42



Предложен новый способ асимметричного карбокатионного катализа при получении оптически активных производных индола **127** из индолов **124** и ненасыщенных дикетонов **129**. В реакциях хиральный фосфат **128** используется для образования оптически активного аддукта кетона с тритильным катионом (схема 43, 44).<sup>91</sup>

Схема 43

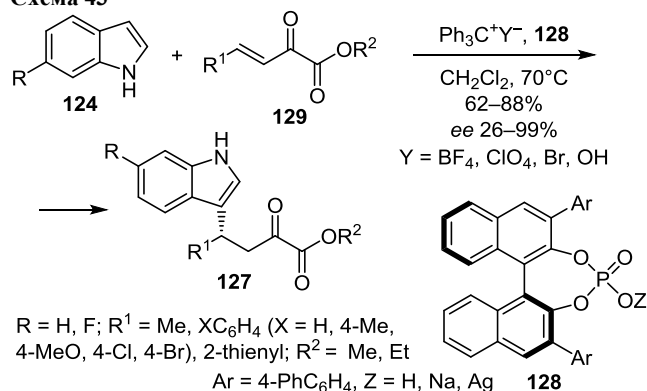
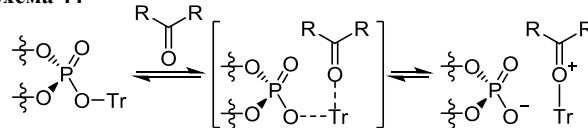
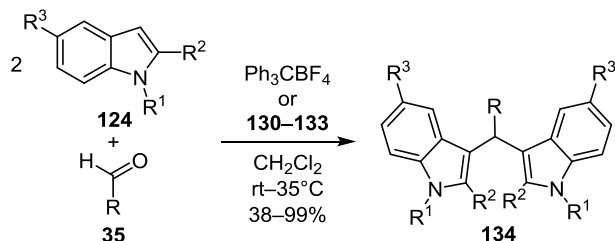


Схема 44

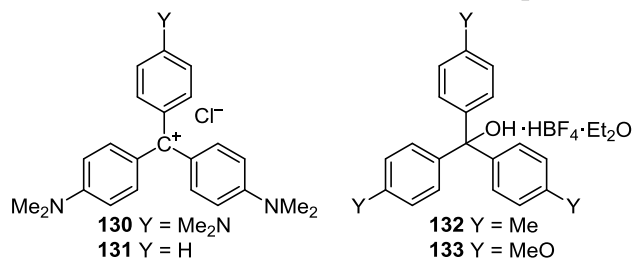


Триилтетрафторборат, как и соединения **130–133**, выступающие в качестве источника тритильных катионов *in situ*, являются катализаторами в синтезе бисиндолилметанов **134** (схема 45).<sup>92</sup> Наблюдается тенденция уменьшения выхода продукта с ростом донорной способности заместителей у ароматических циклов в катионе. Так, введение групп Me и N(Me)<sub>2</sub> вместо атома водорода (катализаторы **130**, **132**) уменьшает выход продукта **134** (R = Ph, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H) с 71 до 45 и 38% соответственно, а переход от катализатора **130** к **131** увеличивает выход с 38 до 99%.

Схема 45

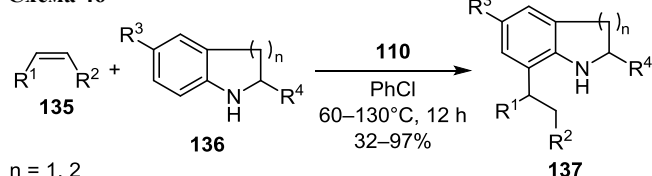


R = *i*-Pr, *i*-PrCH<sub>2</sub>, XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (X = H, 2-Me, 3-Me, 4-Me, 2-CF<sub>3</sub>, 4-CF<sub>3</sub>, 4-CN, 4-OH, 4-OMe, 4-SMe, 4-NHAc, 4-Cl), 2-naphthyl, 2-pyridyl  
R<sup>1</sup> = H, Me, *i*-Pr, *n*-Bu; R<sup>2</sup> = H, Me; R<sup>3</sup> = H, MeO, CO<sub>2</sub>Me, Br



Предполагается, что ключевым интермедиатом реакции гидроарилрования алкенов **135** с гетероцическими аминами **136** при образовании циклических аминов **137** в присутствии соли Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>] (**110**) является π-комплекс **J** (схема 46).<sup>93</sup>

Схема 46



n = 1, 2

R<sup>1</sup> = *n*-Bu, *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (X = H, 2-Me, 3-Me, 4-Me, 4-Ph, 4-*t*-Bu, 2-F, 3-F, 4-F, 2-Cl, 3-Cl, 4-Cl, 2-Br, 3-Br, 4-Br);  
R<sup>2</sup> = H, Me, Ph

R<sup>1</sup> + R<sup>2</sup> = CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,

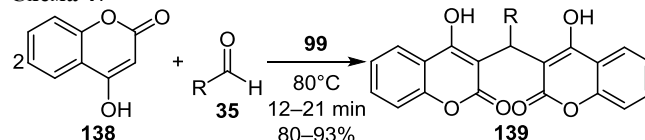
R<sup>3</sup> = H, Me, MeO, Ph, *t*-Bu, F, Cl, Br; R<sup>4</sup> = Me, Ph



Ионная жидкость **99** использована в качестве катализатора алкилирования 4-гидрокси-2*H*-хромен-2-она (**138**) ароматическими или алифатическими альдегидами **35** для синтеза бискумаринов **139** в условиях без растворителя (схема 47).<sup>94</sup>

Соль тритилия **140**, генерируемая из Ph<sub>3</sub>CBr и Na[3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]<sub>4</sub>B] *in situ*, проявляет высокую ката-

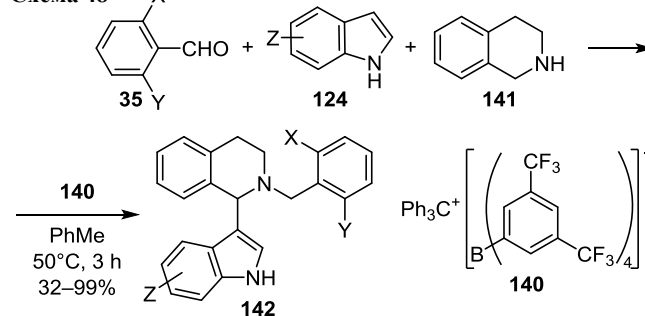
Схема 47



R = XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (X = H, 4-CN, 4-Cl, 2-NO<sub>2</sub>),  
Py, Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 2-thienyl, 3-indolyl

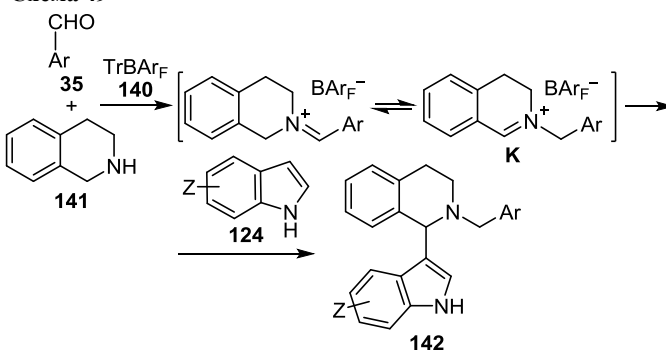
литическую активность в реакциях *N*-бензилирования и арилирования тетрагидроизохинолина (**141**) при образовании гетероциклических ансамблей **142** (схема 48).<sup>95</sup> Предполагается, что катион тритилия взаимодействует с альдегидом с образованием тритилия катиона **K**, который атакует индол **124** (схема 49).

Схема 48



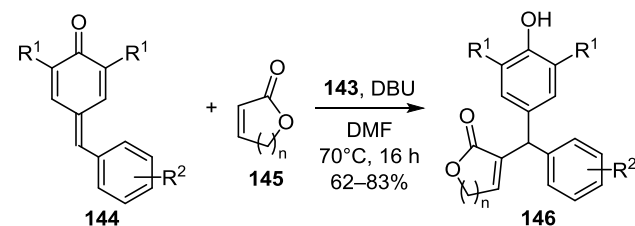
X, Y = H, F, Cl, Me; Z = Me, MeO, Cl, F, Br

Схема 49

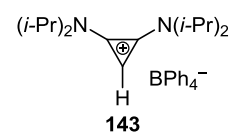


Соль циклопропенилия **143** является эффективным катализатором алкилирования *para*-хинонметидов **144** ненасыщенными лактонами **145** при образовании диарилметилзамещенных лактонов **146** (схема 50).<sup>96</sup>

Схема 50

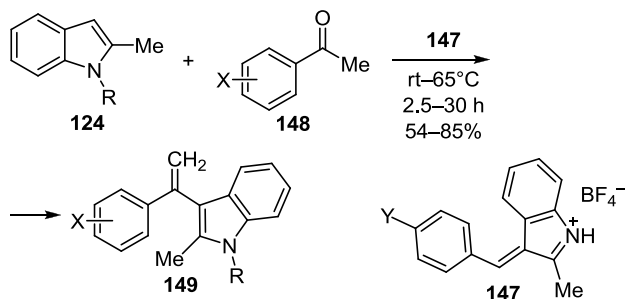


n = 1, 2; R<sup>1</sup> = Me, *t*-Bu  
R<sup>2</sup> = H, 2-Me, 4-Et, 4-*t*-Bu, 4-EtO,  
4-CO<sub>2</sub>Me, 2-F, 2-Cl, 4-Cl, 4-Br



Соли замещенного 3-бензилиден-2-метил-3H-индолия **147** использованы в качестве катализаторов в реакциях индолов **124** с ацетофенонами **148**, протекающих с образованием производных индола **149** (схема 51).<sup>97</sup>

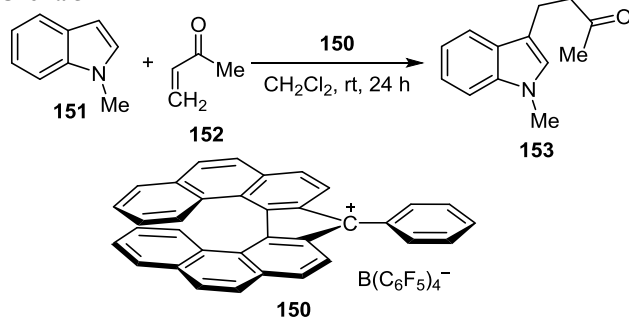
Схема 51



R = H, Me; X = H, 4-Me, 4- $CF_3$ , 4-CN, 4-Cl, 2-,4- $NO_2$ ; Y = MeO,  $NO_2$

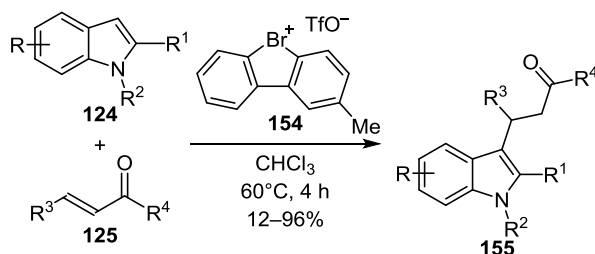
Аналог флуоренильного катиона – катион фенолгелиценилия в виде соли **150** – использован в качестве катализатора алкилирования 1-метилиндола (**151**) метилвинилкетона (**152**) с образованием 3-замещенного индола **153** с количественным выходом (схема 52).<sup>98</sup>

Схема 52



Недавно обнаружено, что в качестве катализаторов алкилирования могут выступать бромониевые ионы. Так, бромониевая соль **154** является эффективным катализатором алкилирования индолов **124** енонами **125** при образовании производных индола **155** (схема 53).<sup>99</sup>

Схема 53

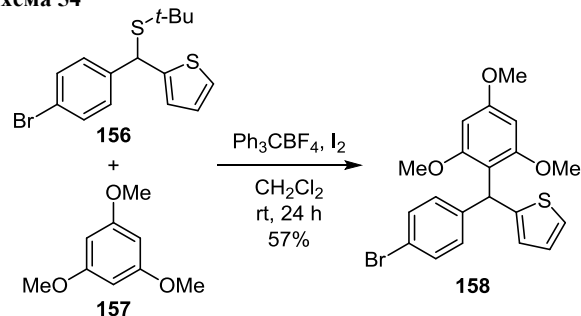


R = H, Me, MeO, CN, Cl, Br,  $NO_2$ ;  $R^1$  = H;  $R^2$  = H, Me  
 $R^3$  = Me,  $XC_6H_4$  (X = H, Me,  $NO_2$ )  
 $R^4$  =  $XC_6H_4$  (X = H, Me,  $NO_2$ )

Комбинированная каталитическая система тетрафторбората третилия и молекулярного иода эффективно катализируют арилирование 2-[(4-бромфенил)-

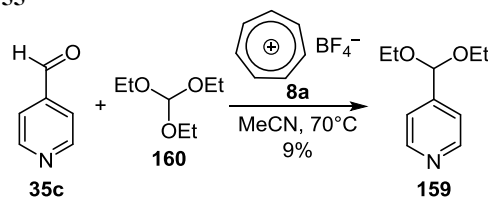
(трет-бутилсульфанил)метил]тиофена (**156**) 1,3,5-триметоксибензолом (**157**) с образованием диарилметана **158** (схема 54).<sup>100</sup>

Схема 54



Тетрафторборат третилия **8a** катализирует реакцию образования ацеталя **159** при взаимодействии пиридин-4-карбальдегида (**35c**) и триэтилортоформиата (**160**) (схема 55).<sup>101</sup>

Схема 55

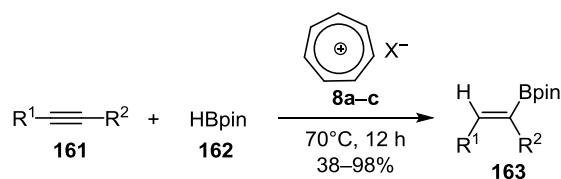


### Реакции гидроборирования

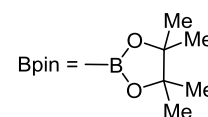
Гидроборирование кратных связей  $C=X$  является одной из фундаментальных реакций в органическом синтезе. Получаемые в этой реакции алкил- или алкенилбораны – известные синтетические прекурсоры.<sup>102</sup> Для повышения селективности реакции гидроборирования в качестве катализаторов широко используют комплексы переходных металлов.<sup>103,104</sup> Применение карбокатионов в катализе этих реакций весьма ограничено.

Недавно предложен новый метод использования солей катиона третилия **8** (в форме солей **8a-c**) в качестве катализаторов реакции гидроборирования алкинов **161** тетраметилдиоксабороланом **162** для синтеза винилборанов **163** (схема 56).<sup>105</sup>

Схема 56

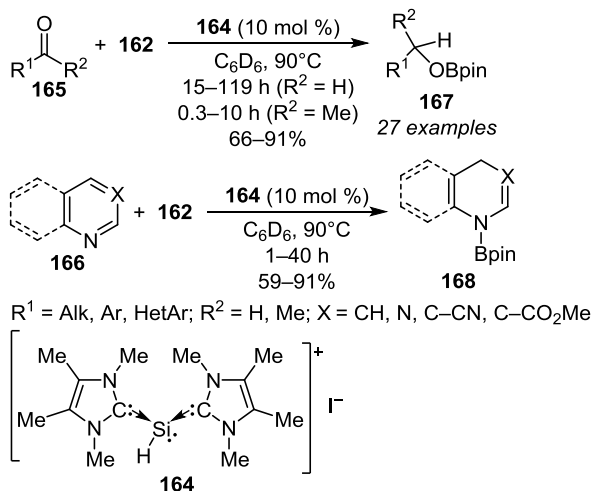


$R^1$  = H, *n*-Pr, *c*-Hex, *c*-PrCH<sub>2</sub>, *c*-HexCH<sub>2</sub>,  $Me(CH_2)_6$ ,  $Ph(CH_2)_2$ ,  $CH_2Br$ ,  $Me_3SiCH_2$ ,  $XC_6H_4$  (X = H, Me, *n*-Pr, *n*-Pent,  $CF_3$ , CN, F, Cl, Br, NMe<sub>2</sub>), 2-thienyl, 9-phenanthryl  
 $R^2$  = H, Me, *n*-Pr, Ph, SiMe<sub>3</sub>  
**8 a** X =  $BF_4$ , **b** X = Br, **c** X = OTf



Катионный комплекс кремния **164** катализирует региоселективное гидроборирование карбонильных соединений **165** и производных азинов **166** при образовании борсодержащих продуктов **167** и **168** (схема 57).<sup>106</sup>

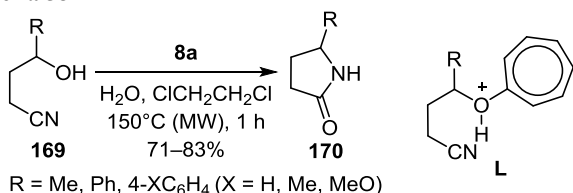
Схема 57



### РЕАКЦИИ СПИРТОВ, ДИОЛОВ, КИСЛОТ И АМИНОВ

Реакция Риттера является одним из мощных синтетических методов для превращения спиртов в *N*-алкиламидные продукты. Однако в современном органическом синтезе эта реакция используется нечасто из-за необходимости применения сильных кислот и жестких условий, что приводит к побочным продуктам. Австралийскими учеными предложен новый подход осуществления реакции Риттера гидросинитрилов **169** с использованием в качестве катализатора тетрафторбората тропилия **8a** (схема 58).<sup>107</sup> Предполагается, что в реакции образования пирролидинонов **170** участвует интермедиат оксониевого типа **L**.

Схема 58



Разработан метод замещения группы OH в спиртах на мезилатную группу (Ms) с использованием ангидрида метансульфокислоты и дифенилциклопропена **77a** в качестве катализатора (схема 59).<sup>108</sup> Показано, что реакция метил-1-бензил-4-гидрокси-пирролидин-2-карбоксилата **171** осуществляется по механизму нуклеофильного замещения с участием ключевого интермедиата **M** с инверсией конфигурации атома C-4 в молекуле продукта **172**.

В отличие от спиртов диолы **173** с участием катиона циклопропенилия претерпевают циклизацию в производные тетрагидрофурана или -пирана **174** (схема 60).<sup>109</sup>

Схема 59

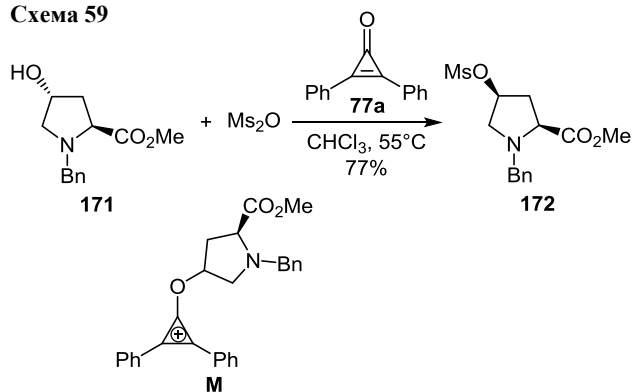
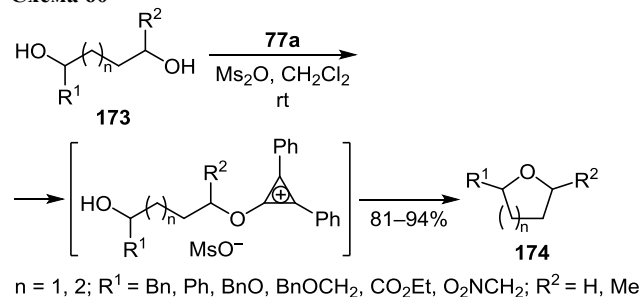
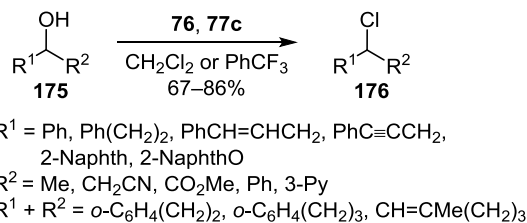


Схема 60



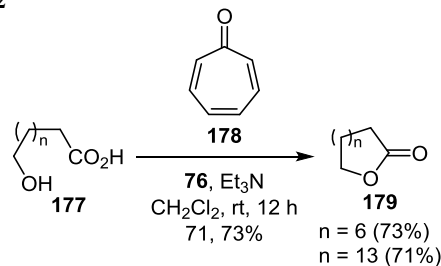
Предложен метод превращения спиртов **175** в хлориды **176** с использованием хлорангидрида щавелевой кислоты (**76**) и циклопропена **77c** в качестве катализаторов (схема 61).<sup>110</sup>

Схема 61



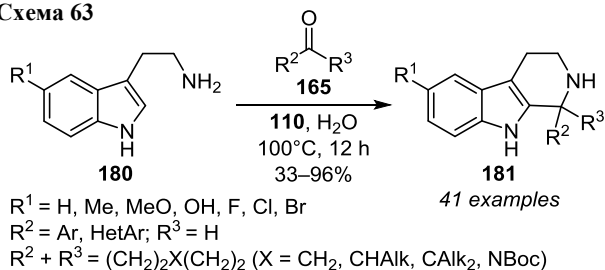
Макроциклизация гидроксилзамещенных кислот **177** с участием тропона (**178**) и хлорангидрида щавелевой кислоты (**76**) дает лактоны **179** с хорошими выходами (схема 62).<sup>111</sup>

Схема 62



Реакция Пикте–Шленгера триптамина **180** с ароматическими альдегидами и кетонами **165** катализируется солью  $Ph_3C^+[B(C_6F_5)_4]^-$  (**110**) в  $H_2O$  и приводит к образованию тетрагидро- $\beta$ -карболинов **181** (схема 63).<sup>112</sup>

Схема 63



## РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ

Тритильный катион проявляет каталитическую активность в индуцированном светом бромировании *N*-бромсукцинимидом (NBS) 2-метилфурана (**182**), 2-метилхинолина (**183**) и 2-метилхиноксалина (**184**) при образовании бромсодержащих гетероциклов **185–187** (схема 64).<sup>113</sup> Реакция осуществляется при комнатной температуре с загрузкой катализатора до 2 моль. % и при освещении люминесцентной лампой (55 Вт). Предполагается, что тритильный катион содействует генерации брома из HBr и NBS, что ускоряет процесс радикального фотобромирования (схема 65).

Схема 64

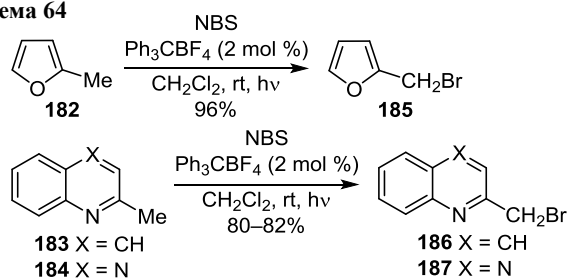
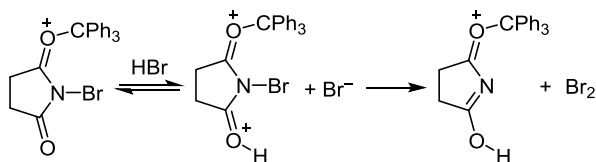
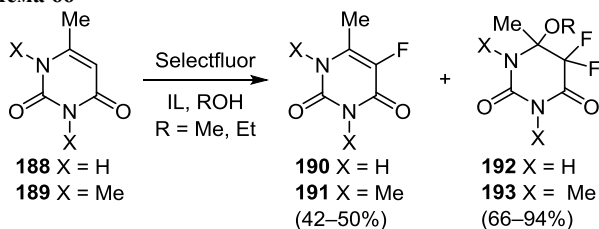


Схема 65



Использование стехиометрических количеств ионных жидкостей (ИЛ) имидазолиевого и пиридиниевого типа ([Emim][OTf], [Emim][NTf<sub>2</sub>], [Bmim][BF<sub>4</sub>], [Bmim][OTf], [Bmim][HSO<sub>4</sub>], [Bmim][PF<sub>6</sub>], [Pyr][OTf]) в растворителях MeOH и EtOH приводит к ускорению фторирования 6-метилурацила (**188**) и 1,3,6-триметилурацила (**189**) бис(тетрафторборатом) 4-фтор-1-хлорметилбисцикло-[2.2.2]октан-1,4-дизонием (Selectfluor) (схема 66).<sup>114</sup> Установлено, что влияние аниона ИЛ на скорость образования фторированных производных урацила

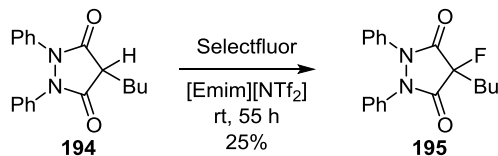
Схема 66



**190–193** больше, по сравнению с катионом, причем эффективность анионов снижается в следующем ряду: [HSO<sub>4</sub>] > [OTf] ≈ [NTf<sub>2</sub>] > [BF<sub>4</sub>] > [PF<sub>6</sub>].

Добавка небольших количеств ионной жидкости [Emim][NTf<sub>2</sub>] способствует механохимическому фторированию 4-бутил-1,2-дифенилпиразолидин-3,5-диона (**194**) реагентом Selectfluor (схема 67).<sup>115</sup> Фторирование протекает селективно с образованием 4-фтор-4-бутил-1,2-дифенилпиразолидин-3,5-диона **195** в мягких условиях.

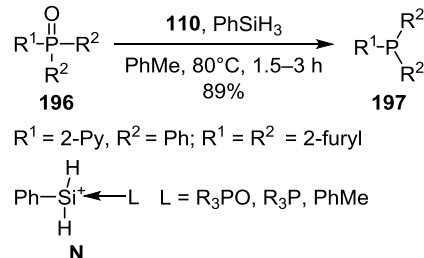
Схема 67



## РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Осуществлено восстановление оксидов фосфина **196** в соответствующие фосфины **197** с использованием медиатора Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>−</sup> (**110**) и восстановителя PhSiH<sub>3</sub> (схема 68).<sup>116</sup> Предполагается, что реакция протекает с образованием силильного катиона типа N.

Схема 68



## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

Тритилтетрафторборат катализирует 1,2-миграцию атома водорода при превращении α-дiazooэфира **198** в α,β-ненасыщенный эфир **199** (схема 69).<sup>117</sup> Высокая региоселективность реакции (соотношение изомеров Z/E = 99:1) объясняется взаимодействием тритильного катиона с diaзосоединением по diaзогруппе (схема 70).

Схема 69

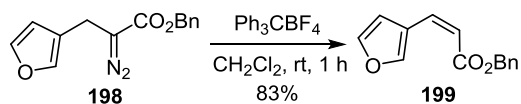
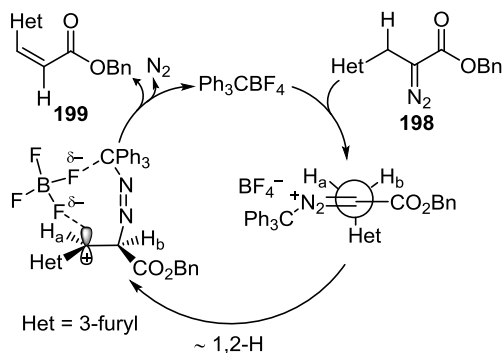
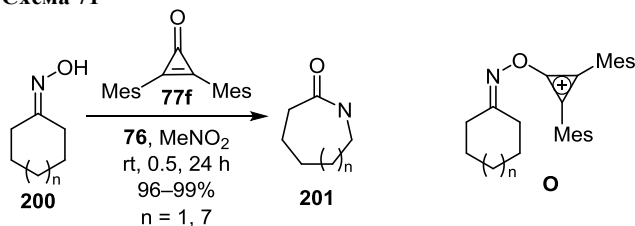


Схема 70



Предполагается, что катион циклопропенилия, генерируемый *in situ* из 2,3-димезитилциклопропенона **77f**, является эффективным катализатором перегруппировки Бекмана оксимов **200** в амиды **201**, протекающей с образованием интермедиата **O** (схема 71).<sup>118</sup>

Схема 71



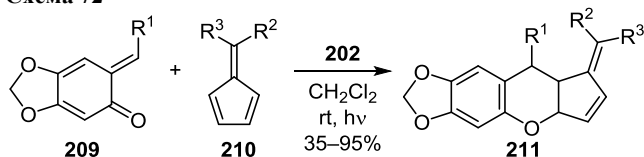
## ФОТОКАТАЛИЗ

Карбокатионный фотокатализ можно отнести к "зеленому" методу функционализации гетероциклических соединений, поскольку активация достигается действием фотона на карбокатион и, в отличие от других каталитических методов, не приводит к образованию вредных для окружающей среды отходов. В последние годы фотокатализ весьма интенсивно развивается, что подтверждается появлением многочисленных посвященных этому методу обзоров.<sup>21,119–134</sup> В качестве фотокатализаторов наиболее широко использовали азот-, серосодержащие катионы, рутениевые и иридиевые соли **202–208** (рис. 4).

В результате реакции [4+2]-циклоприсоединения *орто*-хинонметидов **209** и фульвенов **210** при облучении светом в присутствии катализатора **202** образуются тетрагидроциклопента[*b*]хромены **211** с соотношением *экзо*-/*эндо*-диастереомеров от 1.6:1 до 6:1 (схема 72).<sup>135</sup>

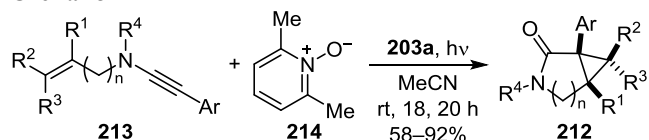
Разработан фотокаталитический метод синтеза полифункциональных 3-аза[*n*.1.0]бициклов **212** из легкодоступных енинамидов **213** с использованием *N*-оксида 2,6-лутидина **214** как окислителя и акридиниевого фотокатализатора **203a** (схема 73).<sup>136</sup> Результаты меха-

Схема 72

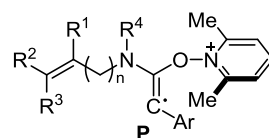


$R^1 = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$  ( $X = \text{Me, MeO}$ )  
 $R^2, R^3 = 4\text{-XC}_6\text{H}_4$  ( $X = \text{H, Me, } n\text{-Pr, } t\text{-Bu, MeO, F, Cl, Br}$ ),  
 $R^2 + R^3 = (\text{CH}_2)_4, (\text{CH}_2)_5, (\text{CH}_2)_6$

Схема 73



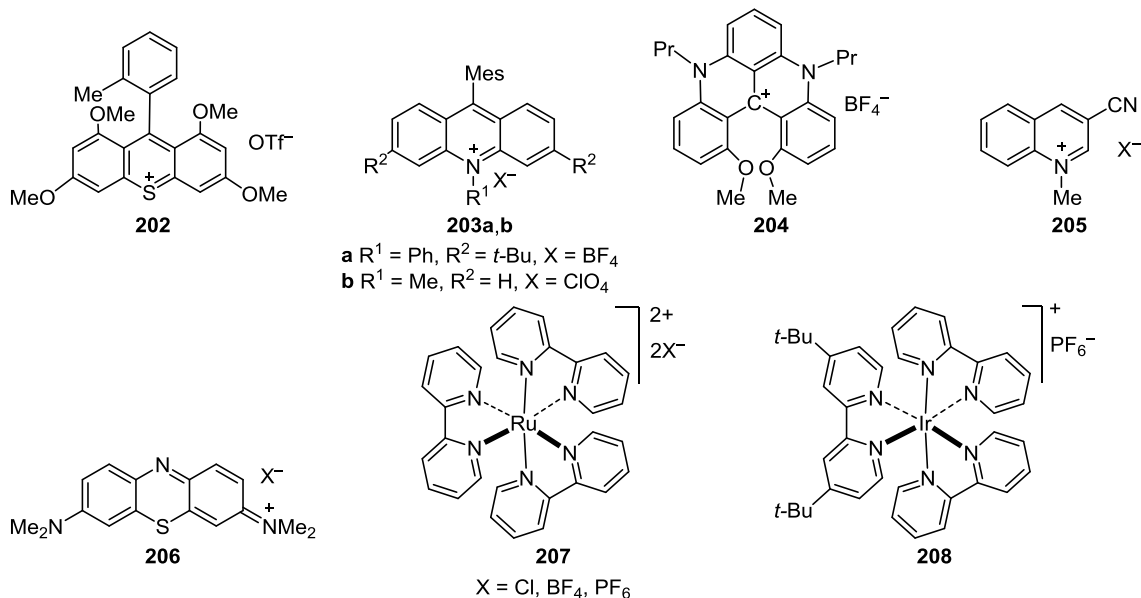
$n = 1\text{--}3$ ;  $\text{Ar} = \text{XC}_6\text{H}_4$  ( $X = \text{H, Me, MeO, CN, Cl, Br}$ )  
 $R^1, R^2, R^3 = \text{H, Me, Ph}$ ;  $R^4 = \text{Me, Ts, Ms, } p\text{-Ns, Boc}$



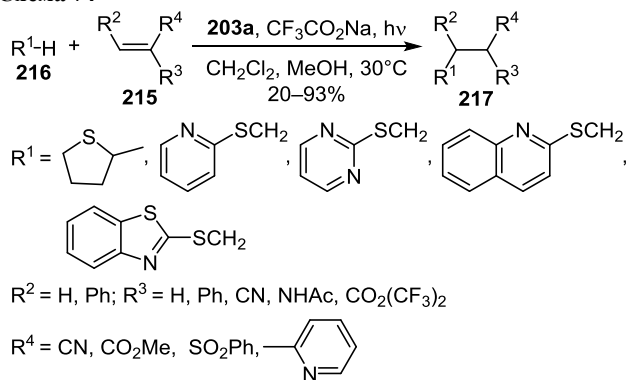
нистических исследований соответствуют фотокатализируемому одноэлектронному окислению енинамида **213** и образованию катион-радикала **P**.

Алкилирование электронодефицитных олефинов **215** тиоэфиром **216** идет с образованием продуктов присоединения **217** по фотоокислительно-восстановительному механизму с двухэтапной активацией, где акридиниевый фотокатализатор **203a** окисляет тиоэфир **216** до катион-радикала, а последующее депротонирование трифторацетатом приводит к  $\alpha$ -тиоалкильным радикалам, взаимодействующим с олефином **215** (схема 74).<sup>137</sup>

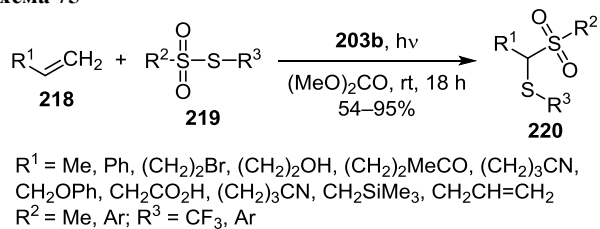
Предложен метод тиосульфонирования неактивированных алкенов **218** с тиосульфонидами **219** с использованием фотокатализатора **203b** при облучении видимым светом (схема 75).<sup>138</sup> В случае 1,6-диена **221**

Рисунок 4. Структуры катионных фотокатализаторов **202–208**.

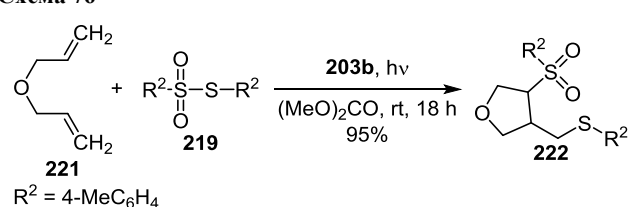
## Схема 74



## Схема 75



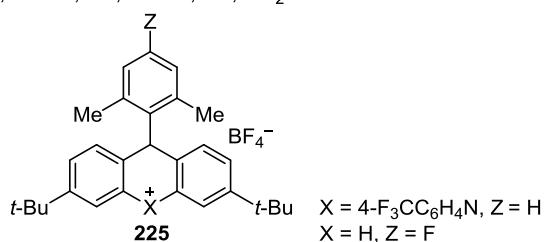
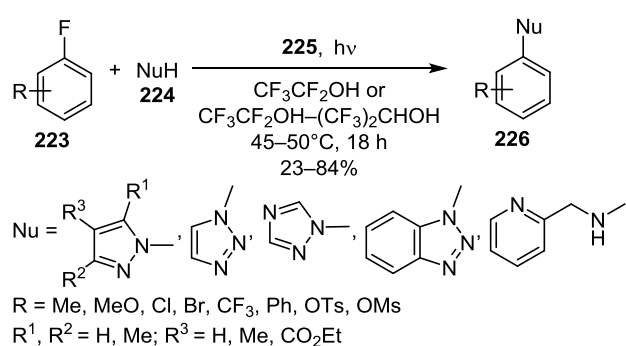
## Схема 76



реакция заканчивается образованием циклического продукта **222** (схема 76).<sup>138</sup>

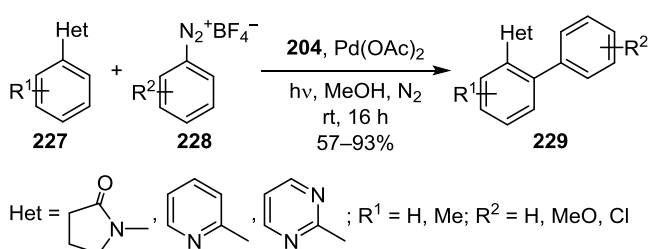
Осуществлено нуклеофильное замещение атома фтора в неактивных фтораренах **223** гетероциклическими нуклеофилами **224** с использованием фотокатализаторов **225**, приводящее к продуктам замещения **226** (схема 77).<sup>139</sup>

## Схема 77



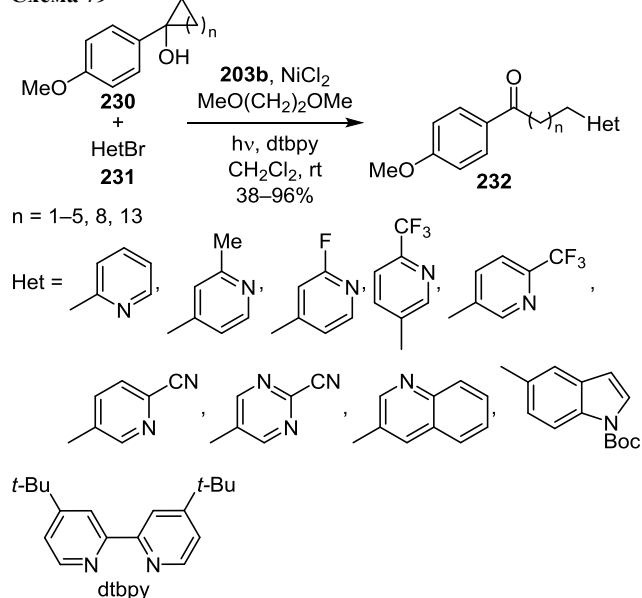
Акридиниевый фотокатализатор **204** использован для синтеза бифенилов **229** C–H арилированием ароматических соединений **227** тетрафторборатами арилдиазония **228** (схема 78).<sup>140</sup>

## Схема 78



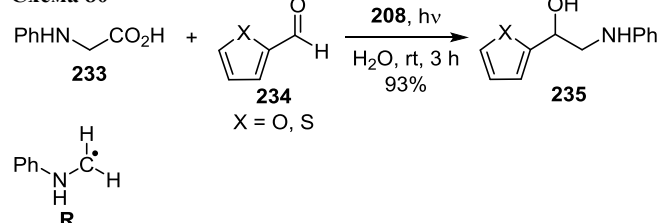
Разработан эффективный метод разрыва связи C–C в циклических спиртах **230** с участием гетероциклических бромидов **231** и фотокатализатора акридиниевой соли **203b**, приводящий к образованию кетонов **232** (схема 79).<sup>141</sup>

## Схема 79



Окислительное декарбоксилирование 2-фениламиноуксусной кислоты **233** при взаимодействии с альдегидами **234** в присутствии фотокатализатора **208** при активации видимым светом приводит к 1,2-аминоспиртам **235** (схема 80).<sup>142</sup> Предполагается, что при облучении фотокатализатор **208** в возбужденном состоянии окисляет кислоту **233** с образованием  $\alpha$ -аминорадикала **R**.

## Схема 80





Использование карбокатионного катализа в синтезе гетероциклических соединений охватывает все более широкий круг органических реакций: аза- и окса-реакции Дильса–Альдера, внутримолекулярные и многокомпонентные циклизации, реакции трансформации цикла, алкилирования, арилирования, ацетализации, галоидирования, гидроборирования, молекулярные перегруппировки, фотокатализ, а также восстановление иминов<sup>143</sup> и реакции диазаалканов с карбоновыми кислотами.<sup>144</sup>

Использование карбокатионов в качестве катализаторов вместо неорганических кислот Льюиса и Бренстеда дает ряд преимуществ: 1) льюисовская кислотность карбокатионов может быть тонко настроена путем варьирования их структуры, что позволяет проводить реакции в мягких условиях и с высокой селективностью; 2) катализатор не затрагивает основные и электронодонорные функциональные группы, а также группы чувствительные к кислотам. Карбокатионный фотокатализ, а также механохимический синтез в присутствии солей карбокатионов являются "зелеными" методами функционализации гетероциклических соединений и в последнее время получили широкое распространение. В ближайшие годы можно ожидать, что усилия химиков-органиков будут направлены на поиск новых каталитических систем с участием карбокатионов и более детального исследования механизмов гетероциклических реакций. Использование карбокатионного катализа открывает новые возможности и направления в синтезе гетероциклических соединений.

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

### Список литературы

- Mykhailiuk, P. K. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 1670.
- 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.
- Gupta, S. P. *Lett. Drug Des. Discovery* **2019**, *16*, 1089.
- 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.
- 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.
- Gangadhar P. S.; Reddy, G.; Prasanthkumar, S.; Giribabu, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 14969.
- Preshlock, S.; Tredwell, M.; Gouverneur, V. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 719.
- Lin, Y.-C.; Li, G.-S.; Yu, P.-J.; Ercan, E.; Chen, W.-C. *J. Chin. Chem. Soc.* **2022**, *69*, 1289.
- Vincent, J.-M. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11382.
- Jeanmart, S.; Edmunds, A. J. F.; Lamberth, C.; Pouliot, M. *Bioorg. Med. Chem.* **2016**, *24*, 317.
- Lewis Acids in Organic Synthesis*; Yamamoto, H., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2000.
- Sereda, O.; Tabassum, S.; Wilhelm, R. *Top. Curr. Chem.* **2010**, *291*, 349.
- Bah, J.; Franzén, J. *Chem.–Eur. J.* **2014**, *20*, 1066.
- Borodkin, G. I.; Elanov, I. R.; Shubin, V. G. *Russ. J. Org. Chem.* **2021**, *57*, 301.
- Borodkin, G. I.; Shubin, V. G. *Russ. Chem. Rev.* **2019**, *88*, 160.
- Bandar, J. S.; Lambert, T. H. *Synthesis* **2013**, *45*, 2485.
- Naidu, V. R.; Ni, S.; Franzén, J. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1896.
- O'Ferrall, R. M. *Adv. Phys. Org. Chem.* **2010**, *44*, 19.
- Horn, M.; Mayr, H. *Chem.–Eur. J.* **2010**, *16*, 7478.
- Mayer, R. J.; Hampel, N.; Mayer, P.; Ofial, A. R.; Mayr, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 412.
- Jangra, H.; Chen, Q.; Fuks, E.; Zenz, I.; Mayer, P.; Ofial, A. R.; Zipse, H.; Mayr, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16758.
- Mayr, H.; Ofial, A. R. *Pure Appl. Chem.* **2017**, *89*, 729.
- Mayr, H.; Ofial, A. R. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 952.
- Mayr, H.; Ammer, J.; Baidya, M.; Maji, B.; Nigst, T. A.; Ofial, A. R.; Singer, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2580.
- Masson, G.; Lalli, C.; Benohoud, M.; Dagoussset, G. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 902.
- Eftekhari-Sis, B.; Zirak, M. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8326.
- Iwanejko, J.; Wojaczyńska, E. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 7296.
- Jian, W.; Qian, B.; Bao, H.; Daliang, L. *Tetrahedron* **2017**, *73*, 4039.
- Memeo, M. G.; Quadrelli, P. *Chem.–Eur. J.* **2012**, *18*, 12554.
- Takeda, Y.; Hisakuni, D.; Lin, C.-H.; Minakata, S. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 318.
- Huang, Y.-Q.; Zhao, Y.; Wang, P.; Okamura, T.-a.; Laforteza, B. N.; Lu, Y.; Sun, W.-Y.; Yu, J.-Q. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 12430.
- Bah, J.; Naidu, V. R.; Teske, J.; Franzén, J. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 148.
- Wakabayashi, R.; Kurahashi, T.; Matsubara, S. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4794.
- Nziko, V. de P. N.; Scheiner, S. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 2589.
- Xue, Z.; Samanta, A.; Whittlesey, B. R.; Mayer, M. F. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 6064.
- El-Remaly, M. A. E.-A. A. A.; Naidu, V. R.; Ni, S.; Franzén, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 6610.
- Liu, J.; Xu, J.; Li, Z.; Huang, Y.; Wang, H.; Gao, Y.; Guo, T.; Ouyang, P.; Guo, K. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 3996.
- Huang, Y.; Qiu, C.; Li, Z.; Feng, W.; Gan, H.; Liu, J.; Guo, K. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4*, 47.
- Fujiwara, K.; Kurahashi, T.; Matsubara, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5512.
- Kuwano, T.; Kurahashi, T.; Matsubara, S. *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 1241.
- Rafiński, Z. *ChemCatChem* **2016**, *8*, 2599.
- Wilkins, L. C.; Kim, Y.; Little, E. D.; Gabbai, F. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 18266.
- Jonušis, M.; Šteinys, L.; Bukšnaitienė, R.; Čikotienė, I. *Synthesis* **2017**, *49*, 1122.

50. Nicolas, C.; Lacour, J. *Org. Lett.* **2006**, 8, 4343.
51. Borodkin, G. I.; Shubin, V. G. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2022**, 58, 84.
52. Borodkin, G. I.; Shubin, V. G. *Russ. J. Org. Chem.* **2021**, 57, 1369.
53. Khazaei, A.; Zolfigol, M. A.; Moosavi-Zare, A. R.; Zare, A.; Khojasteh, M.; Asgari, Z.; Khakyzadeh, V.; Khalafi-Nezhad, A. *Cat. Comm.* **2012**, 20, 54.
54. Zare, A.; Merajoddin, M.; Abi, F.; Moosavi-Zare, A. R.; Mokhlesi, M.; Zolfigol, M. A.; Asgari, Z.; Khakyzadeh, V.; Hasaninejad, A.; Khalafi-Nezhaddand, A.; Parhami, A. *J. Chin. Chem. Soc.* **2012**, 59, 860.
55. Moosavi-Zare, A. R.; Zolfigol, M. A.; Rezanejad, Z. *Can. J. Chem.* **2016**, 94, 626.
56. Moosavi-Zare, A. R.; Zolfigol, M. A.; Mousavi-Tashar, A. *Res. Chem. Intermed.* **2016**, 42, 7305.
57. Zarei, M.; Zolfigol, M. A.; Moosavi-Zare, A. R.; Noroozizadeh, E. *J. Iran. Chem. Soc.* **2017**, 14, 2187.
58. Moosavi-Zare, A. R.; Asgari, Z.; Zare, A.; Zolfigol, M. A.; Shekouhy, M. *RSC Adv.* **2014**, 4, 60636.
59. Rai, A.; Singh, P. K.; Shukla, P.; Rai, V. K. *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 5084.
60. Mert-Balci, F.; Imrich, H.-G.; Conrad, J.; Beifuss, U. *Helv. Chim. Acta* **2013**, 96, 1681.
61. Zolfigol, M. A.; Bagheri, S.; Moosavi-Zare, A. R.; Vahdat, S. M.; Alinezhad, H.; Norouz, M. *RSC Adv.* **2014**, 4, 57662.
62. Khazaei, A.; Zolfigol, M. A.; Alaie, S.; Bagheri, S.; Kaboudin, B.; Bayat, Y.; Asgari, A. *RSC Adv.* **2016**, 6, 10114.
63. Zolfigol, M. A.; Khazaei, A.; Karimitabar, M.; Hamidi, F.; Maleki, B.; Aghabarari, F.; Sefat, F.; Mozafari, M. *J. Heterocycl. Chem.* **2018**, 55, 1061.
64. Khazaei, A.; Rezaei, M.; Moosavi-Zare, A. R.; Saednia, S. *J. Chin. Chem. Soc.* **2017**, 64, 1088.
65. Moosavi-Zare, A. R.; Zolfigol, M. A.; Zarei, M.; Zare, A.; Khakyzadeh, V. *J. Mol. Liq.* **2013**, 186, 63.
66. Moosavi-Zare, A. R.; Zolfigol, M. A.; Zarei, M.; Zare, A.; Khakyzadeh, V. *J. Mol. Liq.* **2015**, 211, 373.
67. Zolfigol, M. A.; Khakyzadeh, V.; Moosavi-Zare, A. R.; Zare, A.; Azimi, S. B.; Asgari, Z.; Hasaninejad, A. *C. R. Chim.* **2012**, 15, 719.
68. Moosavi-Zare, A. R.; Zolfigol, M. A.; Khaledian, O.; Khakyzadeh, V. *Chin. J. Catal.* **2014**, 35, 573.
69. Huynh, C. C.; Tran, P. H.; Le, T. N. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, 56, 504.
70. Moosavi-Zare, A. R.; Zolfigol, M. A.; Noroozizadeh, E.; Tavasoli, M.; Khakyzadeh, V.; Zare, A. *New J. Chem.* **2013**, 37, 4089.
71. Moosavi-Zare, A. R.; Zolfigol, M. A.; Mahmoud Zareib, M.; Zarec, A.; Khakyzadehb, V.; Hasaninejad, A. *Appl. Catal., A* **2013**, 467, 61.
72. Zare, A.; Merajoddin, M.; Moosavi-Zare, A. R. M.; Zarei, M. *Chin. J. Catal.* **2014**, 35, 85.
73. Moosavi-Zare, A. R.; Zolfigol, M. A.; Noroozizadeh, T.; Khaledian, O.; Shaghasemi, B. S. *Res. Chem. Intermed.* **2016**, 42, 4759.
74. Zolfigol, M. A.; Bagheri, S.; Moosavi-Zare, A. R.; Vahdat, S. M. *RSC Adv.* **2015**, 5, 32933.
75. Zolfigol, M. A.; Ardeshtir Khazaei, A.; Ahmad Reza Moosavi-Zare, A. R.; Zare, A.; Zhila Asgari, Z.; Khakyzadeh, V.; Alireza Hasaninejad, A. *J. Ind. Eng. Chem. (Amsterdam, Neth.)* **2013**, 19, 721.
76. Shekarchi, M.; Behbahani, F. K. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, 56, 894.
77. Jin, H.; Rudolph, M.; Rominger, F.; Hashmi, A. S. K. *ACS Catal.* **2019**, 9, 11663.
78. Cai, S.-F.; Li, H.-R.; He, L.-N. *Green Chem.* **2021**, 23, 9334.
79. Kamphuis, A. J.; Picchioni, F.; Pescarmona, P. P. *Green Chem.* **2019**, 21, 406.
80. Bandar, J. S.; Tanaset, A.; Lambert, T. H. *Chem.–Eur. J.* **2015**, 21, 7365.
81. Rulev, Y. A.; Gugkaeva, Z. T.; Lokutova, A. V.; Maleev, V. I.; Peregudov, A. S.; Wu, X.; North, M.; Belokon, Y. N. *ChemSusChem* **2017**, 10, 1152.
82. Gorji, Z. E.; Khodadadi, A. A.; Riahi, S.; Repo, T.; Mortazavi, Y. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2021**, 128, 176.
83. Meng, X.; Ju, Z.; Zhang, S.; Liang, X.; von Solms, N.; Zhanga, X.; Zhang, X. *Green. Chem.* **2019**, 21, 3456.
84. Jamil, R.; Liliana, A.; Tomé, C.; Mecerreyes, B. D.; Silvester, D. S. *Aust. J. Chem.* **2021**, 74, 767.
85. Zou, Y.; Ge, Y.; Zhang, Q.; Liu, W.; Li, X.; Cheng, G.; Ke, H. *Catal. Sci. Technol.* **2022**, 12, 273.
86. Fang, X.; Liu, C.; Yang, L.; Yu, T.; Zhai, D.; Zhao, W.; Deng, W.-q. *J. CO<sub>2</sub> Util.* **2021**, 54, 101778.
87. Wang, Y.; He, R.; Wang, C.; Li, G. *React. Kinet., Mech. Catal.* **2021**, 134, 823.
88. Vyskočilová, E.; Šafařík, D.; Zítová, K.; Vrbková, E.; Dimitrov, R.; Vagenknechtová, A.; Červený, L. *Cat. Lett.* **2022**, 152, 3576.
89. Wigman, B.; Popov, S.; Bagdasarian, A. L.; Shao, B.; Benton, T. R.; Williams, C. G.; Fisher, S. P.; Lavallo, V.; Houk, K. N.; Nelson, H. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 9140.
90. Wan, L.; Zhu, W.; Qiao, K.; Sun, X.; Fang, Z.; Guo, K. *Asian J. Org. Chem.* **2016**, 5, 920.
91. Lv, J.; Zhang, Q.; Zhong, X.; Luo, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 15576.
92. Boeckell, N. G.; Cerone, D. J.; Boucher, M. M.; Quach, P. K.; Tentchou, W. B. N.; Reavis, C. G.; Okoh, I. I.; Reid, J. O. A.; Berg, H. E.; Chang, B. A.; Brindle, C. S. *SynOpen* **2017**, 1, 97.
93. Zhu, W.; Sun, Q.; Wang, Y.; Yuan, D.; Yao, Y. *Org. Lett.* **2018**, 20, 3101.
94. Zolfigol, M. A.; Moosavi-Zare, A. R.; Zarei, M. *C. R. Chimie* **2014**, 17, 1264.
95. Zhang, Q.; Lü, J.; Luo, S. *Acta Chim. Sin. (Chin. Ed.)* **2016**, 74, 61.
96. Goswami, P.; Sharma, S.; Singh, G.; Vijaya Anand, R. *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 4213.
97. Barbero, M.; Dughera, S.; Alberti, S.; Ghigo, G. *Tetrahedron* **2019**, 75, 363.
98. Gross, B. M.; Oestreich, M. *Synthesis* **2021**, 53, 2512.
99. Yoshida, Y.; Ishikawa, S.; Mino, T.; Sakamoto, M. *Chem. Commun.* **2021**, 57, 2519.
100. Courant, T.; Lombard, M.; Boyarskaya, D. V.; Neuville, L.; Masson, G. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, 18, 6502.
101. Lyons, D. J. M.; Crocker, R. D.; Enders, D.; Nguyen, T. V. *Green Chem.* **2017**, 19, 3993.
102. Carreras, J.; Caballero, A.; Pérez, P. J. *Chem.–Asian J.* **2019**, 14, 329.
103. Rej, S.; Das, A.; Panda, T. K. *Adv. Synth. Catal.* **2021**, 363, 4818.
104. Barbeyron, R.; Benedetti, E.; Cossy, J.; Vasseur, J.-J.; Arseniyadis, S.; Smietana, M. *Tetrahedron* **2014**, 70, 8431.
105. Ton, N. N. H.; Mai, B. K.; Nguyen, T. V. *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 9117.
106. Leong, B.-X.; Lee, J.; Li, Y.; Yang, M.-C.; Siu, C.-K.; Su, M.-D.; So, C.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 17629.
107. Doan, S. H.; Hussein, M. A.; Nguyen, T. V. *Chem. Commun.* **2021**, 57, 8901.
108. Nacsa, E. D.; Lambert, T. H. *Org. Lett.* **2013**, 15, 38.
109. Kelly, B. D.; Lambert, T. H. *Org. Lett.* **2011**, 13, 740.
110. Vanos, C. M.; Lambert, T. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 12222.

111. Nguyen, T. V.; Lyons, D. J. M. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 3131.
112. Zhang, Z.; Liu, X.; Ji, L.; Zhang, T.; Jia, Z.; Loh, T.-P. *ACS Catal.* **2022**, 12, 2052.
113. Ni, S.; El-Remaily, M. A. A.; Franzén, J. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, 360, 4197.
114. Borodkin, G. I.; Elanov, I. R.; Gatilov, Y. V.; Shubin, V. G. *RSC Adv.* **2016**, 6, 60556.
115. Zaikin, P. A.; Dyan, O. T.; Elanov, I. R.; Borodkin, G. I. *Molecules* **2021**, 26, 5756.
116. Laye, C.; Lusseau, J.; Robert, F.; Landais, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2021**, 363, 3035.
117. Shang, W.; Duan, D.; Liu, Y.; Lv, J. *Org. Lett.* **2019**, 21, 8013.
118. Vanos, C. M.; Lambert, T. H. *Chem. Sci.* **2010**, 1, 705.
119. Wang, S.-M.; Han, J.-B.; Zhang, C.-P.; Qin, H.-L.; Xiao, J.-C. *Tetrahedron* **2015**, 71, 7949.
120. Barata-Vallejo, S.; Bonesi, S. M.; Postigo, A. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, 13, 11153.
121. Akita, M.; Koike, T. *C. R. Chim.* **2015**, 18, 742.
122. Ghosh, I.; Marzo, L.; Das, A.; Shaikh, R.; König, B. *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 1566.
123. Jamison, C. R.; Overman, L. E. *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 1578.
124. Chen, J.; Cen, J.; Xu, X.; Li, X. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6, 349.
125. Hernandez-Perez, A. C.; Collins, S. K. *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 1557.
126. Ciriminna, R.; Delisi, R.; Xu, Y.-J.; Pagliaro, M. *Org. Process Res. Dev.* **2016**, 20, 403.
127. Buzzetti, L.; Crisenza, G. E. M.; Melchiorre, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 3730.
128. Cho, E. J. *Chem. Rec.* **2016**, 16, 47.
129. Wei, G.; Basheer, C.; Tan, C.-H.; Jiang, Z. *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 3801.
130. Pan, X.; Xia, H.; Wu, J. *Org. Chem. Front.* **2016**, 3, 1163.
131. Roslin, S.; Odell, L. R. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 1993.
132. Zhang, C. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, 359, 372.
133. Bobo, M. V.; Kuchta, J. J., III; Vannucci, A. K. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, 19, 4816.
134. Sellet, N.; Cormier, M.; Goddard, J.-P. *Org. Chem. Front.* **2021**, 8, 6783.
135. Tanaka, K.; Asada, Y.; Hoshino, Y.; Honda, K. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, 18, 8074.
136. Deng, Y.; Zhang, J.; Bankhead, B.; Markham, J. P.; Zeller, M. *Chem. Commun.* **2021**, 57, 5254.
137. Alfonzo, E.; Hande, S. M. *ACS Catal.* **2020**, 10, 12590.
138. Gadde, K.; Mampuy, P.; Guidetti, A.; Ching, H. Y. V.; Herrebout, W. A.; Van Doorslaer, S.; Abbaspour Tehrani, K.; Maes, B. U. W. *ACS Catal.* **2020**, 10, 8765.
139. Pistritto, V. A.; Schutzbach-Horton, M. E.; Nicewicz, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 17187.
140. Mei, L.; Veleta, J. M.; Gianetti, T. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 12056.
141. Huang, L.; Ji, T.; Rueping, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 3532.
142. Pan, S.; Jiang, M.; Hu, J.; Xu, R.; Zeng, X.; Zhong, G. *Green Chem.* **2020**, 22, 336.
143. Lundrigan, T.; Welsh, E. N.; Hynes, T.; Tien, C.-H.; Adams, M. R.; Roy, K. R.; Robertson, K. N.; Speed, A. W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 14083.
144. Empel, C.; Nguyen, T. V.; Koenigs, R. V. *Org. Lett.* **2021**, 23, 548.