

# РЕАКЦИЯ ПЕРЕКРЕСТНОГО СОЧЕТАНИЯ В СИСТЕМЕ АРИЛГАЛОГЕНИД–АРИЛАЦЕТИЛЕН– АЛКЕН В «БЕЗЛИГАНДНЫХ» КАТАЛИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

© 2021 г. Н. А. Лагода, Е. В. Видяева, Е. В. Ларина, А. А. Курохтина, А. Ф. Шмидт\*

*ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», химический факультет,  
Россия, 664003 Иркутск, ул. К. Маркса, 1  
\*e-mail: aschmidt@chem.isu.ru*

Поступила в редакцию 10.11.2020 г.  
После доработки 14.11.2020 г.  
Принята к публикации 22.11.2020 г.

В работе представлены результаты исследования трехкомпонентного сочетания в системе арилгалогенид–арилацетилен–алкен с использованием простейших «безлигандных» (не содержащих добавок органических лигандов) каталитических систем на основе солей палладия. Обнаружено, что в реакционной системе помимо маршрутов образования продукта трёхкомпонентного сочетания субстратов реализуется маршрут кросс-димеризации арилацетилена с алкеном. Показана принципиальная возможность управления селективностью реакции по образующимся в условиях трехкомпонентного сочетания продуктам.

**Ключевые слова:** трехкомпонентное сочетание, катализ, палладий, карбопалладирование, производные 1,3-бутадиенов

**DOI:** 10.31857/S0514749221010109

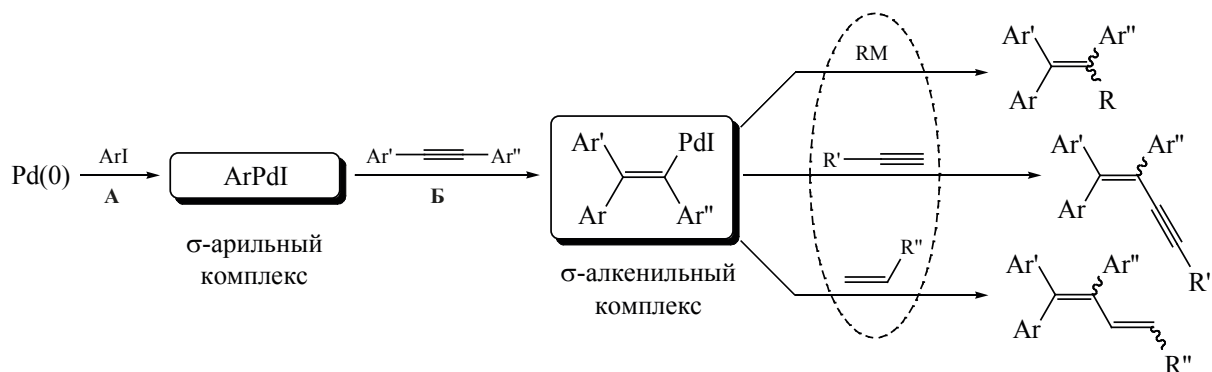
## ВВЕДЕНИЕ

Получение непредельных соединений с несколькими арильными заместителями представляет собой актуальную задачу тонкого органического синтеза. Это обусловлено широким спектром применения получаемых соединений в производстве продуктов современной химической промышленности – в первую очередь, в качестве сырья для получения полимерных продуктов с заданными свойствами, а также фармацевтических и агрохимических препаратов [1–6]. Палладий-катализируемые реакции двухкомпонентного кросс-сочетания являются мощным инструментом органического синтеза из-за возможности конструирования новых соединений с арильными заместителями из легкодоступных компонентов различными способами [7]. Среди родственных реакций, являющихся перспективными для тонкого органического синтеза, можно отметить трехкомпонентное соче-

тание арилгалогенидов с алкинами в присутствии дополнительных нуклеофилов (схема 1), таких как металлоорганические реагенты [8], арилборные кислоты [8–12], терминальные алкины [13–15], а также алкены [16–19]. Ключевой стадией этих реакций является карбопалладирование молекулы арилацетилена  $\sigma$ -арильным комплексом палладия с образованием соответствующего  $\sigma$ -алкенильного комплекса (схема 1, стадия Б).

Роль дополнительного нуклеофила заключается в осуществлении «перехвата» растущего палладий-алкенильного интермедиата путем его связывания, что позволяет получать линейные нециклические продукты благодаря прерыванию последовательности стадий карбопалладирования с регенерацией исходной формы катализатора. Настоящее исследование является продолжением опубликованных ранее работ, посвященных взаимодействию  $\sigma$ -алкенильного комплекса палладия

Схема 1



RM = ArV(OH)<sub>2</sub>; органические соединения  
непереходных металлов

с различными нуклеофилами [11, 15], и содержит результаты исследования трехкомпонентной системы, в которой в качестве нуклеофила выступает алкен.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

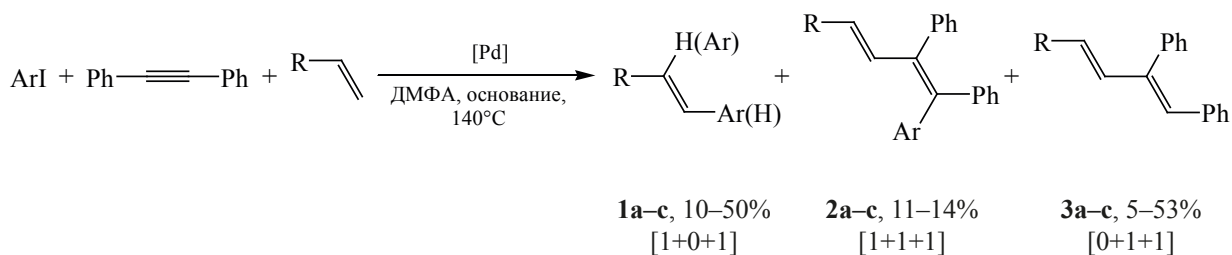
Нами было обнаружено, что в реакции сочетания иодбензола, толана и *n*-бутилакрилата при использовании простейших «безлигандных» каталитических систем на основе солей палладия (т.е. не содержащих добавок фосфиновых, аминовых, карбеновых и иных сильных органических лигандов) и карбоната натрия в качестве основания, помимо ожидаемого продукта трехмолекулярной сборки типа [1+1+1] – тетразамещенного 1,3-бутадиена **2a** (схема 2), а также продукта двухкомпонентного кросс-сочетания арилиодида и алкена типа [1+0+1] (продукт реакции Мицороки–Хека **1a**) (схема 2), в значимых количествах образуется продукт димеризации толана с алкеном типа [0+1+1] – тризамещенный 1,3-бутадиен **3a** (схема 2). При использовании в качестве алкена *n*-бутилакрилата в качестве продукта реакции

Мицороки–Хека **1a** типа [1+0+1] образовывался преимущественно β-региоизомер.

Анализ масс-спектров продуктов, полученных при замене иодбензола на 4-иоданизол в реакции с толаном и *n*-бутилакрилатом, указывал на вхождение одного арильного фрагмента молекулы арилгалогенида в состав продуктов **1c–2c**, при этом масс-спектр соединения типа **3** не изменился и был аналогичен спектру продукта, образующегося в реакции с иодбензолом. Проведение реакции с использованием стирола также приводило к аналогичному набору соединений: было обнаружено образование продуктов реакции Мицороки–Хека – α- и β-региоизомеров типа [1+0+1] [1-метокси-4-(1-фенилэтинил)бензола и 4-метоксистильбена, **1b**], трехкомпонентного сочетания типа [1+1+1] **2b**, а также продуктов двухкомпонентного сочетания типа [0+1+1] **3b** (схема 2).

Об образовании продуктов трехкомпонентной сборки типа [1+1+1] с использованием «безлигандных» и фосфинсодержащих каталитических систем уже сообщалось ранее [16–18,

Схема 2



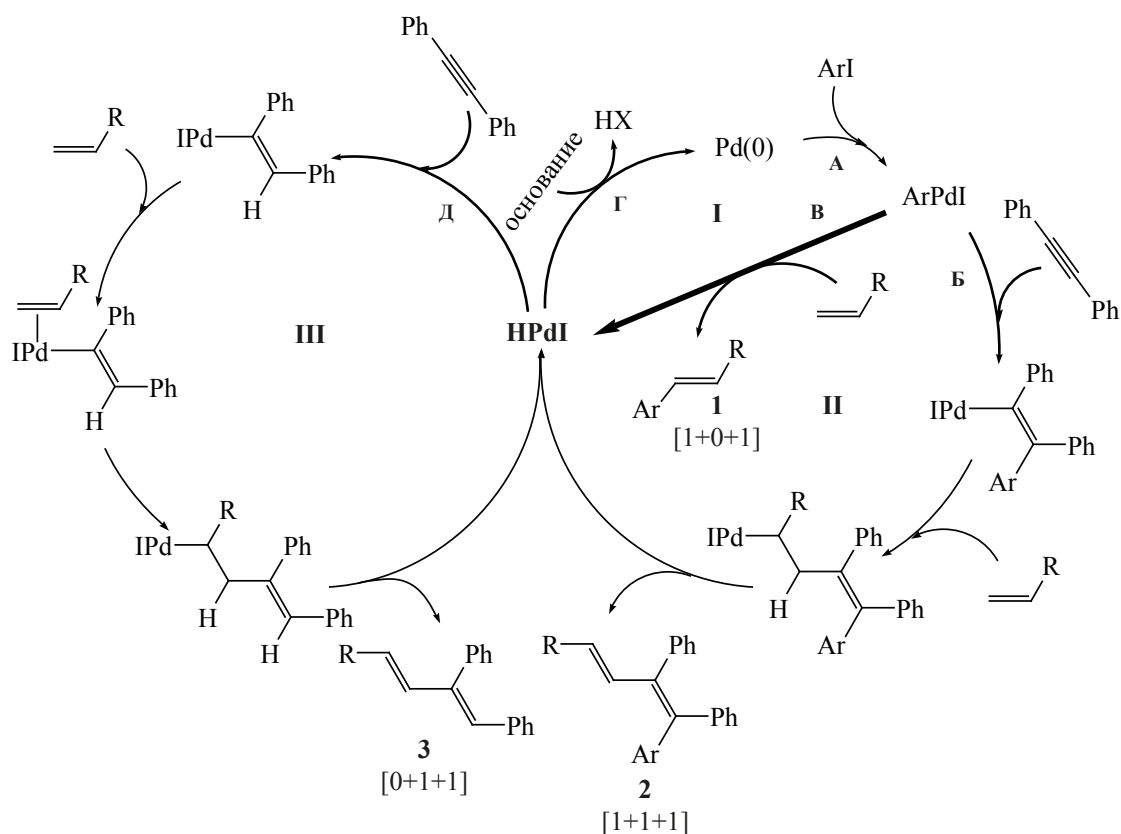
Ar = Ph, R = C(O)O<sup>n</sup>Bu (**a**); Ar = 4-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = Ph (**b**); Ar = 4-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = C(O)O<sup>n</sup>Bu (**c**).

20]. В этих работах помимо продуктов типа **2** (схема 2), были зафиксированы стильбены, как продукты побочной реакции Мицороки–Хека. Однако, о формировании продуктов кросс-димеризации арилацетиленов с алкеном (продукт **3**, схема 2) в условиях трехкомпонентного сочетания при использовании «безлигандных» палладиевых каталитических систем, насколько нам известно, ранее не сообщалось. Дело в том, что прямое взаимодействие алкинов с алкенами с образованием продуктов типа **3** – тримещенных 1,3-бутадиенов – обычно осуществляется с использованием рутениевых, кобальтовых, родиевых, никелевых каталитических систем [21–26]. В работе [27] в присутствии основания и палладиевых комплексов со стерически затрудненными алкилфосфиновыми лигандами также было обнаружено образование продуктов типа **3** в реакции дизамещенных алкинов с алкенами, при этом авторы приводят доказательства в пользу протекания кросс-димеризации по гидридному механизму, когда частицы гидрида палладия являются активным катализатором,

а не по механизму циклоприсоединения, как было предложено для рутений- и кобальт- катализируемых вариантов этой реакции [23, 28].

С учетом известных в металлоорганической химии элементарных стадий, а также предположений о механизме кросс-димеризации [27], на схеме 3 представлен возможный механизм процессов, протекающих в условиях исследуемой реакции. Ключевой стадией трехкомпонентного сочетания, как было указано выше, является карбопалладирование молекулы арилацетиленов (стадия Б, схема 3)  $\sigma$ -арильным комплексом палладия – продуктом окислительного присоединения арилгалогенида к Pd(0) – с образованием соответствующего  $\sigma$ -алкенильного комплекса. Затем протекает последовательное внедрение молекулы алкена, удаление  $\beta$ -водорода и высвобождение HX с последующей регенерацией Pd(0), что приводит к образованию соответствующих продуктов трехкомпонентного сочетания **2**. Образование стильбенов **1**, очевидно, протекает по классическому механизму реакции Мицороки–Хека. Следовательно, конкурентное

Схема 3



карбопалладирование алкена (стадия **B**, схема 3) или алкина (стадия **Б**, схема 3)  $\sigma$ -арильным комплексом палладия, образующимся в стадии **A** (схема 3), является основным этапом, определяющим селективность образования диенов **2** либо стильбенов **1**. Образующийся в каталитических циклах **I** и **II** интермедиат  $\text{HPdI}$ , согласно работе [27], является активным катализатором в цикле **III** (схема 3). Этот интермедиат при взаимодействии с алкином приводит к образованию  $\sigma$ -алкенильного комплекса палладия, аналогичного продуктам окислительного присоединения винилгалогенидов к  $\text{Pd}(0)$ . Таким образом, стадии **D** и **Г** являются основными стадиями, определяющими селективность образования диенов **3** либо продуктов **1** и **2**.

В качестве модельной для установления характера влияния различных параметров на селективность и выход продуктов была выбрана реакция сочетания 4-иоданизола, толана и *n*-бутилакрилата. При проведении экспериментов фиксировались значения концентраций веществ-участников реакции в различные моменты времени, что позволило отслеживать помимо величины интегральной селективности по окончании реакции также и изменения дифференциальной селективности реакции во времени. Поскольку дифференциальную селективность определяют как отношение скорости образования соответствующего продукта реакции к суммарной скорости образования всех продуктов, ее величина может быть оценена с помощью построения зависимостей концентрации данного продукта от суммарной концентрации всех образующихся в данной реакции продуктов – так называемых фазовых траекторий реакции [29]. При таком построении тангенс угла наклона касательной к любой точке фазовой траектории будет представлять собой отношение скорости накопления данного продукта к суммарной скорости накопления всех продуктов, т.е. будет равен величине дифференциальной селективности реакции. При этом величину интегральной селективности реакции будет характеризовать положение конечной точки такой фазовой траектории, поскольку она соответствует величинам концентраций продуктов по окончании реакции. Таким образом, построение фазовых траекторий в координатах «концентрация интересующего продукта» – «суммарная концентрация всех образующихся в реакции продуктов»

дает возможность одновременной оценки величин интегральной и дифференциальной селективностей без какой-либо предварительной обработки первичных экспериментальных данных.

Проведение серии предварительных экспериментов показало, что величинами выходов продуктов **1–3** в условиях реакции трехкомпонентного сочетания можно управлять в широких пределах (схема 2). Так, например, при уменьшении концентрации арилиодида (см. таблицу, строки 1–3) экспериментально зафиксировано значительное уменьшение выхода продукта кросс-димеризации толана с алкеном, что согласуется с гидридным механизмом образования продуктов **3с**, представленном на схеме 3.

Наибольший выход продукта кросс-димеризации **3с** был достигнут при использовании  $\text{PdCl}_2$  в качестве предшественника катализатора и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в качестве основания (см. таблицу, строки 1–2). При этом в отсутствие 4-иоданизола образования продукта **3с** вообще не наблюдалось (см. таблицу, строка 4). Однако если из системы исключались и 4-иоданизол, и основание (см. таблицу, строка 5), продукт кросс-димеризации арилацетилена с алкеном все же образовывался в незначительных количествах, что согласуется с увеличением вероятности образования гидроксида палладия, необходимого для функционирования каталитического цикла **III** (схема 3) и образования продукта **3с**, в отсутствие основания. Таким образом, в условиях трехкомпонентного сочетания, когда в каталитической системе присутствует арилгалогенид и основание, количество образующегося гидроксида палладия достаточно, чтобы арилацетилен успевал взаимодействовать с ним с образованием продукта **3с**. Таким образом, наблюдаемые закономерности согласуются с гидридным механизмом кросс-димеризации, предложенном в [27]. Природа основания и его концентрация сложным образом влияли на селективность и выходы продуктов по различным маршрутам. Так, в отсутствие основания ожидаемо увеличивалась дифференциальная селективность по продукту кросс-димеризации **3с** (наклон фазовой траектории на рис. 1, b, фазовая траектория 4), при этом значительно падали выходы продуктов **1с** и **2с** (см. таблицу, строка 9). Изучение влияния концентрации основания на дифференциальную и интегральную селективности по продук-

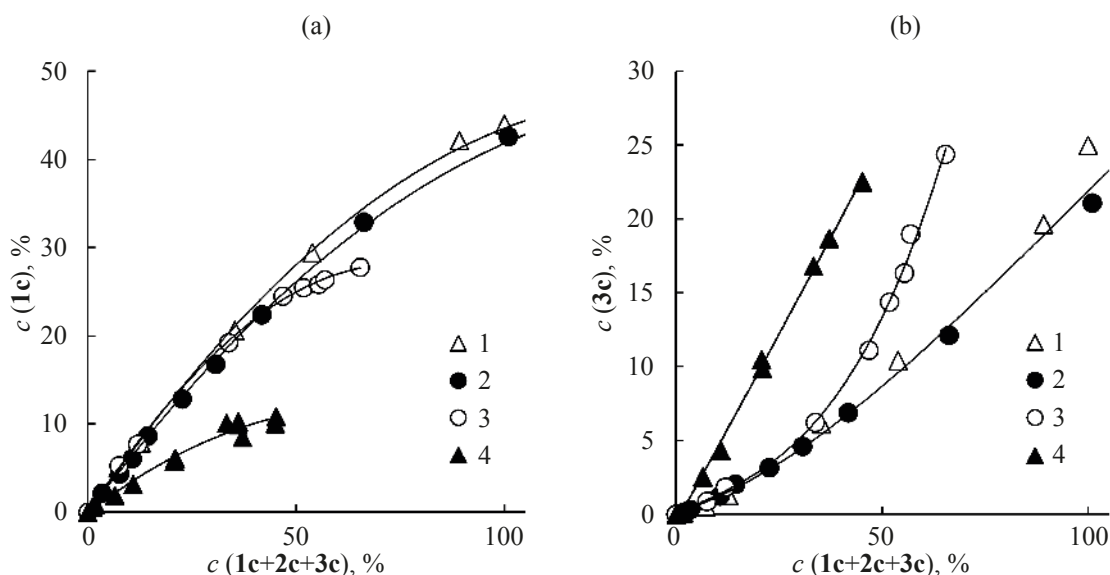
Выходы продуктов в реакции 4-иоданизола, толана и *n*-бутилакрилата

№	4-Иоданизол (М)/основание (М)	Предшественник катализатора	Выход продуктов, %		
			1с	2с	3с
1	4-иоданизол (2 М)/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1.3 М)	PdCl <sub>2</sub>	22	26	53
2	4-иоданизол (1 М)/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1.3 М)	PdCl <sub>2</sub>	27	27	45
3	4-иоданизол (0.5 М)/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1.3 М)	PdCl <sub>2</sub>	50	25	24
4	–/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1.3 М)	PdCl <sub>2</sub>	–	–	–
5	–/–	PdCl <sub>2</sub>	–	–	2.7
6	4-иоданизол (1 М)/NaOAc (1.95 М)	PdCl <sub>2</sub>	44	31	24
7	4-иоданизол (1 М)/NaOAc (1.3 М)	PdCl <sub>2</sub>	43	37	21
8	4-иоданизол (1 М)/NaOAc (0.3 М)	PdCl <sub>2</sub>	27	13	24
9	4-иоданизол (1 М)/– <sup>a</sup>	PdCl <sub>2</sub>	10	12	22
10	4-иоданизол (1 М)/NaHCO <sub>3</sub> (1.3 М)	PdCl <sub>2</sub>	25	20	39
11	4-иоданизол (1 М)/KOAc (1.3 М)	PdCl <sub>2</sub>	50	44	5
12	4-иоданизол (1 М)/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1.3 М)	Pd(acac) <sub>2</sub>	30	14	43
13	4-иоданизол (1 М)/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1.3 М)	Pd(OAc) <sub>2</sub>	39	37	24
14	4-иоданизол (1 М)/NaOAc (1.3 М)	Pd(OAc) <sub>2</sub>	40	36	21
15	4-иоданизол (1 М)/NaOAc (1.3 М)	Pd(acac) <sub>2</sub>	38	43	17

<sup>a</sup> Продолжительность реакции 19.5 ч

там реакции трехкомпонентного сочетания проводили на примере NaOAc. Концентрация основания оказывала слабое влияние на дифференциальную селективность по продукту трехкомпонентного сочетания, однако абсолютное значение выхода продукта **2с** падало при уменьшении концентрации основания (см. таблицу, строка 8). Кроме того, к

изменению концентрации основания оказывалась чувствительной дифференциальная селективность по продуктам **1с** и **3с** (рис. 1, а и б). При этом величина выхода продукта **3с** практически не менялась, в то время как для продукта **1с** наблюдалось значительное снижение величины его выхода (см. таблицу, строки 6–9). Такие изменения величин



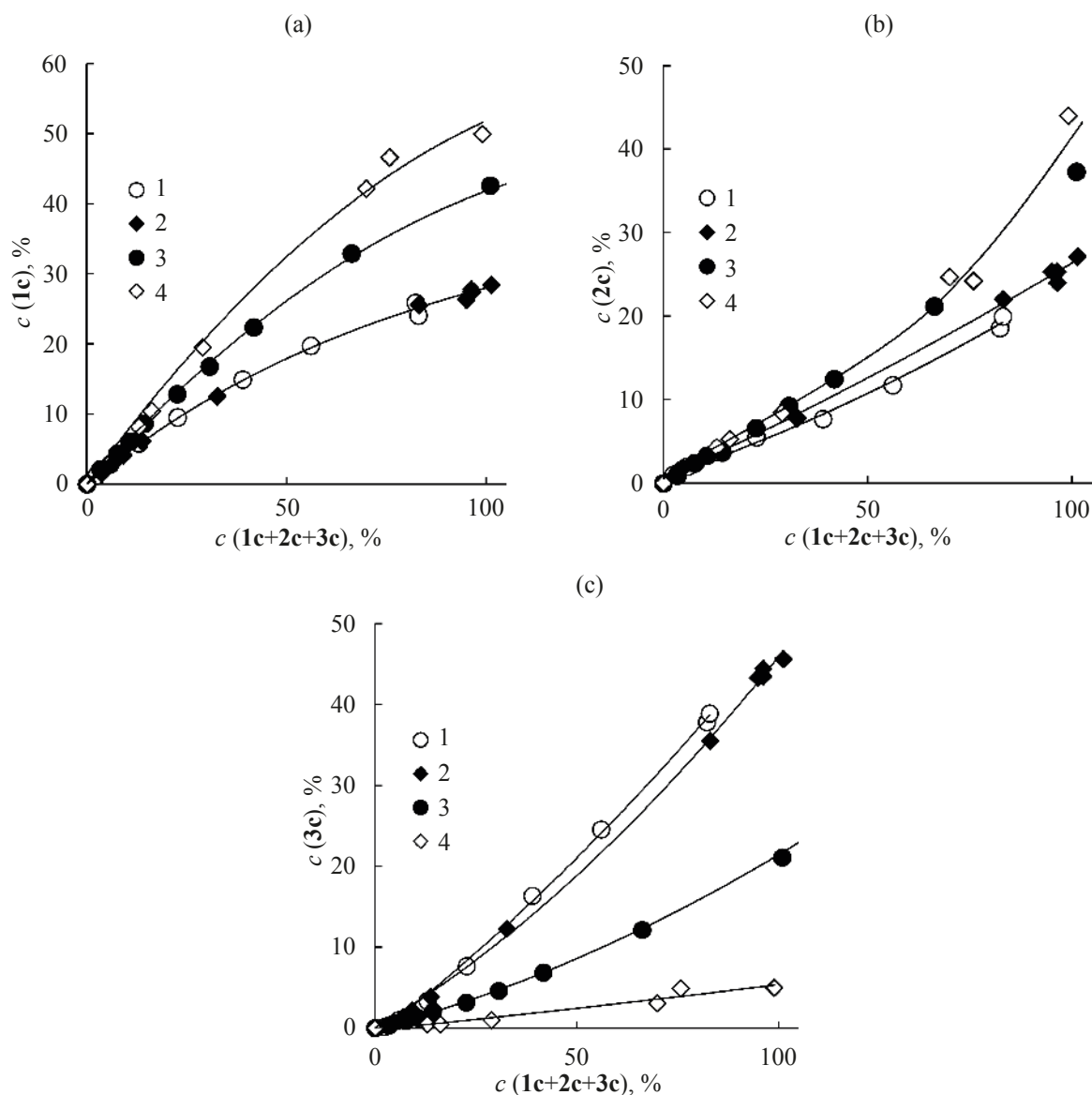
**Рис. 1.** Зависимости концентраций продуктов (а) **1c**, (б) **3c** от суммарной концентрации продуктов **1c–3c** (фазовые траектории) в реакции трехкомпонентного сочетания 4-иоданизола, толана и *n*-бутилакрилата от концентрации NaOAc: 1.95 (1), 1.3 (2), 0.3 (3) М, без основания (4) (в присутствии PdCl<sub>2</sub> в качестве предшественника катализатора)

выходов продуктов приводили к увеличению значения дифференциальной селективности реакции по продукту кросс-димеризации **3c** (рис. 1, б, фазовые траектории 3 и 4).

Из представленных на рис. 2 фазовых траекторий следует, что величина дифференциальной селективности по различным продуктам была чувствительной и к природе используемого в реакции основания. Так, применение NaOAc и KOAc в качестве основания приводило к наибольшим значениям селективности и абсолютного значения выхода продукта трехкомпонентного сочетания **2c** (рис. 2, б, фазовые траектории 3 и 4). Причем фазовые траектории в этом случае были нелинейными и увеличение селективности по продукту **2c** происходило после достижения реакцией более 50% конверсии. В начале реакции природа основания практически не сказывалась на селективности по продукту **2c**. В присутствии KOAc практически подавлялось протекание кросс-димеризации (рис. 2, с, фазовая траектория 4), однако интенсифицировалось протекание реакции Мицуроки–Хека (рис. 2, а, фазовая траектория 4), в результате чего увеличения дифференциальной селективности по продукту трехкомпонентного сочетания не происходило.

Совпадение фазовых траекторий (рис. 2, б, фазовые траектории 3 и 4), построенных по концентрации продукта **2c**, свидетельствующее о неизменности дифференциальной селективности, наблюдалось не только в присутствии NaOAc и KOAc в качестве основания, но и при использовании каталитических систем, содержащих ацетат-ионы и отличные от PdCl<sub>2</sub> предшественники катализатора (рис. 3). Важно отметить, что величины интегральной селективности по продукту **2c** во всех представленных на рис. 3 зависимостях были близкими и варьировались в интервале 36–44% (см. таблицу, строки 7, 11, 13–15), что значительно превышало значения, наблюдаемые при использовании каталитических систем, не содержащих в своем составе ацетат-ионов (см. таблицу, строки 2, 10, 12).

Можно предположить, что определяющим фактором, влияющим на селективность и выход продукта **2c**, является присутствие в каталитической системе ацетат-ионов. Использование каталитической системы, содержащей Pd(acac)<sub>2</sub> в качестве предшественника катализатора и NaOAc в качестве основания, приводило к практически трехкратному увеличению выхода продукта **2c** (до 43%) (в сравнении с каталитической системой с Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в качестве основания (см. таблицу, строки 12 и 15)).



**Рис. 2.** Зависимости концентраций продуктов (а) **1c**, (b) **2c**, (c) **3c** от суммарной концентрации продуктов **1c–3c** (фазовые траектории) в реакции трехкомпонентного сочетания 4-иоданизола, толана и *n*-бутилакрилата от природы используемого основания –  $\text{NaHCO}_3$  (1),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2),  $\text{NaOAc}$  (3),  $\text{KOAc}$  (4) (в присутствии  $\text{PdCl}_2$  в качестве предшественника катализатора)

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реакция трехкомпонентного сочетания в системе арилгалогенид–толан–алкен.** Реакцию проводили в термостатируемом при  $140^\circ\text{C}$  реакторе, снабженном резиновой мембраной и магнитной мешалкой (скорость перемешивания 477.5 об/мин), смешивая в 2.5 мл ДМФА арилиодид (2.5 ммоль), толан (5 ммоль) и алкен (2.5 ммоль), палладиевый предшественник катализатора [ $0.02$  ммоль,  $0.8$  мол %  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$

либо  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ], основание ( $0.75$ – $4.88$  ммоль  $\text{NaOAc}$ ,  $3.25$  ммоль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  либо  $\text{KOAc}$ ) и нафталин ( $0.5$  ммоль) в качестве внутреннего стандарта. Продолжительность реакции 3–4 ч. Периодически отбираемые пробы реакционного раствора экстрагировали хлороформом в соотношении 1:1. Качественный анализ проб реакционных растворов проводился на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GC-MS QP-2010 Ultra с ионизацией электронным ударом (энергия ионизации

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 57 № 1 2021

70 эВ, колонка GsBP-5MS (0.25 мкм×0.25 мм×30 м), газ-носитель гелий, методика программируемого нагрева от 110 до 300°C, режим сканирования всех целочисленных значений  $m/z$  в диапазоне от 15 до 900 со скоростью 5000 а.е.м/сек). Полученные масс-спектры сравнивались с библиотечными (библиотеки сравнения Wiley, NIST, NIST05) и аутентичными образцами (Aldrich). Количественный анализ проб реакционной смеси проводили на газожидкостном хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000» (ДИП, колонка HP-5 15 м, газ-носитель азот, методика программируемого нагрева от 110 до 300°C); значения аналитических выходов продуктов определяли методом внутреннего стандарта (нафталин) с использованием экспериментальных и расчетных факторов отклика, определяемых по аутентичным образцам и по уравнениям материального баланса реакции, соответственно.

Масс-спектры соединений **1a–3a** в реакции трехкомпонентного сочетания в системе иодбензол–толан–*n*-бутилакрилат [Ar = Ph, R = C(O)O<sup>n</sup>Bu] представлены ниже.

***n*-Бутилциннамат (1a)** (схема 2). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 204 (24.37) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 131 (100.00), 148 (68.58), 103 (57.52), 147 (55.19), 77 (36.13), 104 (11.99), 132 (11.24).

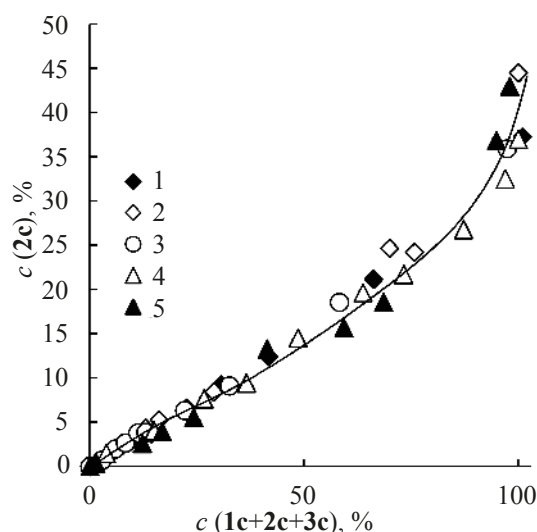
***n*-Бутил-4,5,5-трифенилпента-2,4-диеноат (2a)**. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 382 (73.40) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 281 (100.00), 280 (58.59), 203 (45.25), 279 (28.31), 202 (23.33), 282 (22.66), 265 (22.02), 383 (21.5), 266 (16.07).

***n*-Бутил-4,5-дифенилпента-2,4-диеноат (3a)**. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 306 (35.04) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 205 (100.00), 204 (42.35), 203 (26.9), 91 (19.36), 206 (17.09), 202 (16.16).

Масс-спектры соединений **1b–3b** в реакции трехкомпонентного сочетания в системе 4-иоданизол–толан–стирол (Ar = 4-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = Ph) представлены ниже.

**4-Метоксистильбен (1b)**. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 210 (100) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 165 (33.22), 167 (30.05), 152 (27.77), 195 (18.48), 209 (17.11), 211 (15.37), 179 (14.69).

**1-Метокси-4-(1-фенилэтинил)бензол (1b)**. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 210 (100.00) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 195



**Рис. 3.** Зависимости концентрации продукта **2c** от суммарной концентрации продуктов **1c–3c** в реакции трехкомпонентного сочетания 4-иоданизола, толана и *n*-бутилакрилата в присутствии различных каталитических систем, содержащих ацетат-ионы: PdCl<sub>2</sub>+ NaOAc (1), PdCl<sub>2</sub>+ KOAc (2), Pd(OAc)<sub>2</sub>+ NaOAc (3), Pd(OAc)<sub>2</sub>+ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4), Pd(acac)<sub>2</sub>+NaOAc (5)

(55.20), 165 (36.64), 152 (33.44), 167 (21.51), 211 (15.85), 89 (13.95), 179 (1.10).

**[1-(4-Метоксифенил)бута-1,3-диен-1,2,4-триил]трибензол (2b)**. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 388 (100.00) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 297 (44.08), 311 (37.53), 389 (29.98), 279 (13.91), 155 (13.35), 387 (12.68), 265 (10.90), 298 (10.76).

**(Бута-1,3-диен-1,2,4-триил)трибензол (3b)**. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 282 (100.00) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 191 (79.78), 203 (26.49), 204 (24.23), 283 (23.25), 204 (20.82), 202 (18.45).

Масс-спектры соединений **1c–3c** в реакции трехкомпонентного сочетания в системе 4-иоданизол–толан–*n*-бутилакрилат [Ar = 4-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = C(O)O<sup>n</sup>Bu] представлены ниже.

***n*-Бутил-3-(4-метоксифенил)акрилат (1c)**. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 234 (51.64) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 161 (100.00), 178 (93.02), 134 (49.54), 133 (42.49), 121 (40.74), 77 (18.72), 118 (17.21).

***n*-Бутил-5-(4-метоксифенил)-4,5-дифенилпента-2,4-диеноат (2c)**. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 412 (79.55) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 311 (100.00), 310 (44.95), 312 (24.07), 413 (23.72), 296 (19.44), 279 (18.34), 321 (11.32), 265 (10.70).



***n*-Бутил-4,5-дифенилпента-2,4-диеноат (3с) = (3а).** Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 306 (34.81) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 205 (100.00), 204 (43.68), 203 (26.75), 91 (23.40), 206 (17.43), 202 (16.16).

### ВЫВОДЫ

Продemonстрировано, что реакции сочетания арилиодидов с диарилацетиленами и монозамещенными алкенами в условиях использования простых и, следовательно, наиболее привлекательных с практической точки зрения «безлигандных» каталитических систем на основе солей палладия могут быть использованы для получения продукта трехкомпонентной сборки типа [1+1+1] – тетразамещенных 1,3-бутадиенов, представляющих интерес благодаря их фото-, электрохимическим и биологическим свойствам [2, 4, 30–32]. Кроме того, в условиях «безлигандного» катализа впервые был зафиксирован продукт димеризации толана с алкеном – тризамещенный 1,3-бутадиен, что указывает на возможность синтеза таких соединений в условиях реакций кросс-сочетания. Полученные нами результаты демонстрируют возможность управления селективностью процесса с целью оптимизации выходов целевых диеновых продуктов.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при использовании оборудования Центра коллективного пользования аналитическим оборудованием ИГУ (<http://ckp-rg.ru/ckp/3264/>).

### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного фонда грант № 19-73-00047.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Eissen M., Lenoir D. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, 5, 10459–10473. doi 10.1021/acssuschemeng.7b02479
- Tavazzi S., Mora S., Alessandrini L., Silvestri L. *J. Chem. Phys.* **2011**, 134, 034707. doi 10.1063/1.3524207
- Hao T.-T., Liang H.-R., Ou-Yang Y.-H., Yin C.-Z., Zheng X.-L., Yuan M.-L., Li R.-X., Fu H.-Y., Chen H. *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 4441–4454. doi 10.1021/acs.joc.8b00150
- Kwok R.T.K., Leung C.W.T., Lam J.W.Y., Tang B.Z. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 4228–4238. doi 10.1039/C4CS00325J
- Devendar P., Qu R.-Y., Kang W.-M., He B., Yang G.-F. *J. Agric. Food Chem.* **2018**, 66, 8914–8934. doi 10.1021/acs.jafc.8b03792
- Dumrath A., Lübbe C., Beller M. *Palladium-Catalyzed Coupling Reactions: Practical Aspects and Future Developments*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. **2013**, 21, 445–489. doi 10.1002/9783527648283.ch12
- Corbet J.P., Mignani G. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 2651–2710. doi 10.1021/cr0505268
- Zhou C., Emrich D.E., Larock R.C. *Org. Lett.* **2003**, 5, 1579–1582. doi 10.1021/ol034435d
- Satoh T., Ogino S., Miura M., Nomura M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 5063–5065. doi 10.1002/anie.200460409
- Zhou C., Larock R.C. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 3765–3777. doi 10.1021/jo048265+
- Ярош Е.В., Ларина Е.В., Лагода Н.А., Курохтина А.А., Шмидт А.Ф. *ЖОРХ.* **2019**, 55, 782–786. [Yarosh E.V., Larina E.V., Lagoda N.A., Kurokhtina A.A., Schmidt A.F. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, 55, 678–681.] doi 10.1134/S1070428019050154
- Lv W., Liu S., Chen Y., Wen S., Lan Y., Cheng G. *ACS Catalysis.* **2020**, 10, 10516–10522. doi 10.1021/acscatal.0c02522
- Pal M., Parasuraman K., Subramanian V., Dakarapu R., Yeleswarapu K.R. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 2305–2309. doi 10.1016/j.tetlet.2004.01.113
- Shi M., Liu L.-P., Tang J. *Org. Lett.* **2005**, 7, 3085–3088. doi 10.1021/ol051101a
- Ларина Е.В., Курохтина А.А., Ярош Е.В., Лагода Н.А., Шмидт А.Ф. *ЖОРХ.* **2016**, 52, 1367–1368. [Larina E.V., Kurokhtina A.A., Yarosh E.V., Lagoda N.A., Schmidt A.F. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, 52, 1356–1358.] doi 10.1134/S1070428016090190
- Wen Y., Huang L., Jiang H. *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 5418–5422. doi 10.1021/jo300662x
- Shibata K., Satoh T., Miura M. *Org. Lett.* **2005**, 7, 1781–1783. doi 10.1021/ol0503743
- Kantam M.L., Srinivas P., Kumar K.B.S., Trivedi R. *Catal Commun.* **2007**, 8, 991–996. doi 10.1016/j.catcom.2006.10.011
- Horiguchi H., Hirano K., Satoh T., Miura M. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 1431–1436. doi 10.1002/adsc.200900096

20. Shibata K., Satoh T., Miura M. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2317–2325. doi 10.1002/adsc.200700171
21. Li T., Zhang J., Yu C., Lu X., Xu L., Zhong G. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12926–12929. doi 10.1039/C7CC07777G
22. Neisius N.M., Plietker B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5752–5755. doi 10.1002/anie.200901928
23. Mannathan S., Cheng C.-H. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1923–1925. doi 10.1039/B920071A
24. Tsuchikama K., Kuwata Y., Tahara Yu-ki, Yoshinami Y., Shibata T. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3097–3099. doi 10.1021/ol0711669
25. Shibata Y., Otake Y., Hirano M., Tanaka K. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 689–692. doi 10.1021/ol802767s
26. Horie H., Koyama I., Kurahashi T., Matsubara S. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2658–2666. doi 10.1039/C0CC04061D
27. Mizoroki A., Lindhardt A.T., Mantel M.L.H., Skrydstrup T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *2*, 2668–2672. doi 10.1002/anie.200705558
28. Mitsudo T., Zhang S.-W., Nagao M., Watanabe Y. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 598–599. doi 10.1039/C39910000598
29. Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В., Кунетика и катализ. **2012**, *53*, 86–93. [Schmidt A., Kurokhtina A., Larina E., *Kinetics and Catalysis*. **2012**, *53*, 84–90.] doi 10.1134/S0023158412060109
30. Mora S., Tavazzi S., Spearman P. *Synthetic Metals*. **2012**, *162*, 1737–1740. doi 10.1016/j.synthmet.2011.09.029
31. Gage J.L., Kirst H.A., O’Neil D., David B.A., Smith C.K., Naylor S.A. *Bioorg. Med. Chem.* **2003**, *11*, 4083–4091. doi 10.1016/S0968-0896(03)00330-4
32. Davis R., Mallia V. A., Das S. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1057–1063. doi 10.1021/cm020710z

# Cross-Coupling Reaction in the System of Aryl Halide–Arylacetylene–Alkene under “Ligand-free” Catalytic Conditions

N. A. Lagoda, E. V. Vidyaeva, E. V. Larina, A. A. Kurokhtina, and A. F. Schmidt\*

*Irkutsk State University, Chemical Department, ul. K. Marksa, 1, Irkutsk, 664003 Russia*

*\*e-mail: aschmidt@chem.isu.ru*

Received November 10, 2020; revised November 14, 2020; accepted November 22, 2020

The results of the study of aryl halide–arylacetylene–alkene three-component coupling using the simplest “ligand-free” (without organic ligand additives) catalytic systems based on palladium salts are presented. It was found that the route for arylacetylene cross-dimerization with alkene realized in the reaction system along with the formation of the product of the three-component coupling. The possibility for controlling the reaction selectivity of the particular products formed is also shown.

**Keywords:** three-component coupling, catalysis, palladium, carbopalladation, 1,3-butadiene derivatives