

УДК 546.98 + 547.15 + 547.821.2

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-2-184

М.С. Денисов¹, А.А. Горбунов¹, В.А. Глушков^{1,2}

¹ Институт технической химии, Пермь, Россия

² Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

АДАМАНТИЛ-ЗАМЕЩЕННЫЕ Pd-PEPPSI КОМПЛЕКСЫ В РЕАКЦИИ СУЗУКИ–МИЯУРЫ

Синтезированы несимметричные адамантил-замещенные комплексы палладия (II) PEPPSI-типа; показана возможность их применения как прекатализаторов в реакции Сузуки–Мияуры. Проведено сравнение их активности с коммерчески доступным катализатором PEPPSI®-IPr.

Ключевые слова: палладий; комплексы; адамантан; имидазол; реакция Сузуки–Мияуры

M.S. Denisov¹, A.A. Gorbunov¹, V.A. Glushkov^{1,2}

¹ Institute of Technical Chemistry, Perm, Russia

² Perm State University, Perm, Russia

ADAMANTYL-SUBSTITUTED Pd-PEPPSI COMPLEXES IN SUZUKI–MIYAUURA REACTION

The novel unsymmetrical adamantyl-substituted palladium(II) complexes of PEPPSI-type were synthesized and used as precatalysts in the Suzuki–Miyaura reaction. Their activity was compared with customize catalyst PEPPSI®-IPr.

Keywords: palladium; complexes; adamantane; imidazole; Suzuki–Miyaura

Введение

Синтез комплексов N-гетероциклических карбенов (NHC) с переходными металлами, изучение их химических свойств и каталитической активности – передовой край неорганической химии и металлокомплексного катализа [1, 2]. В последние годы особенно популярны стали так называемые Pd-PEPPSI комплексы (Pyridine-Enhanced Precatalyst: Preparation, Stabilization and Initiation), введенные в практику группой канадских ученых под руководством М.Г. Органа [3–5]. Pd-PEPPSI комплексы с различными лигандами были изучены в реакции Сузуки–Мияуры [6–11]. Катализаторы на основе адамантана находят широкое применение в металлокомплексном катализе и в органокатализе [12]. Адамантил имеет большой объем, в случае NHC характеризуемый величиной $\%V_{\text{bur}}$ (percent buried volume, процент внутреннего объема) [13], с которой, как правило, коррелирует каталитическая активность Pd-NHC комплексов в реакциях кросс-сочетания. Вместе с тем пока известен только один пример синтеза Pd-PEPPSI комплексов с адамантильным заместителем [14]. Ранее нами

были проведены исследования по катализу реакции Хека [15] и Соногаширы [16] NHC-Pd комплексами, образующимися *in situ* из пространственно затрудненных солей имидазолия на основе дитерпеновых матриц. Недавно нами получен ряд новых Pd-PEPPSI несимметричных комплексов на основе адамантилимидазола и изучена их каталитическая активность в реакции арилирования тиофенов [17]. Целью настоящей работы является изучение возможности использования этих Pd-PEPPSI комплексов как прекатализаторов в реакции Сузуки–Мияуры.

Результаты и обсуждение

Комплексы **1–4** имеют при металле хлоридные лиганды, а комплекс **5** – два атома брома. Их строение было подтверждено данными ЯМР ^1H - и ^{13}C -спектров, а также рентгеноструктурным анализом [17]. Все комплексы имеют *транс*-конфигурацию. Сигнал атома C(2), связанного с палладием, находится у соединений **1–4** в области δ 144.5 – 146.9 м. д., у комплекса **5** – при δ 143.0 м. д. Синтез комплексов **1–4** представлен на схеме 1.

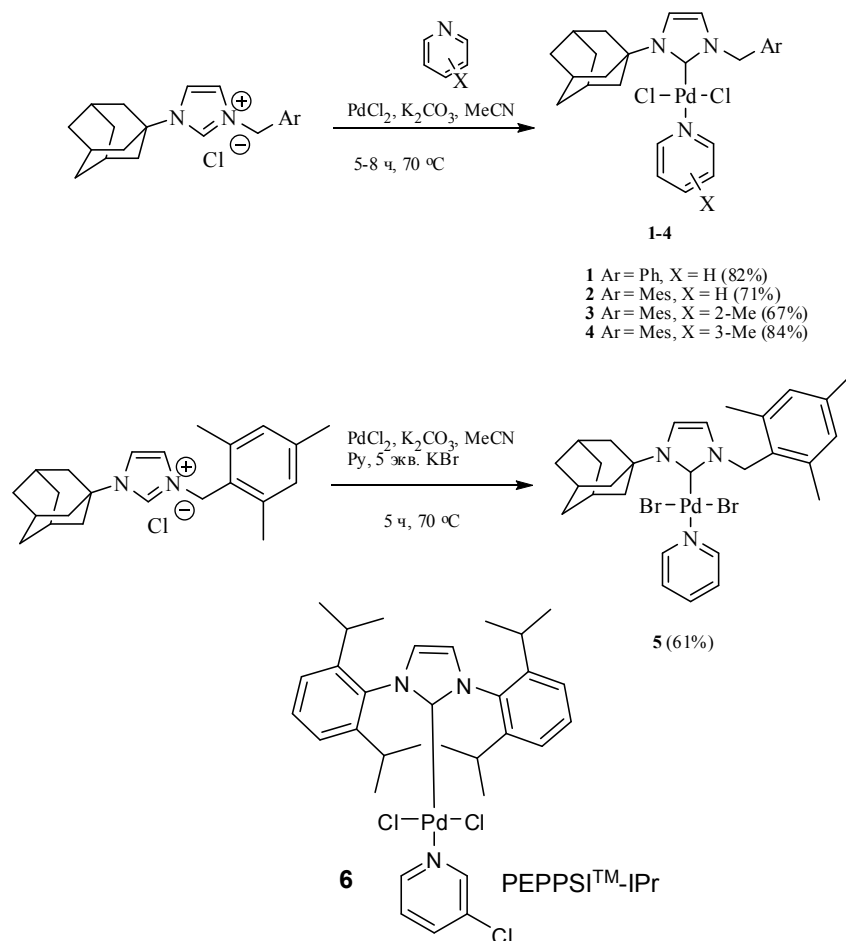


Схема 1

Для изучения каталитической активности комплексов в реакции Сузуки–Мияуры применяли два метода. Метод А [18]: 4-бромтолуол (1 экв.), фенолборная кислота (1.2 экв.), *трет*-бутилат калия (2 экв.), пропанол-2, концентрация 4-бромтолуола 0.4 М, 75°C, 5 моль% комплекса **1–5**, время реакции 0.5 ч. Метод В [19]: 4-хлортолуол (1 экв.), фенолборная кислота (1.2 экв.), *трет*-бутилат калия (2 экв.), вода-пропанол-2 (4:1 по объему), концентрация 4-хлортолуола 0.4 М, 80°C, 5 моль% комплекса

1–5, время реакции 6 ч. *Трет*-бутилат калия в условиях метода Б, естественно, превращался в КОН и *трет*бутанол. Мы использовали *трет*-бутилат калия из соображений удобства при взвешивании. Для сравнения наших катализаторов с уже известными комплексами был также взят фирменный катализатор PEPPSITM-IPr (**6**) [3]. Реакционные смеси анализировали методом хроматомасс-спектрометрии, в качестве внутреннего стандарта использовали фенантрен. Реакция идет согласно схеме 2.

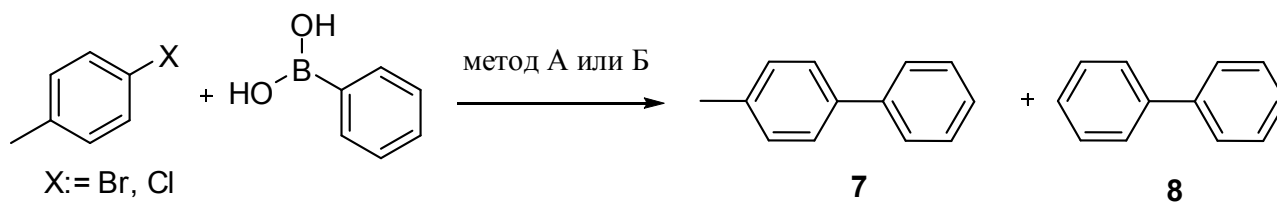


Схема 2

Результаты опытов представлены в табл. 1, 2. Как известно, реакция Сузуки, помимо образования основного продукта (7), осложняется побочными реакциями: гомосочетанием фенилборной кислоты (продукт 8) [20]; гомосочетанием или восстановлением арилгалогенида [21]. В наших условиях побочный продукт гомосочетаний *n*-бромтолуола или *n*-хлортолуола наблюдался в незначительной степени: менее 1 % и около 1 % соответственно – в том числе и в контрольных опытах без катализатора. Следует отметить, что во всех каталитических опытах наблюдалось немедленное образование палладиевой черни за исключени-

ем опытов с катализаторами 4 и 6 в условиях А, в этих опытах чернь замечена через 5 и 20 мин соответственно, что коррелирует с выходом продукта 7. Увеличение времени реакции до 2 ч в условиях метода А не приводило к увеличению выхода. Из данных табл. 2 видно, что в воде увеличивается выход продукта гомосочетания 8. Возможный продукт восстановления (толуол) не определяли. Наибольшую активность в обеих сериях опытов проявляет коммерческий прекатализатор PEPPSI®-IPr (6), выходы продукта реакции Сузуки (7) 69 % и 56 %, для методов А и Б, соответственно.

Таблица 1

Результаты реакции между 4-бромтолуолом и фенилборной кислотой

Катализатор	Конверсия 4-бромтолуола (%) по данным ГХ/МС	Выход 7 (%) по данным ГХ/МС	Выход 8 (%) по данным ГХ/МС
1	100	19	след.
2	100	2	след.
3	100	4	5
4	100	20	7
5	100	6	5
6	100	69	25
Без катализатора	5	0	0

Таблица 2

Результаты реакции между 4-хлортолуолом и фенилборной кислотой

Катализатор	Конверсия 4-хлортолуола (%) по данным ГХ/МС	Выход 7 (%) по данным ГХ/МС	Выход 8 (%) по данным ГХ/МС
1	100	4	5
2	100	28	25
3	100	34	30
4	100	19	25
5	100	15	10
6	100	56	8
Без катализатора	100	0	0

Выводы

Таким образом, несмотря на высокий вклад адамантила в значение параметра $\%V_{\text{вир}}$, адамантилзамещенные Pd-PEPPSI комплексы на практике не показали высокой эффективности и селективности в реакции Сузуки–Мияуры как для 4-бромтолуола (метод А), так и для 4-хлортолуола (метод Б).

Экспериментальная часть

ИК-спектры были записаны на приборе Bruker FT-IR Vertex 80v в тонкой пленке, полученной испарением раствора в CHCl_3 непосредственно на пластинке NaCl. Температуры плавления измеряли на приборе ПТП. Масс-спектры записаны на приборе Agilent Technologies 6890N/5975B, колонка капиллярная HP-5ms, 30000×0.25 мм, 0.25 мкм, температура испарителя 260–290°C, программирование температуры в пределах 20–40 град/мин, газ-носитель – гелий, 1 мл/мин, масс-спектры получены методом электронного удара (70 эВ). Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C были записаны в CDCl_3 на приборе Bruker Avance Neo 400 (при 400 и 100 МГц); химические сдвиги (δ) приведены в м. д. – в качестве внутреннего стандарта в спектрах ЯМР ^1H использован (ГМДС), в спектрах ЯМР ^{13}C – сигналы остаточных протонов растворителя (77.0 м. д.). Элементный анализ на (С, Н, N) был проведен на приборе Vario EL cube. Фенилборная кислота и *трет*-бутилат калия производства Alfa Aesar, катализатор PEPPSI®-IPr (6) производства Aldrich, синтез солей адамантилимидазолия описан в работе [17], остальные реагенты – отечественного производства.

Общая методика синтеза комплексов 1–5.

К суспензии PdCl_2 (142 мг, 0.8 ммоль) в 5 мл пиридина (для 1, 2) или 20 мл ацетонитрила с

4.0 ммоль пиколина (для 3, 4) добавляли соль имидазолия (0.72 ммоль) и K_2CO_3 (297 мг, 2.15 ммоль). В случае 5 добавляли дополнительно 428 мг (5 экв.) KBr. Смесь примешивали 5–8 ч при 70°C. Затем растворитель отогнали под вакуумом. Кубовый остаток растворяли в 50 мл CH_2Cl_2 и промывали насыщенным водным раствором NaCl. Сушили над MgSO_4 . Продукты очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – CH_2Cl_2). Кристаллизовали из смеси петролейный эфир (40–70°C) – дихлорметан. Вещества описаны в работе [17].

Реакция Сузуки–Мияуры. Метод А [18]. Фенилборную кислоту (234 мг, 1.92 ммоль), 4-бромтолуол (274 мг, 1.6 ммоль), *трет*-бутилат калия (359 мг, 3.2 ммоль) и 27 мг фенантрена в качестве внутреннего стандарта растворяли в 40 мл пропанола-2. Из раствора отбирали 5 мл, в который добавляли 0.01 ммоль катализатора 1-6 (контрольный опыт проводили без катализатора). Все семь опытов ставили параллельно. Грели на бане при 75°C. По истечении 30 мин, и 2 ч отбирали аликвоту 1.5 мл. Аликвоту разбавляли 0.5 мл хлористого метилена и анализировали методом ГХ/МС.

Реакция Сузуки–Мияуры. Метод Б [19]. Фенилборную кислоту (234 мг, 1.92 ммоль), 4-хлортолуол (0.19 мл, 1.6 ммоль), *трет*-бутилат калия (359 мг, 3.2 ммоль) и 27 мг фенантрена в качестве внутреннего стандарта растворяли в 8 мл пропанола-2. Из раствора отбирали 1 мл, в который добавляли 0.01 ммоль катализатора 1-6 и 4 мл воды (контрольный опыт проводили без катализатора). Все семь опытов ставили параллельно. Перемешивали при 80°C. По истечении 6 ч экстрагировали в 6.2 мл хлористого метилена. Сушили над MgSO_4 . Анализировали методом ГХ/МС.

Благодарности

Авторы выражают благодарность инженеру И.А. Борисовой за съемку ИК-спектров; ведущему инженеру О.А. Майоровой – за запись ЯМР ^1H и ^{13}C спектров; научному сотруднику А.В. Харитоновой – за выполнение элементного анализа. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-03-00456-а).

Библиографический список

1. *Ed. Nolan S.P.* N-Heterocyclic Carbenes. Weinheim: Wiley-VCH, 2014. P. 543. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/anie.201502195>
2. *Hopkinson M.N., Richter C., Schedler M., Glorius F.* An overview of N-heterocyclic carbenes // *Nature*. 2014. Vol. 510. P. 485–496. URL: <https://www.nature.com/articles/nature13384>
3. *O'Brien C.J., Kantchev E.A., Valente C., et al.* Easily Prepared Air- and Moisture-Stable Pd-NHC (NHC=N-Heterocyclic Carbene) Complexes: A Reliable, User-Friendly, Highly Active Palladium Precatalyst for the Suzuki–Miyaura Reaction // *Chem. Eur. J.* 2006. Vol. 12, №. 18. P. 4743–4748. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.200600251>
4. *Kantchev E.A.B., O'Brien C.J., Organ M.G.* Palladium Complexes of N-Heterocyclic Carbenes as Catalysts for Cross-Coupling Reactions—A Synthetic Chemist's Perspective // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. Vol. 46. P. 2768–2813. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.200601663>
5. *Diner C., Organ M.G.* What Industrial Chemists Want—Are Academics Giving It to Them? // *Organometallics*. 2019. Vol. 38. P. 66–75. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.organomet.8b00818>
6. *Черненко А.Ю., Астахов А.В., Пасюков Д.В. и др.* Комплексы Pd-PEPPSI на основе 1,2,4-триазол-3-илиденовых лигандов — эффективные катализаторы реакции Сузуки—Мияуры // *Изв. АН. Сер. хим.* 2018. № 1. С. 79–84. URL: <http://www.russchembull.ru/rus/index.php?id=263&idi=4385&state=&rc=0&idp=0&action=showfull&type=%CF%EE%EB%ED%FB%E5%20%F1%F2%E0%F2%FC%E8>
7. *Xu X., Xu B., Li Y., Hong S.H.* Abnormal N-Heterocyclic Carbene Promoted Suzuki–Miyaura Coupling Reaction: A Comparative Study // *Organometallics*. 2010. Vol. 29. P. 6343–6349. URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/om100746r>
8. *Baier H., Kelling A., Holdt H.-J.* PEPPSI-Effect on Suzuki–Miyaura Reactions Using 4,5-Dicyano-1,3-dimesityl-imidazol-2-ylidene-Palladium Complexes: A Comparison between trans-Ligands // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. Vol. 2015. P. 1950–1957. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ejic.201500010>
9. *Yaşar S., Şahin Ç., Arslan M., Özdemir I.* Synthesis, characterization and the Suzuki–Miyaura coupling reactions of N-heterocyclic carbene–Pd(II)–pyridine (PEPPSI) complexes // *J. Organometal. Chem.* 2015. Vol. 776. P. 107–112. URL: <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-01e9226b-b181-3496-ab90-c1064f41d99b>
10. *Rajabi F., Thiel W.R.* An Efficient Palladium N-Heterocyclic Carbene Catalyst Allowing the Suzuki–Miyaura Cross-Coupling of Aryl Chlorides and Arylboronic Acids at Room Temperature in Aqueous Solution // *Adv. Synth. Catal.* 2014. Vol. 356. P. 1873–1877. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adsc.201300841>
11. *Osińska M., Gniewek A., Trzeciak A.M.* Suzuki–Miyaura and Hiyama coupling catalyzed by PEPPSI-type complexes with non-bulky NHC ligand // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2016. Vol. 418–419. P. 9–18. URL: <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-5485c54a-4133-32c7-a1ea-fb518d5762ff>
12. *Agnew-Francis K.A., Williams C.M.* Catalysts Containing the Adamantane Scaffold // *Adv. Synth. Catal.* 2016. Vol. 358. Iss. 5. P. 675–700. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adsc.201500949>
13. *Clavier H., Nolan S.P.* Percent buried volume for phosphine and N-heterocyclic carbene ligands: steric properties in organometallic chemistry // *Chem. Commun.* 2010. Vol. 46. P.

- 841–861. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2010/cc/b922984a#!divAbstract>
14. Zeiler A., Rudolph M., Rominger F., Hashmi A.S.K.H. An Alternative Approach to PEPPSI† Catalysts: From Palladium Isonitriles to Highly Active Unsymmetrically Substituted PEPPSI Catalysts // *Chem. Eur. J.* 2015. Vol. 21. Iss. 31. P. 11065–11071. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/chem.201500025>
 15. Глушков В.А., Горбунов А.А., Теплых Е.Н., Денисов М.С. N-гетероциклические карбены VI.* хиральные соли бензимидазолия на основе абиетана в качестве N-гетероциклических карбеновых лигандов в реакции хека // *Журн. орган. химии.* 2012. Т. 48. № 6. С. 818–822. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17852862>
 16. Горбунов А.А., Карманов В.И., Глушков В.А., Денисов М.С. N-гетероциклические карбены VII. Соли адамантилимидазолия на основе абиетана // *Журн. орган. химии.* 2013. Т. 49. № 7. С. 1077–1081. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=19127788>
 17. Glushkov V.A., Denisov M.S., Gorbunov A.A. et al. Adamantanyl-substituted PEPPSI-type palladium(II) N-heterocyclic carbene complexes: synthesis and catalytic application for C–H activation of substituted thiophenes// *Chem. Heterocycl. Compd.* 2019. Vol. 55. Iss. 3. P. 217–228. URL: <https://hgs.osi.lv/index.php/hgs/article/view/4946>
 18. Ren H., Yao P., Xu S., et al. A new class of o-hydroxyaryl-substituted N-heterocyclic carbene ligands and their complexes with palladium // *J. Organomet. Chem.* 2007. Vol. 692. P. 2092–2098. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022328X07000769>
 19. Wang T., Xie H., Liu L., Zhao W.-X. N-heterocyclic carbene-palladium(II) complexes with benzoxazole or benzothiazole ligands: Synthesis, characterization, and application to Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction // *J. Organomet. Chem.* 2016. Vol. 804. P. 73–79. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022328X15302539>
 20. Guarnizo A., Angurell I., Rossell M.D., et al. 4-Mercaptophenyldiphenylphosphine as linker to immobilize Pd onto the surface of magnetite nanoparticles. Excellent catalytic efficiency of the system after partial linker removal // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. P. 91340–91348. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c5ra18953e/unauth#!divAbstract>
 21. Gómez-Villarraga F., Tovar J.D, Guerrero M., et al. Dissimilar catalytic behavior of molecular or colloidal palladium systems with a new NHC ligand // *Dalton Trans.* 2017. Vol. 46. P. 11768–11778. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/dt/c7dt02729j#!divAbstract>

References

1. Ed. Nolan, S.P. (2014), “N-Heterocyclic Carbenes” *Weinheim: Wiley-VCH*, P. 543. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/anie.201502195>
2. Hopkinson, M.N., Richter, C., Schedler, M., Glorius, F. (2014) “An overview of N-heterocyclic carbenes” *Nature*. Vol. 510. P. 485–496. URL: <https://www.nature.com/articles/nature13384>
3. O'Brien, C.J., Kantchev, E.A., Valente, C., et al. (2006) “Easily Prepared Air- and Moisture-Stable Pd–NHC (NHC=N-Heterocyclic Carbene) Complexes: A Reliable, User-Friendly, Highly Active Palladium Precatalyst for the Suzuki–Miyaura Reaction” *Chem. Eur. J.* Vol. 12. No. 18. P. 4743–4748. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.200600251>
4. Kantchev, E.A.B., O'Brien, C.J., Organ, M.G. (2007) “Palladium Complexes of N-Heterocyclic Carbenes as Catalysts for Cross-Coupling Reactions—A Synthetic Chemist's Perspective” *Angew. Chem. Int. Ed.* Vol. 46. P. 2768–2813. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.200601663>
5. Diner, C., Organ, M.G. (2019) “What Industrial Chemists Want—Are Academics Giving It to Them?” *Organometallics*. Vol. 38. P. 66–

75. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.organomet.8b00818>
6. Chernenko, A.Yu., Astakhov, A.V., Pasyukov, D.V., et al. (2018) "Pd-PEPPSI complexes based on 1,2,4-triazol-3-ylidene ligands as efficient catalysts in the Suzuki–Miyaura reaction" *Russ. Chem. Bull.* Vol. 67. Iss. 1. P. 79–84. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11172-018-2040-8>
7. Xu, X., Xu, B., Li, Y., Hong, S.H. (2010) "Abnormal N-Heterocyclic Carbene Promoted Suzuki–Miyaura Coupling Reaction: A Comparative Study" *Organometallics*. Vol. 29. P. 6343–6349. URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/om100746r>
8. Baier, H., Kelling, A., Holdt, H.-J. (2015) "PEPPSI-Effect on Suzuki–Miyaura Reactions Using 4,5-Dicyano-1,3-dimesitylimidazol-2-ylidene-Palladium Complexes: A Comparison between trans-Ligands" *Eur. J. Inorg. Chem.* Vol. 2015. P. 1950–1957. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ejic.201500010>
9. Yaşar, S., Şahin, Ç., Arslan, M., Özdemir, I. (2015) "Synthesis, characterization and the Suzuki–Miyaura coupling reactions of N-heterocyclic carbene–Pd(II)–pyridine (PEPPSI) complexes" *J. Organometal. Chem.* Vol. 776. P. 107–112. URL: <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-01e9226b-b181-3496-ab90-c1064f41d99b>
10. Rajabi, F., Thiel, W.R. (2014) "An Efficient Palladium N-Heterocyclic Carbene Catalyst Allowing the Suzuki–Miyaura Cross-Coupling of Aryl Chlorides and Arylboronic Acids at Room Temperature in Aqueous Solution" *Adv. Synth. Catal.* Vol. 356. P. 1873–1877. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adsc.201300841>
11. Osińska, M., Gniewek, A., Trzeciak, A.M. (2016) "Suzuki–Miyaura and Hiyama coupling catalyzed by PEPPSI-type complexes with non-bulky NHC ligand" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Vol. 418–419. P. 9–18. URL: <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-5485c54a-4133-32c7-a1ea-fb518d5762ff>
12. Agnew-Francis, K.A., Williams, C.M. (2016) "Catalysts Containing the Adamantane Scaffold" *Adv. Synth. Catal.* Vol. 358. Iss. 5. P. 675–700. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adsc.201500949>
13. Clavier, H., Nolan, S.P. (2010) "Percent buried volume for phosphine and N-heterocyclic carbene ligands: steric properties in organometallic chemistry" *Chem. Commun.* Vol. 46. P. 841–861. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2010/cc/b922984a#!divAbstract>
14. Zeiler, A., Rudolph, M., Rominger, F., Hashmi, A.S.K.H. (2015) "An Alternative Approach to PEPPSI† Catalysts: From Palladium Isonitriles to Highly Active Unsymmetrically Substituted PEPPSI Catalysts" *Chem. Eur. J.* Vol. 21. Iss. 31. P. 11065–11071. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/chem.201500025>
15. Glushkov, V.A., Gorbunov, A.A., Teplykh, E.N., Denisov, M.S. (2012) "N-Heterocyclic carbenes: VI. Abietane-based chiral benzimidazolium salts as N-heterocyclic carbene ligands in the heck reaction" *Russ. J. Org. Chem.* Vol. 48. Iss. 6. P. 815–819. URL: <https://link.springer.com/article/10.1134/S1070428012060115>
16. Gorbunov, A.A., Karmanov, V.I., Glushkov, V.A., Denisov, M.S. (2013) "N-heterocyclic carbenes: VII. Abietane-based adamantylimidazolium salts" *Russ. J. Org. Chem.* Vol. 49. Iss. 7. P. 1062–1066. URL: <https://link.springer.com/article/10.1134/S1070428013070178>
17. Glushkov, V.A., Denisov, M.S., Gorbunov, A.A., et al. (2019) "Adamantanyl-substituted PEPPSI-type palladium(II) N-heterocyclic carbene complexes: synthesis and catalytic application for CH activation of substituted thiophenes" *Chem. Heterocycl. Compd.* Vol. 55. Iss. 3. P. 217–228. URL: <https://hgs.osi.lv/index.php/hgs/article/view/4946>
18. Ren, H., Yao, P., Xu, S., et al. (2007) "A new class of o-hydroxyaryl-substituted N-heterocyclic carbene ligands and their complexes with palladium" *J. Organomet. Chem.* Vol. 692. P. 2092–2098. URL:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022328X07000769>

19. Wang, T., Xie, H., Liu, L., Zhao, W.-X. (2016) "N-heterocyclic carbene-palladium(II) complexes with benzoxazole or benzothiazole ligands: Synthesis, characterization, and application to Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction" *J. Organomet. Chem.* Vol. 804. P. 73–79. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022328X15302539>
20. Guarnizo, A., Angurell, I., Rossell, M.D., et al. (2015) "4-Mercaptophenyldiphenylphosphine as linker to immobilize Pd onto the surface of magnetite nanoparticles. Excellent catalytic ef-

iciency of the system after partial linker removal" *RSC Adv.* Vol. 5. P. 91340–91348. URL:

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c5ra18953e/unauth#!divAbstract>

21. Gómez-Villarraga, F., Tovar, J.D, Guerrero, M., et al. (2017) "Dissimilar catalytic behavior of molecular or colloidal palladium systems with a new NHC ligand" *Dalton Trans.* Vol. 46. P. 11768–11778. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/dt/c7dt02729j#!divAbstract>

Об авторах

Денисов Михаил Сергеевич,
кандидат химических наук, н
аучный сотрудник лаборатории биологически
активных соединений
Институт технической химии
Уральского отделения Российской академии наук
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3
denisov.m@itcras.ru; (342)2378266

Горбунов Алексей Аркадьевич,
кандидат химических наук, старший научный
сотрудник лаборатории синтеза активных
реагентов Институт технической химии
Уральского отделения Российской академии наук
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3
agorbunov@mail.ru; (342)2378266

Глушков Владимир Александрович,
доктор химических наук, доцент, старший
научный сотрудник лаборатории биологически
активных соединений Институт технической
химии Уральского отделения Российской
академии наук
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3
Профессор кафедры фармакологии и фармации
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
glusha55@gmail.com; (342)2378266

About the authors

Denisov Mikhail Sergeevich,
Candidate of Chemistry, Research Fellow at the
Laboratory of Biologically Active Compounds;
Institute of Technical Chemistry Ural Branch of
the Russian Academy of Sciences
3, Academic Korolev st., Perm, Russia, 614013
denisov.m@itcras.ru; (342)2378266

Gorbunov Aleksei Arkadevich,
Candidate of Chemistry, Senior Researcher of the
Laboratory of Active Reagents Synthesis ;
Institute of Technical Chemistry Ural Branch of
the Russian Academy of Sciences
3, Academic Korolev st., Perm, Russia, 614013
agorbunov@mail.ru; (342)2378266

Glushkov Vladimir Aleksandrovich,
Doctor of Chemistry, Senior Researcher of the
Laboratory of Biologically Active Compounds;
Institute of Technical Chemistry
Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
3, Academic Korolev st., Perm, Russia, 614013
Doctor of Science, Professor of the Dept. of
Pharmacy and Pharmacology,
Perm State University,
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
glusha55@gmail.com; (342)2378266

Информация для цитирования

М.С. Денисов, А.А. Горбунов, В.А. Глушков. Адамантил-замещенные Pd-PEPPSI комплексы в реакции Сузуки–Мияуры // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 2. С. 184–193. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-2-184-193.

M.S. Denisov, A.A. Gorbunov, V.A. Glushkov. Adamantyl-zameshchennyye Pd-PEPPSI komplekсы v reaktsii Suzuki–Miyaura [Adamantyl-substituted Pd-PEPPSI complexis in Suzuki–Miyaura reacriion] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 2. P. 184–193 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-2-184-193.