

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ИМЕНИ А.Н. НЕСМЕЯНОВА

На правах рукописи
541.49+546.97

БОНДАРЕВ Олег Геннадьевич

**НОВЫЕ ХИРАЛЬНЫЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ФОСФИТЫ И
ГИДРОФОСФОРАНЫ КАК ЛИГАНДЫ В КООРДИНАЦИОННОЙ
ХИМИИ И АСИММЕТРИЧЕСКОМ КАТАЛИЗЕ**

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители:
д.х.н. проф. В.А. Даванков
д.х.н. проф. К.Н. Гаврилов

Москва-2003

СОДЕРЖАНИЕ

I. Введение	3
II. Хиральные <i>P,N</i> - и <i>P,P</i> -бидентатные лиганды и гидрофосфораны в координационной химии и асимметрическом катализе (литературный обзор)	7
II.1. <i>P,N</i> -бидентатные фосфины	9
II.2. <i>P,N</i> -бидентатные фосфиты	19
II.3. Гидрофосфораны	31
II.4. <i>P,P</i> -бидентатные фосфиты	35
III. Новые хиральные азотсодержащие фосфиты и гидрофосфораны как лиганды в координационной химии и асимметрическом катализе (обсуждение результатов)	41
III.1. <i>P,N</i> -фосфиты на основе BINOLa	41
III. 2. <i>P,N</i> -арилфосфиты с ациклическим атомом фосфора	53
III.3. <i>P,N</i> -амидофосфиты с фосфорным стереоцентром	65
III.4. Хиральные гидрофосфораны	70
IV. Экспериментальная часть	92
V. Выводы	112
VI. Литература	114

I. ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Хиральные *P,N*-бидентатные соединения представляют собой одну из лидирующих лигандных групп в современном асимметрическом катализе. Хотя подавляющее большинство таких систем имеют фосфиновую природу, в последнее время все более популярными становятся *P,N*-гибридные лиганды с фосфитным (амидофосфитным) фосфорным центром. Это обусловлено их синтетической доступностью, отсутствием в составе молекул чувствительных к окислительным воздействиям Р-С связей и выраженной π -кислотностью фосфоцентра. В целом внедрение в первую координационную сферу атома фосфора гетероатомов кислорода и (или) азота позволяет тонко регулировать химическую устойчивость лиганда, его донорно-акцепторные свойства и стерические требования. Как следствие, *P,N*-бидентатные производные фосфористой кислоты уверенно заявили о себе в энантиоселективных каталитических реакциях аллилирования, сопряженного присоединения металлоорганических реагентов к енонам, гидросилилирования, гидрирования.

В последнее время активно исследуется комплексообразование редких в координационной химии групп гидрофосфоранов – гидроспирофосфоранов (ГСФ) и трициклических гидрофосфоранов. К этому необходимо добавить, что трициклические ГФ – наиболее молодая группа гидрофосфорановых соединений, насчитывающая не более полутора десятков представителей. В целом, ГФ являются самыми вариабельными фосфорсодержащими лигандами, способными к *P*-, *N*-, *P,N*-, *P,O*-, и *N,N*- координации. Вместе с тем каталитические возможности столь интересного класса соединений фосфора(V) остались практически не исследованными. Так известен всего лишь единственный пример использования ГФ в асимметрическом катализе.

Таким образом, представляется актуальным для расширения парка перспективных лигандов для асимметрического катализа осуществить синтез новых хиральных азотсодержащих фосфитов и гидрофосфоранов.

Цель работы

- 1) Осуществить дизайн и синтез хиральных азотсодержащих фосфитов неизвестных ранее структурных типов, а также новых гидрофосфоранов с целью расширения парка перспективных лигандов для асимметрического катализа.
- 2) Исследовать координационное поведение полученных лигандных групп и установить его закономерности. Оценить факторы, влияющие на процессы комплексообразования новых лигандов с различными исходными металлокомплексами, в том числе возможными прекатализаторами асимметрических реакций.
- 3) Провести тестирование новых хиральных лигандов в асимметрических каталитических реакциях аллилирования и гидросилилирования.

Научная новизна и практическая ценность работы

Для асимметрического катализа предложены и синтезированы 3 новых структурных типа хиральных фосфитов: 1) *P,N*-бидентатные фосфиты на основе BINOLa, азотный донорный центр которых впервые имеет аминную или иминную природу; 2) азотсодержащие арилфосфиты, обладающие ациклическим фосфорным центром с высокой π -акцепторностью; 3) *P,N*-гибридные амидофосфиты, имеющие асимметрический атом фосфора и впервые располагающие хиральными периферийными амино- или иминогруппами. Получено более 30 лигандов этих трех структурных типов, что позволило существенно расширить парк новых перспективных лигандов для энантиоселективного катализа.

Исследовано координационное поведение новых лигандов с атомами Rh(I) и Pd(II) и установлены закономерности комплексообразования. Установлено, что ациклические *P,N*-бидентатные арилфосфиты являются исключительно хелатообразующими лигандами. В случае же фосфоциклических систем на основе BINOLa и (*S*)-2-анилинометилпирролидина возможно нарушение хелатирования. При этом направление координации зависит от стерических свойств лигандов, характера азотного донорного центра и природы используемого металлокомплекса. Показано, что результаты координационного поведения следует учитывать при выборе исходного прекатализатора в асимметрических реакциях.

Продemonстрировано поливариантное координационное поведение гидрофосфоранов, зависящее от цикличности ГФ и природы используемого металлокомплекса. Так, получены новые *P,N*-металлохелаты, комплексы с *P*-монодентатным связыванием "открытой" формы фосфоранов, а также фосфоранидной структурой.

Новые хиральные соединения были успешно протестированы в асимметрических реакциях аллилирования и гидросилилирования. Использование новых лигандов в реакциях Pd-катализируемого аллильного алкилирования позволило достичь 85%*ee*; в родственной реакции аллильного сульфонилирования 92%*ee*; а в реакции Rh-катализируемого гидросилилирования ацетофенона 58%*ee*. Ценный хиральный синтон в синтезе лекарственных форм, обладающих противораковой активностью 1-ферроценилэтанол был получен путем Rh-катализируемого гидросилилирования с оптическим выходом 60%.

Состав и строение полученных соединений подтверждены широким набором физических методов исследования: ИК, ЯМР ^1H , ^2H , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P , ^{195}Pt спектроскопия, масс-спектрометрия (ЭУ, плазменная десорбция, MALDI, электроспрей), поляриметрия, элементный анализ, РЭС, РСА. Анализ энантиомерного избытка продуктов каталитических реакций проведен методами газовой и ВЭЖ-хроматографии на хиральных колонках: Chiracel OD, Chiraldex B-DM, (R,R) Whelk-01, DP-TFA- γ -CD, Lipodex- γ .

Апробация работы Материалы диссертации были представлены на VI Российской конференции "Механизмы каталитических реакций" (Москва, 2002), 13 Международной конференции по химии соединений фосфора (С.-Петербург, 2002), 12, 13, 14 Международном симпозиуме по хиральности (Шамони, Франция 2000, Орландо, Флорида, США, 2001, Гамбург, Германия, 2002), XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Ростов-на-Дону, 2001), 34 Международной конференции по координационной химии (Эдинбург, Великобритания, 2000), Второй региональной научной конференции по органической химии (Липецк, 2000), Симпозиуме по органической химии "Петербургские встречи-98" (С.-Петербург, 1998)

Публикации По теме диссертации опубликовано 17 печатных работ, в том числе 8 статей и тезисы 9 докладов на конференциях.

Объем и структура работы Диссертация изложена на 122 страницах печатного текста, содержит 6 рисунков и 21 таблицу. Состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы (152 наименований).

II. ХИРАЛЬНЫЕ P,N- И P,P-БИДЕНТАТНЫЕ ЛИГАНДЫ И ГИДРОФОСФОРАНЫ В КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ И АСИММЕТРИЧЕСКОМ КАТАЛИЗЕ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

Органические реакции, катализируемые хиральными комплексами переходных металлов, внесли решающий вклад в формирование современного состояния асимметрического синтеза. Этот факт был отмечен, в том числе, присуждением трем ведущим в этой области химии исследователям Нобелевской премии 2001 года. При этом ключевым звеном в достижении высоких каталитических результатов является целенаправленный дизайн и синтез соответствующей группы оптически активных лигандов. Среди последних исключительно важную роль играют фосфорсодержащие соединения, определяющие прогресс в таких областях органического синтеза, как асимметрическое восстановление, изомеризация, формирование связей углерод-углерод и углерод-гетероатом [1]. Необходимо отметить их весомый вклад и в развитие представлений о геометрии и структуре комплексов, взаимном влиянии внутрисферных лигандов, природе координационной связи [2]. Основное внимание в этих исследованиях оказалось сфокусированным на системах с P-C связями, особенно на третичных фосфинах, интерес к другим классам фосфорорганических соединений оказался существенно меньшим. Нельзя не согласиться с авторами работы [3], что причины такого положения вещей не очевидны. Действительно, соединения с тремя P-O и (или) P-N связями обладают рядом принципиально значимых достоинств [3-5]:

1. Синтетической доступностью, так как большинство этих веществ достаточно легко и с высоким выходом получают из распространенных оптически активных предшественников. При этом возможно прямое одностадийное фосфорилирование хиральных синтонов, в то время как получение соответствующих фосфиновых производных требует их предварительной модификации.
2. Устойчивостью к окислительным воздействиям, обусловленной отсутствием в их структуре связи P-C. Это обстоятельство является весьма существенным в тех случаях, когда окисление фосфорсодержащего лиганда представляет значительную проблему, например в ряде областей координационного синтеза и катализе гидроформилирования.
3. Выраженной π -кислотностью, позволяющей координированным фосфитам

стабилизировать низкие степени окисления металлов комплексообразователей и повышать их электрофильность. В целом, замена в первой координационной сфере фосфора атомов углерода на гетероатомы (кислород и (или) азот) оказалась гораздо более эффективным способом управления химической устойчивостью лиганда, его донорно-акцепторными свойствами и стерическими требованиями, чем традиционное введение различных заместителей в фенильные ядра присущего большинству фосфиновых систем фрагмента PAr_2 .

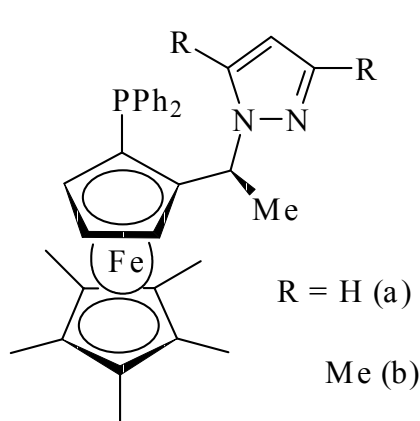
Несомненно, что перечисленные обстоятельства обусловили наблюдающейся в последнее десятилетие заметный рост числа публикаций, посвященных применению хиральных производных фосфористой кислоты в координационном синтезе и катализе. Достижения его первой половины и предшествовавшего периода времени были обобщены в двух обзорных статьях [6,7] Их основные положения могут быть сформулированы следующим образом; 1. Р-монодентатные лиганды были представлены главным образом производными углеводов, реже – хиральных аминоспиртов и диолов. Систематические исследования их комплексообразования отсутствовали, попытки использования в каталитических реакциях (гидрирования, гидросилилирования, гидроцианирования) оказались мало результативными – как правило, оптические выходы не превышали 20-30%[6]. Вместе с тем. Именно тогда были синтезированы первые представители производных BINOLa, впоследствии утвердившихся как лидирующая группа Р-монодентатных фосфитов. 2. Р,N-бидентатные системы были представлены немногочисленной группой соединений с sp^3 -гибридными периферийными атомами азота – аминфосфитами и аминамидфосфитами, сколько-нибудь заметных каталитических результатов с их участием достигнуто не было[6]. Это справедливо и для фосфитных производных алкалоидов которым посвящен отдельный обзор[8]. 3. Р,Р-бидентатные соединения значительно опережали обе вышеупомянутые лигандные группы и по числу представителей, и по степени изученности их координационного поведения, и по каталитической эффективности

Вышеупомянутый анализ роли и места хиральных фосфитов в координационных и каталитических исследованиях в свое время позволил прогнозировать некоторые перспективы их дальнейшего использования[7]. В частности, было предсказано появление диссимметричных Р,Р-бидентатных

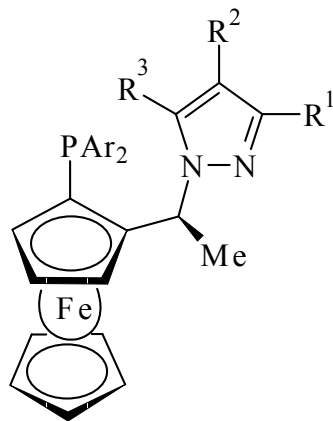
соединений на основе аминоспиртов, активное внедрение в асимметрический катализ *P,N*-бидентатных систем, освоение неизвестных тогда областей применения фосфитных лигандов – гидросилилирования $C=C$ связей, гидроборирования. Дальнейшее развитие событий полностью подтвердило эти прогнозы. Более того, прогресс оказался здесь столь стремительным, что недавно вышедшие работы [6,7] оказались уже существенно устаревшими, а значительный объем принципиально нового фактического материала потребовал отдельной систематизации и обсуждения. На обобщение литературных данных главным образом последнего пятилетия и нацелен настоящий обзор.

II.1. *P,N*-бидентатные фосфины

Существенный импульс развитию обсуждаемого направления послужили работы А. Тогни и сотрудников. Ими была создана пространная серия ферроценилфосфинопиразолов:



(*R, S*)-1a,b [9]



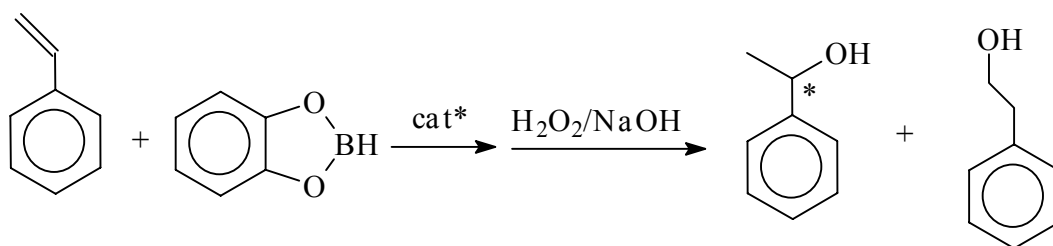
(*R, S*)-2a-γ [10-12]

R^1	R^2	R^3	Ar	
H	H	H	Ph	(a)
Me	H	Me	Ph	(b)
CF ₃	H	CF ₃	Ph	(c)
Me	Me	Me	Ph	(d)
CF ₃	H	Me	Ph	(e)
Pr ⁱ	H	Pr ⁱ	Ph	(f)
Me	Br	Me	Ph	(g)
Ph	H	Me	Ph	(h)
Me	NO ₂	Me	Ph	(i)

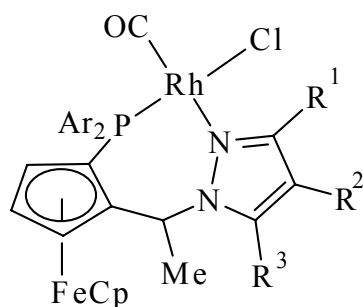
Ph	H	Me	Cy	(j)
Me	H	Me	4-F-Ph	(k)
Me	H	Me	4- CF ₃ -Ph	(l)
Me	H	Me	4-MeO-Ph	(m)
Me	H	Me	3,5-Me ₂ -Ph	(n)
Me	H	Me	4-Me-Ph	(o)
Me	H	Me	4-Ph-Ph	(p)
Me	H	Me	3,5-(CF ₃) ₂ -Ph	(q)
Me	H	Me	4-NMe ₂ -Ph	(r)
CF ₃	H	CF ₃	4-MeO-Ph	(s)
1-naphthyl	H	Me	Ph	(t)
1-adamantyl	H	H	Ph	(u)
cyclohexyl	H	Me	Ph	(v)
Ph	H	H	Ph	(w)
2-naphthyl	H	Me	Ph	(x)
4-pyridinyl	H	Me	Ph	(y)
3-NO ₂ -Ph	H	H	Ph	(z)
2,4-(MeO) ₂ -Ph	H	Me	Ph	(α)
9-anthryl	H	Me	Ph	(β)
9-triptycyl	H	H	Ph	(γ)

Лиганды 2a-t исследованы [10, 11] в процессе гидроборирования-окисления (Схема 1) стирола катехолбораном (прекатализатор – $[\text{Rh}(\text{COD})_2]^+\text{BF}_4^-$):

Схема 1



При этом выявлена отчетливая зависимость оптического выхода от степени электронной несимметрии донорных центров: электроноакцепторные заместители в пиразольном ядре его снижают, в фенильном ядре при атоме фосфора – повышают (е.е. для 2с – 33%, 2е – 44%, 2а – 65%, 2l – 98%, 2q – 98.5%). Для подавляющего большинства соединений 2a-t их взаимодействием с $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ синтезированы хлорокарбонильные комплексы родия(I), охарактеризованные данными ЯМР ^1H , ^{31}P , ^{13}C , ИКС, масс-спектрометрии, а в двух случаях – и РСА [11].



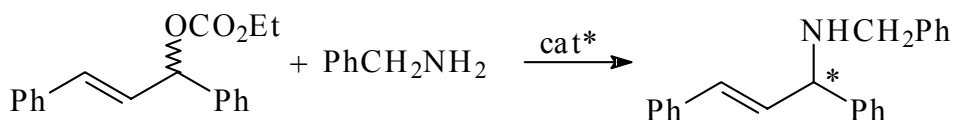
$\nu(\text{CO})$ в интервале 1980 – 2008 cm^{-1}

$^1\text{J}(\text{P}, \text{Rh})$ 161 – 176 Гц

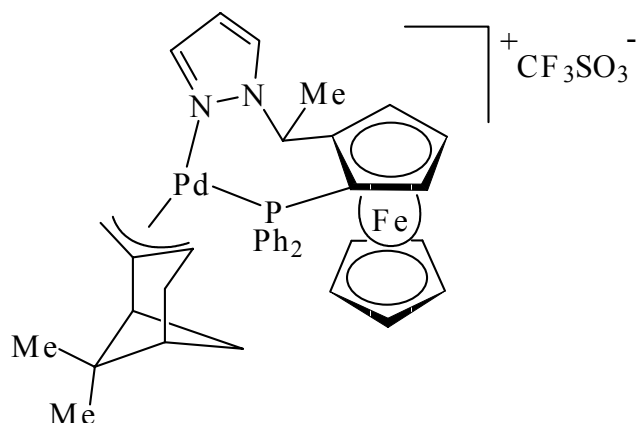
В целом, для достижения в гидроборировании-окислении высоких оптических выходов необходимо наличие электронодонорного пиразольного фрагмента и электроноакцепторного фосфора. На основе 2b,c получены катионные $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{L}^*)]^+\text{BF}_4^-$, также изученные мультитядерным ЯМР и РСА. Вновь показано формирование 7^{ми}-членного хелатного металлоцикла. Заметим, что это обстоятельство не препятствует успешному использованию соединений типа 2 в асимметрическом катализе.

Лигандная группа 2t-γ нашла применение в важном синтетическом превращении – аллильном аминировании (Схема 2) ($\text{cat}^* = [\text{Pd}_2(\text{dba})_3]/3\text{L}^*$) [12]

Схема 2



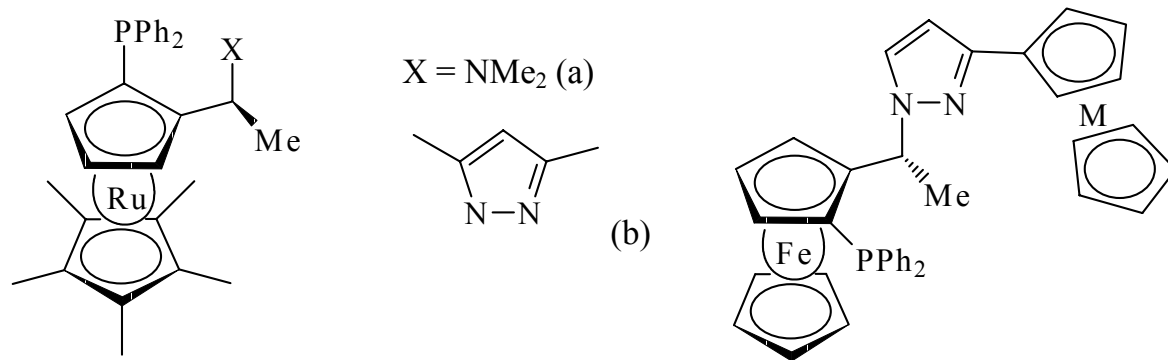
с энантиоселективностью до 99% е.е. Детально исследован механизм реакции, в т.ч. аллильные интермедиаты $[\text{Pd}(\eta^3\text{-PhCHCHCHPh})(\text{L}^*)]^+\text{PF}_6^-$ (с привлечением методов РСА и 2D ЯМР). Показано, что атака азотсодержащего нуклеофила направляется на находящийся в *транс*-положении к фосфорному центру Р,N-бидентатно координированного ферроценилфосфинопиразола углеродный атом аллильного лиганда; причем активационный барьер образования С-N связи в *транс*-положении к атому фосфора на 3 ккал/моль ниже, чем в *транс*-положении к атому азота [12]. К обсуждению механизма реакции привлекались также расчетные методы [13] и конформационный анализ (по данным ЯМР ^{31}P , ^{13}C , ^1H – NOESY) модельных аллильных комплексов, например 3, позволяющий глубже изучить стереохимические особенности процесса [14].



3

В целом, наиболее эффективными в аллильном аминировании оказался **2u**, обеспечивающий 99% е.е. [12,15]. Тем не менее, даже столь высокий результат можно улучшить – добавление в сокаталитических количествах координирующихся анионов F^- , BH_4^- или OH^- способствует достижению практически количественного оптического выхода – более 99.5% [16].

В целях расширения круга используемых P,N-бидентатных соединений были получены производные рутеноцена **4a,b** [17] и биметаллические системы **5a,b** [18] – усложненный вариант лиганда **2a**:



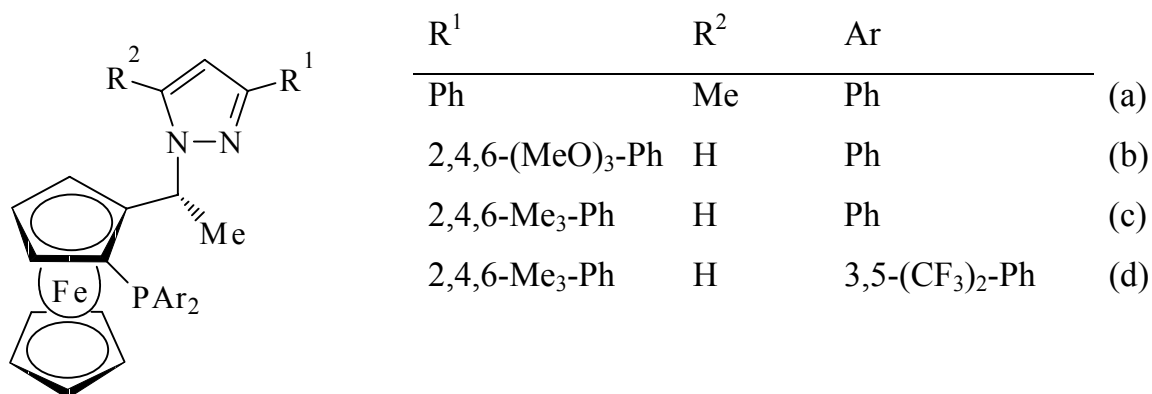
(*R, S*) – **4a, b**

M = Fe (**a**), Ru (**b**)

(*S, R*) – **5a, b**

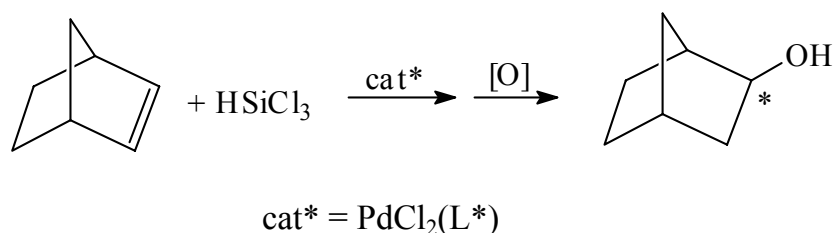
Однако это не привело к какому-либо дополнительному вкладу в вышеупомянутые каталитические процессы – результативность **2u** и **5a,b** в аллильном аминировании сопоставима – более 99% е.е. [18]; а в гидроборировании-окислении **4b** несколько уступает своему ферроценильному аналогу **1b** (при количественной конверсии стирола оптический выход составил 87 и 94%, соответственно) [17].

Совсем недавно [19] были предложены новые лиганды 6a-d – близкие аналоги 2a-γ, позволившие осуществить асимметрическое гидросилилирование-окисление норборнена (Схема 3).



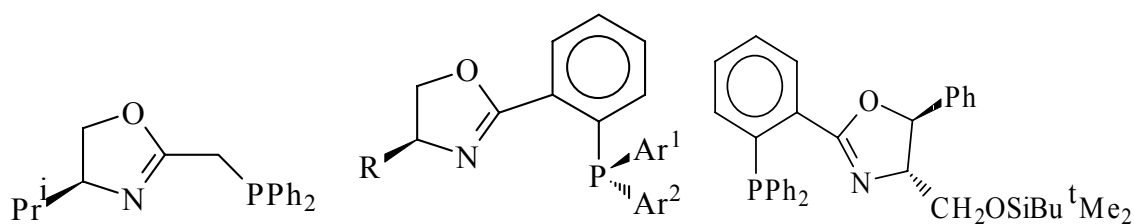
(*S, R*) – 6a-d

Схема 3

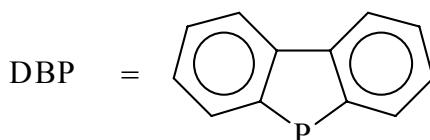


В ряду 6a – 6d оптический выход отчетливо возрастает: 39, 82, 91 и 99% соответственно – как и в гидроборировании-окислении, важна σ-основность пиразольного и π-кислотность фосфинового фрагментов. Сделан вывод, что стерическая оптимизация лиганда должна следовать за тонкой регулировкой его электронной компоненты [19].

В 1993 году сразу три независимых исследовательских коллектива – профессора Г. Хелмшена, профессора Дж. Вильямса и профессора А. Пфальтца, практически одновременно сообщили [20-22] о синтезе и применении в энантиоселективном катализе первых представителей нового класса P,N-бидентатных лигандов – фосфинооксазолиновых. Следует отметить, однако, что авторы публикации [23] указывают на приоритет школы Дж. Вильямса, годом ранее высказавшего ряд концептуальных идей в своей обзорной работе [24]. В дальнейшем усилиями вышеупомянутых групп была создана внушительная серия фосфиновых производных оксазолинов [25-36]:

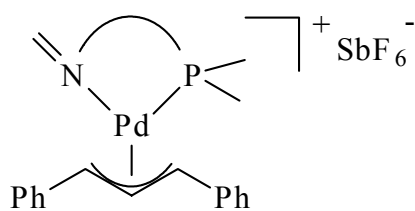


7	8a-t		9
Ar ¹	Ar ²	R	
Ph	Ph	Me	(a)
Ph	Ph	Pr ⁱ	(b)
Ph	Ph	Bu ^t	(c)
Ph	Ph	Bu ⁱ	(d)
Ph	Ph	Ph	(e)
Ph	Ph	CH ₂ Ph	(f)
Ph	Ph	1-naphthyl	(g)
Ph	Ph	CH ₂ C(Me) ₃	(h)
Ph	Ph	CH ₂ SBu ⁱ	(i)
Ph	Ph	C(Me) ₂ SCH ₂ Pr ⁱ	(j)
Ph	Ph	(CH ₂) ₂ SMe	(k)
Ph	Ph	(3-indolyl)methyl	(l)
Ph	1-naphthyl	Pr ⁱ	(m)
1-naphthyl	Ph	Pr ⁱ	(n)
1-naphthyl	1-naphthyl	Pr ⁱ	(o)
2-biphenyl	Ph	Pr ⁱ	(p)
2-biphenyl	Ph	Ph	(q)
3,5-(CF ₃) ₂ -Ph	3,5-(CF ₃) ₂ -Ph	Pr ⁱ	(r)
Cy	Cy	Pr ⁱ	(s)
DBP		Pr ⁱ	(t)

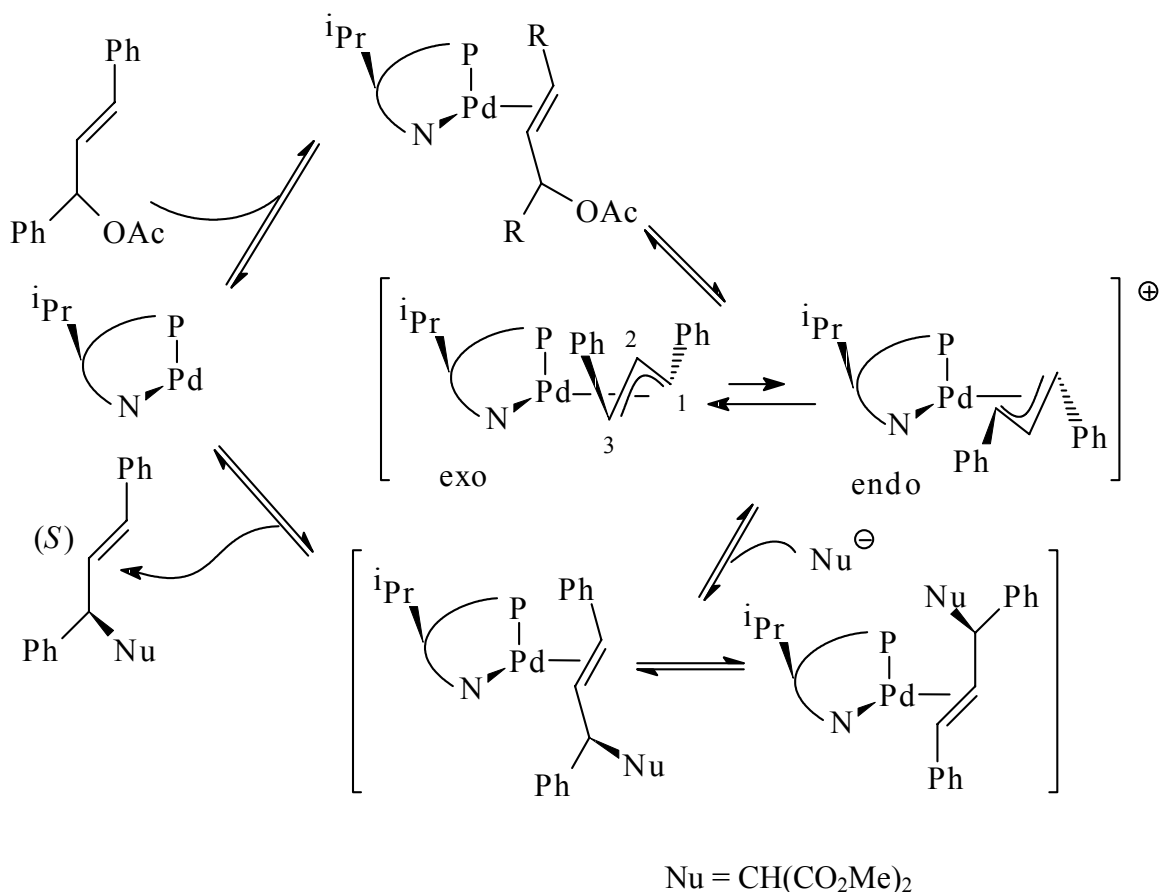


Оптический и химический выходы до 99% - таков итог их внедрения в модельную реакцию аллильного алкилирования (прекатализатор – [Pd(allyl)Cl]₂) [20-22,25]. Наиболее энантиоселективными здесь оказались 8b, c, e. Интересно, что эпимерные 8m,n обеспечивают один и тот же оптический выход – 77% при той же самой абсолютной конфигурации продукта реакции (*S*), т.е. за асимметрическую индукцию отвечает оксазолиновый фрагмент [25]. Имеет значение и расстояние между донорными центрами – лиганд 7, формирующий пятичленный хелатный металлоцикл, обуславливает умеренную селективность – 73% е.е. [20]. На основе 8b

сформирован катионный комплекс палладия(II), тщательно охарактеризованный методами ЯМР ^1H NOESY, ROESY и PCA как ключевой интермедиат каталитического превращения:



Кроме того, привлечение низкотемпературного двумерного ЯМР позволило предложить для модельного процесса аллильного алкилирования полный каталитический цикл (с участием 8b)[26]

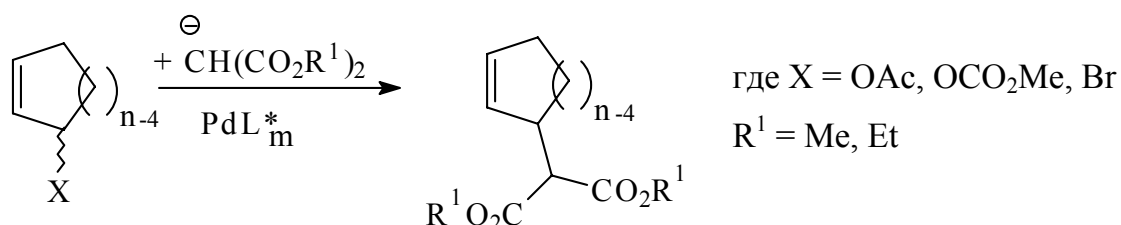


Преобладающий энантиомер продукта реакции образуется за счет атаки нуклеофила на *транс*-расположенный к фосфорному центру углеродный атом π-аллильного комплекса *экзо*-конфигурации.

Успешное освоение этого модельного процесса дало возможность перейти к новым асимметрическим реакциям аллильного замещения. Так, в алкилировании

нитрометана аллильными карбонатами $R\text{-CH=CH-CH(OCO}_2\text{Me)}(R)$ (где $R = \text{Me, Et, Ph}$) в ряде случаев достигнуто более 99.9% е.е. [27]! Испытаны лиганды 8b,c,e,i,m,n,o (прекатализатор – $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \times \text{CHCl}_3]$), наилучший результат показали 8b,c,i. Далее, для ряда циклических субстратов (Схема 4) химические выходы составили 19-99% и оптические – 22-85% [28]:

Схема 4

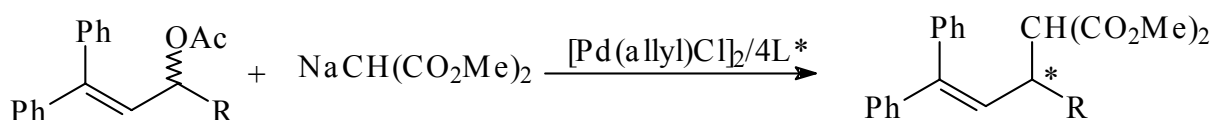


$n = 5 - 8$

При этом эпимерные соединения 8m,n вновь продемонстрировали близкий уровень энантиоселективности.

В целом, благодаря хиральным фосфинооксазолинам удалось с высокой энантиоселективностью осуществить широкий спектр процессов нуклеофильного замещения при аллильном атоме углерода. Другие примеры суммированы в работе [29]. Нашли применение и иные (Схема 5) аллильные субстраты [30-32]:

Схема 5



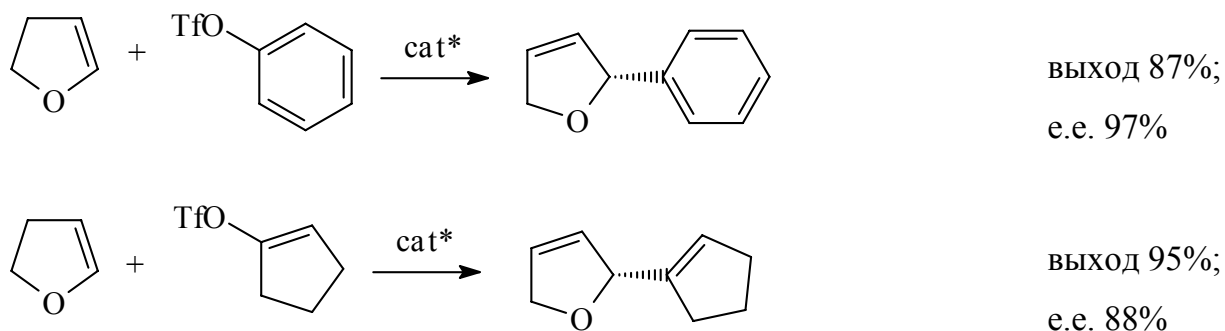
где $R = \text{Me, Ph, 1-naphthyl; 2,4,6-Me}_3\text{-Ph}$

Так использование 8b позволило обеспечить высокий уровень энантиоселективности до 95-99% е.е. при выходе 86-98%.

Наконец, успешно осуществлено несколько реакций внутримолекулярного палладий-катализируемого аллильного алкилирования [33], где наилучший результат продемонстрировал 8e (80-87% е.е.). Высокая препаративная ценность процесса энантиоселективного аллильного замещения не подлежит сомнению, поскольку он открывает доступ к оптически активным синтонам и природным соединениям, в том числе к α - и β -аминокислотам и их производным [32,34].

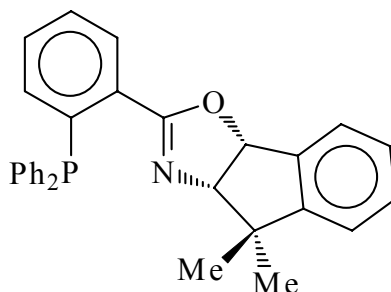
Перспективными оказались фосфинооксазолины в одном из наиболее изящных методов образования C-C связи – реакции Хека (Схема 6). Описана серия подобных превращений, протекающих с хорошими химическим и оптическим выходами [34-36], например:

Схема 6



($\text{cat}^* = [\text{Pd}(\text{dba})_2]/2\text{L}^*$, где $\text{L} = 11\text{c}$)

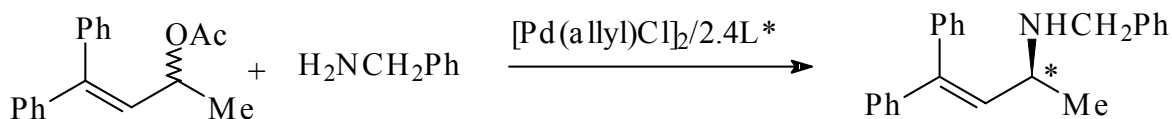
Сделан общий вывод, что фосфинооксазолины здесь предпочтительнее дифосфинов (в т.ч. знаменитого BINAP), поскольку не индуцируют нежелательные побочные процессы миграции двойных связей [36].



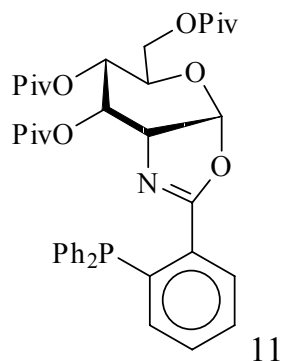
10

Высокоэффективный 10 [37] обеспечивает в аллильном аминировании (Схема 7) ($\text{R} = \text{Ph}$, $p\text{-Cl-Ph}$, $p\text{-Br-Ph}$, $\text{X} = \text{Ac}$, $\text{HNu} = \text{H}_2\text{NCH}_2\text{Ph}$, phthalimide, прекатализатор – $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$) 95-99% e.e., в том числе есть пример получения практически количественного оптического выхода:

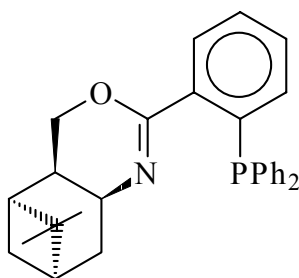
Схема 7



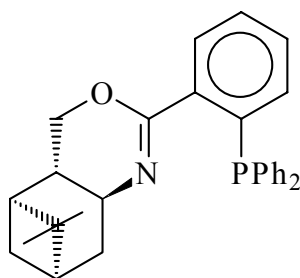
Изящный лиганд 11 на углеводной основе удачно использован в классическом алкилировании (совместно с $[\text{PdCl(allyl)}]_2$) (е.е. 98% и е.е. 69%) [38].



Это в полной мере относится и к *цис*-изомеру оригинального фосфино-1,3-оксазина 12 (е.е. 95%) [39], в то время как его *транс*-изомер обуславливает лишь 64% е.е. (каталитический предшественник – $[\text{PdCl(allyl)}]_2$).

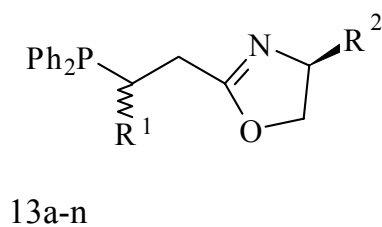


cis-12



trans-12

Кроме того, недавно предложены серийные фосфинооксазолины, имеющие дифенилфосфиновый фрагмент, не связанный с ароматическим ядром [40, 41]:



R ¹	R ²	
H	Me	(a)
H	CH ₂ Ph	(b)
H	Pr ⁱ	(c)
H	Ph	(d)
Me(<i>S</i>)	Pr ⁱ	(e)
Me(<i>R</i>)	Pr ⁱ	(f)
Ph(<i>S</i>)	CH ₂ Ph	(g)
Ph(<i>R</i>)	CH ₂ Ph	(h)
Ph(<i>S</i>)	Pr ⁱ	(i)
Ph(<i>R</i>)	Pr ⁱ	(j)
Ph(<i>S</i>)	Ph	(k)

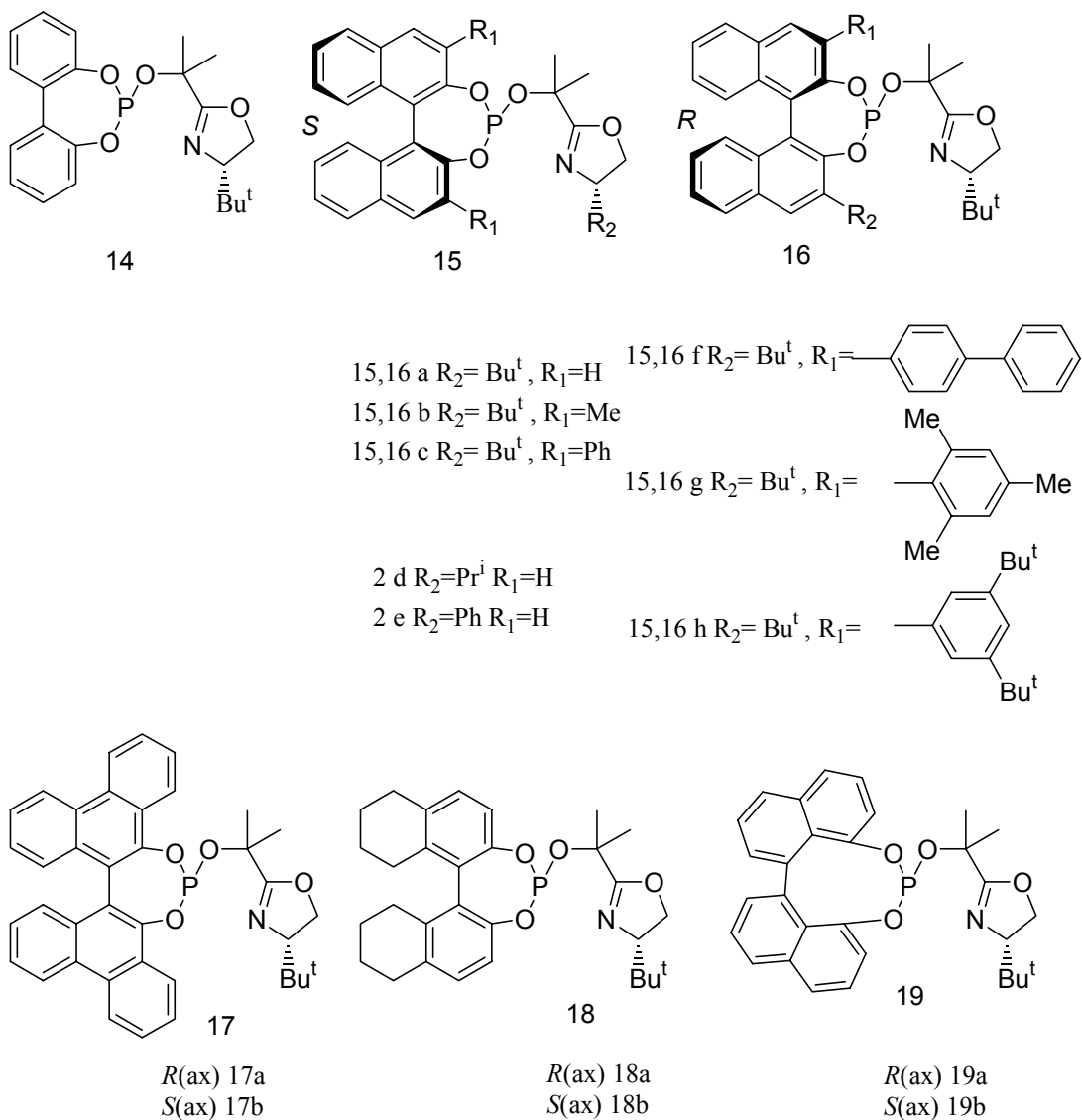
Ph(<i>R</i>)	Ph	(l)
Ph(<i>S</i>)	Bu ^t	(m)
Ph(<i>R</i>)	Bu ^t	(n)

Они апробированы в стандартном аллильном алкилировании (каталитическая система - $[\text{PdCl}(\text{allyl})]_2/2\text{L}^*$). В зависимости от выбранного лиганда и условий реакции для соединений 13a-d достигнуто 11-90% е.е. (наилучший - 13c); для 13e-n – 22-98% е.е. (наилучший – 13n). Обнаружена драматическая зависимость оптического выхода от растворителя: один и тот же 13c в среде CH_2Cl_2 обеспечивает 90% е.е., в CH_3CN – только 11%. Напротив, для лигандов с двумя хиральными центрами оптимален ацетонитрил. Авторы не дают объяснения этим интересным фактам, лишний раз подтверждающим, на наш взгляд, известную истину: асимметрический катализ не только наука, но и особая область экспериментального искусства, требующая мастерства и интуиции исследователя. В случае 13e-n ответственным за асимметрическую индукцию является хиральный центр оксазолинового цикла: например 13i и 13j обуславливают при прочих равных условиях 90 и 93% е.е., соответственно.

II.2. *P,N*-бидентатные фосфиты

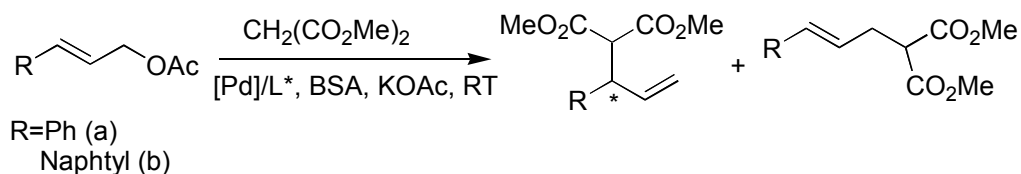
Сравнивая энантиоселективность фосфинооксазолиновых систем, обладающих разной электроноакцепторной способностью фосфорного центра авторы [42] пришли к заключению, что имеется прямая корреляция между электроноакцепторной способностью фосфорного центра и энантиоселективностью. Кроме того было отмечено, что повышенная π -акцепторная способность фосфорного атома благоприятно сказывается на региоселективности. В месте с тем, увеличение электроноакцепторности фосфора в случае фосфинов возможно лишь путем введения электроноакцепторных заместителей в фосфиновый фрагмент. Однако гораздо легче и с большей эффективностью π -акцепторность фосфорного центра можно увеличить путем замены атомов углерода в фосфиновом окружении фосфора на более электроноакцепторные атомы кислорода или азота, перейдя тем самым к фосфитооксазолиновым системам. Полученные фосфитооксазолины 14-19 не

уступили фосфинооксазолинам с фторными заместителями дав до 79-92% ее при 46-76% выходе разветвленного продукта и 80-95% химическом выходе (Схема 8а).



При использовании другого субстрата (Схема 8b) на лиганде 15а удалось улучшить результаты катализа до 96% ее при 90% региоселективности и 97% химического выхода.

Схема 8

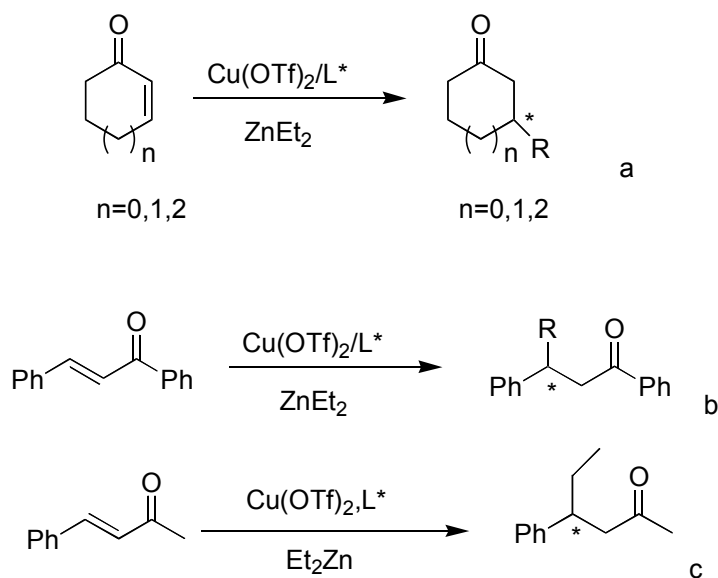


Строение аллилпалладиевого комплекса $[\text{Pd}(\text{allyl})15\text{a}]\text{PF}_6$ было подтверждено РСА[43]. Исследование каталитического процесса аллилирования показало[44], что

нуклеофильная атака идет в транс положение к атому фосфора P,N-лиганда, так как π -акцепторный фосфорный атом обеспечивает большую электрофильность транс - углеродного атома субстрата палладий аллильного каталитического комплекса. В случае асимметричных субстратов важное значение приобретает также и наличие стерически объемных групп у атома фосфора. В каталитическом цикле они стабилизируют интермедиат разветвленного строения.

Полученная серия фосфитооксазолинов на основе производных бинафтола была испытана в реакции медь катализируемого сопряженного присоединения диэтилцинк к различным субстратам (Схема 9 а,с). В случае циклогептенона и циклогексенона на лигандах 15f, 15g, 16b, 17b, 19a было достигнуто до 80-94% ее при 90-99% конверсии. Исследование зависимости энантиоселективности от структуры лиганатов не выявило корреляции между оптическим выходом и стерическим объемом 3,3' заместителей. Вместе с тем, наличие этих заместителей является необходимым условием для высоких значений оптического выхода[45].

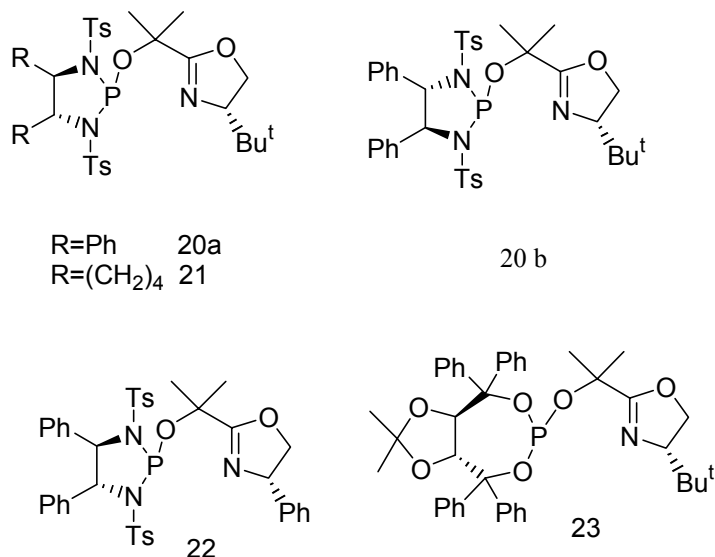
Схема 9



К сожалению переход к цикlopентенону резко снизил значения химических выходов до 69%, что не является неожиданным с этим "проблемным" субстратом [46,47]. Однако энантиоселективность на лигандах 15,16с, 15,16f, 19а осталась высокой до 83-94% ее, причем (R,S) диастереомеры обладали большей энантиоселективностью, чем (S,S)-диастереомеры. Конфигурация продукта определяется конфигурацией бинольного фрагмента. При использовании

несимметричного субстрата (Схема 9с) лишь на лиганде 15h удалось получить хорошие результаты до 87% ee при 99% конверсии.

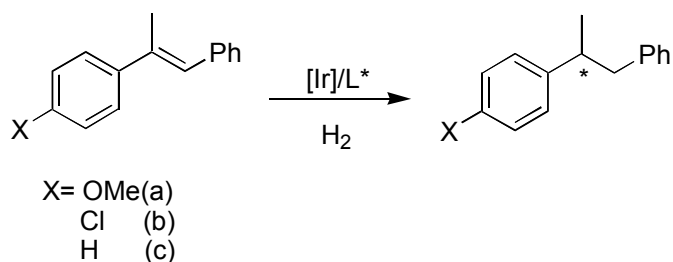
Оксазолиновый азотный фрагмент был использован в синтезе P,N-лигандов 20-23 на основе замещенных производных хирального 1,2-диамина и TADDOLa.[48]



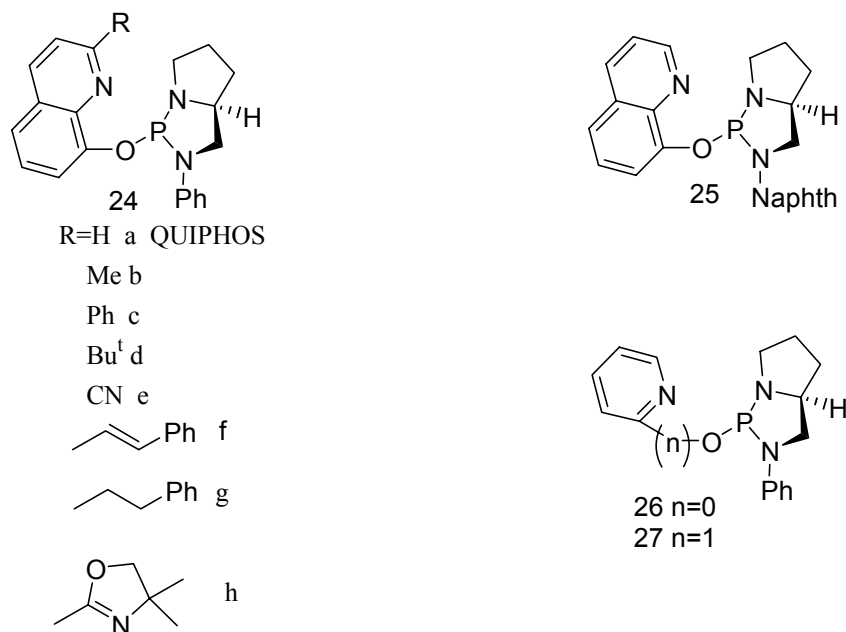
Они зарекомендовали себя эффективными лигандами в процессах Pd-катализируемого аллильного алкилирования до 99% ee на лиганде 21 на нафтильном субстрате (Схема 8b) при 100% конверсии. Было показано, что энантиоселективность лигандов в этом процессе сильно зависит от используемого субстрата, так если на фенильном или нафтильном субстратах лиганды демонстрируют до 90-99% ee, то переход к метильным и этильным субстратам снижает ee до 20-60%. Кроме того региоселективность процесса аллилирования также прямо коррелирует с наличием у субстрата стерически объемного заместителя.

Использование лигандов 20-23 в реакции гидрирования различных субстратов (Схема 10) позволило достичь до 90-94% ee, так на лиганде 21 было достигнуто до 94% ee.[48]

Схема 10



Тенденции наблюдаемые в асимметрическом катализе в случае хорошо работающих лигандов позволяют заключить, что чем ближе асимметрический атом к донорному центру, тем больше вероятность эффективности этого лиганда в энантиоселективных процессах. Основываясь на этом представляется перспективным синтез лигандов, обладающих асимметрическим фосфорным или азотным донорным центром. Такой диастереоселективный синтез был проведен авторами работы[49].

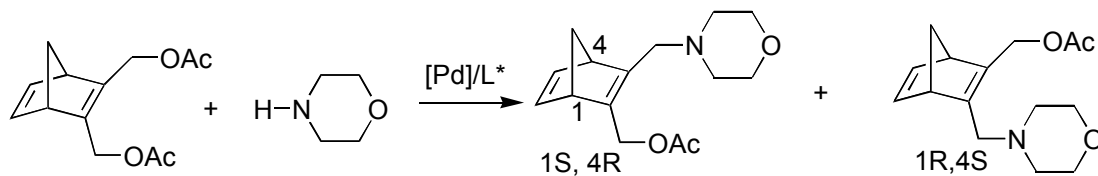


Методом PCA $[Pd(Allyl)24a]ClO_4$ комплекса было показано, что атом фосфора лиганда 24а имеет *R* конфигурацию. Тестирование лигандов в Pd-катализируемом алкилировании позволило достичь 87%ее на лигандах 24а и 25 при 100% конверсии[50], а в случае родственного процесса аминирования бензиламином (Схема2) 1,3-дифенилацетата на лигандах 24а, 26, 27 было получено до 94% ее при 95-100% конверсии[51]. Показано, что атака нуклеофила на субстрат идет в транс положение к π -акцепторному фосфору.

Лиганд 24а QUIPHOS был протестирован в медь катализируемом сопряженном присоединении диэтилцинк к циклогексенону(Схема 9а). При использовании различных каталитических добавок[52] удалось достичь до 61% ее при 76% химическом выходе. К сожалению переход к другому субстрату (Схема 9b) позволил получить лишь 44%ее.

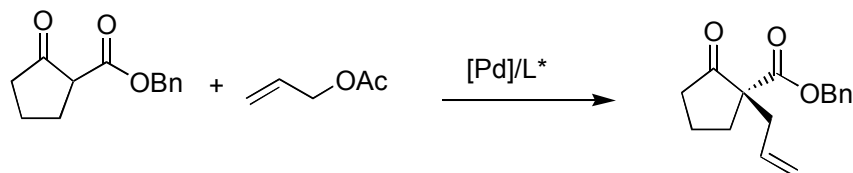
Использование QUIPHOSa в палладий катализируемом асимметрическом аллильном аминировании прохиральных бициклических диацетатов (Схема 11) дало 89% ee при 93% химическом выходе.[53]

Схема 11



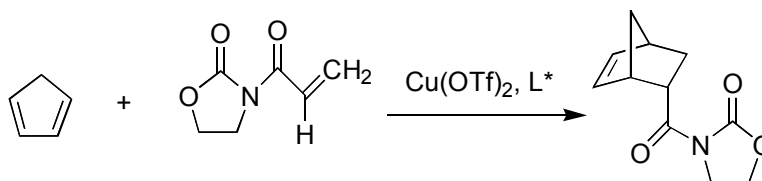
Применение QUIPHOSa в реакции асимметрического алкилирования β -кетозфиров (Схема 12) позволило провести ее с 95% энантиоселективностью.[54] Было показано, что каталитические результаты сильно варьируют от используемого субстрата и алкилирующего агента.

Схема 12

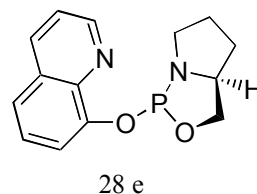
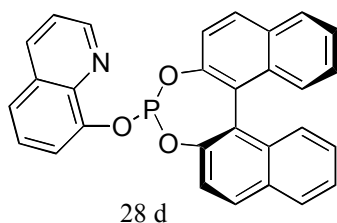
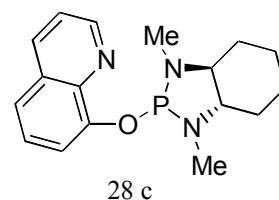
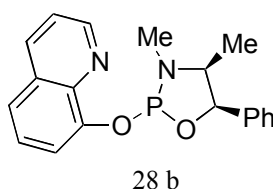
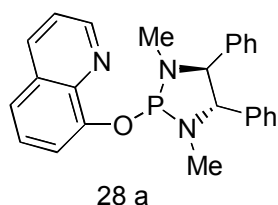


QUIPHOS был также успешно применен в медь сопряженной каталитической реакции Дильса-Альдера (Схема 13). С его участием удалось за 3 часа при 99% конверсии и 98% выхода эндоизомера достичь 99% оптического выхода.[55]

Схема 13

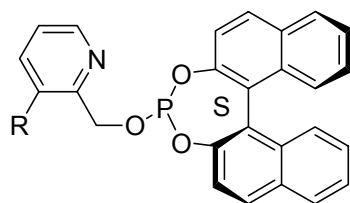


Основываясь на каталитических успехах полученных с лигандом QUIPHOS были проведены [56] модификации этого лиганда путем вариации фосфоцентра или же заместителей в хинолиновом фрагменте и получены соединения 24b-h и 28a-c.

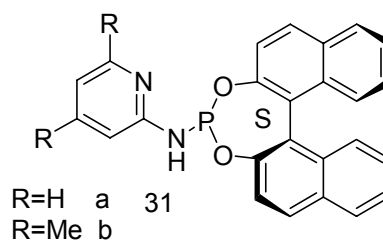
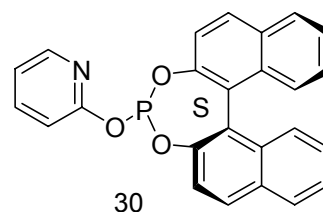


Однако к сожалению они привели лишь к падению энантиоселективности в процессах аллильного алкилирования и аминирования, а также медь катализируемом сопряженном присоединении диэтилцинк к циклогексенону.

P,N-бидентатные лиганды, обладающие 2-мя разными по донорной способности центрами в процессах аллилирования обычно демонстрируют неплохие результаты. Однако лиганды 29а, 30 на основе зарекомендовавших себя фрагментов BINOLa и пиридина дали в стандартной реакции аллилирования (Схема 14) 0%ee.

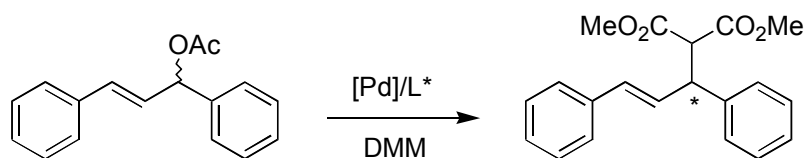


R=H a 29
R=Me b
R=Br c
R=Ph d



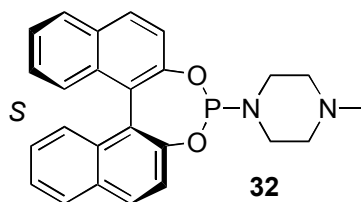
Исследование аллилпалладиевых интермедиатных комплексов позволило показать, что они находятся в виде смеси изомеров, которые были детектированы мультитядерным ЯМР, в том числе 2D NOESY спектроскопией. Таким образом, это и является возможной причиной неудовлетворительных результатов катализа.

Схема 14

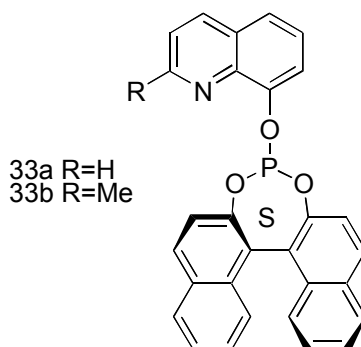


Введение заместителей в пиридиновое кольцо и синтез таким образом, лигандов 29b-d, 31a,b позволил повысить ее до 7-37%. [58] Однако детектирование все той же смеси изомерных комплексов остается возможной причиной низких значений энантиоселективности.

Сходные неудовлетворительные результаты – 0% ее в присоединении диэтилцинка к халькону и циклогексенону (Схема 9a,b) были получены на P,N-бидентатном лиганде 32. [59]

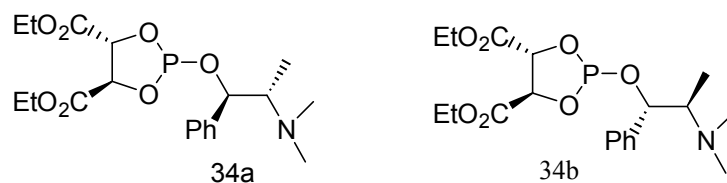


В продолжение работ по синтезу лигандов на основе BINOLa синтезированы лиганды 33a,b. [60] Использование их в медь катализируемом сопряженном присоединении диэтилцинка к циклогексенону позволило достичь умеренных значений ее до 51% на лиганде 33b при хорошей конверсии 95-100%.



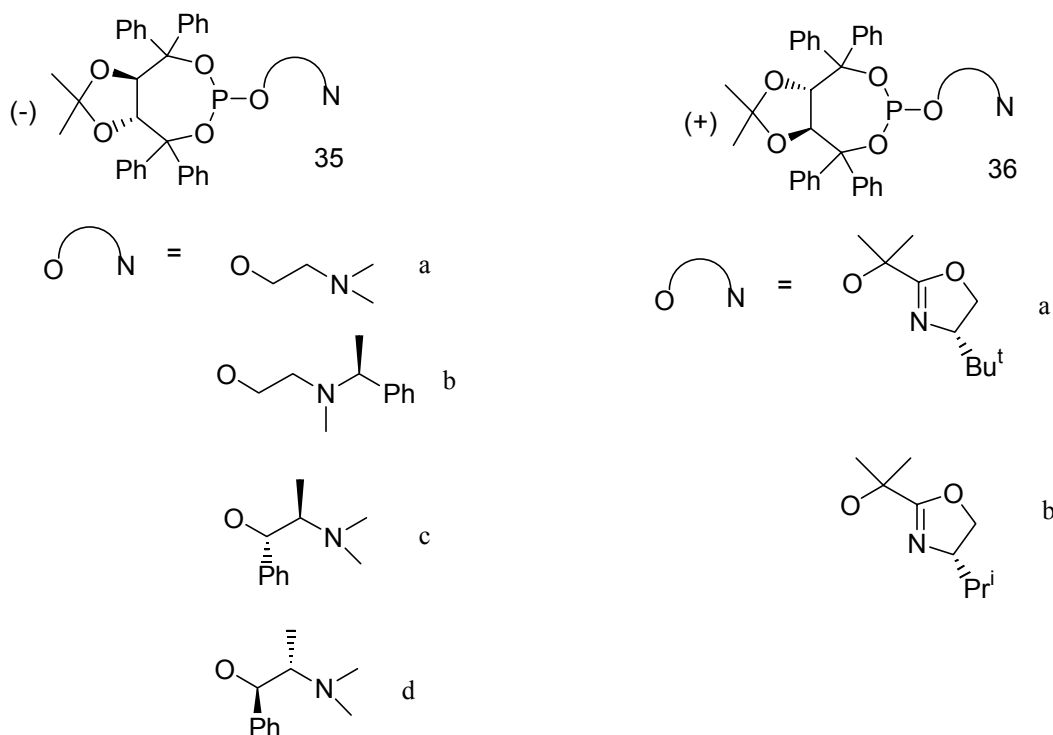
На основе лиганда 33a были также выделены и охарактеризованы родиевые и рутениевые комплексы [61] в том числе и PCA комплекс $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(33a)\text{Cl}]\text{PF}_6$.

Интересные лиганды на основе диэтилового эфира винной кислоты 34a,b были проверены в реакции медь катализируемого сопряженного присоединения диэтилцинка к циклогесенону (Схема 9a). [62] К сожалению результаты оказались умеренными до 30% ее при 90-97% химическом выходе.



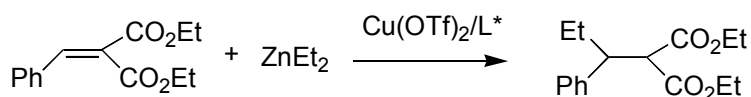
Показано, что за конфигурацию продукта отвечает *R,R*-диэтилтарتراتный фрагмент, а конфигурация экзоциклического эфедринового заместителя не играет роли.

Также невысокие результаты [63,64] продемонстрировали сходные по структуре P,N-бидентатные лиганды 35,36 на основе TADDOLa до 38% ее при 98% конверсии в медь катализируемом сопряженном присоединении диэтилцинка к циклогексенону (Схема 9a).

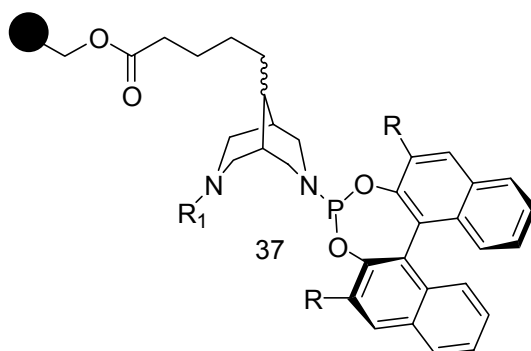


В родственной реакции асимметрического сопряженного присоединения к алкилиденмалонатам (Схема 15) на лиганде 36b было достигнуто до 22% ее при 100% конверсии.[65]

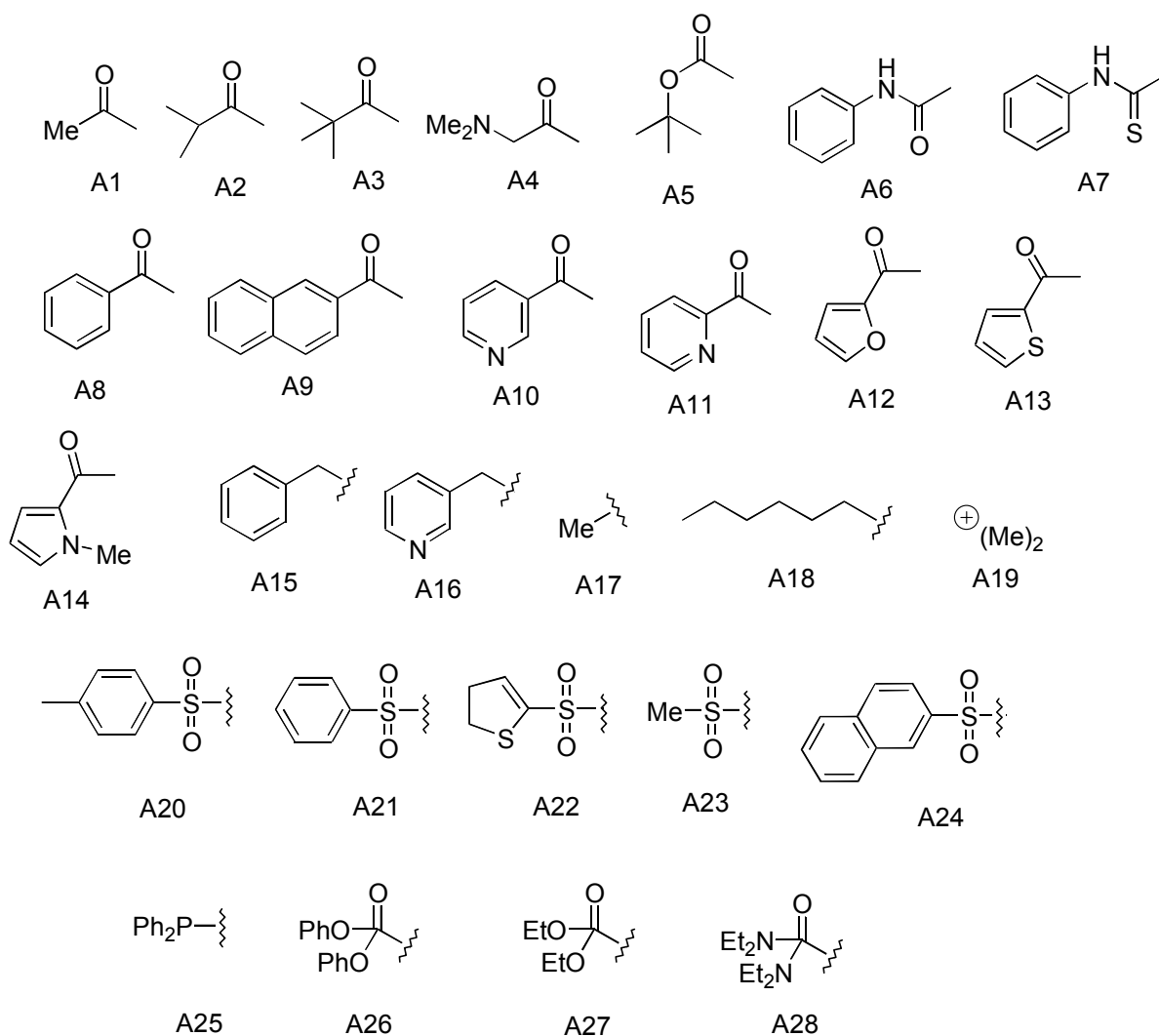
Схема 15



Основываясь на принципах комбинаторики была синтезирована серия фосфорамидитных лигандов 37, иммобилизованных на полистирол.[66]



Азотный заместитель R1=

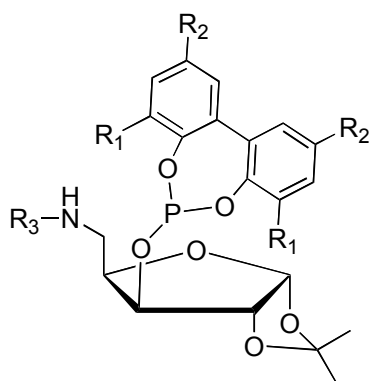


Бинафтильный заместитель R



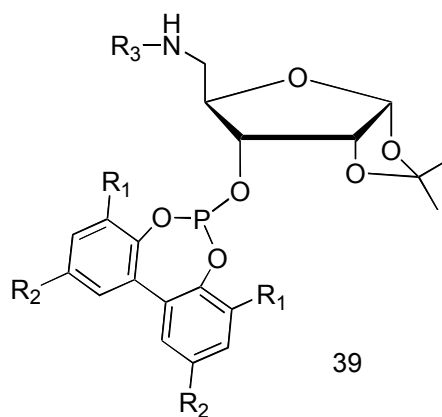
Эти лиганды были испытаны в медь катализируемом сопряженном присоединении диэтилцинка к циклогексенону (Схема 9а). Наилучшие результаты были получены на лигандах 37 (А3-Б2), 37(А20-Б1), 37(А20-Б2) - 67% еее, 56%еее, 46%еее, соответственно. Причем показано, что уровень оптического выхода на этих лигандах при гетерогенном катализе не изменился по сравнению с гомогенным.

Одним из простых методов получения хиральных лигандов является использование природных хиральных соединений. Сахара являются в этой связи превосходным стартовым материалом, поэтому синтез P,N- бидентатных лигандов на основе сахаров является закономерным и бурно развивающимся направлением



38

- 38 a $R_1=R_2=Bu^t$, $R_3=Bu^t$
 38 b $R_1=Bu^t$, $R_2=OMe$, $R_3=Bu^t$
 38 c $R_1=R_2=Bu^t$, $R_3=Pr^i$
 38 d $R_1=R_2=Bu^t$, $R_3=Ph$

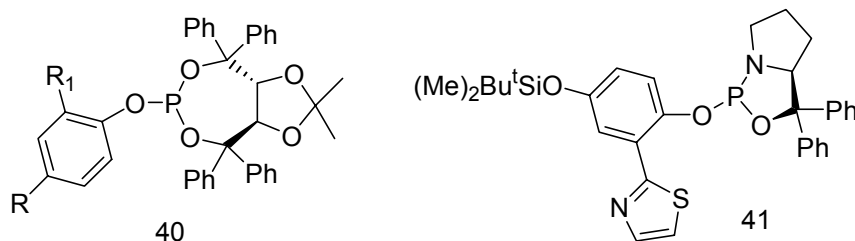


39

- 39 $R_1=R_2=Bu^t$, $R_3=Ph$

Так, используя простой природный хиральный индуктор (D)(+)ксилозу, была получена группа P,N- бидентатных лигандов[67], в которых были систематически проварьированы заместители у P и N донорных атомов, а также конфигурация C(3) хирального атома. Тестирование этих лигандов в медь катализируемом сопряженном присоединении диэтилцинка к циклогексенону (Схема 9а) продемонстрировало сложную зависимость конфигурации продукта реакции от конфигурации C(3) стереогенного центра и природы заместителя при азотном донорном атоме. Наилучший результат был достигнут на лиганде 38d до 63% еее при 91% конверсии.

Интересные лиганды 40,41 для асимметрического катализа были предложены группой авторов[68-70]. На их основе были получены $[PdL^*Cl_2]$ комплексы, охарактеризованные мультитядерным ЯМР[68].



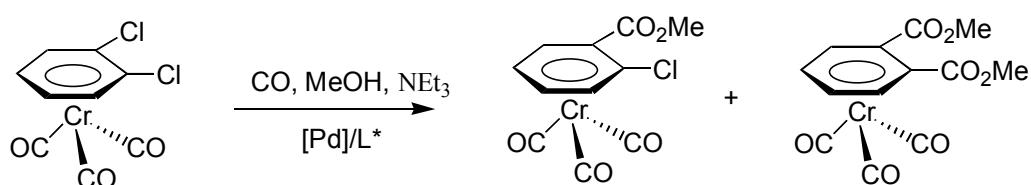
40a R= OSiBu^t(Me)₂, R₁=2-pyridyl

40b R=H, R₁=2-pyridyl

40c R=OBn, R₁=CH₂NMe₂

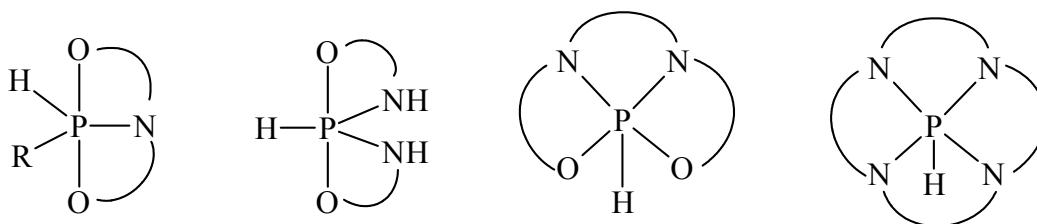
Эти лиганды были испытаны в реакции родий катализируемого гидроборирования-окисления стирола (Схема 1), с умеренной энантиоселективностью 49-59% региоселективностью 77% и 54% химическом выходе.[69] Лиганд 40а был использован также в энантиоселективном метоксикарбонилировании 1,2-дихлорбензол трикарбонил хрома (Схема 16) и продемонстрировал умеренные результаты до 20% ee при 30% выходе.[70]

Схема 16



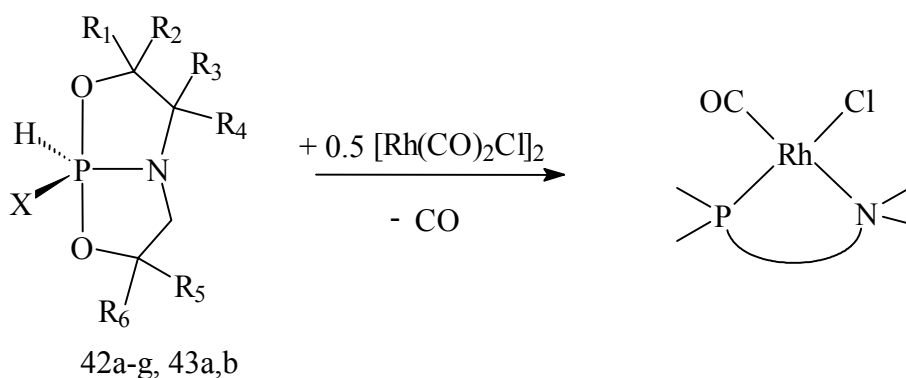
II.3. Гидрофосфораны

Интересным классом фосфорсодержащих лигандов являются гидрофосфораны (ГФ).



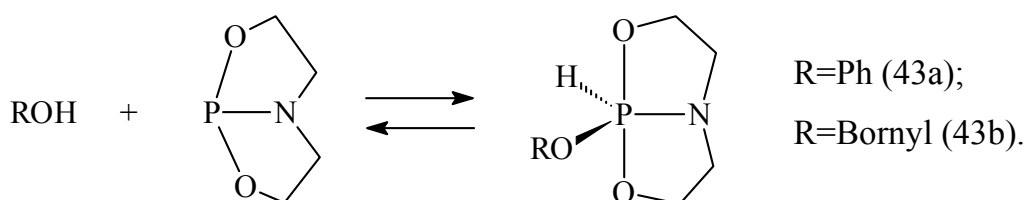
На первый взгляд, в структуре ГФ отсутствуют потенциальные донорные центры – атом фосфора в них не располагает неподеленной электронной парой (НЭП), а НЭП атомов азота или кислорода должны находиться в π - $d\pi$ -сопряжении с d -орбиталями атома фосфора. Однако, именно эти соединения демонстрируют наиболее переменное координационное поведение.

Так бициклические ГФ 42a-g и 43a,b с $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ формируют комплексы с P,N-бидентатным связыванием:

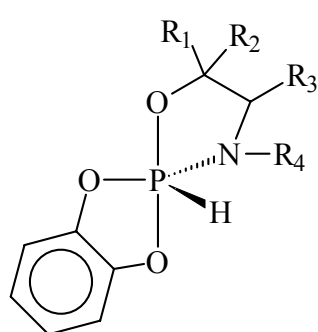


X=Ph; $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_4=\text{R}_5=\text{R}_6=\text{H}$ (42a); X=Ph; $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_5=\text{R}_6=\text{H}$, $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{Me}$ (42b);
 X=Ph; $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_5=\text{R}_6=\text{H}$, $\text{R}_4=\text{Et}$ (42c); X=Ph; $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{H}$, $\text{R}_4=\text{Et}$, $\text{R}_5=\text{R}_6=\text{Me}$ (42d);
 X=Ph; $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{H}$, $\text{R}_4=\text{R}_5=\text{R}_6=\text{Me}$ (42e); X=Ph; $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_5=\text{R}_6=\text{Me}$, $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{H}$ (42f);
 X=Ph; $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_5=\text{R}_6=\text{H}$, $\text{R}_4=\text{Me}$ (42g); X=OPh; $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_4=\text{R}_5=\text{R}_6=\text{H}$ (43a);
 X=OBornyl; $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_4=\text{R}_5=\text{R}_6=\text{H}$ (43b).

Интересно, что, если ГФ 42a-g вводились в реакцию в готовом виде [71-75], то соединения 43a,b были получены *in situ* протонированием бициклоамидофосфита [76]:



Еще одну группу гидроспирофосфоранов (ГСФ), исследованных в координации с родием (I), составляют ГСФ 44a-d, содержащие пирокатехиновый фрагмент:



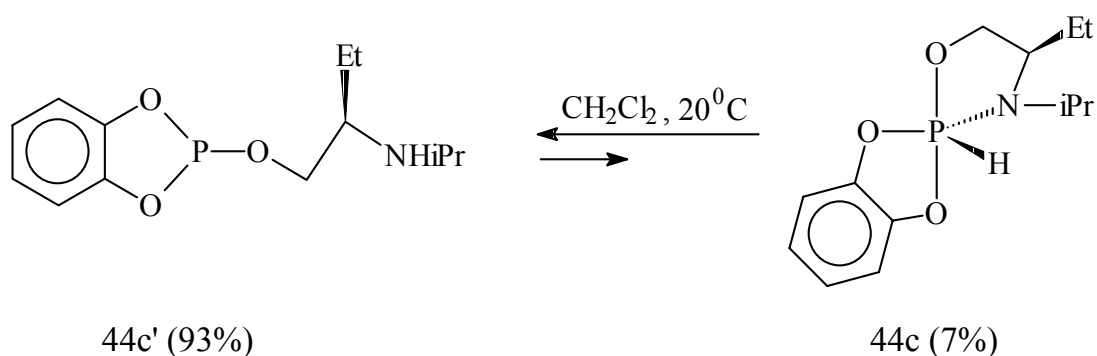
$R_1=R_2=R_3=R_4=H$ (44a);

$R_1=Ph, R_2=R_3=R_4=H$ (44b);

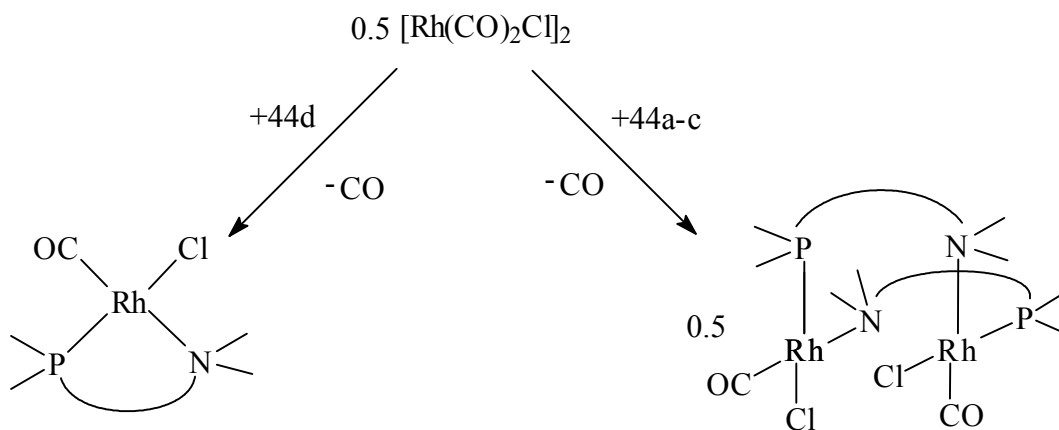
$R_1=R_2=H, R_3=Et, R_4=iPr$ (44c);

$R_1=R_2=R_3=Ph, R_4=H$ (44d);

Методом ЯМР ^{31}P показано, что в среде CH_2Cl_2 90с находится в равновесии со своим Р(III)-таутомером 44с' [77]:

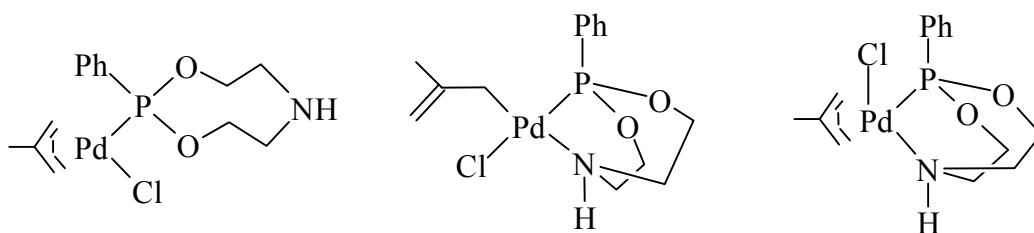


Их взаимодействие с $[Rh(CO)_2Cl]_2$ приводит к комплексам с *цис*-расположением фосфорного и азотного центров [77,78]:



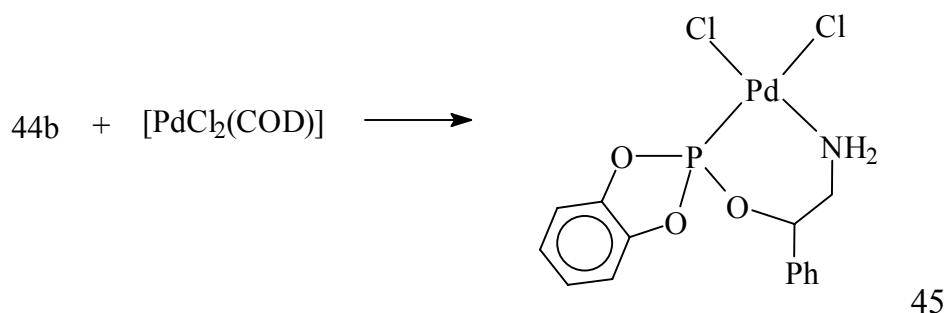
При этом была выявлена зависимость между стереохимией лиганда и структурным типом образуемого им координационного соединения: ГСФ 44а-с с умеренными стерическими требованиями образуют димерные комплексы, а стерически объемный 44d дает мооядерный хелатный продукт.

Известно несколько палладиевых производных бициклического ГФ 42а. В частности, в результате реакции между $[(\pi\text{-allyl})\text{PdCl}]_2$ и 42а (P/Pd=1) образуется сложная смесь изомеров [79]:



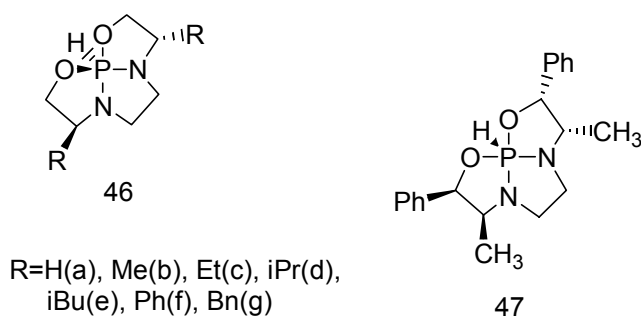
Было высказано предположение о стабилизации этих комплексов внутримолекулярными водородными связями. По всей видимости, между всеми тремя изомерами существует динамическое равновесие. В целом можно согласиться с авторами, что более корректное описание рассматриваемой реакции требует дополнительных исследований.

Комплексообразование уже упомянутого выше ГСФ 44b первоначально также приводит к хелатному мооядерному соединению 45 [80]:



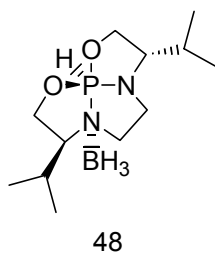
Однако, как и в случае родиевого производного ГСФ 90b, авторы [81] указывают на реорганизацию 45 в растворе в олигоядерную форму $[PdCl_2L]_n$ ($n \sim 6$).

Первые представители новой группы гидрофосфоранов - трициклические гидрофосфораны 46, были синтезированы только в 1990 году.[82] Эта группа гидрофосфоранов была названа авторами “triquinphosphoranes”. В этой же работе было описано получение боранового аддукта, в котором с атомом бора связан аксиальный атом азота.



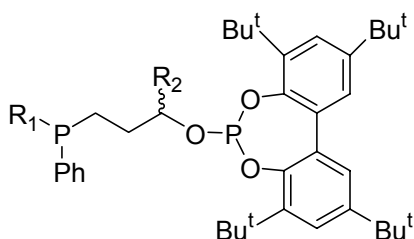
Позднее было синтезировано[83] несколько новых «трихинфосфоранов», в том числе хиральных на базе эфедрина 47, а также их комплексы с BH_3 . Первоначально последнему была приписана структура с экваториальной связью азот-бор, но в следующей работе[84] очевидная ошибка была исправлена.

В последующие годы координационная химия «трихинфосфоранов» получила закономерное развитие. Авторами пионерского сообщения[82] были подробно (в том числе рентгеноструктурным анализом) изучены[85] борановые аддукты трициклических гидрофосфоранов 48, синтезированы их комплексы с цирконием, вольфрамом[86] и молибденом[87].

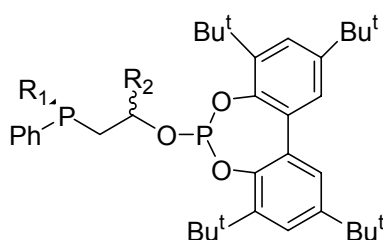


II.4. *P,P*-бидентатные фосфиты

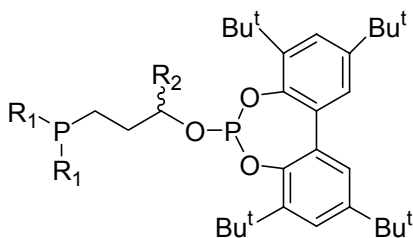
Наиболее простым методом введения хиральности в лиганд является использование углеводородных радикалов, обладающих хиральным центром. Вместе с тем фосфины Хорнера уже давно зарекомендовали себя эффективными катализаторами асимметрических процессов. Основываясь на этих двух тенденциях группой П. ван Леувеена была синтезирована группа фосфинофосфитов 49-52, имеющих стереогенный фосфиновый донорный центр:



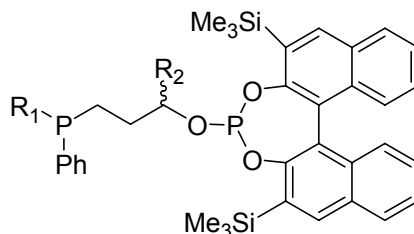
- 49a (Sp,Sc) $R_1=1\text{-Napht}$, $R_2=\text{Ph}$
 49b (Sp,Rc) $R_1=1\text{-Napht}$, $R_2=\text{Ph}$
 49c (Sp,Sc) $R_1=2\text{-Anisyl}$, $R_2=\text{Ph}$
 49d (Sp,Rc) $R_1=2\text{-Anisyl}$, $R_2=\text{Ph}$
 49e (Rp,Rc) $R_1=t\text{-Butyl}$, $R_2=\text{Ph}$
 49f (Rp,Sc) $R_1=t\text{-Butyl}$, $R_2=\text{Ph}$
 49g (Rp,racc) $R_1=t\text{-Butyl}$, $R_2=\text{Ph}$
 49h (Rp,Sc) $R_1=t\text{-Butyl}$, $R_2=\text{Me}$



- 51a (Rp,Sc) $R_1=t\text{-Butyl}$, $R_2=\text{Ph}$
 51b (Rp,Rc) $R_1=t\text{-Butyl}$, $R_2=\text{Ph}$
 51c (Sc) $R_1=\text{Ph}$, $R_2=\text{Me}$



- 50a (Sc) $R_1=t\text{-Butyl}$, $R_2=\text{Ph}$
 50b (Sc) $R_1=\text{Ph}$, $R_2=\text{Ph}$
 50c (Sc) $R_1=\text{Ph}$, $R_2=\text{Me}$

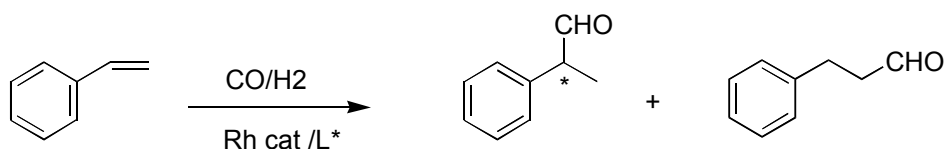


- 52a (Sp,Sc,Rax) $R_1=1\text{-Napht}$, $R_2=\text{Ph}$
 52b (Sp,Sc,Sax) $R_1=1\text{-Napht}$, $R_2=\text{Ph}$
 52c (Rax) $R_1=\text{Ph}$, $R_2=\text{H}$
 52d (Sax) $R_1=\text{Ph}$, $R_2=\text{H}$

В серии работ [88-91] посвященных этим лигандам путем систематической вариации положения стереогенных центров – у фосфинового атома, в мостике между донорными атомами, у фосфитного центра, была получена информация о влиянии положения и конфигурации различных стереоцентров на энантиоселективность в асимметрических процессах. Особенностью этих работ является и тщательное изучение каталитически энантиоактивных интермедиатов методами ИКС, ЯМР ^1H ,

³¹P. Было показано [88], что прекатализаторе гидроформилирования $[\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{P-OR})]$ фосфиновый донорный центр, как лучший σ -донор занимает апикальное положение, а фосфитный как лучший π -акцептор – экваториальное положение в ТБП родия, что является противоположностью координации этих центров в сходном комплексе известного лиганда (*R,S*)-BINAPHOS. Скорее всего такое различие связано со стерическими факторами в последнем случае. Полученные каталитические результаты в комбинации с данными спектроскопии интермедиатных комплексов как конформационно гибких, так и соединений с аксиальной хиральностью показывают, что $[\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{P-OR})]$ комплексы существуют в виде одного атропоизомера, а координация фосфитного фрагмента в экватор важна для высокой энантиоселективности. Результаты каталитического гидроформилирования стирола (Схема 17) продемонстрировали, что для высокой энантиоселективности этой группы лигандов необходимо наличие двух стереогенных центров - фосфинового и в мостике между донорными атомами – т.е. так называемый кооперативный эффект. На лиганде 49а было получено до 63% ee при 92% региоселективности и 55% конверсии и показано, что конфигурация продукта зависит от конфигурации стереогенного центра в мостике.

Схема 17



Фосфинофосфитные лиганды 49-52 были также протестированы в реакции асимметрического присоединения диэтилцинка и триэтилалюминия к 2-циклогексенону [89] (Схема 9а). Во всех случаях получена превосходная конверсия до 100% и региоселективность 98% продукта 1,4-присоединения, однако умеренная 22%(*R*) энантиоселективность в случае диэтилцинка на лиганде 49е и хорошая энантиоселективность 62%(*S*) на том же лиганде при использовании триэтилалюминия. Такое различие в величине и знаке энантиоселективности авторами связывается с важным влиянием природы прекатализатора и алкилирующего реагента.

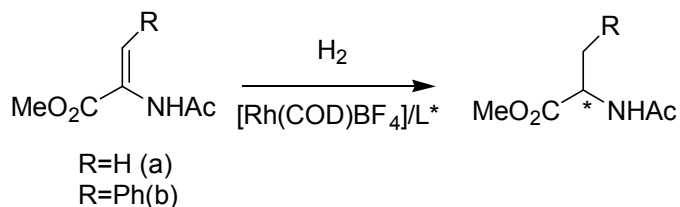
Эти лиганды 49-52, имеющие донорные центры с различным транс-эффектом, как нельзя лучше подходят для реакции аллильного алкилирования – в которой они были закономерно проверены (Схема 14). Алкилирование проводилось на катионных аллилпалладиевых комплексах[90] – строение одного из них было уточнено методом РСА. Было найдено, что связь $\text{Pd-C}_{\text{allyl}}$ в транс-положении к фосфитному атому (2.170Å) укорочена по сравнению с транс- к фосфиновому центру (2.220Å), так как фосфитный атом более π -акцепторный, чем фосфиновый. Вместе с тем, в отличие от P,N бидентатных фосфитов, где нуклеофил атакует углеродный атом в транс-положении к фосфитному лиганду, обладающим большим транс-эффектом по сравнению с азотом, нуклеофильная атака в фосфинофосфитах идет в транс- к фосфиновому атому, что связано с мягкостью фосфинового донорного центра, по сравнению с фосфитным. Тем самым становится очевидным, что при прогнозах атаки нуклеофила необходимо оперировать более тонким понятием, а именно - мягкости и жесткости кислот и оснований. Если учитывать это правило, то в случае P,N-фосфитов имеется сходная тенденция, так как – фосфит- более мягкий донорная группа, чем аминная(или иминная) и атака идет в транс положение к более мягкому донорному атому.

Таким образом, исходя из транс-атаки к фосфиновому центру - влияние его заместителей, в том числе наличие хиральности на энантиоселективность минимально, а определяющим является влияние фосфитной части лиганда. Кроме того, важным фактором оказывается и большие значения конических углов для этих лигандов, что благоприятно сказывается на величине энантиоселективности. Систематическое варьирование лигандного мостика и фосфитной части показало, что конфигурация продукта контролируется атропоизомерией бисфенильного заместителя, а эта конформация в свою очередь – хиральным заместителем в мостике. Наибольшее значение ее 83% показал лиганд 50b при 100% конверсии.

Лиганды 49-51 были также испытаны в реакции асимметрического гидрирования (Схема 18) на комплексах $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{P-OP})]\text{BF}_4$, которые были выделены и охарактеризованы методами мультитядерного ЯМР. [91] Химия этих комплексов заслуживает отдельного изучения. Так в случае комплексов с лигандами 49e и 49f наблюдалось спектрально два набора сигналов со сходными константами, что авторы связывают либо с существованием этих комплексов в виде 2-ух

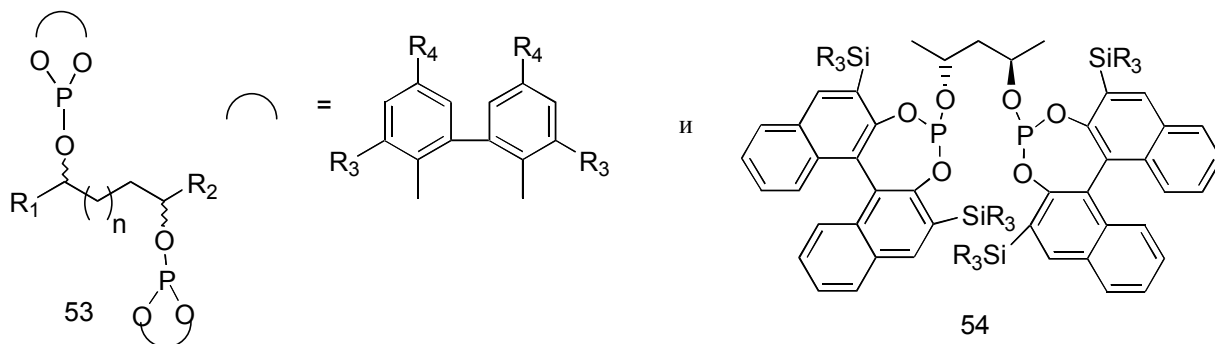
диастеромеров за счет атропоизомерии бисфенолов фосфитной части, либо наличием 2-ух конформеров 6-ти членного хелатного металлоцикла, либо комбинацией этих двух причин.

Схема 18

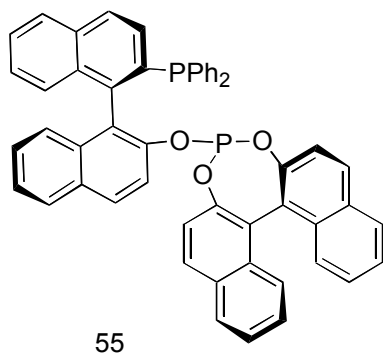


Использование этой серии лигандов в асимметрическом гидрировании на метиловом эфире N-ацетиламиноакриловой кислоты и метиловом эфире (Z)-(N)-ацетиламинокоричной кислоты (Схема 18a,b) продемонстрировало высокое ее до 97-99% при 100% конверсии на лигандах 49e, 49f, 49h, 50b, 50c, 51b. Варьирование стерических и электронных параметров лигандов этой серии продемонстрировало, что энантиоселективность зависит от стереоцентра в мостике донорных атомов, а фосфиновый фрагмент не играет какой нибудь важной роли в наведении стереоселективности. Исследование методом ЯМР ^{31}P каталитического интермедиата $[\text{Rh}(\text{субстрат})(\text{P-OP})]^+$ показало, что алкеновый фрагмент субстрата координирован в транс-положение к фосфину, в связи с чем авторы предполагают, что именно фосфитная часть, контролируемая стереогенным заместителем в мостике определяет энантиоселективность реакции.

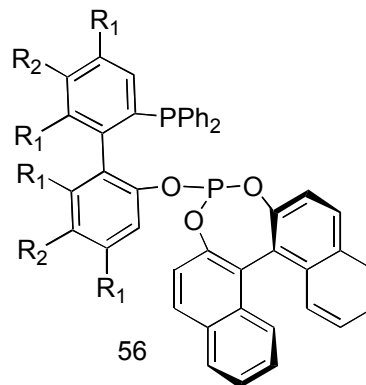
К несомненным достижениям использования P,P-лигандов следует отнести полученные группой П. ван Лееувена двух больших серий структур 53, 54, обеспечивших до 87% ee в Rh-катализируемом гидроформилировании стирола (Схема 17),



а также цикл работ Х. Такайа и сотрудников[7]. Последние предложили диссимитричные фосфинофосфиты BINAPHOS и BIPHEMPHOS, а также их простейшие производные.



BINAPHOS

BIPHEMPHOS ($R_1=Me$, $R_2=Cl$)

Их применение в Rh-катализируемом гидроформилировании широкого круга субстратов (винилацетата, стирола и его гомологов, N-винилфталимида, циклических и фторированных алкенов, 4-винил-β-лактама) позволило достичь 87-98% ее, высокую энантиоселективность продемонстрировали они и Pd-катализируемых процессах сополимеризации алкенов и диенов и CO.

Однако, несмотря на впечатляющие достижения, современный асимметрический катализ во многом остается областью господствующего эмпиризма. Отчасти это объясняется необходимостью учитывать много факторов, влияющих на результативность каталитической реакции: природы лиганда и металла, соотношения L^*/M и $cat^*/\text{субстрат}$, температуры, концентрации, природы растворителя и специальных добавок и т.п.; отчасти – отсутствием подробных представлений о механизме каталитического превращения. В этом плане наиболее изученным представляется аллилирование, для остальных процессов необходимы новые данные, прежде всего по строению интермедиатов, полученные с опорой на современные методы физико-химического анализа – мультаядерный ЯМР, ИКС, EXAFS-спектроскопию, РСА. Хорошее понимание механизма станет основой для рекомендаций по подбору условий реакции и целенаправленному синтезу оптимального лиганда.

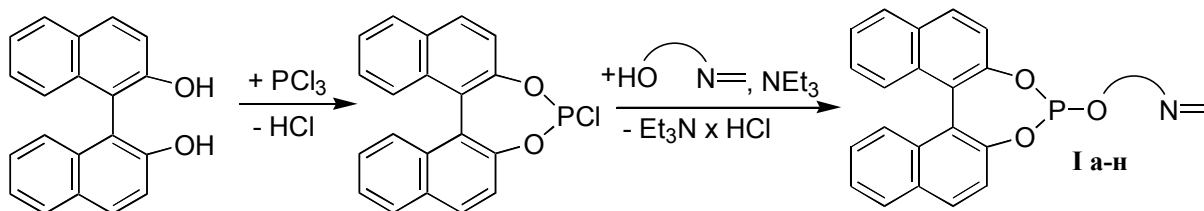
В области координационной химии представляется актуальным продолжить работу по изучению закономерностей комплексообразования основных групп лигандов. К сожалению, далеко не для всех эффективных в катализе соединений выделены и надежно охарактеризованы их металлопроизводные.

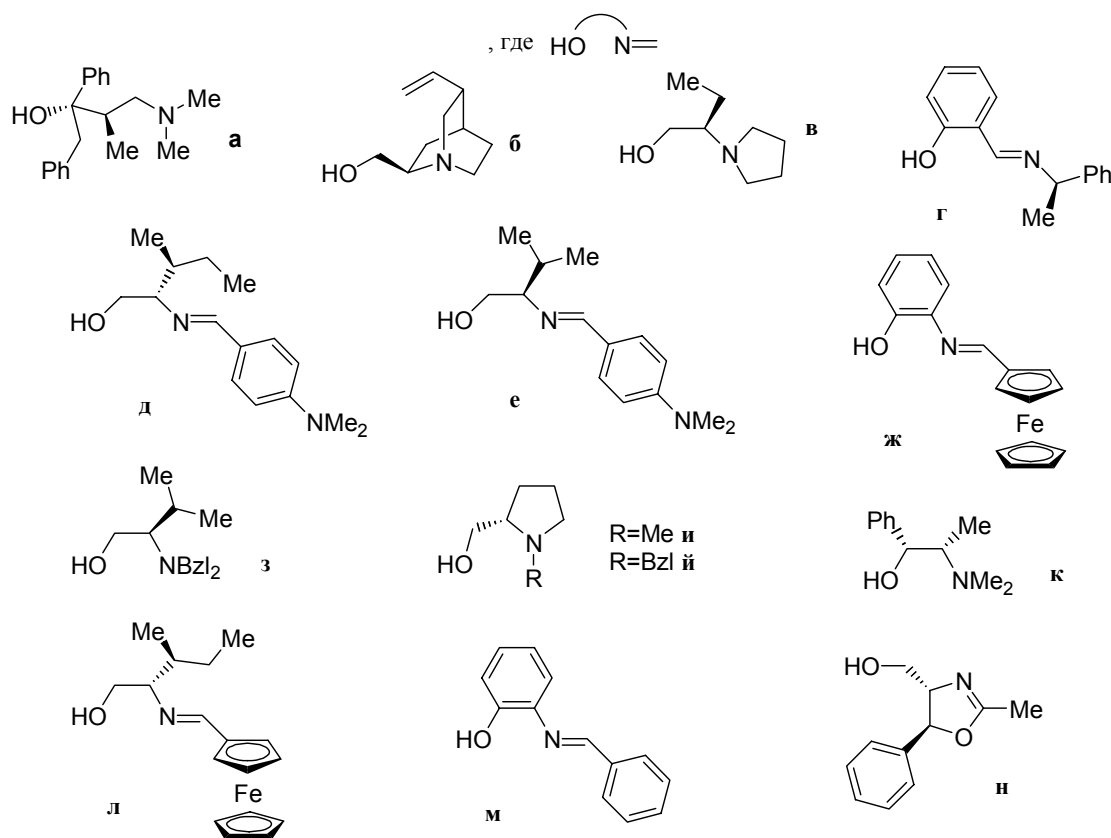
Очевидно, что необходим интегрированный подход, сочетающий для каждой лигандной группы каталитический эксперимент, исследование строения прекатализаторов и родственных металлокомплексов, а также механизма координации и катализа.

III. НОВЫЕ ХИРАЛЬНЫЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ФОСФИТЫ И ГИДРОФОСФОРАНЫ КАК ЛИГАНДЫ В КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ И АСИММЕТРИЧЕСКОМ КАТАЛИЗЕ (ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ)

III.1. *P,N*-фосфиты на основе BINOLa

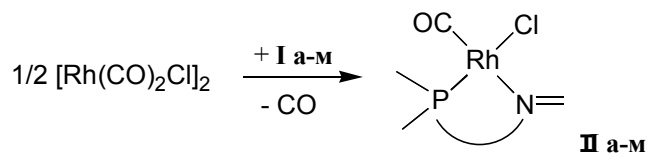
Учитывая с одной стороны вклад BINOLного остова в конструирование фосфитных систем, а с другой – выдающуюся роль *P,N*-гибридных лигандов в асимметрическом катализе, есть все основания наращивать усилия в области синтеза хиральных *P,N*-бидентатных фосфитов на основе BINOLa. Нами была получена серия таких лигандов. В синтезе новых *P,N*-гибридных фосфитов мы исходили как из оптически чистого, так и из рацемического BINOLa. Использование последнего позволило разработать методы получения таких лигандов и изучить закономерности их комплексообразования, не прибегая к использованию дорогого гомохирального синтона. При этом изучение их взаимодействия с исходными металлокомплексамии позволяет оценить координационное поведение сразу обоих эпимеров.





Лиганды **Ia-n** - хорошо растворимые в органических растворителях вещества, устойчивые при хранении в сухой атмосфере в течение нескольких месяцев[92].

На следующем этапе работы было изучено взаимодействие **Ia-n** с $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$.



Выбор этого исходного металлокомплекса обусловлен тем, что хлорокарбонильные родиевые производные *P,N*-бидентатных лигандов имеют в соответствующих спектрах специфические спектральные параметры: колебательные частоты $\nu(\text{CO})$ в ИКС и КССВ $^1\text{J}(\text{P},\text{Rh})$ в ЯМР ^{31}P . Они позволяют надежно оценить характер комплексообразования нового лиганда, а также позволяют судить об электронных характеристиках координированных *P,N*-бидентатных лигандов (в частности, о π -акцепторной способности фосфорного центра и σ -донорной азотного)[5,11,93].

Основные спектральные данные для комплексов **IIa-m** суммированы в Таблицах 1-3. Отметим, что по величинам $\nu(\text{CO})$ и КССВ $^1\text{J}(\text{P},\text{Rh})$ **IIa-m**

превосходят (в среднем на 30-35 см^{-1} и 80-100 Гц) аналогичные соединения не только на основе аминфосфинов, но даже на основе большинства аминфосфитов (в последнем случае в среднем на 7-10 см^{-1} и 10-15 Гц) [93-95]. Это указывает на выраженный π -акцепторный характер фосфитных центров лигандов **Ia-m**. Таким образом, BINOL способен вносить в конструкцию P,N-гибридных фосфитных лигандов два существенных вклада: обеспечивать аксиальную хиральность и существенно увеличивать π -кислотность фосфоцентров. Показано, что последнее обстоятельство благоприятно сказывается на химических и оптических выходах в ряде процессов аллилирования, гидроборирования-окисления алкенов, гидросилилирования-окисления алкенов, гидросилилирования кетонов [94,95]. Кроме того, в дизайне хиральных *P,N*-бидентатных соединений необходимо принимать во внимание не только π -акцепторную способность фосфоцентра, но и σ -донорную азотного. Так, для серии ферроценилфосфинопиразолов было показано, что в Rh-катализируемом гидроборировании-окислении алкенов [10,11] и в Pd-катализируемом гидросилилировании алкенов [19] оптические выходы увеличиваются с ростом электронодонорной способности пиразольного фрагмента. В связи с этим, была выдвинута концепция электронно-несимметричных лигандов (чем выше π -акцепторная способность фосфорного центра и σ -донорная азотного, тем более электронно-несимметричен лиганд в целом). Количественно учесть эту характеристику позволяет значение $\nu(\text{CO})$ в ИК-спектре хлорокарбонильного комплекса родия $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PN})]$ [11]. В частности, для близких по строению комплексов с одинаковыми фосфорными центрами и разными азотными, соединение с меньшей колебательной частотой $\nu(\text{CO})$ обладает более σ -донорной азотсодержащей функцией и, следовательно, оно более электронно-несимметричное.

Таблица 1. ИК спектральные параметры комплексов **IIa-n**

Комплекс	$\nu(\text{CO})/\text{см}^{-1}$		$\nu(\text{Rh}-\text{Cl})/\text{см}^{-1}$ (нуйол)
	(CHCl_3)	(KBr)	
IIa	2036	2024	295
IIб	2036	2024	294
IIв	2035	2018	300
IIг	2036	2024	292
IIд	2026	2011	291
(S^{ax})- IIе	2022	2012	298
(S^{ax})- IIж	2036	2024	304

(R^{ax}) -Пж	2035, 2020	2024, 2012	306 (уш)
Пз	2025	—	—
Пи	2038	2017	297
Пй	2035	2023	295
Пк	2038	2024	302
(R^{ax}) -Пл	2030	—	—
(S^{ax}) -Пм	2042	2024	298
(S^{ax}) -Пж	2036	2024	304
(R^{ax}) -Пж	2035, 2020	2024, 2012	306 (уш.)
Пн	2038	—	—

Спектральные параметры **Па-м** находятся в хорошем соответствии с их структурой. В частности, величины $\nu(\text{Rh-Cl})$ (Таблица 1) типичны для терминальных хлоролигандов[93]. Значения КССВ $^1J(\text{P,Rh})$ находятся внутри узкого интервала 68-75 Гц, присущего $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{P}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}]$, где $\text{P}^{\wedge}\text{N}$ -цис-координированные *P,N*-лиганды[93,94]. Характеристические величины КССВ $^2J(\text{C,P})$ (Таблица 3) свидетельствует о цис-расположении карбонильного лиганда и атома фосфора при металле[93]. Сопоставление ЯМР ^{13}C спектральных характеристик свободных и координированных лигандов (см. Экспериментальную часть) обнаруживает выраженные слабopольные координационные сдвиги сигналов углеродных атомов донорных центров. Так, например, для азометиновых углеродов иминофосфитов $\Delta\delta = \delta_{\text{C}}(\text{комплекса}) - \delta_{\text{C}}(\text{лиганда})$ достигают порядка 9 мд.

Таблица 2. Данные ЯМР ^{31}P спектроскопии комплексов **Па-н** (в CDCl_3)

Комплекс	$\delta_{\text{P}} (^1J(\text{P,Rh})/\text{Гц})$
Па	139.42 (310.7), 134.10 (303.0)
Пб	146.81 (289.2), 145.37 (289.2)
Пв	143.60 (288.5), 140.97 (286.4)
Пг^a	147.80 (287.2), 146.41 (289.9)
Пд	147.17 (276.8), 147.05 (276.2)
(S^{ax}) -Пе	147.59 (274.7)
(S^{ax}) -Пж	144.67 (275.7)
(R^{ax}) -Пж	150.26 (262.0), 143.00 (276.7)
Пз	141.24 (283.8), 141.28 (284.6), 140.35 (286.7), 140.31 (286.2), 140.04 (283.9), 139.99 (285.0)
Пи	145.41 (286.7), 145.00 (286.1)
Пй	146.72 (287.0), 144.83 (287.4)
Пк	146.41 (285.4), 144.22 (285.2)
(R^{ax}) -Пл	145.53 (281.0)
(S^{ax}) -Пм	155.33 (283.6), 148.0 (284.6)
Пн	153.94 (297.9), 150.30 (290.7), 149.82 (292.1)

^a в $\text{DMSO}-d_6$

Таблица 3. ЯМР ^{13}C спектральные параметры комплексов **Па–в,д,е,и–л** (в CDCl_3).

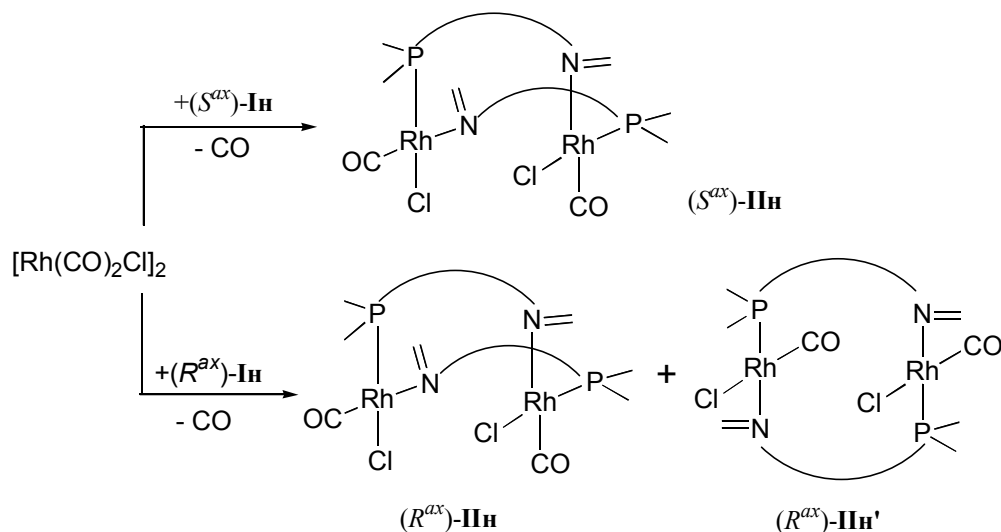
Комплекс	δ_{C} ($^1J(\text{C,Rh})/\text{Hz}$, $^2J(\text{C,P})/\text{Hz}$)
Па	184.10 (68.9, 19.1), 183.55 (67.5, 19.5)
Пб	184.11 (69.5, 19.3), 183.41 (69.2, 19.5)
Пв	183.57 (70.2, 15.1), 182.71 (70.2, 16.4)
Пд	187.79 (69.7, 18.7), 186.10 (71.4, 17.0)
(S^{ax})-Пе	187.91 (70.6, 17.2)
Пи	184.10 (69.5, 19.7), 183.50 (69.4, 19.5)
Пй	184.11 (69.7, 18.9), 183.39 (69.9, 18.8)
Пк	184.32 (67.9, 18.3), 183.45 (67.8, 18.5)

Моноядерный характер металлокомплексов **Па–м** был подтвержден на примере **Пв** седиментационным анализом на ультрацентрифуге. Путем измерения коэффициента диффузии в среде ДМФА был определен диаметр сферы (14.0Å), в которую можно вписать молекулу **Пв**. Эта оценка хорошо совпадает с результатами расчета равновесной геометрии этой молекулы по методу MM2 (13.9Å).

Комплексообразование оксазолинофосфита **Ин** протекает сложнее, чем у остальных представителей данной лигандной серии. В этом случае разные эпимеры лиганда дают разные металлопроизводные. Так в ЯМР ^{31}P спектре раствора в CDCl_3 продукта процесса комплексообразования с участием **Ин** присутствуют три дублетных сигнала (в скобках указано процентное содержание) δ_{P} 144.7 мд ($^1J(\text{P,Rh})$ 275.7 Гц) (50%), 143.0 ($^1J(\text{P,Rh})$ 276.7 Гц) (14%), 150.26 ($^1J(\text{P,Rh})$ 262.0 Гц) (36%); а в его ИК спектре две полосы поглощения $\nu(\text{CO})$ 2036 и 2020 cm^{-1} .

Исследование комплексообразования стереоиндивидуальных эпимеров показало, что эпимер **(S^{ax})-Ин** селективно формирует комплекс типа **(S^{ax})-Пин** (с КССВ $^1J(\text{P,Rh})$ 275.7 Гц), подобный продукт (с $^1J(\text{P,Rh})$ 276.7 Гц) образует и меньшая часть (14%) другого эпимера лиганда **(R^{ax})-Ин**. Напротив большая часть (36%) эпимера **(R^{ax})-Ин** формирует комплекс с существенно меньшими значениями КССВ ($^1J(\text{P,Rh})$ 262.0 Гц) и $\nu(\text{CO})$ (2020 cm^{-1}). Такое снижение величин КССВ $^1J(\text{P,Rh})$ и $\nu(\text{CO})$ обусловлено транс-ориентацией *P*- и *N*-центров при родии[93,96]. Учитывая, что транс-хелатирование лиганда с тремя мостиковыми атомами между азотом и фосфором не свойственно в принципе, для последнего продукта можно предложить димерную структуру по типу “голова- к хвосту”[94,97]. К этому добавим, что исследование продуктов координации эпимерных лигандов **(S^{ax})-Ин**, и **(R^{ax})-Ин** методом масс-электроспрей показывает наличие только пиков реорганизации димеров $[2\text{M}-\text{Cl}]^+$

($m/z=1307$), что говорит в пользу образования димерных продуктов. Таким образом (S^{ax})-**Ih** формирует цис-димерный комплекс типа (S^{ax})-**IIh**, а (R^{ax})-**Ih** - ответственен за образование смеси цис- и транс димерных продуктов.

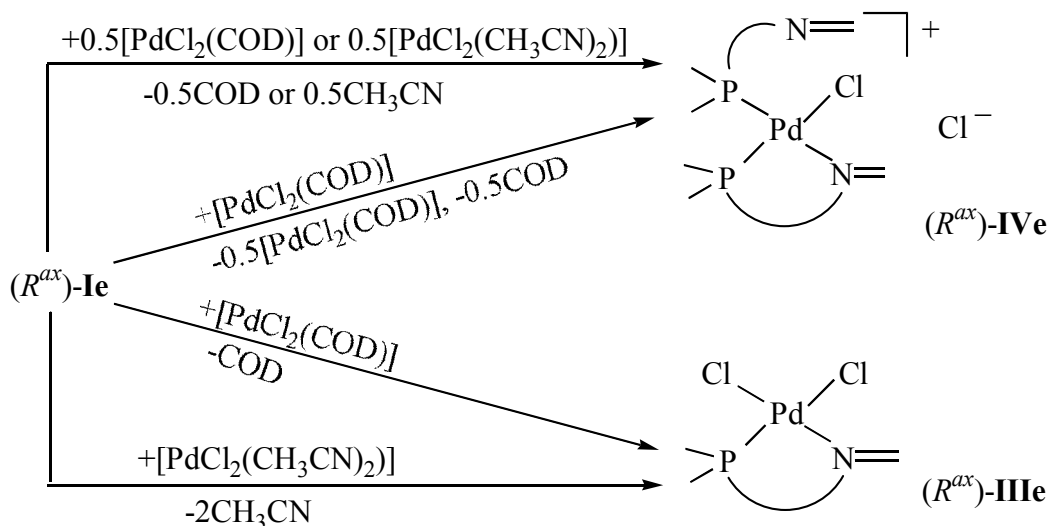


Соединения **IIз,м,ж** существуют в виде двух или более конформеров (Таблица 2). Подобно катионным родиевым и иридиевым комплексам лиганда $(1R,2R)\text{-Ph}_2\text{PCH(Ph)CH(Me)NHMe}$ [98], а также палладий-аллильным комплексам [57,58]. Кроме того, в ходе взаимодействия с $[Rh(CO)_2Cl]_2$ аминоксфита **Iз** в качестве минорной компоненты образуются комплексы транс- $[Rh(P^{\wedge}N)_2Cl(CO)]$, о чем свидетельствуют присутствующие в ЯМР ^{31}P спектре реакционной смеси дублетные сигналы δ_P 145.9 мд ($^1J(P,Rh)$ 184.6 Гц) и δ_P 145.3 мд ($^1J(P,Rh)$ 184.4 Гц) [93,99].

Также было проведено исследование взаимодействия ряда новых P,N -гибридных лигандов с исходными комплексами палладия(II), поскольку последние активно используются в Pd-катализируемом аллильном замещении [94,95].

В частности, в ЯМР ^{31}P спектре реакционного раствора $(R^{ax})\text{-Ie}/[PdCl_2(COD)]$ ($P/Pd=1$) в $CDCl_3$ присутствуют сигналы нейтрального хелатного комплекса $(R^{ax})\text{-IIIe}$ (δ_P 103.2, с, 60%) и катионного $(R^{ax})\text{-IVe}$ (AX система: δ_P 50.64, д и δ_P 134.76, д, $^2J(P,P')$ 97.2 Гц, 40%). При двукратном увеличении разбавления раствора (за счет понижения содержания исходного $[PdCl_2(COD)]$ с 1×10^{-4} моль до 0.5×10^{-4} моль), доля $(R^{ax})\text{-IIIe}$ закономерно возрастает (до 72%). Впоследствии был осуществлен

целенаправленный синтез (R^{ax}) -**IIIe** исходя из (R^{ax}) -**Ie** и $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ ($P/Pd=1$); а комплекс (R^{ax}) -**IVe** исходя из (R^{ax}) -**Ie** и $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ ($P/Pd=2$) или $[PdCl_2(COD)]$ ($P/Pd=2$). Их состав и строение подтверждены ЯМР, ИКС и элементного анализа (см Экспериментальную часть и Таблицу 4). Так, на цис-расположение фосфорных центров при палладии в составе (R^{ax}) -**IVe** указывает характеристическая величина $KCCB \ ^2J(P,P')=97.2 \text{ Гц}$ и единственная низкочастотная полоса поглощения $\nu(Pd-Cl)=298 \text{ см}^{-1}$, нуйол)[57,100-102]. Данные ЦВА раствора (R^{ax}) -**IIIe** в хлористом метиле указывают на наличие в составе комплекса хлорид-аниона ($E_{na}=+1.3\text{eV}$), причем этот пик закономерно растет при добавлении в раствор $[Et_3NBz]^+Cl^-$. В целом, комплексообразование иминофосфита (R^{ax}) -**Ie** отражает следующая общая схема:

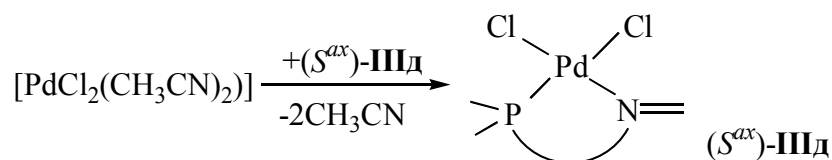


Подобный ход комплексообразования характерен и для иминофосфита **Iж**. Так, в реакционном растворе **Iж**/ $[PdCl_2(COD)]$ ($P/Pd=1$) в $CDCl_3$ присутствуют два конформера нейтрального металлохелата (δ_P 113.34, с, 60% и δ_P 105.87, с, 25%; $\nu(Pd-Cl)$ 342, 297 см^{-1}) и нейтральный симметричный комплекс $[Pd(\eta^1-P^{\wedge}N)_2Cl_2]$ (δ_P 117.0, с 15%; $\nu(Pd-Cl)$ 322, 306 см^{-1}) [103-105]. При мольном отношении $P/Pd=2$ появляется новый катионный комплекс цис- $[PdCl(\eta^2-P^{\wedge}N))(\eta^1-P^{\wedge}N)]^+Cl^-$ - аналог (R^{ax}) -**IVe**, представленный двумя конформерами 1) δ_P 63.50, д, $^2J(P,P')$ 31.8 Гц и δ_P 123.35, д, $^2J(P,P')$ 31.8 Гц (60%); 2) δ_P 64.37, д, $^2J(P,P')$ 95.7 Гц и δ_P 127.80, д, $^2J(P,P')$ 95.7 Гц (16%), а также присутствует выше упомянутый нейтральный продукт $[Pd(\eta^1-P^{\wedge}N)_2Cl_2]$ (24%). К сожалению, попытка изолировать индивидуальный цис- $[PdCl(\eta^2-P^{\wedge}N))(\eta^1-P^{\wedge}N)]^+BF_4^-$ действием на реакционную систему раствора $AgBF_4$ а ТГФ

(Ag/Pd=1) не увенчалась успехом. Хотя при этом в ЯМР ^{31}P спектре реакционного раствора исчезает присущий нейтральному комплексу $[\text{Pd}(\eta^1\text{-P}^{\wedge}\text{N})_2\text{Cl}_2]$ синглет δ_{P} 117.0, но появляется большой набор квадруплетных сигналов AX и AB систем в области δ_{P} 47.72–135.24, соответствующей набору катионных комплексов различной природы [101,102].

При взаимодействии с $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$ лиганда **Ik** катионные комплексы не образуются. Так, при мольном отношении P/Pd=1 в ЯМР ^{31}P спектре реакционного раствора в CDCl_3 присутствуют широкие синглеты δ_{P} 90.63, 77.44 и 50.76 мд, на основании характеристичных значений химических сдвигов отнесенных к $[\text{Pd}(\eta^1\text{-P}^{\wedge}\text{N})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Pd}(\eta^2\text{-P}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}_2]$ [106,107] и $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^1\text{-P}^{\wedge}\text{N})_2]$ [108,109], соответственно. Действительно, при увеличении мольного отношения P/Pd=2 остается единственный широкий синглет δ_{P} 90.63.

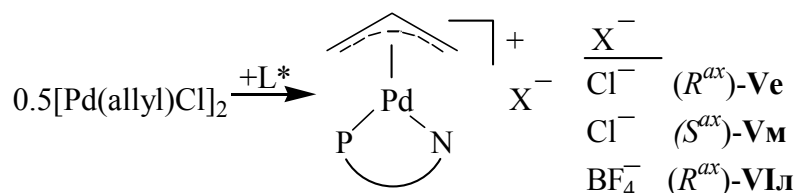
В целом комплексообразование с $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$ новых бинольных P,N-гибридных фосфитов протекает неселективно, что следует учитывать при выборе исходного металлокомплекса в каталитической реакции. Использование других исходных- $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$ позволяет получать нейтральные и катионные мооядерные металлохелаты с выходами, близкими к количественным. Так уже говорилось о синтезе комплекса $(R^{\text{ax}})\text{-IIIe}$. Подобным образом был получен и его гомолог $(R^{\text{ax}})\text{-IIIд}$:



Комплексы были полностью охарактеризованы (см экспериментальную часть и Таблицу 4). Отметим, что низкочастотные полосы поглощения $\nu(\text{Pd-Cl})$ в дальнем ИК-спектре соединений $(S^{\text{ax}})\text{-IIIд}$, $(R^{\text{ax}})\text{-IIIe}$, $(R^{\text{ax}})\text{-IVe}$ имеют максимум около 300cm^{-1} , что можно считать характерным для связей Pd-Cl, транс-расположенных к бинольному фосфоцентру [103]. Следовательно, транс- влияние последнего несколько меньше, чем в случае других фосфитов, где $\nu(\text{Pd-Cl})$ (транс-P) в среднем около $280\text{-}290\text{ cm}^{-1}$ [106-109].

Комплекс	$\delta_p (^2J_{\text{P,P'}}/\Gamma_{\text{H}})$
$(S^{ax})\text{-IIIд}$	103.90
$(R^{ax})\text{-IIIe}$	103.20
$(R^{ax})\text{-IVe}$	134.76 (97.2), 50.64 (97.2)
$(R^{ax})\text{-Ve}$	144.80
$(S^{ax})\text{-Vm}$	145.26, 144.12
$(R^{ax})\text{-VIл}$	139.76

Взаимодействием лигандов (R^{ax})-**Ie**, (S^{ax})-**Im** и (R^{ax})-**Il** с $[Pd(allyl)Cl]_2$ получены катионные металлохелаты (R^{ax})-**Ve**, (S^{ax})-**Vm** и (R^{ax})-**VIl** (последний путем ионного обмена с $AgBF_4$).



Комплексы подробно охарактеризованы данными ЯМР ^{13}C , ^{31}P , плазменно-десорбционной масс-спектрометрии (см. экспериментальную часть и Таблицу 4). Отметим, что **Vm** существует в виде экзо и эндо-изомеров, о чем свидетельствует удвоенный набор сигналов в спектрах ЯМР ^{31}P и ^{13}C . Для (*R*^{ax})-**Ve**, и **VIл** этого не наблюдается либо вследствие быстрого взаимопревращения таких изомеров, либо вследствие наличия только одного из них[94,110,111].

Серия стереоиндивидуальных *P,N*-гибридных лигандов на основе оптически чистого BINOLa была протестирована в реакции Pd-катализируемого аллильного замещения (3-пентен-2-ил)этилкарбоната диметилмалонатом (основание=BSA, KOAc) (Схема 1a). Результаты суммированы в таблице 5.

Схема I.

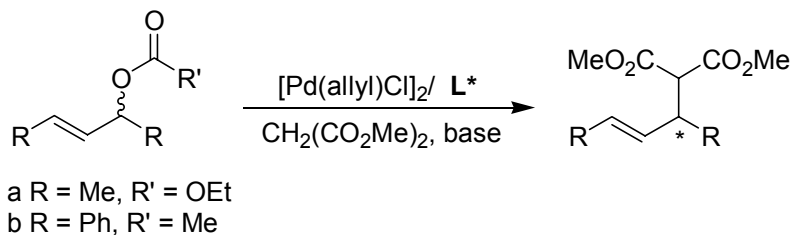


Таблица 5. Асимметрическое Pd-катализируемое аллильное алкилирование (3-пентен-2-ил)этилкарбоната диметилмалонатом. * (L*/Pd = 2).

№	L*	Раст-ль	T, °C	Выход, % ^a	ee, % ^b
1	(R ^{ax})- Ia	ТГФ	RT	30	2 (S)
2	(R ^{ax})- Ia	ТГФ	-18	3	34 (S)
3	(S ^{ax})- Iд	ТГФ	RT	90	41 (R)
4	(S ^{ax})- Iд	ТГФ	-18	55	39 (R)
5	(R ^{ax})- Iд	ТГФ	RT	95	48 (R)
6	(S ^{ax})- Ie	ТГФ	65	60	2 (S)
7	(S ^{ax})- Ie ^c	ТГФ	RT	80	46 (S)
8	(S ^{ax})- Ie ^d	ТГФ	RT	30	9 (S)
9	(S ^{ax})- Ie	ТГФ	RT	90	58 (S)
10	(S ^{ax})- Ie	ТГФ	5	70	43 (S)
11	(S ^{ax})- Ie	ТГФ	-20	70	35 (S)
12	(S ^{ax})- Ie	CH ₂ Cl ₂	RT	85	4 (S)
13	(S ^{ax})- Ie	Толуол	RT	0	–
14	(S ^{ax})- Ie	CH ₃ CN	RT	0	–
15	(R ^{ax})- Ie	ТГФ	RT	95	5 (S)
16	(R ^{ax})- Ie	ТГФ	5	65	11 (S)
17	(R ^{ax})- Ie	ТГФ	-20	65	3 (S)
18	(R ^{ax})- Ie	CH ₂ Cl ₂	RT	0	–
19	(R ^{ax})- Iк	ТГФ	RT	50	26 (R)
20	(R ^{ax})- Iк	ТГФ	5	45	21 (R)
21	(R ^{ax})- Iк	ТГФ	-18	30	18 (R)
22	(S ^{ax})- Iл	ТГФ	RT	65	50 (R)
23	(S ^{ax})- Iл	CH ₂ Cl ₂	RT	98	49 (R)
24	(R ^{ax})- Iл	ТГФ	RT	25	74 (R)
25	(R ^{ax})- Iл ^c	ТГФ	RT	55	76 (R)
26	(R ^{ax})- Iл	ТГФ	5	86	81 (R)
27	(R ^{ax})- Iл	CH ₂ Cl ₂	RT	93	19 (R)
28	(R ^{ax})- Iл	Толуол	RT	80	81 (R)
29	(S ^{ax})- Iм	ТГФ	RT	20	7 (S)
30	(R ^{ax})- Iн	ТГФ	RT	40	28 (R)

^a Выход продукта, очищенного методом колоночной хроматографии; ^b Оптический выход определен методом ГХ с использованием хиральной колонки DP-TFA-γ-CD, (90°C, He, 1.8 bar); ^c L*/Pd = 1; ^d L*/Pd = 4.

Они позволяют сделать следующие выводы: 1) фосфопроизводные известных хиральных индукторов – аминоспиртов Chirald ((R^{ax})-**Ia**) и N-метилэфедрина ((R^{ax})-**Iк**) оказались малоэффективными до 34% ee, это же относится и к оксазолинофосфиту ((R^{ax})-**Iн**); 2) наиболее результативны системы с периферийными иминогруппами –

* каталитический эксперимент выполнен в лаборатории тонкого органического синтеза ИНЭОС РАН

(S^{ax})-**Ie** и (R^{ax})-**Iл** (до 81% ee); при этом в составе азотсодержащего фрагмента необходимо наличие C*-стереоцентров: в случае иминофосфита (S^{ax})-**Iм** ее только 7% (опыт 29); 3) значительное влияние на величину оптического выхода оказывает конфигурация бинольного остова (опыт 9 и 15, 22 и 24), а иногда и природа растворителя (для опытов 9 и 12); 4) уменьшение отношения L*/Pd с 2 до 1. несколько улучшает результаты катализа (опыт 24 и 25), увеличение до 4 – заметно ухудшает (опыт 7 и 8).

Обращает на себя внимание увеличение оптического выхода при переходе от (R^{ax})-**Iд** к **Iл** (Таблица 5). Поскольку величины КССВ $^1J(P,Rh)$ и $\nu(CO)$ их соответствующих комплексов $-[Rh(P^N)Cl(CO)]$ достаточно близки (Таблица 1 и 2), то близки и электронные параметры. Следовательно, отмеченный эффект имеет стерическую природу. Лиганды **Iд** и **Iл** имеют сходную структуру. Только иминные фрагменты $-N=CHR$, где $R=p-C_6H_4NMe$ (для **Iд**) и Cr_2Fe (для **Iл**) различаются. Действительно, оценка конических углов заместителей при иминном атоме азота методом AM1 показывает их различие: $\theta_R=133$ для $p-C_6H_4NMe$ и $\theta_R=159$ для Cr_2Fe .

Следует отметить, что каталитическая система на основе (R^{ax})-**Iл** позволяет достичь очень хорошей энантиоселективности, т.к. 1,3-диметилзамещенные аллильные субстраты относятся к трудно поддающимся для высокой энантиоселективности субстратам[112]. Известно только два P,N-бидентатных лиганда, обеспечивающие оптический выход более 80%: один из фосфинооксазолинов нового поколения (ее 70-90%)[113] и замещенный 2-(фосфиноарил)пиридин (ее 78-93%)[26]. Причем эти результаты были достигнуты путем специальной оптимизации условий реакции – при температурах $-25 -40$ °C, а в последнем случае и- и при добавлении краун-эфиров[112,113].

Мы также провели тестирование ряда новых P,N- гибридных фосфитов в асимметрическом восстановлении прохиральных кетонов дифенилсианом. Схема II. Результаты суммированы в таблице 6.

Схема II

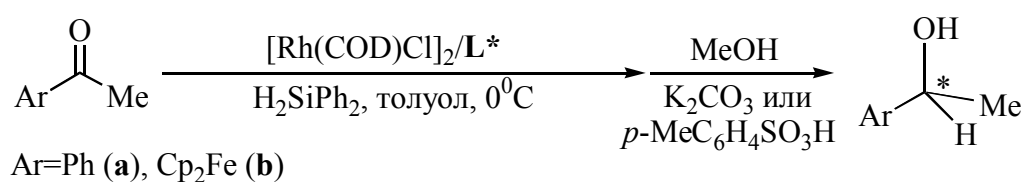


Таблица 6. Асимметрическое Rh-катализируемое гидросилилирование кетонов **a**, **b**.

№	L*	Кетон	L*/M	Выход, % ^a	ее, %
1	(<i>R</i> ^{ax})- Ia	a	1	60	19 (<i>R</i>)
2	(<i>R</i> ^{ax})- Ia	a	2	65	17 (<i>S</i>)
3	(<i>S</i> ^{ax})- Iд	a	1	44	10 (<i>R</i>)
4	(<i>S</i> ^{ax})- Iд	a	2	56	15 (<i>R</i>)
5	(<i>R</i> ^{ax})- Iд	a	1	57	19 (<i>S</i>)
6	(<i>R</i> ^{ax})- Iд	a	2	61	23 (<i>S</i>)
7	(<i>S</i> ^{ax})- Ie	a	1	54	8 (<i>R</i>)
8	(<i>S</i> ^{ax})- Ie	a	2	73	13 (<i>R</i>)
9	(<i>R</i> ^{ax})- Iл	a	1	3	11 (<i>R</i>)
10	(<i>R</i> ^{ax})- Iл	a	2	19	20 (<i>S</i>)
11	(<i>R</i> ^{ax})- Iл	a	3	20	16 (<i>S</i>)
12	(<i>S</i> ^{ax})- Iл	a	1	43	0
13	(<i>S</i> ^{ax})- Iл	a	2	13	1 (<i>R</i>)
14	(<i>S</i> ^{ax})- Iл	a	3	11	1 (<i>R</i>)
15	(<i>S</i> ^{ax})- Iм	a	1	45	2 (<i>R</i>)
16	(<i>S</i> ^{ax})- Iм	a	2	11	3 (<i>R</i>)
17	(<i>R</i> ^{ax})- Iн	a	1	58	18 (<i>S</i>)
18	(<i>R</i> ^{ax})- Iн	a	2	30	43 (<i>S</i>)
19	(<i>R</i> ^{ax})- Iн	a	3	74	58 (<i>S</i>)
20	(<i>R</i> ^{ax})- Iн	a	4	1	19 (<i>S</i>)
21	(<i>R</i> ^{ax})- Iн ^b	a	1	97	11 (<i>S</i>)
22	(<i>R</i> ^{ax})- Iн ^b	a	2	49	38 (<i>S</i>)
23	(<i>R</i> ^{ax})- Iн ^b	a	3	1	5 (<i>R</i>)
24	(<i>R</i> ^{ax})- Iн	b	1	90	2
25	(<i>R</i> ^{ax})- Iн	b	2	35	55
26	(<i>R</i> ^{ax})- Iн	b	3	40	60
27	(<i>S</i> ^{ax})- Iн	a	1	64	1 (<i>R</i>)
28	(<i>S</i> ^{ax})- Iн	a	2	69	4 (<i>R</i>)
29	(<i>S</i> ^{ax})- Iн ^b	a	1	91	8 (<i>R</i>)
30	(<i>S</i> ^{ax})- Iн ^b	a	2	24	14 (<i>R</i>)
31	(<i>S</i> ^{ax})- Iн ^b	a	3	1	2 (<i>R</i>)

^a Выход **a** после перегонки и **b** после упаривания растворителя;^b В качестве предшественника катализатора использовался [Ir(COD)Cl]₂

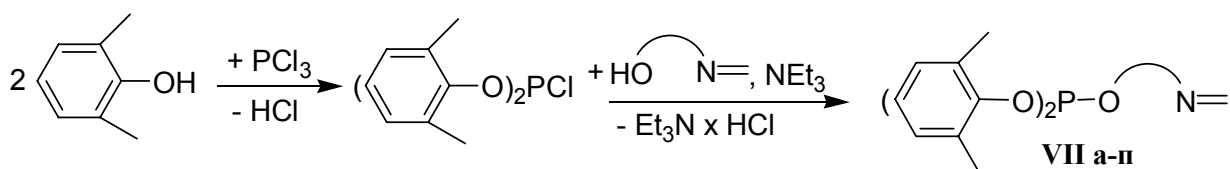
Как и в Pd-катализируемом алкилировании лиганды (*R*^{ax})-**Ia**, (*S*^{ax})-**Iм** оказались неэффективны (опыты 1-2 и 15-16). Невысокие результаты продемонстрировали также иминофосфиты (опыт 3-8 и 9-14). Наиболее результативным оказался лиганд (*R*^{ax})-**Iн** (до 58%ее в случае **a** и до 60%ее в случае **b**), причем абсолютная конфигурация бинольного остова оказывает определяющее влияние на величину

оптического выхода (сравни с данными для (S^{ax})-**Ин**, Табл. 6). Большое значение имеют также отношение L^*/M и природа металла. (Табл. 6)

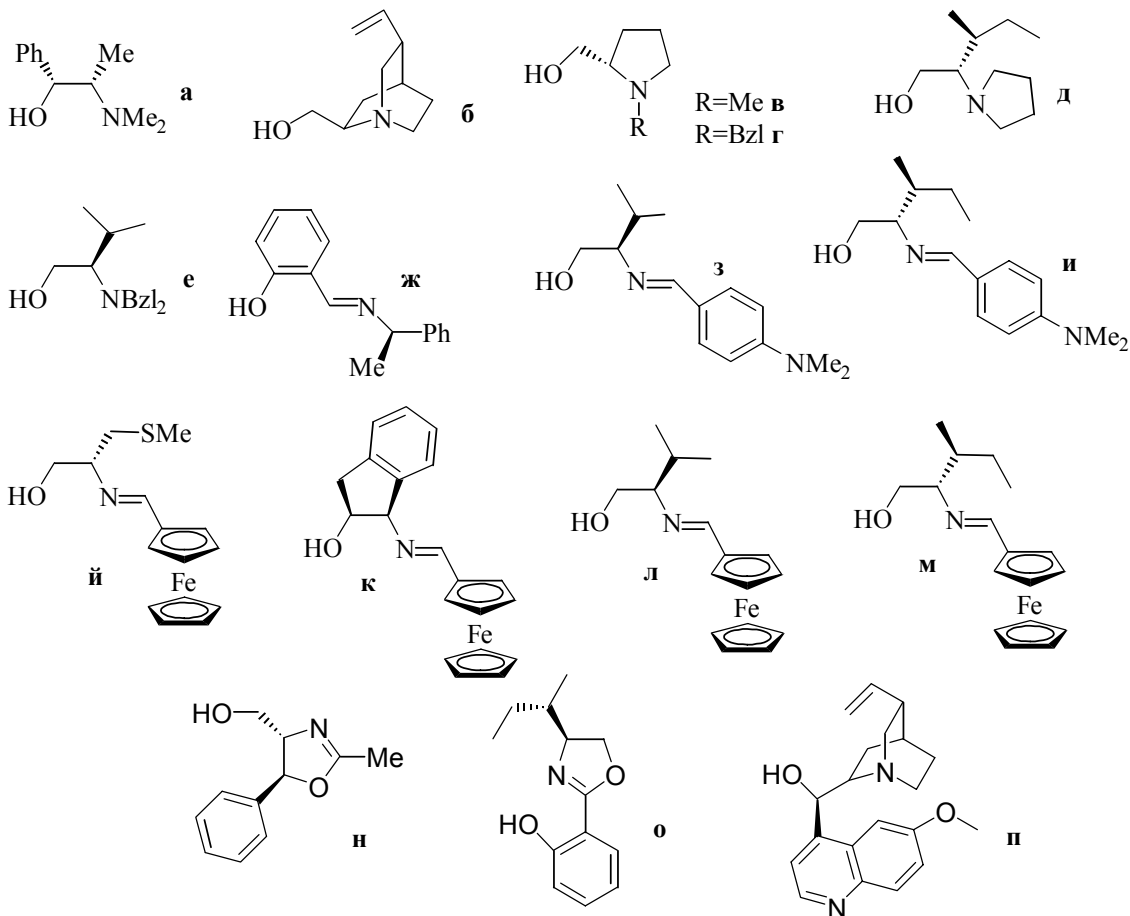
Хотя ряд известных P,N-бидентатных лигандов позволяет достичь более 90% ee [5,95], полученные результаты представляются заслуживающими внимания. Особенно это касается 1-ферроценилэтанола (**б**), являющегося ценным хиральным синтоном в получении лекарственных форм обладающих противораковой активностью[114].

III. 2. P,N-арилфосфиты с ациклическим атомом фосфора

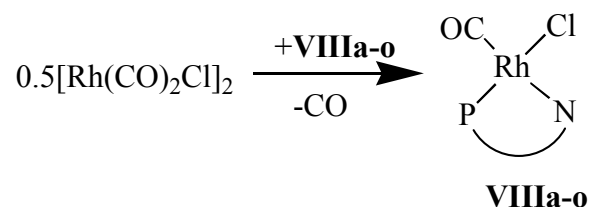
Новые P,N-бидентатные арилфосфиты легко получают одностадийным фосфорилированием соответствующих amino- и иминоспиртов[115].



, где HO N=



Они делятся на две группы: располагающие sp^3 –гибридным донорным атомом азота **VIIa-e** и sp^2 гибридным **VIIж-п**. Соединения **VIIa-п** хорошо растворимы в органических средах и устойчивы в сухой атмосфере в течение нескольких месяцев. На основе **VIIa-o** были получены нейтральные хлорокарбонильные комплексы родия(I)



В целом, по характеру комплексообразования лиганды **VIIa-o** являются хелатообразующими. В частности, в хорошем соответствии с предложенным для **VIIa-o** строением находятся характеристические[93,94] величины КССВ $^1J(\text{P,Rh})$, $^1J(\text{C,Rh})$, $^2J(\text{C,P})$, и колебательных частот $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{Rh-Cl})$ (Табл. 7,8)

Таблица 7. Результаты ИК и ЯМР ^{31}P спектроскопии комплексов **VIIa-m** (в CHCl_3).

Комплекс	ИК, cm^{-1}		ЯМР ^{31}P	
	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{Rh-Cl})$	δ_{P}	$^1J(\text{P,Rh})$, Гц
VIIa	2031	295	119.44	288.6
VIIб	2032	290	125.61	287.5
VIIв	2028	288	122.64	285.9
VIIг	2028	289	118.69	287.4
VIIд	2029	291	121.42	290.0 (80%)
			122.64	287.5 (20%)
VIIе	2024	280	120.12	288.6 (70%)
			118.52	288.1 (30%)
VIIж	2034	290	133.61	287.4 (83%)
			129.72	273.2 (10%)
			110.93	300.0 (7%)
VIIз	2024	288	125.85	273.4
VIIи	2024	287	125.35	275.5
VIIй	2028	287	122.81	276.4 (85%)
			122.50	278.0 (15%)
VIIк	2024	286	123.32	278.4 (73%)
			116.40	274.7 (27%)
VIIл	2026	290	121.80	279.8
VIIм	2025	291	121.89	279.4

Таблица 8. ЯМР ^{13}C спектральные данные комплексов **VIIи**, **VIIIи**, **IXи** и **VIIл**, **VIIIл**, **IXл** (в CDCl_3), δ_{C} ($J(\text{C},\text{P}/\text{Гц})$)

Комплекс	HC=	C _{Ar}	NCH	OCH ₂	N(CH ₃) ₂	CH	CH ₂	CH ₃ (Ar)	CH ₃	
VIIи	160.95	148.90–110.68	75.76	64.10	39.90	36.59	25.07	17.58, 17.52, 17.46, 17.42	15.70, 11.00	
VIIи ^a	170.09	153.03–109.88	75.25	68.46	39.52	37.82	25.06	18.19, 17.82	13.59, 10.16	
IXи	170.83	153.63–110.40	73.75	69.21 (² J 2.6)	39.60	37.22	25.05	18.12, 17.74	13.40, 10.22	
	HC=	C _{Ar}	NCH	Fc (<i>ipso</i>)	Fc	Fc (Cp)	OCH ₂	CH	CH ₃	CH ₃ (Ar)
VIIл	161.17	149.00–123.77	77.51 (³ J 3.1)	80.61	70.03, 69.97, 68.46, 68.31	68.85	63.90	29.69	19.87, 18.94	17.64, 17.59
VIIл ^b	171.74	149.16–124.43	77.01	75.39	75.56, 73.05, 71.76, 71.71	69.82	67.49 (² J 5.0)	30.85	20.77, 18.54	18.44, 18.11
IXл	173.69	148.37–125.02	76.16	74.03	74.47, 73.95, 72.82, 70.69	69.92	67.67 (² J 4.3)	29.98	20.08, 17.56	17.53, 17.49

^a Резонансный сигнал карбонильного атома: δ_{C} 187.62, $^1J(\text{C},\text{Rh})$ 71.1 Гц, $^2J(\text{C},\text{P})$ 17.3 Гц.^b Резонансный сигнал карбонильного атома: δ_{C} 187.42, $^1J(\text{C},\text{Rh})$ 71.4 Гц, $^2J(\text{C},\text{P})$ 18.1 Гц.

Отметим также выраженные (9–11 мд) координационные сдвиги $\Delta\delta_C = \delta_C(\text{комплекс}) - \delta_C(\text{лиганд})$ для сигналов азометиновых углеродных атомов в составе в составе **VIIIи,л** (Табл. 8), что свидетельствует о связывании периферийной иминогруппы атомом родия.

Вместе с тем, координация некоторых лигандов имеет свои особенности. Так, соединения **VIIIа,ж** и **VIIIй,к** существуют в виде двух или более конформеров. (Табл. 7), подобно ряду катионных родиевых, иридиевых[98] и палладиевых[57] *P,N*-хелатов. Кроме того, при взаимодействии с $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ соединений с циклическими (**VIIб-д**) или стерически затрудненным ациклическим (**VIIе**) азацентрами с sp^3 -гибридным атомом зота в качестве побочных продуктов образуются комплексы транс- $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\eta^1\text{-P}^{\wedge}\text{N})_2]$. На это указывают их характеристичные [93,99] ИК- и ЯМР ^{31}P спектральные параметры (в скобках приведено процентное содержание в реакционной смеси по данным ЯМР ^{31}P) в случае **VIIб** δ_{P} 122.81, $^1\text{J}(\text{P,Rh})$ 204.9 Гц (8%); **VIIв** δ_{P} 121.43, $^1\text{J}(\text{P,Rh})$ 207.6 Гц, $\nu(\text{CO})$ 1995 cm^{-1} (20%); **VIIг** δ_{P} 122.12, $^1\text{J}(\text{P,Rh})$ 203.5 Гц, $\nu(\text{CO})$ 2000 cm^{-1} (45%); **VIIд** δ_{P} 124.61, $^1\text{J}(\text{P,Rh})$ 205.6 Гц, $\nu(\text{CO})$ 1994 cm^{-1} (30%); **VIIе** δ_{P} 122.61, $^1\text{J}(\text{P,Rh})$ 195.4 Гц, $\nu(\text{CO})$ 1993 cm^{-1} (54%). Обращает на себя внимание рост количества формы транс- $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\eta^1\text{-P}^{\wedge}\text{N})_2]$ по мере увеличения стерических требований азацентра. Это связано с нарастанием стерических препятствий координации атома азота и, как следствие, падением доли хелатных соединений. $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\eta^2\text{-P}^{\wedge}\text{N})]$ и увеличением транс- $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\eta^1\text{-P}^{\wedge}\text{N})_2]$ с *P*-монодентатным связыванием аминоксифитов.

Интересно, что иминофосфиты **VIIж-м** независимо от стерических требований азацентра образуют мооядерные металлохелаты **VIIж-м** и, таким образом, являются более выраженными хелатообразователями, чем аминоксифиты.

Окончательное подтверждение структуры комплексов **VIIIи,н** осуществлено методом РСА. Атом родия в **VIIIи** и **VIIIн** имеет плоскоквадратную координацию с цис-расположением *P*- и *N*-донорных центров, однако наблюдаются небольшие отклонения углов связей при родиевом атоме от идеальных значений 90° и 180°.

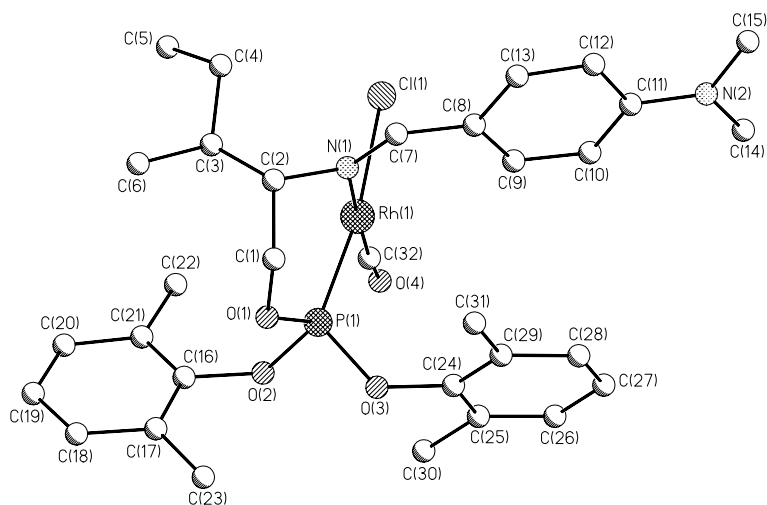


Рис. 1. Строение комплекса **VIIIa**

Длины связей, (Å): Rh(1)-C(32) 1.804(10), Rh(1)-N(1) 2.111(7), Rh(1)-P(1) 2.171(2), Rh(1)-Cl(1) 2.3792(19)

Хелатный угол: N(1)-Rh(1)-P(1) 89.27(14) °

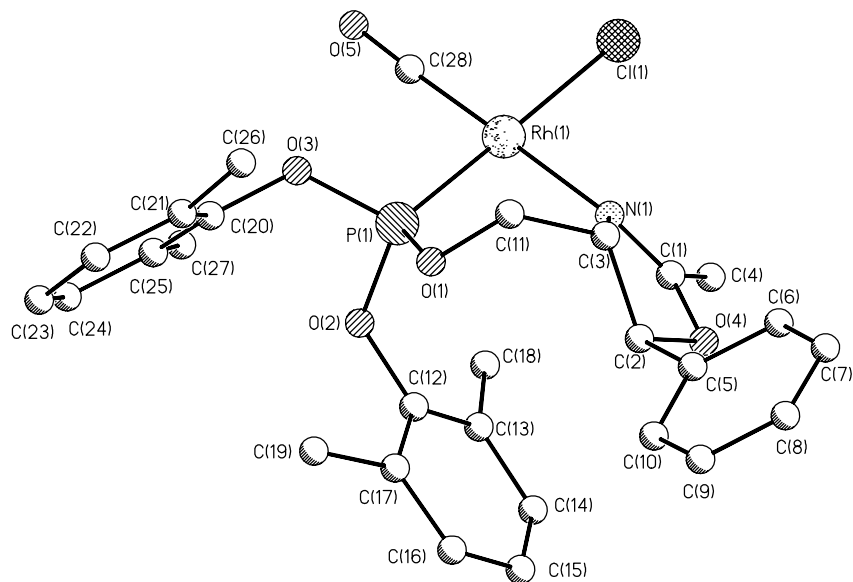


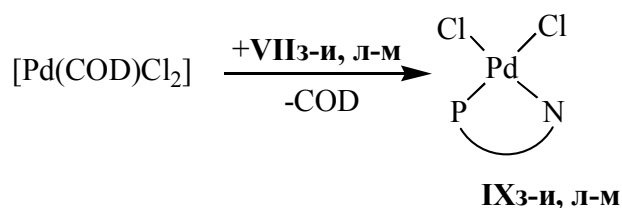
Рис. 2. Строение комплекса **VIIIb**

Длины связей, (Å): Rh(1)-C(28) 1.827(2), Rh(1)-N(1) 2.118(2), Rh(1)-P(1) 2.1727(7), Rh(1)-Cl(1) 2.3721(7)

Хелатный угол: N(1)-Rh(1)-P(1) 87.62(6) °

Все лиганды **VIIa-m** обладают выраженной π -кислотностью фосфоцентра. Об этом свидетельствуют величины колебательных частот $\nu(\text{CO})$ и КССВ $^1J(\text{P,Rh})$ (Табл. 7) комплексов **VIIIa-m**, превосходящие соответствующие значения для их аналогов на основе аминофосфинов (на 30-35 см^{-1} и 80–100 Гц) и даже аминоалкилфосфитов (на 6–10 см^{-1} и 10–15 Гц) [5,11,93]. Известно, что увеличение π -акцеторной способности *P,N*-бидентанных лигандов благоприятствует высоким оптическим и химическим выходам в целом ряде процессов аллилирования, гидроборирования-окисления, гидросилилирования - окисления алкенов, гидросилилирования кетонов [5,94] .

Помимо родия(I), новые *P,N*-гибридные арилфосфиты образуют мооядерные металлохелаты и с палладием(II):



Об этом свидетельствуют их ИК и ЯМР спектральные параметры, суммированные в Таблицах 8 и 9. В частности, значения δ_{P} комплексов **IXи,л** (Таблица 9) являются типичными для шестичленных палладоциклов на основе *P,N*-бидентатных фосфитов с ациклическим фосфоцентром [107,116]. Как и в случае родиевых производных **VIIIи,л** для **IXи,л** характерны большие $\Delta\delta$ сигналов азометиновых атомов углерода (Таблица 8). Две полосы $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ в ИК спектрах **IXи,л** (Табл. 9) являются результатом цис-конфигурации хлоридных лигандов и различного транс-влияния азотного и фосфорного донорных центров.

Строение металлокомплексов **IXи,л** установлено с привлечением РСА.

Таким образом, в целом по характеру комплексообразования лиганды **VIIa-o** являются хелатообразующими.

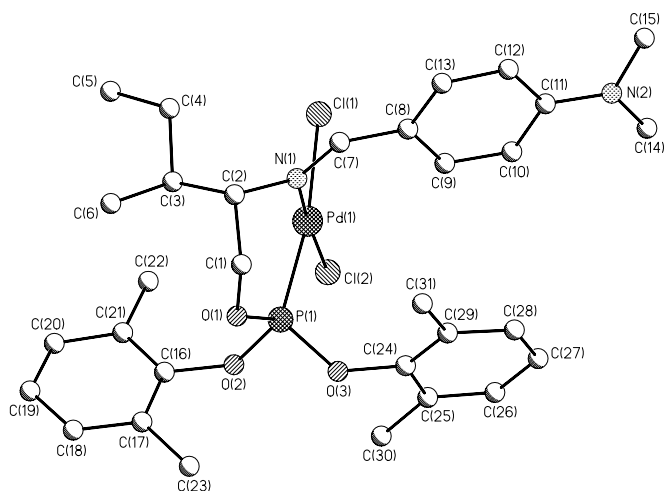


Рис. 3. Структура комплекса **IXh**

Длины связей, (Å): Pd(1)-N(1) 2.063(3), Pd(1)-P(1) 2.1983(10), Pd(1)-Cl(1) 2.3656(9), Pd(1)-Cl(2) 2.2928(9)

Хелатный угол: N(1)-Pd(1)-P(1) 90.60(7) °

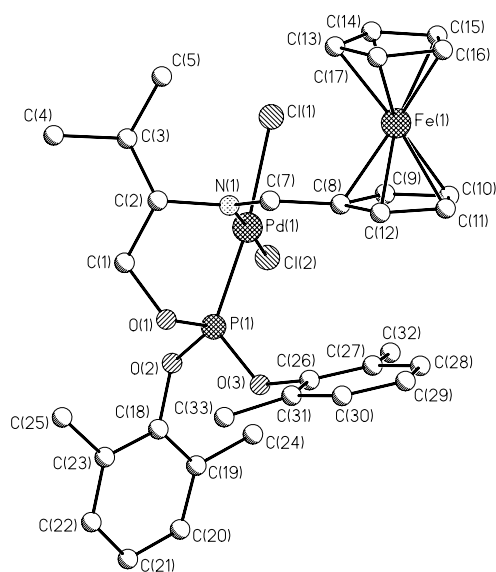


Рис. 4. Структура комплекса **IXh,l**

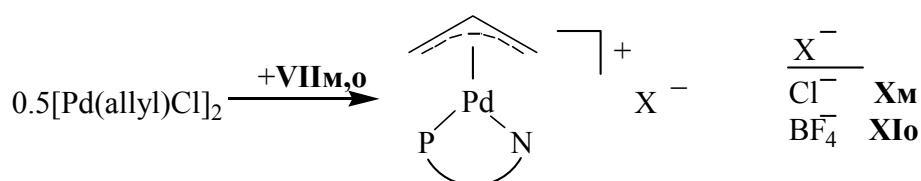
Длины связей, (Å): Pd(1)-N(1) 2.027(4), Pd(1)-P(1) 2.2030(17), Pd(1)-Cl(1) 2.3572(16), Pd(1)-Cl(2) 2.2919(16)

Хелатный угол: N(1)-Pd(1)-P(1) 84.84(13) °

Таблица 9. ИК и ЯМР ^{31}P спектральные параметры комплексов **IXи,л**, **Xм** и **XIo**.

Комплекс	$\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$, см^{-1} (нуйол)	δ_{P} (CDCl_3)
IXи	342, 288	77.17
IXл	336, 292	74.15
Xм	-	132.74
XIo	-	141.73, 140.58

Кроме того, на основе лигандов **VIIм,о** получены катионные комплексы **Xм** и **XIo** (последний путем ионного обмена с AgBF_4):



Комплексы были полностью охарактеризованы (см. экспериментальную часть и Таблица 9) Отсутствие удвоения ЯМР ^{31}P -и ^{13}C спектральных сигналов указывает на существование **Xм** либо в виде одного из двух возможных экзо- и эндо-изомеров, либо на их быстрое взаимопревращение [5,111,117]. Вместе с тем **XIo** существует в виде экзо и эндо-изомеров, о чем свидетельствует удвоенный набор сигналов в спектрах ЯМР ^{31}P и ^{13}C .

Серия *P,N*-гибридных арилфосфитов была использована в реакции Pd-катализируемого алкилирования (3-пентен-2-ил)этилкарбоната диметилмалонатом. (см. Схема Ia). Результаты представлены в таблице 10.

Таблица 10. Асимметрическое Pd-катализируемое аллильное алкилирование (3-пентен-2-ил)этилкарбоната диметилмалонатом. ($L^*/Pd = 2$)^{*}.

№	L*	Раст-ль	T, °C	Выход, % ^a	е, % ^b
1	VIIб	ТГФ	RT	90	11 (<i>S</i>)
2	VIIг	ТГФ	RT	35	2 (<i>R</i>)
3	VIIе	ТГФ	RT	30	4 (<i>S</i>)
4	VIIз	ТГФ	RT	60	24 (<i>S</i>)
5	VIIи	ТГФ	RT	50	58 (<i>R</i>)
6	VIIи	CH ₂ Cl ₂	RT	85	57 (<i>R</i>)
7	VIIй	CH ₂ Cl ₂	RT	90	13 (<i>R</i>)
8	VIIк	ТГФ	RT	65	52 (<i>S</i>)
9	VIIл	ТГФ	RT	75	38 (<i>S</i>)
10	VIIл	ТГФ	-18	40	21 (<i>S</i>)
11	VIIм	ТГФ	65	65	49 (<i>R</i>)
12	VIIм	ТГФ	RT	65	69 (<i>R</i>)
13	VIIм	ТГФ	5	70	77 (<i>R</i>)
14	VIIм	ТГФ	-18	25	52 (<i>R</i>)
15	VIIм	CH ₃ CN	RT	55	54 (<i>R</i>)
16	VIIм	ДМФА	RT	70	45 (<i>R</i>)
17	VIIм	(CH ₂ OMe) ₂	RT	60	53 (<i>R</i>)
18	VIIм	Толуол	RT	60	61 (<i>R</i>)
19	VIIм	CH ₂ Cl ₂	RT	80	80 (<i>R</i>)
20	VIIм	CH ₂ Cl ₂	5	75	81 (<i>R</i>)
21	VIIм	CH ₂ Cl ₂	-18	30	76 (<i>R</i>)
22	VIIм^c	CH ₂ Cl ₂	RT	80	82 (<i>R</i>)

^a Выход продукта, очищенного методом колоночной хроматографии; ^b Оптический выход определен методом ГХ с использованием хиральной колонки DP-TFA-γ-CD, (90°C, He, 1.8 bar); ^c $L^*/Pd = 1$.

Они позволяют сделать следующие выводы: 1. системы с sp^3 -гибридными донорными атомами азота неэффективны (е не более 11%, опыт 1-3, табл. 10); 2. среди иминофосфитов наиболее результативны **VIIи**, **VIIк** и **VIIм** (опыт 5, 8, 22, табл. 10), в последнем случае достигнуто до 82%е; 3. оптический выход сильно зависит от природы радикала при хиральном центре, что демонстрируют гомологичные лиганды **VIIз** (24%е) и **VIIи** (58%е); **VIIл** (38%е) и **VIIм** (82%е); 4. налицо существенная зависимость оптического выхода от природы растворителя и в ряде случаев от температуры; 5. на примере лиганда **VIIм** показано, что на результативность

* каталитический эксперимент выполнен в лаборатории тонкого органического синтеза ИНЭОС РАН

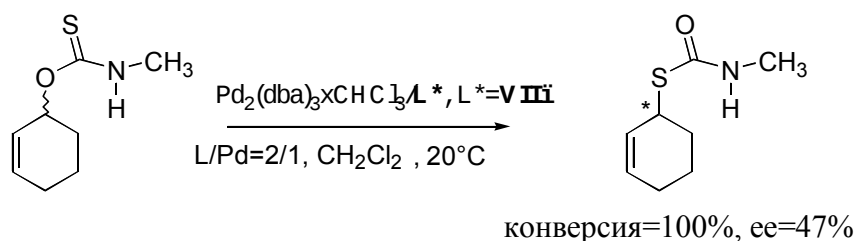
каталитической системы практически не оказывает влияние отношения L^*/Pd (опыт 19 и 22, табл. 10).

Отдельного рассмотрения заслуживает факт существенного увеличения ее при переходе от **VIIз** к **VIIл** (на 14%, опыт 4 и 9) и особенно при переходе от **VIIи** к **VIIм** (на 23%, опыт 6 и 19). Поскольку величины $\nu(CO)$ и $KCCB$ $^1J(P,Rh)$ их соответствующих родиевых комплексов $[Rh(CO)Cl(\eta^2-P^{\wedge}N)]$ практически одинаковы (Таблица 7), то весьма близки и их электронные параметры (в том числе и степень электронной несимметрии). Следовательно, этот эффект имеет стерическую природу. Действительно, расчет конических углов θ_R для p - $C_6H_4NMe_2$ и Cr_2Fe фрагментов заместителей при иминном атоме азота $-N=CHR$ методом AM1 и эти же данные полученные методом PCA показали прямую корреляцию между оптическим выходом и стерическими требованиями предъявляемыми к заместителям. Так конический угол рассчитанный для Cr_2Fe фрагмента ($\theta_R=159^\circ$ (AM1), 157° (PCA, комплекс **VIIл**)) значительно больше, чем для p - $C_6H_4NMe_2$ фрагмента ($\theta_R=133^\circ$ (AM1), 129° (PCA, комплекс **VIIи**)). Таким образом, P,N -иминофосфитный лиганд, имеющий более стерически объемный заместитель будет давать большие величины оптического выхода.

Следует отметить, что каталитическая система на основе **VIIм**, давшая 82%ее, позволяет достичь очень хорошей энантиоселективности (см. выше)[112,113].

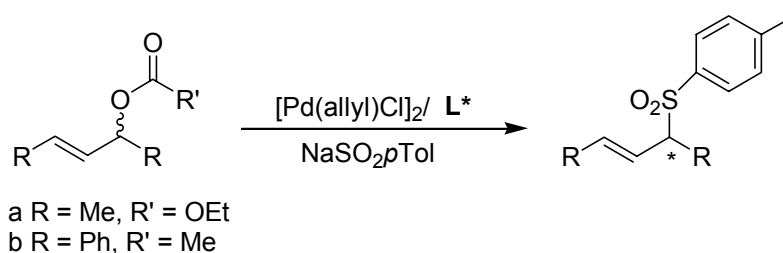
Использование же лиганда **VIIн** в родственной реакции аллилирования 1,3-дифенилаллилацетата (см. Схема Ib) позволило получить 85%ее, при 83% химическом выходе[118].

Кроме того, была показана возможность использования новых хиральных P,N -гибридных лигандов в Pd -катализируемой энантиоселективной перегруппировке O -аллильных тиокарбаматов в S -аллильные тиокарбаматы. Так, с использованием лиганда **VIIп** эту реакцию удалось провести со 100% конверсией и 47% энантиоселективностью[119]. Нужно отметить, что этот результат является первым примером использования хиральных P,N -гибридных лигандов в этой реакции.



Ряд *P,N*-бидентатных арилфосфитов был протестирован в реакции Pd-катализируемого аллильного сульфонилирования (3-пентен-2-ил)метилкарбоната NaSO₂*p*Tol (Схема IIIa).

Схема III.



Результаты представлены в таблице 11.

Таблица 11. Асимметрическое аллильное сульфонилирование (3-пентен-2-ил)метилкарбоната NaSO₂*p*Tol с использованием *P,N*-гибридных арилфосфитов.

№	L *	L*/Pd	Раст-ль	T, °C	Выход, % ^a	ee, % ^b
1	VIIб	2/1	ТГФ	RT	47	12 (<i>S</i>)
2	VIIв	2/1	ТГФ	RT	22	10 (<i>S</i>)
3	VIIи	2/1	ТГФ	RT	63	44 (<i>R</i>)
4	VIIи	2/1 ^c	ТГФ	RT	53	46 (<i>R</i>)
5	VIIи	2/1	ТГФ	0	48	56 (<i>R</i>)
6	VIIи	1/1	ТГФ	RT	65	50 (<i>R</i>)
7	VIIи	1/1	CH ₂ Cl ₂	RT	59	50 (<i>R</i>)
8	VIIк	2/1	ТГФ	RT	69	45 (<i>S</i>)
9	VIIк	2/1	ТГФ	0	42	54 (<i>S</i>)
10	VIIк	1/1	ТГФ	-20	20	50 (<i>S</i>)
11	VIIм	2/1	ТГФ	RT	74	63 (<i>R</i>)
12	VIIм	2/1	ТГФ	0	51	78 (<i>R</i>)
13	VIIм	2/1 ^c	ТГФ	0	38	76 (<i>R</i>)
14	VIIм	1/1	CH ₂ Cl ₂	RT	45	76 (<i>R</i>)
15	VIIм	1/1	CH ₂ Cl ₂	0	21	80 (<i>R</i>)

^a Выход продукта, очищенного методом колоночной хроматографии; ^b Оптический выход определен методом ГХ с использованием хиральной колонки Lipodex-γ: (2,3-di-O-pentyl-6-O-methyl-γ-cyclodextrin (25mx0.8mm)); ^c Pd₂DBA₃·CHCl₃

При анализе каталитических результатов видны те же закономерности, что в реакции Pd-катализируемого аллильного алкилирования (3-пентен-2-ил)этилкарбоната диметилмалонатом.

Следует также отметить, что результат 80%ее, полученный с использованием лиганда **VIIм**, является на сегодняшний день лучшим результатом в этой реакции сульфонилирования среди *P,N*-лигандов. Так, до настоящего исследования максимальный результат, полученный на фосфинооксазолинах Хелмшена составлял 54-56%[120]. Причем в отличие от фосфинооксазолинов Хелмшена на арилфосфитных лигандах не наблюдалось образование побочного продукта эфира сульфинеиновой кислоты[120].

Превосходный каталитический результат был получен в сходной реакции сульфонилирования на дифенилаллильном субстрате (см. Схема IIIb) до 92%ее при 57% химическом выходе на выделенном комплексе **XIo** лиганда **VIIо**[121].

Лиганды **VIIа-м** были также протестированы в асимметрическом гидросилилировании ацетофенона дифенилсиланом (см. Схема IIa). Результаты суммированы в таблице 12.

Таблица 12. Асимметрическое Rh-катализируемое гидросилилирование ацетофенона с использованием *P,N*-гибридных арилфосфитов и $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$

№	L*	L*/Rh	Выход, % ^a	е.е., % ^b
1	VIIа	1	68	0
2	VIIа	2	46	2 (<i>S</i>)
3	VIIб	1	59	4 (<i>S</i>)
4	VIIб	2	20	17 (<i>S</i>)
5	VIIб	3	33	28 (<i>S</i>)
6	VIIв	1	66	2 (<i>S</i>)
7	VIIв	2	1	20 (<i>S</i>)
8	VIIг	1	54	2 (<i>R</i>)
9	VIIг	2	24	1 (<i>R</i>)
10	VIIд	1	75	0
11	VIIд	2	57	0
12	VIIе	1	59	1 (<i>R</i>)
13	VIIе	2	73	2 (<i>R</i>)
14	VIIж	1	70	5 (<i>S</i>)
15	VIIж	2	69	7 (<i>S</i>)
16	VIIз	1	74	15 (<i>R</i>)

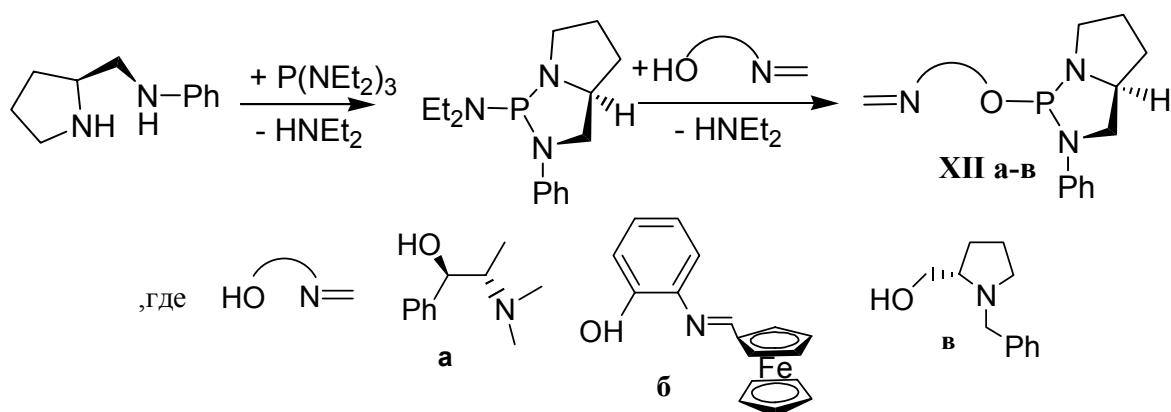
17	VIIз	2	55	24 (<i>R</i>)
18	VIIи	1	65	45 (<i>S</i>)
19	VIIи	2	78	42 (<i>S</i>)
20	VIIй	1	22	5 (<i>S</i>)
21	VIIй	2	1	3 (<i>S</i>)
22	VIIк	1	43	18 (<i>S</i>)
23	VIIк	2	73	26(<i>S</i>)
24	VIIк	3	59	30 (<i>S</i>)
25	VIIл	1	65	38 (<i>R</i>)
26	VIIл	2	19	32 (<i>R</i>)
27	VIIм	1	66	17 (<i>S</i>)
28	VIIм	2	52	50 (<i>S</i>)
29	VIIм	3	24	34 (<i>S</i>)

^a Выход после перегонки; ^b Оптический выход определен методом ГХ с использованием хиральной колонки Chiraldex B-DM, (30m×0.25mm, He, 120°C)

Хотя при этом достигнуты умеренные оптические выходы (до 50%ее, табл. 12), установленные на примере Pd-катализируемого аллильного алкилирования закономерности (см. выше) в целом сохраняются. Так по прежнему наиболее селективны иминофосфиты, особенно **VIIи** и **VIIм**. Величина ее существенно зависит от природы радикала при хиральном центре (опыт 16 и 18, 26 и 28, табл. 12), и при иминном атоме азота (например в случае лигандов **VIIз** и **VIIл**). Особенностью процесса гидросилилирования является отсутствие однозначной зависимости от соотношения L*/Rh. Уместно предположить, что при различном отношении L*/Rh формируются и различные каталитические частицы.

III.3. *P,N*-амидофосфиты с фосфорным стереоцентром

Исходя из последних литературных данных в области асимметрического катализа можно предположить, что перспективной группой для энантиоселективного катализа будет являться группа *P,N*-лигандов, обладающая асимметрическим атомом фосфора. В этой связи был проведен диастереоселективный синтез *P,N*-амидофосфитов, обладающих принципиально иной азотсодержащей периферией: имино- и аминогруппами. Синтез новых *P,N*-бидентатных соединений проводился в соответствии со следующей общей схемой:



Лиганды **XIIa-в** – устойчивые при длительном хранении вещества, хорошо растворимые в различных органических средах[122]. Они обладают Р*-стереогенным центром (*R*)-конфигурации. На это указывает характеристичные[49,56] величины КССВ $^2J_{C(8),P}$ (см. Экспериментальную часть) в ЯМР ^{13}C спектрах **XIIa-в**

На следующем этапе работы было изучено взаимодействие **4a-в** с $[Rh(CO)_2Cl]_2$. Так, амидофосфиты **XIIa,б** формируют хелатные мооядерные комплексы **XIIIa,б**, о чем свидетельствуют их характеристичные[100] ИК- и ЯМР ^{31}P спектральные параметры (Табл. 13).

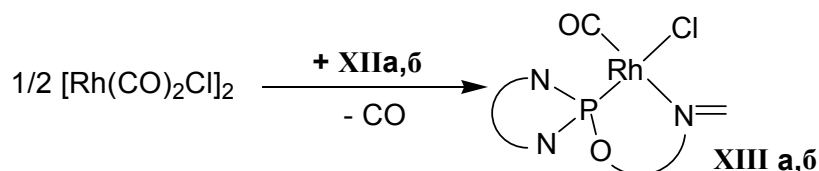
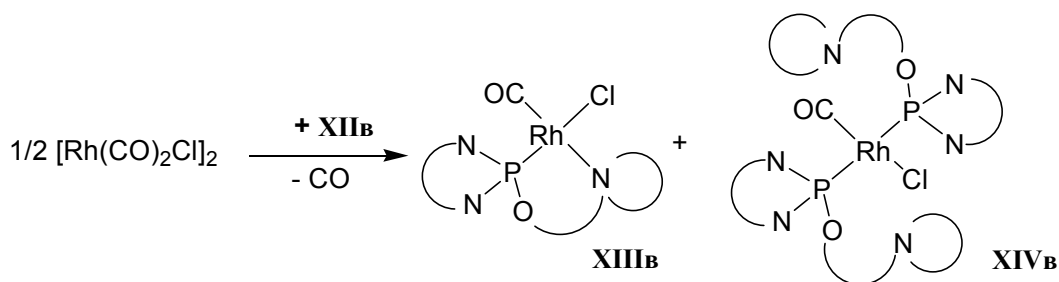


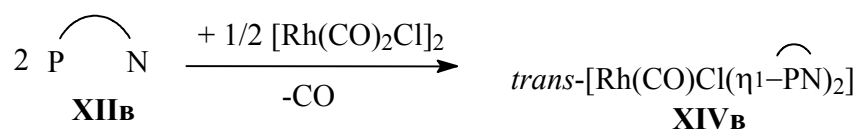
Таблица 13. ИК и ЯМР ^{31}P спектральные параметры комплексов **XIIIa-в** (в $CHCl_3$)

Соединение	ЯМР ^{31}P		ИКС, cm^{-1}	
	δ_P , м.д.	$^1J(P, Rh)$, Гц	$\nu(CO)$	$\nu(Rh-Cl)$
XIIIa	128.0	232.4	2016	295
XIIIб	141.4	234.1	2017	292
XIIIв	125.6	233.6	2012	293

Напротив, комплексообразование **XIIв** протекает неселективно, и наряду с хелатным соединением **XIIIв** формируется комплекс **XIVв**.

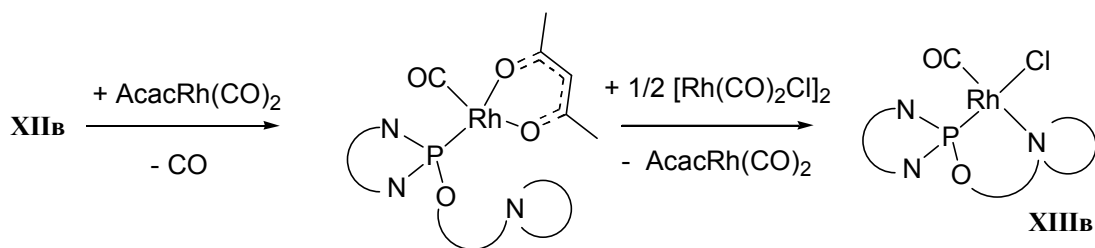


В ИК и ЯМР ^{31}P спектрах реакционного раствора в CHCl_3 присутствуют сигналы обоих продуктов, образующихся почти в равных количествах (Табл.1): **XIIIb** (54%) и **XIVb** ($\nu(\text{CO})$ 1996 см^{-1} , $\nu(\text{Rh}-\text{Cl})$ 312 см^{-1} ; δ_{P} 124.68 м.д., $^1\text{J}(\text{P}, \text{Rh})$ 180.4 Гц, 46%). Предложенное на основании вышеупомянутых характеристичных[93,99,123] спектральных величин строение **XIVb** было подтверждено его целенаправленным синтезом.



Отметим, в частности, отсутствие сколько-нибудь заметных координационных сдвигов $\Delta\delta_{\text{C}} = \delta_{\text{C}}(\text{комплекса}) - \delta_{\text{C}}(\text{лиганда})$ сигналов углеродных атомов при аминном атоме азота (см. Экспериментальную часть). Это указывает на отсутствие связывания периферийных аминогрупп с $\text{Rh}(\text{I})$.

С учетом сказанного выше специфичный синтез хелатного комплекса **XIIIb** был осуществлен независимым методом посредством обменной реакции, разработанной ранее[124] для *P*-монодентатных лигандов.

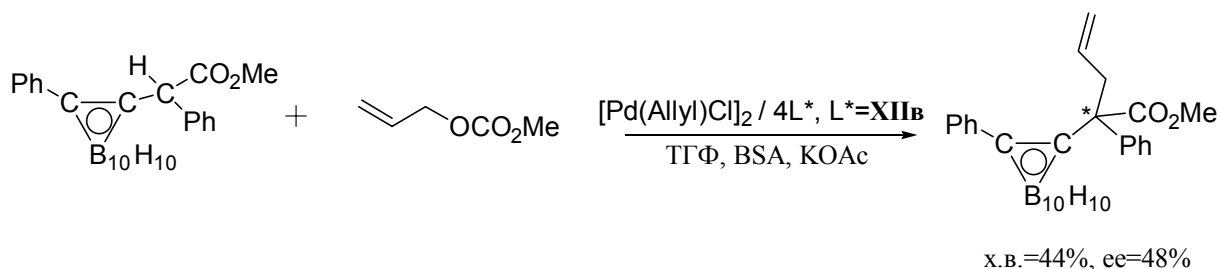


При этом промежуточно образующийся $[\text{acacRh}(\text{CO})(\eta^1\text{-(P}^{\wedge}\text{N)})]$ не выделялся, а был идентифицирован[93] в реакционном растворе ИК- и ЯМР ^{31}P спектрально ($\nu(\text{CO})$ 1990 см^{-1} , $\nu(\text{acac})$ 1580 и 1520 см^{-1} ; δ_{P} 131.12 мд, $^1\text{J}(\text{P}, \text{Rh})$ 247.2 Гц (в CHCl_3)).

По π -акцепторной способности фосфорного центра лиганды **XIIa-в** заметно превосходят традиционные аминфосфины и несколько уступают аминфосфитам. Об этом свидетельствуют величины колебательных частот $\nu(\text{CO})$ и $\text{KCCB } ^1\text{J}(\text{P,Rh})$ **XIIa-в** (Табл. 13). Они превышают соответствующие значения аналогичных комплексов с аминфосфинами (на $20\text{--}25 \text{ см}^{-1}$ и $65\text{--}70 \text{ Гц}$), но уступают таковым аминфосфитным производным (на $15\text{--}20 \text{ см}^{-1}$ и $30\text{--}50 \text{ Гц}$) [93,125].

Известно, что π -акцепторная способность P,N-бидентатных лигандов оказывает существенное влияние на химические и оптические выходы в широком спектре асимметрических каталитических реакций[5,95], и с этой точки зрения **XIIa-в** удачно заполняют нишу между фосфиновыми и фосфитными системами.

Показана возможность использования представителей данной группы лигандов в реакции в Pd-катализируемого аллилирования для синтеза оптически активного производного карборана.*



Полученный в присутствии **XIIb** оптический выход - 48% ee является высоким для данного типа аллилирования, когда новый асимметрический центр образуется на атоме углерода, принадлежащему нуклеофилу[126]. Стереоселективность такого типа аллилирования сложно контролировать, так как в процессе реакции нуклеофил подходит к аллильному фрагменту промежуточно образующегося η^3 -аллилпалладиевого(II) комплекса со стороны, противоположной атому переходного металла, а соответственно и координированному с ним хиральному лиганду. Таким образом, результат в 48% ee существенно превышает таковые, полученные в тех же условиях при использовании в качестве хиральных лигандов классических дифосфиновых соединений, таких как (+)-

* каталитический эксперимент выполнен в лаборатории тонкого органического синтеза ИНЭОС РАН

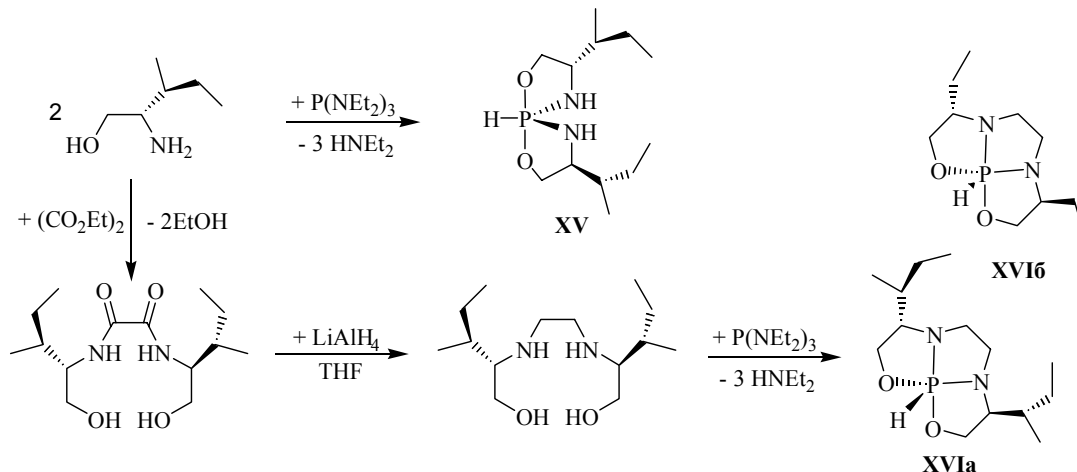
DIOP(20% ee) и (+)-BINAP(4% ee) и демонстрирует целесообразность дальнейшей работы в данном направлении.

С этой целью исследования строения палладиевых катализаторов, формируемых с участием **XIIb** был проведен ЯМР ^{31}P спектральный контроль реакционной системы $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$ /**XIIb** (в среде CHCl_3). При мольном отношении $L^* / \text{Pd} = 1$ в спектре присутствуют два равноинтенсивных синглета $\delta_p = 122.76$ и 122.33 мд (суммарная интегральная интенсивность 65%), отнесенные нами на основании характеристичного[49] значения δ_p к сигналам экзо- и эндо-изомеров[117] катионного комплекса $[\text{Pd}(\text{allyl})(\eta^2\text{-(PN)})]^+\text{Cl}^-$. Кроме того, в этом же спектре наблюдается несколько уширенный синглет $\delta_p 117.36$ мд (35%), отнесенный к сигналу соединения $[\text{Pd}(\text{allyl})(\eta^1\text{-(PN)})_2]^+\text{Cl}^-$ [127]. Действительно, при увеличении мольного отношения L^* / Pd до 2 этот сигнал становится единственным. При этом в длинноволновом ИК-спектре реакционного раствора отсутствуют полосы поглощения $\nu(\text{Pd-Cl})$, а в его масс-спектре методом электроспрея обнаружен пик характеристического иона m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 937 $[\text{M-Cl}]^+$ (100).

В заключение отметим - изучение координации лиганда **XIIb** с родием(I) и палладием(II) показало, что он недостаточно активен как хелатообразователь и проявляет выраженную склонность к *P*-монодентатному связыванию. Можно предположить, что это следствие значительных стерических требований периферийной аминогруппы. В известном смысле по координационному поведению **XIIb** близок к собственно *P*-монодентатным соединениям. Тем не менее, в этом качестве он обеспечивает хорошую энантиоселективность в палладий-катализируемом аллилировании. По-видимому, это обусловлено специфическими требованиями, предъявляемыми реакцией аллилирования к природе хирального фосфорсодержащего лиганда.

III.4. Хиральные гидрофосфораны

Соединения **XV** и **XVIa** были получены в соответствии со следующей схемой. Кроме того в работе использован полученный ранее трициклический фосфоран **XVIb**.



Спектральные параметры ГФ **XV** и **XVIa** суммированы в Таблице 14, а также в Экспериментальной части. Как и авторам работы [85], нам не удалось спектрально детектировать возможные "открытые" P(III)-таутомеры ГФ **XV** и **XVIa,b**. Отметим, что фосфоран **XV** представлен смесью двух эпимеров по фосфорному стереоцентру ТБП (R_P) и ТБП (S_P) (Таблица 14). Напротив, в ЯМР ^{31}P спектре трициклического ГФ **XVIa** присутствует единственный сигнал $\delta_P -34.4$ мд, остающийся неизменным вплоть до температур -80°C (в CH_2Cl_2). По всей видимости, это связано либо существованием трициклических ГФ в виде индивидуальных стереомеров [84], либо с быстро протекающей эпимеризацией [84] $\text{TBP}(R_P) - \text{TBP}(S_P)$ за счет низко энергетического процесса псевдовращения Берри [85].

Обращает на себя внимание отсутствие КССВ $^1\text{J}(\text{N,P})$ для одного из спектральных сигналов в спектре ЯМР ^{15}N NMR соединения **XVIa** (Таблица 14). Аналогичная ситуация наблюдалась и для **XVIb** [128]. Вероятно, вследствие большой длины апикальной связи P-N величина соответствующей КССВ $^1\text{J}(\text{N,P})$ достаточно мала.

Таблица 14.

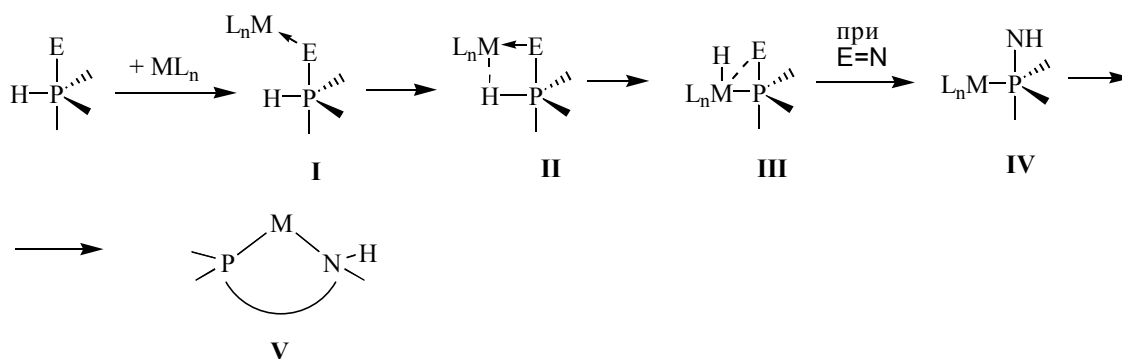
Спектральные параметры гидрофосфоранов **XV** и **XVIa**.

Соединение	ЯМР (в CDCl_3)		ИК (в CDCl_4), cm^{-1}	
	^{31}P NMR, δ_{P} , ($^1\text{J}(\text{P,H})$, Hz)	^{15}N NMR, δ_{N} , ($^1\text{J}(\text{P,H})$, Hz)	$\nu(\text{PH})$	$\nu(\text{NH})$
XV	-54.32 (740.9) (59%)	32.02 (28.3)	2379,	3472
	-53.79 (735.0) (41%)	31.53 (31.1)	2350	
XVIa	-34.39 (711.7)	-318.74	2375	-
		-319.58 (5.5)		

Строение одного из диастереомеров ГСФ **XV** было охарактеризовано РСА (рис. 5). Геометрия **XV** хорошо согласуется с подобными соединениями – атом фосфора имеет конформацию искаженной тригональной бипирамиды (отклонение от идеальной ТБП геометрии согласно [129] составило 6.1%) и двумя атомами кислорода в апикальных и двумя атомами азота в экваториальных положениях. Анализ кристаллической упаковки показал, что молекулы объединены за счет водородных связей $\text{N-H}\dots\text{O}$.

Ранее был постулирован [130] механизм (Схема 4) комплексообразования ГФ без участия их Р(III)-таутомеров. В этом случае на первой стадии образуются комплексы (**I**) по апикальным донорным центрам с последующим формированием агостического (**II**) [131,132] и металл-гидридного (**III**) интермедиатов. Дальнейшее восстановительное элиминирование приводит к металлированным фосфоранам (**IV**), способным к реорганизации в хелатные металлоциклы (**V**):

Схема 4.



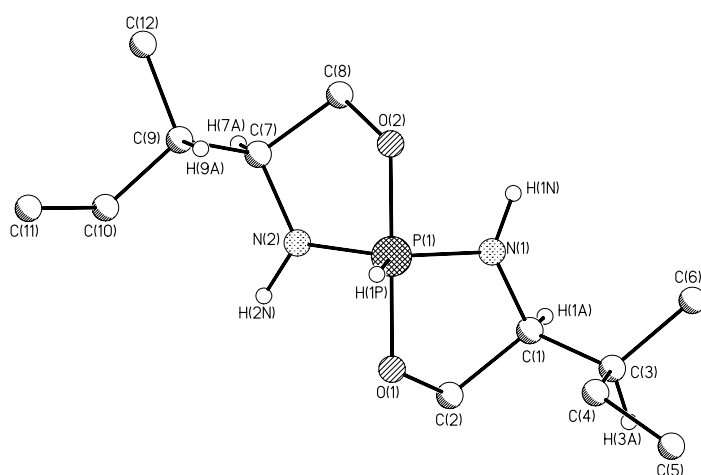
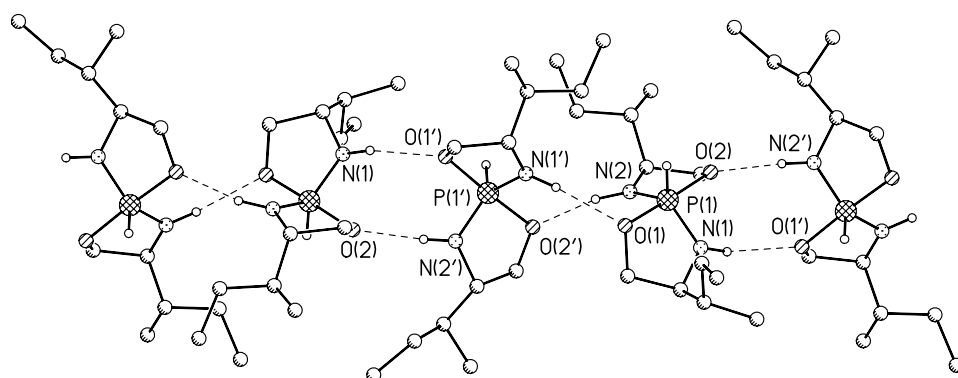


Рис. 5. Строение соединения XV

Длины связей, (Å): P(1)-N(1) 1.647(3), P(1)-N(2) 1.660(3), P(1)-O(1) 1.717(3), P(1)-O(2) 1.729(3)

Валентные углы (°): N(1)-P(1)-O(1) 88.76(2), N(2)-P(1)-O(1) 92.9(2), N(1)-P(1)-O(2) 92.4(2), N(2)-P(1)-O(2) 88.2(2), O(1)-P(1)-O(2) 177.6(2)

С учетом образования комплексов типа (I) весьма существенным критерием координирующей активности ГФ является их льюисова основность. В связи с этим была проведена ее оценка для ГФ **XV** и **XVIa** по шкале Коппеля и Пайю путем измерения параметра V_{PhOH} . В его основе лежит индуцированный образованием водородной связи с соединением акцептором (В) сдвиг полосы $\nu(\text{OH})$ фенола в среде CCl_4 : $V_{\text{PhOH}}(\text{см}^{-1}) = \nu_{\text{PhOH}}(\text{CCl}_4) - \nu_{\text{PhOH} \dots \text{B}}(\text{CCl}_4)$ (см. [130] и приведенные там ссылки). Так, ГФ **XV** является сильным кислородсодержащим основанием Льюиса: $V_{\text{PhOH}}(\text{см}^{-1})$ 332 (для сравнения V_{PhOH} для ТГФ 287 см^{-1} , $t\text{-Bu}_2\text{O}$ 321 см^{-1}). Отсутствие выраженного максимума полосы поглощения **XVIa**/PhOH позволило лишь ориентировочно оценить $V_{\text{PhOH}}(\text{см}^{-1})$ для **XVIa** как превышающей 430 см^{-1} . Более точные результаты были получены при использовании специального критерия – смещения в ИК спектре валентной полосы $\nu(\text{CD})$ дейтерохлороформа [130]. На основании зарегистрированного для **XVIa** значения $\Delta\nu(\text{C-D})=49 \text{ см}^{-1}$, можно заключить, что **XVIa** является более сильным азотсодержащим N-донором, чем пиридин (27 см^{-1}) и этилендиамин (41 см^{-1}), несколько уступая лишь Et_3N (70 см^{-1}). Аналогичный вывод справедлив и для **XVb** [130]. Напротив, из-за отсутствия в составе молекулы гидроспирофосфорана **XV** апикальных атомов азота он не относится к азотсодержащим основаниям Льюиса: $\Delta\nu(\text{C-D})$ близка к нулю. Таким образом, следует ожидать существенно большей координирующей активности ГФ **XVIa,b** по сравнению с **XV**.

Гидрофосфораны **XV** и **XVIa,b** были протестированы в реакции Pd-катализируемого аллильного замещения 1,3-дифенилаллилацетата диметилмалонатом (см. Схема Ib). Результаты представлены в таблице 15.

Таблица 15. Асимметрическое Pd-катализируемое аллильное алкилирование.*

№	L*	[Pd]	Выход %	ee, %
1	XV	$[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$	10	34 (S)
2	XVIb	$[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$	9	22 (R)
3	XVIa	$[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$	12	53 (R)
4		$[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$	17	60 (R)
5		$[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$	16	74 (R)

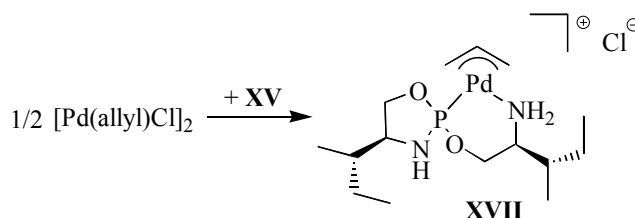
* каталитический эксперимент выполнен в лаборатории профессора П.А. Эванса (Индиана, США)

ГСФ **XV** оказался малорезультативным - до 34%е. Можно предположить, что причина низкой стереоселективности заключается в существовании его Pd-комплексов в виде практически эквимольной смеси эимеров по Р*-стереоцентру. С этой точки зрения более предпочтительными представляются трициклические фосфораны, чьи металлопроизводные имеют существенно преобладающий изомер(см. выше). Хотя результат с участием **XVIb** оказался невысоким до 22%е, применение **XVIa** позволило достичь гораздо большей стереоиндукции – до 74%е. Очевидно причина этого различия кроется в наличии у **XVIa** существенно большего по объему бокового радикала, обладающего к тому же дополнительным С*-стереоцентром.

Таким образом, трициклические ГФ представляются весьма гибким инструментом в асимметрических каталитических процессах. При этом их "открытые" формы представляют собой стереоиндивидуальные бициклические амидофосфиты с Р* и С*-стереоцентрами. Заметим, что синтез таких Р(III)- соединений с приемлемой химической и стереохимической чистотой достаточно затруднен [87]. В то время как содержащие их в "скрытой" трициклические ГФ-вещества легкодоступны. Таким образом, гидрофосфораны обладают самым благоприятными перспективами использования в асимметрическом катализе.

Успешное в использование ГФ в металлокомплексном асимметрическом катализе заставило нас более подробно исследовать процесс координации лигандов с различными исходными металлокомплексными.

В ходе реакции с $[Pd(allyl)Cl]_2$ с участием ГСФ **XV** образуется катионный комплекс **XVII** с *P,N*-бидентатным связыванием "открытой" формы этого фосфорана:

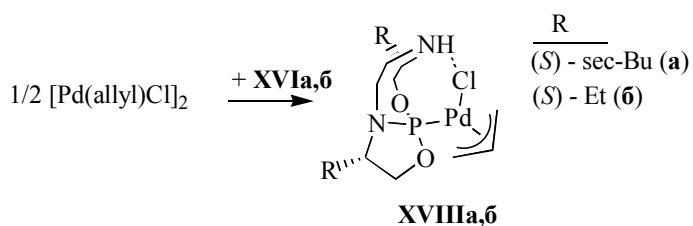


В ЯМР ^{31}P спектре реакционного раствора в $CDCl_3$ ему соответствуют два сильно уширенных сигнала δ_P 135.0 и 139.2 мд. Их область химического сдвига характеристична для такого типа комплексов с аминоксидофосфитами[56]. В ИК-спектре присутствуют

полосы поглощения $\nu(\text{N-H})$ 3320 см^{-1} аминогруппы фосфоланового цикла и $\nu(\text{NH}_2)$ 3200 , 3124 см^{-1} координированной периферийной аминогруппы. При этом колебательная частота $\nu(\text{Pd-Cl})$ не обнаружена, что подтверждает вытеснение хлоролиганда за координационную сферу палладия. В масс-спектре (методом ПД) зарегистрированы пики сольвата катиона **6** $[\text{Pd}(\text{allyl})(\text{L}) \times 2\text{CHCl}_3]^+$ ($m/z(\%)$): 648 (24) и $[\text{Pd}(\text{L})]^+$ 368 (100).

Отметим, что процесс формирования **XVII** протекает достаточно медленно. Даже спустя 10 часов в ЯМР ^{31}P спектре системы $1/2[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}_2]/\text{XV}$ имеются дублетные сигналы (23%) исходного ГФ (Таблица 14) и дублет $\delta_{\text{P}} -7.01$ ($^1\text{J}(\text{P,H})$ 675.4 Гц) (7%), по всей видимости относящийся к агостическому интермедиату **II** (Схема 4). Действительно, если координация металла с апикальным донорным томом ГФ приводит к росту КССВ $^1\text{J}(\text{P,H})$, то агостическое связывание $\text{P-H} \dots \text{M}$ напротив – к понижению вследствие удлинения P-H связи [131,132]. Для полного исчезновения указанных сигналов требуется не менее 24 часов. Однако за это время в реакционном растворе в заметных количествах накапливаются продукты деструкции $\delta_{\text{P}} 48.26, 26.40, 24.16, 4.82$ мд. Попытка ускорить образование **XVII** кипячением приводит, кроме того к его значительной реорганизации в набор неидентифицированных продуктов с $\delta_{\text{P}} 82.39\text{--}56.70$ мд. К сожалению, все это воспрепятствовало выделению **XVII** в аналитически чистом виде.

В отличие от ГФ **XV**, соединения **XVIa,б** формируют нейтральные комплексы палладия (II) с P -монодентатным связыванием их "открытых" форм.



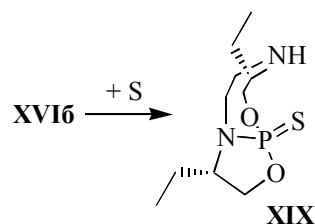
Изучение комплексообразования с участием **XVIб** в смеси $\text{CHCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ методом динамической ЯМР ^{31}P спектроскопии показало, что оно начинается уже при -80°C . При этом в спектре раствора наблюдается остаточный сигнал исходного лиганда. **XVIб** ($\delta_{\text{P}} -37.0$, $^1\text{J}(\text{P,H})$ 713 Гц), дублет интермедиата типа **I** (Схема 4) ($\delta_{\text{P}} -23.80$, $^1\text{J}(\text{P,H})$ 767.3 Гц) и синглеты комплексов "открытых" форм ($\delta_{\text{P}} 90.59, 89.66, 71.93, 70.62, 65.53, 65.08$ мд). Нужно напомнить, что реакция с участием ГФ **XV** протекает медленно даже при

комнатной температуре. Таким образом, обладающий существенно большей льюисовой основностью **XVI6** (см. выше) является и гораздо более реакционноспособным.

Спектральный сигнал интермедиата **I** плавно уменьшается с ростом температуры и полностью исчезает при -20°C . После часа перемешивания реакционного раствора при 20°C в его спектре имеются следующие сигналы: δ_{P} 90.62, 89.59 (1:1, 71%); 72.00, 70.42 (1:1, 13%); 65.73, 65.18 мд (1:1, 16%), причем два последних исчезают после часа кипячения. На наш взгляд, они принадлежат стереомерам комплекса $[\text{Pd}(\text{allyl})(\eta^1\text{-P}^{\wedge}\text{N})_2]^+\text{Cl}^-$, конпропорционирующего при повышенной температуре с исходным $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$ с образованием **XVIII6**. Действительно, в ЯМР ^{31}P спектре системы $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2/4\text{L}$ ($\text{L}=\text{XVI6}$) в CDCl_3 сигналы δ_{P} 65.73 и 65.18 мд являются доминирующими.

Таким образом, ЯМР ^{31}P спектр результирующего раствора содержащего **XVIII6**, представлен узкими синглетами δ_{P} 90.62, 89.59 (1:1, 79%) и 72.00, 70.42 мд (1:1, 21%). Наличие минорной формы может быть обусловлено проявлением эпимерии по P^* -стереоцентру. Нельзя исключить и проявления в ней более выраженного трансанулярного контакта $\text{P}\dots\text{N}$ [133]. В последнем случае речь идет фактически о комплексе "полуоткрытого" фосфорана. Отметим, что удвоение сигналов как основной, так минорной форм **XVIII6** связано с существованием этого комплекса в виде смеси экзо- и эндо-изомеров [134,135]. Аналогично, в ЯМР ^{31}P спектре реакционного раствора $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2/2\text{L}$ ($\text{L}=\text{XVIa}$, CHCl_3 , 1 час кипячения) имеются сигналы **XVIIIa**: δ_{P} 91.05 (45%), 90.68 (37%), 66.86 (8%), 65.35 (10%).

В хорошем соответствии с предложенным для **XVIIIa,6** строением находятся и данные ЯМР ^{13}C (Таблицы 16 и 17). Укажем в частности на характеристические $^2\text{J}(\text{C},\text{P})$ 49-53 Гц [49,136] для транс-расположенного к фосфитному центру атома углерода аллильного лиганда. Отметим также выраженное сходство ЯМР ^{13}C спектральных характеристик ряда производных "открытой" формы ГФ **XVI6**: $[\text{Pd}(\text{allyl})(\eta^1\text{-P}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}]$ (**XVIII6**, таблица 17), $[\text{W}(\text{CO})_5(\eta^1\text{-P}^{\wedge}\text{N})]$ [86] и специально синтезированного нами тиопроизводного **XIX**.(таблица 17).



Показанная на схеме конформация **XIX** следует из расчетов по методу AM1 и имеет определенное сходство с "полуоткрытой" фосфорановой структурой.

В ИК спектрах **XVIIIa,б** (CHCl_3) имеются сильные симметричные полосы поглощения $\nu(\text{Pd-Cl})$ терминальных хлоролигандов 276 и 278 см^{-1} , соответственно (для сравнения $\nu(\text{Pd-Cl})$ для исходного $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$ 250 см^{-1}). Кроме того присутствуют широкие полосы поглощения $\nu(\text{N-H})$ с максимумами 3240 см^{-1} (**XVIIIa**) и 3230 см^{-1} (**XVIIIб**). В целом, столь низкие значения характерны для координированных вторичных аминогрупп [133], однако в данном случае являются, по нашему мнению, результатом суперпозиции двух эффектов, понижающих колебательную частоту. Это внутримолекулярная водородная $\text{N-H}\dots\text{Cl}$ и трансаннулярный аттрактивный контакт $\text{Pd}\dots\text{N}$. Так, в сходном по строению комплексе $[\text{Pd}(\text{allyl})(\eta^1\text{-Ph}_2\text{PCH(Ph)N(Ph)H})\text{Cl}]$, где внутримолекулярная связь $\text{N-H}\dots\text{Cl}$ показана PCA, $\nu(\text{N-H})$ 3300 см^{-1} [135].

В ЯМР ^2H спектре **XVIIIa**, синтезированного из дейтерированного ГФ **XVIa** присутствуют уширенные синглеты дейтеронов аминогрупп основной (δ_{D} 3.35) и минорных (δ_{D} 3.75) форм.

Окончательное подтверждение строения комплекса **XVIIIa** осуществлено масс-спектральным анализом методом электроспрея в среде ТГФ. При этом зарегистрированы следующие пики, m/z (I, %): $[\text{Pd}(\text{allyl})(\text{L})\text{Cl}\times\text{THF}+\text{H}]^+$ 544 (10) сольвата **XVIIIa**, $[\text{Pd}(\text{allyl})(\text{L})]^+$ 436 (100), $[\text{L}]^+$ 288 (12).

Таблица 16. ЯМР ^{13}C спектральные параметры соединений **XVIa**, **XVIIIa** и **XXIIa** (в CDCl_3)

Соединение	δ_{C} , (J(C,H), Гц)					
	OCH_2	NCH	NCH_2	CH	CH_2	CH_3
XVIa	59.79, 59.20	59.59 (^2J 8.8), 55.27 (^2J 14.5)	43.62, 38.54 (^2J 14.0)	36.65 (^3J 5.8), 34.30 (^3J 4.9)	25.75, 25.12	12.69, 12.46, 11.71, 11.52
XVIIIa*	66.84 (^2J 16.8), 62.24 (^2J 6.2)	64.03, 59.94 (^2J 5.7)	47.59, 43.45 (^2J 12.4),	37.12, 34.26 (^3J 2.1)	26.17, 26.02	15.06, 12.30, 11.76, 10.84
	65.53, 61.79 (^2J 10.3)	62.76, 55.94	47.38, 44.60 (^2J 9.6),	36.81 (^3J 3.6), 33.34	29.45, 25.68	14.78, 12.18, 12.00, 11.00
XXIIa**	65.84 (^2J 11.4), 61.51	59.97 (^2J 12.9), 56.64	39.95, 38.20	34.63 (^3J 2.5), 34.08	26.25 25.37	13.67, 11.99, 11.74 11.16

*над линией – основной изомер XVIIIa: аллильный фрагмент CH 116.84, CH_2 *транс*-P 79.11 (^2J 53.3), CH_2 *транс*-N 51.54
 под линией – минорный изомер XVIIIa: аллильный фрагмент CH 116.49, CH_2 *транс*-P 78.04 (^2J 48.7), CH_2 *транс*-N 52.12

**основной изомер XXIIa

Таблица 17. ЯМР ^{13}C спектральные параметры соединений **XVIIIb**, **XIX** и **XX** (в CDCl_3)

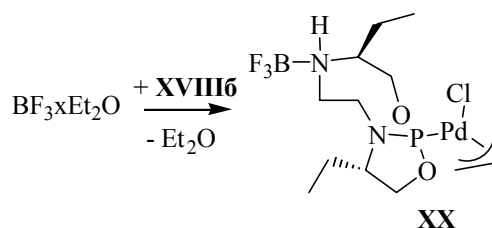
Соединение	δ_{C} , (J(C,H), Гц)				
	OCH_2	NCH	NCH_2	CH	CH_3
XVIIIb*	68.34, 66.86 (^2J 7.8),	60.26, 57.89 (^2J 5.5)	45.64, 43.28	24.80, 24.10 (^3J 4.9)	10.68, 8.84
XIX	68.08 (^2J 6.4), 64.89	60.86, 57.43 (^2J 13.7)	46.18, 43.75 (^2J 4.6),	24.93, 24.83 (^3J 5.7),	10.00, 8.18
XX**	63.38 (^2J 12.1), 62.46	62.26, 60.71	45.63, 40.71 (^2J 11.4),	24.54, 21.68	10.22, 8.94

* аллильный фрагмент: CH 116.79 (^2J 11.1), CH_2 *транс*-P 78.47 (^2J 50.7), CH_2 *транс*-N 51.62

** аллильный фрагмент: CH 118.52, CH_2 *транс*-P 80.66 (^2J 48.0), CH_2 *транс*-N 55.52

Очевидно, что замыкание хелатного металлоцикла и формирование тем самым из соединений **XVIIIa,б** катионных комплексов $[\text{Pd}(\text{allyl})(\eta^2\text{-P}^{\wedge}\text{N})]^+\text{Cl}^-$ требует удаления хлоролиганда за координационную сферу. Однако попытка содействовать этому процессу путем замены аниона хлора на ненуклеофильный анион посредством добавления к **XVIIIб** AgBF_4 (в среде $\text{CHCl}_3/\text{ТГФ}$) практически не увенчалась успехом. Целевой продукт $[\text{Pd}(\text{allyl})(\eta^2\text{-P}^{\wedge}\text{N})]^+\text{BF}_4^-$ образуется с незначительным выходом (10%). В ЯМР ^{31}P спектре раствора ему соответствуют уширенные синглеты δ_{P} 131.55 и 130.75 мд. При этом в спектре господствуют сигналы δ_{P} 64.53 и 64.08 мд, по всей видимости относящиеся к комплексам $[\text{Pd}(\text{allyl})(\eta^1\text{-P}^{\wedge}\text{N})_2]^+\text{BF}_4^-$ и присутствуют сигналы продуктов деструкции δ_{P} 23.71 и 13.70 мд. О протекании побочных процессов свидетельствует и выпадение в системе мелкодисперсного черного осадка. Вероятно, причиной этого является недостаточная в данном случае активность "открытой" формы ГФ **XVIa,б** в качестве хелатообразователя. Заметим, что хелатирующим звеном в ее составе является пергидрофосфокиновый цикл. Родственный по структуре P(III)-лиганд, perhydro-6-methyl-2-phenyl-1,3,6,2-dioxazaphosphocine, в составе $[\text{Pd}(2\text{-Me-allyl})(\eta^1\text{-PhP}(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{NMe})\text{Cl}]$ также связан с палладием P-монодентатно, что подтверждено PCA[137].

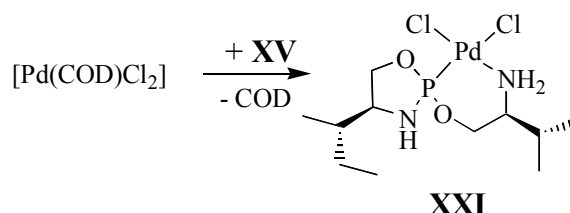
Наличие в составе **XVIIIa,б** некоординированной периферийной аминогруппы подтверждается и ее способностью связывать кислоты Льюиса, например трифторид бора. Так, на основе **XVIIIб** с практически количественным выходом получен комплекс **XX**, где "открытая" форма фосфорана играет роль мостика между бором и палладием:



На это указывают данные ЯМР ^{31}P (δ_{P} 128.20 мд, CDCl_3), ЯМР ^{13}C (Таблица 17); ИКС ($\nu(\text{N-H})$ 3140 cm^{-1} , $\nu(\text{Pd-Cl})$ 284 cm^{-1} , CHCl_3) и РЭС спектроскопии. В последнем случае в спектре присутствуют рентгеноэлектронные линии $E_{\text{св}}$ (eV): Pd 3d5/2 338.2, P 2p 133.6, Cl 2p 198.9, F 1s 686.3, B 1s 194.1, N 1s 400.0 и 402.9. Значения $E_{\text{св}}$ фтора и бора типичны для комплексов трифторида бора с аминами[138]. Так как энергия Cl 2p

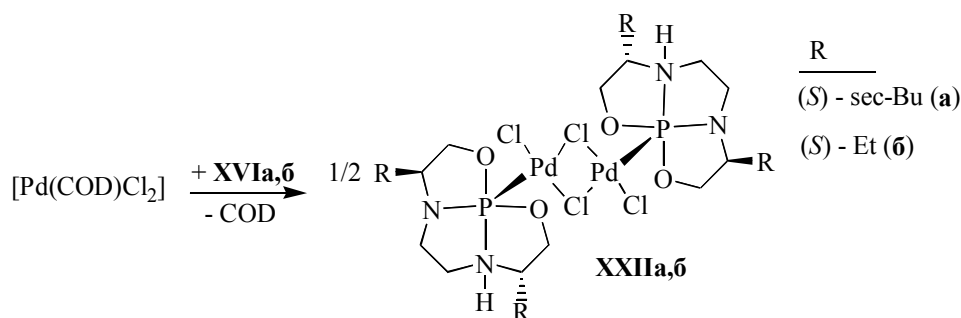
существенно больше 198.5 eV, то атом хлора однозначно является координированным [139]. Отметим также разные величины $E_{\text{св}} \text{ N } 1s$, причем большая относится к связанному с бором атому азота [138]. В плазменно-десорбционном масс-спектре **XX** обнаружены пики ионов сольвата этого комплекса с хлороформом и продуктов его фрагментации, m/z (I %): $[\text{Pd}(\text{allyl})(\text{L})(\text{BF}_3)\text{Cl} \times \text{CHCl}_3]^+$ 602 (23), $[\text{Pd}(\text{allyl})(\text{L})(\text{BF}_3) \times \text{CHCl}_3]^+$ 567 (17), $[\text{Pd}(\text{allyl})(\text{L})]^+$ 380 (34), $[\text{Pd}(\text{L})]^+$ 339 (20), $[\text{L}]^+$ 232 (100).

Процесс комплексообразования с участием ГФ **XV** с $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$ приводит к хелатному соединению **XXI**.



На это указывают характеристические [140,141] спектральные параметры комплекса **XXI**. В частности, в его ЯМР ^{31}P спектре (в CDCl_3) присутствуют практически равноинтенсивные синглетные сигналы δ_{P} 96.57 и 95.72 обоих эпимеров комплекса по P^* -стереоцентру. В ИК спектре раствора **XXI** в CDCl_3 зарегистрированы колебательные частоты. $\nu(\text{N-H})$ 3297 cm^{-1} эндоциклической аминогруппы, $\nu(\text{NH}_2)$ 3195, 3109 cm^{-1} координированной первичной аминогруппы и $\nu(\text{Pd-Cl})$ 330, 282 cm^{-1} терминальных хлоролигандов. Данные ЯМР ^{13}C (см экспериментальную часть) также хорошо согласуются с предложенной для **XXI** строением.

Напротив, координация трициклических ГФ имеет результатом образование фосфоранидных производных палладия (II):

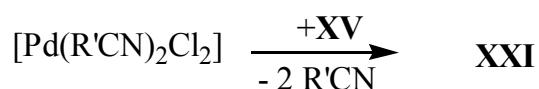


При этом спектральные параметры нового комплекса **XXIIa** весьма близки к таковым полученного нами ранее **XXIIb** [128]. Так, ЯМР ^{31}P спектр **XXIIa** (в CDCl_3) содержит

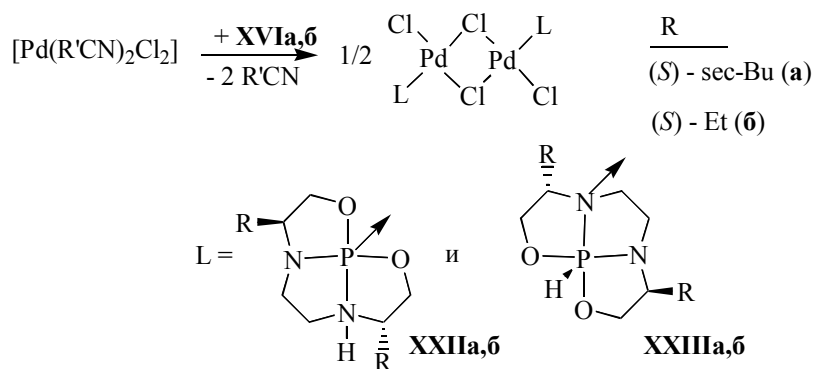
два уширенных синглета δ_P -26.44 (33%) и -20.43 мд (67%). Присутствие двух сигналов может объясняться либо цис-транс изомерией **XXIIa**, либо существованием эпимеров Р*-стереоцентру. В ИК- **XXIIa** (в CHCl_3) имеются сильно уширенная полоса поглощения $\nu(\text{N-H})$ 3110 и три $\nu(\text{Pd-Cl})$ 342, 284, 230 см^{-1} (соотношение интенсивностей 10:5:8) терминальных и мостиковых хлоридных лигандов. Обращает на себя внимание необычно сильное транс-влияние фосфоранидного лиганда, обуславливающее аномально низкое значение колебательной частоты $\nu(\text{Pd-Cl})$ 230 см^{-1} транс-расположенного мостикового хлоролиганда. ЯМР ^{13}C спектральные характеристики **XVIa** и **XXIIa** закономерно близки (Таблица 16).

Комплексы **XXIIa,б** достаточно стабильны и не претерпевают реорганизацию в хелатные соединения даже при кипячении в толуоле столь яркое различие в координационном поведении ГФ **XV** и **XVIa,б** объясняется, в том числе, эффектом макроциклической стабилизации [133], благоприятствующим трициклическим структурам. Интересно и другое – депротонирование ГФ **XVIб** действием *n*-BuLi не приводит к получению фосфоранидной литиевой соли. В ЯМР ^{31}P NMR спектре реакционного раствора наблюдаются только сигналы литиевых производных "открытых" форм: δ_P 172.5, 163.8, 97.2, 96.0 мд. Взаимодействие же **XVIa,б** с $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$ формирует металлизированные фосфораны **XXIIa,б** с почти количественным выходом. На наш взгляд, это прямо указывает на непосредственное участие переходного металла в перемещении протона от атома фосфора. (Схема 4)

Взаимодействие ГСФ **XV** с металлокомплексами $[\text{PdCl}_2(\text{R}'\text{CN})_2]$ ($\text{R}'=\text{CH}_3$, C_6H_5) приводит к к формированию хелатного комплекса палладия(II) **XXI** с цис-конфигурацией хлоролигандов, что подтверждено данными ЯМР ^{31}P , ИКС и элементного анализа.



В тоже время, реакция с участием **XVIa,б** имеет результатом образование смеси продуктов, в которых сохраняется КЧ атома фосфора, равное пяти:



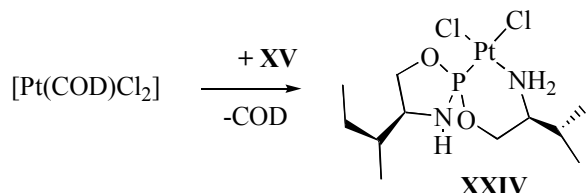
В частности, в ЯМР ^{31}P спектрах реакционных растворов в CHCl_3 присутствуют синглетные сигналы уже известных веществ **XXIIa,b**, так и дублеты новых соединений с сохранением гидрофосфорановой структуры: $\delta_{\text{P}} -29.10$ ($^1\text{J}(\text{P},\text{H})$ 829.1 Гц), $\delta_{\text{P}} -33.10$ ($^1\text{J}(\text{P},\text{H})$ 827.7 Гц), **XXIIIa**, и -33.0 ($^1\text{J}(\text{P},\text{H})$ 823.4 Гц), -36.10 ($^1\text{J}(\text{P},\text{H})$ 818.5 Гц), **XXIIIб**. Комплексы обоих типов присутствуют примерно в равных количествах и представляют собой структурные изомеры. Как и в случае **XXIIa,b** удвоение соответствующих **XXIIIa,b** спектральных сигналов может быть либо проявлением цис-транс-изомерии, либо обуславливаться существованием эпимеров по фосфорному стереоцентру.

В ИК спектрах реакционных растворов в CHCl_3 наблюдаются уширенные полосы поглощения $\nu(\text{N-H})$ 3110 и 3100 см^{-1} соединений **XXIIa** и **XXIIб**, соответственно, а также $\nu(\text{P-H})$ 2436 и 2431 см^{-1} комплексов **XXIIIa** и **XXIIIб**. При этом отсутствуют полосы поглощения координированных с палладием(II) нитрильных лигандов. Отметим, что возрастание величин КССВ $^1\text{J}(\text{P},\text{H})$ и $\nu(\text{P-H})$ в ЯМР ^{31}P и ИК спектрах **XXIIIa,b** по сравнению с таковыми **XVIa,b** -убедительное свидетельство координации палладия(II) с апикальными донорными азотными атомами гидрофосфоранов.[133,142]

Соединения **XXIIIa,b** – единственные известные нам примеры существующих при нормальных условиях комплексов трициклических ГФ, где с апикальными донорными атомами координированы ионы d_8 переходных металлов. Ранее такие продукты удавалось детектировать спектрально только при низких температурах[130]. К сожалению, мы не смогли разделить смесь веществ типа **XXII** и **XXIII** и выделить **XXIIIa,b** вследствие нестабильности последних. Этот факт не вызовет особого удивления, если принять во внимание, что **XXIIIa,b** имеют много

общего с возможными интермедиатами типа **I** (Схема 4) процесса координации гидрофосфоранов.

Взаимодействие ГСФ **XV** с $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ приводит к получению хелатного моноядерного комплекса **XXIV** с цис-расположением атомов фосфора и азота в координационной сфере металла:

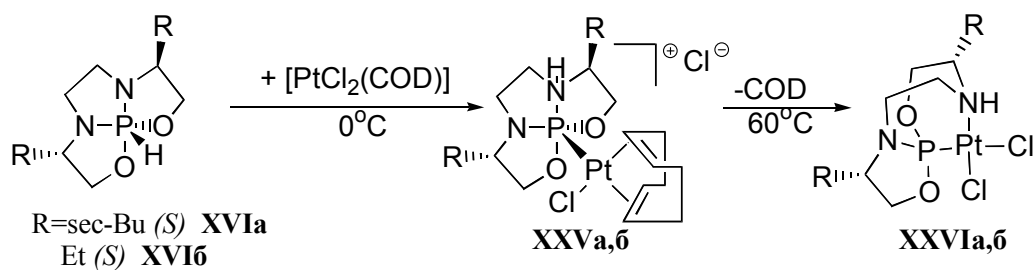


На это указывают характеристичные[141] ЯМР ^{31}P и ИК-спектральные параметры раствора **XXIV** в CHCl_3 : δ_{P} 65.31 мд $^1J_{\text{P,Pt}}$ 5673.3 Гц (45%) и δ_{P} 64.5 мд $^1J_{\text{P,Pt}}$ 5651.3 Гц (55%); $\nu(\text{N-H})$ 3288 cm^{-1} , $\nu(\text{NH}_2)$ 3182, 3102 cm^{-1} , $\nu(\text{Pt-Cl})$ 342 и 286 cm^{-1} . Отметим, что наличие в ЯМР ^{31}P спектре **XXIV** дублетных сигналов связано с существованием этого металлокомплекса в виде двух эпимеров по P^* -стереоцентру, а две колебательные частоты $\nu(\text{Pt-Cl})$ отражают разное транс-влияние фосфорного и азотного донорных центров. В хорошем соответствии со строением комплекса **XXIV** находятся и данные ^{13}C спектроскопии (Таблица 18).

Таблица 18. ЯМР ^{13}C спектральные параметры раствора **XXIV** в CDCl_3 (δ_{C} , мд, $J_{\text{C,P}}$ / Гц)

Атом углерода						
POCH ₂		CHNH ₂	CHNH	CH	CH ₂	CH ₃
Фосфо-цикл	Металло-цикл					
73.57	67.19	60.15	55.97	38.92 3J 3.4	26.29	14.3, 14.05,
71.10	66.43	57.34	54.89	37.23	25.73	13.98, 13.85,
2J 4.2				37.0 3J 7.6	25.57	11.13, 10.85,
				35.65	25.05	10.74, 10.34

Напротив, реакция между трициклическими фосфоранами **XVIa,б** и $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ характеризуется большой сложностью. При ее проведении при 0°C образуется платинированные фосфораны **XXVa,б**:



Об этом свидетельствуют данные ЯМР ^{31}P и ^{195}Pt спектроскопии комплексов **XXVa,b** в $CDCl_3$ при $0^\circ C$: δ_P -10.9 мд, $^1J_{P,Pt}$ 5087 Гц; δ_{Pt} - 3618 мд, $^1J_{Pt,P}$ 5100 Гц (для **XXVa**) и δ_P = -12.8 мд, $^1J_{P,Pt}$ 5105.2 Гц; δ_{Pt} = - 3640 мд, $^1J_{Pt,P}$ = 5115 Гц (для **XXVb**). Сохранение 1,5 - циклооктадиенового лиганда в координационной сфере платины следует из данных ЯМР ^{13}C спектроскопии (Таблица 19-20).

В ИК спектрах растворов **XXVa,b** в $CHCl_3$ имеются, в частности, уширенные полосы поглощения $\nu(NH)$ 3260см^{-1} (**XXVa**), 3200см^{-1} (**XXVb**), а также только одна полоса поглощения $\nu(Pt-Cl)$ 314 см^{-1} (**XXVa**), 320 см^{-1} (**XXVb**). Последний факт подтверждает вытеснение одного из хлоролигандов во внешнюю координационную сферу.

Комплексы **XXVa,b** проявляют склонность к реорганизации при температуре выше $0^\circ C$ или длительном хранении. Методом динамической ЯМР ^{31}P спектроскопии было показано, что в спектре реакционного раствора в $CDCl_3$ по мере исчезновения сигналов **XXVa,b** наблюдается рост слабопольного псевдотриплета с δ_P 83.1 мд, $^1J_{P,Pt}$ 5515 Гц (**XXVa**), 5562 Гц (**XXVb**), соответствующий хелатным комплексам **XXVIa,b**. Последние могут быть получены при проведении реакции между лигандами **XVIa,b** и $[Pt(COD)Cl_2]$ в кипящем $CHCl_3$ в течение 1 часа.

В ЯМР ^{195}Pt спектре растворов **XXVIa,b** в $CDCl_3$ имеется дублетный сигнал δ_{Pt} - 3672 мд, $^1J_{Pt,P}$ 5529 Гц (**XXVIa**), $^1J_{Pt,P}$ = 5551 Гц (**XXVIb**). Данные ЯМР ^{13}C (Таблица 19-20) хорошо согласуются с предложенным для **XXVIa,b** строением. Обращает на себя внимание выраженный слабопольный координационный сдвиг одного из углеродных атомов фрагмента NCH_2CH_2N (по сравнению как с металлизированными фосфоранами **XXVa,b**, так и с исходными трициклическими фосфоранами **XVIa,b**), что указывает на координацию вторичной аминогруппы на платине. При этом сигналы других атомов углерода практически не претерпевают изменений.

Таблица 19. Результаты ЯМР ^{13}C спектроскопии комплексов **XXVa-XXVIIa** в CDCl_3 (δ_{C} , м.д.; J, Гц)

Комплекс	Атом углерода							
	HC=CH	H ₂ C-CH ₂	POCH ₂	PNCH	PNCH ₂	CH	CH ₂	CH ₃
XXVa	87.78 $^1J_{\text{C,Pt}}$ 183.0, 91.42 $^1J_{\text{C,Pt}}$ 180.7, 119.62 $^2J_{\text{C,P}}$ 22.0, 122.56 $^2J_{\text{C,P}}$ 19.5, $^1J_{\text{C,Pt}}$ 41	25.29 27.67 30.67 34.19 $^3J_{\text{C,P}}$ 4.8	60.56 67.59 $^2J_{\text{C,P}}$ 9.8	56.0 59.51 $^2J_{\text{C,P}}$ 12.2	37.15 $^2J_{\text{C,P}}$ 7.3, 39.29 $^2J_{\text{C,P}}$ 7.3	33.00 34.36	25.63 27.32	10.49 11.75 12.19 14.90
XXVIa	-	-	69.90 $^2J_{\text{C,P}}$ 3.7, 70.25 $^2J_{\text{C,P}}$ 5.1	61.84 $^2J_{\text{C,P}}$ 4.7, 65.71 $^2J_{\text{C,P}}$ 2.9	40.61 $^2J_{\text{C,P}}$ 6.3, 53.34	33.75 36.12	25.85 26.01	10.77 11.38 11.61 13.87
XXVIIa	90.32 93.22 121.32 $^2J_{\text{C,P}}$ 20.6, 122.55 $^2J_{\text{C,P}}$ 19.7	25.68 28.05 30.43 33.42 $^3J_{\text{C,P}}$ 3.5	61.05 $^2J_{\text{C,P}}$ 5.3 66.01 $^2J_{\text{C,P}}$ 11	55.62 $^2J_{\text{C,P}}$ 2.3 59.31 $^2J_{\text{C,P}}$ 11.1	37.58 $^2J_{\text{C,P}}$ 7.6 38.94 $^2J_{\text{C,P}}$ 8.4	33.25 33.84 $^3J_{\text{C,P}}$ 3.0	25.49 26.39	10.74 11.42 11.85 13.05

Таблица 20. Результаты ЯМР ^{13}C спектроскопии комплексов **XVI6**, **XXV6**, **XXVI6** (δ_{C} , м.д.; J, Гц)

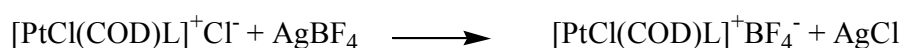
Соединение	Атом углерода						
	HC=CH	H ₂ C-CH ₂	POCH ₂	PNCH	PNCH ₂	CH ₂	CH ₃
XVI6	-	-	64.0	56.6	42.5	26.2	8.9
			62.5	$^2J_{\text{C,P}}$ 7.8	$^2J_{\text{C,P}}$ 6.2	$^3J_{\text{C,P}}$ 8.2	8.7
				52.8	38.1	23.7	
				$^2J_{\text{C,P}}$ 15.2	$^2J_{\text{C,P}}$ 15.1	$^3J_{\text{C,P}}$ 4.8	
XXV6	$123.3^2J_{\text{C,P}}$ 19.8	$34.8^3J_{\text{C,P}}$ 5.4	69.7	57.3	39.7	24.6	10.7
	$119.8^2J_{\text{C,P}}$ 21.6,	30.1	$^2J_{\text{C,P}}$ 9.0	$^2J_{\text{C,P}}$ 12.6	$^2J_{\text{C,P}}$ 5.4	$^3J_{\text{C,P}}$ 5.4	8.7
	$^1J_{\text{C,Pt}} \sim 40$	29.7	65.5	55.8	36.1	21.1	
	$92.3^1J_{\text{C,Pt}}$ 184.9	25.4	$^2J_{\text{C,P}}$ 5.1	$^2J_{\text{C,P}}$ 3.6	$^2J_{\text{C,P}}$ 7.2		
	$89.6^1J_{\text{C,Pt}}$ 192.1						
XXVI6	-	-	74.2	63.7	52.9	23.9	10.1
			$^2J_{\text{C,P}}$ 5.4	60.2	41.7	23.0	9.8
			71.0		$^2J_{\text{C,P}}$ 7.3		

Таблица 21. ЯМР ^{13}C спектральные параметры раствора комплекса **XXIX** в CDCl_3 (δ_{C} , м.д., J, Гц)

Атом углерода						
CO	POCH ₂	CHN	CH ₂ N	CH	CH ₂	CH ₃
187.54	68.77	66.37	51.48	36.45	26.21	14.45
$^1J_{\text{C,Rh}}$ 78.8	68.17	61.95	$^3J_{\text{C,P}}$ 3.1	33.78	25.67	12.0
$^2J_{\text{C,P}}$ 18.1			43.26	$^3J_{\text{C,P}}$ 2.6		11.77
			$^3J_{\text{C,P}}$ 11.7			10.61

В ИК спектрах порошков комплексов **XXVIa,б** зарегистрированы колебательные частоты $\nu(\text{NH})$ 3202 см^{-1} (**XXVIa**), 3190 см^{-1} (**XXVIб**) координированных вторичных аминогрупп и $\nu(\text{Pt-Cl})$ 338 и 292 см^{-1} (**XXVIa**), 338 и 280 см^{-1} (**XXVIб**), *цис*-расположенных хлоролигандов. В плазменно-десорбционном масс-спектре были обнаружены характеристичные пики фрагментарных ионов $m/z(I, \%)$: $[\text{M-Cl}]^+$ и $[\text{PtL}]^+$.

Как сказано выше, комплексам **XXVa,б** свойственны неустойчивость при комнатной температуре и склонность к реорганизации. Тем не менее, нам удалось стабилизировать платинированные фосфораны путем замены нуклеофильного аниона хлора, на координационно-нейтральный тетрафторборатный анион.



XXVa,а

XXVIIa,а

ЯМР ^{31}P спектр растворов комплексов **XXVIIa,б** представлен псевдотриплетом с $\delta_{\text{P}} -6.4$ мд, $^1J_{\text{P,Pt}}$ 5145 Гц (**XXVIIa**); $\delta_{\text{P}} = -11.2$ мд, $^1J_{\text{P,Pt}}$ 5113 Гц (**XXVIIб**). Наличие в составе **XXVIIa,б** аниона BF_4^- подтверждается данными ЯМР ^{11}B и ^{19}F спектроскопии (см. Экспериментальную часть). ЯМР ^{13}C спектральные характеристики **XXVa** и **XXVIIa** закономерно близки (Таблица 19). В ЯМР ^2H спектре раствора **XXVIIa** в CHCl_3 (синтезированного из дейтерированного ГФ **XVIa**), присутствует уширенный синглет дейтерона вторичной аминогруппы $\delta_{\text{D}} = 3.94$ мд.

Как и в случае **XXVa,б**, в ИК спектрах порошков комплексов **XXVIIa,б** присутствуют полосы поглощения $\nu(\text{NH})$ 3248 см^{-1} и $\nu(\text{Pt-Cl})$ 320 см^{-1} (**XXVIIa**); $\nu(\text{NH})$ 3212 см^{-1} и $\nu(\text{Pt-Cl})$ 320 см^{-1} (**XXVIIб**).

В плазменно-десорбционных масс-спектрах **XXVIIa,б** имеются сигналы комплексного катиона $[\text{M-BF}_4]^+$ $m/z(I, \%)$: **XXVIIa** - $627(100)$. **XXVIIб** – $571(100)$

Структура комплекса **XXVIIб** была доказана методом РСА. Была подтверждена миграция атома водорода от фосфора к атому азота. Пентакоординированный фосфорный атом характеризуется тригонально-бипирамидальной геометрией, с отклонением от идеальной ТБП согласно метода расчета по диэдральным углам[129] на 5.6%. Было найдено, что Р*-атом в ТБП фосфорана имеет *R* конфигурацию.

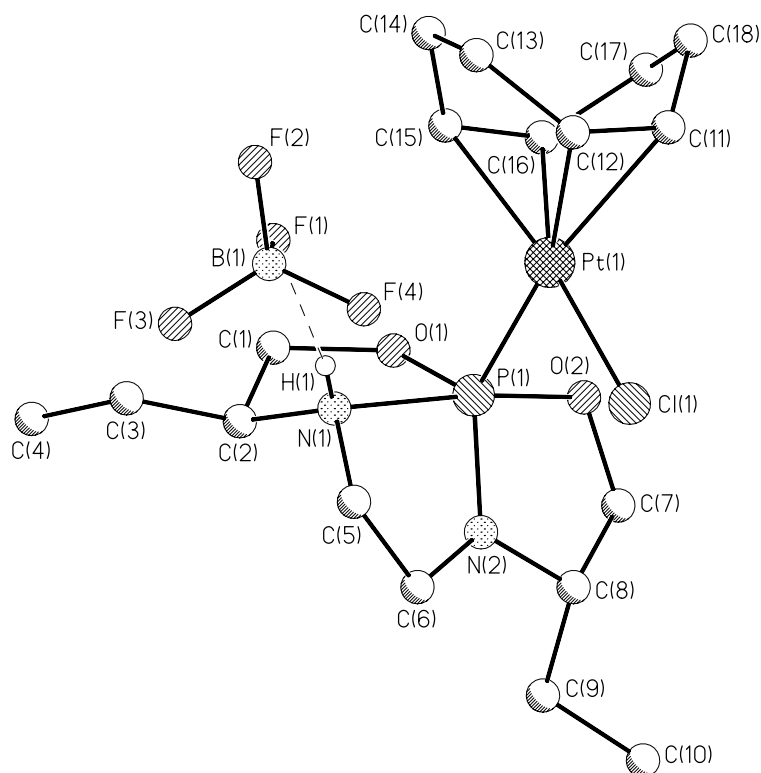
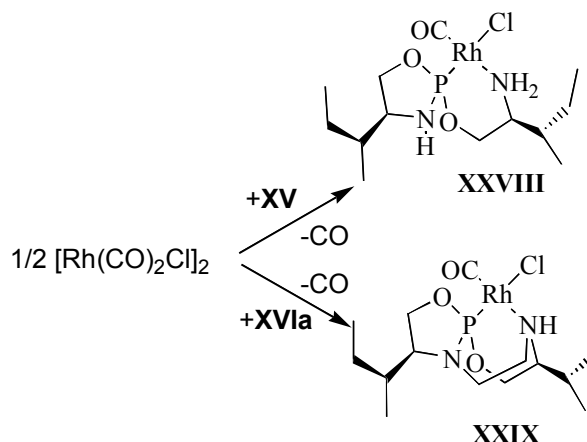


Рис. 6. Строение комплекса **XXVIIb**

Длины связей, (Å): Pt(1)-P(1) 2.2994(15), Pt(1)-Cl(1) 2.3070(15), P(1)-N(1) 2.002(5),
P(1)-N(2) 1.659(5), P(1)-O(1) 1.597(4), P(1)-O(2) 1.647(4)

Валентные углы (°): P(1)-Pt(1)-Cl(1) 89.33(6), N(1)-P(1)-Pt(1) 92.90(16), N(2)-P(1)-Pt(1)
124.7(2), O(1)-P(1)-Pt(1) 116.57(15), O(2)-P(1)-Pt(1) 93.29(14)

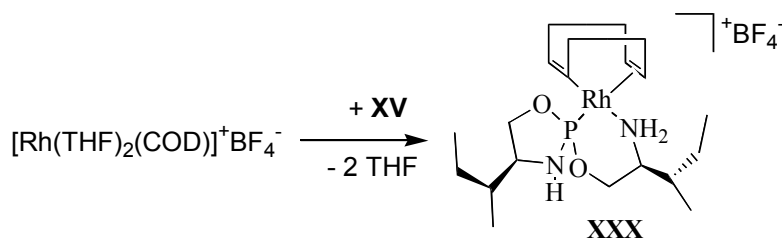
В отличие от $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$, родиевый исходный комплекс $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ реагирует с обоими гидрофосфорановыми лигандами **XV** и **XVIa** единообразно. При этом формируются мооядерные хелатные хлорокарбонильные соединения:



Об этом свидетельствуют ЯМР ^{31}P и ИК –спектральные параметры растворов комплексов в CHCl_3 : для **XXVIII** δ_{P} 137.72 мд, $^1J_{\text{P,Rh}}$ 241.3 Гц (38%), δ_{P} 132.86 мд, $^1J_{\text{P,Rh}}$ 244.1 Гц (62%), $\nu(\text{NH})$ 3275 cm^{-1} , $\nu(\text{NH}_2)$ 3195 cm^{-1} , 3120 cm^{-1} , $\nu(\text{CO})$ 2008 cm^{-1} , $\nu(\text{Rh-Cl})$ 288 cm^{-1} ; для **XXIX** δ_{P} 162.66 мд, $^1J_{\text{P,Rh}}$ 236.4 Гц, $\nu(\text{NH})$ 3230 cm^{-1} , $\nu(\text{CO})$ 2000 cm^{-1} , $\nu(\text{Rh-Cl})$ 282 cm^{-1} . Попутно отметим закономерную близость ЯМР ^{13}C спектральных характеристик хелатных комплексов платины (II) **XXVIa** и родия (I) **XXIX** (Таблица 21).

Напротив, использование катионного исходного комплекса родия(I) $[\text{Rh}(\text{THF})_2(\text{COD})]^+\text{BF}_4^-$ вновь позволяет выявить отличия в координационном поведении ГФ **XV** и **XVIa**.

Так, ГСФ **XV** образует мооядерный металлохелат:

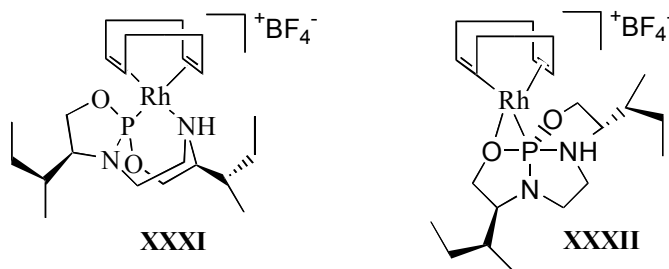


В ЯМР ^{31}P спектре реакционного раствора в смеси $\text{CHCl}_3/\text{ТГФ}$ присутствуют дублетные сигналы δ_{P} 131.37 м.д., $^1J_{\text{P,Rh}}$ 231.5 Гц (40%) и δ_{P} 126.17 мд, $^1J_{\text{P,Rh}}$ 236.5 Гц (60%) обоих эпимеров соединения **XXX**; а в его ИК-спектре – колебательные частоты $\nu(\text{NH})$ 3564 cm^{-1} , $\nu(\text{NH}_2)$ 3191 cm^{-1} , 3130 cm^{-1} эндоциклической вторичной и координированной первичной аминогрупп. Масс-спектр **XXX** (метод электроспрея)

содержит пики комплексного катиона и продукты его фрагментации $m/z(I_{\text{отн.}}, \%)$: $[M-BF_4]^+ 473(16)$, $[L+H]^+ 263(100)$.

Необходимо отметить, что в ходе синтеза и выделения комплексов **XXVIII-XXX** важно особо тщательно соблюдать инертные условия во избежание их деструкции. По всей видимости, это связано, в том числе, с гигроскопичностью и гидролитической нестабильностью этих веществ. Так, в масс-спектре **XXX**, содержится (помимо вышеупомянутых пиков) выраженный ($I_{\text{отн.}}$ 96%) сигнал моногидрата комплексного катиона $[M-BF_4+H_2O]^+ 471$.

Взаимодействие ТЦФ **XVIa** с $[Rh(THF)_2(COD)]^+BF_4^-$ (мольное отношение $Rh/L=1$) протекает неселективно. В ЯМР ^{31}P спектре реакционного раствора в смеси $CHCl_3/ТГФ$ имеются дублет δ_P 153.81 мд, $^1J_{P,Rh}$ 219.4 Гц, отнесенный нами к катионному комплексу **XXXI**, образованному “открытой” формой ГФ **XVIa**; и очень широкий сигнал с максимумом δ_P -16.92 мд. Можно предположить, что последний соответствует структурному изомеру **XXXII** с P,O-бидентатным фосфоранидным связыванием лиганда:



Существенное уширение ЯМР ^{31}P спектрального сигнала **XXXII** может обуславливаться протеканием обменных процессов разрыва и образования связи $Rh-O$ [128], в том числе в ходе конкурентной координации с молекулами ТГФ. Даже при понижении температуры раствора до 220 К нам не удалось добиться существенного обужения сигнала **XXXII**. Необходимо подчеркнуть, что в реакционном растворе отсутствуют соединения, имеющие в координационной сфере родия два фосфорсодержащих лиганда (при добавлении в систему второго эквивалента фосфорана **XVIa** ЯМР ^{31}P спектр остается без изменений, а избыток лиганда – непрореагировавшим).

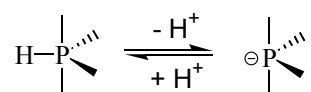
Отметим, что в литературе описан и охарактеризован методом PCA[143] родиевый фосфоранидный комплекс с трехчленным циклом $PORh$, демонстрирующий схожее с **XXXII** поведение в растворах:

К сожалению, несмотря на все меры предосторожности, в ЯМР ^{31}P спектре системы $[\text{Rh}(\text{THF})_2(\text{COD})]^+\text{BF}_4^-/\text{ГФ}$ **XVIa**, наряду с вышеуказанными сигналами соединений **XXXIa** и **XXXII**, присутствуют и сигналы продуктов их деструкции δ_r 24.84, 7.0, 3.12 мд. Непродолжительное кипячение реакционного раствора приводит к существенному росту этих сигналов, слабо влияя при этом на соотношение изомеров **XXXIa** и **XXXII**. Все эти обстоятельства помешали нам разделить **XXXIa** и **XXXII** и выделить их в аналитически чистом виде. В масс-спектре методом электроспрея имеются пики $m/z(I_{\text{отн.}}, \%)$: $[\text{M}-\text{BF}_4+\text{H}_2\text{O}]^+$ 517(16), $[\text{RhL}]^+$ 391(7), $[\text{L}+\text{H}]^+$ 289(100); а в плазменно-десорбционном $[\text{M}-\text{BF}_4+\text{H}_2\text{O}+\text{CHCl}_3]^+$ 637(49), $[\text{M}-\text{BF}_4+\text{CHCl}_3]^+$ 619(33), $[\text{L}]^+$ 288(100).

Суммируя сказанное выше, отметим – гидроспирофосфоран **XV** во всех случаях селективно формирует металлохелатные производные его “открытой формы”; трициклические гидрофосфораны **XVIa,б** способны также к фосфоранидной координации. При этом особо примечательны платинированные фосфораны **XXVa,б**.

По сути, речь идет о металлокомплексном катализе раскрытия гидрофосфорановой структуры. В этом плане комплексы **XXVa,б** могут рассматриваться как относительно стабильные интермедиаты, лежащие на пути образования металлохелатов **XXVIa,б**. В случае трициклических ГФ такого рода интермедиаты будут стабилизированы макроциклическим эффектом[93,129].

В основе альтернативной точки зрения на механизм образования соединений **XXVa,б** может находиться равновесие[144]:



Однако депротонирование **XVIa** действием BuLi , как и в случае **XVIб**, не приводит к фосфоранидной литиевой соли; в ЯМР спектре реакционного раствора наблюдаются только сигналы литиевых производных “открытых” P,N- и P,O- форм (см. выше). На наш взгляд, это прямо указывает на непосредственное участие платины в перемещении протона от атома фосфора при образовании комплексов **XXVa,б**. и соответственно подтверждает предложенный нами механизм (Схема 4) комплексообразования ГФ без участия их P(III)-таутомеров.

IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Инфракрасные спектры записывали на приборах Specord M80 и Nicolet 750 в таблетках KBr, в нуйоле и в органических растворителях между пластинами CsI и в полиэтиленовых кюветах.

Спектры ЯМР ^{31}P , ^{13}C , ^{11}B , ^1H регистрировали на приборе "Bruker AMX-400": на частотах 162.0, 100.6, 128.4 и 400.13 MHz соответственно, относительно Me_4Si (^1H и ^{13}C -ЯМР), 85% H_3PO_4 в D_2O (^{31}P -ЯМР), $\text{BF}_3\text{xEt}_2\text{O}$ (^{11}B -ЯМР). Отнесение ЯМР ^{13}C спектральных сигналов сделано на основании техники DEPT. Спектры ЯМР ^{19}F регистрировали на приборе "Bruker WP-200-SY" на частоте 188.3 MHz (относительно CF_3COOH). Спектры ЯМР ^{195}Pt регистрировали на приборе "Bruker AC-200" на частоте 43.0 MHz (относительно 1М раствора H_2PtCl_6 в D_2O). Спектры ЯМР ^{15}N - на приборе Bruker AC 200 на частоте 20.27 МГц (относительно NH_4NO_3 ($\delta[\text{NO}_3]^- 0$)) Все значения химических сдвигов δ даны в м.д.

Данные рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) получены на спектрометрах Kratos XSAM 800 и MAC-2 Riber, калибровка по Ag (линия 368.3 эВ), учет зарядки образцов C 1s 284.6 эВ, точность определения максимума спектральной линии ± 0.1 эВ.

Масс-спектры электронного удара (ЭУ) записывали на приборах Kratos MS 890 и Varian MAT 311 с прямым вводом образца; плазменно-десорбционные (ПД) - MCBX с ионизацией осколками деления Cf-252; лазерно-десорбционные (MALDI) - Vision 2000 методом безматричной ионизации с использованием УФ-лазера (337 нм), электроспрея – на масс-спектрометре Micromass Bio II-ZS.

Данные седиментационного анализа и данные по измерению коэффициента диффузии D получены на аналитической ультрацентрифуге MOM 31-80 с использованием оптики Филпота-Свенссона при 20-25°C. Опыты по седиментационному равновесию для определения M_r проводили в двухсекторной ячейке высотой 12 мм при скорости вращения ротора 50.000 об/мин. Для сокращения времени установления равновесия высоту столбика раствора и растворителя в ячейке уменьшали с 12 мм до 3-4 мм. Время установления равновесия - 2-4 часа.

Парциальный удельный объем частиц исследуемого соединения в растворе (v) и плотность растворителя (ρ_0) и раствора (ρ) определяли пикнометрически.

Оптическое вращение измерялось на поляриметре Perkin -Elmer-141. Элементный анализ выполнен в Лабораториях микроанализа ИНЭОС РАН и ИОХ РАН. Рентгеноструктурные исследования выполнены в Лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН на рентгеновском дифрактометре Bruker SMART 1000 CCD.

Хроматографический анализ проводили на хроматографах HPLC марок Bischoff 1152, Varian 5000, Brucker LC 41, GC марки Sigma 2000 фирмы Perkin-Elmer на хиральных колонках Chiracel OD, Chiraldex B-DM, (R,R) Whelk-01, DP-TFA- γ -CD, Lipodex- γ .

Все реакции проводили в атмосфере сухого аргона с использованием абсолютных растворителей. Исходные металлокомплексы синтезировали согласно известным прописям, соответственно: $\text{acacRh}(\text{CO})_2$ [145], $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ [146], $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$ [147], $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$ [148], $[\text{Rh}(\text{THF})_2(\text{COD})]^+\text{BF}_4^-$ [149], $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$ [150], $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ [151],

Аминоспирты, иминоспирты [92,115,119,121] сушились азеотропной сушкой бензолом и перегонялись перед использованием. Хинкоридин (Buchler GmbH, Германия), (4S, 5S)-(-)-2-Метил-5-фенил-2-оксазолин-4-метанол (Fluka), (1*R*,2*S*)-1-Амино-2-Инданол (Fluka), ($\pm$), (*R*)- и (*S*)-BINOL (Fluka) сушили в течение 3 ч над P_2O_5 в вакууме (1 мм рт. ст.) перед использованием.

Синтез фосфорорганических лигандов.

Бинафтил хлорфосфит получен согласно методике [103]

Общая методика синтеза лигандов I а-н

Раствор соответствующего спирта (3.5×10^{-3} моль) и триэтиламина (0.36 мл, 3.5×10^{-3} моль) в толуоле был медленно прикапан при 0°C к раствору хлорфосфита (1.227 г, 3.5×10^{-3} моль) в толуоле (20 мл). Реакционная смесь была нагрета до 60°C и

перемешивалась 1 час при этой температуре, после чего была оставлена на ночь при 20°C. Et₃NxHCl был отфильтрован, фильтрат был разбавлен равным объемом гексана, выпавший осадок вновь отфильтрован. Растворитель был удален на вакууме. Остаток высушен в вакууме (2 mmHg) с образованием чистого продукта.

(1'S,2'R)-2-(1'-Бензил-3'-диметиламино-2'метил-1'-фенил-пропокси)динафто[2,1-d:1',2'-f](1,3,2)диоксафосфепин (Ia)

Белое твердое вещество. Выход 89%. ЯМР ³¹P (CDCl₃), δ_p: 152.03, 151.02. ¹³C NMR (CDCl₃), δ_c (J(C,P)/Гц), CH₃ 14.47, 14.92; CH 40.53, 43.97 (³J 9.5); CH₂Ph 44.87 (³J 8.0), 45.15 (³J 9.5); N(CH₃)₂ 45.53, 45.69; NCH₂ 60.63, 60.42; OCPH 88.28, 88.80; C_{Ar} 121.51 - 147.84. MS (EI, 70 eV), m/z (I/%): 382 (2), 332 (8), 268 (14), 267 (5), 58 (100). Рассчитано для C₃₉H₃₆NO₃P (%): C 78.37, H 6.07, P 5.18. Найдено: C 78.42, H 6.10, P 5.25

Спектральные данные соединений I б-н опубликованы[92].

Ди-(2,6-диметилфенил)хлорфосфит.

Раствор 2,6-диметилфенола (5.000г, 4×10⁻² моль) и NEt₃ (5.80 мл, 4×10⁻² моль) в бензоле (30 мл) прикапывали к раствору PCl₃ (1.80 мл, 2×10⁻² моль) в бензоле (120 мл) при постоянном перемешивании в течение 1 ч при 0°C. Затем реакционную смесь перемешивали при нагревании до кипения растворителя, охлаждали и фильтровали. Растворитель удаляли на роторном испарителе (40 мм. рт. ст.). Остаток сушили на вакууме (2 мм рт. ст.) и перегоняли. Бесцветное масло. Выход 75%. t_{кип} 133-135°C (1 мм. рт. ст.). n_D²⁰=1.5682. ЯМР ³¹P (CDCl₃), δ_p, м.д., 174.31. ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_c, м.д. (J(C,P), Гц), CH₃(Ar) 17.90 17.96, C_p(Me₂PhO) 124.96 124.98, C_m(Me₂PhO) 128.98 128.99, C_o(Me₂PhO) 130.21 130.24, OC_{Ar} 148.68. Рассчитано для C₁₆H₁₈ClO₂P (%): C 61.34, H 5.15, P 10.55. Найдено: C 61.40, H 5.11, P 10.63

Общая методика синтеза лигандов VII а-п

Раствор ди-(2,6-диметилфенил)хлорфосфита (0.832 г, 2.7×10⁻³ моль) в бензоле (15 мл) был прикапан при перемешивании к раствору соответствующего спирта (2.7×10⁻³ моль) и Et₃N (0.4 мл, 2.7×10⁻³ моль) в том же растворителе (15 мл) при 0°C. Далее

реакционная смесь была нагрета до кипения растворителя. После чего реакционную смесь охлаждали до 50°C и перемешивали при этой температуре еще 1 час. После чего охлаждали до комнатной температуры и фильтровали. Растворитель удаляли на вакууме (40 mmHg). Остаток был вновь растворен в гексане (20 мл), осадок вновь отфильтрован. Растворитель был удален на вакууме. Остаток высушен в вакууме (2 mmHg) с образованием чистого продукта.

(1*R*,2*S*)-Бис-(2,6-диметил-пентил)-2-диметиламино-1-фенил-пропилфосфит (VIIa)

Бесцветное масло. Выход 75%. ЯМР ^{31}P (CDCl_3), $\delta = 146.69$. ЯМР ^{13}C (CDCl_3), $\delta = 149.30\text{--}119.81$ (C_{Ar}), 77.42 (д, $^2J = 13.3$ Гц, CHO), 65.26 (д, $^3J = 3.8$ Гц, CHN), 41.60 (с, NMe_2), 17.78, 17.71, 17.59, 17.53 ($\text{CH}_3(\text{Ar})$), 8.60 (с, CH_3). – MS (EI, 70 eV), m/z (I,%): 451 (1, $[\text{M}]^+$), 380 (5), 273 (15), 162 (67), 122 (100). Рассчитано для $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{NO}_3\text{P}$ (%): C 71.82, H 7.59, N 3.10. Найдено: C 72.11, H 7.43, N 3.33.

Спектральные данные соединений VII б-п опубликованы[115].

Общая методика синтеза лигандов XII а-в

В 20 мл толуола растворяли 1.377 г (8.5 ммоль) (S)-2-анилинометилпирролидина и 2.12 г (8.5 ммоль) $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$. Полученный раствор нагревали до кипения при интенсивном перемешивании и кипятили в течение 2 ч. Затем охлаждали раствор до комнатной температуры, добавляли 8.5 ммоль соответствующего спирта, вновь нагревали до кипения при интенсивном перемешивании и кипятили 2.5 ч. Далее отгоняли растворитель (совместно с HNEt_2) примерно до половины объема, оставшийся раствор упаривали в вакууме (40 Торр), полученный остаток вакуумировали (10 Торр) при 50 °C в течение 1 ч. Образовавшееся при синтезе масло растворяли в гексане, раствор фильтровали, фильтрат упаривали в вакууме (40 Торр), и сушили в вакууме (1 Торр) 2 ч.

(1*R*,2*S*)-{2-Диметиламино-1-фенил-пропил} 3-фенил-1,3-диаза-2-фосфабицикло-[3.3.0]октан (XIIa).

Белое парафинообразное вещество. Т.пл. 63-65 °С. Выход 77%. Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ , м.д.): 121.57. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д, $J(\text{C},\text{P})/\text{Гц}$): 145.60-114.50 (C_{Ar}); 76.69 (CHO); 64.76 (CHN , $^3J=2.4$); 62.28 ($\text{CHN}_{\text{цикл.}}$, $^2J=9.0$); 53,70 (CH_2N , $^2J=7.5$) и 46,62 (CH_2N , $^3J=34.3$); 40.61 (NMe_2); 31.46 (CH_2) и 26.51 (CH_2 $^3J=4.5$); 7.83 (CH_3) (Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 312 $[\text{M}-\text{Me}_2\text{NCCH}_3]^+$ (2), 205 $[\text{M}-\text{Me}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CPh}]^+$ (12), 117 $[\text{M}-\text{Me}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{Ph})\text{O}]^+$ (100). (ПД), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 383 $[\text{M}]^+$ (10), 205 $[\text{M}-\text{Me}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CPh}]^+$ (60), (электроспрей) 384 $[\text{M}]^+$ (21), 339 $[\text{M}-\text{NMe}_2]^+$ (100). Найдено (%): С, 69.12; Н, 7.68; N, 11.23. $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{OP}$. Вычислено (%): С, 68.91; Н, 7.89; N, 10.96.

Спектральные данные соединений XII б-в опубликованы[122].

Синтез гидрофосфоранов (общая методика)

Смесь 3.21г (0.028моль) *изо*-лейцинола или 3.55г (0.014моль) (3*S*,4*S*,9*S*,10*S*)-3,10-диметил-5,8-диаза-4,9-бис(гидроксиметил)додекана и 3.75мл (0.014моль) $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ перемешивалась при 120°C в течение 40 минут. Затем смесь перемешивалась в вакууме (10 mmHg, 100°C) в течение 30 минут для удаления HNEt_2 и перегонялась.

(3*S*,8*S*,1'*S*)-3,8-Ди(1'-метил-пропил)-1,6-диокса-4,9-диаза-5 λ^5 -фосфоспиро[4.4] нонан (XV).

Белое парафиноподобное вещество. Выход 2.33г (65%). Т.кип. 98-100°C (0.8 mmHg). Т.пл. 46-48°C. ЯМР ^{13}C - (CDCl_3), δ_{C} ($J_{\text{C,P}}$, Гц): основной эпимер 62.69 (CH_2O), 54.15 (CHN , $^2J_{10.5}$), 39.22 (CH , $^3J_{6.6}$), 25.39 (CH_2), 13.88 and 10.88 (CH_3); минорный эпимер 62.50 (CH_2O), 54.22 (CHN , $^2J_{10.8}$), 38.91 (CH , $^3J_{4.0}$), 25.43 (CH_2), 14.28 and 10.92 (CH_3). MS (EI, 70 eV), m/z ($I, \%$): 262 (5, $[\text{M}]^+$), 205 (59, $[\text{M}-\text{Bu}]^+$), 146 (100, $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_{20}]^+$). Рассчитано для $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$ (%): С 54.94, Н 10.37, N 10.68. Найдено: С 55.11, Н 9.98, N 10.33.

(4*S*,9*S*,1'*S*)-4,9-Ди(1'-метил-пропил)-2,11-диокса-5,8-диаза-1 λ^5 -фосфотрицикло [6.3.0.0 1,5] ундекан (XVIa).

Бесцветное масло. Выход 2.81g (72%). Т.кип. 118-120°C (0.8 mmHg), $n_D^{20}=1.4941$.
 Бесцветное масло. Т. кип.: 118-120°C (0.8 mm Hg), $n_D^{20}=1.4941$. ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_P (J, Гц): -34.39 (д, $^1J_{\text{P,H}}$ 711.7); ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_C ($J_{\text{C,P}}$, Гц): 59.79 59.20 (CH_2O), 59.59 (2J 10.5) 55.27 (2J 14.5) (CHN), 43.62, 38.54 (CH_2N), 36.65 (3J 5.8), 34.30 (3J 5.8) (CH), 25.75, 25.12 (CH_2), 12.69, 12.46 и 11.71, 11.52 (CH_3); ЯМР ^1H (C_6D_6), δ_H (J, Hz): 7.16 (д, 1H, PH, $^1J_{\text{H,P}}$ 705.7), 3.85 (ддд, 1H, CH_2O , $^3J_{\text{H,P}}$ 16.0, 2J 8.9, 3J 7.0), 3.76 (ддд, 1H, CH_2O , $^3J_{\text{H,P}}$ 13.0, 2J 8.9, 3J 7.1), 3.67 (ддд, 1H, CH_2O , $^3J_{\text{H,P}}$ 12.8, 2J 8.9, 3J 6.1), 3.60 (ддд, 1H, CH_2O , $^3J_{\text{H,P}}$ 11.3, 2J 8.9, 3J 6.9), 3.05 (м, 1H, CH_2N), 2.91 (м, 1H, CHN), 2.80 (м, 1H, CHN), 2.79 (м, 1H, CH_2N), 2.66 (м, 2H, CH_2N), 1.55 (м, 2H, CH), 1.35 (м, 2H, CH_2), 1.05 (м, 2H, CH_2), 0.92 (т, 3H, CH_3 , 3J 7.1), 0.91 (т, 3H, CH_3 , 3J 7.1), 0.88 (д, 3H, CH_3 , 3J 6.8), 0.86 (т, 3H, CH_3 , 3J 6.8). ИКС (KBr , cm^{-1}): $\nu(\text{P-H})$ 2348. MS (ЭУ , 70 eV), m/z (I, %): 288 (12, $[\text{M}]^+$), 258 (7, $[\text{M}-2\text{Me}]^+$), 231 (100, $[\text{M}-\text{Bu}]^+$). Рассчитано для $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$ (%): C 58.31, H 10.14, N 9.71. Найдено: C 58.56, H 9.87, N 10.03.

1-[2H]-(4S,9S,1'S)-4,9-Ди(1'-метил-пропил)-2,11-диокса-5,8-диаза-1 λ^5 -фосфотрицикло [6.3.0.0 1,5] ундекан (XVIa)

Дейтерированный фосфоран (XVIa) был получен согласно общей методике синтеза фосфорана XVIa с использованием дейтерированного диаминодиола. ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_P (J, Гц): -34.39 (д, $^1J_{\text{P,H}}$ 711.7) (60%); -34.82 (т, $^1J_{\text{P,D}}$ 108.5) (40%); ЯМР ^2H - (CDCl_3), δ_D (J, Гц): 6.71 (д, $^1J_{\text{D,P}}$ 108.1)

Общая методика синтеза родиевых комплексов.

Раствор соответствующего лиганда (3.6×10^{-4} моль) в CH_2Cl_2 (20 мл) был прикапан при перемешивании к раствору $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (0.070 г, 1.8×10^{-4} моль) в том же растворителе (20 мл) при 20°C. Реакционная смесь перемешивалась еще в течение 0.5 часа при 20°C. Избыток растворителя был удален в вакууме (40 mmHg) до объема 10мл. После чего комплекс был переосажден гексаном (2×10 мл) и высушен в вакууме (2 mmHg)

$[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{Ia-P,N})]$ (IIa)

Желтый порошок. Выход 82%. ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} ($J(\text{C,P})/\text{Гц}$): CH_3 19.07, 19.38; CH 43.34 (3J 10.3), 44.67 (3J 9.9); CH_2Ph 45.85, 45.98; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 47.22, 48.76, 51.16, 51.43; NCH_2 69.15, 69.54; OCPh 91.69 (2J 8.1), 92.89 (2J 5.4); C_{Ar} 121.05–148.60. Рассчитано для $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{ClNO}_4\text{PRh}$: С 62.88, Н 4.75, Р 4.05. Найдено: С 63.14, Н 4.86, Р 3.81%.

Спектральные данные комплексов II б-н опубликованы[92].

[Rh(CO)Cl(VIIa-*P,N*)] (VIIIa)

Желтый порошок. Выход 87%. ИК (KBr): $\nu(\text{CO})$ 2017 cm^{-1} . Рассчитано для $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{NO}_4\text{PClRh}$ (%): С 54.43, Н 5.55, N 2.27. Найдено: С 54.73, Н 5.69, N 2.51.

Спектральные данные комплексов VII б-о опубликованы[115].

Родиевые комплексы лигандов I ж,з,л,м,н для ЯМР и ИК экспериментов были приготовлены согласно следующей процедуре: Раствор лиганда L^* (3.6×10^{-4} моль) в 1.5 мл CDCl_3 был медленно прикапан к раствору $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (0.070 г, 1.8×10^{-4} моль) в 1.5 мл того же сольвента. Затем 1 мл реакционного раствора переносился в ЯМР ампулу или ИК кювету и проводился спектральный анализ.

Синтез комплекса XIIIв посредством обменной реакции проводили в соответствии со следующей прописью

К раствору $\text{aсacRh}(\text{CO})_2$ (0.093 г, 0.36 ммоль) в 10 мл CHCl_3 прикапывали раствор лиганда XIIв (0.142 г, 0.36 ммоль) в 10 мл CHCl_3 при постоянном перемешивании и 20°C . Реакционный раствор перемешивали еще 0.5ч, при этом формируется комплекс $[\text{aсacRh}(\text{CO})(\eta^1\text{-(PN)})]$. Затем к этому раствору прикапывали раствор $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (0.070 г, 0.18 ммоль) в 10 мл CHCl_3 и перемешивали еще 1 ч. Далее растворитель отгоняли в вакууме (40 Торр) и из полученного твердого остатка удаляли регенерированный $\text{aсacRh}(\text{CO})_2$ путем экстракции гексаном (4x15 мл), оставшийся продукт сушили в вакууме (1 Торр) в течение 1 ч.

[Rh(CO)Cl(XIIa-*P,N*)] (XIIIa).

Желтый порошок. Т.пл. $132\text{--}135^\circ\text{C}$. Выход 91%. Найдено (%): С, 50.02; Н, 5.17; N, 6.96. $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{ClN}_3\text{O}_2\text{PRh}$. Вычислено (%): С, 50.24; Н, 5.50; N, 7.64.

$[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{XIIб-}P,N)]$ (XIIIб).

Оранжево-коричневый порошок. Т.пл. 148-149°C. Выход 89%. Найдено (%): С, 51.82; Н, 4.36; N, 6.39. $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{ClFeN}_3\text{O}_2\text{PRh}$. Вычислено (%): С, 51.55; Н, 4.18; N, 6.22.

$[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{XIIв-}P,N)]$ (XIIIв).

Светло-коричневый порошок. Т.пл. 127-129 °С. Выход 86%. Найдено (%): С, 51.61; Н, 5.21; N, 7.25. $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{ClN}_3\text{O}_2\text{PRh}$. Вычислено (%): С, 51.31; Н, 5.38; N, 7.48.

Спектральные данные комплексов XIII а-в опубликованы[122].

транс- $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{XIIв-}P)_2]$ (XIVв).

Светло-коричневый порошок. Т.пл. 112-114 °С. Выход 94%. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д, J(C,P)/ Гц): 143.84-115.82(C_{Ar}); 66.24(с, CH_2O); 62.99 (с, C(2')); 61.05 (с, C(5)); 59.44 (с, C(5')); 55.75 (с, C(4)); 54.54 (с, CH_2Ph); 48.83 (д., C(8), $^2J=9.6$); 30.68 (с, C(6)); 28.44 (с, C(3')); 25.80 (с, C(7)); 22.42 (с, C(4')). Найдено (%): С, 58.75; Н, 6.51; N, 9.02. $\text{C}_{47}\text{H}_{60}\text{ClN}_6\text{O}_3\text{P}_2\text{Rh}$. Вычислено (%): С, 58.97; Н, 6.32; N, 8.78.

Комплексы XXVIII и XXIX были синтезированы согласно ранее опубликованной методике [130] .

$[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{XV-}P,N)]$ (XXVIII).

Оранжевый порошок. Выход 0.360 г, 84%. Т. пл. 131-132°C (с разл.). Найдено (%): С, 36.75; Н, 6.02; N, 6.77. $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_3\text{PRhCl}$. Вычислено (%): С, 36.42; Н, 6.35; N, 6.53.

$[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{XVIa-}P,N)]$ (XXIX).

Оранжевый порошок. Выход 0.409 г, 90%. Т. пл. 138-140°C (с разл.). Найдено (%): С, 39.49; Н, 6.67; N, 5.97. $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{BF}_4\text{O}_3\text{PRhCl}$. Вычислено (%): С, 39.62; Н, 6.43; N, 6.16.

$[\text{Rh}(\text{COD})(\text{XV-}P,N)]\text{BF}_4$ (XXX).

К раствору 0.442 г (0.001 моль) $[\text{Rh}(\text{THF})_2(\text{COD})]^+\text{BF}_4^-$ в 15 мл ТГФ осторожно прикапывали 0.262 г (0.001 моль) лиганда **1** в 15 мл CHCl_3 при перемешивании и 20°

С в течении ~ 30 минут. Полученный раствор перемешивали еще 20 мин и выделяли, упаривая раствор до объёма ~ 2 мл и осаждая комплекс смесью гексан/эфир (3/1 по объёму). Осадок трижды промывали гексаном, отделяя центрифугированием, сушили на воздухе и в вакууме (1 мм рт.ст.).

Оранжевый порошок. Выход 0.487 г, 87%. Т. пл. 144-145°C (с разл.). Найдено (%): С, 43.11; Н, 6.84; N, 5.28. $C_{20}H_{39}N_2BF_4O_2PRh$. Вычислено (%): С, 42.88; Н, 7.02; N, 5.00.

Комплексы XXXI и XXXII для ЯМР и ИК экспериментов были приготовлены согласно следующей процедуре: Раствор 0.087 г (3×10^{-4} моль) лиганда XVIa в 1.5 мл $CDCl_3$ был медленно прикапан к раствору 0.133 г (3×10^{-4} моль) $[Rh(THF)_2(COD)]^+BF_4^-$ в 1.5 мл ТГФ. Затем 1 мл реакционного раствора переносился в ЯМР ампулу или ИК кювету и проводился спектральный анализ.

Общая методика синтеза палладиевых комплексов.

Общая методика синтеза (S^{ax}) -IIIд и (R^{ax}) -IIIе.

Раствор соответствующего лиганда (2×10^{-4} моль) в CH_2Cl_2 (15 мл) был медленно прикапан к раствору $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ (0.052 г, 2×10^{-4} моль) в том же растворителе (15 мл) при 20°C. Реакционная смесь перемешивалась еще 1 час при 20°C. Избыток растворителя был удален в вакууме (40 mmHg) до объема 10мл. После чего комплекс был переосажден смесью гексан/эфир=2/1 (2×10 мл) и высушен в вакууме (2 mmHg)

cis- $[PdCl_2(Id-P,N)] ((S^{ax})$ -IIIд)

Желтый порошок. Выход 95%. ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C ($J(C,P)/Гц$): CH_3 9.88, 13.46; CH_2 25.24; CH 37.01; $N(CH_3)_2$ 39.77; OCH_2 69.67 (2J 4.9); NCH 74.47; C_{Ar} 111.05–155.88; $CH=N$ 171.65. ИК (CsI, нуйол), $\nu(Pd-Cl)/cm^{-1}$: 338, 300. Рассчитано для $C_{35}H_{35}Cl_2N_2O_3PPd$: С 56.81, Н 4.77, Р 4.19. Найдено: С 56.66, Н 5.00, Р 4.04%.

Спектральные данные комплекса (R^{ax}) -IIIе опубликованы[92].

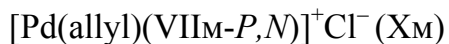
Общая методика синтеза (R^{ax}) -Ve и (S^{ax}) -Vm, Xm.

Раствор соответствующего лиганда (4×10^{-4} моль) в CH_2Cl_2 (20 мл) был медленно прикapan при перемешивании к раствору $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$ (0.073 г, 2×10^{-4} моль) в том же растворителе (20 мл) при 20°C . Реакционная смесь перемешивалась еще в течение 1 часа при 20°C . Избыток растворителя был удален в вакууме (40 mmHg) до объема 10 мл. После чего комплекс был пересаживен гексаном (2×10 мл) и высушен в вакууме (2 mmHg)



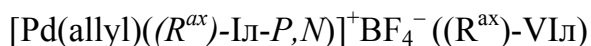
Желто-оранжевый порошок. Выход 92%. ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} ($J(\text{C},\text{P})/\text{Гц}$): CH_3 18.48, 18.97; CH 29.15; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 39.63; CH_2 (allyl, *trans*-N) 57.00; OCH_2 64.92 (2J 14.4); NCH 78.42; CH_2 (allyl, *trans*-P) 80.86 (2J 42.5); CH (allyl) 121.10; C_{Ar} 111.08–153.96; $\text{CH}=\text{N}$ 168.04. MS (PD), m/z (I/%): 713 (13, $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{L}(\text{H}_2\text{O})]^+$), 695 (7, $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{L}]^+$), 654 (10), 548 (30), 217 (100). Расчитано для $\text{C}_{37}\text{H}_{38}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{PPd}$: C 60.75, H 5.24, P 4.23. Найдено: C 61.06, H 5.53, P 4.16%.

Спектральные данные комплекса (S^{ax})-Vм опубликованы[92].

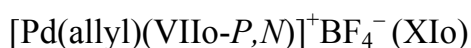


Красно-коричневый порошок. Выход 94%. ЯМР ^{13}C (C_6D_6), δ = 168.72 (с, $\text{CH}=\text{}$), 149.18–118.13 (C_{Ar}), 125.27 (2J = 8.2 Гц, $\text{CH}(\text{allyl})$), 81.38 (2J = 42.8 Гц, CH_2 (allyl, *trans*-P)), 80.25 (C_{Fc} (*ipso*)), 72.82, 70.20, 69.62, 68.20 (C_{Fc}), 69.37 (C_{Cp}), 75.35 (CHN), 67.00 (CH_2O), 55.03 (CH_2 (allyl, *trans*-N)), 36.48 (CH), 25.06 (CH_2), 18.82 ($\text{CH}_3(\text{Ar})$), 18.75 ($\text{CH}_3(\text{Ar})$), 16.14 (CH_3), 11.61 (CH_3). MS (PD), m/z (I,%): 767 (20, $[\text{M}]^+$), 732 (100, $[\text{M}-\text{Cl}]^+$), 690 (46), 585 (52), 121 (21). – XPS, Eb/eV: Pd 3d_{5/2} 338.2, P2p 134.0, Cl2p 198.4, N1s 399.6, Fe2p 708.7. Рассчитано для $\text{C}_{36}\text{H}_{45}\text{NO}_3\text{PFeClPd}$ (%): C 56.27, H 5.90, N 1.82. Найдено: C 56.58, H 6.11, N 2.02.

Комплексы (R^{ax})-VIл и XIю были получены в соответствии с методикой для синтеза (R^{ax})-Ve и (S^{ax})-Vм в ТГФ, но перед удалением растворителя был добавлен раствор AgBF_4 (0.078 г, 4×10^{-4} моль) в ТГФ и раствор перемешивался еще 0.5 часа. После чего раствор был отфильтрован.



Красный порошок. Выход 88%. ЯМР ^{13}C (C_6D_6), δ_{C} ($J(\text{C,P})/\text{Гц}$): CH_3 10.68, 16.00; CH_2 25.63; CH 37.00; CH_2 (allyl, *trans*-N) 54.64; C_{Fc} 61.26, 62.00, 62.34, 62.70, 64.39; CH_2O 66.14 (2J 11.7); $\text{C}_{\text{Fc}(\text{ipso})}$ 75.61; CHN 77.10 (3J 3.4); CH_2 (allyl, *trans*-P) 78.82 (2J 45.9); CH (allyl) 118.00 (2J 9.1); C_{Ar} 112.07–147.52; CH= 168.20. ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ_{F} : -73.87. ЯМР ^{11}B (CDCl_3), δ_{B} : -1.37. MS (PD), m/z (I/%): 774 (52, $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{L}]^+$), 543 (39), 332 (100). Рассчитано для $\text{C}_{40}\text{H}_{39}\text{BF}_4\text{FeNO}_3\text{PPd}$: C 55.75, H 4.56, P 3.59. Найдено: C 55.64, H 4.28, P 3.88%.



Белый порошок. Выход 91%. ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} ($J(\text{C,P})/\text{Гц}$): 166.98, 166.84 (CH=), 148.38–117.41 (C_{Ar}), 122.75 (2J 11.4), 118.59 (2J 9.5) ($\text{CH}_{(\text{allyl})}$), 86.86 (2J 42.9), 82.93 (2J 42.9) ($\text{CH}_{2(\text{allyl, trans-P})}$), 75.98, 74.92 (CHN), 68.77, 68.67 (CH_2O), 54.26, 52.93 ($\text{CH}_{2(\text{allyl, trans-N})}$), 38.68, 38.05 (CH), 25.31, 25.18 (CH_2), 18.39, 18.05, 17.19, 17.06 ($\text{CH}_3(\text{Ar})$), 11.52, 11.13, 10.90, 10.86 (CH_3). MS (PD), m/z (I, %): 738 (100, $[\text{M-BF}_4]^+$).

Палладиевые комплексы с лигандами Iж, (R^{ax})-Iе и Iк для ЯМР экспериментов были синтезированы согласно следующей процедуре: Раствор лиганда L^* (10^{-4} моль или 2×10^{-4} моль) в CDCl_3 (1.5 мл) был прикапан при перемешивании к раствору $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$ (0.0285 г, 10^{-4} моль) в 1.5 мл того же растворителя. Затем 1 мл реакционного раствора переносился в ЯМР ампулу или ИК кювету и проводился спектральный анализ.

Общая методика синтеза IXз-и, л-м

Раствор соответствующего лиганда VII (2×10^{-4} моль) в CH_2Cl_2 (15 мл) был прикапан при перемешивании к раствору $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ (0.057 г, 2×10^{-4} моль) в том же растворителе (15 мл) при комнатной температуре. После 1 часа перемешивания избыток растворителя был удален на вакууме (40 mmHg) до объема 10 мл. После чего комплекс был переосажден эфиром (2×10 мл) и высушен в вакууме (2 mmHg)

цис-[PdCl₂(VIIи-*P,N*)] (IXи):

Желтый порошок. Выход 91%. Рассчитано для C₃₁H₄₁N₂O₃PCl₂Pd (%): С 53.35, Н 5.92, N 4.01. Найдено: С 53.62, Н 6.22, N 3.87.

Спектральные данные комплексов IX з,д,м опубликованы[115].

Палладиевые комплексы с лигандом XIIв получали согласно следующей общей методике: раствор XIIв (0.048 г, 0.12 моля) в 1.5 мл CDCl₃ прикапывали к раствору [Pd(allyl)Cl]₂ (0.022 г, 0.06 ммоль) или (0.011 г, 0.03 ммоль) в 1.5 мл CDCl₃ при постоянном перемешивании и 20°C. Перемешивали 1 ч и отбирали пробу для соответствующего спектрального анализа.

Синтез литиевых производных ГСФ XVIa,б

Реакцию ГСФ XVIa,б с *n*-BuLi осуществляли в соответствии со следующей техникой. 0.188мл 1.6 М раствора *n*-BuLi в гексане (3ммоль) было прикапано к раствору ГСФ XVIa,б (2.5ммоль) в 3мл ТГФ при -78°C. После перемешивания в течение 30 мин. при -78°C температуру результирующего раствора поднимали до комнатной и перемешивали еще 30мин. Затем 1 мл результирующего раствора переносился в ЯМР ампулу с 0.1 мл CDCl₃ или ИК кювету проводился спектральный анализ.

Синтез палладиевых комплексов гидрофосфоранов (общая методика)

Раствор соответствующего лиганда (1ммоль) в CH₂Cl₂ (20 мл) был прикапан при перемешивании к растворам [PdCl₂(COD)], [PdCl₂(CH₃CN)₂], [PdCl₂(C₆H₅CN)₂] или [Pd(allyl)Cl]₂ (P/Pd=1/1) в том же растворителе (20 мл) при 20°C. Реакционная смесь перемешивалась при 20°C в течение 30 мин. Избыток растворителя был удален в вакууме (40 mmHg) до объема 10 мл. После чего комплексы были переосаждены и промыты смесью гексан/эфир (2×10 мл) и высушены в вакууме (2 mmHg)

[Pd(L)Cl₂] (XXI)

Желтый порошок. Выход 93%. Т.пл. (с разл.) 104-106°C. ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, (J_{C,P}, Гц): 74.38 (²J 4.8) 71.91 (²J 5.6), 67.16, 66.45 (CH₂O), 60.2, 57.95, 54.52, 52.57 (CHN),

38.76 (^3J 4.4) 37.64, 37.10 (^3J 7.4) 35.65 (CH), 26.34, 25.60, 25.45, 24.91 (CH_2), 14.10, 14.04, 13.94, 13.83 (CHCH_3), 10.96, 10.65, 10.38, 10.19 (CH_2CH_3), ИК (нуйол, CsI, cm^{-1}): $\nu(\text{NH})$ 3294, $\nu(\text{NH}_2)$ 3210, 3108, $\nu(\text{Pd-Cl})$ 334, 280. Рассчитано для $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_2\text{PPdCl}_2$ (%): C 32.78, H 6.19, N 6.37. Найдено: C 33.11, H 5.89, N 6.65.

$[\text{Pd}(\text{L})\text{Cl}(\mu\text{-Cl})]_2$ (XXIIa)

Желтый порошок. Выход 95%. Т.пл. (с разл.) 150-152°C. ЯМР ^{31}P ($\text{D}_6\text{-DMF}$), δ_{P} : -18.39(86%), -23.55 (14%). ИК (нуйол, CsI, cm^{-1}): $\nu(\text{Pd-Cl})$ 334(10), 280(5), 231(9). Рассчитано для $\text{C}_{28}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_2\text{PdCl}_4$ (%): C 36.11, H 6.28, N 6.02. Найдено: C 36.32, H 6.43, N 5.77.

$[\text{Pd}(\text{allyl})(\text{L})\text{Cl}]$ (XVIIIa)

Желтый порошок. Выход 97%. Т.пл. (с разл.) 121-123°C. Расчитанно для $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2\text{PPdCl}$ (%): C 43.32, H 7.27, N 5.94. Найдено: C 43.01, H 7.00, N 6.29.

$[\text{Pd}(\text{allyl})(\text{L})\text{Cl}]$ (XVIIIб)

Желтый порошок. Выход 96%. Т.пл. (с разл.) 130-131°C. ЯМР ^{31}P (C_6D_6), δ_{P} : 90.62 (80%), 71.66 (20%). ИК (нуйол, CsI, cm^{-1}): $\nu(\text{Pd-Cl})$ 272. Рассчитано для $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{PPdCl}$ (%): C 37.61, H 6.31, N 6.75, P 7.46. Найдено: C 37.96, H 6.05, N 6.44, P 7.13.

2,11-диокса-5,8-диаза-1-тиофосфобицикло[6:3.0] ундекан (XIX)

Сера (40 мг, 1.25ммоль) была присыпана к раствору XVIб (288 мг, 1 ммоль) в бензоле (5 мл) при комнатной температуре. Смесь была оставлена перемешиваться на ночь. Затем избыток серы был отфильтрован, а растворитель удален в вакууме (40 mmHg). Остаток был промыт 15 мл гексана и высушен в вакууме (1 mmHg).

Белый порошок. Выход 298 мг (93%). Т.пл. 97-99°C. ЯМР ^{31}P -NMR ($\text{D}_8\text{-толуол}$), δ_{P} : 56.40 ИК (CHCl_3 , KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{NH})$ 3300. Рассчитано для $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ (%): C 48.38, H 8.53, N 11.28. Найдено: C 48.62, H 8.84, N 11.01.

Борный аддукт комплекса XVIIIб (XX)

Раствор $\text{BF}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ (0.503 мл, 4 ммоль) в CHCl_3 (3 мл) был прикапан к раствору комплекса XVIIIб (165 мг, 4 ммоль). Реакционная смесь перемешивалась в течение 30 мин. Растворитель был удален в вакууме (40 mmHg) до минимума и комплекс был осажден (10 мл) и промыт (2x5 мл) эфиром. Комплекс был высушен в вакууме (1 mmHg). $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}(\text{L})(\text{BF}_3)] \times \text{CHCl}_3$ (XX)

Желтый порошок. Выход 233 мг (97%). Т.пл. (с разл.) 128-130°C. ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ_{F} : -71.44. ЯМР ^{11}B (CDCl_3), δ_{B} : -1.26. ИК (нуйол, CsI , cm^{-1}): $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ 282. Рассчитано для $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{PBF}_3\text{PdCl}_4$ (%): С 27.96, Н 4.36, N 4.66, Р 5.15, F 9.48. Найдено: С 28.31, Н 4.03, N 4.29, Р 4.87, F 9.16.

Палладиевые комплексы XVII, XXIIIa,б для ЯМР и ИК экспериментов были приготовлены согласно следующей процедуре:

Раствор соответствующего лиганда (3×10^{-4} моль) в CDCl_3 (1.5 мл) был прикапан при перемешивании к раствору $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$, $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, $[\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2]$ (3×10^{-4} моль) или $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$ (1.5×10^{-4} моль) в том же растворителе (1.5 mL). Затем 1 мл реакционного раствора переносился в ЯМР ампулу или ИК кювету и проводился спектральный анализ.

Синтез платиновых комплексов.

$[\text{Pt}(\text{L})\text{Cl}_2]$ (XXIV).

Комплекс XXIV был синтезирован в соответствие с известной методикой[141]. Белый порошок. Выход 0.466 г, 88%. Т.пл.: 125-127° С (с разл.). Вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{PPtCl}_2$ (%): С, 27.23; Н, 5.33; N, 5.29. Найдено: С, 27.95; Н, 6.12; N, 4.85.

$[\text{Pt}(\text{COD})(\text{L})\text{Cl}]\text{Cl}$ (XXVa).

Комплекс XXVa синтезировали согласно следующей методике: к раствору 0.374 г $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ (0.001 моль) в 15 мл CH_2Cl_2 осторожно прикапывали 0.288 г (0.001 моль) лиганда XVIa в 15 мл того же растворителя при перемешивании и 0° С в течении ~ 30 минут. Полученный раствор перемешивали ещё полчаса при той же температуре, упаривали раствор не повышая температуры на вакууме до объема ~ 0.5

мл и осаждали охлажденной до 0° С смесью гексан/эфир (1/1 по объему). Полученную смолу промывали охлажденным эфиром и сушили на воздухе и в вакууме (1 мм рт.ст.).

Слегка желтоватый порошок. Выход 0.609 г, 92%. Т.пл.: 109-111° С (с разл.). Вычислено для $C_{22}H_{41}N_2O_2PPtCl_2$ (%): С, 39.88; Н, 6.24; N, 4.23; Cl, 10.70. Найдено: С, 40.21; Н, 5.87; N, 4.05; Cl, 10.94.

[Pt(COD)(L)Cl]Cl (XXVб).

Получен по методике аналогичной XXVa из гидрофосфорана XVIб.

Слегка желтоватый порошок. Выход 0.582 г, 96%. MS (PD), m/z (I, %): 571(100) - [Pt(COD)CIL]⁺. Т.пл.: 122-124 °С (с разл.). Вычислено для $C_{18}H_{33}N_2O_2PPtCl_2$: С, 35.65; Н, 5.48; N, 4.62; Cl, 11.69. Найдено: С, 35.39; Н, 5.31; N, 4.80; Cl, 11.84

[Pt(L)Cl₂] (XXVIa).

К раствору 0.374 г [Pt(COD)Cl₂] (0.001 моль) в 15 мл CHCl₃ осторожно прикапывали 0.288 г (0.001 моль) лиганда XVIa в 15 мл того же растворителя при перемешивании и 20° С в течении ~ 30 минут. Полученный раствор кипятили 1 час и выделяли, упаривая раствор до объёма ~ 2 мл и осаждая комплекс смесью гексан/эфир (3/1 по объёму). Осадок трижды тщательно промывали эфиром для полного удаления 1,5-циклооктадиена, отделяя центрифугированием, сушили на воздухе и в вакууме (1 мм рт.ст.).

Белый порошок. Выход 0.493 г, 89%. Т.пл.: 120-121° С (с разл.). MS (PD), m/z(I,%): 519(62) - [M-Cl]⁺, 483(100) - [PtL]⁺. Вычислено для $C_{14}H_{29}N_2O_2PPtCl_2$ (%): С, 30.33; Н, 5.27; N, 5.05; Cl, 12.79. Найдено: С, 30.63; Н, 4.92; N, 4.84; Cl, 13.13.

[Pt(L)Cl₂] (XXVIб).

Получен по методике аналогичной XXVIa из гидрофосфорана XVIб.

Белый порошок. Т.пл.: 186-188 °С (с разл.). MS (PD), m/z (I, %): 463(48) - [PtCIL]⁺, 427(100) - [PtL]⁺, 232(81) - [L]⁺. Вычислено для $C_{10}H_{21}N_2O_2PPtCl_2$: С, 24.11; Н, 4.25; N, 5.62; Cl, 14.23. Найдено: С, 24.32; Н, 4.03; N, 5.77; Cl, 14.35.

[Pt(COD)(L)Cl]BF₄ (XXVIIa).

Комплекс XXVIIa был получен следующим способом: к сформированному *in situ* в ТГФ при 0° С соединению XXVa (0.001 моль) добавляли охлажденный раствор AgBF_4 (0.195 г, 0.001 моль) в 15 мл ТГФ. После 10 минут перемешивания раствор отфильтровывали, упаривали до объема ~1 мл и осаждали смесью гексан/эфир (3/1 по объему). Сушили на воздухе и в вакууме (1 мм рт.ст.).

Белый порошок. Выход 0.606 г, 85%. Т.пл.: 136-138° С (с разл.). MS (PD), m/z (I,%): 626(100) - $[\text{M-BF}_4]^+$. ЯМР ^{19}F (δ , CDCl_3): -152.12 (с, 80%), -152.00 (с, 20%). ЯМР ^{11}B (δ , CDCl_3): -1.31 (с). Вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_2\text{PPtClBF}_4$ (%): C, 37.01; H, 5.79; N, 3.92; Cl, 4.97. Найдено: C, 36.77; H, 5.90; N, 3.61; Cl, 4.75.

$[\text{Pt}(\text{COD})(\text{L})\text{Cl}]\text{BF}_4$ (XXVIIб).

Получен по методике аналогичной XXVIIa из комплекса XXVб.

Белый порошок. Выход 0.570 г, 87%. Т.пл.: 151-153 °С (с разл.). MS (PD), m/z (I, %): 571(100) - $[\text{M-BF}_4]^+$, 535.5(35) - $[\text{Pt}(\text{COD})\text{L}]^+$, 427(52) - $[\text{PtL}]^+$, 232(34) - $[\text{L}]^+$. ЯМР ^{19}F (δ , CDCl_3): -152.52 (с, 80%), -152.46 (с, 20%). ЯМР ^{11}B (δ , CDCl_3): -1.27 (с). Вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_2\text{PPtClBF}_4$: C, 32.87; H, 5.06; N, 4.26; Cl, 5.39. Найдено: C, 33.11; H, 5.35; N, 3.98; Cl, 5.67

Общие методики проведения каталитических экспериментов.

Палладий-катализируемое аллильное алкилирование 3-пентен-2-ил карбоната диметилмалонатом (общая методика).

$[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$ (3.6 мг, 10^{-5} моль) и соответствующий лиганд ($2-4 \times 10^{-5}$ моль) были растворены в соответствующем растворителе и смесь перемешивалась в течение 20 мин, при комнатной температуре. Затем, к прекатализатору были добавлены 3-пентен-2-ил карбонат (160 мг, 10^{-3} моль), диметилмалонат (132 мг, 1.5×10^{-3} моль), BSA (305 мг, 1.5×10^{-3} моль) и KOAc (2.5 мг) и раствор перемешивался при комнатной температуре 24 часа. После этого к реакционной смеси был добавлено 10 мл насыщенного водного раствора NH_4Cl и перемешивали 1 час, затем экстрагировали эфиром (2×50 мл). Органическую фазу промывали насыщенным водным раствором NaHCO_3 и сушили Na_2SO_4 . Отфильтровывали Na_2SO_4 , фильтрат концентрировали в

вакууме. Очистку продукта проводили Flash хроматографией (силикагель, петролейный эфир/EtOAc 8:1). Продукт алкилирования бесцветное масло. Оптический выход определен методом ГХ с использованием хиральной колонки DP-TFA- γ -CD.

Палладий-катализируемое аллильное алкилирование 1,3-дифенилаллилацетата диметилмалонатом (общая методика).

[Pd(allyl)Cl]₂ (2.1 мг, $5.7 \cdot 10^{-6}$ моль) и соответствующего лиганда ($2.85 \cdot 10^{-5}$ моль) были растворены в соответствующем растворителе и смесь перемешивалась в течение 30 мин, при комнатной температуре. Затем, к прекатализатору были добавлены 1,3-дифенил-2-пропенил ацетат (0.133 г, 0.53 ммоль), диметилмалонат (0.145 г, 1.1 ммоль), гидрид натрия (0.042 г, 1.06 ммоль) и раствор перемешивался при комнатной температуре 3-48 часов. После этого к реакционной смеси был добавлено 10 мл насыщенного водного раствора NaCl и перемешивали 1 час, затем экстрагировали эфиром. Органическую фазу сушили Na₂SO₄. Отфильтровывали Na₂SO₄, фильтрат концентрировали в вакууме. Очистку продукта проводили Flash хроматографией (силикагель, гексан/EtOAc 9:1). Продукт алкилирования бесцветные кристаллы. Оптический выход определен методом ВЭЖХ с использованием хиральной колонки Chiracel OD, гексан/PrⁱOH=99/1, 1 мл·мин⁻¹, 254 нм.

Палладий-катализируемое сульфонилирование 3-пентен-2-ил карбоната паратолуолсульфинитом натрия (общая методика).

Соответствующий лиганд ($1.1\text{--}2.2 \cdot 10^{-5}$ моль) был добавлен к раствору [Pd(allyl)Cl]₂ (2 мг, $5.5 \cdot 10^{-6}$ моль) в соответствующей растворителе при комнатной температуре. После перемешивания 20 мин, раствор 3-пентен-2-ил карбоната (72.1 мг, $5 \cdot 10^{-4}$ моль) в соответствующем растворителе был добавлен. Перемешивание продолжали еще 20 мин, после чего была добавлена суспензия NaSO₂*p*-Tol (178 мг, 10^{-3} моль) в соответствующем растворителе. После перемешивания в течение 48 часов, был добавлен насыщенный раствор NaCl (10 мл) смесь перемешивалась час и экстрагировалась ТГФ. Затем органическая фаза была высушена MgSO₄ и сконцентрирована в вакууме. Очистку продукта проводили Flash хроматографией (силикагель, гексан/EtOAc 5:1). Продукт сульфонилирования бесцветное масло.

Оптический выход определен методом ГХ с использованием хиральной Lipidex- γ : (2,3-di-O-pentyl-6-O-methyl- γ -cyclodextrin)

Палладий-катализируемое аллильное сульфонилирование 1,3-дифенилаллилацетата пара-толуолсульфинитом натрия (общая методика).

Раствор 3.7 мг (0.01 ммоль) $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$ или 10.3 мг (0.01 ммоль) $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{xCHCl}_3]$ и 7.9 мг (0.02 ммоль) соответствующего лиганда в 5 мл ТГФ перемешивали 40 мин (либо растворяли в 5 мл ТГФ 0.02 ммоль готового комплекса). Затем добавляли 0.1 мл (0.5 ммоль) 1,3-дифенилаллилацетата и перемешивали 15 мин, после чего присыпали 178 мг (1 ммоль) пара-толуолсульфинита натрия. Реакционную смесь перемешивали 48 часов. После этого добавляли 10 мл насыщенного водного раствора NaCl, перемешивали 1 час и экстрагировали ТГФ (3x7 мл). Органическую фазу промывали насыщенным водным раствором NaCl (2x7 мл) и сушили MgSO_4 . Отфильтровывали MgSO_4 , фильтрат перекристаллизовывали из этилового спирта и сушили в вакууме (10 Торр, 12 ч). Продукт – молочно-белое кристаллическое вещество. Оптический выход определен методом ВЭЖХ с использованием хиральной колонки (R, R) WHELK-01, гексан/ Pr^iOH =4/1, 1 мл·мин⁻¹, 254 нм.

Методика палладий-катализируемого аллилирования метилового эфира (2-фенил-*орто*-карборанил-1)фенилуксусной кислоты (проп-2-енил) метилкарбонатом.

Раствор 3.7 мг (0.01 ммоль) $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$ и 0.02 ммоль лиганда XIIв в 4 мл ТГФ или CH_2Cl_2 перемешивали 20 мин. Затем добавили 185 мг (0.5 ммоль) метилового эфира (2-фенил-*орто*-карборанил-1)фенилуксусной кислоты, 0.12 мл (1 ммоль) (проп-2-енил) метилкарбонатом, 0.15 мл (0.6 ммоль) BSA (*N,O*-бис(триметилсилил)ацетамид) и 3 мг (0.03 ммоль) безводного KOAc. Полученный гомогенный раствор выдерживали при комнатной температуре в течение 20 дней. После упаривания большей части растворителя остаток растворили в 30 мл эфира и промыли раствором 5% HCl (2x20 мл), насыщ. раствором NaHCO_3 (20 мл) и водой. Эфирный слой высушили над Na_2SO_4 . Эфир удалили при пониженном давлении, остаток – желтое масло хроматографировали на пластинке размерами 17x23 см со слоем SiO_2 , элюент – петролейный эфир-EtOAc (7:1). Элюент удалили при пониженном давлении. Продукт аллилирования желтое масло. Оптический выход определен методом ВЭЖХ с

использованием хиральной колонки (R, R) WHELK-01, гексан/ Pr^iOH =99/1, 1 мл·мин⁻¹, 254 нм.

Методика проведения палладий-катализируемой перегруппировки *O*-аллилтиокарбамата в *S*-аллилтиокарбамат.

Раствор $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (0.009 г, $8,5 \times 10^{-6}$ моль, 1.7 мольных %) (*dba* - дибензилиденацетон) и лиганда VIIп (0.012 г, 2×10^{-5} моль, 2 мольных % или 0.024 г, 4×10^{-5} моль, 4 мольных %) в 5 мл CH_2Cl_2 перемешивали 20 минут. Затем добавили субстрат (0.171 г, 0.001 моль) и полученный раствор выдерживали 48 часов при 20°C. После этого добавили 10 мл насыщенного раствора NaCl и перемешивали 1 час. Продукт экстрагировали CH_2Cl_2 (3 x 10 мл). Объединенную органическую фазу сушили MgSO_4 , фильтровали, фильтрат упаривали в вакууме (40 торр). Остаток - желтое масло хроматографировали на колонке с силикагелем Kieselgel 60, 0,4 - 0,6 mm (Merck) (2 x 30 см), элюент пентан- EtOAc (4:1). Элюент удалили в вакууме (40 торр). Продукт *S*-(2-Циклогексенил) *N*-метилтиокарбамат - белое кристаллическое вещество. Выход 54% (0.093 г) или 0,166 (97%). Оптический выход определен методом ГХ с использованием октакис-(2,3-*O*-дипентил-6-*O*-метил)- γ -циклодекстриновой хиральной колонки.

Родий-катализируемое гидросилилирование кетонов *a, b* дифенилсиланом. (общая методика).

Раствор $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ (0.004 г, $8,1 \times 10^{-6}$ моль) или $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ (0.0054 г, $8,1 \times 10^{-6}$ моль) и соответствующего лиганда ($16,2\text{--}64,8 \times 10^{-6}$ моль) в толуоле (2 мл) перемешивался в течение 45 мин. при комнатной температуре. После добавления ацетофенона (*a*) или ацетилферроцена (*b*) к реакционной смеси - температура была понижена до 0°C. После чего был добавлен H_2SiPh_2 (0.2 мл, $10,8 \times 10^{-4}$ моль) при 0°C и реакционная смесь перемешивалась 0°C в течение 16 часов. Затем был добавлен раствор *para*-толуолсульфокислоты (1 мг) в MeOH (1 мл) (для *a*). Раствор перемешивался еще 4 часа при комнатной температуре и в случае 1-фенилэтанола(*a*) избыток *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ был нейтрализован NaHCO_3 и растворитель удален на вакууме. В случае 1-ферроценилэтанола (*b*), обработка проводилась в соответствии с

опубликованной методикой [152] Очистка 1-фенилэтанола (а) проводилась перегонкой на Kugelrohr (1 mm Hg, 90–95°C). Оптический выход определен методом ГХ с использованием хиральных колонок Chiraldex В-DM, 1-фенилэтанол (а) или ВЭЖХ (*R,R*)-Whelk-01, Гептан/ Pr^iOH =99/1, 1мл/мин, 254 нм, 1-ферроценилэтанол (b).

V. ВЫВОДЫ

1. Осуществлен синтез свыше 30 хиральных лигандов нового поколения, которые можно сгруппировать в три типа: 1) *P,N*-гибридные фосфиты на основе BINOLa, обладающие азотными донорными центрами аминной или иминной природы; 2) *P,N*-бидентатные арилфосфиты, имеющие ациклический фосфорный центр с высокой π -акцепторностью; 3) азотсодержащие амидофосфиты на основе (*S*)-2-анилинометилпирролидина, располагающие стереогенным атомом фосфора и хиральными периферийными amino- или иминогруппами.
2. Показано, что ациклические *P,N*-гибридные арилфосфиты при координации с атомами Pd(II) и Rh(I) являются типичными хелатообразователями за счет *P,N*-бидентатного связывания.
3. Установлено, что хелатирующая способность циклических фосфитов на основе BINOLa и амидофосфитов, имеющих асимметрический атом фосфора понижена и зависит от стерических свойств лигандов, характера азотного донорного центра и природы используемого металлокомплекса.
4. Показано, что координационное поведение гидрофосфоранов зависит от степени цикличности ГФ и характера исходного металлокомплекса. Бициклический ГСФ образует металлохелаты с участием “открытой” формы гидрофосфорана. Трициклические ГФ демонстрируют поливариантное координационное поведение, формируя соединения следующих типов: *P,N*-металлохелаты; комплексы с *P*-монодентатным связыванием “открытой” формы фосфоранов; фосфоранидные комплексы и системы с сохранением гидрофосфорановой структуры. При этом осуществлено спектральное и структурное детектирование интермедиатов процесса комплексообразования ГФ.
5. Выявлено, что энантиоселективность каталитических процессов с участием хиральных лигандов зависит от природы азотного центра и стерических требований заместителей при асимметрическом атоме углерода и азотном донорном центре. Лиганды, имеющие sp^2 гибридную азотную периферию обладают большей асимметризирующей способностью по сравнению с

лигандами с sp^3 гибридными азотными центрами. Найдена прямая корреляция между величиной энантиоселективности процесса и стерическими требованиями заместителей при азотном и хиральном углеродном атомах.

6. Полученные лиганды успешно применены в реакциях Rh-катализируемого гидросилилирования и Pd-катализируемого аллильного замещения. Так, использование новых хиральных *P,N*-гибридных фосфитных лигандов позволило достичь в реакции Rh-катализируемого гидросилилирования ацетофенона **58%ee**, ацетилферроцена **-60%ee**; в Pd-катализируемой энантиоселективной аллильной перегруппировке тиокарбаматов **47%ee**; в реакции Pd-катализируемого аллильного алкилирования: метилового эфира фенилкарборанилфенил уксусной кислоты - **48%ee**, 3-пент-2-енил карбоната **82%ee**, 1,3-дифенилаллилацетата - **85%ee**; в реакции Pd-катализируемого аллильного сульфонилирования: 3-пент-2-енил карбоната **80%ee**, 1,3-дифенилаллилацетата - **92%ee**.

VI. ЛИТЕРАТУРА

1. *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Ed. I. Ojima). Wiley, New York, 2000
2. Ю.Н. Кукушкин. *Реакционная способность координационных соединений*. Химия, Ленинград, 1987
3. J. Ansell, M. Wills. // Chem. Soc. Rev. 2002, V. 31, P. 259
4. D.J. Wink, T.J. Kwok, A. Yee. // Inorg. Chem. 1990, V 29, P. 5006
5. К.Н. Гаврилов, А.И. Полосухин // Успехи химии 2000, Т. 69, С. 721
6. К.Н. Гаврилов, И.С. Михель // Координац. химия 1998, Т. 24, С. 833
7. К.Н. Гаврилов, И.С. Михель // Координац. химия 1999, Т. 25, С. 83
8. К.Н. Гаврилов, Д.В. Лечкин // Координац. химия 1998, Т. 24, С. 3
9. H.C.L. Abbenhuis, U. Burckhardt, V. Gramlich, A. Togni, A. Albinati, B. Müller // Organometallics 1994, V. 13, P. 4481
10. A. Schnyder, L. Hintermann, A. Togni // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, V. 34, P. 931.
11. A. Schnyder, A. Togni, U. Wiesli // Organometallics 1997, V. 16, P. 255
12. A. Togni, U. Burckhardt, V. Gramlich, P.S. Pregosin, R. Salzmann // J. Am. Chem. Soc. 1996, V. 118, P. 1031
13. P.E. Blöchl, A. Togni. // Organometallics 1996, V. 15, P. 4125
14. U. Burckhardt, V. Gramlich, P. Hofmann, R. Nesper, P.S. Pregosin, R. Salzmann, A. Togni // Organometallics 1996, V. 15, P. 3496
15. A. Togni // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1996, V. 35, P. 1475
16. U. Burckhardt, M. Baumann, A. Togni. // Tetrahedron: Asymmetry 1997, V. 8, P. 155
17. H.C.L. Abbenhuis, U. Burckhardt, V. Gramlich, A. Martelletti, J. Spencer, I. Steiner, A. Togni // Organometallics 1996, V. 15, P. 1614
18. U. Burckhardt, M. Baumann, G. Trabesinger, V. Gramlich, A. Togni // Organometallics 1997, V. 16, P. 5252
19. A. Togni, R. Dorta, C. Köllner, G. Pioda // Pure and Appl. Chem. 1998, V. 70, P.1477
20. J. Sprinz, G. Helmchen // Tetrahedron Lett. 1993, V. 34, P. 1769

21. G.J. Dawson, C.G. Frost, J.M.J. Williams, S.J. Coote // *Tetrahedron Lett.* 1993, V. 34, P. 3149
22. P. von Matt, A. Pfaltz // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, V. 32, P. 566
23. Š. Vyskočil, M. Smrčina, V. Hanuš, M. Polášek, P. Kočovský // *J. Org. Chem.* 1998, V. 63, P. 7738
24. C.G. Frost, J. Howarth, J.M.J. Williams // *Tetrahedron: Asymmetry* 1992, V. 3, P. 1089
25. J. Sprinz, M. Kiefer, G. Helmchen, M. Reggelin, G. Huttner, O. Walter, L. Zsolnai // *Tetrahedron Lett.* 1994, V. 35, P. 1523
26. H. Steinhausen, M. Reggelin, G. Helmchen // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, V. 36, P. 2108
27. H. Rieck, G. Helmchen // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, V. 34, P. 2687
28. P. Sennhenn, B. Gabler, G. Helmchen // *Tetrahedron Lett.* 1994, V. 35, P. 8595
29. P. von Matt, O. Loiseleur, G. Koch, A. Pfaltz, C. Lefeber, T. Feucht, G. Helmchen // *Tetrahedron: Asymmetry* 1994, V. 5, P. 573
30. G.J. Dawson, J.M.J. Williams, S.J. Coote // *Tetrahedron Lett.* 1995, V. 36, P. 461
31. G.J. Dawson, J.M.J. Williams, S.J. Coote // *Tetrahedron: Asymmetry* 1995, V. 6, P. 2535
32. J.F. Bower, J.M.J. Williams // *Synlett* 1996, P. 685
33. G. Koch, A. Pfaltz // *Tetrahedron: Asymmetry* 1996, V. 7, P. 2213
34. R. Jumnah, A.C. Williams, J.M.J. Williams // *Synlett* 1995, P. 821
35. O. Loiseleur, P. Meier, A. Pfaltz // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, V. 35, P. 200
36. O. Loiseleur, M. Hayashi, N. Schmees, A. Pfaltz // *Synthesis* 1997, P. 1338
37. A. Sudo, K. Saigo // *J. Org. Chem.* 1997, V. 62, P. 5508
38. B. Gläser, H. Kunz // *Synlett* 1998, P. 53
39. P.A. Evans, T.A. Brandt // *Tetrahedron Lett.* 1996, V. 37, P. 9143
40. S.R. Gilbertson, C.-W.T. Chang // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1997, P. 975
41. S.R. Gilbertson, C.-W.T. Chang // *J. Org. Chem.* 1998, V. 63, P. 8424
42. A. Pfaltz, // *J. Heterocyclic Chem.* 1999, V. 36, P. 1437
43. R. Pretôt, G.C. Lloyd-Jones, A. Pfaltz // *Pure Appl. Chem.*, 1998, V.70, No 5, P. 1035
44. R. Pretôt, A. Pfaltz // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1998, V. 37, No 3, P. 323

45. A.K.H. Knobel, I.H. Escher, A. Pfaltz // *Synlett*, 1997, P. 1429
46. I.H. Escher, A. Pfaltz // *Tetrahedron*, 2000, V. 56, P. 2879
47. A. Pfaltz // *Synlett*, 1999, No S1, P. 835
48. R. Hilgraf, A. Pfaltz // *Synlett*, 1997, No 11, P. 1814
49. J. M. Brunel, T. Constantieux, G. Buono // *J. Org. Chem*, 1999, V. 64, P. 8940
50. J. M. Brunel, T. Constantieux, A. Labande, F. Lubatti, G. Buono // *Tetrahedron: Lett.*, 1997, V. 38, No 34, P. 5971
51. T. Constantieux, J. M. Brunel, A. Labande, G. Buono // *Synlett*, 1998, P. 49
52. G. Delapierre, T. Constantieux, J. M. Brunel, G. Buono // *Eur. J. Org. Chem.*, 2000, P. 2507
53. G. Muchow, J.M. Brunel, M.Maffei, O. Pardigon, G. Buono // *Tetrahedron*, 1998, V. 54, P. 10435
54. J.M. Brunel, A. Tenaglia, G. Buono // *Tetrahedron: Asymmetry* 2000, V. 11, P. 3585
55. J.M. Brunel, B.Del Campo, G. Buono // *Tetrahedron: Lett.*, 1998 V. 39, P. 9663
56. G. Delapierre, J.M. Brunel, T.Constantieux, G. Bruono // *Tetrahedron: Asymmetry*, 2001, V. 12, P. 1345
57. C.G. Arena, D. Drommi, F. Faraone // *Tetrahedron:Asymmetry*, 2000, V. 11, P. 2765
58. C.G. Arena, D. Drommi, F. Faraone // *Tetrahedron: Asymmetry*, 2000, V. 11, P. 4753
59. L.A. Arnold, R. Imbos, A. Mandoli, A.H.M. de Vries, R. Naasz, B.L. Feringa // *Tetrahedron*, 2000, V. 56, P. 2865
60. C.G. Arena, G.P. Calabro, G. Francio, F. Faraone // *Tetrahedron: Asymmetry*, 2000, V. 11, P. 2387
61. D. Drommi, F. Faraone, G. Francio // *Organometallics*, 2002, V. 21, P. 761
62. A. Alexakis, J. Vastra, J. Burton, P. Mangeney // *Tetrahedron: Asymmetry*, 1997, V. 8, P. 3193
63. A. Alexakis, J. Vastra, C. Benhaim, P. Mangeney // *Tetrahedron: Lett.*, 1998, V. 39, P. 7869
64. A. Alexakis, J. Burton, J. Vastra, C. Benhaim, X. Fournioux, A. Van den Heuvel, J.-M. Leveque, F. Maze, S. Rosset // *Eur. J. Org. Chem.*, 2000, P. 4011
65. A. Alexakis, C. Benhaim // *Tetrahedron: Asymmetry*, 2001, V. 12, P. 1151
66. O. Huttenloch, E. Laxman, H. Waldman // *Chem. Commun.*, 2002, P. 673

67. M. Dieguez, A. Ruiz, C. Claver // *Tetrahedron: Asymmetry*, 2001, V. 12, P. 2861
68. R. Kranich, K. Eis, O. Geis, S. Muhle, J. W. Bata, H.-G. Schmalz // *Chem. Eur. J.*, 2000, V. 6, No. 15, P. 2874
69. F. Blume, S. Zemolka, T. Fey, R. Kranich, H.-G. Schmalz // *Adv. Synth. Catal.*, 2002, V. 344, No. 8, P. 868
70. B. Gotov, H.-G. Schmalz // *Org. Lett.*, 2001, V. 3, No. 11, P. 1753
71. D. Bondoux, I. Tkatchenko, D. Houalla et al. // *J.Chem.Soc.,Chem.Comm.* 1978, P. 1022
72. C. Pradat, J.G. Riess, D. Bondoux et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1979, V. 101, № 8, P. 2234.
73. D. Bondoux, B.F. Mentzen, I. Tkatchenko // *Inorg. Chem.* 1981, V. 20, № 3, P. 839.
74. F. Jeanneaux, J.G. Riess, J. Wachter // *Inorg. Chem.* 1984, V. 23, № 19, P. 3036.
75. J. Wachter, F. Jeanneaux, G. Le Borgne, J.G. Riess // *Organometallics*, 1984, V. 3, № 7, P. 1034.
76. K.N. Gavrilov, I.S. Michel, A.T. Teleshev, E.E. Nifantsev // *J. Organomet. Chem.* 1993. V. 461. № 1-2. P. 229.
77. K.N. Gavrilov, A.T. Teleshev, E.E. Nifantsev // *J. Organomet. Chem.* 1993. V. 461. № 1-2. P. 233
78. К.Н. Гаврилов, А.Т. Телешев // *Коорд. химия*. 1994. Т. 20. № 10. С. 786.
79. S. Agbossou, M.C. Bonnet, I. Tkatchenko // *Nouv. J. Chim.* 1985 V. 9. № 5. P. 311.
80. К.Н. Гаврилов, И.С. Михель, Е.Г. Орлова, А.Т. Шуваев, А.В. Козинкин // *Коорд. химия*. 1993, Т. 19, № 4, С. 326.
81. И.С. Михель, К.Н. Гаврилов // *Коорд. химия*. 1994. Т. 20. № 1. С. 54.
82. Vannoorenberghe, Yv.; Buono, G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1990, V. 112, P. 6142.
83. Contreras, R. // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 1994, V. 87, P. 49.
84. Tlahuextl, M.; Martinez-Martinez, F. J.; Rosales-Hoz, M. J.; Contreras, R. // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 1997, V. 123, P. 5.
85. Marchi, C.; Fotiadu, F.; Buono, G. // *Organometallics* 1999, V. 18, P. 915.
86. Marchi, C.; Igau, A.; Majoral, J. P.; Buono, G. // *J. Organomet. Chem.* 2000, V. 599, P. 304.
87. Marchi, C.; Buono, G. // *Inorg. Chem.* 2000, V. 39, P. 2951.

88. S.Deerenberg, P.C.J.Kamer, P.W.N.M.van Leeuwen. // *Organometallics*, 2000, V. 19, P. 2065
89. M.Diequez, S.Deerenberg, O.Pamies, C.Claver, P.W.N.M.vanLeeuwen, P.C.J.Kamer. // *Tetrahedron:Asymmetry*, 2000, V. 11, P. 3161
90. S.Deerenberg, H.S.Schrekker, G.P.F.vanStrijdonck, P.C.J.Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, J. Fraanje, K. Goubitz. // *J. Org. Chem.*, 2000, V. 65, P. 4810
91. S.Deerenberg, O.Pamies, M.Diequez, C.Claver, P.C.J.Kamer, P.W.N.M.van Leeuwen. // *J. Org. Chem.*, 2001, V. 66, P. 7626
92. K.N. Gavrilov, O.G. Bondarev, R.V. Lebedev, A.I. Polosukhin, A.A. Shyryaev, S.E. Lyubimov, P.V. Petrovskii, S.K. Moiseev, V.N. Kalinin, N.S. Ikonnikov, V.A. Davankov, A.V. Korostylev // *J. Organomet. Chem.*, 2002, V. 655, No.1-2, P 204-217
93. К.Н. Гаврилов // *Журн. неорган. химии* 1997, Т. 42, С. 433
94. К.Н. Гаврилов, А.И. Полосухин // *Координац. химия* 2000, Т. 26, С. 695
95. F. Fache, E. Schulz, M.L. Tommasino, M. Lemaire // *Chem. Rev.* 2000, P.2159
96. M.A. Esteruelas, E. Sola, L.A. Oro // *J. Organomet. Chem.* 1990, V. 387, P. 103
97. K.N. Gavrilov, A.V. Korostylev, O.G. Bondarev, A.I. Polosukhin, V.A. Davankov // *J. Organomet. Chem.* 1999, V. 585, P. 290
98. L. Dahlenlury, R. Gotz // *J. Organomet. Chem.* 2001, V. 619, P. 88
99. E. Rotondo, G. Battaglia, G. Giordano, F.P. Cusmano // *J. Organomet. Chem.* 1993, V. 450, P. 245
100. S.D. Pastor, A. Togni // *Inorg. Chim. Acta* 1989, V. 159, P. 3
101. S.M. Aucott, A.M.Z. Slawin, J.D. Woolins // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2000, P. 2555
102. A. Habtemariam, B. Watohman, B.S. Potter, R. Palmer, S. Parsons, A. Parkin, P.J. Sadler // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2001, P. 1306.
103. G. Francio, C.G. Arena, F. Faraone, C. Graiff, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 1999, P. 1219.
104. И.С. Михель, К.Н. Гаврилов, А.И. Полосухин, А.И. Ребров // *Изв. АН, Сер. Хим.*, 1998, Т. 47, № 8, С. 1627
105. D.D. Ellis, G. Harrison, A.G. Orpen, H. Phetmung, P.G. Pringle, J.G. de Vries, H. Oevering. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2000, P. 671.

106. К.Н. Гаврилов, И.С. Михель, К.А. Лысенко, М.Ю. Антипин, Г.И. Тимовеева, А.И. Полосухин, А.В. Коростылев // Журн. неорган. химии 1997, Т. 42, № 4, С. 593
107. K.N. Gavrilov, A.I. Polosukhin, O.G. Bondarev, A.V. Korostylev, S.E. Lyubimov, A.A. Shiryaev, Z.A. Starikova, V.A. Davankov. // Mendeleev Commun. 2001, P. 33.
108. К.Н. Гаврилов, И.С. Михель // Коорд. химия 1997, Т. 23, С. 523.
109. C.L. Cobbe, D.D. Ellis, A.G. Orpen, P.G. Pringle. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2000, P. 1101.
110. К.Н. Гаврилов, А.В. Коростылев, Г.И. Тимофеева, А.И. Полосухин, О.Г. Бондарев, П.В. Петровский // Коорд. химия 1998, Т. 24, № 8, С. 610
111. J. Park, Z. Quan, S. Lee, K.H. Ahn, C.-W. Cho. // J. Organomet. Chem. 1999, V. 584, P. 140.
112. K. Ito, R. Kashiwagi, K. Iwasaki, T. Katsuki. // Synlett 1999, P. 1563
113. B. Weise, G. Helmchen // Tetrahedron Lett. 1998, V. 39, P. 5727
114. V.N. Babin, P.M. Raevskii, K.G. Shchitkov, L.V. Snegur, Yu.S. Nekrasov // Mendeleev Chemistry Journal 1995, V. 39, P. 17.
115. K.N. Gavrilov, O.G. Bondarev, R.V. Lebedev, A.A. Shiryaev, S.E. Lyubimov, A.I. Polosukhin, G.V. Grintselev-Knyazev, K.A. Lyssenko, S.K. Moiseev, N.S. Ikonnikov, V.N. Kalinin, V.A. Davankov, A.V. Korostylev, H.-J. Gais // Eur. J. Inorg. Chem. 2002, P. 1367-1376.
116. A.V. Korostylev, O.G. Bondarev, A.Yu. Kovalevsky, P.V. Petrovskii, V.A. Davankov, K.N. Gavrilov // Inorg. Chim. Acta, P. 2001, V. 312, P. 117
117. Y.M. Malone, P.J. Guiry // J. Organomet. Chem. 2000, V. 603, P. 110.
118. A.I. Polosukhin, O.G. Bondarev, S.E. Lyubimov, A.V. Korostylev, K.A. Lyssenko, V.A. Davankov, K.N. Gavrilov // Tetrahedron:Asymmetry 2001, V. 12, No. 15, P. 2197-2204.
119. О.Г. Бондарев, К.Н. Гаврилов, В.Н. Царев, В.А. Даванков, Г.-Й. Гайс // Изв. АН, Сер. Хим., 2002, № 9, С 1604-1606
120. H. Eichelmann, Gais, H.-J. // Tetrahedron: Asymmetry 1995, V. 6, P. 643.
121. O.G. Bondarev, S.E. Lyubimov, A.A. Shiryaev, N.E. Kadilnikov, V.A. Davankov, K.N. Gavrilov // Tetrahedron:Asymmetry 2002, V. 13, No. 15, P. 1587-1588.

122. О.Г. Бондарев, К.Н. Гаврилов, В.Н. Царев, В.А. Даванков, Р.В. Лебедев, С.К. Моисеев, В.Н. Калинин // Изв. АН, Сер. Хим., 2002, № 3, С. 484-488.
123. С. G. Arena, F. Faraone, M. Lanfranchi, E. Rotondo, A. Tiripicchio // Inorg. Chem., 1992, V. 31, P. 4797.
124. Э. Е. Нифантьев, Т. А. Шиковец, К. Н. Гаврилов, А. Т. Телешев // Координац. Химия, 1986, Т. 12, С. 854.
125. К. Н. Гаврилов, А. В. Коростылев, О. Г. Бондарев, П. В. Петровский, К. А. Лысенко, А. И. Полосухин, В. А. Даванков // Изв. АН, Сер.хим., 2000, С. 530
126. В. М. Trost, D. L. Van Vranken // Chem. Rev., 1996, V. 96, P. 395.
127. D.-R. Hou, K. Burgess // Org. Lett., 1991, V. 1, P. 1745.
128. К. Н. Гаврилов, И. С. Михель, Д. В. Лечкин, А. И. Ребров, Г. В. Черкаев, Г. И. Тимофеева, М. Г. Виноградов // Журн. Неорган. Химии, 1997, Т. 42, С. 1676
129. C.D. Montgomery // Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. 1993, V. 84, P. 23
130. К.Н. Gavrilov, A.V. Korostylev, A.I. Polosukhin, O.G. Bondarev, A.Yu. Kovalevsky, V.A. Davankov // J. Organomet. Chem. 2000, V. 613, P. 148
131. M. Brookhart, M.L.H. Green // J. Organomet. Chem. 2000, V. 250, P. 395
132. А.Г. Гинзбург // Успехи химии 1988, Т. 57, С. 2046
133. К. Н. Гаврилов, И. С. Михель // Успехи химии, 1996, Т. 65, С. 242
134. J.C. Anderson, R.J.Cubbon, J.D. Harling // Tetrahedron: Asymmetry 2001, V. 12, P. 923
135. J. Andrieu, J.-M. Camus, J. Dietz, P. Richard, R. Poli // Inorg. Chem. 2001, V. 40, P. 1597
136. M.B. Dinger, M.J. Scott. // Inorg. Chem. 2001, V. 40, P. 856
137. M.C. Bonnet, S. Agbossou, I. Tkatchenko, R. Faure, H. Loiseleur // Acta Cryst. 1987, V. C43, P. 445
138. M. Barber, J.A. Connor, M.F. Guest, I.H. Hillier, M.Schwarz, M. Stacey // J. Chem. Soc. Farad. Trans II 1973, V. 64, P. 551
139. В.И.Нефедов, *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений*, Химия, Москва, 1984.
140. К.Н. Гаврилов, И.С. Михель, А.И. Полосухин, А.И. Ребров, Г.Н. Черкаев, Г.И. Тимофеева // Коорд. химия 1997, Т. 23, № 12, С. 925

141. A.V. Korostylev, O.G. Bondarev, K.A. Lyssenko, A.Yu. Kovalevsky, P.V. Petrovskii, G.V. Tcherkaev, I.S. Mikhel, V.A. Davankov, K.N. Gavrilov // *Inorg. Chim. Acta*. 1999, V. 295/2, P. 164
142. K.N. Gavrilov, A.V. Korostylev, P.V. Petrovskii, A.Yu. Kovalevsky, V.A. Davankov // *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 1999, V. 155, P. 15
143. K. Toyota, Y. Yamamoto, Kin-ya Akiba // *J. Organomet. Chem.*, 1999, V. 586, P. 171
144. K. B. Dillon // *Chem. Rev.*, 1994, V. 94, P. 1441
145. Ю.С. Варшавский, Т.Г. Черкасова // *Журн. неорган. Химии*. 1967. Т. 12, № 6, С. 1709
146. J. A. McCleverty, G. Wilkinson // *Inorg. Synth.*, 1966, V. 8, P. 211
147. D.Drew, J.R.Doyle // *Inorg. Synth.* 1972, V. 13, P. 52
148. *Руководство по неорганическому синтезу*, под ред. Г. Брауэра, Мир, Москва, 1986, Т. 6, С. 2019. [*Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ed. G. Brauer, FEV, Stuttgart, 1981
149. H. S. Lee, J. Y. Bae, J. Ko, Y.S. Kang, H.S. Kim, S. J. Kim, J. H. Chung, S. O. Kang // *J. Organomet. Chem.*, 2000, V. 614-615, P. 83
150. P.R. Auburn, P.B. McKenzie, B. Bosnich // *J. Am. Chem. Soc.* 1985, V. 107, P. 2033
151. F.R. Hartley, S.G. Murray, C.A. McAuliffe // *Inorg. Chem.* 1979, V. 18, P. 1394
152. R. Kuwano, M. Sawamura, J. Shirai, M. Takahashi, Y. Ito // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2000, V. 73, P. 485

Искренне благодарю:

Своих научных руководителей доктора химических наук, профессора В.А. Даванкова и доктора химических наук, профессора К.Н. Гаврилова за неоценимый вклад в дело моего профессионального становления и поддержку при выполнении диссертационной работы;

к.х.н. А.В. Коростылева, к.х.н. А.И. Полосухина, аспиранта ЛССП ИНЭОС РАН В.Н. Царева и аспиранта РГПУ А.А. Ширяева за многоплановую помощь в ходе работы над диссертацией, а также студента РГПУ С.Е. Любимова за помощь в синтетической работе.

Выражаю глубокую признательность за помощь в получении и интерпретации данных:

ЯМР-спектроскопии – П.В. Петровскому, А.С. Перегудову (ИНЕОС РАН)

ИК-спектроскопии – Б.В. Локшину, М.Г. Езерницкой (ИНЭОС РАН) и Е.Д. Лубуж (ИОХ РАН)

РСА – К.А. Лысенко, Г.В. Гринцелеву-Князеву (ИНЭОС РАН)

РЭС – И.О. Волкову (ИНЭОС РАН)

масс-спектрометрии – Ю.П. Козьмину (ИБОХ РАН), А.П. Плешаковой (ИНЭОС РАН)

хроматографического анализа - М.М. Ильину (ИНЭОС РАН)

седиментационного анализа – Г.И. Тимофеевой

каталитических экспериментов – проф. В.Н. Калинин (ИНЭОС РАН), Prof. H.-J. Gais (German), Prof. P.A. Evans (USA)

Особая благодарность фирме Haldor Topsøe A/S за финансовую поддержку моей аспирантской деятельности.