ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2019, том 55, № 11, с. 1647–1659

УДК 547.569

МЕДЬ В РЕАКЦИЯХ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ: II.[1] АРИЛИРОВАНИЕ ТИОЛОВ

© 2019 г. А. В. Мурашкина, А. Ю. Митрофанов, И. П. Белецкая*

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», химический факультет, 119991, Россия, г. Москва, Ленинские горы 1, стр. 3
**e-mail: beletska@org.chem.msu.ru*

Поступила в редакцию 20 июня 2019 г.
После доработки 04 сентября 2019 г.
Принята к публикации 04 сентября 2019 г.

В обзоре представлен анализ литературы за последние годы по применению медного катализа в реакции образования связи C-S между арилгалогенидами и тиолами. Обзор охватывает использование безлигандных систем, воды в качестве растворителя и регенерируемых катализаторов.

Ключевые слова: медный катализ, кросс-сочетание, арилирование тиолов, «зеленая химия», регенерируемые катализаторы.

DOI: 10.1134/S0514749219110016

ВВЕДЕНИЕ

Тиоэфирные фрагменты присутствуют во многих важных для биологии, фармацевтики [1], пищевой индустрии и полимерной химии препаратах. Вещества, содержащие тиоэфирную группу, входят в состав лекарств, применяемых для лечения диабета, воспалительных процессов, болезней Паркинсона и Альцгеймера, раковых опухолей и других. Разработка методов синтеза данных соединений является крайне важным и актуальным вопросом синтетической и промышленной химии [2].

Тиоэфиры, в основном, получают по реакциям арилгалогенидов с тиолами при катализе комплексами переходных металлов [3].

Легкое окисление тиолов до соответствующих дисульфидов является существенным недостатком их использования. Дисульфиды в условиях металл-катализируемого катализа способны реагировать с арилгалогенидами, но, в отличие от тиолов, реакции, как правило, проходят труднее и требуют более длительного времени для завершения. Необходимым условием является введение восстанавливающих агентов, в качестве которых преимущественно используют металлы (магний [4, 5], цинк [6] или железо [7] и другие [8, 9]).

В 1984 году Yamamoto и Sekine опубликовали первую работу в области синтеза тиоэфиров при участии металлической меди, оксидов меди (I) и (II), взятых в стехиометрических соотношениях [10]. В сочетаниях с арил- и алкилйодидами и бромидами использовались как предварительно синтезированные соли CuSAr, так и исходные тиофенолы (или дифенилдисульфиды) в присутствии металлической меди. Реакции проводились в автоклавах при температурах свыше 240°C в инертной атмосфере.

Позднее были разработаны методики арилирования тиолов в более мягких условиях, выполненные в каталитических условиях с использованием в качестве катализаторов соединений палладия [11–15], никеля [16–19], железа [20–24], цинка [25], кобальта [26, 27], а также при сокатализе железа и меди [28, 29].

Арилирование тиолов, катализируемое соединениями меди, представляет альтернативу более дорогому палладию и его комплексам с фосфиновыми лигандами, токсичному никелю и кобальту, и является интенсивно развивающимся перспективным для промышленности направлением.

1. МЕДЬ-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ АРИЛИРОВАНИЕ ТИОЛОВ В ПРИСУТСТВИИ ЛИГАНДОВ

В гомогенном медь-катализируемом арилировании тиолов по Ульману используется широкий ряд

[1] Сообщение I см. [1].

различных лигандов. Предполагается, что введение лиганда повышает растворимость соединений меди, стабилизирует катализатор в реакционной среде, позволяя провести превращения в более мягких условиях за меньшее время.

В реакцию арилирования удается ввести как ароматические, так и алифатические тиолы. Однако сочетание арилгалогенидов с алифатическими тиолами, в отличие от ароматических, часто проходит с низкими выходами и требует более жестких условий: введения сильного основания, применения высоких температур и увеличения времени реакции. Тем не менее, синтез тиоэфиров с высокими выходами по реакциям арил- и алкилтиолов с йодидами удается осуществить как с предварительно выделенными комплексами меди [30–32], так и с солями меди (I) и (II) в присутствии различных лигандов [33–47].

В отличие от соответствующих йодидов, арилирование с участием арилбромидов и хлоридов проходит с меньшими выходами [48–50], за исключением галогенидов с электроноакцепторными группами. В литературе встречаются примеры реакций арил- [51–53], винилбромидов [54–56] и арилхлоридов [57–59] с различными тиолами.

Cu-катализируемое арилирование алкил-, (гетеро)арилтиолов электронодефицитными и электронообогащенными (гетеро)арилйодидами и бромидами может быть осуществлено с хорошими и высокими выходами и в отсутствии дополнительных лигандов.

2. МЕДЬ-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ АРИЛИРОВАНИЕ ТИОЛОВ В ОТСУТСТВИИ ЛИГАНДОВ

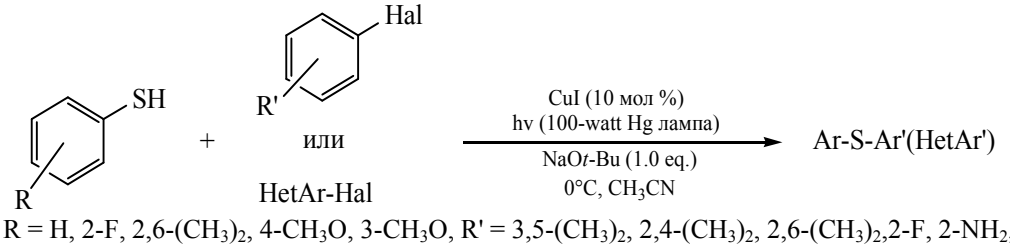
Для осуществления реакции арилирования тиолов в отсутствии лигандов, как правило, используют координирующие полярные растворители. Так, CuI (1–2.5 мол %) в *N*-метилпирролидоне с высокими выходами катализирует реакцию тиофенолов с арилгалогенидами как при MW-излучении (в течение 2–6 ч) [60], так и при 100°C (в течение 16 ч) [61]. В качестве растворителей также могут быть использованы ДМФА и ДМАА [62].

Peters с сотр. выполнили первое фотоиндуцированное CuI-катализируемое сочетание тиофенолов с арилйодидами и бромидами в ацетонитриле в мягких условиях (при 0°C) без дополнительного введения лиганда (схема 1) [63]. Авторы осуществили реакцию между CuI, PhSH, NaO*t*-Bu, взятыми в эквимолярных количествах, в CH_3CN и в присутствии избытка 12-краун-4 и выделили светло-желтые кристаллы состава $[Cu_5(SPh)_7][Na(12\text{-краун-}4)_2]_2$. Интересно отметить, что при растворении этих кристаллов в CH_3CN образуются частицы $[Cu(SPh)_2]^-$ и $[Cu_2(SPh)_3]^-$, аналогичные частицам, выделенным при проведении реакции в растворе в каталитических условиях. Вероятно, эти отрицательно заряженные частицы непосредственно участвуют в каталитическом цикле и переходят в состояние эмиссии при облучении на коротких длинах волн видимого диапазона (показано, что при изменении диапазона волн (>500 нм) реакции C–S сочетания не проходят).

Тиофенолы реагируют с арилйодидами в толуоле при катализе CuI. В этом случае необходимо использование межфазного переносчика *н*-Bu_4NBr и основания (NaOH). Однако этилтиол с высокими выходами реагирует с электронодонорными и нейтральными арилйодидами в присутствии другого основания (K_3PO_4) в ДМФА (выходы до 86%) [64].

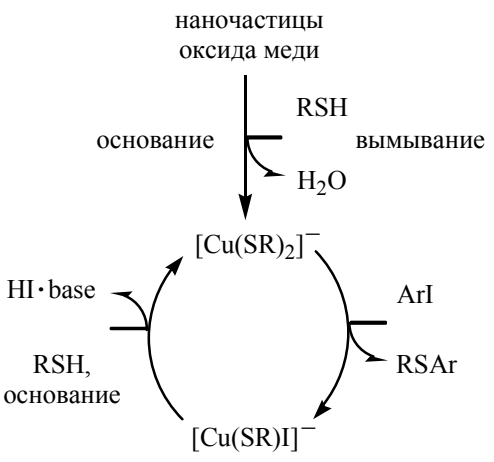
Кроме арилгалогенидов, 2-йодхалькогенофены (Se, Te) реагируют с тиолами при катализе CuI (5 мол %) в диоксане в присутствии основания (NaOH). В случае 2-бромхалькогенофенов необходимо использование большего количества катализатора CuI (10 мол %) и основания K_3PO_4 [65].

Схема 1.



Hal = I, R = H, 2-F, 2,6-$(CH_3)_2$, 4-CH_3O, 3-CH_3O, R' = 3,5-$(CH_3)_2$, 2,4-$(CH_3)_2$, 2,6-$(CH_3)_2$,2-F, 2-NH_2, 4-NO_2, 4-CN, 4-CH_3, Het(Ar) = 3-Py, 3-тиофенил, 2-тиофенил, 5-индолил,1-нафтил (5–8 ч, 63–90%);
Hal = Br, R = Ph, R' = 2-CH_3, 4-CF_3, 4-CH_3O (12–24 ч, 59–73%).

Схема 2.



Оксиды меди в отсутствии хелатирующих лигандов проявляют активность в реакциях с тиолами. Так, коммерчески доступный Cu_2O (0.5 мол %) в присутствии основания в диоксане катализирует кросс-сочетание алкил- и арилтиолов с арилйодидами (выходы до 99%) [66] и винилйодидами (выходы до 97%). Тиолы реагируют с винилбромидами в присутствии больших количеств Cu_2O (5 мол %) и при участии лиганда 1,10-фенантролина (10 мол %). В этих условиях винилхлорид не реагируют с додецилтиолом даже в присутствии лиганда [67].

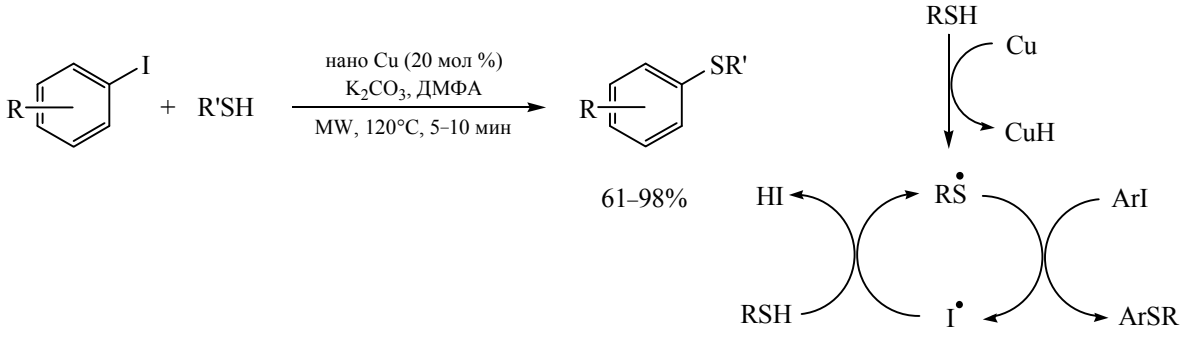
Эти же авторы показали, что порошок CuO (5 мол %) с основанием Cs_2CO_3 в ДМСО с высокой эффективностью катализирует сочетание тиолов с арилйодидами [68]. Однако отмечено, что в этих условиях электроноакцепторные (3-$COCH_3$, 4-$COCH_3$, 4-NO_2, 4-CF_3, 2-пиридил, 3-пиридил) арилйодиды способны реагировать с арил- и алкилтиолами в отсутствии катализатора за то же время (выходы 31–99%). Данных о возможности рециклизации катализатора в этой системе не приводится.

Для объяснения механизма реакции и исследования природы активных частиц, Анаников с сотр. исследовали влияние различной морфологии оксидов меди (I) и (II) на выход продуктов арилирования [69]. Авторы работы установили, что, вне зависимости от выбранного оксида меди, реакция протекает в гомогенном варианте с образованием частиц тиолата меди на поверхности катализатора, вымыванием частиц $[Cu(SPh)_2]^-$ и $[Cu(SPh)I]^-$ в раствор и, как следствие, с изменением начальной морфологии оксида (схема 2). В случае CuO, аналогично обнаруженному Yamamoto результату в работе [10], наблюдается образование соответствующего дисульфида, что, вероятно, связано с восстановлением оксида тиолом до тиолата меди (I). Авторы успешно использовали тиолат меди $[CuSPh]_n$, полученный при обработке октаэдрического Cu_2O тиофенолом, в качестве катализатора реакции алифатических и (гетеро)-ароматических тиолов с электронодонорными и акцепторными арилйодидами (выходы 41–85%).

Наночастицы Cu (CuNPs) также проявляют активность в реакциях тиолов с арилгалогенидами. Так, Ranu с сотр. показали [70], что арилирование арил- и алкилтиолов электронообогащенными и электронодефицитными арилйодидами в ДМФА с высокими выходами проходит при катализе CuNPs (20 мол %, размер частиц составляет 4–6 нм) в условиях MW-излучения (схема 3). Наночастицы оказались более активны по сравнению с металлической медью [10] и порошком меди. В этих условиях выход диарил- или диалкилдисульфида, не превышает 2–5%. Для объяснения пути протекания реакции, авторы предложили радикальный механизм процесса с экспериментальным подтверждением при действии радикальных ловушек. К сожалению, авторы не приводят информацию о возможности рециклизации катализатора.

Особый интерес для промышленности представляет разработка регенерируемых каталитических систем, так как они имеют ряд принципиальных преимуществ, важных для создания дешевых и экологически безопасных процессов получения органических соединений, таких как упрощение выделения и очистки продуктов реакции, многократное использование катализатора.

Схема 3.



R = H, 4-OCH_3, 3-OCH_3, 2-CH_3, 2-NH_2, 4-NO_2, 2-Cl, 1-нафтил, 4-OH, 4-Br;
R' = Ph, 4-Cl-C_6H_4, 4-CH_3-C_6H_4, 4-NH_2-C_6H_4, Bn, *n*-Bu, *н*-$C_{12}H_{25}$.

I. РЕГЕНЕРИРУЕМЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ АРИЛИРОВАНИЯ ТИОЛОВ

С позиций «зеленой химии», перспективным представляется замена дорогих, легколетучих, высококипящих и токсичных растворителей на доступные и дешевые, экологически безопасные и биоразлагаемые альтернативные источники, например, воду [71, 72], ПЭГ, глицерин, ионные жидкости.

Так, в воде при катализе CuCl в присутствии лиганда *транс*-1,2-диаминоциклогексана тиофенолы реагируют с электронодонорными и электроноакцепторными арилйодидами и электроноакцепторными арилбромидами с высокими выходами (до 99%) [73]. 4-Аминобромбензол реагирует с тиолом в присутствии NaI (для *in situ* замены атома брома). Водный раствор CuCl с лигандом может быть повторно использован как минимум 3 раза без значительного снижения его активности (схема 4).

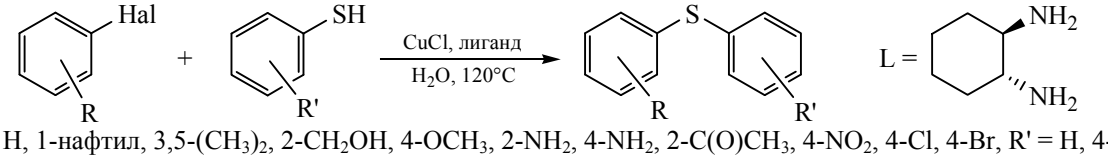
Наночастицы CuI в воде в присутствии *трет*-Bu_4NOH, выполняющего роль и основания, и лиганда, эффективно катализируют реакции алифатических и ароматических тиолов с арилйодидами (1.5 мол % CuI, 50°C, 24 ч) и бромидами (3 мол %, 80°C, 48 ч) [74]. Электроноакцепторные арилхлориды (4-CF_3 и 4-NO_2) в реакции с тиофенолом приводят к низким выходам (21% и 16% соответственно) даже с 5 мол % катализатора при 80°C в течение 72 ч. Выход побочного дисульфида в этих условиях в инертной атмосфере не превышает 2–4%. На примере модельной реакции тиофенола с 4-йодфторбензолом и 4-бромфторбензолом авторы показали, что каталитическая система может быть рециклизована 4 раза без снижения выхода тиоэфира.

Показано [75], что система CuI в ПЭГ-1000 или в ПЭГ-1000–вода с основанием K_3PO_4 подходит для осуществления реакции арилйодидов с арил- и алкилтиолами.

4-Бромацетофенон в этих условиях реагирует с тиофенолом с меньшим выходом (62%). На примере модельной реакции тиофенола и йодбензола, но в присутствии другого основания (NaOH), удается рециклизовать систему CuI–ПЭГ-1000 6 раз.

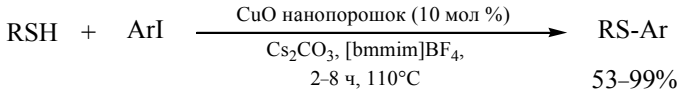
Kumar с сотр. при катализе CuI в глицерине осуществили кросс-сочетание арил- и алкилтиолов с различными (гетеро)арилйодидами (выходы 79–93%), а также тиофенолов с электронодонорными (выходы 33–62%) и электроноакцепторными (выходы 64–83%) бромидами и электроноакцептор-

Схема 4.



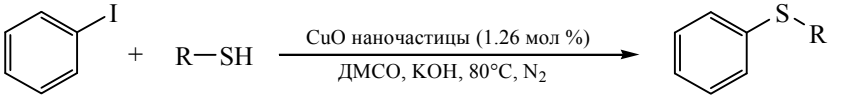
Hal = I, R = H, 1-нафтил, 3,5-$(CH_3)_2$, 2-CH_2OH, 4-OCH_3, 2-NH_2, 4-NH_2, 2-C(O)CH_3, 4-NO_2, 4-Cl, 4-Br, R' = H, 4-Cl, 4-CH_3, 4-OCH_3, 2-NH_2, 2-пиридил (66–98%); Hal = Br, R = 4-NH_2, 2-C(O)CH_3, 2-C(O)CH_3-5-F, 4-NO_2, 2-NO_2-4-CF_3, R' = H, 4-Cl, 4-OCH_3, 2-пиридил (71–95%).

Схема 5.



R = Ph, 4-OCH_3-C_6H_4, 4-Cl-C_6H_4, 2-Py, 2-бензимидазолил, каптопил, *N*-Boc L-пеницилламин;
Ar = Ph, 4-OCH_3-C_6H_4, 2-OCH_3-C_6H_4, 4-CH_3-C_6H_4, 4-Br-C_6H_4, 2-NH_2-C_6H_4, 3-Py.

Схема 6.



R = Ar: Ph (95%), 4-$C_6H_4CH_3$ (96%), 4-$C_6H_4OCH_3$ (99%), 4-C_6H_4Br (95%), 2-C_6H_4Br (90%), 4-$C_6H_4NO_2$ (88%), 2-нафтил (92%) (4–11 ч); R = Алк: Et (95%), *n*-Bu (96%), *н*-C_6H_{13} (91%), *н*-C_8H_{17} (90%), *н*-$C_{10}H_{21}$ (89%), *н*-$C_{12}H_{25}$ (85%), Bn (98%) (9–15 ч)

ными хлоридами (45–78%) в инертной атмосфере [76]. На примере модельной реакции йодбензола и тиофенола повторно использовали раствор CuI в глицерине 3 раза с хорошими выходами.

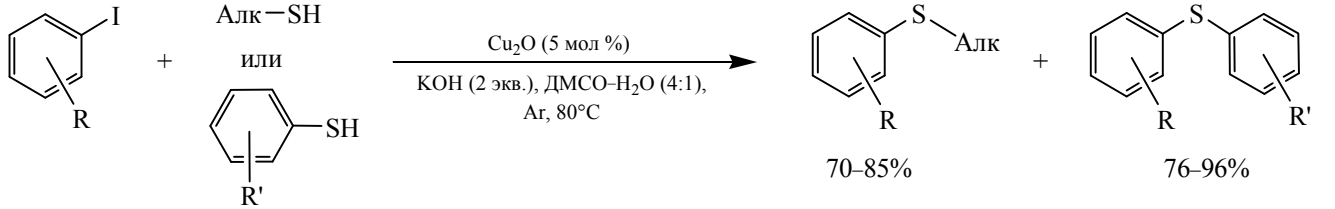
Ионные жидкости также оказываются прекрасными рециклизуемыми средами для проведения реакции арилирования тиофенолов. Нанопорошок CuO (10 мол %) в ионной жидкости [bmmim]BF_4 (на основе 1-бутил-2,3-диметилимидазол тетрафторбората) с выходами от умеренных до высоких катализирует реакцию (гетеро)арилйодидов с алкил- и (гетеро)арилтиолами (53–99%) [77] (схема 5). Для сравнения, в ДМСО реакция 4-йоданизола с тиофенолом проходит с меньшим выходом за то же время (80%, 2 ч). Интересно отметить, что и катализатор CuO и ионная жидкость могут быть рециклизованы до 3 и 4 раз, соответственно, с выделением продукта с хорошими выходами.

Наночастицы CuO в малой концентрации (1.26 мол %) в ДМСО в присутствии другого основания (KOH) с высокими выходами катализируют реакцию алкилтиолов и тиофенолов с йодбензолом (при 80°C) (схема 6). Однако система подходит только для реакций электроноакцепторных (4-NO_2) и нейтральных арилйодидов: в этих условиях тиофенол реагирует с 4-йоданизолом с низким выходом (14% за 5 ч), с бромбензолом – с умеренным выходом (37% за 10 ч), в это же время с хлорбензолом реакция практически не проходит (5%, за 10 ч). Наночастицы CuO удается рециклизовать, и на примере модельной реакции йодбензола с тиофенолом показана возможность повторного их использования до 3 раз с падением выхода продукта (выход на 1 цикле – 95, на 3 цикле – 81%) [78, 79].

Feng с сотр. установили [80], что наличие следов воды в ДМСО (1:4) не только не снижает, но и способствует улучшению выхода продуктов реакций (гетеро)арилйодидов с алкил-, (гетеро)арилтиолами. Реакции проходят при катализе Cu_2O (5 мол %) в присутствии основания KOH в инертной атмосфере при 80°C (схема 7). Также авторам удалось рециклизовать катализатор 3 раза в модельной реакции тиофенола с йодбензолом, но с заметным падением выхода на третьем цикле (выход на 1 цикле – 86%, на 2 цикле – 80%, на 3 цикле – 68%).

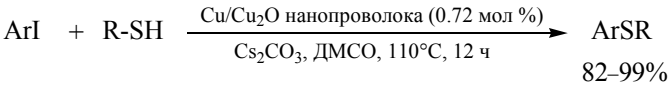
Интересно отметить, что пленка Cu_2O (3 нм) на поверхности нанопроволоки меди также оказывается активна в реакции арил- и алкилтиолов с арилйодидами в ДМСО (выходы до 99%). Катали-

Схема 7.



R = H, 2-CH_3, 4-CH_3, 2-OCH_3, 4-OCH_3, 4-Cl, 4-Br, 4-C(O)H, 4-NO_2, 4-CF_3, 1-нафтил, 3-пиридил, 2-тиофенил; R' = H, 2-NH_2, 4-NH_2, 2-CH_3, 3-CH_3, 4-CH_3, 2-OCH_3, 3-OCH_3, 4-OCH_3, 4-F, 4-Cl, 4-Br, 4-NO_2, 2-пиридил,
Алк = бензил, циклогексил, *n*-Bu, *н*-C_8H_{17}, *н*-$C_{12}H_{25}$.

Схема 8.



Ar = H, 3-CF_3, 4-F, 3-Cl, 4-NO_2, 2-CH_3, 3,5-$(CH_3)_2$, 2,4,6-$(CH_3)_3$,
R = *н*-C_8H_{17}, 2-OCH_3-C_6H_4, 4-NH_2-C_6H_4, 2,4-F_2-C_6H_4, 2-нафтил.

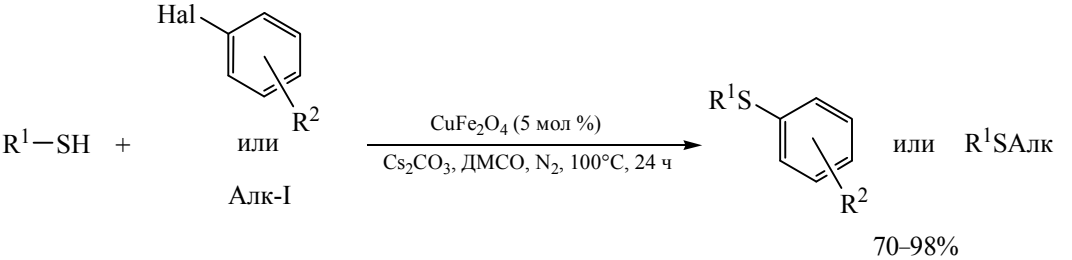
затор в достаточно малых количествах 0.72 мол % проявляет высокую активность в реакции арилирования тиолов (схема 8). На примере модельной реакции 4-йодтолуола с 1-октилтиолом показана возможность рециклизации катализатора до 5 раз без заметного снижения его активности и изменения морфологии катализатора (выход на 1 цикле – 92%, на 2 цикле – 99%, на 5 цикле – 95%) [81].

Биметаллический нанопорошок $CuFe_2O_4$ в безлигандных условиях позволяет осуществить реакции арил- и алкилтиолов, а также дифенилдисульфида не только с арил-, алкилйодидами, но и арилбромидами в инертной атмосфере в ДМСО при 100°C с высокими выходами [82] (схема 9). Однако хлорбензол в этих условиях не реагирует с тиофенолом. Интересно отметить, что в этих условиях дифенилдисульфид реагирует с электронодонорными и электроноакцепторыми арилйодидами и алкилйодидами с высокими выходами (до 97%). Дифенилдисульфид, в отличие от тиофенола, реагирует с электронодонорными арилйодидами с большим выходом за то же время реакции (24 ч). Катализатор легко отделяется из реакционной смеси магнитом и может быть рециклизован 3 раза в модельной реакции йодбензола и тиофенола без снижения каталитической активности (выход 98% на 1 цикле, выход 89% на 3 цикле).

Позднее Karvembu с сотр. показали [83], что сочетание тиофенола с активированными (гетеро) арилбромидами и хлоридами при катализе наночастицами CuO (3 мол %) в *N*,*N*-диметилацетамиде в присутствии основания может быть выполнено и при низкой температуре (27°C) (схема 10). Реакции алифатических тиолов с арилгалогенидами в работе не рассматривались. Катализатор в реакции арилирования фенола 4-бромобензонитрилом был рециклизован 4 раза (с выходом 90% на 1 цикле, с выходом 89% на 4 цикле).

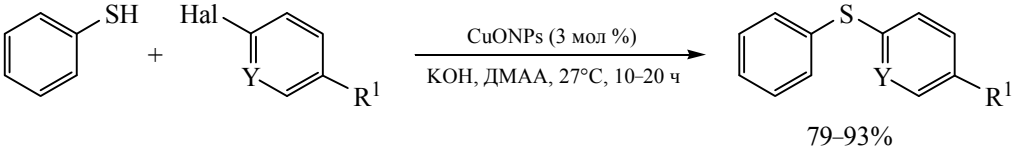
Однако в случае иммобилизации катализатора на различные носители (подложки) удается получить высоко диспергированные каталитически активные частицы, и, как следствие, значительно снизить расход катализатора, упростить процедуру его очистки и рециклизации. В этом случае подложка выполняет роль стабилизатора наночастиц и предотвращает их агрегацию в ходе реакции.

Схема 9.



Алк = $C_{10}H_{21}$, C_8H_{17}, C_6H_{13}; Hal = I, Br; R^2 = H, 2-OH, 3,5-$(CH_3)_2$, 3-OCH_3, 4-OCH_3, 4-CH_3, 4-*t*-Bu, 4-*i*-Pr, 4-F, 4-Cl, 4-I, 4-CN, 2-NO_2, 4-NO_2, 3-CF_3; R^1 = C_5H_{11}, Bu, Cy, Ph, 4-CH_3-C_6H_4, 4-OCH_3-C_6H_4, 4-Br-C_6H_4, 1-нафтил, 2-нафтил.

Схема 10.



Hal = Br, Y = N; Hal = Br, Cl, Y = CH; R^1 = CN, CHO, C(O)CH_3, CF_3.

1. ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ НА ПОДЛОЖКАХ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ В АРИЛИРОВАНИИ ТИОЛОВ

Один из способов иммобилизации катализатора заключается в комплексообразовании солей меди в различных степенях окисления с лигандами-линкерами, пришитыми на подложки. Примерами таких материалов для гетерогенизации солей меди являются фуфурол-функционализированный 4-аминополистирол, комплекс полистирола с криптандом-22 [84, 85], фурфурол-функционализированный мезопористый оксид кремния и покрытые оксидом кремния и 4'-(4-гидроксифенил)-2,2':6',2"-терпиридином ферромагнитные наночастицы [86, 87].

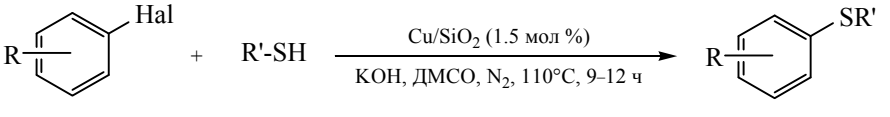
Так, гибридный органо-неорганический материал, полученный гель-золь процедурой из силикагеля и диамина был использован для иммобилизации солей меди и проявил высокую каталитическую активность в реакции тиофенола с йодбензолом, значительно превышающую активность самих солей в тех же условиях. Интересно отметить, что в этих условиях тиофенол может быть заменен на дифенилдисульфид, но с образованием диарилсульфида с меньшим выходом (88%). В качестве растворителя использован мезителен, способный предотвратить вымывание меди при высоких температурах. Кинетические исследования показывают, что каталитическими свойствами обладает именно CuCl, образующийся из $CuCl_2$. Вымывание меди в ходе реакции не наблюдалось, однако, катализатор рециклизуется плохо, что, возможно, связано с агрегацией меди на поверхности [88].

Другой материал, также полученный золь-гель процедурой, на основе амин-функционализированных наночастиц силикагеля, был применен для иммобилизации стабилизированных полиэтиленимином наночастиц Cu(0)NPs [89] (схема 11). Катализатор Cu(0)NPs (1.5 мол %) был активен в реакции арил- и алкилтиолов с электроноакцепторными и электронодонорными арилйодидами (выход 70–96%) и бромидами (выход 65–85%) за 9–12 ч. В модельной реакции йодбензола и тиофенола Cu(0)NPs были рециклизованы 3 раза (выход на 1 цикле – 96%, на 3 цикле – 82%). Авторы предположили, что катализ арилирования тиолов проходит гетерогенно с адсорбцией арилгалогенида и тиола на поверхности наночастиц CuNPs.

Иммобилизованные на модифицированную допамином поверхность феррита (α-Fe_3O_4) наночастицы Cu(0)NPs проявили большую активность в малых количествах (0.82 масс %, с размером частиц 10–25 нм) в реакциях различных арилйодидов и активированных арилбромидов (схема 12). Авторы показали, что катализатор может быть рециклизован как минимум 3 раза с сохранением размера, морфологии и активности наночастиц [90].

Подложки могут непосредственно, без участия объемных лигандов, выступать в роли стабилизатора для соединений меди и нередко оказывают влияние на каталитическую активность иммобилизованных наночастиц. Например, Ranu с сотр. иммобилизовали $CuSO_4$ на Al_2O_3 и осуществили катализ с его участием в аэробных условиях в реакциях тиолов с алкил- и (гетеро)арилйодидами:

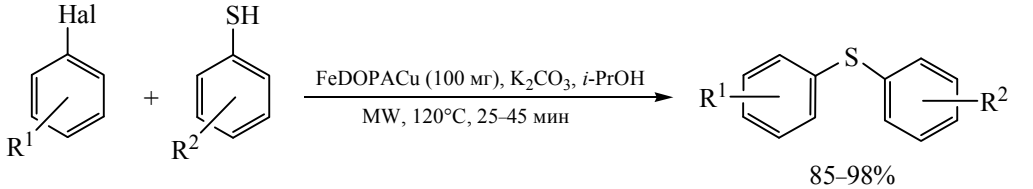
Схема 11.



I, 70–96%.
Br, 65–85%.

Hal = I, Br; R = H, 4-I, 4-CH_3, 4-CH_3O, 4-NO_2, 4-OH, 4-$C(O)CH_3$; R' = Ph, Cy, Et, $C_{12}H_{25}$.

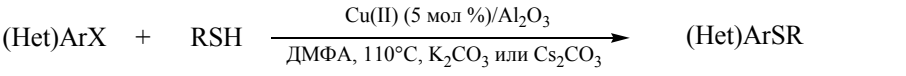
Схема 12.



85–98%

Hal = I, R^1 = 3-NO_2, 4-CH_3, 2-CH_3, 4-OCH_3; Hal = Br, R^1 = 4-NO_2, 4-$C(O)CH_3$; R^2 = H, 4-Cl, 4-NO_2.

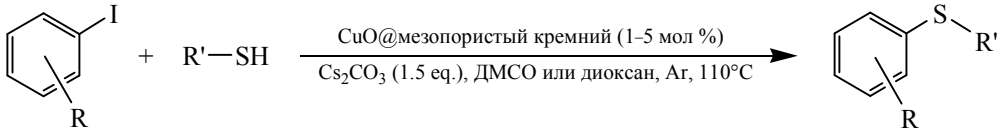
Схема 13.



I, 70–98% (7–10 ч).
Br, 73–95% (7.5–10 ч).

R = (Het)Ar, Алк, X = I, Br.

Схема 14.



66–97%

R' = Ph, 1-метил-1*H*-имидазолил-2, C_5H_{11}, циклогексил, *н*-$C_{12}H_{25}$;
R = H, 2-CH_2OH, 4-CH_3, 4-OCH_3, 2-NH_2, 2-NO_2, 3-пиридил, 3-C(O)CH_3, 4-C(O)CH_3, 3-C(O)OCH_3, 4-C(O)OC_2H_5.

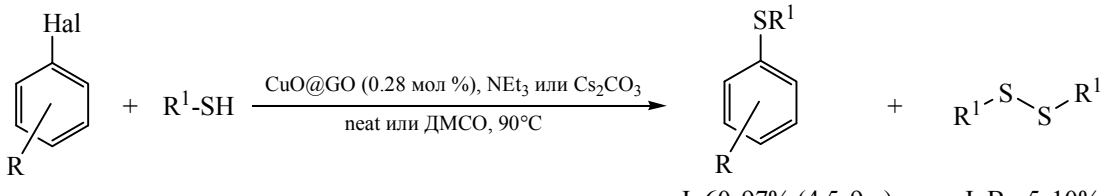
тиоэфиры в ДМФА в присутствии основания K_2CO_3 могут быть получены с выходами до 98% за 7–10 ч [91] (схема 13). Для реакции тиолов с арилбромидами потребовалось введение более сильного основания – Cs_2CO_3 (выходы до 95% за то же время). Интересно отметить, что в этих условиях как с арилйодидами, так и с арилбромидами не наблюдается образование диалкил- или диариддисульфидов. На примере модельной реакции катализатор был рециклизован 8 раз без заметного вымывания меди в раствор и снижения его активности.

В качестве носителей для наночастиц CuO были использованы: «черный ацетилен» («acetylene black») и активированный уголь [92], мезопористый оксид кремния [93], оксид графена [94], амин-функционализированный мезопористый оксид циркония [95].

Так, CuO был получен по золь-гель методу на мезопористом оксиде кремния [93]. Катализатор проявил активность (1.0–5.0 мол %) в реакциях алкил- и (гетеро)арилтиолов не только с электроноакцепторными, но и с электронодонорными арилйодидами (выходы до 97%) (схема 14). К сожалению, авторы не приводят информацию об активности катализатора в реакциях арилбромидов с тиолами. Материал был рециклизован в модельной реакции 4-йодтолуола с 1-додецилтиолом 4 раза с относительно небольшим падением выхода (с 85% на 1 цикле до 78% на 4 цикле).

Сферические наночастицы CuO (5.1 масс % Cu, с размером частиц 40–70 нм), иммобилизованные на оксид графена (GO), оказались наиболее активны [94]: малых количеств CuO/GO (6 мг, 0.28 мол %) оказывается достаточно для катализа реакций тиолов не только с алкил-, (гетеро)арилйодидами, но и с бромидами и хлоридами (схема 15). В реакциях тиолов с йодидами и бромидами в присутствии основания Et_3N без растворителя выход побочного диарилдисульфида не превысил 10%. Для реакции электронообогащенных и электронодефицитных арилхлоридов с тиолами необходимо введение более сильного основания (Cs_2CO_3)

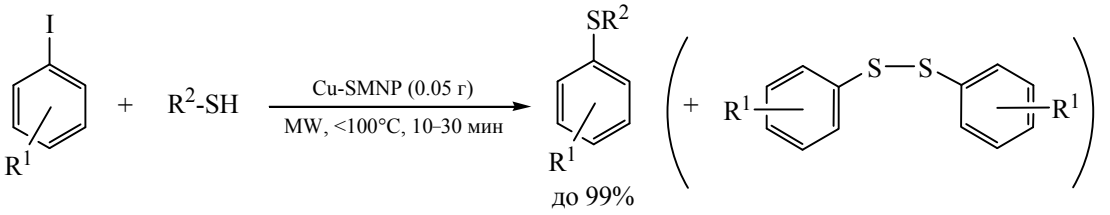
Схема 15.



I, 60–97% (4.5–9 ч). I, Br, 5–10%.
Br, 73–87% (12.5–15 ч). Cl, 5–20%.
Cl, 50–86% (14–24 ч).

Hal = I, Br, Cl; 2-нафтил; R = H, 4-CF_3, 4-CH_3, 3-CH_3, 4-OCH_3, 4-*t*-Bu, 4-F, 4-NO_2, 3-NO_2, 4-NH_2, 2-Py, 3-Py, Cy;
R^1 = Ph, 3-NO_2-C_6H_4, Bu, 4-Cl-C_6H_4, 4-CH_3-C_6H_4.

Схема 16.



R^1 = 4-NO_2, 3-NO_2, 3-CF_3, 4-Cl, 1,2,3,4,5-F_5, 4-F, 4-OCH_3, 4-CH_3; R^2 = Ph, 4-CH_3-C_6H_4, 2-нафтил, Pr.

в ДМСО (14–24 ч, выход 50–86%), однако выход побочного диарилдисульфида в этих условиях возрастает (5–20%). На примере модельной реакции тиофенола с йодбензолом (с основанием Cs_2CO_3) авторы рециклизовали катализатор 6 раз без падения выхода продукта. Замена основания на КОН в рециклизации в модельной реакции привела к снижению выхода продукта к 4 циклу, что авторы связывают с частичным растворением подложки и агрегированием наночастиц CuO. Это интересный факт влияния основания не только на генерирование сульфид-аниона, но и на состояние катализатора.

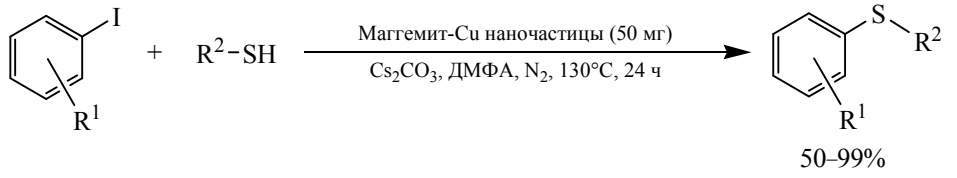
Наночастицы CuNPs также были получены на различных высокопористых неорганических и органических подложках, таких как: гексагональный микропористый кремний [96], маггемит [97], хитозан [98] и порошковое железо [99].

Нередко в ходе получения поверхность иммобилизованных наночастиц оказывается окислена. Например, CuNPs (размер частиц 2–3 нм), иммобилизованные на подложку из гексагонального микропористого кремния на >60% меди состоят из Cu(0) и оставшаяся медь находится в состояниях Cu(I) и Cu(II) [96]. Катализатор в малых количествах (0.05 г, 0.51 масс % Cu) в условиях MW-излучения в ацетонитриле проявил схожую с [70] высокую активность и селективность в реакциях арилйодидов с тиофенолами (схема 16). Важно отметить, что доля диарилдисульфида возрастает при переходе к электронообогащенным арилйодидам. Реакция не подходит для арилирования алкилтиолов: пропилтиол реагирует с 4-нитройодбензолом в этих условиях с низким выходом (<10% за 30 мин). Активность катализатора в реакциях с арилбромидами не приводится. В модельной реакции тиофенола и йодбензола катализатор был рециклизован 3 раза (выход на 1 цикле – 96%, на 3 цикле – 93%).

Нанокомпозит меди и маггемита (γ-Fe_2O_3) был получен влажной пропиткой маггемита с последующим дегидратированием [97]. Установлено, что на поверхности маггемита неокисленная медь составляет 80%, оставшаяся медь представлена Cu(II). Нанокомпозит катализирует реакцию тиофенолов с 4-нитройодбензолом и йодбензолом с образованием диарилсульфидов с высоким выходом (схема 17). С умеренным выходом в этих условиях проходят реакции 4-йодтолуола с тиофенолами (50–77%). В модельной реакции 4-гидрохинона и йодбензола нанокомпозит рециклизован 6 раз (выход на 1 цикле – 94%, на 6 цикле – 88%).

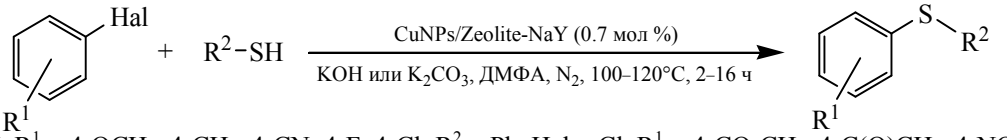
Сравнение каталитической активности CuNPs на подложках из активированного угля, монтмориллонита K10, цеолита-NaY и оксида титана в реакции арилирования тиолов арилгалогенидами выполнено в работе [100]. На примере модельной реакции тиофенола с 4-иодбензонитрилом все катализаторы в малой концентрации (1 мол % Cu) в ДМФА проявили прекрасную каталитическую активность (при 120°C в течение 2 ч), однако при 80°C в течение 4 ч наночастицы CuNPs на цеолите оказались наиболее активны (выход 91%). CuNPs на цеолите и в более низкой концентрации 0.7 мол %

Схема 17.



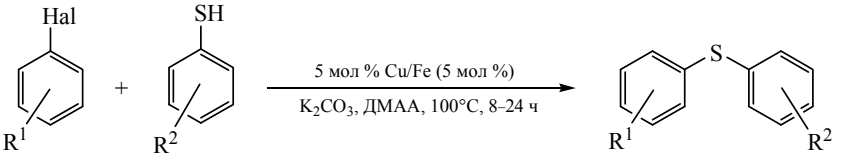
R^1 = H, 4-CH_3, 4-NO_2; R^2 = Ph, 4-CH_3-C_6H_4, 4-OCH_3-C_6H_4.

Схема 18.

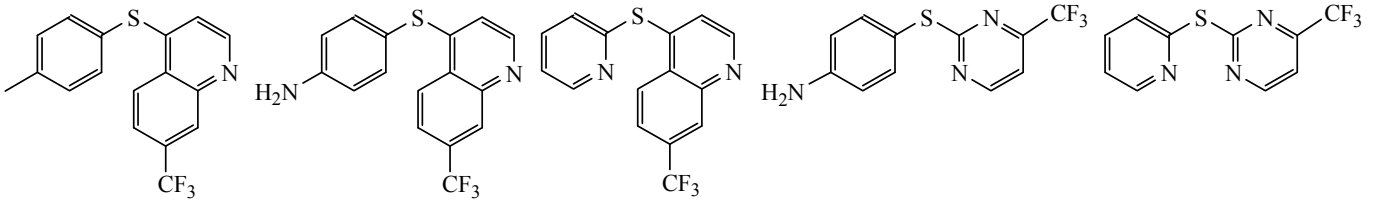


R^2 = Ph, Hal = I, R^1 = 4-OCH_3, 4-CH_3, 4-CN, 4-F, 4-Cl; R^2 = Ph, Hal = Cl, R^1 = 4-CO_2CH_3, 4-$C(O)CH_3$, 4-NO_2, 2-NO_2 (60–99%); R^2 = 2-нафтил, 3,4-Cl_2-C_6H_3, 3,5-$(CF_3)_2$-C_6H_3, 2-бензотиазолил, 2-(1-метилимидазолил), 4-хлоробензил, Cy, *t*-Bu, *н*-C_8H_{17}, Hal = I, R^1 = 4-CN-C_6H_4 (45–98%).

Схема 19.



I, 43-97% (8–24 ч).
Br, 82%, 91% (16 ч).
Cl, 85% (24 ч), 98% (48 ч).



Hal = I, Br, Cl, 1-нафтил, R^1 = H, 4-CH_3, 4-OCH_3, 4-NH_2, 2-*i*-Pr, 4-Br, 3-CN, 4-$C(O)CH_3$, 2-Py, R^2 = H, 2-CH_3, 4-CH_3, 2,6-$(CH_3)_2$, 4-OCH_3, 2-NH_2, $C_{12}H_{25}$.

(при 120°C) с катализируют арилирование тиофенола электроноакцепторными и электронодонорными арилйодидами и электроноакцепторными арилхлоридами (выходы до 99%), однако в этих условиях тиофенол не реагирует с электронодонорными арилбромидами и хлоридами (схема 18). 4-Йодбензонитрил при 100°C в течение 4 ч с хорошими и высокими выходами реагирует с (гетеро)арилтиолами и (4-хлорбензил)тиолом, а также в присутствии более сильного основания (KOH) становится возможным арилирование алкилтиолов (80–97%). В модельной реакции катализатор был успешно рециклизован 4 раза без агрегирования и заметного вымывания частиц металла в раствор (выход на 1 цикле 99%, вымывание меди в раствор составило 0.12%, на 4 цикле – 98%, вымывание меди в раствор составило 0.02%).

Интересные свойства проявляет биметаллическая система, состоящая из 5% меди, нанесенной на порошок железа [99]. Благодаря проявлению железом восстановительных свойств, образование побочного диарилдисульфида на начальной стадии оказывается минимизировано. Так, йодбензол в ДМАА при 100°C (схема 19) с умеренным выходом реагирует с додецилтиолом (43%), с хорошими выходами проходит реакция (гетеро)арилйодидов с (гетеро)арилтиолами (58–97% за 8–24 ч). В этих условиях электроноакцепторные арилбромиды и хлориды [4-$C(O)CH_3$ и 4-CN] реагируют с тиолами в течение большего времени (16–48 ч). Катализатор легко отделяется и может быть рециклизован 5 раз в реакции тиофенола и йодбензола с выходом 100% на 1 цикле, 98% – на 4 цикле и 80% – на 5 цикле.

Таким образом, из представленных работ можно выделить следующие наиболее перспективные безлигандные гетерогенные каталитические системы на основе нанопорошка $CuFe_2O_4$ [82], CuNPs на подложках из модифицированных силикагеля и феррита [89, 90], $CuSO_4/Al_2O_3$ [91], наночастиц CuO на подложке из оксида графена [94] и биметаллической системы Cu/Fe [99], использование которых позволяет разрешить некоторые из часто встречающихся ограничений медь-катализируемого арилирования тиолов, а именно: арилирование тиолов в более мягких условиях (при темпе-

ратурах < 100°C) за меньшее время; введение в реакцию с галогенидами не только (гетеро-)ароматических тиолов, но и алифатических; осуществление кросс-сочетания тиолов и электронодефицитных и электронообогащенных бромидов и хлоридов; катализ с использованием медных катализаторов в низких концентрациях, а также возможность регенерации и повторного использования каталитической системы без снижения ее активности.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 19-73-00168).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Minghao F., Bingqing T., Steven H.L., Xuefeng, J. *Curr. Top. Med. Chem*. **2016**, *16*, 1200. doi 10.2174/1568026615666150915111741
2. Ghaderi A. *Tetrahedron*. **2016**, *72*, 4758. doi 10.1016/j.tet.2016.06.067
3. Lee C.-F., Liu Y.-C., Badsara S.S. *Chem. Asian J*. **2014**, *9*, 706. doi 10.1002/asia.201301500
4. Kumar S., Engman L. *J. Org. Chem*. **2006**, *71*, 5400. doi 10.1021/jo060690a
5. Taniguchi N., Onami T. *J. Org. Chem*. **2004**, *69*, 915. doi 10.1021/jo030300+
6. Taniguchi N. *J. Org. Chem*. **2004**, *69*, 6904. doi 10.1021/jo040184q
7. Wang H., Jiang L., Chen T., Li Y. *Eur. J. Org. Chem*. **2010**, *2010*, 2324. doi 10.1002/ejoc.201000003
8. Martinek M., Korf M., Srogl J. *Chem. Commun*. **2010**, *46*, 4387. doi 10.1039/c002725a
9. Lumb I., Hundal M.S., Hundal G. *Inorg. Chem*. **2014**, *53*, 7770. doi 10.1021/ic501141m
10. Yamamoto T., Sekine Y. *Can. J. Chem*. **1984**, *62*, 1544. doi 10.1139/v84-263
11. Schopfer U., Schlapbach A. *Tetrahedron*. **2001**, *57*, 3069. doi 10.1016/S0040-4020(01)00157-0
12. Fernández-Rodríguez M.A., Shen Q., Hartwig J.F. *J. Am. Chem. Soc*. **2006**, *128*, 2180. doi 10.1021/ja0580340
13. Barbiéri R.S., Bellato C.R., Dias A.K.C., Massabni A.C. *Catal. Lett*. **2006**, *109*, 171. doi 10.1007/s10562-006-0074-2
14. Fernández-Rodríguez M.A., Hartwig J.F. *J. Org. Chem*. **2009**, *74*, 1663. doi 10.1021/jo802594d
15. Byeun A., Baek K., Han M.S., Lee S. *Tetrahedron Lett*. **2013**, *54*, 6712. doi 10.1016/j.tetlet.2013.09.074
16. Zhang Y., Ngeow K.C., Ying J.Y. *Org. Lett*. **2007**, *9*, 3495. doi 10.1021/ol071248x
17. Jammi S., Barua P., Rout L., Saha P., Punniyamurthy T. *Tetrahedron Lett*. **2008**, *49*, 1484. doi 10.1016/j.tetlet.2007.12.118
18. Zhang J., Medley C.M., Krause J.A., Guan H. *Organometallics*. **2010**, *29*, 6393. doi 10.1021/om100816d
19. Guan P., Cao C., Liu Y., Li Y., He P., Chen Q., Liu G., Shi Y. *Tetrahedron Lett*. **2012**, *53*, 5987. doi 10.1016/j.tetlet.2012.08.055
20. Correa A., Carril M., Bolm C. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2008**, *47*, 2880. doi 10.1002/anie.200705668
21. Wu W.-Y., Wang J.-C., Tsai F.-Y. *Green Chem*. **2009**, *11*, 326. doi 10.1039/b820790a
22. Wu J.-R., Lin C.-H., Lee C.-F. *Chem. Commun*. **2009**, 4450. doi 10.1039/b907362k
23. Sindhu K.S., Thankachan A.P., Thomas A.M., Anilkumar G. *Tetrahedron Lett*. **2015**, *56*, 4923. doi 10.1016/j.tetlet.2015.06.087
24. Akkilagunta V.K., Reddy V.P., Rao K.R. *Synlett*. **2010**, *2010*, 1260. doi 10.1055/s-0029-1219801
25. Thankachan A.P., Sindhu K.S., Krishnan K.K., Anilkumar G. *RSC Adv*. **2015**, *5*, 32675. doi 10.1039/c5ra03869c
26. Wong Y.-C., Jayanth T.T., Cheng C.-H. *Org. Lett*. **2006**, *8*, 5613. doi 10.1021/ol062344l
27. Lan M.-T., Wu W.-Y., Huang S.-H., Luo K.-L., Tsai F.-Y. *RSC Adv*. **2011**, *1*, 1751. doi 10.1039/c1ra00406a
28. Ku X., Huang H., Jiang H., Liu H. *J. Comb. Chem*. **2009**, *11*, 338. doi 10.1021/cc800182q
29. Qu X., Li T., Zhu Y., Sun P., Yang H., Mao J. *Org. Biomol. Chem*. **2011**, *9*, 5043. doi 10.1039/c1ob05155e
30. Gujadhur R.K., Bates C.G., Venkataraman D. *Org. Lett*. **2001**, *3*, 4315. doi 10.1021/ol0170105
31. Barros O.S.d.R., Silva F.R., Nunes V.L. *J. Sulfur Chem*. **2019**, *40*, 9. doi 10.1080/17415993.2018.1519566
32. Baig R.B.N., Vaddula B.R., Nadagouda M.N., Varma R.S. *Green Chem*. **2015**, *17*, 1243. doi 10.1039/c4gc02047b
33. Bates C.G., Gujadhur R.K., Venkataraman D. *Org. Lett*. **2002**, *4*, 2803. doi 10.1021/ol0264105
34. Kwong F.Y., Buchwald S.L. *Org. Lett*. **2002**, *4*, 3517. doi 10.1021/ol0266673
35. Kabir M.S., Van Linn M.L., Monte A., Cook J.M. *Org. Lett*. **2008**, *10*, 3363. doi 10.1021/ol801149n
36. Zhu D., Xu L., Wu F., Wan B. *Tetrahedron Lett*. **2006**, *47*, 5781. doi 10.1016/j.tetlet.2006.05.178
37. Zhang H., Cao W., Ma D. *Synth. Commun*. **2007**, *37*, 25. doi 10.1080/00397910600977533
38. Deng W., Zou Y., Wang Y.-F., Liu L., Guo Q.-X. *Synlett*. **2004**, *2004*, 1254. doi 10.1055/s-2004-825584

39. Prasad D.J.C., Sekar G. *Synthesis*. **2010**, *2010*, 79. doi 10.1055/s-0029-1217056
40. Zong C., Liu J., Chen S., Zeng R., Zou J. *Chin. J. Chem*. **2014**, *32*, 212. doi 10.1002/cjoc.201300830
41. Chen Y.-J., Chen H.-H. *Org. Lett*. **2006**, *8*, 5609. doi 10.1021/ol062339h
42. Lv X., Bao W. *J. Org. Chem*. **2007**, *72*, 3863. doi 10.1021/jo070443m
43. Wong K.-T., Ku S.-Y., Yen F.-W. *Tetrahedron Lett*. **2007**, *48*, 5051. doi 10.1016/j.tetlet.2007.05.094
44. Haldón E., Álvarez E., Nicasio M.C., Pérez P.J. *Organometallics*. **2009**, *28*, 3815. doi 10.1021/om900119r
45. Yang H., Xi C., Miao Z., Chen R. *Eur. J. Org. Chem*. **2011**, *2011*, 3353. doi 10.1002/ejoc.201100274
46. Chen Y.-A., Badsara S.S., Tsai W.-T., Lee C.-F. *Synthesis*. **2015**, *47*, 181. doi 10.1055/s-0034-1379206
47. Tan C.-M., Chen G.S., Chen C.-S., Chern J.-W. *J. Chin. Chem. Soc*. **2011**, *58*, 94. doi 10.1002/jccs.201190064
48. Thomas A.M., Asha S., Sindhu K.S., Anilkumar G. *Tetrahedron Lett*. **2015**, *56*, 6560. doi 10.1016/j.tetlet.2015.10.014
49. Bagley M.C., Dix M.C., Fusillo V. *Tetrahedron Lett*. **2009**, *50*, 3661. doi 10.1016/j.tetlet.2009.03.115
50. Feng Y., Zhao X., Wang J., Zheng F., Xu H. *Chin. J. Chem*. **2009**, *27*, 2423. doi 10.1002/cjoc.201090019
51. Jogdand N.R., Shingate B.B., Shingare M.S. *Tetrahedron Lett*. **2009**, *50*, 6092. doi 10.1016/j.tetlet.2009.08.064
52. Liu Y., Huang B., Cao X., Wu D., Wan J.-P. *RSC Adv*. **2014**, *4*, 37733. doi 10.1039/c4ra07187e
53. Verma A.K., Singh J., Chaudhary R. *Tetrahedron Lett*. **2007**, *48*, 7199. doi 10.1016/j.tetlet.2007.07.205
54. Zheng Y., Du X., Bao W. *Tetrahedron Lett*. **2006**, *47*, 1217. doi 10.1016/j.tetlet.2005.11.164
55. Bao W., Liu Y., Lv X. *Synthesis*. **2008**, *2008*, 1911. doi 10.1055/s-2008-1067082
56. Kabir M.S., Lorenz M., Van Linn M.L., Namjoshi O.A., Ara S., Cook J.M. *J. Org. Chem*. **2010**, *75*, 3626. doi 10.1021/jo1004179
57. Feng Y., Wang H., Sun F., Li Y., Fu X., Jin K. *Tetrahedron*. **2009**, *65*, 9737. doi 10.1016/j.tet.2009.09.085
58. Prasad D.J.C., Naidu A.B., Sekar G. *Tetrahedron Lett*. **2009**, *50*, 1411. doi 10.1016/j.tetlet.2009.01.022
59. Xu H.-J., Zhao X.-Y., Deng J., Fu Y., Feng Y.-S. *Tetrahedron Lett*. **2009**, *50*, 434. doi 10.1016/j.tetlet.2008.11.029
60. Wu Y.-J., He H. *Synlett*. **2003**, *2003*, 1789. doi 10.1055/s-2003-41407
61. Sperotto E., van Klink G.P.M., de Vries J.G., van Koten G. *J. Org. Chem*. **2008**, *73*, 5625. doi 10.1021/jo800491k
62. Feng Y.-S., Li Y.-Y., Tang L., Wu W., Xu H.-J. *Tetrahedron Lett*. **2010**, *51*, 2489. doi 10.1016/j.tetlet.2010.02.155
63. Uyeda C., Tan Y., Fu G.C., Peters J.C. *J. Am. Chem. Soc*. **2013**, *135*, 9548. doi 10.1021/ja404050f
64. Buranaprasertsuk P., Chang J.W.W., Chavasiri W., Chan P.W.H. *Tetrahedron Lett*. **2008**, *49*, 2023. doi 10.1016/j.tetlet.2008.01.060
65. Zeni G. *Tetrahedron Lett*. **2005**, *46*, 2647. doi 10.1016/j.tetlet.2005.02.102
66. Kao H.-L., Chen C.-K., Wang Y.-J., Lee C.-F. *Eur. J. Org. Chem*. **2011**, *2011*, 1776. doi 10.1002/ejoc.201001667
67. Kao H.-L., Lee C.-F. *Org. Lett*. **2011**, *13*, 5204. doi 10.1021/ol2020863
68. Huang Y.-T., Tsai W.-T., Badsara S.S., Chan C.-C., Lee C.-F. *J. Chin. Chem. Soc*. **2014**, *61*, 967. doi 10.1002/jccs.201400027
69. Panova Y.S., Kashin A.S., Vorobev M.G., Degtyareva E.S., Ananikov V.P. *ACS Catalysis*. **2016**, *6*, 3637. doi 10.1021/acscatal.6b00337
70. Ranu B.C., Saha A., Jana R. *Adv. Synth. Catal*. **2007**, *349*, 2690. doi 10.1002/adsc.200700289
71. Rout L., Saha P., Jammi S., Punniyamurthy T. *Eur. J. Org. Chem*. **2008**, *2008*, 640. doi 10.1002/ejoc.200700978
72. Herrero M.T., SanMartin R., Domínguez E. *Tetrahedron*. **2009**, *65*, 1500. doi 10.1016/j.tet.2008.11.062
73. Carril M., SanMartin R., Domínguez E., Tellitu I. *Chem. Eur. J*. **2007**, *13*, 5100. doi 10.1002/chem.200601737
74. Xu H.-J., Liang Y.-F., Zhou X.-F., Feng Y.-S. *Org. Biomol. Chem*. **2012**, *10*, 2562. doi 10.1039/c2ob06795a
75. She J., Jiang Z., Wang Y. *Tetrahedron Lett*. **2009**, *50*, 593. doi 10.1016/j.tetlet.2008.11.082
76. Dubey A.V., Gharat S.B., Vijay Kumar A. *ChemistrySelect*. **2017**, *2*, 4852. doi 10.1002/slct.201700684
77. Schwab R.S., Singh D., Alberto E.E., Piquini P., Rodrigues O.E.D., Braga A.L. *Catal. Sci. Technol*. **2011**, *1*, 569. doi 10.1039/c1cy00091h
78. Jammi S., Sakthivel S., Rout L., Mukherjee T., Mandal S., Mitra R., Saha P., Punniyamurthy T. *J. Org. Chem*. **2009**, *74*, 1971. doi 10.1021/jo8024253
79. Rout L., Sen T.K., Punniyamurthy T. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2007**, *46*, 5583. doi 10.1002/anie.200701282
80. Xu H.-J., Zhao X.-Y., Fu Y., Feng Y.-S. *Synlett*. **2008**, *2008*, 3063. doi 10.1055/s-0028-1087342
81. Chen W., Liu X., Li H., Fan Z., Zheng B., Weng Z., Lai Z., Huang K.-W. *J. Mol. Engin. Mater*. **2015**, *03*, 1540001. doi 10.1142/s2251237315400018
82. Swapna K., Murthy S.N., Jyothi M.T., Nageswar Y.V.D. *Org. Biomol. Chem*. **2011**, *9*, 5989. doi 10.1039/c1ob05597f

83. Babu S.G., Karvembu R. *Tetrahedron Lett*. **2013**, *54*, 1677. doi 10.1016/j.tetlet.2013.01.063
84. Islam S.M., Salam N., Mondal P., Roy A.S., Ghosh K., Tuhina K. *J. Mol. Catal. A: Chem*. **2014**, *387*, 7. doi 10.1016/j.molcata.2014.02.007
85. Rezaei N., Movassagh B. *Tetrahedron Lett*. **2016**, *57*, 1625. doi 10.1016/j.tetlet.2016.03.005
86. Mondal J., Modak A., Dutta A., Bhaumik A. *Dalton Trans*. **2011**, *40*, 5228. doi 10.1039/c0dt01771j
87. Khodaei M.M., Bahrami K., Meibodi F.S. *Appl. Organomet. Chem*. **2017**, *31*, e3714. doi 10.1002/aoc.3714
88. Cabrero-Antonino J.R., García T., Rubio-Marqués P., Vidal-Moya J.A., Leyva-Pérez A., Al-Deyab S.S., Al-Resayes S.I., Díaz U., Corma A. *ACS Catalysis*. **2011**, *1*, 147. doi 10.1021/cs100086y
89. Veerakumar P., Velayudham M., Lu K.-L., Rajagopal S. *Catal. Sci. Technol*. **2011**, *1*, 1512. doi 10.1039/c1cy00300c
90. Baig R.B.N., Varma R.S. *Chem. Commun*. **2012**, *48*, 2582. doi 10.1039/c2cc17283f
91. Bhadra S., Sreedhar B., Ranu B.C. *Adv. Synth. Catal*. **2009**, *351*, 2369. doi 10.1002/adsc.200900358
92. Woo H., Mohan B., Heo E., Park J.C., Song H., Park K.H. *Nanoscale Res. Lett*. **2013**, *8*, 390. doi 10.1186/1556-276x-8-390
93. Chen C.-K., Chen Y.-W., Lin C.-H., Lin H.-P., Lee C.-F. *Chem. Commun*. **2010**, *46*, 282. doi 10.1039/b918117b
94. Kamal A., Srinivasulu V., Murty J.N.S.R.C., Shankaraiah N., Nagesh N., Srinivasa Reddy T., Subba Rao A.V. *Adv. Synth. Catal*. **2013**, *355*, 2297. doi 10.1002/adsc.201300416
95. Mallick S., Rana S., Parida K. *Dalton Trans*. **2011**, *40*, 9169. doi 10.1039/c1dt10951k
96. Gonzalez-Arellano C., Luque R., Macquarrie D.J. *Chem. Commun*. **2009**, 1410. doi 10.1039/b818767c
97. Sharma R.K., Gaur R., Yadav M., Rathi A.K., Pechousek J., Petr M., Zboril R., Gawande M.B. *ChemCatChem*. **2015**, *7*, 3495. doi 10.1002/cctc.201500546
98. Frindy S., el Kadib A., Lahcini M., Primo A., García H. *ChemCatChem*. **2015**, *7*, 3307. doi 10.1002/cctc.201500565
99. Kovács S., Novák Z. *Org. Biomol. Chem*. **2011**, *9*, 711. doi 10.1039/c0ob00397b
100. Mitrofanov A.Y., Murashkina A.V., Martín-García I., Alonso F., Beletskaya I.P. *Catal. Sci. Technol*. **2017**, *7*, 4401. doi 10.1039/c7cy01343d

Copper in Cross-Coupling Reactions: II. Arylation of Thiols

A. V. Murashkina, A. Yu. Mitrofanov, and I. P. Beletskaya*

Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry,
119991, Russia, Moscow, Leninskie Gory 1, str. 3
**e-mail: beletska@org.chem.msu.ru*

Received June 20, 2019; revised September 4, 2019; accepted September 4, 2019

The review presents an analysis of the literature in recent years on the use of copper catalysis in the formation of the C–S bond between aryl halides and thiols. The review covers the use of ligand-free systems, water as a solvent, and recyclable catalysts.

Keywords: copper catalysis, cross-coupling, arylation of thiols, “green chemistry”, recyclable catalysts