

МАЛЫШЕВА ЮЛИЯ БОРИСОВНА

**ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ВИСМУТА(V) Ar_3BiX_2
В КАТАЛИЗИРУЕМОЙ ПАЛЛАДИЕМ РЕАКЦИИ
С-АРИЛИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

02.00.03 – органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2008

Работа выполнена в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского на кафедре органической химии.

Научный руководитель:

Доктор химических наук, профессор Гущин Алексей Владимирович

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор Бочкарев Леонид Николаевич

Доктор химических наук, профессор Жильцов Сергей Федорович

Ведущая организация:

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Защита диссертации состоится “___” _____ 2008 г. в ___ час на заседании диссертационного совета Д 212.166.05 при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, 603950, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан “___” _____ 2008 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук

Захарова О.Г.

Актуальность проблемы

Исследование реакций кросс-сочетания, приводящих к образованию связей углерод-углерод, является одной из важнейших фундаментальных задач современной синтетической органической химии. Среди основных типов реакций кросс-сочетания, катализируемых палладием, реакция Хека занимает особое место. Данная реакция представляет собой один из простейших способов арилирования и алкенилирования непредельных соединений для получения различных замещенных олефинов и полимерных материалов, которые используются в качестве красителей, УФ-экранов, фармацевтических препаратов и т. д.

Простейшими и наиболее распространенными фенилирующими агентами в реакции Хека являются арилгалогениды. Тем не менее, в настоящее время большое внимание уделяется методам, основанным на использовании металлоорганических реагентов, способных выступать фенилирующими агентами в реакциях кросс-сочетания с образованием связей углерод-углерод. К наиболее широко применяемым в органическом синтезе относятся металлосодержащие реагенты на основе бора, цинка, магния, олова (реакции Сузуки, Негиши, Кумада, Стилле). Они способны обеспечить высокую скорость и селективность процесса в мягких условиях.

Висмуторганические соединения в этих реакциях практически не изучены, однако, они привлекают внимание тем, что содержат непрочную связь Bi-C и очень активны в реакциях с ее участием, при этом они способны отщеплять сразу два лиганда, восстанавливаясь до производных висмута(III) (известные реакции окисления, C-, O-, N- и S-арилирования спиртов, фенолов, β -дикетонов, енолов, аминов, аминокислот, тиолов). Кроме того, указанные вещества являются менее токсичными и более удобными в обращении (твердые, устойчивые по отношению к кислороду и влаге). В связи с этим актуальным является исследование применения висмуторганических соединений в катализируемой палладием реакции Хека.

Работа выполнена в соответствии с открытым планом кафедры органической химии ННГУ и поддержана грантами в рамках Федеральной Целевой Программы «Интеграция науки и высшего образования России на 2002-2006 гг.», Федерального Национального Проекта «Образование» 2006-2007 гг. и программы Министерства образования и науки РФ и Германской службы академических обменов (DAAD) «Михаил Ломоносов» 2006-2007 гг.

Основная цель работы

Исследование участия висмуторганических соединений Ar_3BiX_2 в катализируемых палладием конкурирующих реакциях кросс- и гомосочетания в присутствии непредельных субстратов. Для достижения этой цели необходимо было решить следующие задачи: синтезировать ряд соединений висмута Ar_3BiX_2 с заданным набором лигандов Ar и X ; изучить зависимость выходов продуктов сочетания с непредельными соединениями от строения металлоорганического соединения, палладиевого катализатора, непредельного субстрата, температуры и растворителя.

Научная новизна работы

Проведен синтез ряда дикарбоксилатов и дигалогенидов триарилвисмута, в том числе 7 новых соединений, одностадийным окислительным методом на основе триарилвисмута и соответствующих кислот в присутствии пероксидов.

Впервые проведено систематическое исследование полученных органических соединений висмута(V) в реакции C-арилирования различных непредельных субстратов в отсутствие основания в условиях гомогенного и гетерогенного палладиевого катализа.

Изучена сравнительная эффективность висмуторганических производных Ar_3BiX_2 в образовании продукта C-арилирования метилакрилата, выявлено электронное и стерическое влияние строения арильной группы и кислотного остатка, связанных с висмутом, на выход продуктов и селективность процесса.

Изучено влияние строения соединений палладия, в том числе содержащих в координационной сфере моно- и бидентатные фосфиновые лиганды, на выход продукта C-фенилирования. Показано, что наиболее эффективными являются простая соль палладия $PdCl_2$ и комплексы палладия с непредельными лигандами $Pd_2(dba)_3$ и $Pd(cod)Cl_2$. Установлена возможность использовать в качестве катализатора палладиевые наночастицы, зафиксированные в сферической полиэлектролитной матрице.

Показана возможность применения систем на основе висмуторганических соединений для фенилирования различных непредельных субстратов, таких как метилакрилат, этилакрилат, бутилакрилат, акриламид, стирол.

Проведены кинетические исследования реакции C-арилирования непредельных соединений с участием висмуторганических реагентов в условиях гомогенного и гетерогенного палладиевого катализа методом

ЯМР-спектроскопии. На основании полученных результатов предложены наиболее вероятные пути протекания процессов гомо- и кросс-сочетания висмуторганических соединений в условиях реакции Хека.

Практическая значимость работы

Разработанные системы на основе висмуторганических реагентов Ar_3BiX_2 в присутствии каталитических количеств палладия могут представлять интерес как мягкие арилирующие агенты неопределенных субстратов при комнатной температуре в отсутствие добавок оснований.

Объекты исследований

Объектами исследований в работе являлись: 1) висмуторганические соединения следующих типов: Ar_3BiX_2 , Ar_3Bi , Ar_2BiX , $ArBiX_2$; 2) соединения нуль- и двухвалентного палладия, в том числе различные соли, содержащие моно- и бидентатные лиганды, а также палладиевые наночастицы, зафиксированные в сферической полиэлектролитной матрице; 3) неопределенные субстраты.

Методы исследований

В работе использованы методы металлоорганического синтеза производных висмута, а также методы физико-химического анализа продуктов реакций, включая газо-жидкостную, колоночную и тонкослойную хроматографию, элементный анализ и ЯМР-спектроскопию.

На защиту выносятся следующие положения

Органические производные висмута(V) Ar_3BiX_2 способны вступать в реакцию С-арилирования различных неопределенных субстратов в условиях гомогенного и гетерогенного катализа соединениями палладия.

Строение висмуторганического соединения, неопределенного субстрата, катализатора, природа растворителя и температура определяют выход продуктов и селективность процесса.

Продукт кросс-сочетания образуется за счет переноса арильной группы с органического соединения висмута на палладий, при этом производное висмута(V) Ar_3BiX_2 переходит в производные висмута(III) Ar_3Bi , Ar_2BiX , $ArBiX_2$. Продукт гомосочетания образуется в две стадии: окисление Pd(0)

соединениями висмута(V) и взаимодействие полученного фенилпалладиевого интермедиата [PhPdX] с висмуторганическими производными, содержащими арильные группы.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы из 155 наименований. Работа изложена на 150 страницах машинописного текста, включает 14 таблиц, 17 рисунков и 55 схем.

Апробация работы и публикации

Результаты работы докладывались на международной конференции «New Approaches in Coordination and Organometallic Chemistry. Look from 21-th Century» (Н. Новгород, 2002), международной конференции «Modern Trends in Organometallic and Catalytic Chemistry. Mark Vol'pin (1923-1996)» (Москва, 2003), XI Международной конференции по химии органических и элементоорганических пероксидов (Москва, 2003), международной конференции «Modern Trends in Orgamoelement and Polymer Chemistry (INEOS-50)» (Москва, 2004), международной конференции молодых ученых «Современные тенденции в органическом синтезе и проблемы химического образования» (Санкт-Петербург, 2005), международной конференции «From Molecules Towards Materials» (Н. Новгород, 2005), международной конференции молодых ученых «YoungChem 2005» (Польша, Рыздына, 2005), международной электронной конференции «8th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry» (2004) и семи Нижегородских региональных конференциях молодых ученых за 2002-2005 гг. По материалам диссертации опубликовано 6 статей и 17 тезисов докладов и 1 статья принята в печать.

Основное содержание работы

I. Участие органических соединений висмута(V) Ar_3BiX_2 в реакции C-арилирования непредельных субстратов в условиях гомогенного катализа комплексами палладия(0,II)

Исследования, проведенные недавно на кафедре органической химии ННГУ, показали, что дикарбоксилаты трифенилсурьмы Ph_3SbX_2 являются

эффективными реагентами катализируемого палладием кросс-сочетания с непредельными соединениями при 50 °С и селективно фенилируют их по связи С-Н винильной группы. Из литературы известно, что производные трифенилвисмута(V) являются более активными во многих реакциях по сравнению с соответствующими соединениями сурьмы за счет меньшей энергии связи Bi-C в молекуле. В связи с этим было интересно исследовать реакцию С-фенилирования метилакрилата (МА) дикарбоксилатами трифенилвисмута при комнатной температуре. На примере диацетата трифенилвисмута установлено, что одновременно протекают несколько параллельных процессов и образуются три основные органические продукта: продукт кросс-сочетания метилциннамат (МЦ), продукт гомосочетания дифенил и бензол (схема 1).

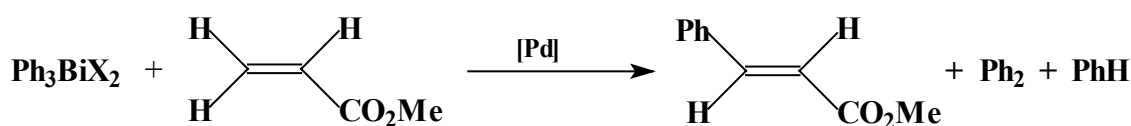


Схема 1

Зависимость выходов этих продуктов от строения реагентов и условий реакции была предметом дальнейших исследований.

1. Влияние строения катализатора

В качестве модельного соединения нами использован дибензоат трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CPh})_2$, поскольку его сурьмаорганический аналог $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CPh})_2$, как показано ранее, является наиболее активным среди различных металлоорганических соединений (МОС) сурьмы. На основании результатов предварительных исследований реакции С-фенилирования были проведены в ацетонитриле при комнатной температуре в течение 24 ч в присутствии кислорода воздуха с использованием в качестве катализатора PdCl_2 . Исходные реагенты были использованы в соотношении $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CPh})_2 : \text{МА} : \text{PdCl}_2 = 1 : 3 : 0.04$. В результате реакции были найдены МЦ и дифенил с выходами 0.80 и 0.71 моль на 1 моль исходного соответственно, а также был обнаружен бензол с выходом 0.05 моль. Расход фенильных групп исходного МОС достиг высокого значения 76% ($\sum \text{Ph}$ -групп составляет 100% при расходе всех трех фенильных групп исходного МОС) (таблица 1, оп. 1). При использовании других катализаторов $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ и $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ был найден МЦ с

высоким выходом 0.70 моль, но соотношение выходов МЦ и дифенила заметно уменьшилось в сравнении с реакцией в присутствии PdCl₂ (таблица 1, оп. 1-3). В реакции с Li₂PdCl₄ выход МЦ еще понизился до 0.58 моль, а выход дифенила оставался высоким 0.84 моль (таблица 1, оп. 4).

Таблица 1. Выход продуктов фенилирования метилакрилата системой Ph₃BiX₂ + 3MA + 0.04[Pd] (CH₃CN, 20 °С, 24 ч, в присутствии воздуха)

№	МОС	[Pd]	Выход, моль/моль МОС			МЦ/Ph ₂	ΣPh, %
			МЦ	Ph ₂	PhH		
1	Ph ₃ Bi(O ₂ CPh) ₂	PdCl ₂	0.80	0.71	0.05	1.13	76
2		Pd ₂ (dba) ₃	0.70	0.75	следы	0.93	73
3		Pd(OAc) ₂	0.70	0.90	следы	0.78	83
4		Li ₂ PdCl ₄	0.58	0.84	следы	0.69	75
5	Ph ₃ Bi(O ₂ CEt) ₂	PdCl ₂	0.58	0.96	0.12	0.60	87
6*		PdCl ₂ + dppm	0.12	0.88	0	0.14	63
7		Pd(Ph ₃ P) ₂ Cl ₂	0.04	1.04	0.12	0.04	75
8		Pd(BINAP)Cl ₂	0.74	0.97	0.10	0.76	93
9		Pd(Xantphos)Cl ₂	0.74	1.14	0.05	0.65	102

*Продолжительность реакции 70 ч

Из литературы известно, что, оказывая влияние на центральный атом металла, лиганд может изменить свободный объем вокруг металла и его электронные свойства. Таким образом, лиганд влияет на механизм и скорость каталитической реакции и способен повысить активность и селективность катализатора. Поэтому в реакции с дипропионатом трифенилвисмута Ph₃Bi(O₂CEt)₂ было исследовано влияние различных фосфинов на выход продуктов и селективность процесса С-фенилирования. В присутствии PdCl₂ выход МЦ составил 0.58 моль, дифенила – 0.96 моль, а бензола – 0.12 моль (таблица 1, оп. 5). При добавлении бис(дифенилфосфино)метана dppm к PdCl₂ выход МЦ снизился до 0.12 моль, выход дифенила остался высоким – 0.88 моль (таблица 1, оп. 6). При наличии в координационной сфере палладия монодентатного фосфинового лиганда Ph₃P выход МЦ также уменьшился до 0.04 моль, а дифенила немного увеличился до 1.04 моль (таблица 1, оп. 7). Однако применение бидентатных фосфиновых лигандов с жесткой структурой BINAP и Xantphos (рис. 1) показало, что они практически не влияют на протекание процесса, незначительно повышая выход МЦ до 0.74 моль и дифенила до 0.97 и 1.14 моль соответственно (таблица 1, оп. 8, 9).

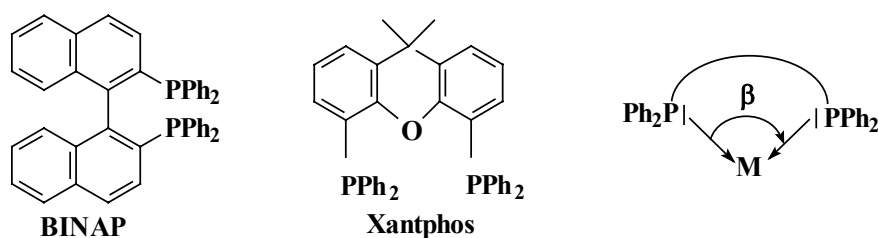


Рис. 1

Исследование влияние различных фосфинов на протекание реакции фенилирования МА дипропионатом трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CEt})_2$ было продолжено при 50 °С. При использовании PdCl_2 в отсутствие фосфинов был найден МЦ с выходом 0.53 моль (таблица 2, оп. 1). При этом наблюдались высокий выход дифенила 1.05 моль и низкий выход бензола 0.06.

Таблица 2. Выход продуктов фенилирования метилакрилата системой $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CEt})_2 + 3\text{MA} + 0.04[\text{Pd}]$ (CH_3CN , 50°С, 3 ч, в присутствии воздуха)

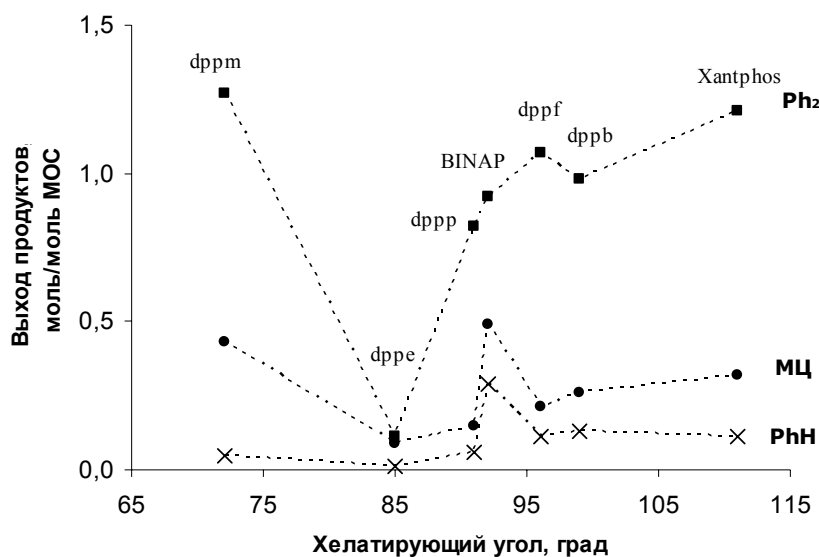
№	[Pd]	Выход, моль/моль МОС			МЦ/Ph ₂	ΣPh, %
		МЦ	Ph ₂	PhH		
1	PdCl_2	0.53	1.05	0.06	0.50	90
2	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$	0.06	1.09	0.05	0.06	76
3	$\text{PdCl}_2 + \text{dppm}$	0.43	1.27	0.05	0.34	101
4	$\text{PdCl}_2 + 2\text{dppm}$	0.07	1.32	0.04	0.05	92

При использовании Ph_3P в качестве лиганда на палладии селективность процесса С-фенилирования по отношению к гомосочетанию резко падает, выход МЦ снижается с 0.53 моль до 0.06 моль (таблица 2, оп. 2). Данный факт объясняется тем, что трифенилфосфин – лиганд, прочно удерживающийся в координационной сфере палладия, его присутствие создает осложнение для подхода олефина к фенилпалладиевому интермедиату PhPdX , поэтому метилцинналат образуется с таким низким выходом.

В реакции С-фенилирования МА дипропионатом трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CEt})_2$ был исследован ряд бидентатных фосфиновых лигандов с различными хелатирующими углами β (рис.1). Зависимость выходов продуктов реакции (МЦ, Ph₂, PhH) от величины хелатирующего угла лигандов (dppm, dppr, dppb, dppf, BINAP, Xantphos) представлена на рисунке 2.

Из данной зависимости видно, что выход целевого продукта реакции МЦ снижается при использовании любого бидентатного фосфинового лиганда на

палладии, тогда как в реакции с PdCl_2 в отсутствие фосфинов выход МЦ составлял 0.53 моль (таблица 2, оп. 1).



dppm - бис(дифенилфосфино)метан dpre - бис(дифенилфосфино)этан; dppr - бис(дифенилфосфино)пропан; dppf - бис(дифенилфосфино)ферроцен; dppb - бис(дифенилфосфино)бутан

Рис. 2. Влияние хелатирующего угла лиганда на выходы продуктов реакции фенилирования МА системой $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CEt})_2 + 0.04 [\text{Pd}]$ (CH_3CN , 50°C , 3 ч, в присутствии воздуха)

Палладий в каталитических реакциях переходит из нольвалентного состояния (sp^3 -гибридное состояние, тетраэдр) в двухвалентное (sp^2d -гибридное состояние, квадратно-плоскостная структура) и обратно (схема 2).

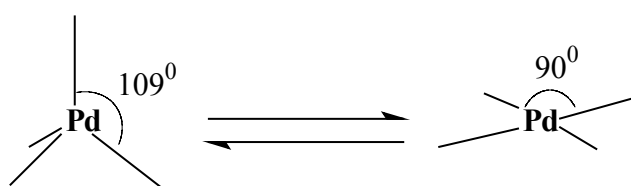


Схема 2

Бидентатные фосфиновые лиганды с различными хелатирующими углами должны по-разному стабилизировать эти состояния. В случае dpre ($\beta=85^\circ$) и dppr ($\beta=91^\circ$) угол близок к прямому и происходит стабилизация двухвалентного состояния палладия, затрудняя его переход в нольвалентное состояние. Это более заметно в случае dpre. Интересно, что в присутствии dpre с низкими выходами образуются и продукт кросс-сочетания и продукт гомосочетания. Вероятно, dpre дает наиболее прочный пятичленный циклический

хелатный комплекс с палладием. Подобное anomальное поведение этого лиганда хорошо известно в литературе.

В отличие от *dppe* остальные использованные фосфиновые лиганды лишь в некоторой степени дезактивируют палладиевый катализатор в направлении кросс-сочетания и не дезактивируют в направлении гомосочетания. Этот факт можно объяснить тем, что хелатные циклы в комплексах этих лигандов являются напряженными. Чтобы снять это напряжение, один из атомов фосфора может обратимо отщепляться, освобождая вакантную орбиталь на атоме палладия, давая возможность подходу непредельного соединения с образованием МЦ (схема 3). При этом не затруднен переход между Pd(0) и Pd(II).

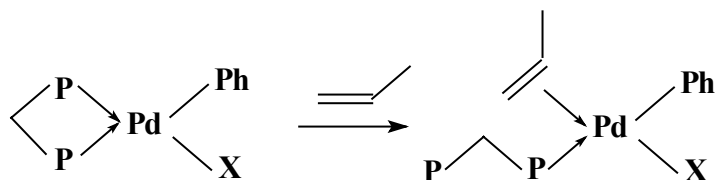


Схема 3

При добавлении двухкратного избытка лиганда *dppe* на палладии выход МЦ значительно снизился с 0.43 до 0.07 моль (таблица 2, оп. 3, 4). Это связано с тем, что при диссоциации одного атома фосфора молекулы *dppe* и освобождении вакантного места на палладии (схема 3), оно занимает другая молекула фосфинового лиганда.

Таким образом, простая соль PdCl₂ наиболее эффективно катализирует реакцию сочетания МОС висмута с МА, а присутствие фосфинов в координационной сфере палладия либо снижает скорость процесса С-фенилирования и эффективность катализатора в направлении образования целевого продукта реакции – МЦ, не оказывая влияния на процесс гомосочетания, либо не оказывает существенного влияния на оба эти процесса (BINAP, Xantphos при комнатной температуре).

2. Влияние строения кислотного остатка висмуторганического соединения

С целью повышения селективности процесса были проведены исследования реакции С-фенилирования МА различными дикарбоксилатами и дигалогенидами трифенилвисмута в присутствии наиболее эффективного

катализатора PdCl₂ при комнатной температуре в стандартных условиях. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3. Выход продуктов фенилирования метилакрилата системой Ph₃BiX₂ + ЗМА + 0.04PdCl₂ (CH₃CN, 20 °С, 24 ч, в присутствии воздуха)

№	МОС	рKa (НХ)	Выход, моль/моль МОС			МЦ/Ph ₂	ΣPh, %
			МЦ	Ph ₂	PhH		
1	Ph ₃ Bi(O ₂ CCF ₃) ₂	0.23	0.28	0.23	0	1.22	25
2	Ph ₃ Bi(O ₂ CCCl ₃) ₂	0.70	0.14	0.10	0.05	1.40	13
3	Ph ₃ Bi(O ₂ CCH ₂ Cl) ₂	2.86	0.59	0.60	0.30	0.98	70
4	Ph ₃ Bi(O ₂ CH) ₂	3.75	0.38	0.35	0.62	1.09	57
5	Ph ₃ Bi(O ₂ CPh) ₂	4.18	0.80	0.71	0.05	1.13	76
6	Ph ₃ Bi(O ₂ CMe) ₂	4.76	0.34	1.07	0	0.32	83
7	Ph ₃ Bi(O ₂ CEt) ₂	4.78	0.58	0.96	0.12	0.60	87
8	Ph ₃ Bi(O ₂ CPr) ₂	4.82	0.85	0.96	0.11	0.89	96
9	Ph ₃ Bi(O ₂ CBu) ₂	4.86	0.92	1.03	0	0.89	99
10	Ph ₃ Bi(O ₂ CC ₅ H ₁₁) ₂		0.72	0.91	0.05	0.79	86
11	Ph ₃ Bi(O ₂ CBu- <i>t</i>) ₂	5.03	0.85	0.83	0.05	1.02	85
12	Ph ₃ BiF ₂		0.51	0.07	следы	7.29	22
13*	Ph ₃ BiCl ₂		0.54	0.39	0.10	1.38	47
14**	Ph ₃ BiBr ₂		0.12	0.13	0.08	0.92	15

* Выход PhCl составил 0.04 моль

** Выход PhBr составил 0.56 моль

В ряду производных алифатических кислот (от муравьиной до валериановой) с увеличением числа атомов углерода в кислотном остатке возрастает суммарный расход фенильных групп от 57 до 99% (таблица 3, оп. 4, 6-9). В этом ряду снижается сила соответствующих кислот НХ и увеличивается растворимость исходных МОС. Наибольший выход МЦ и расход фенильных групп наблюдаются в случае дивалерата трифенилвисмута Ph₃Bi(O₂CBu)₂ (таблица 3, оп. 9). При дальнейшем увеличении длины углеводородного радикала (реакция с дигексаноатом трифенилвисмута Ph₃Bi(O₂CC₅H₁₁)₂) выходы МЦ и Ph₂, а также активность МОС начали снижаться и составили 0.72, 0.91 моль и 86 % соответственно (таблица 3, оп. 10). При использовании дипивалата трифенилвисмута Ph₃Bi(O₂CBu-*t*)₂ наблюдается снижение выходов МЦ с 0.92 до 0.85 моль и дифенила с 1.03 до 0.83 моль по сравнению с дивалератом трифенилвисмута Ph₃Bi(O₂CBu)₂ (таблица 3, оп. 9, 11). Это связано с увеличением стерических препятствий в кислотном остатке. Дибензоат

трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CPh})_2$ дает МЦ с высоким выходом 0.80 моль и Ph_2 – с выходом 0.71 моль (таблица 3, оп. 5).

Таким образом, в реакции С-фенилирования МА, катализируемой PdCl_2 , при комнатной температуре выход МЦ возрастает с уменьшением силы кислоты, входящей в состав исходного МОС, и наиболее эффективным фенилирующим агентом является дивалерат трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CBu})_2$. В реакции С-фенилирования МА были исследованы дигалогениды трифенилвисмута в присутствии PdCl_2 в стандартных условиях. Оказалось, что дигалогениды трифенилвисмута Ph_3BiX_2 , где $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$, способны выступать фенилирующими агентами в реакции Хека. Выход МЦ достигает 0.72 моль (таблица 3, оп. 12-14). Как известно, дигалогениды трифенилсурьмы совершенно не активны в этой реакции.

3. Влияние кислорода

Для подобных реакций $\text{Sb}(\text{V})$ известно, что кислород оказывает сильное влияние на выход продуктов фенилирования. В связи с этим были проведены реакции фенилирования МА различными дикарбоксилатами трифенилвисмута в присутствии PdCl_2 в атмосфере аргона. Зависимость суммарного расхода фенильных групп исходного МОС от рКа кислот, остатки которых входят в их состав, представлена на рисунке 3.

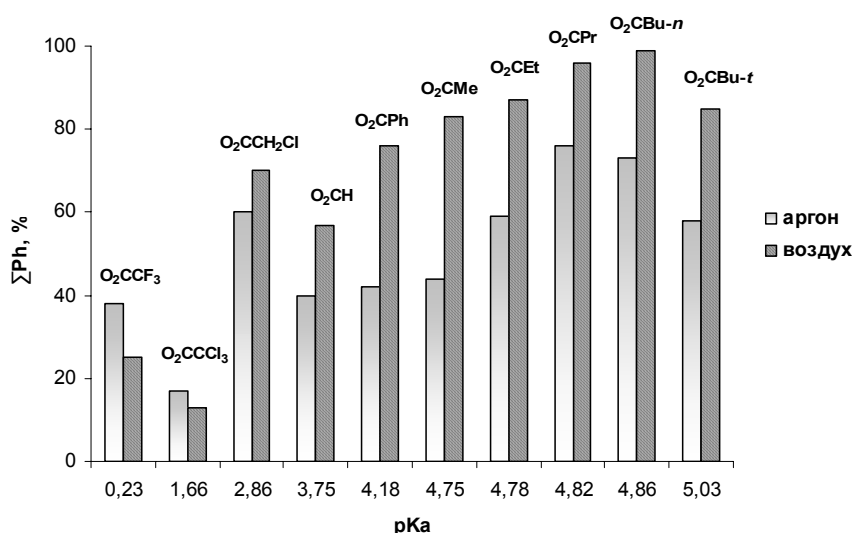


Рис. 3. Зависимость суммарного расхода фенильных групп от рКа кислот, остатки которых входят в состав МОС, в реакциях фенилирования МА системой $\text{Ph}_3\text{BiX}_2 + 0.04 \text{PdCl}_2$ (CH_3CN , 20°C , 24 ч)

Как видно из представленной зависимости, в случае производных незамещенных алифатических кислот и бензойной кислоты в отсутствие

воздуха снижается выход МЦ (0.15-0.53 моль), дифенила (0.25-0.69 моль) и суммарный расход фенильных групп (40-73%) по сравнению с реакциями в присутствии воздуха. По-видимому, кислород способствует окислению Pd(0) до Pd(II), увеличивая эффективность каталитического цикла. Однако, в случае сильных трифтор- и трихлоруксусной кислот указанная закономерность нарушается и кислород понижает активность МОС.

4. Влияние строения арильной группы висмуторганического соединения

Реакция С-фенилирования МА висмуторганическими производными, содержащими различные арильные группы, была проведена с целью установления влияния стерических факторов на выход продуктов и селективность процесса. В качестве арилирующих агентов были использованы дипивалаты тритолилвисмута $Ar_3Bi(O_2C\text{Bu-}t)_2$, где $Ar = o\text{-Tol}, m\text{-Tol}, p\text{-Tol}$. Аналогичные исследования, проведенные ранее для диацетатов тритолилсурьмы, показали, что введение в бензольное кольцо донорных заместителей, уменьшающих полярность связи С-М и увеличение стерических препятствий уменьшает выход продукта С-фенилирования в ряду $p\text{-Tol} > m\text{-Tol} > o\text{-Tol}$. Для соединений висмута было установлено, что активность толильных производных действительно ниже, чем соответствующего фенильного производного (таблица 4), и в целом их активность падает с 75% до 56% в ряду $p\text{-Tol}_3Bi(O_2C\text{Bu-}t)_2 > m\text{-Tol}_3Bi(O_2C\text{Bu-}t)_2 > o\text{-Tol}_3Bi(O_2C\text{Bu-}t)_2$ с увеличением стерических препятствий (таблица 4, оп. 2-4). Однако селективность процесса в направлении образования продукта С-фенилирования в этом ряду возрастает с 0.53 до 4.6 (таблица 4, оп. 2-4). Это связано с тем, что для соединений висмута характерно протекание двух конкурирующих процессов кросс- и гомосочетания. На первой стадии при взаимодействии Pd(0) с МОС происходит образование частиц TolPdX. На второй стадии полученные частицы Pd(II) либо взаимодействуют с МА, давая продукт кросс-сочетания, либо вступают в реакции обмена с любыми толильными соединениями висмута, содержащимися в реакционной массе, давая Tol₂Pd и из него продукт гомосочетания. При этом на второй стадии протекание процесса, приводящего к образованию продукта гомосочетания, т.е. повторное взаимодействие с МОС, тем труднее, чем больше стерические препятствия, создаваемые арильной группой. По этой причине для $o\text{-Tol}_3Bi(O_2C\text{Bu-}t)_2$ большее количество частиц TolPdX взаимодействует с МА, а для $p\text{-Tol}_3Bi(O_2C\text{Bu-}t)_2$ взаимодействие с толильными соединениями висмута проходит легче и выход продукта гомосочетания выше.

Таблица 4. Выход продуктов фенилирования метилакрилата системой $\text{Ar}_3\text{BiX}_2 + 3\text{MA} + 0.04\text{PdCl}_2$ (CH_3CN , $20\text{ }^\circ\text{C}$, 24 ч , в присутствии воздуха)

№	МОС	Продукт кросс-сочетания (ПКС)	Выход, моль/моль МОС			ПКС/ Tol_2	ΣTol , %
			ПКС	Tol_2	TolH		
1	$\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CBu-}t)_2$	$\text{PhCH}=\text{CHCO}_2\text{Me}$	0.85	0.83	0.05	1.02	85
2	$o\text{-Tol}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CBu-}t)_2$	$o\text{-TolCH}=\text{CHCO}_2\text{Me}$	0.92	0.20	0.36	4.6	56
3	$m\text{-Tol}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CBu-}t)_2$	$m\text{-TolCH}=\text{CHCO}_2\text{Me}$	0.56	0.76	0.11	0.74	73
4	$p\text{-Tol}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CBu-}t)_2$	$p\text{-TolCH}=\text{CHCO}_2\text{Me}$	0.41	0.78	0.28	0.53	75

Таким образом, в отличие от изученных ранее соединений сурьмы увеличение стерических препятствий в бензольном кольце оказывает более сложное влияние: снижает активность МОС висмута в целом, но повышает селективность процесса С-арилирования в направлении образования продукта кросс-сочетания.

5. Фенилирование различных непредельных соединений

В реакции фенилирования модельного реагента акриламида была исследована каталитическая активность комплекса хлорида палладия с циклооктадиеном-1,5 $\text{Pd}(\text{cod})\text{Cl}_2$. Селективность во всех реакциях была высокой (таблица 5). Продукт кросс-сочетания циннамид в реакции с $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ был найден с самым высоким выходом 1.36 моль, а дифенил – в следовых количествах (таблица 5, оп. 1).

Таблица 5. Выход продуктов фенилирования акриламида системой $\text{Ph}_3\text{BiX}_2 + 3\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{NH}_2 + 0.04\text{Pd}(\text{cod})\text{Cl}_2$ (ацетонитрил, $20\text{ }^\circ\text{C}$, 24 ч , в присутствии воздуха)

№	МОС	Выход, моль/моль МОС			Циннамо- амид/ Ph_2	ΣPh , %
		Циннамид	Ph_2	PhH		
1	$\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$	1.36	следы	0.89	—	75
2	$\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CBu-}t)_2$	0.77	0.48	0.82	1.60	85
3	$\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CBu-}n)_2$	0.74	0.52	0.88	1.42	89
4	Ph_3BiCl_2	0.60	0.22	0.88	2.73	64

Эффективность $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ в присутствии $\text{Pd}(\text{cod})\text{Cl}_2$ была исследована в реакции с различными непредельными соединениями (стирол, бутилакрилат и этилакрилат). При переходе от акриламида к этилакрилату происходит небольшое понижение выходов продуктов кросс-сочетания с 1.36 до 0.99 моль, одновременное повышение выхода дифенила со следовых количеств до 0.32 моль и понижением выходов бензола с 0.89 до 0.24 моль,

однако во всех случаях процесс С-фенилирования был преобладающим (таблица 6, оп. 1-4). Во всех реакциях были найдены только транс-продукты.

Полученные данные подтверждают, что процессы гомосочетания, кросс-сочетания и образование бензола протекают параллельно и связаны между собой. Так, повышение выходов дифенила при уменьшении выходов продуктов кросс-сочетания свидетельствует о том, что один и тот же фенилпалладиевый интермедиат PhPdX расходуется на образование обоих продуктов. При повышении выхода продуктов кросс-сочетания, увеличивается выделение кислоты, вследствие этого повышается выход бензола по реакции дефенилирования производных висмута(III).

Таблица 6. Выход продуктов фенилирования различных непредельных соединений системой $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2 + 3\text{CH}_2=\text{CHY} + 0.04\text{Pd}(\text{cod})\text{Cl}_2$ (ацетонитрил, 20 °С, 24 ч, в присутствии воздуха)

№	Непредельное соединение ($\text{CH}_2=\text{CHY}$)	Продукт кросс-сочетания (ПКС)	Выход, моль/моль МОС			ПКС/ Ph_2	ΣPh , %
			ПКС	Ph_2	PhH		
1			1.36	следы	0.89	—	75
2			1.28	0.18	0.58	7.11	74
3			1.13	0.31	0.26	3.65	67
4			0.99	0.32	0.24	3.09	62
5*			1.65	следы	1.15	—	93

* Продолжительность реакции 48 ч

Выход циннамида удалось повысить с 1.36 до 1.65 моль при проведении реакции $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ с акриламидом в течение 48 ч (таблица 6, оп. 1, 5). Суммарный расход фенильных групп при этом составил 93% (таблица 6, оп. 5), т.е. практически все три фенильные группы исходного соединения висмута были израсходованы в процессе реакции.

6. Влияние растворителя

В реакции фенилирования с участием различных производных висмута были изучены следующие растворители различной полярности: диметилформамид, тетрагидрофуран, бензол, хлористый метилен, гексан.

Оказалось, что ацетонитрил является наиболее эффективным растворителем, поскольку в нем хорошо растворяются исходные реагенты, и он способен к специфической координации на атоме Pd(0,II), причем эта связь достаточно прочная для непрерывного поддержания катализатора в растворенном активном состоянии, но не столь прочная, чтобы дезактивировать его.

7. Влияние оснований

Представленные в литературе исследования по реакции Хека показывают, что для осуществления процесса С-фенилирования необходимо присутствие основания, связывающего выделяющуюся в реакционной массе кислоту. Возможность применять висмуторганические производные в реакции Хека в отсутствие оснований является важной особенностью данных фенилирующих систем. Нами установлено, что использование оснований K_2CO_3 и Et_3N отрицательно сказывается на выходе целевого продукта и селективности процесса.

II. Участие органических соединений висмута(V) Ar_3BiX_2 в реакции С-арилирования непредельных субстратов в условиях гетерогенного катализа палладиевыми наночастицами

Интерес к гетерогенным бесфосфиновым палладиевым катализаторам все больше возрастает, поскольку они являются важной альтернативой для гомогенных катализаторов. Металлические наночастицы проявляют свойства, отличные от свойств отдельных атомов или макроматериалов.

Производные висмута(V) Ph_3BiX_2 были исследованы в реакции Хека в присутствии в качестве катализатора палладиевых наночастиц, зафиксированных в сферической полиэлектролитной матрице (рис. 4). Полимерная матрица представляет собой полистирольный центр (диаметром 100 нм) с привитыми полиэлектролитными цепями, мономером для синтеза которых служит диметилэтил-2-(2-метил-1-оксопропен-2-илокси)этиламмоний хлорид. Внедренные противоионы $PdCl_4^{2-}$ восстановлены до палладиевых наночастиц размером 2.6 ± 0.5 нм. Катализатор был синтезирован сотрудниками кафедры физической химии университета г. Байройт (Германия).

Реакции были проведены в стандартных условиях: при 50 °С в течение 24 ч на воздухе в смеси ТГФ-вода (соотношение 5 : 1), которая обеспечивает растворимость как соединений висмута, так и катализатора.

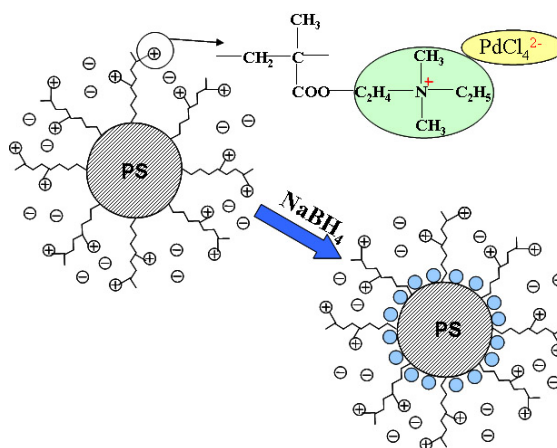


Рис. 4. Схема сферического полиэлектролита, использованного в качестве носителя для палладиевых наночастиц

1. Влияние строения кислотного остатка висмуторганического соединения

В реакции С-фенилирования стирола были тестированы различные дикарбоксилаты трифенилвисмута Ph_3BiX_2 , где $\text{X} = \text{O}_2\text{CH}$, O_2CMe , O_2CEt , O_2CPr , O_2CBu , $\text{O}_2\text{CBu-}t$, O_2CPh , $\text{O}_2\text{CCCH}_2\text{Cl}$, O_2CCCl_3 , O_2CCF_3 . Самую высокую активность в образовании продукта кросс-сочетания (выход транс-стильбена составил 0.53 моль) и высокую селективность (соотношение транс-стильбен/ $\text{Ph}_2 = 2.34$) проявил бис(трифторацетат) трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$. Такая активность и селективность $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$, вероятно, связана с высокой полярностью связи Bi-X , поскольку в состав этого производного висмута входит остаток самой сильной кислоты по сравнению со всеми исследуемыми в данном процессе производными.

2. Влияние концентрации катализатора

Было установлено, что при изменении концентрации катализатора в реакции фенилирования стирола бис(трифторацетатом) трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ в интервале от 0.04 до 0.93 мол.% на МОС выход целевого продукта транс-стильбена практически не менялся и составлял 0.52-0.58 моль, а выход побочного продукта Ph_2 увеличивался более чем в 2 раза с 0.19 до 0.48 моль, т.е. снижалась селективность. Поэтому в дальнейших исследованиях использовался катализатор в количестве, содержащем 0.04 мол.% палладия на 1 моль исходного МОС.

3. Влияние растворителя

Из таблицы 7 видно, что при увеличении доли воды в смеси растворителей ТГФ-вода выход продукта кросс-сочетания снижается с 0.57 до 0.34 моль, а выход дифенила увеличивается с 0.2 до 0.68 моль (таблица 7, оп. 1-5).

Было также показано, что, не смотря на низкую растворимость исходного МОС в воде, реакцию можно проводить без добавления органического растворителя и выходы продуктов кросс- и гомосочетания при этом равны 0.61 и 0.53 моль соответственно (таблица 7, оп. 6). Бензол с выходом 0.13 моль был обнаружен только при использовании смеси растворителей ТГФ-вода с низким содержанием в ней воды (таблица 7). Поскольку за образование бензола ответственна выделяющаяся в реакции кросс-сочетания кислота, то при увеличении количества воды в системе происходит разбавление кислоты и уменьшение ее действия.

Таблица 7. Выход продуктов фенилирования стирола системой $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ + 3 моль стирола + 0.0004[Pd] (ТГФ-вода, 50 °С, 24 ч, в присутствии воздуха)

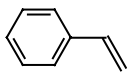
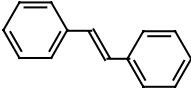
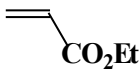
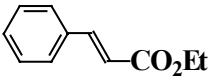
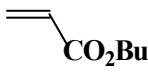
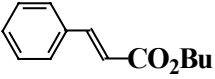
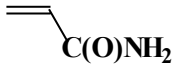
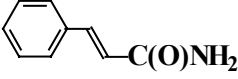
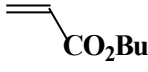
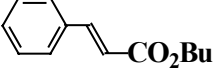
№	Растворитель	Соотношение растворителей	Выход, моль/моль МОС			транс-стильбен /Ph ₂	ΣPh, %
			транс-стильбен	Ph ₂	PhH		
1	ТГФ + H ₂ O	5:1	0.57	0.20	0.13	2.77	37
2	ТГФ + H ₂ O	2:1	0.51	0.22	следы	2.31	32
3	ТГФ + H ₂ O	1:1	0.48	0.27	следы	1.80	34
4	ТГФ + H ₂ O	1:2	0.44	0.49	следы	0.91	47
5	ТГФ + H ₂ O	1:5	0.34	0.68	следы	0.50	57
6	H ₂ O	—	0.61	0.53	следы	1.16	56

4. Фенилирование различных непредельных соединений

Бис(трифторацетат) трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ был использован в качестве фенилирующего агента непредельных соединений различной природы: стирола, этилакрилата, *n*-бутилакрилата и акриламида. Целевые продукты кросс-сочетания (ПКС) были найдены с выходами 0.57-0.67 моль и высокой селективностью (соотношение ПКС/Ph₂ составляло 2.77-3.74) (таблица 8, оп. 1-4). Во всех реакциях кросс-сочетания образуются только транс-продукты. Продукт кросс-сочетания с самым высоким выходом был получен в случае *n*-бутилакрилата, поэтому этот субстрат был дополнительно исследован в реакции при комнатной температуре. В этом случае активность $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ немного снижается и образуется бутилциннамат с выходом 0.46 моль (таблица 8, оп. 5).

Таким образом, бис(трифторацетат) трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ может выступать фенилирующим агентом для различных непредельных соединений в присутствии палладиевых наночастиц в водном ТГФ или в воде.

Таблица 8. Выход продуктов фенилирования различных непредельных соединений системой $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2 + 3\text{CH}_2=\text{CHY} + 0.0004[\text{Pd}]$ (ТГФ-вода (5 : 1), 50 °С, 24 ч, в присутствии воздуха)

№	Непредельное соединение (CH ₂ =CHY)	Продукт кросс-сочетания (ПКС)	Выход, моль/моль МОС			ПКС/Ph ₂	ΣPh, %
			ПКС	Ph ₂	PhH		
1			0.57	0.20	0.13	2.77	37
2			0.60	0.21	0.08	2.84	37
3			0.67	0.18	0.10	3.74	37
4			0.60	0.18	0.24	3.33	40
5*			0.46	следы	0	—	15

* Реакция проведена при комнатной температуре

III. Изучение механизма реакции С-арилрования непредельных субстратов соединениями висмута Ar_3BiX_2

Процесс С-арилрования непредельных соединений производными висмута(V) Ar_3BiX_2 был изучен методом ЯМР спектроскопии. На системе $p\text{-Tol}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ – этилакрилат, катализируемой палладиевыми наночастицами, было показано, что основными продуктами реакции являются продукт кросс-сочетания – этиловый эфир 3-*para*-толилпропеновой кислоты $p\text{-TolCH}=\text{CHCO}_2\text{Et}$ и продукт гомосочетания – 4,4'-диметилдифенил $p\text{-Tol}_2$, а также были найдены органические производные висмута(III) – три-*n*-толилвисмут $p\text{-Tol}_3\text{Bi}$, трифторацетат ди-*n*-толилвисмута $p\text{-Tol}_2\text{BiO}_2\text{CCF}_3$, бис(трифторацетат) *n*-толилвисмута $p\text{-TolBi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ (схема 4).

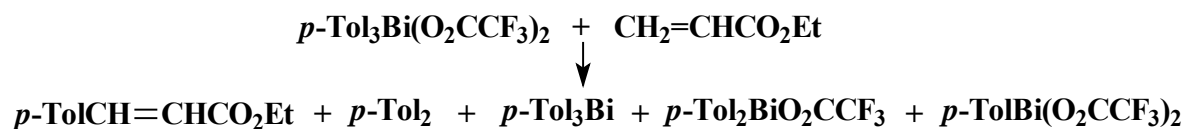


Схема 4

На рисунке 5 представлена зависимость расхода исходного соединения висмута $p\text{-Tol}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ и изменение выхода производных висмута(III) от

времени реакции. Из графика видно, что через 2.5 ч исходное соединение $p\text{-Tol}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ практически полностью расходуется.

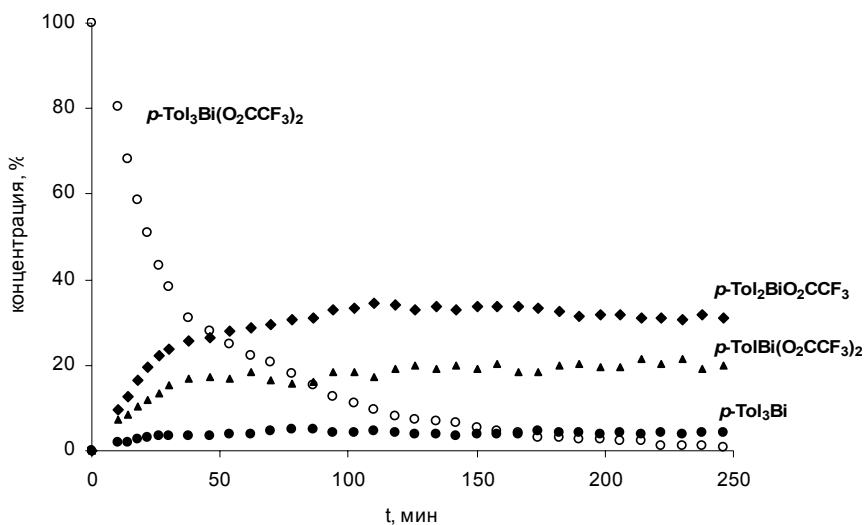
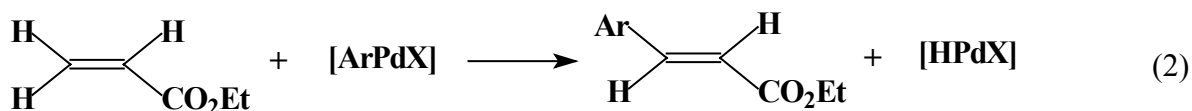
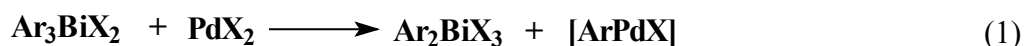


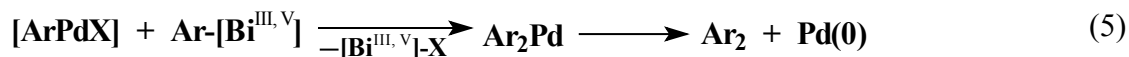
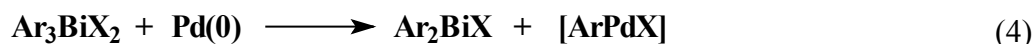
Рис. 5. Зависимость расхода соединения $p\text{-Tol}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ и изменение выхода производных висмута(III) [$p\text{-Tol}_3\text{Bi}$, $p\text{-Tol}_2\text{BiO}_2\text{CCF}_3$, $p\text{-TolBi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$] от времени

В результате проведенных ЯМР-исследований для гомогенной и гетерогенной систем были предложены пути образования основных продуктов реакции С-ариллирования с использованием висмуторганических реагентов. На первой стадии PdX_2 реагирует с исходным МОС, давая арилпалладиевый интермедиат $[\text{ArPdX}]$, который арилирует этилакрилат до этилциннамата, и выделяется гидрид палладия $[\text{HPdX}]$ распадается до $\text{Pd}(0)$ и кислоты (ур. 1-3).

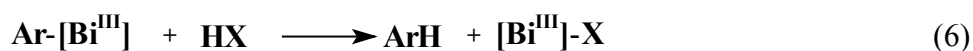


Соединения $\text{Bi}(\text{V})$ могут выступать окислителями $\text{Pd}(0)$, давая $[\text{ArPdX}]$ (ур. 4). Комплекс $[\text{ArPdX}]$ кроме реакции С-ариллирования этилакрилата вступает во взаимодействие с арильными производными висмута(III, V). При этом образуется диарилпалладиевый интермедиат $[\text{Ar}_2\text{Pd}]$, который распадается до диарила и $\text{Pd}(0)$ (ур. 5). Дополнительными исследованиями было показано, что диарилпалладиевый интермедиат образуется по двухстадийной схеме (ур. 4, 5) при взаимодействии $[\text{ArPdX}]$ с арильными висмуторганическими

соединениями, но не при окислении Pd(0) исходным висмуторганическим соединением Ar₃BiX₂ до [Ar₂Pd] в одну стадию.



Из литературы известно, что органические соединения висмута(III) подвергаются деарилрованию в присутствии кислот с образованием аренов (ур. 6).



Выходы образующихся соединений висмута(III) (рис. 5) согласуются с предлагаемой схемой реакции. Трифторацетат ди-*n*-толилвисмута *p*-Tol₂BiO₂CCF₃ был найден с самым высоким выходом по сравнению с другими производными висмута(III), поскольку именно он образуется при взаимодействии Pd(0) с исходным соединением висмута *p*-Tol₃Bi(O₂CCF₃)₂ с выделением толилпалладиевого интермедиата [*p*-TolPdO₂CCF₃]. При переметаллировании *p*-Tol₂BiO₂CCF₃ с толилпалладиевым интермедиатом или деарилровании этого соединения висмута образуется следующее соединение висмута(III) бис(трифторацетат) *para*-толилвисмута *p*-TolBi(O₂CCF₃)₂. И наконец, три-*n*-толилвисмут *p*-Tol₃Bi может быть образован только из *p*-Tol₂BiO₂CCF₃ или *p*-TolBi(O₂CCF₃)₂ по реакции их симметризации.

Таким образом, из проведенных ЯМР исследований следует, что скорость реакции C-арилрования дикарбоксилатами триарилвисмута является очень высокой даже при низкой концентрации катализатора. Зафиксировано образование всех предполагаемых продуктов реакции. Тем самым подтвержден предлагаемый механизм взаимодействия производных Ar₃BiX₂ с непредельными соединениями в условиях палладиевого катализа.

Выводы

1. Впервые органические производные висмута(V) Ar₃BiX₂ (X = O₂CCF₃, O₂CCCl₃, O₂CCH₂Cl, O₂CH, O₂CPh, O₂CMe, O₂CEt, O₂CBu, O₂CBu-*t*, O₂CC₅H₁₁, F, Cl, Br) применены в качестве мягких реагентов C-арилрования непредельных соединений (производных акриловой кислоты и стирола) в

условиях гомогенного катализа солями и комплексами Pd(0,II) и гетерогенного катализа наночастицами Pd(0) в полиэлектролитной матрице.

2. В реакции C-фенилирования непредельных соединений дикарбоксилатами и дигалогенидами трифенилвисмута в условиях гомогенного катализа наиболее эффективными катализаторами являются PdCl₂ и комплексы палладия с непредельными лигандами Pd₂(dba)₃ и Pd(cod)Cl₂. Выход продукта кросс-сочетания достигает 1.65 моль на моль МОС. Введение в координационную сферу палладия моно- (Ph₃P) и дифосфиновых (dppm, dppr, dppb, dppf) лигандов ингибирует процесс C-фенилирования и значительно уменьшает выход продукта кросс-сочетания, не влияя при этом на выход продукта гомосочетания. Лиганд dppe замедляет оба процесса.

3. В ряду дикарбоксилатов трифенилвисмута эффективность процесса кросс-сочетания с метилакрилатом повышается при уменьшении силы соответствующей карбоновой кислоты, остаток которой входит в состав исходного соединения висмута.

4. Присутствие кислорода воздуха повышает расход фенильных групп висмуторганического соединения в реакциях кросс- и гомосочетания.

5. Природа растворителя оказывает сильное влияние на скорость процессов как гомо-, так и кросс-сочетания. В условии гомогенного катализа в присутствии PdCl₂ наиболее эффективным растворителем является ацетонитрил, а в случае гетерогенного катализа наночастицами Pd(0) – водный тетрагидрофуран.

6. Висмуторганические производные могут быть эффективно использованы в реакции Хека в отсутствие добавок основания в отличие от ранее известных в литературе систем.

7. На основании результатов ЯМР-мониторинга реакции сочетания органических производных висмута с непредельными соединениями подтверждены все конечные и промежуточные висмуторганические продукты и предложены схемы процессов кросс- и гомосочетания.

Список публикаций по тематике работы

1. Малышева, Ю.Б. Катализируемое палладием C-фенилирование метилакрилата дикарбоксилатами трифенилвисмута / Ю.Б. Малышева, Д.В. Моисеев, А.В. Гушин, В.А. Додонов // Журнал общей химии. – 2005. – Т. 75. – Вып. 11. – С. 1849 – 1853.

2. Moiseev, D.V. Study of homo and cross-coupling competition in reaction of triaryl(bismuth(V) dicarboxylates with methyl acrylate in the presence of a palladium catalyst / D.V. Moiseev, **Yu.B. Malysheva**, A.S. Shavyrin, Yu.A. Kurskii, A.V. Gushchin // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2005. – Vol. 690. – P. 3652 – 3663.
3. Гуцин, А.В. Дефенилирование производных трифенилвисмута(V) и сурьмы(V) в системе метилакрилат – метанол в присутствии солей меди и палладия / А.В. Гуцин, М.В. Короткова, **Ю.Б. Малышева**, В.А. Моругова, Д.В. Моисеев // *Известия АН. Серия химическая*. – 2006. – Т. 55. – № 4. – С. 655 – 658.
4. Гуцин, А.В. Исследование реакции некоторых сульфонов и фенолятов трифенилвисмута(V) / А.В. Гуцин, **Ю.Б. Малышева**, Д.Ю. Косов, В.В. Шарутин // *Журнал общей химии*. – 2006. – Т. 76. – Вып. 8. – С. 1301 – 1304.
5. Гуцин, А.В. Реакции сочетания производных тетрафенилвисмута(V) с метилакрилатом в условиях катализа палладием / А.В. Гуцин, **Ю.Б. Малышева**, Д.Ю. Косов, В.В. Шарутин // *Журнал общей химии*. – 2006. – Т. 76. – Вып. 8. – С. 1305 – 1308.
6. Малышева, Ю.Б. Катализируемая палладием(II) реакция сочетания в системе трифенилвисмут – пероксид – метилакрилат / **Ю.Б. Малышева**, А.В. Гуцин, А.Ф. Солонинкина, Д.Ю. Косов, Д.В. Моисеев // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия химия*. – 2006. – Вып. 5 (I). – С. 23 – 27.
7. Gushchin, A.V. Organic derivatives of antimony and bismuth – phenylation reagents for unsaturated compounds in the presence of palladium / A.V. Gushchin, D.V. Moiseev, **Yu.B. Malysheva**, V.A. Dodonov // *New Approaches in Coordination and Organometallic Chemistry. Look from 21-th Century: Докл. Межд. конф., Nizhny Novgorod, June 1 – June 6. 2002*. – P. 53.
8. Малышева, Ю.Б. Производные трифенилвисмута(V) как фенилирующие агенты в реакции Хека / **Ю.Б. Малышева**, А.В. Стрельников, Д.В. Моисеев // *Пятая конференция молодых ученых-химиков г. Нижнего Новгорода: Докл. конф., Нижний Новгород, 14 мая – 15 мая. 2002*. – С. 33.
9. Gushchin, A.V. Pd-catalyzed arylation of unsaturated compounds with arylantimony and arylbismuth derivatives / A.V. Gushchin, D.V. Moiseev, E.V. Grunova, V.A. Morugova, **Yu.B. Malysheva**, V.A. Dodonov // *Modern trends in organometallic and catalytic chemistry. Mark Volp'pin (1923-1996) Memorial*

International Symposium: Докл. Межд. конф., Moscow, May 18 – May 23. 2003. – P. 143.

10. Малышева, Ю.Б. Катализируемая медью реакция О-фенилирования метанола системой Ph_3Bi – органический пероксид / **Ю.Б. Малышева**, Д.В. Моисеев, А.В. Гушин, В.А. Додонов // XI международная конференция по химии органических и элементоорганических пероксидов: Докл. Межд. конф., Москва, 24 июня – 26 июня. 2003. – С. 58.

11. Малышева, Ю.Б. Использование окислительно-восстановительного взаимодействия Ph_3Bi с дибензоилпероксидом в органическом синтезе / **Ю.Б. Малышева**, А.Ф. Солонинкина, Д.В. Моисеев // Шестая конференция молодых ученых-химиков г. Нижнего Новгорода: Докл. конф., Нижний Новгород, 14 мая – 16 мая. 2003. – С. 41.

12. Malysheva, Yu.B. The Phenylation reaction of methylacrylate with triphenylbismuth dicarboxylate / **Yu.B. Malysheva**, D.V. Moiseev, A.V. Gushchin // Modern Trends in Organoelement and Polymer Chemistry (INEOS-50): Докл. Межд. конф., Moscow, May 30 – June 4. 2004. – P. 60.

13. Gushchin, A.V. New Application of Organoantimony and Organobismuth Compounds in Phenylation Reactions / A.V. Gushchin, V.A. Morugova, **Yu.B. Malysheva**, D.V. Moiseev, V.A. Dodonov // Modern Trends in Organoelement and Polymer Chemistry (INEOS-50): Докл. Межд. конф., Moscow, May 30 – June 4. 2004. – P. 59.

14. Gushchin, A.V. Use of arylantimony(III,V), bismuth(III) compounds and peroxides in cross-coupling reactions with alkenes / A.V. Gushchin, D.V. Moiseev, V.A. Morugova, **Yu.B. Malysheva**, V.A. Dodonov // 8th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry, ECSOC-8: Докл. Межд. конф., November 1 - November 30. 2004. (www.usc.es/congresos/ecsoc/8/GOS/030/index.htm).

15. Малышева, Ю.Б. Особенности реакции фенилирования метилакрилата производными $\text{Ph}_3\text{Bi(V)}$ / **Ю.Б. Малышева**, Д.В. Моисеев, А.В. Гушин // 9-ая Нижегородская сессия молодых ученых (естественнонаучные дисциплины). «Голубая Ока»: Докл. конф., Нижний Новгород, 25 апреля – 30 апреля. 2004. – С. 33.

16. Солонинкина, А.Ф. Использование производных трифенилвисмута (V) в реакциях О- и N-фенилирования / А.Ф. Солонинкина, **Ю.Б. Малышева** //

Седьмая конференция молодых ученых-химиков г. Нижнего Новгорода: Докл. конф., Нижний Новгород, 12 мая – 14 мая. 2004. – С. 40.

17. Малышева, Ю.Б. Исследование влияния различных факторов на протекание реакции С-фенилирования с участием металлоорганических производных висмута / **Ю.Б. Малышева**, Д.В. Моисеев, А.В. Гуцин // 4-ая международная конференция молодых ученых «Современные тенденции в органическом синтезе и проблемы химического образования»: Докл. Межд. конф., Санкт-Петербург, 27 июня – 30 июня. 2005. – С. 183.

18. Gushchin, A.V. Effect of air oxygen in some palladium- and copper-mediated reactions of organoantimony and organobismuth compounds / A.V. Gushchin, V.A. Morugova, **Yu.B. Malysheva**, D.V. Moiseev, V.A. Dodonov // From molecules towards materials: Докл. Межд. конф., Nizhny Novgorod, September 3 – September 11. 2005. – P. 37.

19. Malysheva, Yu.B. The pathways of palladium-catalyzed homo- and cross-coupling reactions of organobismuth compounds / **Yu.B. Malysheva**, D.V. Moiseev, A.V. Gushchin // From molecules towards materials: Докл. Межд. конф., Nizhny Novgorod, September 3 – September 11. 2005. – P. 69.

20. Malysheva, Yu.B. Homo- and cross-coupling reactions of organobismuth compounds / **Yu.B. Malysheva**, A.V. Gushchin // Европейский конгресс молодых химиков «YoungChem 2005»: Докл. Межд. конф., Rydzyna, Poland, October 12 – October 16. 2005. – P. 79.

21. Малышева, Ю.Б. Разложение пентавалентных производных висмута типа Ph_3BiX_2 в условиях катализа солями меди / **Ю.Б. Малышева**, Д.В. Моисеев, А.В. Гуцин // 10-ая Нижегородская сессия молодых ученых (естественнонаучные дисциплины). «Голубая Ока»: Докл. конф., Нижний Новгород, 16 апреля – 21 апреля. 2005. – С. 195-196.

22. Косов, Д.Ю. Исследование катализируемого палладием кросс- и гомосочетания сульфонатов и фенолятов трифенилвисмута / Д.Ю. Косов, **Ю.Б. Малышева** // Восьмая конференция молодых ученых-химиков г. Нижнего Новгорода: Докл. конф., Нижний Новгород, 12 мая – 14 мая. 2005. – С. 30.

23. Руденко, С.В. Основные направления катализируемого медью распада дикабоксилатов и дигалогенидов трифенилвисмута / С.В. Руденко, **Ю.Б. Малышева** // Восьмая конференция молодых ученых-химиков г. Нижнего Новгорода: Докл. конф., Нижний Новгород, 12 мая – 14 мая. 2005. – С. 46.