

Поступило в редакцию: октябрь 2013

УДК 547.539.546.541.49

РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ, АРИЛИРОВАНИЯ, АЛКЕНИЛИРОВАНИЯ И АЛКИНИЛИРОВАНИЯ ПОЛИФТОРАРЕНОВ И -ГЕТАРЕНОВ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПО АРОМАТИЧЕСКОМУ КОЛЬЦУ (ДОПОЛНЕНИЕ)

Т.Д.Петрова, В.Е.Платонов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, проспект Акад. Лаврентьева, 9.
e-mail: petrova@nioch.nsc.ru

Аннотация. В обзоре рассмотрены реакции алкилирования, арилирования, алкенилирования и алкинилирования полифтораренов и – гетаренов, протекающие по ароматическому кольцу и приводящие к образованию связей $C_{Ar}-C$. Обзор содержит сведения о традиционных методах проведения таких превращений, которые включают, например, реакции полифтораренов с электрофильными, нуклеофильными, радикальными реагентами. Наряду с этими методами, рассматриваются реакции с применением металлокомплексного катализа. Применение металлокомплексного катализа расширяет область используемых субстратов. Этот метод включает реакции кросс-сочетания металло- и элементоорганических соединений и арилгалогенидов, катализируемые комплексами переходных металлов с различными органическими лигандами. Представлены реакции Кумады, Негиши, Сузуки, Стилла, Хийямы, Хека и Сононогаширы. В ряду полифтораренов и – гетаренов превращения связи $C_{Ar}-Hal$ включает также и связь $C_{Ar}-F$.

Ключевые слова: полифторарены и – гетарены, алкилирование, арилирование, алкенилирование, алкинилирование, металлокомплексный катализ, палладиевые катализаторы, реакции кросс-сочетания.

ДОПОЛНЕНИЕ

В основном тексте этого обзора приведены ссылки на работы, опубликованные до середины 2010г. В этом дополнении рассмотрены работы, опубликованные во второй половине 2010 г, а также в 2011 и 2012 г. Материал приводится в соответствии с разделами основного текста обзора (Fluorine Notes, выпуски **2(93)** и **1(92)** за 2014 г.).

II. Превращения по связи $C_{Ar}-H$

1. Прямое введение алкил-, арил- (гетарил-) и непредельных группировок

1.1 Реакции в присутствии кислотных катализаторов

Моно- и ди-изопропилирование три- и тетрафторбензолов действием изопропилхлорида в присутствии $AlCl_3$ см. [1]. Трет.-бутилирование 3,5-дифторфенола в положение 4 протекает в присутствии $ZrCl_4$ при действии ди-трет.бутилового эфира [2]. 1,3-Дифторбензол бензилируется в положение 4 по Фриделю-Крафтсу с выходом 62% в присутствии эфирата трёхфтористого

бора, при этом источником бензильного катиона является *n*-хлорбензилгидроксамат [3]. Реакция пентафторфенилирования перфтор-(1,2-диэтилбензоциклобутена) под действием SbF_5 приведена в работе [4]. Гетарилирование 1,3,5-трифторбензола имеет место при его взаимодействии с 2-амино-1,3-тиазолом в присутствии $AlCl_3$ [5]. Описанная в работах основного текста [12,13,24] внутримолекулярная реакция образования полифторированных хинолинонов из полифторированных анилидов по типу превращения Фриделя-Крафтса использована в работах [6,7]. В добавление к реакциям Скраупа, приведённым на схеме 6, осуществлено превращение 3,5-дифтор-4-*R*-анилина ($R=CH_2COOH, Br$) в хинолиновое производное под действием H_2SO_4 и $FeSO_4$ [8]. Перегруппировка *aza-Cope* 2,4-дифтор-*N*-(3-фенилпроп-2-ен-1-ил)анилина в присутствии эфира трехфтористого бора ведёт к образованию 2,4-дифтор-6-(3-фенилпроп-2-ен-1-ил)анилина [9].

1.2 Термические и фотохимические превращения

С выходом 65% осуществлён синтез 1,3-дифтор- и 1,2,3-трифтор-5-метилбензо[с]фенантронов, как предшественников полифторированных фуллеренов, включающий стадию внутримолекулярного арилирования в ходе фотоциклизации соответствующих 1,3-ди- или 1,2,3-трифтор-6-(1-(нафталин-2-ил)проп-1-ен-2-ил)нафталинов в присутствии иода и смеси пропиленоксид / вода [10].

1.3 Реакции в присутствии основания

Реакция алкилирования 2,6-дифторнитробензола с этилхлорпропионатом в присутствии трет.-бутилата калия протекает аналогично приведённой на схеме 16 (выход 99%) [11]. При взаимодействии 4,6,7- и 4,5,7-трифторхинолинов с CH_3I и амидом натрия в жидком аммиаке идёт реакция метилирования по связи $C_{Ar}-H$ между атомами фтора. Под действием 1 экв. амида натрия эта связь депротонируется с образованием хинолинильных анионов, которые реагируют как нуклеофилы с CH_3I , давая метильные производные трифторхинолинов [12]. Новый путь функционализации связи $C_{Ar}-H$ без применения металлов путём кросс-сочетания $AgBr(I)$ с $AgC-H$ в присутствии органических катализаторов и основания использована для арилирования 1,4-дифторбензола в положение 2 действием *n*-метоксибром- или -иодбензола в присутствии трет.-бутилата калия и 1,10-фенантролина в качестве катализатора (выход с бромидом 81% [13]) или хинолин-1-амино-2-карбоновой кислоты (выход 64% [14]).

1.4 Металлокомплексный катализ

1.4.1 Использование палладиевых катализаторов

В добавление к схеме 18 в аналогичных условиях изучено взаимодействие пентафторбензола и 2,3,5,6-тетрафторанизола с 5-бром-11-фенилтетраценом с целью получения полифторарилтетраценов [15], пентафторбензола с 9-бром-10-фенилантраценом для получения 9-пентафторфенил-10-фенилантрацена [16], а также реакция пентафторбензола с различными арилсульфонатами или арилтрифлатами [17]. 3-Бром-2',6'-дифторбифенил с аза-группировкой в положении 2 получается из 1,3-дифторбензола и 2-замещённого 1,3-дибромбензола [18], а 2,3,4,5,6-пентафтор-4'-метилбифенил из пентафторбензола и *n*-хлортолуола [19].

Для синтеза полифторированных биариллов и терфенилов использованы реакции пентафторбензола соответственно с бромбензолом и его производными или 1,3-дибромбензолом, катализаторами в которых служат новые трифторацетатные палладиевые комплексы с гетеро-бис(карбеными) лигандами, но выходы конечных продуктов не очень высоки [20]. Арилирование пентафторбензола и 1,4-дифторбензола до бифенильного производного действием арилиодидов с добавлением к палладиевому катализатору Ag_2CO_3 или $AgNO_3$ описано в работах [21-23]. Другой вариант таких реакций и не только для пентафторбензола, но и для изомерных тетра- и трифторбензолов, реализуется, когда к $Pd(OAc)_2$ добавляют, кроме Ag_2CO_3 , ещё и сульфиды, например, метилэтилсульфид, которые промотируют реакцию [24]. Полифторированные бифенилы из пентафторбензола и изомерных тетрафторбензолов образуются при взаимодействии последних с простыми арилами типа бензола, толуола и анизола в присутствии $Pd(OAc)_2$ без окислителей и добавок, если реакции проводятся в имидазолиевых ионных жидкостях (ILs) $\{[bmimPF_6]$ и $[bmimBF_4]\}$, которые регенерируются. Реакция катализируется $AcOH$ [25]. Лёгкий процесс прямого арилирования

действием бромаренов, требующий использования только каталитических количеств Pd(OAc)₂, без лигандов, субстехиометрических количеств Ag₂CO₃, без основания, реализован на примере реакции 1,3,5-трифторбензола и 2-бромэтилбензоата, приводящей к бифенильному производному с выходом 89% [26]. Использовался также Ag₂CO₃ в кросс-сочетании полифтораренов (пентафторбензол, изомерные тетрафторбензолы, 1,3,5-трифторбензол, 1,3-дифторбензол, 2,3,5,6-тетрафторанизол, 2,3,5,6-тетрафтортолуол) с ароматическими и гетероциклическими карбоновыми кислотами. При этом реализуется комбинация декарбоксилирования и разрыва связи C_{Ar}-H, что приводит к получению полифторированных биариллов. Катализатор реакции – Pd(TFA)₂/PCu₃. Соли серебра способствуют декарбоксилативному кросс-сочетанию [27]. Окислительное арилирование пентафторбензола и 1,2,4,5-тетрафторбензола протекает при их взаимодействии с бензольными производными, содержащими 2-пиридилсульфонильную группу, в присутствии Pd(OAc)₂, Ag₂CO₃ и бензохинона [28]. В нефторированном соединении в реакции участвует связь C_{Ar}-H в *орто*-положении к 2-пиридилсульфонильной группе, активированная этой группой. Образование двух новых бисарильных C_{Ar}-C_{Ar} связей происходит при окислительном сочетании 1,2-дифторбензола с фенилкарбаматами, у которых активированы два *орто*-положения к карбаматной группировке. Реакция идёт с Pd(OAc)₂, Na₂S₂O₈ в качестве окислителя и обязательно в присутствии CF₃COOH с образованием тетрафтортерфенила (выход 78%) [29]. Реакция окислительного сочетания с N-арилоксазолидинонами в тех же условиях протекает как в *орто*-, так и в *пара*-положение к атому фтора с участием C_{Ar}-H связи арильного фрагмента в *орто*-положении к связи C_{Ar}-N [30]. Пентафторбензол, 3-замещённые 1,2,4,5-тетрафторбензолы, изомерные трифторбензолы, а также полифторбифенилы арилируются соответственно до бифенилов или терфенилов путём кросс-сочетания с аренами в присутствии Pd(OAc)₂, триметилуксусной кислоты и бис-ацетата меди [31]. Продолжено изучение реакций гетарилирования полифтораренов в ходе их кросс-сочетания с различными гетероциклическими галогенированными или негалогенированными системами. Сведения о реакциях пентафторбензола и замещённого 2,3,5,6-тетрафторбензола с бромтиофенами даны в [32,33], м-дифторбензола с 3-бромтиофеном – в [34], 1,2,4,5-тетрафторбензола с различными гетероциклическими бромпроизводными – в [35]. Гетарилирование пентафторбензола и 1,2,4,5-тетрафторбензола 2-тозилат- или 2,4-дитозилат-хинолином описано в работе [36]. Окислительное гетарилирование пентафторбензола, тетрафторзамещённых бензолов и бифенилов, изомерных дифторбензолов, протекающее в присутствии соединений серебра, триметилуксусной кислоты и кислорода в качестве окислителя путём кросс-сочетания с тиофеном и его производными, бензотиофеном, индолом и его производными, а также кумаринами, осуществлено в работах [37-40].

Прямое алкенилирование пентафторбензола, 1,2,4,5-тетрафторбензола, изомерных трифтор- и дифторбензолов проведено путём прямого сочетания полифтораренов с аллиловыми эфирами, стиролом и другими олефинами в условиях катализируемого палладием окислительного арилирования алкенов по реакции Фуживары-Моритани [41-48]. В реакции Фуживары-Моритани идёт активация C_{Ar}-H связи за счёт её паллаидирования при взаимодействии с Pd(II), образующимся в условиях реакции из Pd(0) под действием окислителя. Далее идёт присоединение палладиевого соединения к двойной связи олефина, и дальнейший результат реакции обусловлен β-Н элиминированием в олефине. Аналогичный продукт алкенилирования получается в реакции 1,2,4,5-тетрафторбензола с иодаллиловым эфиром в сходных условиях [49]. При взаимодействии пентафторбензола, монозамещённых 2,3,5,6-тетрафтор- и 2,4,5-трифторбензолов с α,α-дибромстиролами, содержащими в *орто*-положении N-пиррольный или N-индольный остаток, в присутствии Pd(OAc)₂ и Ru-Phos идёт межмолекулярное алкенилирование C-H связи фторарена и далее внутримолекулярное алкенилирование C-H связи пиррола или индола, что представляет удобный путь получения, например, 4-полифторарил-пирроло[1,2-а]хинолинов [50]. Внутримолекулярное окислительное олефинирование 3-(2',4'-дифторфенил-метиламино)циклогекс-2-енона под действием Pd(OAc)₂ в атмосфере кислорода приводит к N-алкил-дифторкарбазолону [51]. Прямое арилирование м-дифторбензола идёт по реакции Негиши с 1-[2-(2,6-дибромфенил)дiazен-1-ил]пирролидином в системе n-BuLi, ZnCl₂ и Pd(PPh₃)₄. В превращении при этом участвуют оба атома брома [52].

1.4.2 Использование катализаторов на базе родия, никеля и других металлов

Для кросс-сочетания в качестве катализаторов могут быть использованы комплексы многих переходных металлов. Так, в атмосфере кислорода, каталитическом действии хлоридов никеля, марганца, кобальта или железа и в присутствии системы TMPMgClLiCl, (TMP)₂Zn₂MgCl₂LiCl

идёт димеризация с отщеплением атомов водорода между двумя атомами фтора для *m*-дифторбензола, 3,5-дифторбензонитрила, замещённого 2,4-дифторбензола, 1,2,4-трифторбензола и 1,2,4,5-тетрафторбензола. При этом образуются бифенилы, обязательно содержащие 4 атома фтора в положениях 2,6,2',6' [53]. Арилирование фенильных колец в 2-(3',4',5'-трифторфенил)пиридине действием *n*-метоксихлорбензола [54] и в 2-(2',4'-дифторфенокси)пиридине действием *n*-метоксибромбензола [55], протекающее соответственно в положение 2' или 6' этих колец, идёт с рутениевым катализатором [Ru(*p*-сумене)(MesCO₂)₂] путём активации С-Н связи и последующего скорость-определяющего окислительного присоединения арилгалогенида. *n*-Дифторбензол арилируется *n*-броманизолом при использовании комплекса диацетата молибдена [56].

Комплексы CoBr₂ с различными лигандами использованы для присоединения полифторированных ароматических иминов к алкенам или алкинам, что приводит к алкил- или, соответственно, алкенильным производным этих иминов. Реакция идёт с активацией С-Н связи фторированного кольца в *ortho*-положении к фтору и фрагменту –C=N-. (*n*-Метоксифенил)имин 3,5-дифторацетофенона реагирует с триметилсилильным производным этилена при использовании 1,10-фенантролинового лиганда, давая этилсилильное производное [57], а реакция с 1,2-дифенилэтином, фосфиновым лигандом и различными добавками приводит к олефинированию фторированного фенильного кольца имина [58]. Олефинирование пентафторбензола и изомерных тетрафторбензолов действием 1,2-диэтилэтина протекает с комплексным никелиевым катализатором и с участием одной или двух связей C_{Ar}-H, а связь C_{Ar}-F не активируется. Природа лиганда при этом играет определяющую роль, поскольку каждое соединение вступает в реакцию только при наличии определённого лиганда [59]. В отличие от этого в работе [60] показано, что комбинация Ni(cod)₂ и PCy₃ является эффективным катализатором алкенилирования широкого круга полифторбензолов, содержащих от 2х до 5-ти атомов фтора в кольце, действием алкинов и приводящего к полифторфенилэтенам. Как и в предыдущей работе [59], имеет место преимущественная активация связи C_{Ar}-H по сравнению со связью C_{Ar}-F. Эти данные и соображения по механизму реакции дополняют сведения, описанные в работе [57] настоящего раздела основного текста. В среде диоксана каталитическая система [Rh(cod)(OH)]₂ с лигандом *drpb*benzene эффективно промотирует прямое алкенилирование полифторбензолов бутиловым эфиром этиленкарбоновой кислоты, а в частично водной среде идёт гидроарилирование олефина [61]. Прямое арилирование 1,4-дифторбензола или 1,3,5-трифторбензола осуществлено путём окислительного сочетания с *para*-замещённой фенилборной кислотой, использованием железного катализатора Fe(OTf)₃ с лигандом 4,7-бис[4-(трифторметил)фенил]-1,10-фенантролин и ди-трет.бутилпероксида как окислителя [62]. Реакция идёт путём гомолитического ароматического замещения с образованием арильного радикала из арилборной кислоты и пероксида.

2. Предварительная активация связи C_{Ar}-H металлизацией

2.1 Образование и реакции литиевых производных.

Метилирование 2,3,4,5-тетрафторбензойной кислоты с *n*-BuLi и CH₃I (выход 56%) см. [1]. К примерам реакций гидроалкилирования, приведённых на схеме 39, может быть добавлена реакция пентафторбензола и 3-алкил-2-формилтиофена с *n*-BuLi в THF [63].

2.2 Образование и превращения полифторированных медьорганических соединений.

Предложен общий метод катализируемой медью (CuCl, 1,10-фенантролин) димеризации путём кросс-сочетания двух ароматических соединений (арены, гетарены) с использованием иода как окислителя. Идёт иодирование одного арена и последующее арилирование наиболее кислой С-Н связи другого. Достоинство способа – использование небольшого избытка второго арена. Таким способом реализовано арилирование и гетарилирование пентафторбензола, тетра- и трифторбензолов и замещённых *n*-H-тетрафторбензолов [64]. К примерам на схеме 42 добавляются реакции пентафторбензола с 2-ацетиленовым производным пиридина и 4-ацетиленовым производным фторбензола, которые проводятся в присутствии кислорода, как окислителя, CuCl₂, 1,10-фенантролина и замещённого бензохинона [65]. Новый путь к 2-(полифторарил)бензофуранам (выход более 90%) представляет собой тандемную реакцию 1-(2,2-дибромвинил)-2-нафтола или *o*-дибромвинилфенолов с пентафторбензолом или *n*-H-

производными 2,3,5,6-тетрафторбензола, катализируемую одновалентной медью (CuI, 1,10-фенантролин), в ходе которой идёт активация C_{Ar}-H связи и образование внутримолекулярной связи C-O [66]. Прямое бензилирование 1,2,4,5-тетрафторбензола происходит при действии N-тозилгидразона ацетофенона в присутствии CuI и *t*-BuOLi и приводит к 1,2,4,5-тетрафтор-3-(1-фенилэтил)бензолу [67]. Предлагаемый механизм превращения включает миграционное внедрение Си-карбена, который образуется из Си-Ar_F и карбена из тозилата. Аллилирование связи C_{Ar}-H в пентафторбензоле или замещённых 2,3,5,6-тетрафторбензолах предложено проводить действием аллилфосфатов в присутствии ацетилацетоната меди и 1,10-фенантролина [68]. Каталитическая система на основе меди (CuCl, 1,10-фенантролин) использована и для прямого сочетания полифтораренов, в частности, пентафторбензола с пропаргилфосфатами, приводящего к образованию (полифторфенил)алленов [69].

2.3 Образование и превращения полифторарилборорганических соединений.

В течение 2010-2012гг полифторфенилборные кислоты активно использовались в процессах арилирования и гетарилирования по реакции Сузуки путём их кросс-сочетания с иод-, бром- и хлораренами и гетаренами. При этом арилирование включало как участие собственно галогеноарена, так и превращение галогеноарильного фрагмента в составе сложного соединения, в том числе и гетероциклического. Варьировались металлическая составляющая катализатора, состояние, в котором он использовался (например, нанесённым на подложку или в другом виде), количество катализатора, природа органического лиганда, используемое основание, среда и другие условия проведения реакции, в том числе применение микроволнового облучения с целью повышения выхода основного продукта, а также упрощения и удешевления процесса. Далее в разделах 2.3.1 – 2.3.3 приводятся работы, выполненные в этом направлении, но их список не является исчерпывающим.

2.3.1 Дифторфенилборные кислоты.

О реакциях Сузуки 2,4-дифторфенилборной кислоты **1** с бромаренами и палладий-каталитическими системами, приводящих к бифенильным производным, см. [70-74]. Диарилметановое производное получается при сочетании с бензилбромидом [75]. Осуществлено арилирование бромфенильным фрагментом гетероцикла [76,77], а также гетарилирование в добавление к схеме 46 [78-83]. Арилирование кислоты **1** до бифенильных производных реализовано также кросс-сочетанием с иодбензолом [84] и *n*-иодфенолом [85]. В первом случае использовался специально приготовленный катализатор в виде наночастиц палладия, нанесённых на силиконовую сферу с мезопорными стенками. Атом иода участвует в реакции и при сочетании кислоты **1** с 3-бром-4-иодбензонитрилом [86]. Гетарилирование кислоты **1** или её эфира с участием атома иода в гетероцикле описано в работе [87]. Гетероциклические хлориды также активны в реакциях с кислотой **1** [88-92]. Описаны также реакции гетарилирования с участием 5-хлор- [93] и 3-цианпроизводных кислоты **1** [94].

В аналогичных указанным выше направлениях использовались и 3,5-дифторфенилборная кислота **3** или её эфир, а также замещённые кислота и эфир. Это реакция Сузуки с палладиевыми каталитическими системами и бром- [95-97], иод- [96] фенильными производными или бромнафтильным производным [98], а также галогенарильным заместителем в составе гетероциклического соединения [99], приводящие к образованию системы бифенила или разветвлённого полифенилена. Гетарилирование кислоты **3** или её эфира дополнительно к данным, приведённым на схеме 47, реализовывалось сочетанием с бром- [100-108], хлор- [109-115], иод-[116,117] и трифлатными [118,119] гетероциклическими производными, содержащими эти заместители непосредственно в гетероциклическом кольце. Кислота **3** подвергается алкенилированию при кросс-сочетании с метил 4-бромпент-4-еноатом в присутствии палладиевого катализатора [120], а также при кросс-сочетании по реакции Libeskind-Srogl с гем-дитиоацеталем α-оксокетена [121]., которая подобна реакции с гем-дигалогеноолефинами. Эта реакция катализируется соединениями Pd(0) и ей способствуют соединения Cu(I), в частности, использован Pd(PPh₃)₄ с добавлением тиофен-2-карбоксилата Cu(I). Гомосочетание кислоты **3** до соответствующего бифенила протекает без основания и лигандов в присутствии недорогого и стабильного CuSO₄ в DMF с использованием молекулярных сит (выход 67%) [122] или проведением реакции в воде и использованием в виде нанокатализатора β-циклодекстринового комплекса Cu(II) [123]. Наконец, описан первый пример прямого C-N арилирования по реакции Сузуки гетарена, не содержащего галогена, действием арилборной кислотой и катализируемого солями железа. Так, кислота **3** и пиррол взаимодействуют в присутствии системы дигидрат

оксалата Fe(II)\руслен, давая с выходом 52% пиррол, замещённый в положении 2 дифторфенильным остатком [124].

Для других изомерных дифторфенилборных кислот – 3,4-дифторфенил- **2**, 2,5-дифторфенил- **4**, 2,6-дифторфенил- **6** исследовалась главным образом реакция Сузуки. Кросс-сочетание с гетероциклическими галогенопроизводными для кислоты **2** см. [105,125-129], для кислоты **4** [105, 130, 131], замещённой кислоты **4** [132] и её эфира [133], для кислоты **6** [134-138], замещённых кислоты **6** [139] и её эфира [140]. Реакции арилирования по Сузуки кислот **2**, **4** и **6** до бифенильной системы и кислоты **2** с бромпроизводным 2,3,4,9-тетрагидро-1Н-флуорена описаны соответственно в работах [99, 141-151], в том числе замещённого эфира кислоты **6** [152]. Кроме того, из эфира кислоты **6** и бромбифенила с добавкой к катализатору CuCl получен дифтортерфенил [153], а реакция кислоты **6** с трифлатным производным замещённого нафталина приводит к введению в дифторфенильное кольцо нафталинового фрагмента [154]. Кислота **2** подобно своему изомеру **3** в аналогичных условиях подвергается олефинированию под действием дитиоацеталей α -оксокетена [121]. Использование биметаллической каталитической системы Pd/Cu [Cu(OAc)₂, CuCl, Pd(OAc)₂] позволило провести гетарилирование кислоты **2** кросс-сочетанием с различными незамещёнными гетероциклическими соединениями за счёт прямого арилирования C-H связи гетероцикла [155].

2.3.2 Трифторфенилборные кислоты.

Образование бифенильных производных из 3,4,5-трифторфенилборной кислоты **7** и галогеноаренов (I, Br, Cl) или трифлатных производных аренов в реакции Сузуки исследовано в работах [145, 156-161], из 2,3,4-трифторфенилборной кислоты – в работах [162,163], из 2,4,5-трифторфенилборной кислоты – в работе [164]. Реакция арилирования по Сузуки кислоты **7** кросс-сочетанием с замещённым 3,3'-дибромбифенилом приводит к гексафторкватерфенилу [165]. Гетероарилирование по Сузуки идёт при взаимодействии кислоты **7** с 2-бромпиридином [166] и бромпроизводным бензоселенофена [167], 2,3,4-трифторфенилборной кислоты с замещённым бромбензолом и 4-бром-1,2-диазолом [162], 2,4,5-трифторфенилборной кислоты с бромксазольным производным [168] и 2,3,5-трифторфенилборной кислоты с 5-бромпроизводным N-алкил-6-метилпиридин-2-она [169]. Алкенилирование кислоты **7** в окислительном варианте реакции Хека происходит при её сочетании с 3-(*n*-нитрофенилсульфонил)-4-винилоксазолидин-2-оном, когда в качестве катализатора берётся Pd(OAc)₂-сульфоксид, и реакция проводится в присутствии бензохинона [170]. Получение 2-(3,4,5-трифторфенил)-2Н-хромена из кислоты **7** в присутствии никелевого катализатора, основанное на активизации связи Csp³-O никелевым катализатором и превращении её в связь Csp³-C, предложена в работе [171]. С катализатором Ni-бис(циклооктадиен), PPh₃ без применения основания 2-арилированный 2-Н-хромен был получен с 94%-ным выходом.

Тетрафторфенилборные кислоты

Реакция Сузуки 2,3,4,5-тетрафторфенилборной кислоты и 2-бромпиридина даёт 2-(2',3',4',5'-тетрафторфенил)пиридин с выходом 40% [172].

2.3.3 Пентафторфенилборная кислота и полифторфенилбораты

В дополнение к изложенным в основном тексте реакциям Сузуки пентафторфенилборной кислоты с аренами типа 4XC₆H₄Br расширен круг заместителей X [160] и получены данные по взаимодействию этой кислоты с аминокзамещённым бромциклофаном [173]. Калиевые соли изомерных дифторфенилборатов в реакции Сузуки с замещённым бромбензолом дают соответствующие бифенилы [70a], а в реакции калиевой соли 2,6-дифторфенилбората с *n*-бромидбензолом галогенопроизводное бифенила получается за счёт участия в реакции атома иода [174]. Реализованы реакции кросс-сочетания по Сузуки калиевой соли 2,4-дифторфенилбората с замещённым тиофендиазоний тетрафторборатом до 3-дифторфенильного производного тиофена [175] и с замещённым бензолдиазоний тетрафторборатом до соответствующего дифторбифенила [176]. Наконец, калиевая соль 3,5-дифторфенилбората алкенилируется кросс-сочетанием в присутствии палладиевого катализатора с тетразамещённым бензольным производным, содержащем в качестве одного из заместителей бромвинильную группировку [177].

1. Реакции с Na- и Mg-органическими производными

В основном добавления в этом разделе относятся к реакциям Mg-органических производных, полученных из полифторированных бром- или хлорбензолов, с разнообразными галогенсодержащими соединениями различных классов, что приводит либо к арилированию (гетарилированию), либо алкенилированию или алкинилированию исходных галогенополифтораренов. К реакциям, протекающим с палладиевыми или никелевыми катализаторами, относятся гетероарилирование 3,5-дифторфенилмагнийбромида действием метилового эфира 2,4-дихлорпиридин-6-карбоновой кислоты в присутствии ZnCl₂ и Pd(PPh₃)₄, которое идёт с участием 2-атома хлора в пиридине [178], гетарилирование 3,4,5-трифторфенилмагнийбромида кросс-сочетанием с 2-фенил-4-хлорхинолином при использовании уже каталитических количеств NiCl₂, без лигандов, и при комнатной температуре, что приводит к 2,4-дифенилхинолину с тремя атомами фтора в одном из фенильных колец [179]. Об гидроксилкировании пентафторфенилмагнийбромида реакцией с 3-формилпроизводным N-трис [(изопропил)силил]индола см. [180]. Взаимодействие 3,4-дифторфенилмагнийбромида с трет.-бутиловым эфиром бромуксусной кислоты в присутствии Fe(асас)₃ приводит к трет.-бутиловому эфиру (3,4-дифторфенил)уксусной кислоты [181]. Восстановительный вариант реакции Хека реализуется при кросс-сочетании в присутствии Fe(асас)₃ 3,4-дифторфенилмагнийбромида с аллиловым эфиром как аллильным электрофилом, что приводит к 3,4-дифторфенилаллильному производному и является одним из примеров аллилирования в ходе кросс-сочетания арилмагнийгалогенидов с аллильными системами, имеющими различные уходящие группы (ацетат, тозилат и др.) [182]. Об аллилировании 2,4,5-трифторфенилмагнийбромида бромаллилом см. [183]. Реакция пентафторфенилмагнийбромида с ароматическими и гетероциклическими нитровинильными производными в присутствии Si(CH₃)₃Cl в эфире или смеси эфир-ТГФ идёт путём нуклеофильного присоединения пентафторфенильного аниона к двойной связи и образования продукта гидропентафторфенилирования [184]. При взаимодействии этого магнийбромида с 1,2-диодэтином получается 1,2-дипентафторфенилэтин [185]. 8,9-Дифторфенантридин-6(5H)-он получается в ходе внутримолекулярного гетарилирования N-фенил-2-бром-4,5-дифторбензамида действием *t*-BuOK и каталитических количеств 1,10-фенантролина или AIBN [186].

2. Реакции с В-органическими соединениями (реакция Сузуки).

Продолжено активное исследование реакции Сузуки для синтеза полифторированных бифенильных производных. В дополнение к схеме 68 показано, что тетра-*o*-замещённый бифенил хорошо получается по реакции Сузуки из хлорпентафторбензола и 2,6-диметилфенилборной кислоты при использовании в качестве лигандов для палладиевого катализатора триарилфосфинов [187]. Для синтеза три-*o*-замещённого бифенила из 2-метилфенилборной кислоты и хлорпентафторбензола высокоэффективными являются карбазолилфосфиновые лиганды [188], а эффективным катализатором реакции с незамещённой фенилборной кислотой оказался аценафтоимидазолиденпалладиевый комплекс [189]. Катализатором реакции Сузуки бромпентафторбензола с фенилборной кислотой были специально приготовленные монолиты, включающие наночастицы палладия (palladium-nanoparticle-loaded monoliths) [190]. Дифенильное производное из бромпентафторбензола и эфира фенилборной кислоты, содержащей 2-бензотиазольный остаток в положении 3 и оксибензильный заместитель в положении 4, получается с катализатором PdCl₂(dppf) [191]. Наконец, в реакции Сузуки иодпентафторбензола и фенилборной кислоты использован новый вариант катализатора – палладий, импрегнированный на магнетите: Pd(OH)₂/Fe₃O₄ [192]. О реакциях образования полифторированных бифенилов по Сузуки с 2,3,5,6-тетрафтор-4-бром-метилкарбоксилатом см. [193], о превращениях с 1-бром-2,4,5-трифторбензолом и специально приготовленным Pd-катализатором путём обработки раствором Pd₂(dba)₃/CH₂Cl₂ высокомономерных кросс-связанных микрокапсул полистирола, содержащих фосфиновый лиганд, [194], сведения о реакциях различных изомерных бромдифторбензолов и их замещённых приведены в [195-198]. Для 1-бром-2,4-дифторбензола реализован проточный вариант реакции Сузуки с *n*-метоксибромбензолом путём его превращения по схеме Br-Li-V и последующего кросс-сочетания до бифенила с использованием ультразвука и палладиевого катализатора C₄₅H₅₈ClNPPd [199]. О реакции Сузуки изомерных дифтордибромбензолов с арилборными кислотами, протекающие с участием одного или обоих атомов брома, см. [200-202]. Реакция Сузуки 1-хлор-2,6-дифторбензола до 2,6-дифторбифенила с использованием

малого количества стабилизатора на воздухе палладиевого катализатора описано в работе [203]. Дифтор-о терфенилы получают при кросс-сочетании по Сузуки 2-бром-3,5-дифтор-2',4'-диметоксибифенила с фенилборной или 4-хлорфенилборной кислотами [204], а для синтеза полифторированных терариллов предложен двуступенчатый путь из полифторарилгалогенида и гетарилгалогенида, который проводится как одnoreакторное борилирование с использованием бис-борной кислоты и кросс-сочетания по Сузуки, что упрощает весь процесс экспериментально. Реакция реализована для 1-хлор-2,6-дифторбензола и N-(4-хлорфенил)пиррола с $V_2(OH)_4$ и катализатором $xPos-Pd-G_2$, 2-(2,4,6-*i*-Pr₃C₆H₂)C₆H₄PCy₂ [205]. Соединение с тремя фторированными кольцами, два из которых разделены группировкой O-CF₂-, и с терминальной группой CF₃ получается при кросс-сочетании по Сузуки 5-[(4-бром-2,6-дифторфенил)дифторметокси]-1,3-дифтор-2-трифторметилбензола с 4-(4-этилциклогексил)-2-фторфенилборной кислотой [206]. О гетарилровании кросс-сочетанием по Сузуки 3-бром-5,6-дифторфенола см. [207], 6-бром-5,7-дифтор-2,2-диметил-2,3-дигидрохиолин-4(1H)-она см. [208], 1-хлор-3,4-дифторбензола см. [19]. 4-Бром-3,5-дифторбензолсульфамид метилируется в положение 4 действием метилборной кислоты, катализатор Pd(PPh₃)₄ [209], а кросс-сочетанием 1-иод-2,4-дифтор-3,5-дихлорбензола с α -трифторметил-винилборной кислотой реализуется алкенилирование галогенированного бензола с участием атома иода [210]. Аналогичным образом протекает и реакция 1-иод-2,3,4-трифтор-5-карбокисбензола с K-солью винилтрифторбората [211].

3. Реакции с Cu-органическими соединениями и медный катализ.

Гомосочетание по Ульману 2-иод-4,5,6-трифторанизола в присутствии меди без растворителя приводит к 2,2'-бис-метоксигексафторбифенилу. Аналогично идёт гомосочетание замещённого 1-иод-2,4-дифторбензола [212], а нагреванием в ДМФ иодпентафторбензола с 1-иод-8-(*n*-метоксифенил)нафталином в присутствии меди синтезировано с невысоким выходом (18%) производное нафталина с C₆F₅-группой в положении 1 [213].

4. Получение и превращения Zn-органических производных.

Бензилирование 2,6-дифтор-3-иодметилбензоата идёт как реакция Негиши при кросс-сочетании его с 2-фтор-3-хлорбензилбромидом в присутствии системы Zn/THF, Si(CH₃)₃Cl, Pd(PPh₃)₄ [214]. 2-Гидрокси-5-бромпроизводное метилбензоата в условиях реакции Негиши (Zn/THF, палладиевый катализатор) с 1-бром-2,4-дифторбензолом выступает как арилирующая компонента, что приводит к образованию бифенильного производного [215]. Бифенилы с 2-аминогруппой или другими азотсодержащими группировками в положении 2 (например, азометиновой) получают при сочетании соответствующих N-производных бензола, содержащих в *o*-положении атом хлора или брома, с 3,4,5-трифторфенилмагнийбромидом в присутствии ZnCl₂ и палладиевого катализатора PEPSI или Pd(dba)₂,P(*t*-Bu)₃, HBF₄ [216]. Гетарилрование 1-бром-3,5-дифтор-4-трифторметилбензола в условиях реакции Негиши (ZnBr₂, Pd(PPh₃)₄, THF) см.[217], 1-бром-3,5-дифторбензола (ZnCl₂, Pd(PPh₃)₄, THF) см. [178, 218]. Описано также алкилирование 1-бром-3,5-дифторбензола действием этил-4-бромбутаноата, цинка, I₂ и никелевого катализатора Ni(PPh₃)₂Cl₂ [219]. Разработан способ получения реагентов ArZnX из ArX (X= Br, Cl, I) с кобальтовым катализатором Co-Xantphos и LiCl в THF, которые легко вступают в реакцию кросс-сочетания с галогенопроизводными, катализируемую железом (FeCl₃), с замещением группировки ZnX. Таким путём 1-бром-3,4-дифторбензол с циклогептилбромидом превращается в 1,2-дифтор-4-циклогептилбензол [220]. В развитие представлений о катализе реакции Негиши катализаторами железа синтезированы и охарактеризованы комплексы железа типа [FeX(dpbz)₂], где X=4-толил, Cl, Br, и показана важная роль этих комплексов в реакциях с Zn-производными ароматических соединений, в частности, на примере реакции бис-(3,4-дифторфенил)цинка с циклогептилбромидом [221]. В работе [222] показано, что реакция 1-бром-3,4-дифторбензола с интернальным алкином – 1,2-бис(бутил)этином - в системе Zn/THF и кобальтовый катализатор Co-Xantphos ведёт к алкенилированию арена и получению 1-(3,4-дифторфенил)-1,2-бис(бутил)этена путём взаимодействия возникающих арилцинкового реагента и комплекса алкина с катализатором, образования *ortho*-алкенил-арилцинкового интермедиата и далее – конечного продукта.

5. Реакции со Sn-органическими производными (реакция Стилла).

1-Бром-2,4-дифторбензол и его изомеры гетарилируются по реакции Стилла кросс-сочетанием с пиридин-2-трибутилоловом в присутствии Pd(PPh₃)₄ до 2-(дифторфенил)пиридинов [223]. Кросс-сочетание 1,4-дибром-2,3,5,6-тетрафторбензола и

пиридин-4-триметиллолова с $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ и LiCl даёт 4-(4-бром-2,3,5,6-тетрафторфенил)пиридин с выходом 40% [224], взаимодействие 1-бром-2,4-дифтор-5-нитробензола с трибутилвинилоловом приводит к введению винильной группы вместо брома [225]. Замещение брома на винильную группу происходит и в случае 6-бром-5,7-дифторхинолина [226]. В ходе кросс-сочетания 1-иод-2,4,6-трифтор-3,5-дихлорбензола с трибутил(2-фенилэтинил)оловом (палладиевый катализатор) идёт алкинирование дифторарена с участием атома иода [227].

7. Реакции Li-органических соединений.

В этот раздел можно внести работы [228,229], в которых нет прямой реакции полифторгалогеноарена с литийорганическим соединением, но предлагается метод превращения связи $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-Br}$ в бром-2,4- и 2,6-дифторбензолах или бром-3,4,5-трифторбензоле в связь $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-Csp}^3$ взаимодействием этих соединений с метил- или *t*-бутилизобутиратами в присутствии $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{davephos}$, приводящем к соответствующим β -ди- или трифторфенильным производным исходных изобутиратов. Дициклогексиламид лития $(\text{Cy})_2\text{NLi}$ используется здесь, чтобы перевести бутират в енол, который далее взаимодействует с Pd-катализатором, образуя Pd-енолят, и далее идёт окислительное присоединение бромарена к этой системе с последующим элиминированием β -арилированного продукта. Важно, что в указанных условиях реализуется β -арилирование эфиров, хотя изменение Pd-катализатора или лиганда приводит к α -арилированию. В работе [230] сообщается первый пример катализируемого палладием селективного моно- α -арилирования ацетона арилгалогенидами и тозилатами. Лёгкость протекания реакции и её селективность определяется использованием P,N-лигандов. В реакции 1-бром-3,5-дифторбензола с ацетоном как реагентом и растворителем в присутствии $[\text{Pd}(\text{eta}; 3\text{-cinnamyl})(\text{Cl})]_2$, $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{NOP}$, получен 1-(3,5-дифторфенил)пропан-2-он.

8. Реакции алкинирования.

Ряд работ за последние 2 года, связанных с превращением связи $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-Hal}$ (Br, Cl, I), относится к алкинированию по реакции Хека или её модификациям. Это реакции 1-бром-2,4-дифтор- и 1-бром-3,4-дифторбензола с бутилакрилатом и Pd- катализатором [231,232]. Например, в работе [231] катализатор $\text{Pd}_2(\text{GO})$ представляет собою наночастицы палладия, нанесённые на окисел графита. Продукт реакции Хека 2,3,4-трифтор-6-броманилина с аллиловым спиртом без выделения, в однореакторном процессе был превращён по реакции Ларока (Larock) в полифторированное производное хинолина [233]. Трифторстильбены получают по реакции Хека из 1-бром-3,4,5-трифторбензола и стирила [234] или 4-гидроксистирила [235], причём в первом случае механохимическая активация процесса за счёт размола твёрдых компонент с помощью высокоскоростной мельницы позволяет проводить реакцию без растворителя. Стильбеновый фрагмент получается при кросс-сочетании по Хеку 1-бром-3,5-дифтор-4-формилбензола с триариламином, одним из арильных заместителей которого является *n*-винилфенильная группа [236]. Реакция Хека 2-бром-4,5-дифторбензилацетата и метил 2-[[бензилокси]карбонил]аминопроп-2-еноата позволяет ввести в дифторарен вместо атома брома замещённую олефиновую группировку [237]. Катализируемое никелевым катализатором сочетание 1-бром-3,4-дифторбензола с дифенилэтином в результате гидроарилирования алкина приводит к триарилэтилену [238].

9. Реакции алкинирования

Реакции алкинирования полифторарилгалогенопроизводных действием различных алкинов в варьируемых условиях также активно исследовались в последние несколько лет. Можно выделить группу работ, в которых использовались триалкилсилильные производные алкинов, что позволяет подавить нежелательный побочный процесс превращения собственно алкина в условиях реакции. Сюда относится алкинирование триметилсилилэтином в стандартных условиях реакции Соногаширы (CuI, Pd- катализатор) 1-бром-2,3,4-трифторбензола [239], бром- и иодпентафторбензолов [240] с образованием триметилсилилэтинового производного и бис-алкинирование триметилсилилэтином 1,2-дибром-4,5-дифторбензола [241], а также и дальнейшее превращение образующихся полифторарилтриметилсилильных производных по реакции Хийямы в интернальные диарилалкины при взаимодействии с имеющимися в системе арилгалогенидами. Проведены реакции с триметилсилилэтином 1-бром-2,4-дифторбензола [242] и 4-бром-2,6-дифторбензилиден-N,N-диметиламина [243] в том числе и с использованием микроволнового облучения. О реакции алкинирования 1-бром-2,3,5,6-тетрафторбензола три(изопропил)силилэтином см. [244]. Наконец, 1-иод-2,5-дифторбензол алкинируется при кросс-сочетании с 2-трет.бутил-6-[2-(триметилсилил)этинил]-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидином

[245]. В стандартных условиях реакции Соногаширы идёт сочетание бромпентафторбензола с бут-3-ин-1-олом [246] и 9-(проп-2-инил)-9Н-флуореном [247]. Алкинирование 4-бром-2,3,5,6-тетрафторанилина 3-этилгепт-1-ином описано в работе [248], а 4-бром-2,3,5,6-тетрафторбензонитрила с (4-аминофенил)этином – в работе [249]. Реакции Соногаширы различных бромдифторбензолов или бромдифторфенильного фрагмента в составе сложной молекулы с ароматическими и алифатическими терминальными алкинами изучены в работах [209, 250-252]. В случае реакций изомерных дибромдифторбензолов затрагивается как один, так и оба атома брома, и в результате образуются как моно-, так и диалкинильные производные, либо их смеси [253-255]. В ряду полифторарилиодпроизводных также получены новые данные по реакции Соногаширы. Частично фторированные *n*-замещённые толаны образуются сочетанием иодпентафторбензола в стандартных условиях с *n*-фенилзамещёнными этинами [240], а также с (2-*n*-толилэтинил)серебром при использовании в качестве катализатора AuI/dppe. Эта реакция идёт только при добавлении Pd(0) сокатализатора, хотя и в очень маленьком количестве (0.1 mol%) [256]. О реакциях иодпентафторбензола с пент-1-ином см. [253], 2-этинилазуленом - [257] и гетероциклическим алкином – [258]. Серия полифторированных *o*-алкиниланилинов (тетра-, три- и дифторпроизводных) - перспективных блоков для получения полифторированных бензоазетероциклов – была синтезирована по реакции Соногаширы из полифторированных *o*-иоданилинов с терминальными алкинами [259]. Реакция 1,4-диод-2,3,5,6-тетрафторбензола с фенилэтином в стандартных условиях, идущая до толанового производного с участием одного атома иода, изучена в работе [260]. Изомерный 1,2-диодтетрафторбензол алкинируется по реакции Соногаширы действием терминальных алкинов с образованием моно- и дипроизводных [253]. Изомерные иоддифторбензолы дают толаны сочетанием с фенилэтином [261] и (3-хлорфенил)этином [262] и соответствующие алкинильные производные при сочетании по реакции Соногаширы с этилпропиолатом [263] и пропиоловой кислотой [264]. Аналогично в реакции 2-иод-4,6-дифторанилина с проп-1-ином образуется алкинильное производное [265].

IV. Превращения по связи C_{Ar}-F

Взаимодействие перфтор [2,2]-*пара*-циклофана с этилацетоацетатом в присутствии NaNH идёт с участием ароматического атома фтора и образованием в конечном итоге продукта присоединения енолята этилацетоацетата [266]. При нагревании фторированных анилидов с *t*-BuOK в DMF при 80⁰С происходит внутримолекулярное гетарилирование за счёт внутримолекулярной циклизации, что приводит к образованию фторированных оксиндолов. Такое превращение описано в работе [267] для *N*-метил-*N*-(2,4,6-трифторфенил)анилида 2-фенилбутановой кислоты. 4-Три(изопропилсилил)алкинильное производное 2,2'-дибромоктафторбифенила получается путём нуклеофильного замещения атома фтора в положении 4 этого бифенила в реакции с три(изопропилсилил)этином и *n*-BuLi, а соединение с двумя интернальными алкиновыми фрагментами и тиофеновыми фрагментами образуется при взаимодействии 4-(пентафторфенилэтинил)производного этого дибромоктафторбифенила и 2-этинил-5-(5-гексилтиофен-2-ил)тиофена в присутствии *n*-BuLi [268]. Бис(пентафторфенил)этин в реакции с 1-(этинилфенил)-4-(этинил) бензолом и *n*-BuLi в результате нуклеофильного замещения атома фтора в одном из пентафторфенильных колец даёт соответствующий интернальный полифторированный полиэтинилированный полифенилен [240]. В рамках работы по получению α -связанных смешанных тиофен-пиррольных гексамеров с одной или двумя концевыми пентафторфенильными группами исследовано взаимодействие гексафторбензола с *N*-алкил-2,5-бис-(5-иодтиофен-2-ил)-пирролом в присутствии *n*-BuLi, которое в изученных условиях приводит к образованию продукта замещения одного атома иода на C₆F₅-группу [269]. В реакции бромбензолов, содержащих пентафторфенокси- или пентафтортиофенокси-группировку в *орто*-положении, и *n*-BuLi идёт замещение брома на литий и последующее внутримолекулярное нуклеофильное замещение атома фтора с циклизацией соответственно до тетрафтор-добензофурана или –добензотиофена с одновременным замещением атома фтора в положении 3 гетероцикла на бутильный остаток [270]. При конструировании нового трифенилфосфинового лиганда, содержащего пентафторфенильную группу, необходимого для металлокомплексного катализатора полимеризации некоторых типов олефинов, в исходный алкоксизамещённый трифенилфосфин, у которого в трёх фенильных кольцах имеется только одно свободное *орто*-положение к связи C_{Ar}-P, в это положение была введена пентафторфенильная группировка взаимодействием исходного фосфина с гексафторбензолом и *n*-BuLi [271]. Внутримолекулярная циклизация до полифторированных бензо[*f*]хинолинов по типу реакции Скраупа происходит при взаимодействии полифторированных 2-нафтиламинов с глицерином в H₂SO₄ или CF₃SO₃H при высокой температуре (150-160⁰С). Предполагается, что имеет место викариозное электрофильное замещение фтора в α -положении нафталинового кольца. Это редкий случай *ipso*-замещения фтора в явно электрофильных условиях, которое может быть объяснено электрофильной *ipso*-атакой в α -положение на первой стадии

превращения с последующей ароматизацией образующегося промежуточного катионного σ -комплекса за счёт отщепления HF [272]. В работе [273] в развитие реакций, представленных на схеме 115, синтезированы и охарактеризованы стабильные на воздухе комплексы Ni(II) и Pd(II) с бис(диимидазолиденовыми) N-гетероциклическими лигандами $(diNHC)_2NiBr_2$ и $PdCl_2(diNHC)$, которые использовали в реакции Сузуки октафтортолуола и фенилборной кислоты. Никелевый комплекс способствует фенилированию октафтортолуола в *пара*-положение к CF_3 -группе, а палладиевый комплекс в реакции Сузуки не активирует связь $C_{Ar}-F$. Использование $Ni(cod)_2$, PPh_3 в качестве катализатора позволило провести арилирование по реакции Сузуки арилимина (N-2,4,5-трифторбензилиден)-N-бензиламина действием *n*-метоксифенилборной кислоты. При этом *n*-метоксифенильная группа замещает атом фтора в *орто*-положении к иминной группировке [274]. Данные по *орто*-метилированию полифторированных арилиминов с платиновым катализатором $[Pt_2Me_4(SMe_2)_2]$ [275, 276] дополняют приведённые на схеме 120. Реакция моноарилрования гексафторбензола, пентафторбензола, 1,2,3,4-тетрафторбензола и 1,3,5-трифторбензола действием *n*-метоксифенилмагнийбромида, $ZnCl_2$ TMEDA и никелевого катализатора $Ni(acac)_2$ с новым алкоксидифосфиновым лигандом POP ($C_{37}H_{30}OP_2$) идёт путём кросс-сочетания полифтораренов с образующимся Zn-органическим соединением и приводит к продукту замещения одного атома фтора, причём в случае F,H-аренов реакция идёт в *орто*-положение к связи $C_{Ar}-H$. Факт моноарилрования обусловлен высокой скоростью выделения продукта из его комплекса с катализатором [277]. Арилирование полифторированных нитробензолов с количеством атомов фтора от двух до пяти идёт по реакции Сузуки с эфиром фенилборной кислоты, $Pd(PPh_3)_4$, микроволновом облучении и KF, нанесённым на алюминий, в *орто*-положение к нитро-группе [278]. Палладиевый катализатор $PdCl_2 dppf \cdot (CH_3CN)_2$ активирует связь $C_{Ar}-F$ в полифторированном фенильном кольце 2-полифтор(пента, 2,3,5,6-тетра- и 2,3,6-трифтор)фенилоксазолина, находящуюся в орто-положении к оксазолиновому заместителю, и это позволяет провести арилирование и гетарилирование по этому положению при использовании реакции Сузуки с очень широким кругом арилборных кислот и 3-тиофенборной кислоты. В аналогичных условиях реакция проп-1-енилборной кислоты и 2-пентафторфенильного производного оксазолидина идёт с алкенилированием последнего в то же положение [279]. Наконец, по реакции Соногаширы проведено алкинилирование гексафторбензола триметилсилилэтином до триметилсилил-пентафторфенилэтина [280].

V. Превращения других заместителей в полифторарене

Большая часть появившихся работ по введению алкил-, арил- (гетарил)- и непредельных группировок в молекулу полифторарена путём трансформации уже имеющегося заместителя, отличного от галогена, относится к превращениям соединений, содержащих карбонильный фрагмент $C=O$ в различных функциональных группировках. Это, например, конденсация Кновенагеля ароматических альдегидов, которая приводит к образованию алкенильных производных. Так, при нагревании с малодинитрилом в присутствии $ZnCl_2$ 2,3,5,6-тетрафтортерeftалевого альдегида формильные группы трансформируются в 1,1-дициановинильные [281]. Конденсация Кновенагеля 2,4,6- и 2,4,5-трифторбензальдегидов с 2-(4-метокси-3-нитробензилсульфонил)уксусной кислотой даёт замещённый трифторстирилбензилсульфон [282]. Этиловый эфир 3-(2,4,5-трифторфенил)пропеновой кислоты получается из 2,4,5-трифторбензальдегида под действием реагента Виттига $Ph_3P=CHCOOEt$ [283], а 2,6-дифторбензальдегид в условиях реакции Hommer-Wadsworth-Emmons превращается в 3-(2,6-дифторфенил)проп-2-ен-1-ол [284]. Другим путём образования полифторированных алкенильных производных является декарбоксилативная реакция Мизуроки-Хека полифторированных бензойных кислот с непредельными эфирами, протекающая в присутствии палладиевых катализаторов. Так, реакции 2,4,6-трифтор- и 2,6-дифторбензойных кислот с метилакрилатом проводились в присутствии $Pd(OAc)_2$ с карбеными лигандами и в атмосфере кислорода в качестве окислителя [285], а превращение пентафторбензойной кислоты, 2,4,6-трифтор- и 2,6-дифторбензойных кислот с аллилацетатом катализируется $Pd(OAc)_2$ с добавкой Cu_2O и Ag_2CO_3 [286]. Декарбоксилативное олефинирование 2,6-дифтор-4-метоксибензойной кислоты в реакции с пропилакрилатом или N,N-диметилакриламидом катализируется каталитической системой родия $4R,5R-DIOP[Rh(OH)(cod)_2]$ [287]. В развитие схемы 123 проведено декарбоксилативное гетарилирование 2,6-дифторбензойной кислоты, а также 2,4,6- и 2,3,6-трифторбензойных кислот N-(*t*-бутилкарбокси)-индолом (катализатор $Pd(TFA)_2$, Ag_2CO_3) [288] и 2-хлортиофеном (катализатор $Pd(TFA)_2$, PCu_3 , Ag_2CO_3) [289], а также пентафтор- и 2,6-дифторбензойных кислот действием других гетероциклических систем (4,5-диметил-1,3-тиазола и бензотиазола) в присутствии $PdCl_2$, PPh_3 , Ag_2CO_3 [290]. Схема 124 дополнена реакцией декарбоксилативного арилирования и

гетарилирования сочетанием К-солей пентафторбензойной кислоты, 4-замещенной 2,3,5,6-тетрафторбензойной кислоты, 2,3,5-трифтор-, 2,6- и 1,3-дифторбензойных кислот с широким набором замещённых бром- и хлорбензолов, 1-бромнафталином, 2- и 3-хлортиофеном, 2-бромпиридином. Реакции проводились в диглиме в присутствии Pd(OAc)₂, PCu₃ [291]. Восстановление дифторбензойных кислот или их эфиров до спиртов, т.е. превращение группы C=O в CH₂ см. [292, 293]. Интересный факт превращения связи C_{Ar}-N в C_{Ar}-C, катализируемого палладиевым катализатором, установлен в ходе реакции арилгидразинов с олефинами [294]. В частности, 2,5-дифторфенилгидразин при взаимодействии с трет-бутилакрилатом (катализатор Pd(OAc)₂, лиганд 4,7-дифенил-2,9-диметил-1,10-фенантролин) даёт (2,5-дифторфенил)трет.бутилакрилат. Предполагается, что в ходе реакции промежуточно генерируется арилпалладиевый комплекс, который принимает активное участие в образовании C-C связи в ходе взаимодействия с олефином. Присоединение-отщепление Гриньяровского реагента к α-гидроксиакрилонитрилам идёт с образованием алкенонитрилов, что реализовано, в частности, в реакции 2-[(3,4-дифторфенил)(гидроксиметил)]акрилонитрила с *n*-BuMgHal до 2-(3,4-дифторбензилиден)гептанонитрила [295]. В дополнение к схеме 129 по реакции Мейервейна через диазониевые соли радикальным путём из 2,4- и 2,6-дифторанилинов в присутствии CuCl₂ идёт гетарилирование действием тиофен-2-карбоновой кислоты по положению 5 [296], а диазониевая соль из 3,4,5-трифторанилина в присутствии TiCl₃ арилируется действием 4-хлоранилина [297] и 4-(2-аминоэтил)фенола [298], при этом арильная группа оказывается в *орто*-положении соответственно к амино- или гидроксигруппе. 2,3,5,6-Тetraфтор-4-аминобензойная кислота реагирует с толуолом при обработке NaNO₂, KI и *n*-толуолсульфокислотой, давая 2,3,5,6-тетрафтор-4-бензил-бензойную кислоту [299]. Наконец, карбоксилатный комплекс рутения [Ru(O₂CMe)₂ (*p*-сумен)] катализирует трансформацию связи C_{Ar}-O фенолов в связь C_{Ar}-C. Таким путём 3,4,5-трифтор- и 2,5-дифторфенолы в реакции с 1-(2-метоксифенил)-1H-пиразолом в присутствии этого катализатора и *n*-толуолсульфонилхлорида арилируют метоксифенильное кольцо этого пиразола в положение 4, давая, соответственно, 1-(2-метокси-4-три- или 4-дифторфенил)1H-пиразол [300].

Список сокращений

Список литературы

- [1]. Pat. US 244294 (2012) (С.А. 2011, 155, 42071).
- [2]. Pat. WO 45729 (2012) (С.А. 2012, 156, 505512).
- [3]. Schaefer G., Bode J.W., Angew. Chem., Int. Ed.Engl., (2011), 50, 10913-10916.
- [4]. Mezhenkova T.V., Sinyakov V.R., Karpov V.M., Platonov V.E., Russ. J. Org. Chem., (2012), 48, 529-535.
- [5]. Pat. US 230486 (2011) (С.А. 2011, 155, 457662).
- [6]. Sams A.G., Mikkelsen G.K, Larsen K., Bang-Andersen B., Hentzer M., Cristoffersen C.T., Bundgaard Ch., Plath N., J. Med. Chem., (2010), 53, 6386-6397.
- [7]. Zhang H., Chen X., Noble S.A., Bonnefous C., Rix P., Smith N.D., Duron S.G., Sablad M., Rozenkrants N., Zhang Y., Rao T.S., Wang L., Lindstrom A., Symons K.T., Yazdani N., Hassing Ch., Shiau A.K., Bioorg. Med. Chem. Letters, (2012), 22, 1237-1241.
- [8]. Pat. US 281865 (2011) (С.А. 2011, 155, 683739) ; Pat. WO 18454 (2011), (С.А., 2011, 154, 259644).
- [9] Rao Lingam, V.S. Prasada, Thomas A., Gopalan B., Mukkanti Kh., Synth. Commun., (2011), 41, 1809-1828.
- [10]. Kabdulov M.A., Amsharov K.Yu., Jansen M., Tetrahedron, (2010), 66, 8587- 8593.
- [11]. Pat. WO 127856 (2010) (С.А. 2010, 153, 618547).
- [12]. Gurskaya L.Yu., Selivanova G.A., Shteingarts V.D., J. Fluor. Chem., (2012), 136, 32-37.

[13]. Sun Ch.-L., Li H., Yu D.-G., Yu M., Zhou X, Lu X.-Y., Huang K., Li B.-J., Shi Zh.-J., Zheng S.-F., Nature Chem., (2010), 2, 1044-1049.

[14]. Qui Y., Liu Y., Yang K., Hong W., Jiang S., Yao Zh., Wang Zh, Li Zh., Org. Letters., (2011), 13, 3556- 3559.

[15] Okamoto T., Nakahara K., Matsuo Y., Saeki A., Seki Sh., Oh J.H., Akkerman H.B., Bao Z., Chem. Materials, (2011), 23, 1646-1649.

[16] Pat. US 8257620 (2012) (C.A. 2011, 154, 97773).

[17]. Chang J.W.W., Chia E.Y., Chai Ch.L.L., Seayad J., Org. and Biomol. Chem., (2012), 10, 2289-2299.

[18]. Romanato P., Duttwyler S., Linden A., Baldrige K.K., Siegel J.S., J. Am. Chem. Soc., (2011), 133, 11844-11846.

[19]. Liu B., Wang Z., Wu N., Li M., You J., Lan J., Chemistry – A Europ. J., (2012), 18, 1599-1603.

[20]. Yuan D., Huynh H.V., Organometallics, (2012), 31, 405-412; Bemhammer Y.C., Huynh H.V., Organometallics, (2012), 31, 5121-5130.

[21]. Rene O., Fagnou K., Org. Letters, (2010), 12, 2116-2119.

[22]. Chen F., Min Q.-Q., Zhang X., J. Org. Chem., (2012), 77, 2992-2998.

[23]. Hong W., Qiu Y., Jiang Sh., Wang Zh., Yao Zh., Tetrahedron Letters, (2011), 52, 4916-4919.

[24]. Li H., Liu J., Sun Ch.-L., Li B.-J., Shi Zh.-J., Org. Letters, (2011), 13, 276- 279.

[25] Kalkhambar R.S.G., Laalik K., Tetrahedron Letters, (2011), 52, 5525-5529.

[26]. Mousseau J.J., Vallee F., Lorion M.M., Charette A.B., J. Am. Chem. Soc., (2010), 132, 14412-14414.

[27]. Zhao H.W., Wei Y., Xu J., Kan J., Su W., Hong M., J. Org. Chem., (2011), 76, 882-893.

[28]. Yu M., Liang Z., Wang Y., Zhang Y., J. Org. Chem., (2011), 76, 4987-4994.

[29]. Zhao X., Yeung Ch.S., Dong V. M., J. Am. Chem. Soc., (2010), 132, 5837- 5844.

[30]. Yeung Ch.S., Dong V.M., Synlett, (2011), 974-978. 2

[31]. Wei Y., Su W., J. Am. Chem. Soc., (2010), 132, 16377-16379.

[32]. Schipper D.J., Fagnou K., Chem. Materials, (2011), 23, 1594-1600.

[33]. Yazaki S., Funahashi M., Kato T., Kagimoto J., Ohno H., J. Am. Chem. Soc., (2010), 132, 7702-7708.

[34]. Oberli M.A., Buchwald St.L., Org. Letters, (2012), 14, 4606-4609.

[35]. Lapointe D., Markiewicz T., Whipp Ch., Toderian A., Fagnou K., J. Org. Chem., (2011), 76, 749-759.

[36]. Fan S., Yang J., Zhang X., Org. Letters, (2011), 13, 4374-4377.

[37]. He Ch.-Y., Fan Sh., Zhang X., J. Am. Chem. Soc., (2010), 132, 12850-12852.

[38]. Min Q.-Q., Zhang X, He Ch.-Y., Organometallics, (2012), 31, 1335-1340.

[39]. Potavathri S., Pereira K.C., Pike A., Lebris A.P., Deboef B., Gorelsky S., J. Am. Chem. Soc., (2010), 132, 14676-14681.

[40]. Min M., Hong S., Chem. Commun., (2012), 48, 9613-9615.

[41]. Wang D.-H., Engle K.M., Shi B.-F., Yu J.-Q., Science, (2010), 327, 315-319; Engle K.M., Wang D.-H., Yu J.-Q., Angew. Chem. Inter. Ed., (2010), 49, 6169-6173; J. Am. Chem. Soc., (2010), 132, 14137-14151.

- [42]. Fan Sh., He Ch.-Ya., Zhang X., Chem. Commun., (2010), 46, 4926-4928.
- [43]. Fan Sh., Chen F., Zhang X., Angew. Chem. Inter. Ed., (2011), 123, 6040-6045.
- [44]. Li Z., Zhang Y., Liu Zh.-Q., Org. Letters, (2012), 14, 74-77.
- [45]. Chen F., Feng Z., Wang H.-Y., Guo Y.-L., Zhang X., He Ch.-Y., Org. Letters, (2012), 14, 1176-1179.
- [46]. Kubota A., Emmert M.H., Sanford M.S., Org. Letters, (2012), 14, 1760-1763.
- [47]. Zhang X., Fan Sh., He Ch.-Y., Wan X., Min Q.-Q., Yang J., Jiang Zh.-X., J. Am. Chem. Soc., (2010), 132, 4506-4507.
- [48]. Li H., He K.-H., Shi Zh.-J., Wang B.-Q., Zhao K.-Q., Hu P., Liu J., Chem. Commun., (2012), 48, 7028-7030.
- [49]. Tamba Sh., Fujii R., Mori A., Hara K., Koumura N., Chem. Letters, (2011), 40, 978-979.
- [50]. Ye Sh., Liu J., Wu J., Chem. Commun., (2012), 48, 5028-5030.
- [51]. Bi W., Yun X., Fan Y., Qi X., Du Y., Huang J., Synlett, (2010), 2899-2904.
- [52]. Romanato P., Duttwyler S., Linden A., Baldrige K.K., Siegel J.S. J. Am. Chem. Soc., (2010), 132, 7828-7829.
- [53]. Truong T., Alvarado J., Tran L.D., Daugulis O., Org. Letters, (2010), 12, 1200-1203.
- [54]. Ackermann L., Vicente R., Potuckuchi H.K., Pirovano V., Org. Letters, (2010), 12, 5032-5035.
- [55]. Ackermann L., Diers E., Manvar A., Org. Letters, (2012), 14, 1154-1157.
- [56]. Li H., Sun Ch.-L., Yu M., Yu D.-G., Li B.-J., Shi Zh.-J., Chemistry – A Europ. J., (2011), 17, 3593-3597.
- [57]. Gao K., Yoshikai N., Angew. Chem. Inter. Ed., (2011), 50, 6888-6892.
- [58]. Lee Pin-Sh., Fujita T., Yoshi N., J. Am. Chem. Soc., (2011), 133, 17283-17295.
- [59]. Hatnean J.A., Beck R., Borrelli J.D., Johnson S.A., Organometallics, (2010), 29, 6077-6091.
- [60]. Kanyiva K.S., Kashihara N., Nakao Y., Hiyama T., Ohashi M., Ogoshi S., Dalton Trans., (2010), 39, 10483-10494.
- [61]. Sun Zh.-M., Zhang J., Manan R.S., Zhao P., J. Am. Chem. Soc., (2010), 132, 6935-6937.
- [62]. Uchiyama N., Shirakawa E., Nishikawa R., Hayashi T., Chem. Commun., (2011), 47, 11671-11673.
- [63]. Letizia J.A., Cronin S., Ortiz R.P., Facchetti A., Ratner M.A., Marks T.J., Chemistry – A Europ. J., (2010), 16, 1911-1928.
- [64]. Do H.-Q., Daugulis O., J. Am. Chem. Soc., (2011), 133, 13577-13586.
- [65]. Wei Y., Zhao H., Kan J., Su W., Hong M., J. Am. Chem. Soc., (2010), 132, 2522-2523. 3
- [66]. Ye S., Liu G., Wu Jie, Pu S., Org. Letters, (2012), 14, 70-73.
- [67]. Zhao X., Wu G., Zhang Y., Wang J., J. Am. Chem. Soc., (2011), 133, 3296-3299.
- [68]. Yao T., Hirano K., Satoh T., Miura M., Angew. Chem., Int. Ed.Engl, (2011), 50, 2990-2994.
- [69]. Nakatani A., Hirano K., Satoh T., Miura M., Org. Letters, (2012), 14, 2586-2589.
- [70]. a) Birch A.M., Groombridge S., Law R., Leach A.G., Mee Ch.D., Schramm C., J. Med. Chem., (2012), 55, 3923-3933; b) Pat. US 113782 (2010), (C.A., 2010, 152, 525680).
- [71]. Tang W., Capacci A.G., Wei X., Li W., Patel N.D., Savoie J., Gao J.J., Rodriguez S., Qu B., Haddad N., Lu B.Z., Krishnamurthy D., Yee N.K., Senanayake Ch.H., White A., Angew. Chem., Int. Ed.Engl., (2010), 49, 5879-5883.

[72]. Steinmetz H., Zander W., Shushni M.A.M., Jansen R., Gerth K., Mueller R., Dehn R., Draeger G., Kirsching A., *ChemBioChem.*, (2012), 13, 1813-1817.

[73]. Pat. US 65699 (2011) (C.A., 2010, 152, 37580); Pat. US 65745 (2011) (C.A., 2010, 152, 12354).

[74]. Gunawan M.-A., Qiao Ch., Abrunhosa-Thomas I., Puget B., Roblin J.-Ph., Troin Y., Pim D., *Tetrahedron Letters*, (2010), 51, 5392-5394.

[75]. Yu A., Li X., Peng D., Wu Y., Chang J., *Applied Organomet. Chem.*, (2012), 26, 301-304.

[76]. Xu Zh., Tice C.M., Zhao W., Cacatian S., Ye Y.-J., Singh S.B., Lindblom P., McKeever B.M., Krosky P.M., Kruk B.A., Berbaum J., Harrison R.K., Johnson J.A., Bukhtiarov Yu., Panemangalore R., Scott B.B., *J. Med. Chem.*, (2011), 54, 6050-6062.

[77]. Xia Y., Jin Y., Kaur N., Lee K., Choi Y., *Europ. J. Med. Chem.*, (2011), 46, 2386-2396.

[78]. Васильев А.А., Стручкова М.И., Шереметев А.Б., Левинсон Ф.С., Варганов Р.В., Лысенко К.А., *Изв. Ан. Сер. хим.*, (2011), 11, 2262. Vasil'ev A.A., Struchkova M.I., Sheremetev A.B., Levinson F.S., Varganov R.V., Lyssenko K.A., *Bull. Russ. Acad. Sci. Div. Chem.Sci.*, (2011), 60, 2306-2314 (English translation).

[79]. Chandrasekharam M., Chiranjeevi B., Gupta K.S.V., Singh S.P., Lakshmi K.M., Islam A., Han L., *J. Nanoscience and Nanotechnology*, (2012), 12, 4489-4494.

[80]. Gross R.M., Maignan J.R., Luong L., Sargent J., Manetsch R., Mutka T.S., Kyle D.E., *J. Med. Chem.*, (2011), 54, 4399-4426.

[81]. Lee H.-J., Cho Ch.-W., *Bull. Korean Chem. Soc.*, (2011), 32, 369-362.

[82]. Brown N., Buszek K.R., Thornton P.D., Hill D., Neuenswander B., Lishington G.H., Santini C., *ACS Combinatorial Sciences*, (2011), 13, 443-448.

[83]. Coluccini C., Manfredi N., Calderon E.H., Salamone M.M., Ruffo R., Abbotto A., Roberto D., Lobello M.G., De Angelis F., *Europ. J. Org. Chem.*, (2011), 5587-5598.

[84]. Chen Zh., Niu F., Song W.-G., Cui Zh.-M., Jiang L., *Chem. Commun.*, (2010), 46, 6524-6526.

[85]. Pat. US 7939569 (2011) (C.A. 2011, 154, 565010).

[86]. Jepsen T.H., Kadziola A., Nielsen M.B., Larsen M., Jorgensen M., Solanko K.A., Bond A.D., *Europ. J. Org. Chem.*, (2011), 53-57.

[87]. Pat. WO 129338 (2012), (C.A. 2012, 157, 548648).

[88]. Park H.R., Kim B.Y., Young K., Ha Yu., *J. Nanoscience and Nanotechnology*, (2012), 12, 5613-5618.

[89]. Pat. WO 93890 (2010) (C.A. 2010, 153, 286860).

[90]. Zhang W., Hu J., Hoi T.S.A., Young D.J., *Organometallics.*, (2011), 30, 2137-2143.

[91]. Noel T., Musacchi L.J., *Org. Letters*, (2011), 13, 5180-5183.

[92]. Kozhevnikov V.N., Dahms K., Bryce M.R., *J. Org. Chem.*, (2011), 76, 5143-5148. 4

[93]. Pat. WO 146287 (2011), (C.A. 2011, 155, 683719).

[94]. Ran Y., Chen L., Ma L., Wang X., Chen J., Wang G., Peng A., *Molecules*, (2012), 17, 8091-8104.

[95]. Pat. EP 2272828 (2011), (C.A., 2009, 151, 414223).

[96]. Marziale A.N., Jantke D., Faul S.H., Eppinger J., Reiner T., Herdweck E., *Green Chem.*, (2011), 13, 169-177.

[97]. Green J.R., Sagar S., Swigelaar W., Ameer F., Meyer M., *Arkivoc*, (2011), 2011, 193-212.

[98]. He H., Chen L.-Y., Wong W.-Y., Chan W.-H., Lee A.W.M., *Europ. J. Org. Chem.*, (2010), 4181-4184.

[99]. Zhou P., Li Y., Fan Y., Wang Zh., Magolda R.L., Malamas M.S., Pangalos M., Reinhart P.H., Turner M.J., Hu Y., Bard J., Chopra R., Olland A., Robichaud A.J., *Bioorg. Med. Chem. Letters*, (2010), 20, 2326- 2329.

[100]. Strotman N.A., Dormer P.G., Jones C.M., Chobanian H.R., Jiafang G.Y., Steves J.E., *J. Org. Chem.*, (2010), 75, 1733-1739.

[101]. Gerspacher M., Furet P., Pissot-Soldermann C., Gaul Ch., Holzer P., Vangrevelinghe E., Lang M., Erdmann D., Radimerski T., Regnier C.H., Chene P., Pover A.D., Hofmann F., Baffert F., Buhl T., Aichholz R., Blasco F., Endres R., Trappe J., Druckes P., *Bioorg. Med. Chem. Letters*, (2010), 20, 1724-1727.

[102]. Fournier J., Arseniyadis S., Cossy J., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, (2012), 51, 7562-7566.

[103]. Huang J., He L., Zhang J., Chen L., Su Ch.-Y., *J. Mol. Catalysis A: Chemical*, (2010), 317, 97-103.

[104]. Xiao D., Palani A.C., Sofolarides M., Huang Y., Aslanian R., Vaccaro H., Hong L., McKittrick B., West R.E., Williams S.M., Wu R.L., Hwa J., Sondey Ch., Lachowicz J., *Bioorg. Med. Chem. Letters*, (2011), 21, 861-864.

[105]. Lucas S., Negri M., Heim R., Zimmer Ch., Hartmann R.W., *J. Med. Chem.*, (2011), 54, 2307-2319.

[106]. Zou M.-F., Cao J., Newman A.H., Rodrigues A.L., Jeffrey C.P., *Bioorg. Med. Chem. Letters*, (2011), 21, 2650-2654.

[107]. Pat. US 245257 (2011), (C.A. 2011, 155, 536142).

[108]. Sakai H., Kinoshita M., Tanatani A., Hirano T., Mori Sh., Fujii Sh., Masuno H., Kagechika H., *J. Med. Chem.*, (2011), 54, 7055-7065

[109]. Brumfield S., Matasi J., Tulshian D., Czarniecki M., Greenlee W., Garlisi Ch., Qin H., Devito K., Chen Sh.-Ch., Sun Y., Bertorelli R., Ansell J., Geiss W., Le V.-D., Martin G.S., Vellekoop S.A., Haber J., Allard M.L., *Bioorg. Chem. Med. Letters*, (2011), 21, 7287-7290.

[110]. Saleh M., Abott Sh., Perron V., Lauzon C., Penney C., Zacharie B., *Bioorg. Med. Chem. Letters*, (2010), 20, 945-949.

[111]. Gavande N., Hanzahan J.R., Chebib M., Johnston G.A.R., *Org. Biomol. Chem.*, (2010), 8, 4131-4136.

[112]. Pat. US 136819 (2011), (C.A., 2009, 150, 260204).

[113]. Weis J.M., Jimenez H.N., Li G., April M., Bacolod M.D., Doller D., Uberti M.A., Brodbeck R.M., *Bioorg. Med. Chem. Letters*, (2011), 21, 4891-4899.

[114]. Pat. WO 130342 (2011) , (C.A. 2011, 155, 589158).

[115]. Kim J.-J., Choi H., Pack S., Kim Ch., Lim K., Ju M.-J., Ko J., Kang H.S., Kang M.-S., *Inorg. Chem.*, (2011), 50, 11340-11347.

[116]. Pat. US 118257 (2011), (C.A., 2012, 156, 588149).

[117]. Sajith A.M., Muralidharan A., *Tetrahedron Letters*, (2012), 53, 1036-1041.

[118]. Grimstrup M., Rist Y., Receveur J.-M., Frimurer T.M., Ulven T., Mathiesen J.M., Kostenis E., Hoegberg T., *Bioorg. Med. Chem. Letters*, (2010), 20, 1181-1185. 5

[119]. Pat. WO 75630 (2011) (C.A. 2011, 155, 123435).

[120]. Zhou L., Chen J., Tan Ch.K., Yeung Y.-Y., *J. Am. Chem. Soc.*, (2011), 133, 9164-9167.

[121]. Jin W., Du W., Yang Q., Yu H., Chen J., Yu Zh., *Org. Letters*, (2011), 13, 4272-4275.

[122]. Kaboudin B., Haruki T., Yokomatsu T., *Synthesis*, (2011), 91-96.

[123]. Kaboudin B., Abedi Ya., Yokomatsu T., *Europ. J. Org. Chem.*, (2011), 6656-6662.

[124]. Wen J., Qin S., Ma L.-F., Dong L., Zhang J., Liu Sh.-Sh., Duan Y.-Sh., Chen Sh.-Y., Hu Ch.-W., Yu L.-Q., *Org. Letters*, (2010), 12, 2694-2697.

[125]. Kloser E., Boehmdorfer S., Rosenau T., Brecker L., Kaehlig H., Netscher T., Mereiter K., *Europ. J. Org. Chem.*, (2011), 13, 2450-2457.

[126]. Pat. WO 42477 (2011) (C.A., 2011, 154, 486350).

[127]. Pat. WO 115928 (2011) (C.A., 2011, 155, 484147).

[128]. De Jonghe S., Marchand A., Gao L.-J., Calleja A., Cuveliers E., Sienaert I., Herman J., Clydesdale G., Sefrioui H., Lin Yu., Pfleiderer W., Waer M., Herdewijn P., *Bioorg. Med. Chem. Letters*, (2011), 21, 145-149.

[129]. Pat. WO 28947 (2011) (C.A., 2011, 154, 310681).

[130]. Guerrero M., Urbano M., Velaparathi S., Zhao J., Roberts E., Schaeffer M.-T., Brown S., Rosen H., *Bioorg. Med. Chem. Letters*, (2011), 21, 3632-3636. [131]. Kang H.J., Lee K.H., Yoon S.S., Kim H.M., Seo J.H., Kim Y.K., *J. Nanoscience and Nanotechnology*, (2012), 12, 4248-4251.

[132]. Dzierba C.D., Sielecki T.M., Thais M., Arvanitis A.G. Galka A., Johnson T.L., Takvorian A.G., Amy G., Rafalski M., Kasireddy-Polam P., Vig Sh., Dasgupta B., Combs A.P., Gilligan P.J., Trainor G.L., Bronson J.J., MacOr J.E., Zhang G., Molski Th.F., Zaczek R.C., Lodge N., Wong H., *Bioorg. Med. Chem. Letters*, (2012), 22, 4986-4989.

[133]. Pat. WO 104305 (2012) (C.A., 2012, 157, 356574).

[134]. Pat. US 56576 (2010) (C.A., 2011, 152, 311487).

[135]. Pat. US 160303 (2010) (C.A., 2010, 153, 116044).

[136]. Cross R.M., Maignan J.R., Luong L., Sargent J., Manetsch R., Mutka T.S., Kyle D.E., *J. Med. Chem.*, (2011), 54, 4399-4426.

[137]. Pat. US 225061 (2012) , (C.A., 2012, 157, 438152).

[138]. Semko Ch.M. Chen L., Dressen D.B., Dryer M.L., Dunn W., Farouz F.S., Freedman St.B., Holsztynska E.J., Jefferies M., Konradi A.W., Liao A., Lugar J., Mutter L., Pleiss M.A., Quinn K.P., Thompson T., Thorsett E.D., Vandeventer Ch., Xu Y.-Z., Yednock T.A., *Bioorg. Med. Chem. Letters*, (2011), 21, 1741-1743.

[139]. Kinzel T., Zhang Y., Buchwald S.L., *J. Am. Chem. Soc.*, (2010), 132, 14073-14075.

[140]. Pat. WO 25927 (2011), (C.A., 2011, 154, 361043).

[141]. Geivandov R.Ch., Mezhnev V., Geivandova T., *Mol. Crystals and Liquid Crystals*, (2011), 542, 106- 114; 141-148.

[142]. Liu P., Feng X.-J., He R., *Tetrahedron*, (2010), 66, 631-636.

[143]. Hu Q., Hille U.E., Hauptenthal J., Hartmann R.W., Jagusch C., *J. Med. Chem.*, (2010), 53, 5749-5758.

[144]. Feng X., Yan M., Zhang T., Liu Y., Bao M., *Green Chem.*, (2010), 12, 1758-1766.

[145]. Liu N., Liu Ch., Jin Z., *J. Organomet. Chem.*, (2011), 696, 2641-2647.

[146]. Shetty R.S., Lee Y., Liu B., Husain A., Joseph R.W., Lu Y., Nelson D., Mihelcic J., Chao W., Moffett K.K., Schumacher A., Flubader D., Stojanovic A., Bukhtiyarova M., Williams K., Lee K.-J., Ochman A.R., Saporito M.S., Moore W.R., Flynn G.A., Dorsey B.D., Springman E.B., Fujimoto T., Kelly M.J., *J. Med. Chem.*, (2011), 54, 179-200.

[147]. Chen Y.-L., Tang J., Kesler M., Matthew J., Sham Y.Y., Vince R., Geraghty R.J., Wang Z., *Bioorg. Med. Chem.* (2012), 20, 467-479.

[148]. Pat. WO 58318 (2010) (C.A., 2010, 152, 591866).

[149]. Noal T., Musacchio A.J., Buchwald S.L., Stephen L., Kuhn S., Jensen K.F., *Angew. Chem. Inter. Ed.*, (2011), 123, 5943-5946.

[150]. Nagaki A., Takabayashi N., Moriwaki Yu., Yoshida J.-I., Chemistry – A Europ. J., (2012), 18, 11871- 11875.

[151]. Pat. US 82109 (2011), (C.A., 2011, 154, 434509).

[152]. Robbins D.W., Hartwig J.F., Org. Letters, (2012), 14, 4266-4269.

[153]. Crowley B.M., Potteiger C.M., Deng J.-Z., Prier Ch.K., Paone D.V., Burgey Ch.S., Tetrahedron Letters, (2011), 52, 5055-5059.

[154]. Pat. EP 2394988 (2011), (C.A., 2010, 153, 286721).

[155]. Liu B., Qin X., Li K., Li X., Guo Q., Lan J., You J., Chemistry – A Europ. J., (2010), 16, 11836-11839.

[156]. Pat. WO 7899 (2011), (C.A., 2011, 154, 158470).

[157]. Pat. US 105760 (2011), (C.A., 2010, 152, 144329).

[158]. Belkoura L., Kurscheid B., Hoge B., Organometallics, (2012), 31, 1329-1334.

[159]. Zhou Z.G., Hu Q.-Sh., Xie Y.-R., Du Z.-Y., Zhang Sh.-Y., Shi J.-Ch., Appl. Organomet. Chem., (2011), 25, 616-619.

[160]. Hartmann C.E., Braese S., Baumann T., Baechle M., Tetrahedron. Asymetry: (2012), 21, 1341-1349.

[161]. Pat. US 130284 (2011), (C.A., 2008, 149, 32314).

[162]. Pat. WO 24183 (2012), (C.A., 2012, 156, 337300).

[163]. Pat. WO 146324 (2011), (C.A., 2011, 155, 683704).

[164]. Pat. US 112158 (2011), (C.A., 2011, 154, 540466); Pat. US 112161 (2011), (C.A., 2011, 154, 540492).

[165]. Pat. US 29935 (2010), (C.A., 2008, 148, 403569).

[166]. Tao S., Wu Ch., Ng T.W., Lai L., Chan M.Y., Zhao W., Zhang X., Org. Electronics: physics, materials, applications; (2011), 12, 2061-2064.

[167]. Arsenyan P., Paegle E., Belyakov S., Shestakova I., Jashenko E., Domrackeva I., Popelis J., Europ. J. Med. Chem., (2011), 46, 3434-3443.

[168]. Li B., Buzon R.A., Zhang Zh., Koshiba T., Fukuyama T., Org. Synth., (2010), 87, 16-25.

[169]. Pat. WO 129014 (2012), (C.A. 2012, 157, 520468).

[170]. Jiang C., Covell D.J., Stepan A.F., Plummer M.S., White M., Org. Letters, (2012), 14, 1386-1389.

[171]. Graham T.J.A., Doyle A.G., Org. Letters, (2012), 14, 1616-1619.

[172]. Amarne H., Baik Ch., Murphy S.K., Wang S., Chemistry – A Europ. J. , (2010), 16, 4750-4761.

[173]. Schneider J., Paradies J., Froehlich R., Synthesis, (2010), 3486-3492.

[174]. Pat. WO 121350 (2011), (C.A., 2011, 155, 536172).

[175]. Raduan M., Padrosa J., Pla-Quintana A., Roglans A., Parella T., Advan. Synth. and Catalysis, (2011), 353, 2003-2012.

[176]. Schmidt B., Hoelter F., Org. Biomol. Chem., (2011), 9, 4914-4920.

[177]. Kim T., Lee W., Jeong K.H., Song J.H., Park S.-H., Choi P., Kim S.-N., Ham J., Lee S., Bioorg. Med. Chem. Letters, (2012), 22, 4122-4126. 7

[178]. Pat. US 160386 (2010), (C.A., 2008, 148, 379481).

[179]. Li Z., Xu L., Su W., J. Chem. Res., Synopses, (2011), 35, 240-242.

[180]. Toganoch M., Kawabe Y., Furuta H., Uno H., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, (2012), 51, 8753-8756.

[181]. Jin M., Nakamura M., *Chem. Letters*, (2011), 40, 1012-1014.

[182]. Mayer M., Czaplik W.M., Von Wangelin A.J., *Adv. Synth. and Catalysis*, (2010), 352, 2147-2152.

[183]. Pat. WO 40717 (2011), (C.A., 2011, 154, 434511).

[184]. Kondratyev N.S., Zemtsov A.A., Levin V.V., Dilman A.D., Struchkova M.I., *Synthesis*, (2012), 44, 2436-2440.

[185]. Ren H., Gao Zh., Liu D., Li J., Zhang T., Wang R., *Dyes and Pigments*, (2011), 91, 298-303.

[186]. Bhakuni B.S., Kumar A., Ballkrishna Sh.j., Sheikh J.A., Konar S., Kumar S., *Org. Letters*, (2012), 14, 2838-2841.

[187]. So Ch.M., Chow W.K., Choy P.Y., Lau Ch.P., Kwong F.Y., *Chemistry – A Europ. J.*, (2010), 16, 7996- 8001.

[188]. Chun To Sh., Yee K.F., *Chem. Commun.*, (2011), 47, 5079-5081. [189]. Tu T., Sun Zh., Fang W., Xu M., Zhou Y., *Org. Letters*, (2012), 14, 4250-4253.

[190]. Hoeche T., Prager A., Buchmeiser M.R., Bandari R, Dimberger K., *Chemistry – A Europ. J.*, (2010), 16, 4650-4658.

[191]. Dey S., Efimov A., Lemmetyinen H., Giri Ch., Rissanen K., *Europ. J. Org. Chem.*, (2011), 6226-6232.

[192]. Cano R., Ramon D.J., Yus M., *Tetrahedron*, (2011), 67, 5432-5436.

[193]. Pat. WO 115736 (2010), (C.A., 2010, 153, 505815).

[194]. Liu Y., Feng X., Li K., Bao M., Bao D., *J. Mol. Catalysis A: Chemical*, (2010), 323, 16-22.

[195]. Parks D.J., Parsons W.H., Colburn R.W., Meegalla S.K., Balentine Sh.K., Illig C.R., Qin N., Liu Yi, Hutchinson T.L., Lubin M.L., Stone D.J., Baker J.F., Schneider C.R., Ma J., Damiano B.P., Flores Ch.M., Player M.R., *J. Med. Chem.*, (2011), 54, 233-247.

[196]. Pat. WO 45059 (2011) (C.A., 2011, 154, 486212).

[197]. Pat. US 245359 (2012) (C.A., 2011, 154, 486219).

[198]. Pat. US 264984 (2012) , (C.A., 2012, 157, 605669).

[199]. Shu W., Pellegatti L., Oberli M.A., Buchwald S.L., *Angew. Chem., Int. Ed.Engl.*, (2011), 50, 10665- 10669.

[200]. Dong Ch.-G., Hu Q.-Sh., *Synlett* (2012), 14, 2121-2125.

[201]. Pat. EP 2301921 (2011), (C.A., 2010, 152, 64008).

[202]. Shimizu M., Nagao I., Tomioka Y., Kadowaki T., Hiyama T., *Tetrahedron*, (2011), 67, 8014-8026.

[203]. Moseley J.D., Murray P.M., Turp E.R., Tyler S.N.G., Bum R.T., *Tetrahedron*, (2012), 68, 6010-6017.

[204]. Sharif M., Reimann S., Villinger A., Langer P., *Synlett*, (2010), 913-916.

[205]. Molander G.A., Trice S.L.J., Kennedy S.M., *J. Org. Chem.*, (2012), 77, 8678-8688.

[206]. Pat. US 233466 (2011), (C.A., 2011, 155, 509782).

[207]. Pat. WO 163610 (2011), (C.A., 2012, 156, 122342).

[208]. Hudson A.R., Higuchi R.I., Roach S.L., Steven L., Valdez L.J., Adams M.E., Vassar A., Rungta D., Syka P.M., *Bioorg. Med. Chem. Letters*, (2011), 21,1654-1657.

[209]. Pat. WO 71565 (2011) (C.A., 2011, 155, 93849).

- [210]. Pat. WO 35011 (2012), (C.A., 2012, 156, 390008).
- [211]. Isshiki Y., Kohchi Y., Matsubara Ya., Asoh K., Murata T., Kohchi M., Tsujii Sh., Hattori K., Miura T., Yoshimura Ya., Aida S., Miwa M., Okabe H., Shimma N., Iikura H., Mizuguchi E., Saitoh R., Murao N., Belunis Ch., Janson Ch., Lukacs Ch., Schueck V., *Bioorg. Med. Chem. Letters*, (2011), 21, 1795-1801.
- [212]. Francke R., Waldvogel S.R., Cericola D., Koetz R., Schnakenburg G., *Chemistry – A Europ. J.* (2011), 17, 3082-3085.
- [213]. Moorthy J.N., Mandal S., Parida K.N., *Org. Letters*, (2012), 14, 2438-2441.
- [214]. He Q.-Q., Gu Sh.-X., Wu H.-Q., Chen F.-E., Liu J., Zhang X., Yang L.-M., Zheng Y.-T., *Bioorg. Med. Chem.*, (2011), 19, 5039-5045.
- [215]. Kim S.-H., Kim J.-G., *Bull. Korean Chem. Soc.*, (2011), 32, 341-343.
- [216]. Pat. US 301356 (2011), (C.A., 2010, 153, 358710).
- [217]. Yang W., Zhou J., Wang B., Ren H., *Chemistry – A Europ. J.*, (2011), 17, 13665-13669.
- [218]. Peng Zh., Haag B.A., Knochel P., *Org. Letters*, (2010), 12, 598-5401.
- [219]. Pat. US 160682 (2010), (C.A., 2010, 153, 87523).
- [220]. Jin M.-Y., Yoshikai N., *J. Org. Chem.*, (2011), 76, 1972-1978.
- [221]. Adams Ch. J., Bedford R.B., Carter E., Gower N.J., Haddow M.F., Harvey J.N., Huwe M., Cartes M.A., Mansell St.M., Mendoza C., Murphy D.M., Neeve E.C., Nunn J., *J. Am. Chem. Soc.*, (2012), 134, 10333-10336.
- [222]. Tan B.-H., Dong J., Yoshikai N., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, (2012), 51, 9610-9614.
- [223]. Xu T., Shimasaki T., Chatani N., Tobisu M., *J. Am. Chem. Soc.*, (2011), 133, 19505-19511.
- [224]. Ferrer M., Gutierrez A., Mounir M., Rodriguez L., Rossel O., Font-Bardia M., Solans X., Gomez –Sal P., Martin A., *Organometallics*, (2011), 30, 3419-3429.
- [225]. Pat. WO 146335 (2011), (C.A., 2012, 156, 10958).
- [226]. Pat. WO 15652 (2011), (C.A., 2011, 154, 234713).
- [227]. Perez-Temprano M.H., Gallego A.M., Casares J.A. Espinet P., *Organometallics*, (2011), 30, 611-617.
- [228]. Larini P., Jazzar R., Renaudet A., Baudoin O., Kefalidis Ch. E., Clot E., *Chemistry – A Europ. J.*, (2012), 18, 1932-1944
- [229]. Renaudet A., Jean-Gerard L., Jazzar R., Kefalidis Ch.E., Clot E., Baudoin O., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, (2010), 49, 7261-7265.
- [230]. Hesp K.D., Lundgren R.J., Stradiotto M., *J. Am. Chem. Soc.*, (2011), 133, 5194-5197.
- [231]. Rumi L., Bannwarth W., Scheuermann G.M., Muelhaupt R., *Helv. Chim. Acta*, (2011), 94, 966-976.
- [232]. Pat. WO 48207 (2010), (C.A. 2010, 152, 525859).
- [233]. Stone M.T., *Org. Letters*, (2011), 13, 2326-2329.
- [234]. Zhu X., Liu J., Chen T., Su W., *Applied Organomet. Chem.*, (2012), 26, 145-147.
- [235]. Csuk R., Albert S., Siewert B., Schwarz S., *Europ. J. Med. Chem.*, (2012), 54, 669-678.
- [236]. Lin Y.-D., Chow T.J., *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (2012), 230, 47-54.
- [237]. Chaturvedula P.V., Mercer S.E., Guernon L., Macor J.E., Dubowchik G.M., *Tetrahedron Letters*, (2010), 51, 5588-5591.
- [238]. Robbins D.W., Hartwig J.F., *Science*, (2011), 333, 1423-1427.

- [239]. Severin R., Reimer J., Doyl S., *J. Org. Chem.*, (2010), 75, 3518-3521.
- [240]. Matsuo D., Yang X., Orita A., Otera J., Hamada A., Morimoto K., Kato T., Yahiro M., Adachi Ch., *Chem. Letters*, (2010), 39, 1300-1302.
- [241]. Manbeck G.F., Brennessel W.W., Evans Ch.M., Eisenberg R., *Inorg. Chem.*, (2010), 49, 2834-2843. 9
- [242]. Ladouceur S., Soliman A.M., Zysman-Colman E., *Synthesis*, (2011), 3604-3611.
- [243]. Pat. WO 123946 (2011), (C.A., 2011, 155, 562962).
- [244]. Tuerp D., Wagner M., Enkelmann V., Muellen K., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, (2011), 50, 4962-4965.
- [245]. Pat. US 152257 (2011), (C.A., 2011, 155, 93887).
- [246]. Pat. US 160647 (2010), (C.A., 2010, 153, 116042).
- [247]. Pascual S., Bour Ch., Mendoza P.D., Echavarren A.M., Beilstein *J. Org. Chem.*, (2011), 7, 1520-1525.
- [248]. Pat. WO 28827 (2011), (C.A., 2011, 154, 110685).
- [249]. Stein M., Berger R., Hulliger J., Seichter W., Weber E., *J. Fluor. Chem.*, (2012), 135, 231-239.
- [250]. Jahier C., Zatulochnaya O.V., Gevorgyan V., Zvyagintsev N.V., Ananikov V.P., *Org. Letters*, (2012), 14, 2846-2849.
- [251]. Vadola P.A., Carrera I., Sames D., *J. Org. Chem.*, (2012), 77, 6689-6702.
- [252]. Liu H., El-Salfiti M., Lautens M., *Angew. Chem. Inter. Ed.*, (2012), 51, 9846-9850.
- [253]. Kane Ch.M., Meyers T.B., Etzkorn M., Yu X., Gerken M., *Europ. J. Org. Chem.*, (2011), 2969-2980.
- [254]. Reimann S., Ehlers P., Sharif M., Langer P., Spannenberg A., Ludwig R., Wittler K., *Catalysis Commun.*, (2012), 25, 142-147.
- [255]. Schulze B., Friebe Ch., Sinn S., Schubert U.S., Escudero D., Siebert R., Thomas M., Mai S., Popp J., Dietzek B., Gonzalez L., Goerls H., *Chemistry – A Europ. J.*, (2012), 18, 4010-4025.
- [256]. Lauterbach Th., Livendahl M., Rosellon A., Echavarren A.M., Espinet P., *Org. Letters*, (2010), 12, 3006-3009.
- [257]. Koch M., Blacque O., Venkatesan K., *Org. Letters*, (2012), 14, 1580-1583.
- [258]. Ko R.Y.Y., Chu J.K., Chiu P., *Tetrahedron*, (2011), 67, 2542-2547.
- [259]. Politanskaya L.V., Chuikov I.P., Steingarts V.D., Kolodina E.A., Shvartsberg M.S., *J. Fluor. Chem.*, (2012), 135, 97-107.
- [260]. Sarwar M.G., Dragisic B., Salsberg L.J., Gouliaras Ch., Taylor M.S., *J. Am. Chem. Soc.*, (2010), 132, 1646-1653.
- [261]. Yang D., Li B., Yang H., Fu H., Hu L., *Synlett*, (2011), 702-706.
- [262]. Marziale A.N., Schlueter J., Eppinger J., *Tetrahedron Letters*, (2011), 52, 6355-6358.
- [263]. Pat. US 152462 (2010), (C.A., 2010, 153, 87642).
- [264]. Ponpandian T., Muthusubramanian Sh., *Tetrahedron Letters*, (2012), 53, 4248-4252.
- [265]. Kaila N., Huang A., Moretto A., Follows B., Janz K., Lowe M., Thomason J., Mansour T.S., Hubeau C., Page K., Morgan P., Fish S., Xu X., Williams C., Saiah E., *J. Med. Chem.*, (2012), 55, 5088-5109.
- [266]. Ghiviriga I., Martinez H., Kuhn Ch., Zhang L., Dobber W.R., *Org. Biomol. Chem.*, (2012), 10, 882-889.

- [267]. Beyer A., Buendia Ju., Bolm C., *Org. Letters*, (2012), 14, 3948-3951.
- [268]. Geramita K., Don Tilley T., Tao Yu., Segalman R.A., *J. Org. Chem.*, (2010), 75, 1871-1887.
- [269]. Nishinaga T., Miyata T., Tateno M., Koizumi M., Takase M., Iyoda M., Kobayashi N., Kunugi Y., *J. Mater. Chem.*, (2011), 21, 14959-14966.
- [270]. Ponce G. J., Edgar M., Elsegood M.R., Weaver G.W., *Org. Biomol. Chem.*, (2011), 9, 2294-2305.
- [271]. Pat. EP 2351761 (2011), (C.A., 2010, 152, 526397).
- [272]. Selivanova G.A., Reshetov A.V., Bagryanskaya I.Yu., Steingarts V.D., *J. Fluor. Chem.*, (2012), 137, 113-116.
- [273]. Paulose T.A.P., Wu Sh.-Ch., Olson J.A., Chau T., Theaker N., Hassler M., Foley S.R., Quail J.W., *Dalton Trans.*, (2012), 41, 251-260.
- [274]. Sun A.D. Love J.A., *Org. Letters*, (2011), 13, 2750-2753.
- [275]. Sun A.D., Love J.A., *J. Fluor. Chem.*, (2010) 131, 1237-1240.
- [276]. Keyes L., Sun A.D., Love J.A., *Europ. J. Org. Chem.*, (2011), 3985-3994.
- [277]. Nakamura Y., Yoshikai N., Ilies L., Nakamura E., *Org. Letters*, (2012), 14, 3316-3319.
- [278]. Cargill M.R., Sandford G., Tadeusiak A.F., Yufit D.S., Howard J.A.K., Kilickiran P., Nelles G., *J. Org. Chem.*, (2010), 75, 5860-5866.
- [279]. Yu D., Shen Q., Lu L., *J. Org. Chem.*, (2012), 77, 1798-1804.
- [280]. Kloss F., Koehn U., Hager M.D., Schubert U.S., Jahn B.O., Goerls A., *Chemistry – An Asian J.*, (2011), 6, 2816-2824.
- [281]. Silvestri F., Jordan M., Howes K., Kivala M., Rivera-Fuentes P., Boudon C., Gisselbrecht J.-P., Schweizer W.B., Seiler P., Chiu M., Diederich F., *Chemistry – A Europ. J.*, (2011), 17, 6088-6097.
- [282]. Reddy M.V.R., Venkatapuram P., Mallireddigari M.R., Pallela V.R., Cosenza S.C., Robell K.A., Akula B., Hoffman B.S., Reddy E.P., *J. Med. Chem.*, (2011), 54, 6254-6276.
- [283]. Ishikawa H., Honma M., Hayashi Yu., *Angew. Chem., Int. Ed.Engl.*, (2011), 50, 2824-2827.
- [284]. Madrahimov Sh., Hartwig J.F., *J. Am. Chem. Soc.*, (2012), 134, 8136-8147.
- [285]. Fu Z., Huang Sh., Su W., Hong M., *Org. Letters*, (2010), 12, 4992-4995.
- [286]. Wang J., Zhang Yu., Li H., Wu L.-M., Liu Zh., Cui Z., *Org. Biomol. Chem.*, (2011), 9, 663-666.
- [287]. Sun Zh.-M., Zhang J., Zhao P., *Org. Letters*, (2010), 12, 992-995.
- [288]. Zhou J., Hu P., Zhang M., Huang Sh., Wang M., Su W., *Chemistry – A Europ. J.*, (2010), 16, 5876-5881.
- [289]. Hu P., Zhang M., Jie X., Su W., *Angew.Chem. Inter. Ed.*, (2012), 51, 227-231.
- [290]. Xie K., Yang Z., Zhou X., Li X., Wang S., Tan Z., An X., Guo C.-Ch., *Org. Letters*, (2010), 12, 1564- 1567.
- [291]. Shang R., Liu L., Xu Q., Jiang Y.-Y., Wang Y., *Org.Letters*, (2010), 12, 1000-1003.
- [292]. Pat. US 172349 (2012), (C.A., 2012, 157, 198289).
- [293]. Sasaki Sh., Kitamura Sh., Negoro N., Suzuki M., Tsujihata Y., Suzuki N., Santou T., Kanzaki N., Harada M., Tanaka Y., Tada N., Funami M., Tanaka T., Yamamoto Y., Fukatsu K., Yasuma T., Momose Yu., *J. Med. Chem.*, (2011), 54, 1365-1378.
- [294]. Zhu M.-K., Zhao J.-F., Loh T.-P., *Org. Letters*, (2011), 13, 6308-6311.
- [295]. Fleming F.F., Yao L., Pitta B., Purzycki M., Liu W., Ravikumar P.C., *Europ. J. Org. Chem.*, (2011), 6843-6846.

[296]. Cui Z., Li Y., Ling Y., Huang J., Yang X., Cui J., Wang R., Europ. J. Med. Chem., (2010), 45, 5576- 5584.

[297]. Pat. US 105760 (2011) (C.A., 2010, 152, 144329).

[298]. Fehler S.K., Pratsch G., Hennig M., Heinrich M.R., Huber W., Gast A., Hochstrasser R., Tetrahedron Letters, (2012), 53, 2189-2194.

[299]. Qin L., Sheridan Ch., Goo J., Org. Letters, (2012), 14, 528-531.

[300]. Ackermann L., Pospesch J., Potukuchi H.K. Org.Letters, (2012), 14, 2146-2149.

Материал рекомендован к публикации членом редколлегии В.Е. Платоновым