

# Хиральные P,N-бидентатные лиганды в координационной химии и органическом катализе с участием родия и палладия

К.Н.Гаврилов, А.И.Полосухин

*Рязанский государственный педагогический университет им. С.А.Есенина*

390000 Рязань, ул. Свободы, 46, факс (091)244–4390

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095)135–6471*

Систематизированы и обсуждены данные по синтезу комплексных соединений родия и палладия с оптически активными P,N-бидентатными лигандами и их применению в гомогенном асимметрическом катализе. Рассмотрено влияние природы P,N-бидентатных соединений на строение металлокомплексов и энантиоселективность в катализе. Обсуждены реакции аллильного замещения, кросс-сочетания, гидроборирования, гидросилирования, катализируемые комплексами Rh или Pd с оптически активными P,N-бидентатными лигандами, и перспективы развития этой области химии.

Библиография — 186 ссылок.

## Оглавление

I. Введение	721
II. P,N-Бидентатные фосфорзамещенные ферроцены	722
III. P,N-Бидентатные фосфорсодержащие 4,5-дигидрооксазолы	726
IV. Другие группы хиральных P,N-бидентатных лигандов	730
V. Заключение	739

## I. Введение

К числу фундаментальных проблем, исследуемых на стыке химических дисциплин, относится координационное поведение би- и полифункциональных лигандов. Эта проблема включает конкуренцию лигандов за связывание с атомами металлов, донорно-акцепторные взаимодействия, изомерию комплексов, стерео- и региоселективный синтез координационных соединений, специфическое комплексообразование в биологически важных объектах.<sup>1</sup> Особый интерес представляют фосфорсодержащие соединения, играющие исключительно важную роль в развитии представлений о координационной связи, геометрии и структуре комплексов, взаимном влиянии внутрисферных лигандов, а также в металлокомплексном катализе.<sup>2,3</sup> Активно изучают системы, содержащие помимо фосфорного донорного центра иной химической природы. Большое значение имеют P,N-бидентатные лиганды. Они обладают свойствами как мягкого, так и жесткого основания и способствуют перераспределению функций в каталитическом цикле, образо-

ванию биметаллических структур, определенной организации координационной сферы металла. Так, P,N-бидентатные лиганды могут обеспечить *чис-* и *транс*-хелатирование, мостиковое связывание по типу «голова к хвосту» и «голова к голове» (в том числе в структурах со связью металл–металл), P-монодентатную координацию. Конкретный тип координации зависит в первую очередь от длины мостика, соединяющего донорные атомы. Системы с двумя мостиковыми звеньями — типичные хелатообразователи и мостиковый тип координации для них практически не известен, а трехзвенные системы могут осуществлять мостиковое связывание. Координация P,N-систем центральным атомом приводит к появлению в молекуле металлокомплекса двух качественно отличающихся фрагментов, которые содержат донорные центры с разными стерическими и электронными характеристиками. Будучи структурно диссимметричными, P,N-бидентатные лиганды характеризуются и выраженной электронной асимметрией; причем возможно широко варьировать как стерические и электронные параметры донорных центров, так и природу связывающего их мостика. Перечисленные выше особенности важны в асимметрическом катализе, где играют роль очень тонкие структурные и электронные изменения в природе лиганда. Поэтому вполне закономерно, что наиболее существенные успехи в проведении процессов энантиоселективного катализа, таких как кросс-сочетание, аллилирование, гидроборирование, гидросилирование, достигнуты благодаря использованию металлокомплексов с P,N-бидентатными хиральными лигандами.

Сведения о роли оптически активных P,N-бидентатных лигандов в координационной химии и катализе приведены в нескольких монографиях и обзорах.<sup>4–10</sup> Однако содержащаяся в них информация касается либо конкретной узкой

**К.Н.Гаврилов.** Доктор химических наук, профессор кафедры химии РГПУ. Телефон: (091)277–0162, e-mail: chem@ttc.ryazan.ru  
Область научных интересов: координационная химия би- и полифункциональных фосфорсодержащих лигандов.

**А.И.Полосухин.** Аспирант лаборатории стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН. Телефон: (095)135–2548, e-mail: davank@ineos.ac.ru  
Область научных интересов: координационная химия P,N-бидентатных производных фосфористой кислоты.

Дата поступления 29 февраля 2000 г.

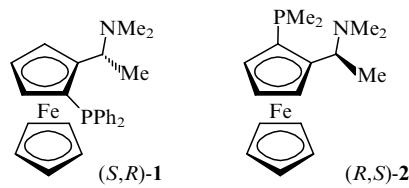
группы соединений (например, ферроценильных систем<sup>8</sup>), либо определенной катализитической реакции. Настоящий обзор — первая попытка суммировать и систематизировать роль хиальных P,N-бидентатных лигандов в координационной химии и в асимметрическом катализе. При этом основное внимание уделено работам последних 15 лет и, в первую очередь, публикациям 1990-х годов, на которые пришелся период стремительного развития анализируемой области химии. В обзоре рассмотрены только собственно P,N-бидентатные системы, не имеющие дополнительных донорных центров (т.е. не содержащие атомов O, S, Se, As и дополнительных атомов N и P), и обсуждены только комплексы родия и палладия. Хотя есть примеры использования в энантиоселективном катализе комплексов W(0),<sup>11</sup> Au(I),<sup>12,13</sup> Ir(I),<sup>14</sup> Pt(II),<sup>15</sup> лидерство двух упомянутых выше металлов несомненно.

В основу классификации литературных данных нами положена структура лигандов. Такой подход предполагается целесообразным, поскольку позволяет систематизировать достижения как координационной химии, так и катализа. Классификация по типам органических реакций более логична для рассмотрения проблем энантиоселективного катализа, в то время как для координационной химии принятая классификация по металлам и основным исходным металлокомплексам. При одновременном рассмотрении этих проблем природа P,N-бидентатного лиганда является объединяющим началом. Обсуждение фосфорзамещенных ферроценов и дигидрооксазолов выделено в отдельные главы. Основанием для этого послужила их выдающаяся роль в асимметрическом катализе. Лианды этого типа обеспечивают высокие выходы и высокую энантиоселективность процессов, а также дают возможность исследовать некоторые аспекты механизмов катализа, например роль планарной хиральности ферроценильного фрагмента. Фосфорзамещенные дигидрооксазолы представляют особую группу лигандов, разрабатываемых для высокоэффективного аллирования. Изменение стерических и электронных параметров *sp*<sup>2</sup>-гибридизованного донорного атома азота, входящего в состав пятичлененного цикла, влияет на свойства лиганда и каталитическую активность металлокомплекса. Довольно пестрая группа остальных лигандов систематизирована по природе азотного донорного центра; особо выделены соединения с фосфитным донорным центром. Кроме того, по мере возможности, при компоновке материала мы постарались, соблюдая хронологию, сгруппировать работы наиболее результативных научных школ, а также подробно рассмотреть наиболее важные катализитические процессы.

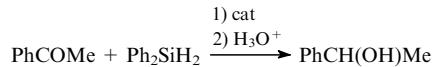
## II. P,N-Бидентатные фосфорзамещенные ферроцины

### 1. Лианды с *sp*<sup>3</sup>-гибридизированным донорным атомом азота. Аминоалкилферроценилфосфины

В 1974 г., в самом начале становления металлокомплексного асимметрического катализа, было опубликовано сообщение<sup>16</sup> о синтезе (*S,R*)-1-(1-диметиламиноэтил)-2-дифенилфосфиноферроцина ((*S,R*)-1, (*S,R*)-PPFA)<sup>†</sup> и (*R,S*)-1-(1-диметиламиноэтил)-2-диметилфосфиноферроцина ((*R,S*)-2, (*R,S*)-MPFA) — первых представителей хиальных P,N-бидентатных фосфорсодержащих лигандов.

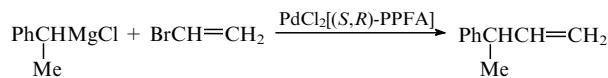


Новые лианды были испытаны<sup>16</sup> в энантиоселективном гидросилилировании ряда прохиральных кетонов. Наилучший результат (выход 89%, *ee* 49%) достигнут в реакции ацетофенона с дифенилсиланом в присутствии [Rh(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>)Cl]<sub>2</sub>·4L, где L = (*R,S*)-MPFA ((*R,S*)-2).

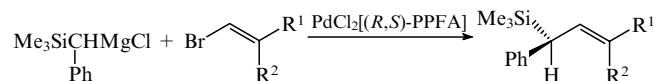


cat = [Rh(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>)Cl]<sub>2</sub>·4(*R,S*)-MPFA.

Оказалось, что (*R,S*)-2 заметно эффективнее, чем лучшие в то время моно- и бидентатные фосфорные лианды — (*R*)-PhCH<sub>2</sub>(Ph)(Me)P\* и 2,3-*O*-изопропилиден-2,3-дигидрокси-1,4-бис(дифенилфосфин)бутан ((—)-DIOP).<sup>16</sup> Было также обнаружено, что замена диметиламиногруппы в боковой цепи лиганда (*R,S*)-2 на атом водорода приводит к резкому снижению стереоселективности. Эти исследования открыли новое направление в поиске бидентатных хиальных лигандов для металлокомплексного катализа. При этом исследователи использовали сразу две плодотворные концепции — сочетание в молекуле оптически активного лиганда двух разных донорных центров (фосфорного и азотного) и двух разных типов хиральности (центральной и планарной). Были созданы модификации PPFA ((*S,R*)-1) (например, путем замены метильных заместителей при азотном центре на Et, Pr<sup>i</sup>, Bu<sup>i</sup> и др.).<sup>17</sup> P,N-Бидентатные лианды испытаны в других асимметрических каталитических процессах. В реакции кросс-сочетания (1-фенилэтил)магнийхлорида с винилбромидом при катализе комплексом PdCl<sub>2</sub>[(*S,R*)-PPFA] получен (*S*)-3-фенилбут-1-ен с выходом 82% (*ee* 61%).<sup>17,18</sup>

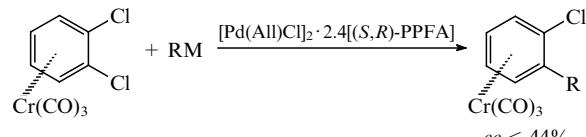


Энантиомер лиганда (*S,R*)-1 — (*R,S*)-PPFA — также в комплексе с PdCl<sub>2</sub> в подобных реакциях обеспечивает еще более высокую энантиоселективность.<sup>19</sup>



R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = H (*ee* 85%); R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = H (*ee* 95%); R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H (*ee* 96%).

Бидентатный лиганда (*S,R*)-1 помимо центральной способен индуцировать и планарную хиральность.<sup>20</sup>



R = CH = CH<sub>2</sub>, C(Me) = CH<sub>2</sub>, CH = CHBu;

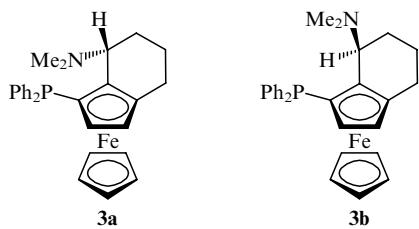
M = SnBu<sub>3</sub>, MgCl, ZnCl, B(OH)<sub>2</sub>; All = CH<sub>2</sub> = CHCH<sub>2</sub>.

Для (*S,R*)-1, а также для его близкого аналога, имеющего при атоме фосфора два *tert*-бутильных заместителя, получен ряд катионных комплексов родия(I), в том числе [(NBD)Rh(L)]<sup>+</sup>X<sup>−</sup> (NBD — норборнадиен, X<sup>−</sup> = PF<sub>6</sub><sup>−</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>−</sup>), [(COD)Rh(L)]<sup>+</sup>Y<sup>−</sup> (COD — циклооктадиен, Y<sup>−</sup> = BF<sub>4</sub><sup>−</sup>, BP<sub>4</sub><sup>−</sup>), тщательно исследованных методами ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P, ИК-спектроскопии и кондуктометрии. Структура комплекса

† Здесь и далее первой обозначается конфигурация ферроценильного остова.

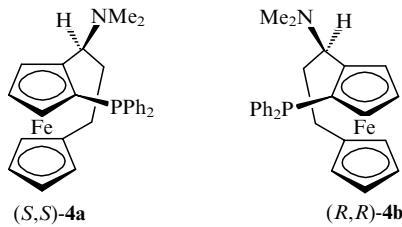
$\{(NBD)Rh[(R,S)-PPFA]\}^+PF_6^-$  установлена с помощью РСА.<sup>21</sup> Показано, что во всех случаях образуется металлохелатный цикл. Использование этих комплексов в качестве катализаторов гидрирования *N*-ацетил- $\alpha$ -аминокоричной кислоты обеспечивает *ee* до 84%.<sup>21,22</sup>

Дальнейшее изучение хиральных фосфорзамещенных ферроценов проводили главным образом две исследовательские группы: Вайсенштайннер с соавт.<sup>23–28</sup> и Тогни с соавт.<sup>29–39</sup> Так, Вайсенштайннером с соавт.<sup>23,24</sup> синтезированы эпимерные ферроцильные P,N-бидентатные лиганды — (*R,R*)-PTFA (**3a**) и (*R,S*)-PTFA (**3b**).



В модельной реакции кросс-сочетания (1-фенилэтил)-магнийхлорида с винилбромидом комплекс  $PdCl_2[(R,R)-PTFA]$  позволяет достичь *ee* 79% при почти количественном химическом выходе 3-фенилутена, в то время как в присутствии  $PdCl_2[(R,S)-PTFA]$  — *ee* только 4%. Таким образом, в этом случае энантиоселективность процесса определяется центральной хиральностью лигандов **3a,b**. Этот результат резко контрастирует с результатами катализа на комплексах никеля, когда в присутствии (*R,S*)- и (*R,R*)-PPFA были получены близкие величины оптических выходов.<sup>17</sup> Строение катализатора  $PdCl_2[(R,R)-PTFA]$  изучено методами спектроскопии ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$ . Данные РСА показали, что длина связи  $Pd-P$  (2.207(2) Å) близка к средним значениям для *cis*-дихлоридных комплексов палладия(II) с аминофосфиновыми лигандами.<sup>24</sup> В дальнейшем с привлечением данных мультиядерного ЯМР (в том числе методик INDOR и EXSY) и РСА детально исследовали<sup>25</sup> комплексы палладия(II) —  $\{Pd(\eta^3-C_4H_7)[(R,R)-PTFA]\}^+Tf^-$  — и палладия(0) —  $\{Pd[(R,R)-PTFA]\}L$ , где  $Tf = CF_3SO_3$ ,  $L$  — малеиновый ангидрид или диметилфумарат. Сделан вывод, что более конформационно жесткий, чем PPFA, лиганд PTFA обладает и более сильным хелатирующим эффектом. Попытка<sup>26</sup> использовать (*S,S*)-PTFA в качестве лиганда в асимметрическом гидроформилировании стирола оказалась неудачной: для катализатора на основе родия(I) *ee* 0.5%, а для катализатора на основе платины(II) — 7–21%. Авторы работы<sup>26</sup> объяснили это с достаточно малым хелатным углом PTFA, особенно при связывании с платиной(II).

Получены также<sup>27,28</sup> энантиомерные ферроцильные бидентатные лиганды **4a,b** — соединения, родственные по структуре PPFA и PTFA; синтезированы комплексы лиганда **4a** с  $PdCl_2$  и лиганда **4b** с  $PdClMe$ ,  $PdMe_2$  и  $PdPh_2$ .

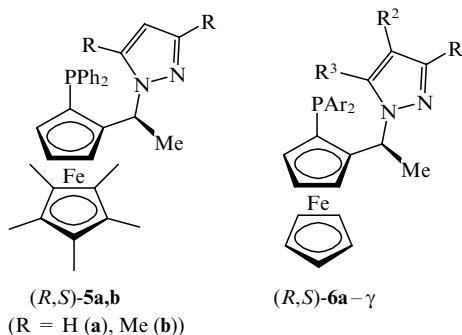


Строение лигандов **4a,b** и комплексов на их основе, перспективных в асимметрическом катализе, изучено методами РСА и мультиядерного ЯМР, в том числе низкотемпературного. На основании уширения резонансных сигналов диастереотопных метильных групп в палладиевых комплексах соединений **4a,b** предложен<sup>28</sup> низкий энергетический барьер разрыва связи  $Pd-N$ .

## 2. Лиганды с $sp^2$ -гибридизированным донорным атомом азота

### a. Ферроцилфосфинопиразолы

Исследование P,N-бидентатных лигандов на основе ферроцена получило новый импульс в результате работ Тогни с соавт.<sup>29–39</sup> Начав с относительно небольших структурных изменений — введение одной или пяти метильных групп в незамещенное кольцо (*S,R*)- или (*R,S*)-PPFA,<sup>29</sup> — он использовал затем весьма удачный прием — замену диметиламиногруппы на пиразольный цикл. Так была создана серия 1-диарилфосфино-2-[1-(пиразол-1-ил)этил]ферроценов **5a,b**<sup>29</sup> и **6a–γ**.<sup>30–32</sup>



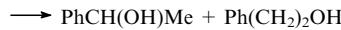
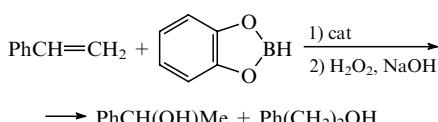
(*R,S*)-**5a,b**  
(*R,S*)-**6a–γ**

(*R* = H (**a**), Me (**b**))

Соединение **6**

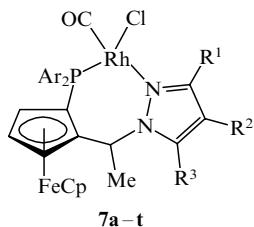
Соединение	$R^1$	$R^2$	$R^3$	Ar
<b>a</b>	H	H	H	Ph
<b>b</b>	Me	H	Me	Ph
<b>c</b>	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	Ph
<b>d</b>	Me	Me	Me	Ph
<b>e</b>	CF <sub>3</sub>	H	Me	Ph
<b>f</b>	Pr <sup>i</sup>	H	Pr <sup>i</sup>	Ph
<b>g</b>	Me	Br	Me	Ph
<b>h</b>	Ph	H	Me	Ph
<b>i</b>	Me	NO <sub>2</sub>	Me	Ph
<b>j</b>	Ph	H	Me	cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
<b>k</b>	Me	H	Me	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>l</b>	Me	H	Me	4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>m</b>	Me	H	Me	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>n</b>	Me	H	Me	3,5-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
<b>o</b>	Me	H	Me	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>p</b>	Me	H	Me	4-PhC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>q</b>	Me	H	Me	3,5-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
<b>r</b>	Me	H	Me	4-NMe <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>s</b>	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>t</b>	1-Нафтил	H	Me	Ph
<b>u</b>	1-Адамантил	H	H	Ph
<b>v</b>	cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	Me	Ph
<b>w</b>	Ph	H	H	Ph
<b>x</b>	2-Нафтил	H	Me	Ph
<b>y</b>	4-Пиридинил	H	Me	Ph
<b>z</b>	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	Ph
<b>α</b>	2,4-(MeO) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	H	Me	Ph
<b>β</b>	9-Антрил	H	Me	Ph
<b>γ</b>	9-Триптицил	H	H	Ph

Лиганды **6a–t** исследованы<sup>30,31</sup> в процессе гидроборирования–окисления стирола катехолбораном.



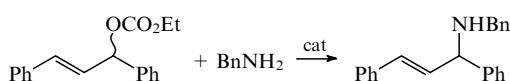
cat =  $\{[Rh(COD)_2]^+BF_4^-\} - (6a-t)$ .

В некоторых случаях получается значительное количество ахирального первичного спирта, но энантиоселективность в целом высокая. Выявленна отчетливая зависимость оптического выхода от электронных свойств заместителей при донорных центрах: электроноакцепторные заместители в пиразольном ядре снижают оптический выход, а заместители в фенильном ядре при атоме фосфора — его повышают (*ee* при образовании (*R*)-1-фенилэтанола в присутствии лигандов **6c,e,a,l,q** составляет 33, 44, 65, 98 и 98.5% соответственно). Синтезированы хлоркарбонильные комплексы родия(I) **7a–t** при взаимодействии соединений **6a–t** с  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ . Они охарактеризованы данными спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  ( $^{1}\text{J}_{\text{P}-\text{Rh}} = 161 - 176 \text{ Гц}$ ),  $^{13}\text{C}$ , ИК- ( $\nu_{\text{CO}} = 1980 - 2008 \text{ см}^{-1}$ ) и масс-спектрами.<sup>31</sup> Проведен РСА соединений **7n,o**.<sup>31</sup>



Для комплексов **7a–t** обнаружена приемлемая корреляция между значениями  $\nu_{\text{CO}}$  и  $ee$ , поскольку на частоту колебаний карбонильной группы влияет изменение  $\sigma$ -донорного характера азотного центра и  $\pi$ -акцепторного характера фосфорного центра. Получены катионные комплексы  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{L})]^+\text{BF}_4^-$ , где  $\text{L} = \mathbf{6b,c}$ , также изученные методами мультиядерного магнитного резонанса и РСА. В них, так же как и в комплексах **7a–t**, образуется семичленный хелатный металлацлик.

Лиганды **6t–γ** нашли применение в реакции, имеющей важное синтетическое значение — аллильном аминировании<sup>32</sup> (энантиоселективность достигает 99%).

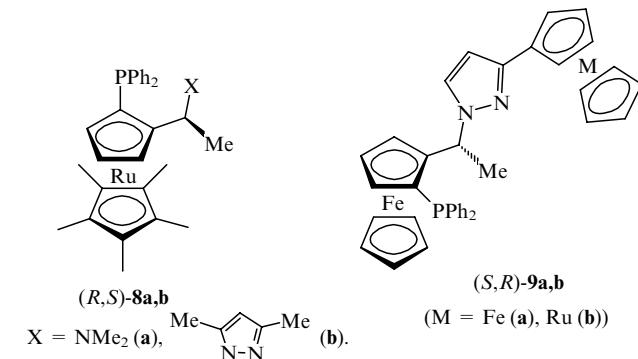


cat =  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3] \cdot 3\text{L}$ , dba — дibenзилиденацетон; L = **6t–γ**.

С привлечением методов РСА и 2D ЯМР детально исследован механизм реакции, в том числе аллильные интермедиаты  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-PhC}_3\text{H}_3\text{Ph})(\text{L})]^+\text{PF}_6^-$ . Показано, что атака азотсодержащего нуклеофилла направлена на углеродный атом аллильного лиганда, находящийся в *транс*-положении к фосфорному центру координированного P,N-бидентатного лиганда. Активационный барьер образования связи C—N в *транс*-положении к атому фосфора на 3  $\text{kcal}\cdot\text{моль}^{-1}$  ниже, чем в *транс*-положении к атому азота.<sup>32</sup> К обсуждению механизма реакции и стереохимических особенностей процесса привлекали также расчетные методы<sup>33</sup> и конформационный ЯМР  $^{31}\text{P}$ / $^{3}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$ (NOESY)) модельных аллильных комплексов.

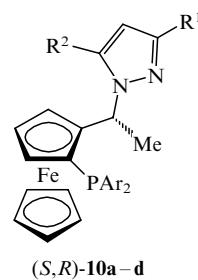
Наиболее эффективными в аллильном аминировании оказался лиганд **6u**, содержащий в пиразольном цикле адамантильный заместитель (*ee* 99%).<sup>32,35</sup> При добавлении координирующихся анионов —  $\text{F}^-$ ,  $\text{BH}_4^-$  или  $\text{OH}^-$  — в сокatalитических количествах достигается практический количественный оптический выход (> 99.5%).<sup>36</sup>

Синтезированы аналогичные производные рутеноциена **8a,b**<sup>37</sup> и биметаллические системы **9a,b**, в которых в пиразольном цикле находится второй ферро- или рутеноценовый фрагмент.<sup>38</sup>

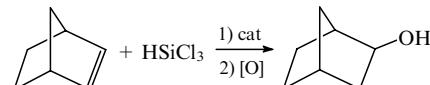


Эффективность лигандов **6u** и **9a,b** в катализическом аллильном аминировании сопоставима (*ee* > 99.5%).<sup>38</sup> Лицанд **8b** в катализическом гидроборировании — окислении несколько уступает ферроценциальному аналогу **5b** (при конверсии стирола 100% оптический выход 87 и 94% соответственно).<sup>37</sup>

Недавно<sup>39</sup> предложены лиганды **10a–d** — близкие аналоги соединений **6a–γ**. В их присутствии осуществлено асимметрическое гидросилилирование — окисление норборнана.



(S,R)-10a–d



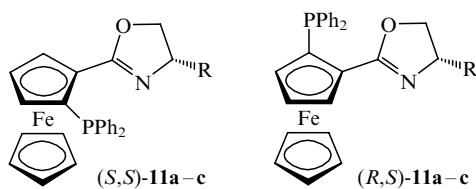
cat =  $\text{PdCl}_2 \cdot \text{L}$ , L = **10a–d**.

Соединение	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ar	Оптический выход гидрокси-норборнана, %
a	Ph	Me	Ph	39
b	2,4,6-(MeO) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	H	Ph	82
c	2,4,6-Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	H	Ph	91
d	2,4,6-Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	H	3,5-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	99

В лигандах **10** оптический выход возрастает при переходе от **10a** к **10d**. Сделан вывод<sup>39</sup> о том, что оптимизировать лиганд по стерическим факторам необходимо с учетом его электронной диссимметрии, поскольку в реакции гидросилирования — окисления, так же как и гидроборирования — окисления, важна  $\sigma$ -основность пиразольного и  $\pi$ -кислотность фосфинового фрагментов.

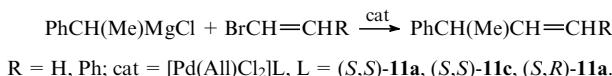
## 6. Фосфиноферроцил-4,5-дигидрооксазолы

Фосфинодигидрооксазольные лиганды будут обсуждены в разделе III. В этом разделе будут рассмотрены структуры, родственные лигандам **6a–γ**, но имеющие второй хиральный центр в гетероциклическом фрагменте. В частности, синтезированы<sup>40–43</sup> эпимерные лиганды типа **11a–c**, получившие общую аббревиатуру DPOF.



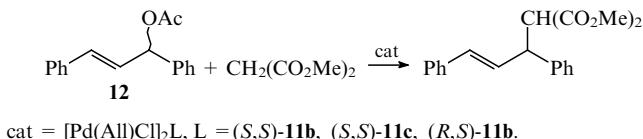
R = Pr<sup>i</sup> (a), Bu<sup>t</sup> (b), Me (c).

Взаимодействием соединений (S,S)- и (R,S)-11b с PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub> получены комплексы {PdCl<sub>2</sub>[(S,S)-11b]} и {PdCl<sub>2</sub>[(R,S)-11b]}; последний охарактеризован данными PCA.<sup>40</sup> Эти комплексы использованы как катализаторы реакции кросс-сочетания.

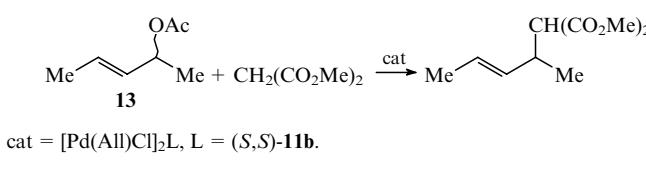


С комплексом {PdCl<sub>2</sub>[(S,S)-11a]} процесс проходит с большей энантиоселективностью, чем с его эпимером (*ee* 45 и 8% соответственно). Химический выход также существенно выше (74 и 23% соответственно). Таким образом, в отличие от лигандов (R,R)-PTFA (3a) и (R,S)-PTFA (3b), в данном случае энантиоселективность определяется в основном планарной хиральностью.

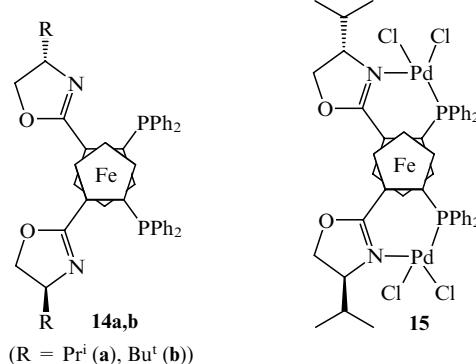
В классической реакции алкилирования малонатов аллиловыми эфирами, катализируемой [Pd(All)Cl<sub>2</sub>], лиганд (S,S)-11b обеспечивает *ee* 90%, а лиганд (S,S)-11c — более 99% (при почти количественном химическом выходе в обоих случаях). В присутствии лиганда (R,S)-11b *ee* только 73%.<sup>42,43</sup> В этом случае определяющую роль также играет стереохимия ферроценильного острова лиганда.



Энантиоселективность реакции зависит также от стерических требований субстрата. Переход от ацетата 1,3-дифенилпроп-2-енола (12) к метильному аналогу 13 приводит к резкому снижению оптического выхода (не более 36%).



Синтезированы также<sup>44</sup> тетразамещенные ферроценильные лиганды 14a,b, представляющие собой комбинацию двух фрагментов лигандов 11a или 11b.

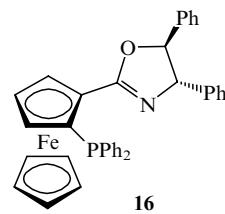


(R = Pr<sup>i</sup> (a), Bu<sup>t</sup> (b))

С соединением 14a получен палладиевый комплекс 15, к сожалению, весьма скромно охарактеризованный спектраль-

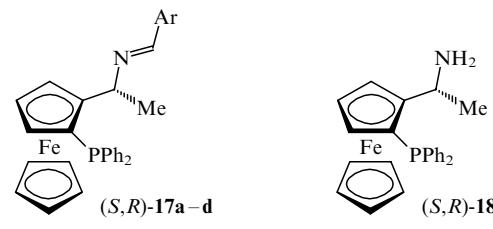
ными данными (приведены данные ЯМР <sup>1</sup>H и масс-спектрометрии). Интересно, что лиганд, полученный при замене в структуре 14a дигидрооксазольных циклов на группы CH(Me)NMe<sub>2</sub>, ведет себя по отношению к Pd(II) не как P,N-, а как P,P-бидентатный, поскольку атом азота аминогруппы связывается с палладием слабее, чем дигидрооксазольный.<sup>44</sup> В катализируемом Pd(II) алкилировании аллилацетата 12 лиганды 14a,b позволяют достичь *ee* 96–99% при химическом выходе более 90%, причем эпимер соединения 14a с противоположной планарной конфигурацией обуславливает точно такую же энантиоселективность. В этом случае, в отличие от лигандов 11, планарная хиральность не оказывает определяющего влияния на конфигурацию продукта, что, возможно, связано с различием механизма реакций.

Лиганд (S,S,S)-DIPOF (16) исследован<sup>14,45</sup> в асимметрическом восстановлении дифенилсиленом ряда прохиральных ароматических и алифатических кетонов (предкатализатор — [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub>).



Химические выходы в этих реакциях 45–100%, а оптические — 57–91%; при этом наилучшие результаты получены при восстановлении ацетофенона в (R)-1-фенилэтанол. В присутствии (R,R,R)-DIPOF получается (S)-1-фенилэтанол с *ee* 91%. Использование в качестве предкатализатора [Ir(COD)Cl]<sub>2</sub> позволяет увеличить оптический выход до 96%.

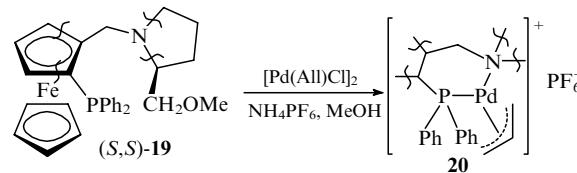
При гидросилировании ацетофенона дифенилсиленом сопоставимые результаты (*ee* 87–90% при химических выходах 86–94%) получены в присутствии родственных дигидрооксазольных систем — арилиденаминоалкилферроцинилфосфинов 17a–d<sup>46</sup> (предкатализатор [Rh(NBD)Cl]<sub>2</sub>).



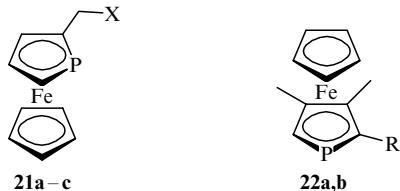
(Ar = Ph (a), 3-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (b), 4-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (c), C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (d))

Наличие в структуре лиганда иминогруппы является принципиально важным: в присутствии амина (S,R)-18 *ee* только 39%, а в присутствии (S,R)-PPFA ((S,R)-1) — 16%. Однако природа арилиденовой группы практически не оказывает влияния на величину оптического выхода.

Наконец, следует отметить еще несколько P,N-бидентатных фосфорзамещенных ферроценов, имеющих перспективу использования в асимметрическом катализе. Это прежде всего лиганд 19, для которого получен катионный комплекс 20.<sup>47</sup> P,N-Бидентатное связывание с палладием(II) в комплексе 20 установлено методами ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C и PCA.

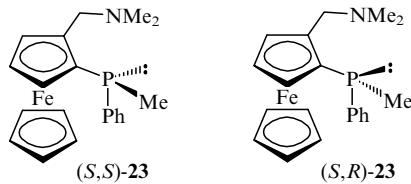


Синтезированы фосфаферроцены **21a–c** — представители нового класса лигандов с планарной хиральностью<sup>48</sup> — и аналогичные им соединения **22**,<sup>49</sup> содержащие периферийные азагетероциклы.



(X = NMe<sub>2</sub> (**a**), CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (**b**), CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> (**c**)) (R = 2-пиридинил, 8-хинолил)

Недавно описаны<sup>50</sup> синтез и разделение диастереомеров (*S,S*)-**23** и (*S,R*)-**23** с хиральным центром на атоме фосфора.



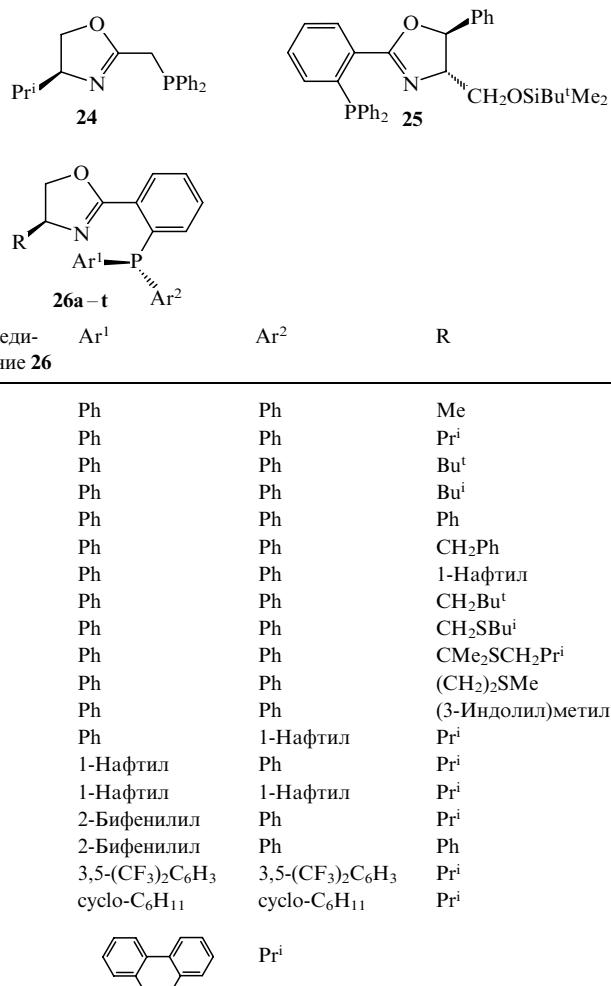
Получен<sup>50</sup> комплекс соединения (*S,R*)-**23** с PdI<sub>2</sub> — [(1-MePhP-2-Me<sub>2</sub>NH<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)FeC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]**PdI**<sub>3</sub><sup>-</sup>. Методом РСА установлено, что в нем осуществляется Р-монодентатное связывание с палладием протонированного по атому азота лиганда. Авторы предполагают, что комплекс образуется в результате раскрытия хелатного цикла иодистым водородом, получившимся при распаде PdI<sub>2</sub> и последующем взаимодействии I<sub>2</sub> со следами воды. На основании этого сделан вывод о невысокой стабильности шестичленного металлацикла с участием лиганда (*S,R*)-**23**. Однако данное утверждение представляется спорным, так как известны многочисленные металлокомплексы родственных систем, например PPFA (**1**), PTFA (**3**) или лигандов **4a,b**. Скорее, в данном случае неудачно выбрано исходное соединение палладия(II).

Таким образом, применение в асимметрическом металлокомплексном катализе азотсодержащих фосфорзамещенных ферроценов позволяет достичь более чем 90%-ных оптических выходов в некоторых важных реакциях: кросс-сочетании, гидроборировании—окислении и гидросилировании—окислении алkenов, гидросилировании кетонов, аллильном замещении.

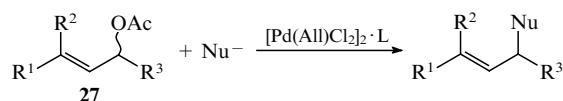
### III. P,N-Бидентатные фосфорсодержащие 4,5-дигидрооксазолы

В эту группу лигандов входят соединения, в которых имеется *sp*<sup>2</sup>-гибридизованный донорный атом азота.

В 1993 г. три независимых исследовательских коллектива — Хельмшена<sup>51</sup> из Института органической химии Гейдельбергского университета, Вильямса<sup>52</sup> из Технологического университета (Лоуборо) и Пфальца<sup>53</sup> из Института органической химии Базельского университета — практически одновременно сообщали о синтезе и применении в энантиоселективном катализе первых представителей нового класса P,N-бидентатных лигандов — фосфорсодержащих 4,5-дигидрооксазолов. Однако есть мнение,<sup>54</sup> что основные концепции были высказаны Вильямсом с соавт.<sup>55</sup> на год раньше. В дальнейшем усилиями упомянутых выше групп была создана большая серия фосфорзамещенных дигидрооксазолов, таких как **24**, **25** и **26a–t**.<sup>56–76</sup>



При использовании лигандов типа **26** в модельной реакции алкилирования диметилмалоната аллилацетатом **12** (предкатализатор [Pd(All)Cl<sub>2</sub>])<sup>51–53,56</sup> достигаются оптические и химические выходы до 99%. Наиболее высокую энантиоселективность проявляют хиральные замещенные дигидрооксазолы **26b,c,e**. В их присутствии удалось с высокой энантиоселективностью осуществить и другие реакции нуклеофильного замещения при аллильном атоме углерода в аллилацетатах **27**. Результаты суммированы в табл. 1.



Следует отметить, что в присутствии эпимерных соединений **26m,n** соответствующие производные получаются с одним и тем же оптическим выходом (77%) и с той же самой (*S*) абсолютной конфигурацией, т.е. асимметрическая индукция осуществляется дигидрооксазольным фрагментом.<sup>56</sup> Имеет значение и расстояние между донорными центрами: лиганд **24**, формирующий пятичленный хелатный металлацикл, обеспечивает умеренную селективность (*ee* 73%).<sup>51</sup>

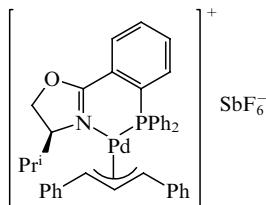
Успешно осуществлено также несколько реакций внутримолекулярного катализируемого палладием аллильного алкилирования,<sup>67</sup> в которых наилучший результат продемонстрировал лиганд **26e** (*ee* 80–87%). Энантиоселективное аллильное замещение используют для получения природных соединений, в том числе оптически активных исходных веществ, применяемых в синтезе  $\alpha$ - и  $\beta$ -аминокислот и их производных.<sup>58,66</sup> На основе соединения **26b** получен катион-

Таблица 1. Энантиоселективность в реакциях аллильного замещения в соединениях **27** в присутствии лигандов **26b,c,e**.

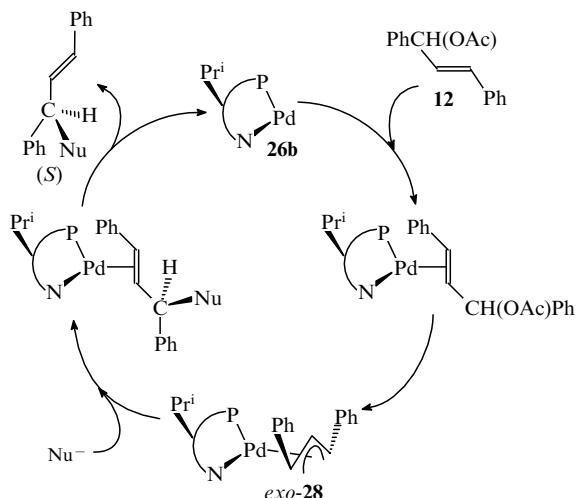
Соединение <b>27</b>	$R^1$	$R^2$	$R^3$	HNu	L	Выход, %	ee, %	Ссылки
<b>a</b>	Ph	H	Ph	$CH_2(SO_2Ph)_2$	<b>26b</b>	78	93	57
				$H_2NSO_2C_6H_4-4$	<b>26b</b>	84	90	58
					<b>26b</b>	65	96	58
				$(Ph)_2C=NCH_2P(O)(OEt)_2$	<b>26b</b>	98	96	59
				$(Ph)_2C=NCH_2CO_2Bu^t$	<b>26c</b>	89	97	60
				$CH_2(CO_2Me)_2$	<b>26e</b>	98	97	53
				$H_2NNHBz$	<b>26c</b>	95	97	61
				$CH(NHAc)(CO_2Et)_2$	<b>26e</b>	98	97	53
				$HO_2SBu^t$	<b>26b</b>	69	91	62 <sup>a</sup>
				$HO_2SBu^t$	<b>26c</b>	70	90	62
				$HO_2SBu^t$	<b>26e</b>	71	93	62
<b>b</b>	Et	H	Ph	$CH_2(CO_2Me)_2$	<b>26c</b>	98	79	63
<b>c</b>	Me	H	Ph	$CH_2(CO_2Me)_2$	<b>26c</b>	96	71	57, 63
<b>d</b>	Pr <sup>i</sup>	H	P(O)(OEt) <sub>2</sub> (см. <sup>b</sup> )	$HN(Boc)_2$ <sup>c</sup>	<b>26c</b>	29	97	61
<b>e</b>	Ph	Ph	Me	$CH_2(CO_2Me)_2$	<b>26b</b>			64–66
<b>f</b>	Ph	Ph	Ph	$CH_2(CO_2Me)_2$	<b>26b</b>			64–66
<b>g</b>	Ph	Ph		$CH_2(CO_2Me)_2$	<b>26b</b>			64–66
<b>h</b>	Ph	Ph	Mes	$CH_2(CO_2Me)_2$	<b>26b</b>			64–66
<b>i</b>	Pr <sup>i</sup>	H	Ph	$CH_2(CO_2Me)_2$	<b>26c</b>	88	96	53

<sup>a</sup> Предкатализатор —  $[Pd_2(dbu)_3] \cdot CHCl_3$ ; <sup>b</sup> использован соответствующий фосфат; <sup>c</sup> Boc —  $Bu^tOCO$ .

ный комплекс палладия(II), охарактеризованный методами спектроскопии ЯМР  $^1H$  (NOESY, ROESY) и PCA.



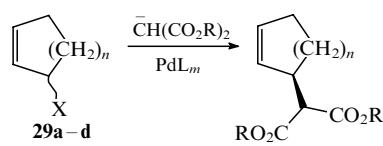
Привлечение метода низкотемпературного двумерного ЯМР позволило предложить каталитический цикл для алкилирования диметилмалоната **12** в присутствии лиганда **26b**.<sup>68</sup>



Преобладающий (*S*)-энантиомер продукта реакции образуется за счет атаки нуклеофилом атома C(3) аллильного фрагмента в экзо-изомере **28**, находящегося в *транс*-положении к фосфорному центру.

Выяснение деталей механизма на модельных реакциях позволило использовать лиганды типа **26** для других асимметрических реакций аллильного замещения. Так, при алкилировании нитрометана аллилкарбонатами  $RCH=CHCH(R)OCO_2Me$  ( $R = Me, Et, Ph$ ) в ряде случаев достигается ee более 99.9%.<sup>69</sup> Из испытанных лигандов **26b,c,e,i,m,n,o** (предкатализатор  $[Pd_2(dbu)_3] \cdot CHCl_3$ ) наилучшие результаты показали соединения **26b,c,i**.

В случае циклических субстратов **29** наилучшие результаты получены с лигандами **26p,q**.<sup>70</sup> При этом в присутствии эпимерных соединений **26m,n** достигается близкая энантиоселективность.



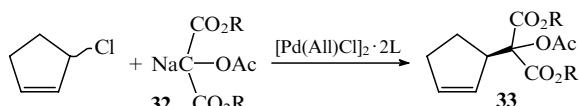
$n = 1$  (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d); X = OAc,  $OCO_2Me$ , Br; R = Me, Et;  
 $m = 1.5–3$ ; L = **26b,m,n,p,q**.

Фосфорсодержащие цимантренилдигидроксазолы **30a–i** и **31a,b**<sup>71</sup> в ряде случаев обеспечивают лучшую асимметрическую индукцию (предкатализатор  $[Pd(All)_2Cl_2]$ ).

В реакции циклических аллилацетатов **29a,b,c** ( $X = OAc$ ) с анионом, полученным из диметилмалоната, в присутствии лиганда **30d** оптические выходы составляют 96, 93 и >99% соответственно. Причем в этом случае конфигурация фосфорного центра имеет принципиальное значение — в присутствии эпимерного лиганда **30c** при реакции с соединением **29b** ee лишь 31%. Ахиральные по фосфору соединения (в том числе **30a,b**) малоэффективны: ee не более 44%.<sup>71</sup>

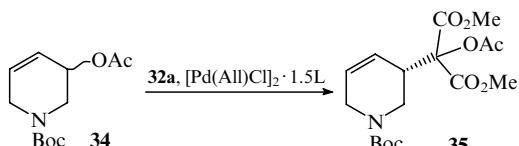
Соединение 30	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	R
a	Ph	Ph	Pr <sup>i</sup>
b	Ph	Ph	Bu <sup>i</sup>
c	Ph	2-Бифенилил	Bu <sup>i</sup>
d	2-Бифенилил	Ph	Bu <sup>i</sup>
e	3,5-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	2-Бифенилил	Bu <sup>i</sup>
f	2-Бифенилил	3,5-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Bu <sup>i</sup>
g	3,5-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	2-Бифенилил	Bu <sup>i</sup>
h	2-Бифенилил	3,5-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Bu <sup>i</sup>
i	2-Бифенилил	2-Бифенилил	Bu <sup>i</sup>

Лиганд **30d** оказался очень эффективным и в родственных реакциях. Так, при взаимодействии 3-хлорцикlopентена с натриевой солью **32** продукт реакции **33** образуется с выходом > 94 и ee > 98%.<sup>72</sup>



R = Me (**a**), Et (**b**); L = **30d**.

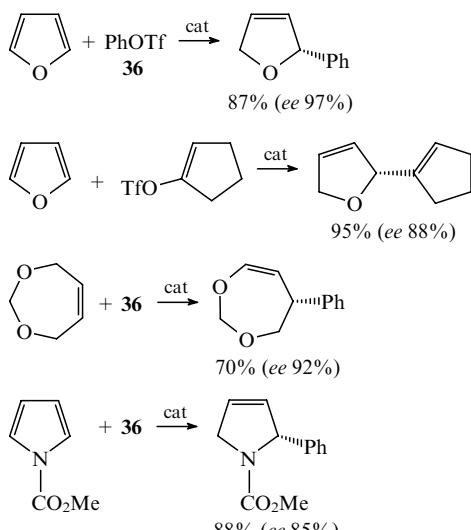
Аналогичная реакция с ацетатом N-замещенного тетрагидропиридина **34** проходит с выходом 84 и ee 98%.<sup>73</sup>



L = **30d**.

Соединение **35** является ценным оптически активным исходным веществом для получения азасахаров и (R)-никотиновой кислоты.

Не менее эффективно применение фосфорзамещенных дигидрооксазолов при образовании связи C—C по реакции Хека. Так, лиганд **26c** обеспечивает неплохую энантиоселективность в реакциях с трифлатами.<sup>58, 74, 75</sup>

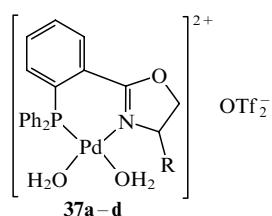


cat = [Pd(dba)<sub>2</sub>] · 2L, L = **26c**.

Фосфорзамещенные дигидрооксазолы в этой реакции предпочтительнее дифосфинов, в том числе известного лиганда BINAP (2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-бифенита), поскольку не вызывают нежелательных побочных процессов миграции двойных связей.<sup>75</sup>

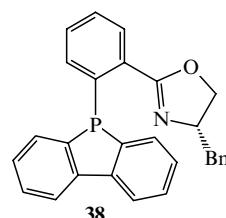
В работе<sup>76</sup> комплексы **37a–d**, полученные из соответствующего лиганда и PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub> (с последующей обработкой Ag(OTf) и водой), использованы для сополимеризации стирола и CO. При этом образовался поли(1-оксо-2-фенилпропан-1,3-диил) с молекулярной массой ~ 20000.

В присутствии ахирального комплекса **37a** получается атактический полимер, в то время как в присутствии оптически активных комплексов **37b–d** — стереорегулярный изотактический полимер.



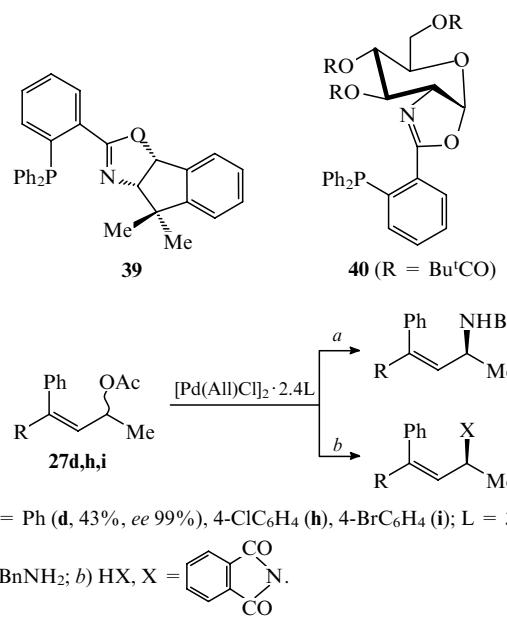
R = H (**a**), Bu<sup>i</sup> (**b**), Ph (**c**), Bn (**d**).

Лиганд **38** использован для сополимеризации стирола и этилена с CO в присутствии комплекса [Pd(OAc)LS]<sup>+</sup>TfO<sup>-</sup>, где L = **38**, S — растворитель.<sup>77</sup>

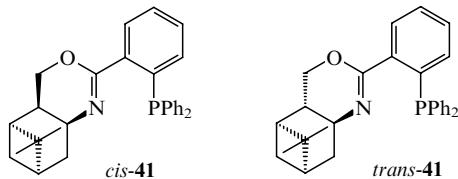


Другие исследователи, работающие независимо от трех, упомянутых выше, ведущих школ, успешно применили лиганды **26b,e** в аллильном сульфонилировании,<sup>78</sup> а лиганд **26c** — во внутримолекулярной реакции Хека.<sup>79</sup> Сделан также теоретический анализ расширенным методом Хюкеля механизма аллилирования.<sup>80</sup>

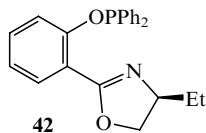
Синтезированы новые фосфорсодержащие оксазолины **39** и **40**. Лиганд **39**<sup>81</sup> обеспечивает в аллильном аминировании ацетатов **27d,h,i** бензиламином или фталимидалом ee 95–99%.



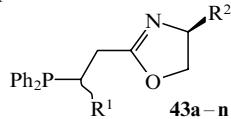
Соединение **40**, содержащее углеводный фрагмент, конденсированный с дигидрооксазольным, использовано в качестве лиганда в алкилировании диметилмалоната аллилacetатами **12** (*ee* 98%) и **13** (*ee* 69%) в присутствии  $[Pd(All)Cl_2]$ .<sup>82</sup> Синтезированы изомеры фосфорсодержащих дигидро-1,3-оксазинов **41**. При реакции с аллилацетатом **12** (предкатализатор  $[Pd(All)Cl_2]$ ) *ee* зависит от лиганда: в присутствии *cis*-**41** 95%, а в присутствии *trans*-**41** — лишь 64%.<sup>83</sup>



На основе соединения **42** получены нейтральные и катионные комплексы палладия(II).<sup>84</sup> Это, насколько нам известно, единственный P,N-бидентатный лиганд дигидрооксазольного типа с фосфинитной группой. Интересно было бы исследовать его в асимметрическом катализе и сравнить с аналогичными фосфиновыми системами.



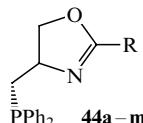
Недавно получена серия фосфорсодержащих дигидрооксазолов **43a–n**, имеющих дифенилфосфиновый фрагмент, не связанный, в отличие от лигандов **26–42**, с ароматическим ядром.<sup>85,86</sup>



$R^1 = H; R^2 = Me$  (**a**),  $Bn$  (**b**),  $Pr^i$  (**c**),  $Ph$  (**d**);  $R^1 = (S)$ -Me,  $R^2 = Pr^i$  (**e**);  
 $R^1 = (R)$ -Me,  $R^2 = Pr^i$  (**f**);  $R^1 = (S)$ -Ph;  $R^2 = Bn$  (**g**),  $Pr^i$  (**h**),  $Ph$  (**i**),  
 $Bu^t$  (**j**);  $R^1 = (R)$ -Ph;  $R^2 = Bn$  (**k**),  $Pr^i$  (**l**),  $Ph$  (**m**),  $Bu^t$  (**n**).

Алкилирование аллилацетатом **12** (предкатализатор  $[Pd(All)Cl_2]$ ) в присутствии лигандов **43a–d** проходит с *ee* 11–90%, а в присутствии лигандов **43e–n** — с *ee* 22–98%. Наилучшие результаты достигнуты в присутствии лигандов **43c** и **43n**. Оптический выход зависит от растворителя: например, с лигандом **43c** в  $CH_2Cl_2$  *ee* 90, а в  $MeCN$  — только 11%. Для лигандов с двумя хиральными центрами, таких как соединения **43e–n**, оптимальным растворителем является ацетонитрил. Авторы<sup>85,86</sup> не дают этому объяснения. Вероятно, в соединениях **43e–n** ответственным за асимметрическую индукцию является хиральный центр дигидрооксазольного цикла, поскольку диастереоизомеры **43h** и **43l** обеспечивают при прочих равных условиях *ee* 90 и 93% соответственно.

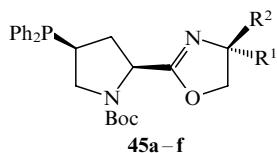
Синтезирован<sup>87</sup> ряд фосфорзамещенных дигидрооксазолов **44a–m**, различающихся природой заместителя R в положении 2.



R = Me (**a**),  $Bu^t$  (**b**),  $CHPh_2$  (**c**),  $CPh_3$  (**d**), 1-адамантил (**e**),  
 $3,5-Bu_2^tC_6H_3$  (**f**), ферроцинил (**g**),  $CF_3$  (**h**),  $Ph$  (**i**),  $4-MeOC_6H_4$  (**j**),  
 $4-MeC_6H_4$  (**k**),  $4-NO_2C_6H_4$  (**l**),  $C_6F_5$  (**m**).

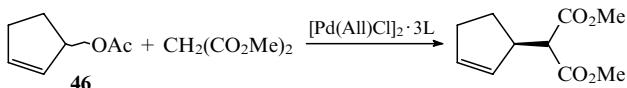
При алкилировании диметилмалонового эфира аллилacetатом **12** в присутствии  $[Pd(All)Cl_2]$  эти лиганды обес-

печивают *ee* до 94%, причем наиболее эффективно соединение **44e**. Показано, что электронодонорные заместители в дигидрооксазольном цикле способствуют увеличению оптического выхода. В целом, с лигандами **44a–m** энантиоселективность несколько меньше, чем с лигандами **26a–t**. Авторы<sup>87</sup> связали это с большей по сравнению с соединениями **26** относительной напряженностью и склонностью к раскрытию образуемых лигандами **44** пятичленных хелатных металлокомплексов. Действительно, по данным спектроскопии ЯМР  $^{31}P$  при взаимодействии  $[Pd(All)Cl_2]$  с соединением **44k** при двукратном избыtkе лиганда по отношению к комплексу палладия образуется комплекс, содержащий в координационной сфере палладия два фосфороганических лиганды, а при взаимодействии соединения **26e** с тем же комплексом Pd, получившийся металлокомплекс содержит только один фосфорсодержащий лиганд. Принимая во внимание эти данные, а также результаты, полученные при использовании лиганда **24**, можно сформулировать общую закономерность: фосфорзамещенные дигидрооксазолы, образующие пятичленные хелатные металлокомплексы, менее эффективны, чем те, которые образуют шестичленные. В связи с этим представляют интерес недавно полученные<sup>88</sup> соединения **45a–f**.



$R^1 = H; R^2 = Pr^i$  (**a**),  $Ph$  (**b**),  $Bu^t$  (**c**);  $R^1 = Pr^i; R^2 = H$  (**d**);  
 $R^1 = Ph, R^2 = H$  (**e**);  $R^1 = R^2 = Me$  (**f**).

Так, при алкилировании диметилмалоната ацетатом цикlopent-2-енола (**46**) *ee* достигает 96% при выходе конечного продукта 79–99%.



L = **45a–f**.

Оптический выход и абсолютную конфигурацию продукта реакции контролирует пирролидиновый фрагмент, поскольку в присутствии лиганда **45f** *ee* только 80%. Лиганды **45a–f** должны образовывать комплексы, содержащие семичленные металлокомплексы, причем достаточно напряженные, однако, несмотря на это, они обеспечивают высокий уровень асимметрической индукции. Таким образом, энантиоселективность в этой реакции не зависит от размера металлокомплекса.

Помимо двух, в известной мере родственных, процессов — аллильного замещения и реакции Хека, — фосфорсодержащие дигидрооксазольные P,N-бидентатные лиганды нашли применение в асимметрическом варианте катализического гидросилилирования. Так, лиганды **26a–c,f,i,k,o,r–t** исследованы в восстановлении ряда прохиральных ароматических и алифатических кетонов дифенилсиланом (предкатализатор  $[Rh(COD)Cl_2]$ ).<sup>89,90</sup> При гидросилилировании ацетофенона конверсия 80–99%, а оптический выход до 86%. Наибольшую энантиоселективность проявили лиганды **26b** (*ee* 82%) и **26r** (*ee* 86%), причем последний, содержащий электроноакцепторные заместители в фосфорном центре, обеспечивает и наибольшую каталитическую активность.<sup>90</sup> Следует отметить, что в присутствии лиганда **26c**, прекрасно зарекомендовавшего себя в реакции аллильного алкилирования, *ee* лишь 40%. Слишком объемные заместители у фосфорного центра не способствуют энантиоселективности: в присутствии лиганда **26o** *ee* лишь 17%. Примечательно, что замена в соединениях **26** фрагмента  $PAr^1Ar^2$  на  $SPh$  или  $SePh$  приводит к практически полной потере асимметрической индукции.

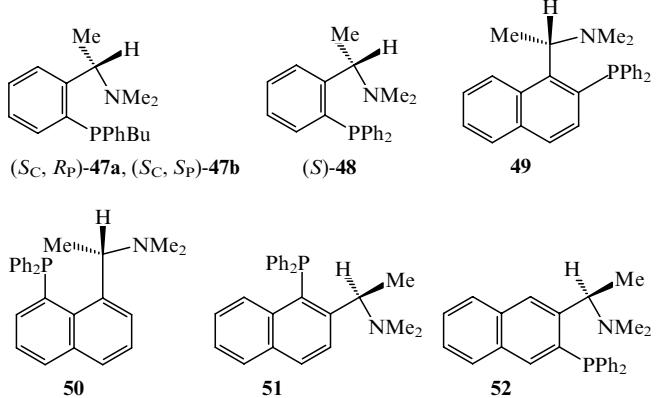
Использование лиганда **39** при восстановлении ацетофенона дифенилсиланом (катализическая система  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2 \cdot 4\text{L}]$ )<sup>91</sup> оказалось особенно успешным (*ee* 94%). В общем случае селективность обратно пропорциональна объему заместителя в положении 4 дигидрооксазольного фрагмента лиганда. Однако способность к асимметрической индукции у лиганда **39** оказалась аномально высокой, несмотря на то, что два метильных заместителя в соединении **39** создают большие пространственные препятствия, чем один *tert*-бутильный в соединении **26c**. Авторы<sup>91</sup> полагают, что для объяснения таких эффектов необходимо дальнейшее изучение механизма родий-катализируемого гидросилирования и структуры интермедиатов.

#### IV. Другие группы хиральных P,N-бидентатных лигандов

Два упомянутых выше класса оптически активных P,N-бидентатных лигандов представляют собой в основном определенные серии соединений, специально полученных для изучения в катализических реакциях. Классификация остальных соединений, используемых в качестве P,N-бидентатных лигандов, затруднительна, поскольку они принадлежат к разным классам и типам. Мы классифицировали эти соединения, взяв за основу строение донорных центров — азотного и фосфорного, — и выделили три группы лигандов. Внутри каждой из групп материал скомпонован главным образом по типу катализических реакций.

##### 1. Лиганда с *sp*<sup>3</sup>-гибридизованным донорным атомом азота

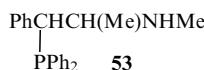
Хиральные P,N-бидентатные лиганды с *sp*<sup>3</sup>-гибридизованным донорным атомом азота стали известны раньше остальных (за исключением аминоалкилферроценилфосфинов). Еще в 1977 г. появилась публикация<sup>92</sup> о синтезе соединения **47a** с двумя асимметрическими центрами — углеродным и фосфорным, — а также комплекса фосфина **47a** с  $\text{PdCl}_2$ , в котором образование металлохелатного цикла и абсолютная конфигурация хиральных центров доказаны методом РСА. В дальнейшем<sup>93</sup> было получено еще несколько аминофосфинов с бензольным или нафталиновым ядрами, например (*S*)-AMPHOS (**48**), 1,2-DPNEA (**49**), 1,8-DPNEA (**50**), 2,1-DPNEA (**51**) и 2,3-DPNEA (**52**).



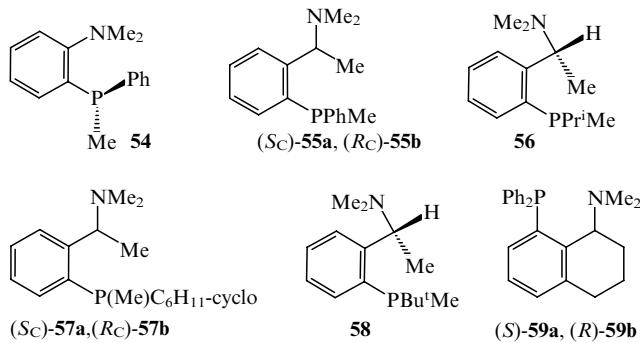
Нейтральные или катионные комплексы Rh(I) с лигандами типа **47b**, **48–51** использованы как катализаторы гидрирования прохиральных ненасыщенных кислот. Так, гидрирование итаконовой кислоты в случае 1,2-DPNEA (**49**) проходит с оптическим выходом до 43%.<sup>93</sup>

В гидрировании прохиральных ненасыщенных кислот нашли применение и другие лиганды, например, фосфорсодержащее производное эфедрина **53**. Восстановление *N*-ацетил- $\alpha$ -аминокоричной кислоты в присутствии

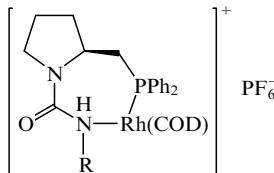
$[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})\text{Cl}]_2$  и лиганда **53** проходит с оптическим выходом 77%.<sup>94</sup>



Лиганды **54**, **55a,b**, **56**, **57a,b**, **58**, **59a,b** (см.<sup>95,96</sup>) используются в гидрировании *N*-ацетил- $\alpha$ -аминокоричной и *N*-бензоил- $\alpha$ -аминокоричной кислот в присутствии  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_8)\text{Cl}]_2$ . Максимальный оптический выход (68%) достигнут в случае (*S*)-1-[2-(метил-*tert*-бутилфосфино)фенил]этиламина (**58**).<sup>96</sup>

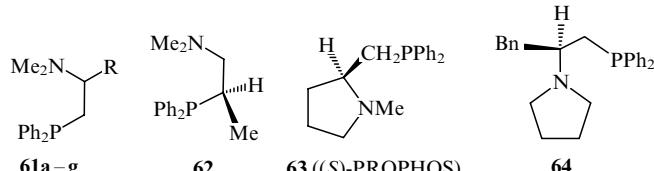


Синтезированы и подробно охарактеризованы методами спектроскопии ИК, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C и кондуктометрии катионные комплексы родия(I) **60a,b**.<sup>97</sup> Входящие в их состав лиганды имеют редкий карбамидный донорный центр. Однако при восстановлении *Z*-( $\alpha$ )-этилацетаминокоричной кислоты в присутствии комплекса **60b** достигнута лишь умеренная энантиоселективность (*ee* 34%).



**60a,b** (*R* =  $\text{Bu}^t$  (**a**),  $(\text{CH}_2)_3\text{Si(OEt)}_3$  (**b**)).

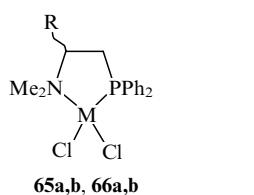
Еще одна традиционная область применения хиральных аминофосфинов с *sp*<sup>3</sup>-гибридизованным атомом азота — реакции кросс-сочетания. В этих реакциях использованы как ациклические (**61a–g**, **62**), так и гетероциклические (**63**, **64**) аминофосфины.<sup>98,99</sup>



Соединение <b>61</b>	<i>R</i>	Аббревиатура
a	Me	( <i>S</i> )-ALAPHOS
b	$\text{Pr}^i$	( <i>S</i> )-VALPHOS
c	$\text{Bu}^i$	( <i>S</i> )-LEUPHOS
d	$\text{Bu}^t$	( <i>R</i> )-t-LEUPHOS
e	Ph	( <i>R</i> )-PhGLYPHOS
f	Bn	( <i>S</i> )-PHEPHOS
g	cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	( <i>R</i> )-ChGLYPHOS

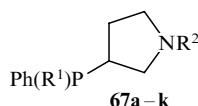
Кросс-сочетание 1-фенилэтилмагнийхлорида с винилбромидом в присутствии комплексов  $\text{PdCl}_2$  с лигандами **61a–g**, **62**, **63**, **64** проходит с умеренной энантиоселективностью (*ee* до 55% для (*S*)-PHEPHOS (**61f**)). Более эффективной оказалась каталитическая система  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{L}$ : так, с лигандом **61d** оптический выход достигает 94%. Следует отметить, что перенос хирального центра ближе к атому фосфора приво-

дит к снижению асимметризующей активности (для **61a** *ee* 38, а для **62** *ee* 25%).<sup>99</sup> Например, в кросс-сочетании 1-фенилэтилмагнийхлорида с  $\beta$ -бромстиролом комплекс Ni с (*S*)-AMPHOS (**48**) не оказывает каталитического действия, а комплекс  $PdCl_2 \cdot [(S)\text{-AMPHOS}]$  обеспечивает 95% химического выхода и 40% оптического.<sup>100</sup> Синтезированы и охарактеризованы данными РСА<sup>101</sup> *цис*-дихлоридные соединения палладия(II) (**65a,b**). Эти и аналогично построенные никелевые комплексы **66a,b** испытаны в реакции кросс-сочетания 1-фенилэтилмагнийхлорида с винилбромидом. В присутствии палладиевых комплексов **65a,b** оптический выход оказался умеренным (*ee* до 45%). При использовании никелевых комплексов **66a,b** энантиоселективность более высокая (для **66b** *ee* 88%).



Соединение	R	M
<b>65a</b>	( <i>S</i> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SMe	Pd
<b>65b</b>	( <i>R</i> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SMe	Pd
<b>66a</b>	( <i>S</i> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SMe	Ni
<b>66b</b>	( <i>R</i> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SMe	Ni

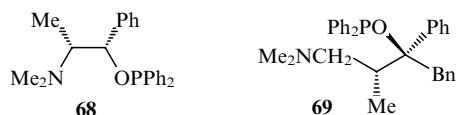
Описан<sup>102,103</sup> синтез P,N-бидентатных лигандов **67a–k**, содержащих пирролидиновый цикл.



Соединение <b>67</b>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>a</b>	Ph	H
<b>b</b>	Ph	Bn
<b>c</b>	Ph	2-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>
<b>d</b>	Ph	Et
<b>e</b>	H	H
<b>f</b>	2-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	H
<b>g</b>	2,4,6-(MeO) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H
<b>h</b>	2-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	Bn
<b>i</b>	2,4,6-(MeO) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Bn
<b>j</b>	H	Bn
<b>k</b>	H	Ph

На основе соединений **67b,c,g,h,i** получены *цис*-диiodидные металлохелаты  $PdI_2 \cdot L$ , имеющие гетеронорборнановый скелет, причем диастереомерные палладиевые комплексы с лигандами **67a–g** удалось разделить колоночной хроматографией. Строение комплексных соединений убедительно доказано ИК-спектрами, методом ЯМР<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P (в том числе в твердом теле), ББА-масс-спектрами и РСА. Однако в кросс-сочетании они неселективны: *ee* не более 10%. В то же время для  $NiCl_2 \cdot 67b$  химический выход 98 и оптический — 75%.<sup>103</sup>

Описаны<sup>104</sup> P,N-бидентатные лиганды **68**, **69**, в состав которых входит фосфинитная группа.

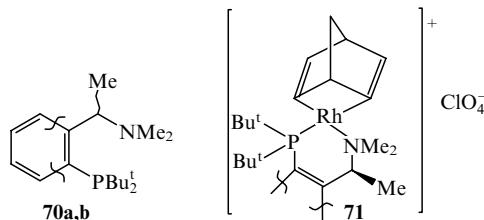


Комплексы палладия, образованные лигандами **68**, **69**, в реакции кросс-сочетания 1-фенилэтилмагнийбромида и винилбромида оказались малоэффективными: при конверсии 60–74% оптический выход лишь 6–9%.<sup>104</sup> Авторы объяснили этот результат недостаточной жесткостью шести- и семичленных палладациклов, а также меньшей основностью фосфинитной группы по сравнению с фосфиновой. Однако эти аргументы представляются достаточно спорными. Палладиевые комплексы охарактеризованы только спектрами ЯМР<sup>31</sup>P

и <sup>1</sup>H. Отсутствуют данные длинноволновой ИК-спектроскопии, позволяющие по положению полосы  $\nu_{Pd-Cl}$  судить о расположении хлоридных лигандов при атоме Pd. Отсутствуют также данные о молекулярных массах комплексов. Поэтому нельзя исключить того, что в результате взаимодействия лиганда **69** с  $PdCl_2$  образуется не хелатный комплекс, а би- или полиядерное соединение  $[PdCl_2 \cdot L]_n$ , в котором P,N-бидентатные лиганды выполняют функцию мостиков, связанных по типу «голова к хвосту». Что касается основности фосфорного центра в катализаторе реакции кросс-сочетания, то имеющаяся статистика не позволяет однозначно судить о его влиянии на энантиоселективность. Вероятно, что в случае аминофосфинитов **68** и **69** не подобрана подходящая катализитическая система.

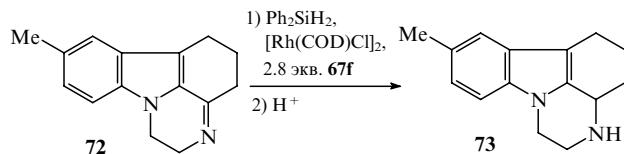
Несколько хиральных аминофосфинов испытаны в асимметрическом гидросилировании. Так, при восстановлении ацетофенона дифенилсиланом с участием (*S*)-AMPHOS (**48**) (предкатализатор  $[Rh(C_2H_4)_2Cl_2]$ ) соответствующий спирт получен с *ee* 33%, а при восстановлении *трет*-бутилметилкетона — с *ee* 72%.<sup>105</sup> Впоследствии<sup>106</sup> этот результат был несколько улучшен: при катализе  $[Rh(COD)Cl_2] \cdot 10L$ , где L = (*S*)-AMPHOS (**48**),  $\alpha$ -фенилэтиловый спирт получен с оптическим выходом 51 и химическим 97%. Другие предкатализаторы оказались менее удачными: для  $Pd(COD)Cl_2$  *ee* достигает 50.5%, но конверсия только 13%; для  $Pt(COD)Cl_2$  и  $[Ir(COD)Cl_2]$  *ee* не более 27%.

Следует отметить, что известны<sup>107</sup> близкие аналоги (*S*)-AMPHOS (**48**), имеющие в бензольном кольце не дифенилфосфиновую, а ди(*трет*-бутил)фосфиновую группу — (*S*)-**70a** и (*R*)-DIBUTPHOS (**70b**). Методом РСА доказано,<sup>107</sup> что в составе родиевого комплекса **71** лиганд (*R*)-DIBUTPHOS (**70b**) образует металлохелат.



Однако при использовании лигандов **70a,b** в гидросилировании ацетофенона фенилдиметилсиланом (предкатализатор  $[Rh(C_2H_4)_2Cl_2]$ ) получен достаточно неожиданный результат: при химическом выходе до 92% энантиоселективность полностью отсутствует.

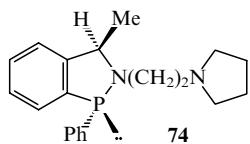
Лиганд (*S*)-PHEPHOS (**61f**) при гидросилировании ацетофенона дифенилсиланом (система  $[Rh(COD)Cl_2] \cdot 4L$ ) обеспечивает оптический выход 54%.<sup>108</sup> При гидросилировании циклического имина **72** дифенилсиланом в присутствии системы  $[Rh(COD)Cl_2] \cdot 2.8L$ , где L = (*S*)-PHEPHOS (**61f**), с выходом 69 и *ee* 73% получено соединение **73** — энантиомер антидепрессанта пиразидола.<sup>109</sup>



Изучено<sup>110</sup> поведение (*S*)-PHEPHOS (**61f**) и (*S*)-AMPHOS (**48**) при взаимодействии с  $[Rh(COD)Cl_2]$  и  $[Rh(CO)_2Cl_2]$ . Выделены и охарактеризованы спектральными методами (ИК-, РЭ- и масс-спектрометрии, ЯМР<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P) продукты реакции — биядерные комплексы Rh(I) типа  $[Rh(L)Cl_2]$  и моноядерные комплексы типа  $Rh(CO)Cl(L)$ .

Суммируя изложенное выше, следует отметить, что родиевые и палладиевые производные хиральных аминофосфинов с *sp*<sup>3</sup>-гибридизированным периферийным атомом

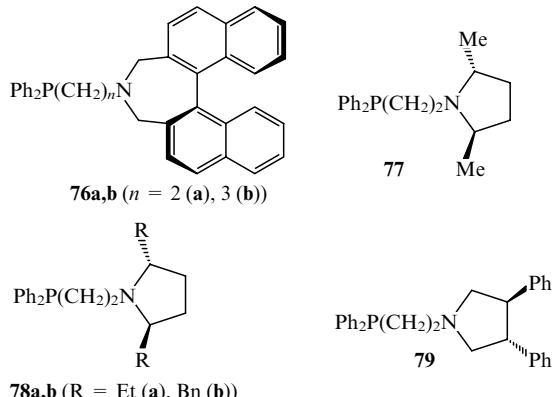
азота при катализе реакций гидрирования, кросс-сочетания и гидросилирования проявляют умеренную энантиоселективность. Однако в реакциях аллильного замещения они более эффективны. В частности, аминоамидофосфинит **74**, в котором асимметрический атом фосфора находится в составе гетероцикла, в реакции алкилирования диметилмалоната ацетатом **12** (предкатализатор  $[Pd(All)Cl_2]$ ) обеспечил химический выход 99 и оптический 62%.<sup>111</sup>



В той же модельной реакции исследована серия аминоамилофосфинитов **75a–j**, в которых атом фосфора ахирален (предкатализатор  $[Pd(All)Cl_2]$ ).<sup>112</sup> В присутствии этих лигандов *ee* 76% при химическом выходе 41–82%. Наилучший оптический выход обеспечивает лиганд **75h**, не имеющий заместителя при амидном атоме азота.

Соединение 75	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
a	H	H
b	Me	Me
c	Bn	Bn
d	Pr <sup>i</sup>	Pr <sup>i</sup>
e	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Pr <sup>i</sup>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Pr <sup>i</sup>
f	2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>
g	3-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	3-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>
h	Bn	H
i	2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	H
j	Bu <sup>i</sup> CH <sub>2</sub>	H

Синтезированы<sup>113</sup> лиганды **76a,b**, **77**, **78a,b** и **79** с аксиальной или центральной хиральностью периферийного атома азота.

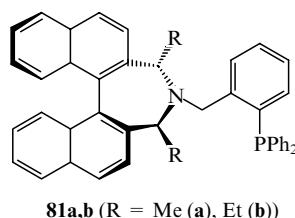


В модельной реакции аллильного алкилирования с предкатализатором  $[Pd(All)Cl_2]$  при использовании лигандов **76a,b** достигается *ee* 93 и 96% соответственно. Химические выходы — 96%. Увеличение оптического выхода при переходе от соединения **76a** к **76b** авторы<sup>113</sup> связали с увеличением размера образуемого им хелатного металлацикла. Лицанды **77**, **78a,b** и **79** значительно менее энантиоселективны (*ee* до 39%). В присутствии лигандов **80a–c**, в которых фосфорный центр более удален от азотного, асимметрическая индукция снижается с ростом расстояния между донорными центрами.<sup>113</sup>

Соединение 80	n	m
a	1	0
b	2	0
c	1	1

**80a–c**

Лиганды **80a–c** в реакции алкилирования диметилмалоната ацетатом **12** (предкатализатор  $Pd(OAc)_2$ ) обеспечивают *ee* 96, 79 и 18% соответственно.<sup>114</sup> Столь низкий оптический выход в последнем случае авторы объясняют монодентатной координацией соединения **80c** при образовании интермедиата. Лиганды **80a–c** использованы также в реакции кросс-сочетания (1-фенилэтил)магнийхлорида с винилбромидом. Наилучший результат (*ee* 46%) получен для лиганда **80b**, в остальных случаях *ee* не более 9%. Аналогично построенные соединения **81a,b**, в которых в дигидроазепиновом цикле имеются дополнительные хиральные центры, не имеют никаких преимуществ перед лигандами **80a–c**.<sup>115</sup>



**81a,b** (R = Me (a), Et (b))

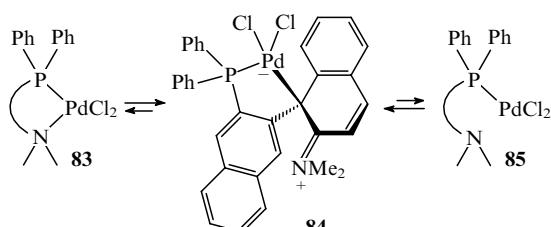
В той же самой модельной реакции аллильного алкилирования (предкатализатор  $[Pd(All)Cl_2]$ ) для лиганда **81a** *ee* 59%, а для лиганда **81b** — 37%. Более высокая энантиоселективность (*ee* 68%) достигнута при алкилировании диметилмалоната менее пространственно затрудненным ацетатом **13** (каталитическая система  $[Pd(All)Cl_2] \cdot 81a$ ).

При использовании бинафтильных производных **82a–h**, также обладающих хиральной осью, в реакции аллильного алкилирования (ацетат **12**, предкатализатор  $Pd(dba)_2$ ) химические выходы 77–95, а оптические — 53–73% (наиболее эффективен лиганд **82f**).

Соединение 82	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
a	H	H
b	Me	Me
c	H	Et
d	H	Pr <sup>i</sup>
e	H	cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
f	Me	Pr <sup>i</sup>
g	Me	cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
h	cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>

**82a–h**

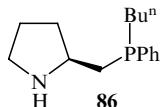
Изучено<sup>116</sup> взаимодействие аминофосфина **82b** с  $PdCl_2(PhCN)_2$ . По данным спектров ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$  и  $^{31}P$  образуется равновесная смесь трех комплексов **83**, **84** и **85** в соотношении 10 : 85 : 5.



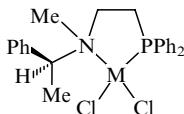
Методом РСА доказано, что преобладающий в реакционной смеси комплекс **84** является хелатом, образовавшимся за счет  $P-C_{\sigma}$ -связывания. Отмечено, что такое связывание может играть существенную роль при формировании интермедиатов в процессах аллилирования.

Отдельного рассмотрения заслуживают хиральные  $N\text{-}sp^3$ -гибридизованные аминофосфины, пока не нашедшие применения в катализе, хотя, на наш взгляд, они обладают серьезным потенциалом. В основном эти соединения имеют асимметрические атомы фосфора и (или) азота.

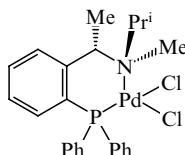
В частности, взаимодействие соединения **86** с  $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$  приводит к двум эпимерным хелатным палладиевым комплексам  $\text{PdCl}_2 \cdot [(S_N, S_C, S_P)\text{-}86]$  и  $\text{PdCl}_2 \cdot [(S_N, S_C, R_P)\text{-}86]$ , которые были разделены фракционной кристаллизацией.<sup>117</sup>



Описаны<sup>118</sup> также *cis*-дихлоридные комплексы палладия и платины **87a,b** с двумя хиральными центрами.



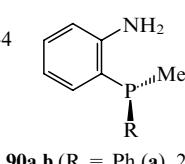
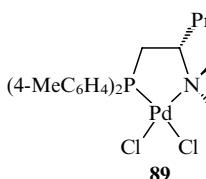
**87a,b** ( $M = \text{Pt}$  (a),  $\text{Pd}$  (b))



**88**

В то время как платиновый комплекс **87a** существует в виде единственного диастереомера (в нем асимметрический азот имеет единственную конфигурацию), его палладиевый аналог **87b** претерпевает эпимеризацию с периодом полупревращения 30 мин (по данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и поляриметрии). В отличие от комплекса **87b**, соединение **88** имеет конфигурационно устойчивый хиральный азотный центр вследствие стереохимического содействия соседнего эндокликлического углеродного центра.<sup>119</sup>

В соединении **89** хиральный азотный центр также конфигурационно устойчив, что показано<sup>120</sup> на основании данных спектров ЯМР  $^1\text{H}$  (2D NOESY),  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$ , ИК-, масс-спектрометрии и РСА.

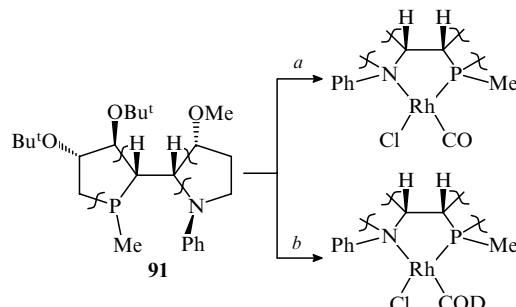


**90a,b** ( $R = \text{Ph}$  (a),  $2\text{-ClC}_6\text{H}_4$  (b))

Как в растворе, так и в твердом состоянии, комплекс представлен единственным диастереомером, но палладиатом сохраняет конформационную подвижность. Соответствующие конформеры мало различаются по энергии, что снижает потенциал соединения **89** при использовании его в качестве лиганда в стереоселективном катализе.

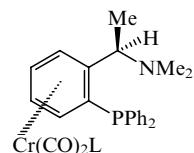
Представляются интересными и некоторые аминофосфины с хиральными центрами на атоме фосфора, такие как **90a,b**, для которых получены нейтральные и катионные хелатные соединения палладия(II).<sup>121,122</sup>

Оригинальное бициклическое соединение **91** имеет помимо хирального атома фосфора пять асимметрических атомов углерода. Оно способно связываться с металлом как  $P$ -монодентатный или как  $P,N$ -бидентатный лиганд (по данным спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ).<sup>123</sup>



a) 0.5 экв.  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ; b) 0.5 экв.  $[\text{Rh}(\text{COD})_2\text{Cl}]_2$ .

Синтезирован комплекс  $\text{PdBr}(\text{R})(\text{L})$ , где  $\text{L} = (R)\text{-AMPHOS}$  ((R)-**48**),  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{C} \equiv \text{CSiMe}_3$ .<sup>124</sup> На основе (R)-AMPHOS ((R)-**48**) создана небольшая серия лигандов **92a-d**.<sup>125</sup>

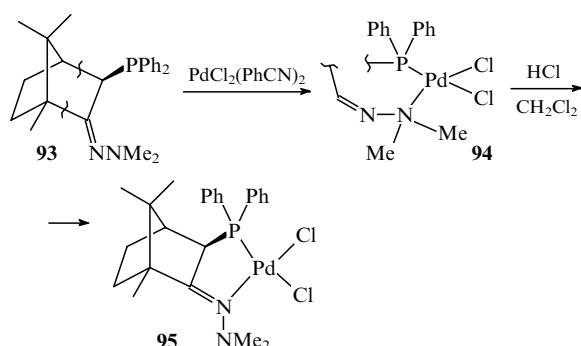


**92a-d** ( $\text{L} = \text{CO}$  (a),  $\text{PPh}_3$  (b),  $\text{P}(\text{OMe})_3$  (c),  $\text{P}(\text{OPh})_3$  (d))

Пока комплексы **92a-d** нашли применение только в катализируемом комплексами палладия аминировании 4-бромтолуола пиперидином, однако они представляют интерес и для асимметрического синтеза, особенно с учетом возможности изменения электронных свойств фосфорного центра за счет изменения природы лиганда  $\text{L}$ .<sup>125</sup>

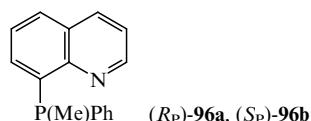
Диметилгидразон фосфорзамещенный (R)-камфоры **93** при взаимодействии с  $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$  первоначально образует шестичленный хелатный металлатцикл **94** (по данным ИК-спектров, ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$ , а также РСА).<sup>126</sup>

При обработке раствора комплекса **94** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  сухим хлористым водородом происходит реорганизация металлохелата и образование комплекса **95** с координированным  $sp^2$ -гибридизованным атомом азота.



## 2. Лиганды с $sp^2$ -гибридизованным донорным атомом азота

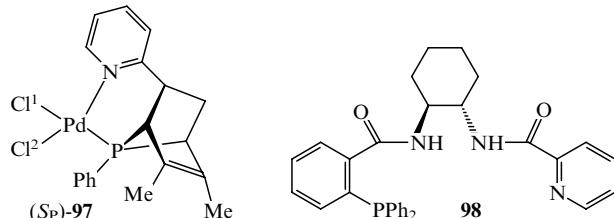
Интерес к лигандам с  $sp^2$ -гибридизованным донорным атомом азота возник несколько позже, чем к соединениям с  $sp^3$ -гибридизованным азотным центром. В 1982 г. были получены<sup>127</sup> фосфины **96a,b** и их нейтральные палладиевые производные  $\text{PdCl}_2(\text{L})$ . Позже<sup>128</sup> были синтезированы катионные комплексы  $[\text{Pd}(\text{L})_2]^{2+}(\text{PF}_6)_2$  и  $[\text{PdCl}(\text{L})_2]^+ \text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{PF}_6$ ).



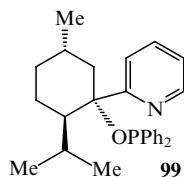
( $R_P$ )-**96a**, ( $S_P$ )-**96b**

Получено<sup>129–131</sup> еще несколько довольно интересных лигандов и комплексов на их основе, например **97–99**. На основании данных PCA<sup>129</sup> установлено, что длина связи Pd–Cl(1) (2.394(2) Å) в комплексе **97** заметно превышает стандартные значения вследствие сильного *транс*-влияния фосфорного центра с необычной геометрией.

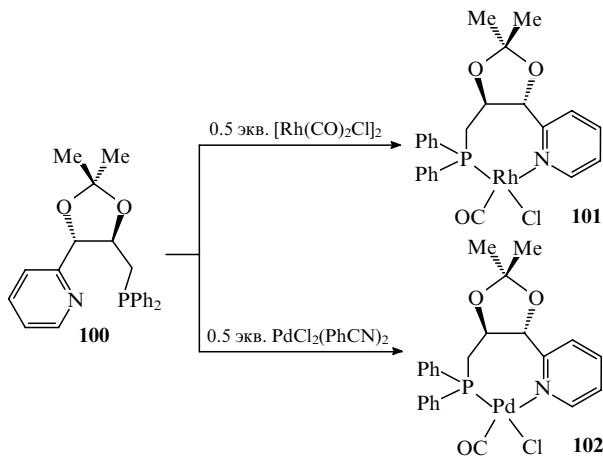
Лиганд **98** имеет девять мостиковых атомов между фосфором и азотом. Он способен образовывать 12-членные макрометаллацикли. <sup>130</sup> Несмотря на это, энантиоселективность (*ee* 86%) в модельной реакции алкилирования диметилмалоната аллилацетатом **12** (предкатализатор [Pd(All)Cl]<sub>2</sub>) вполне сопоставима с энантиоселективностью, полученной при использовании катализаторов с обычным размером хелатного цикла.



Катионные комплексы фосфинита **99** —  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{L})]^+\text{ClO}_4^-$  и  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{L})]^+\text{ClO}_4^-$  (последний исследован методом PCA) — нашли применение как катализаторы гидроформилирования ряда ненасыщенных субстратов, таких как винилацетат, стирол, винилафталин, метилакрилат.<sup>131</sup> Оптические выходы 12, 6, 78 и 92% соответственно при хорошей конверсии и региоселективности. Однако позднее<sup>132</sup> было показано, что последний результат является ошибочным.



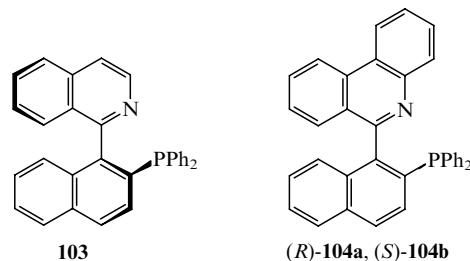
Обстоятельно с привлечением спектральных методов (ИК-спектроскопии, ЯМР<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C) и масс-спектрометрии изучено комплексообразование фосфина **100** (PYDIPHOS).<sup>133, 134</sup>



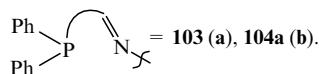
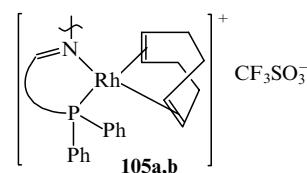
И родиевый (**101**), и палладиевый (**102**) металлокомплексы описаны как хелатные соединения (структура комплекса **102** подтверждена PCA), хотя данные, полученные для комплекса **101**, не позволяют полностью исключить альтернативную высокосимметричную биядерную структуру с мостиковым связыванием Р,N-бидентатных лигандов по типу «голова к хвосту».<sup>134</sup> Энантиоселективность в катали-

тических реакциях с участием PYDIPHOS (**100**) умеренная. При гидроформилировании стирола в присутствии комплекса **101** *ee* 28%, при этоксикарбонилировании в присутствии комплекса **102** *ee* 20% и в модельном аллильном алкилировании (система  $[\text{Pd}(\text{All})\text{Cl}]_2 \cdot 4\text{L}$ ) *ee* 9%.<sup>135</sup>

Отдельно следует остановиться на работах Брауна с соавт.<sup>136–141</sup> Он предложил высокоеффективные лиганды QUINAP (**103**) и PHENAP (**104a,b**).

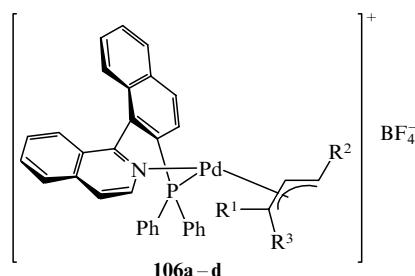


Катионные родиевые комплексы **105a,b** с этими лигандами нашли успешное применение как катализаторы гидроборирования виниларенов катехолбораном.<sup>137, 138</sup> Оптические выходы составили 64–95, химические — 21–71%. Так, при гидроборировании стирола в присутствии комплексов **105a,b** *ee* 91 и 67% соответственно.<sup>138</sup>



Комплекс **105a** использован также в качестве катализатора гидроборирования–аминирования виниларенов:<sup>139</sup> соответствующие первичные амины получены с оптическими выходами 77–98 и химическим — 50–64%.

Синтезированы аллильные палладиевые комплексы **106a–d** с Р,N-бидентатным лигандом **103**. Их строение установлено на основании спектральных данных (ИК-спектры, спектры ЯМР<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H и масс-спектры).<sup>140</sup>

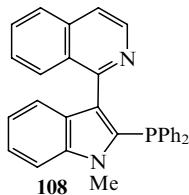
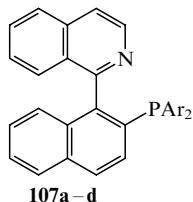


Соединение 106	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
a	H	H	H
b	Ph	H	H
c	Ph	Ph	H
d	Ph	Ph	Ph

В классической реакции алкилирования диметилмалоната аллилацетатом **12**, катализируемой комплексом **106a**, оптический выход колеблется от 67 до 98% в зависимости от условий реакции. Для других аллильных субстратов оптический выход от 47 до 67%. Замена диметилмалоната на диэтилмалонат несколько снижает энантиоселективность (*ee* 75–78%). Применение нейтрального комплекса  $\text{PdCl}_2 \cdot 4\text{L}$  вместо катионного **106a** даже улучшает оптический выход (*ee* 79%).<sup>140</sup> Аналогичный комплекс, в котором вместо QUI-

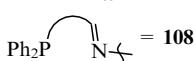
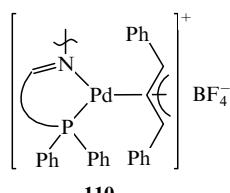
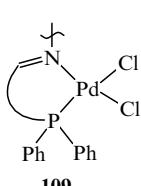
NAP (**103**) использован  $[\text{Pd}(\text{All})(\text{104a})]^+ \text{BF}_4^-$ , обеспечивает в этой реакции сопоставимый уровень асимметрической индукции (*ee* 95%).<sup>141</sup>

Недавно синтезированы<sup>142</sup> лиганды **107a–d**, используемые в реакциях гидроборирования, а также соединение **108**, в состав которого входит индолиновый фрагмент.<sup>143</sup>



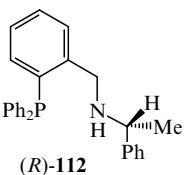
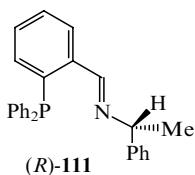
Соединение <b>107</b>	Конфигурация	Ar
a	S	3-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
b	S	3,5-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
c	R	2-Бифенил
d	R	2-Фурил

К сожалению, как сам лиганд **108**, так и его комплекс с  $\text{PdCl}_2$  **109** легко рацемизуются. Соответствующий катионный аллилпальладиевый комплекс **110** представляет собой единственный диастереомер.



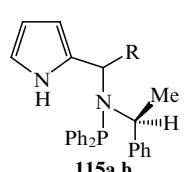
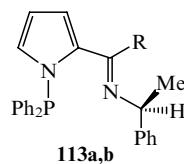
Строение комплексов **109** и **110** обсуждено<sup>143</sup> с привлечением спектральных методов (ИК-спектры, ЯМР <sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) и масс-спектры. Для соединения **110** получены данные PCA. Для обоих комплексов наблюдается координация с металлом изохинолинового атома азота. Конфигурационная устойчивость аллильных катионных комплексов Pd(II) типа **110** вселяет надежду на их успешное использование в асимметрическом аллильном замещении.<sup>143</sup>

Помимо лигандов с пиридиновым или изохинолиновым фрагментами, описана большая группа лигандов с периферийной иминогруппой — иминофосфинов. Их исследование проведено в работах Бруннера с соавт.<sup>144, 145, 148–150</sup> В частности, проведено сравнение эффективности (*R*)-IMINPHOS (**111**) и продукта его восстановления  $\text{NaBH}_4$  (*R*)-AMINPHOS (**112**) в реакциях гидрирования *N*-ацетил- $\alpha$ -аминокоричной кислоты (предкатализатор  $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ ) и гидросилирования ацетофенона дифенилсиланом (предкатализатор  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ ).<sup>144</sup>

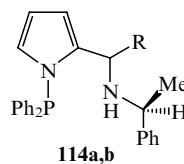


В реакции гидрирования лиганд (*R*)-**111** более энантиоселективен, чем (*R*)-**112** (*ee* 17 и 14% соответственно). В реакции гидросилирования с участием (*R*)-IMINPHOS (**111**) *ee* 29%, а с участием (*R*)-AMINPHOS (**112**) — 53%.<sup>144</sup> Напомним, что для ферrocеновых арилиденаминофосфинов **17a–d** и аминофосфина (*S,R*)-**18** наблюдалась диаметрально противоположная зависимость (см. раздел II.2.6). Впоследствии<sup>145</sup> в реакции гидросилирования ацетофенона (предкатализа-

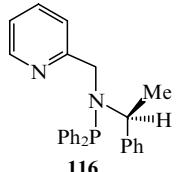
тор  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ ) исследованы другие имино- и аминофосфины, такие как **113a,b–115a,b** и **116**, однако все они оказались весьма посредственными асимметрическими индукторами, поскольку обеспечивают *ee* не более 20%. Наилучшие результаты получены с лигандами **113a** и **115a**.



**113a,b**



**114a,b**

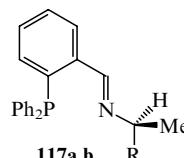


**116**

R = H (a), Me (b).

Позднее<sup>146</sup> было описано получение (*S*)-энантиомера IMINPHOS ((*S*)-**111**), а также большой серии его палладиевых и платиновых комплексов, таких как  $\text{PdCl}(\text{Me})(\text{L})$ ,  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-All})(\text{L})]^+ \text{X}^-$  ( $\eta^3\text{-All}$  = 2-RC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, 2-MeC<sub>3</sub>Me<sub>4</sub>, 2-RC<sub>3</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>; X = Cl, O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>),  $\text{PdCl}_2(\text{L})$ .<sup>149</sup> Хелатная P,N-бидентатная координация лигандов в их составе доказана методом спектроскопии ЯМР <sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, а для нейтральных комплексов Pd(II) сделан PCA.

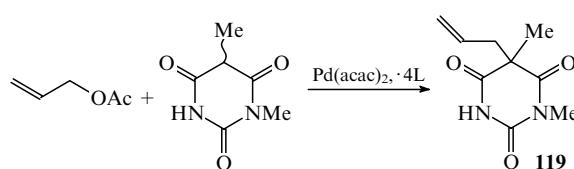
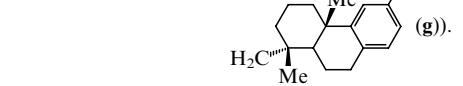
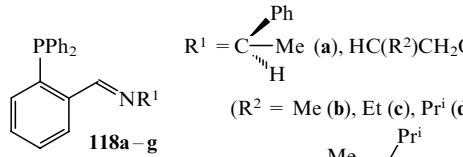
Известны также близкие аналоги IMINPHOS (**111**) — соединения (**117a,b**).<sup>147</sup> В реакции алкилирования диметилмалоната аллилацетатом **12**, катализируемой комплексами Pd, они также проявляют низкую энантиоселективность (*ee* не более 17%).



**117a,b**

R = cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (a), 2-нафтил (b).

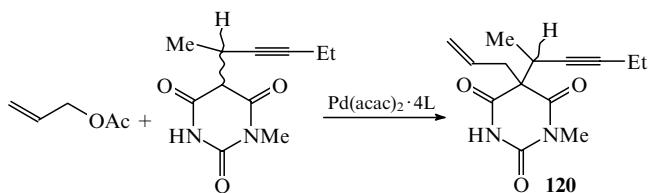
Совсем недавно предложена<sup>148–150</sup> новая большая серия иминофосфинов **118a–g**, которые используют для получения биологически активного соединения **119**, относящегося к группе барбитуратов.<sup>149</sup> В реакции, катализируемой ацетилацетонатом палладия в присутствии (*S*)-**118e**, выход соединения **119** равен 89% (*ee* ~34%).



L = (*S*)-**118e**.

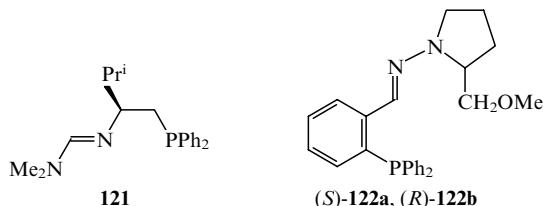
Хотя достигнутый оптический выход невелик, эта реакция открывает путь к наработке ценного лекарственного препа-

рата — анестетика метогекситала (120), который получен в присутствии лиганда (*S*)-118e с оптическим выходом 80%.<sup>150</sup>

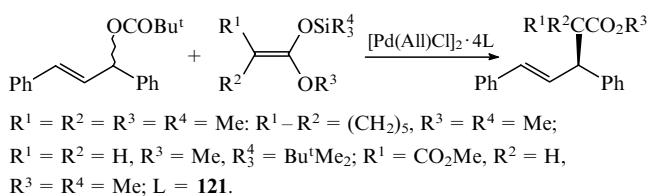


$\text{L} = (\text{S})\text{-118e}$ .

Хиальные амино-иминофосфины 121 и 122a,b оказались весьма эффективными в реакции алкилирования диметилмалоната аллилацетатом 12.<sup>151–153</sup>



В реакции с участием лиганда 121 (предкатализатор  $[\text{Pd}(\text{All})\text{Cl}]_2$ ) химический выход составил 85, а оптический — 92%. Установлено,<sup>151</sup> что в аллильном палладиевом интермедиате лиганд координирован атомами фосфора и иминного азота. Иминофосфины 122a,b в этой реакции (катализатор  $[\text{Pd}(\text{All})\text{Cl}]_2 \cdot 3\text{L}$ ) также эффективны: при почти количественном химическом выходе *ee* 90–92%.<sup>152</sup> Лиганд 121 использован в процессах, в которых в качестве нуклеофилов выступают силилацетали кетенов.<sup>153</sup> Выходы в этих реакциях достигают 95, а *ee* 93%.



Недавно получена<sup>154</sup> новая серия фосфорзамещенных иминов 123a–f, в которых в арилметиленовом фрагменте имеются заместители различной природы. В реакции алкилирования диметилмалоната 3-пивалоилокси-1,3-дифенилпроп-1-еном (катализатор  $[\text{Pd}(\text{All})\text{Cl}]_2 \cdot 4\text{L}$ ) обнаружена прямая корреляция между каталитической активностью и энантиоселективностью с одной стороны, и донорной способностью заместителя X — с другой.

Соединение 123	X	Выход, %	<i>ee</i> , %
a	$\text{CO}_2\text{Me}$	42	19
b	$\text{CF}_3$	46	38
c	H	57	52
d	Me	76	74
e	$\text{OMe}$	88	85
f	$\text{NMe}_2$	99	92

По мнению авторов,<sup>154</sup> это обусловлено увеличением устойчивости катионных комплексов  $\text{Pd}(\text{II})$  при переходе от лиганда 123a к 123f.

Следует отметить, что лиганда с  $sp^2$ -гибридизованным донорным атомом азота внесли более весомый вклад в асимметрический катализ, чем лиганда с  $sp^3$ -гибридизованным, поскольку помимо реакций аллильного алкилирования, они эффективны в процессах гидроборирования — окисления и гидроборирования — аминирования.

### 3. P,N-бидентатные производные фосфористой кислоты

К настоящему времени в синтезе координационных соединений и асимметрическом катализе используют около 250-ти хиальных P,N-бидентатных лигандов. Природа азотных центров в этих соединениях весьма разнообразна, однако их фосфорные центры, как правило, представляют собой ациклические фосфины (чаще всего присутствует фрагмент  $\text{PAR}_2$ ). (Немногочисленное исключение составляют фосфиниты, такие как 42, 68, 69, 99, и амидофосфиниты 74, 113–116.) При этом практически единственным методом управления индуктивным эффектом фосфорного центра является введение в соответствующие положения фенильного ядра электронодонорных или электроноакцепторных заместителей. Однако существует принципиально иной, более эффективный путь — замена в первой координационной сфере фосфора атомов углерода на гетероатомы (кислород и(или) азот), — позволяющий тонко регулировать химическую устойчивость лиганда, его донорно-акцепторные свойства и стерические требования. Такой фосфорный центр присутствует в P,N-бидентатных лигандах — производных фосфористой кислоты.

Важно отметить, что с начала 1990-х годов наблюдается значительный рост числа публикаций, посвященных использованию в координационной химии и катализе хиальных фосфитов и амидофосфитов, особенно P,P-бидентатных.<sup>155,156</sup> Перечислены<sup>157</sup> их несомненные достоинства.

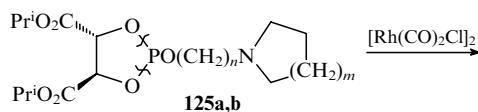
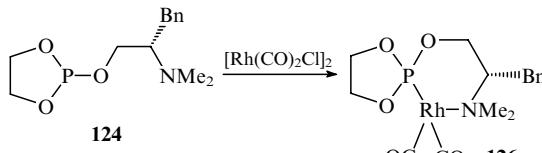
1. Синтетическая доступность, поскольку большинство этих веществ, в том числе функционализированных, достаточно легко (в одну–две стадии) и с высоким выходом получают из распространенных оптически активных предшественников, например, аминоспиртов или диолов.

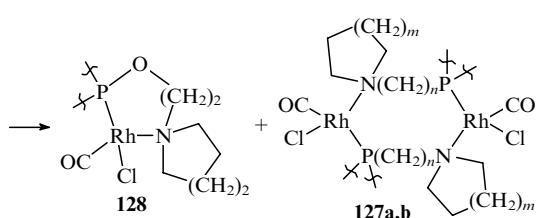
2. Отсутствие в их структуре связи P—C, существенно затрудняющей окислительную деструкцию лиганда.

3. Выраженный  $\pi$ -акцепторный характер фосфитов (см.<sup>158</sup>) позволяет координированным фосфитам стабилизировать низкие степени окисления металлов-комплексообразователей и повышает их электрофильность.

Следует отметить, что хиальные фосфинофосфиты являются наилучшими лигандами для асимметрического гидроформилирования.<sup>132,156</sup> Введение в состав молекулы эфира или амилоэфира фосфористой кислоты N-донорного центра позволяет расширить область применения хиальных фосфитов.

Первое сообщение о синтезе и комплексообразовании оптически активных аминалкилфосфитов 124 и 125a,b было опубликовано в 1993 г.<sup>159</sup> Взаимодействие соединений 124, 125 с  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  привело кmono- и биядерным хлорокарбонильным комплексам Rh(I).<sup>159,160</sup> Так, лиганд 124 образует металлохелат 126, а лиганд 125b — димер 127. При реакции  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  с участием лиганда 125a образуется смесь мономера 128 и димера 127a, причем последний при хранении раствора постепенно перегруппировывается в комплекс 128. Следует отметить, что комплексы 127a,b и 128 исследованы только в растворе.

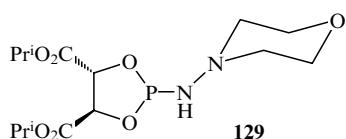




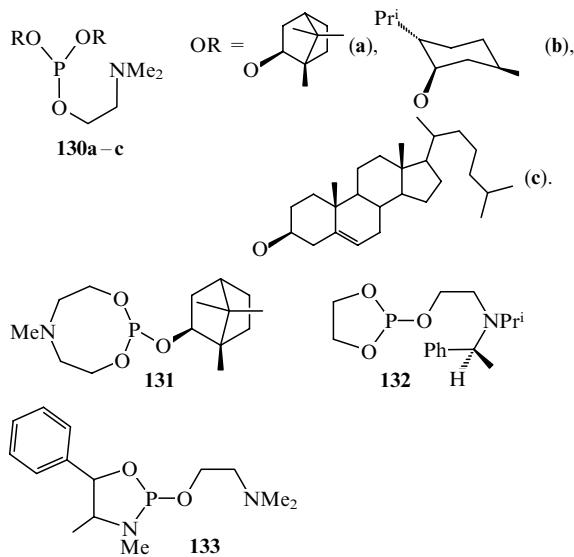
$n = m = 2$  (**a**);  $n = 3, m = 1$  (**b**).

Однако использование хиральных P,N-бидентатных производных фосфористой кислоты **124** и **125a,b** в реакции гидросилирирования ацетофенона дифенилсиланом (предкатализаторы  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  и  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ ) оказалось малоиз результативным (*ee* не более 8%).<sup>159</sup>

Лиганд **129** получен<sup>161</sup> последовательным фосфорилированием динозопропилтартрата и 4-аминоморфолина. В комплексе (acac) $\text{Rh}(\text{CO})\text{L}$  реализуется его P-монодентатное связывание.



С помощью спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ , рентгеноэлектронной и ИК-спектроскопии и плазменной десорбционной масс-спектрометрии изучены комплексы фосфитов **130–132** и амидофосфита **133** с  $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$ .

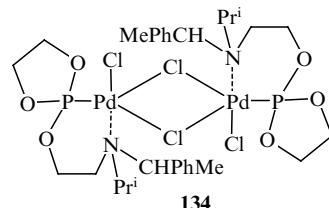


Показано, что соединения **130a–c**<sup>162–164</sup> и **133**<sup>165</sup> образуют хелатные моноядерные комплексы одного и того же типа. По данным PCA в палладиевом комплексе лиганда **130a** расстояние  $\text{Pd} - \text{P}$  (2.189 Å) меньше длины этой связи в дихлоридных комплексах палладия с P,N-бидентатными лигандами, образующими шестичленный металлациклик (2.205–2.241 Å).<sup>162</sup> Укорочение связи происходит из-за  $\pi$ -акцепторных свойств фосфитного центра.

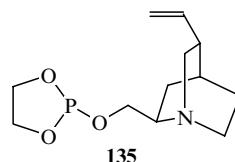
Резонансные сигналы фосфора в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  *цикло*дихлоридных комплексов Pd(II) с аминофосфитами и аминоамидофосфитами вследствие экранирования ядра фосфора наблюдаются в более сильном поле, чем сигналы свободных лигандов. В то же время в аналогичных аминофосфиновых комплексах сигналы ядер  $^{31}\text{P}$  проявляются в более слабом поле, чем у свободных лигандов.<sup>166</sup>

Диоксазафосфокан **131** образует полиядерное соединение Pd(II) — *цикло*- $[\text{PdCl}_2(\text{L})]_{20}$ , в котором P,N-бидентатные лиганды, ориентированные по типу «голова к хвосту», выполняют функцию мостиков.<sup>167</sup> На базе 1,3,2-диоксафос-

фоланового производного **132** синтезирован димерный комплекс **134** с хлормостииковыми лигандами и аттрактивной связью палладий — азот.<sup>168</sup> Столь необычное комплексообразование лиганда **132** определяется наличием в периферийной аминогруппе его молекулы объемных заместителей. За счет этого аминогруппа становится очень слабым нуклеофилом — аналогом оснований Хунига.



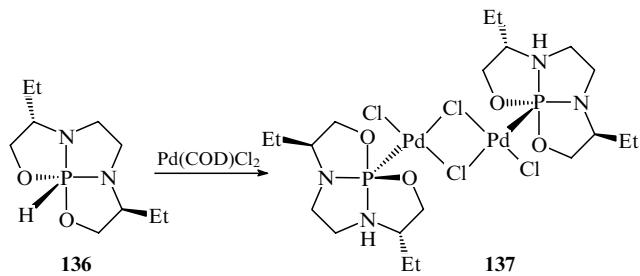
Недавно получен<sup>169</sup> аминоалкилфосфит **135** на основе уникального аминоспирта — хинкоридина.



Соединение **135** — единственный известный нам пример P,N-бидентатного лиганда с конфигурационно устойчивым хиральным азотом. На его основе синтезирован металлохелатный хлоркарбонильный комплекс Rh(I) —  $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{L})]$ .

Следует отметить, что повышенная (по сравнению даже с наиболее электроноакцепторными аминофосфитами<sup>31,160</sup>)  $\pi$ -кислотность аминофосфитов **124**, **125a,b** и **135** отражается на спектральных характеристиках хлоркарбонильных комплексов родия с этими лигандами. Так, константы спин-спинового взаимодействия  $^{1}\text{J}_{\text{P} - \text{Rh}}$  в них больше в среднем на ~100 Гц, а  $\nu(\text{CO})$  — на ~20 см<sup>-1</sup>.

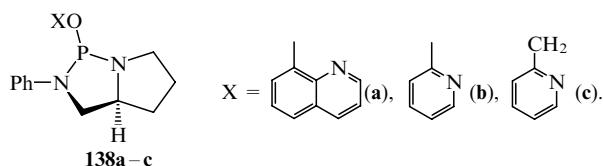
Гидрофосфорановые соединения для получения металлокомплексов с P,N-бидентатными производными фосфористой кислоты применяют реже. При комплексообразовании происходит разрыв связей P—H и P—N и одновременное образование связей M—P и M—N. Обзор основных работ по комплексообразованию хиральных гидрофосфоранов содержится в публикациях<sup>155,170,171</sup>. В связи с этим мы рассмотрим здесь только сравнительно недавно полученный<sup>172</sup> трициклический гидрофосфоран **136**. В результате его взаимодействия с  $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$  впервые (с практически количественным выходом) получен стабильный палладированный фосфоран **137**.<sup>173</sup>



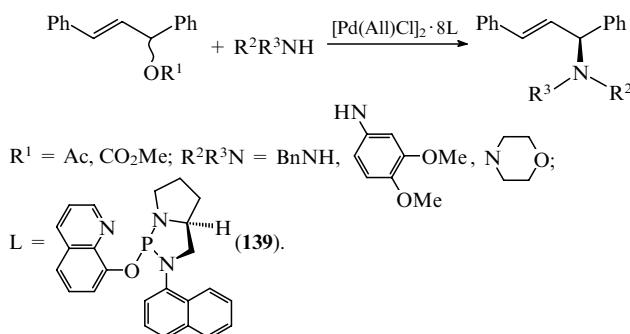
После миграции протона с атома фосфора на атом азота соединение **136** выступает в качестве P-монодентатного фосфоранидного лиганда. При реакции соединения **136** с  $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$  происходит раскрытие фосфоранового цикла по апикальной связи P—N. Лиганда в комплексе  $[\text{PtCl}_2(\text{L})]$  находится в «открытой» форме и P,N-бидентатно связан с металлом.<sup>174</sup>

Синтезу и координации с металлами фосфитных и аминоамидофосфитных производных алкалоидов — хинина и кодеина — посвящен подробный обзор<sup>175</sup>, поэтому здесь мы их не обсуждаем.

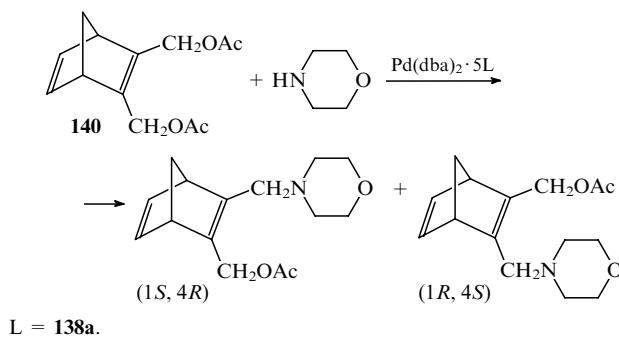
В 1997 г. было сообщено<sup>176</sup> о диастереоспецифичном синтезе трех аминодиамидофосфитных лигандов **138a–c**.



В классической реакции аллильного алкилирования аллилацетатом **12** (предкатализатор  $[Pd(All)Cl_2]_2$ ) лиганды **138a,b** обеспечили конверсию 100 и *ee* 85–87%, а лиганд **138c** — 85 и 76% соответственно. Почти тождественные результаты достигнуты и в родственной реакции алкилирования диметилмалоната 3-метоксикарбонилокси-1,3-дифенилпроп-1-еном. Впоследствии<sup>177</sup> синтезирован лиганд **139**. Соединения **138a–c** и **139** (выходы 70–100, *ee* 73–94%) нашли применение в катализе реакций аллильного аминирования.

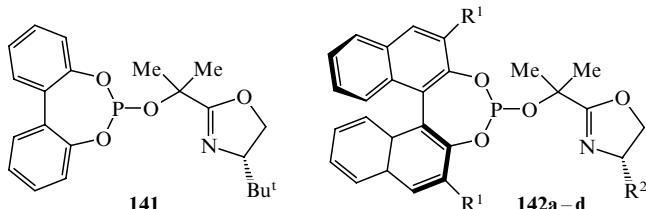


При использовании в качестве субстрата дифенилаллилacetата и в качестве нуклеофила бензиламина наиболее эффективны лиганды **138a** и **138c** (конверсия 95 и *ee* 93%). Для реакции аллильного аминирования ацетата **140** в присутствии лиганда **138a** выход 93% и оптический выход 89%.<sup>178</sup>

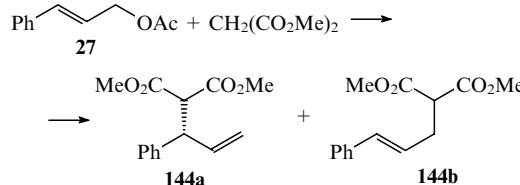
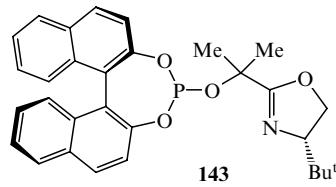


Следует отметить, что известные бисфосфины — (+)-DIOP и (−)-BINAP — в этой реакции обеспечивают *ee* < 5%.<sup>178</sup>

Эффективными лигандами для катализитического аллилирования являются 4,5-дигидрооксазолы **141–143**, содержащие в качестве заместителя циклические фосфитные группы.<sup>179,180</sup> Так, при алкилировании диметилмалоната аллилацетатом **27** в присутствии катализитической системы  $[Pd(All)Cl_2]_2 \cdot 2.5L$  *ee* 77–92%.



( $R^1 = H; R^2 = Bu^t$  (**a**),  $Pr^i$  (**b**),  $Ph$  (**c**);  $R^1 = Me, R^2 = Bu^t$  (**d**)).

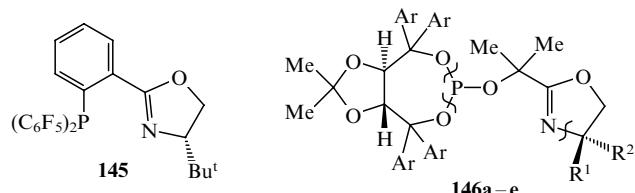


Лучший результат при суммарном выходе разветвленного (**144a**) и линейного (**144b**) продуктов реакции 75–92% достигнут в присутствии лиганда **142d**.

Таблица 2. Энантио- и региоселективность реакции алкилирования диметилмалоната ацетатами **27** (предкатализатор  $[Pd(All)Cl_2]_2$ ).

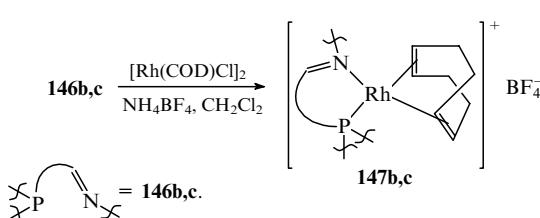
Соединение <b>27</b>	Лиганд	<i>ee</i> , %	Соотношение <b>144a</b> : <b>144b</b>
<b>a</b>	<b>23c</b>	78	4:96
	<b>145</b>	84	47:53
	<b>142a</b>	90	76:24
<b>b</b>	<b>142a</b>	96	95:5

Асимметрическая индукция осуществляется преимущественно за счет дигидрооксазольного фрагмента. Так, для лиганда **141** *ee* составляет 83%, а для лиганда **143** — 79%. Вместе с тем энантио- и региоселективность процесса возрастают с увеличением объема и особенно электроотрицательности заместителей при атоме фосфора. В табл. 2 приведены результаты алкилирования диметилмалоната ацетатами **27a,b**. Из табл. 2 видно, что с увеличением как объема заместителей в лиганде, так и стерических требований в соединении **27**, повышается энантиоселективность и региоселективность реакции. Следует отметить, что при переходе от лиганда **23c** к его аналогу **145**, в котором при атоме фосфора находятся перфторменильные заместители, селективность также повышается.



Соединение <b>146</b>	Ar	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>a</b>	Ph	H	Ph
<b>b</b>	Ph	Ph	H
<b>c</b>	Ph	H	Pr <sup>i</sup>
<b>d</b>	Ph	Pr <sup>i</sup>	H
<b>e</b>	2-Нафтил	Pr <sup>i</sup>	H

Лиганды **146a–e**, синтезированные на основе распространенных хиральных индукторов —  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -тетраарил-1,2-диоксолано-4,5-диметанолов (TADDOL), — использованы<sup>181</sup> в синтезе катионных комплексов Rh(I) **147b,c** (комплекс **147b** охарактеризован PCA) и в реакции гидросилилирования ряда алифатических и ароматических кетонов, в том числе при восстановлении ацетофенона дифенилсиланом (предкатализатор  $[Rh(COD)Cl_2]$ ).



Наилучшие результаты получены с лигандом **146d**: при восстановлении ацетофенона *ee* 88% (химический выход 91%), а при восстановлении *трем*-метилбутилкетона *ee* до 95%.

## V. Заключение

Из представленного материала видно, что исследование хиральных P,N-бидентатных лигандов развивается весьма динамично. Более 270-ти таких соединений используют в асимметрическом катализе — в реакциях аллильного алкилирования, кросс-сочетания, гидросилилирования связей C=O и C=C, гидроборирования — окисления и гидроборирования — аминирования, в реакции Хека.

Использование родиевых и палладиевых комплексов с оптически активными P,N-бидентатными лигандами в реакциях асимметрического катализа кратко суммировано в табл. 3. В ней представлены результаты наиболее хорошо освоенных процессов: гидросилилирования, гидроборирования — окисления и аллильного замещения. Энантиоселективное аллилирование рассмотрено на примере модельной реакции аллильного алкилирования диметилмалоната ацетатом **12**. Из данных табл. 3 следует, что при гидросилили-

ровании связи C=O наиболее эффективны фосфорзамещенные ферроцены и дигидрооксазолы; при гидроборировании — окислении — ферроценилфосфинопиразолы и QUINAP (**103**); при аллильном замещении хорошо зарекомендовали себя все группы хиральных P,N-бидентатных соединений. Следует также отметить, что ферроцениламиноалкилфосфины являются эффективными стереоселективными лигандами для ряда реакций кросс-сочетания.

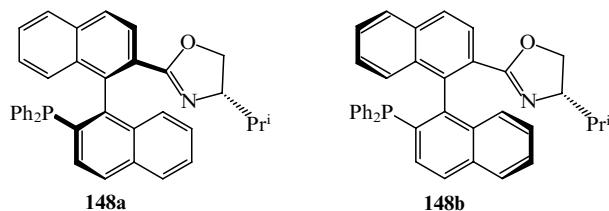
Однако в химии P,N-бидентатных лигандов есть ряд пока нерешенных актуальных проблем.

1. Среди проблем дизайна и синтеза этих лигандов в первую очередь заслуживает внимания получение соединений с хиральным атомом углерода при фосфорном центре, поскольку в настоящее время преобладают структуры с асимметрическими атомами углерода при азотном центре и(или) в мостике, связывающем атомы фосфора и азота. Важно также синтезировать лиганды с асимметрическими донорными атомами и особенно с конфигурационно устойчивым хиральным атомом азота. Сочетание в молекуле хирального лиганда асимметрических атомов различной абсолютной конфигурации и химической природы, а также различных типов хиральности (например, центральной и планарной, центральной и аксиальной и др.) может обеспечить эффективный перенос хиральной информации от металлокомплекса к субстрату. Так, недавно<sup>182, 183</sup> получены фосфинодигидрооксазолы **148a,b** с осью хиральности, обеспечивающие в аллильном аминировании ацетата **27** замещенными гидразинами<sup>183</sup> *ee* до 99%, а в аллильном алкилировании аллилацетата **12**<sup>182</sup> *ee* до 91%. Показано,<sup>182</sup> что за повышение стереоселективности ответственен бинафтильный каркас.

Таблица 3. Сравнительная эффективность некоторых P,N-бидентатных лигандов в модельных каталитических реакциях.

Субстрат	Реагент	Предкатализатор	Лиганд	Продукт реакции	Выход, %	Ссылки ( <i>ee</i> , %)
PhCOMe	Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	[Rh(COD)Cl] <sub>2</sub>	( <i>S,S,S</i> )-DIPOF ( <b>16</b> )	PhCH(OH)Me	100 (91)	45
	Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	[Rh(NBD)Cl] <sub>2</sub>	( <i>S,R</i> )- <b>176</b>	PhCH(OH)Me	90 (90)	46
	Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	[Rh(COD)Cl] <sub>2</sub>	<b>26r</b>	PhCH(OH)Me	99 (86)	90
	Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	[Rh(COD)Cl] <sub>2</sub>	<b>39</b>	PhCH(OH)Me	84 (94)	91
	Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	[Rh(COD)Cl] <sub>2</sub>	<b>146d</b>	PhCH(OH)Me	91 (88)	181
PhCH=CH <sub>2</sub>		[Rh(COD) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	<b>6g</b>	PhCH(OH)Me	68 (98.5)	31
		[Rh(COD) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	<b>8b</b>	PhCH(OH)Me	100 (87)	87
		[Rh(COD) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> <sup>-</sup>	QUINAP ( <b>103</b> )	PhCH(OH)Me	71 (91)	138
CH <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	PhCH=CHCH(OAc)Ph	[Pd(All)Cl] <sub>2</sub>	( <i>S,S</i> )- <b>11b</b>	PhCH=CHCH(Ph)CH(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	98 (99)	43
	PhCH=CHCH(OAc)Ph	[Pd(All)Cl] <sub>2</sub>	<b>26b,c,e</b>	PhCH=CHCH(Ph)CH(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	99 (99)	51–53, 56
	PhCH=CHCH(OAc)Ph	[Pd(All)Cl] <sub>2</sub>	<b>40</b>	PhCH=CHCH(Ph)CH(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	94 (98)	82
	PhCH=CHCH(OAc)Ph	[Pd(All)Cl] <sub>2</sub>	<b>41</b>	PhCH=CHCH(Ph)CH(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	99 (95)	83
	PhCH=CHCH(OAc)Ph	[Pd(All)Cl] <sub>2</sub>	<b>43n</b>	PhCH=CHCH(Ph)CH(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	78 (98)	86
	PhCH=CHCH(OAc)Ph	[Pd(All)Cl] <sub>2</sub>	<b>75h</b>	PhCH=CHCH(Ph)CH(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	70 (76)	112
	PhCH=CHCH(OAc)Ph	[Pd(All)Cl] <sub>2</sub>	<b>76b</b>	PhCH=CHCH(Ph)CH(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	96 (96)	113
	PhCH=CHCH(OAc)Ph	[Pd(All)Cl] <sub>2</sub>	<b>98</b>	PhCH=CHCH(Ph)CH(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	82 (86)	113
	PhCH=CHCH(OAc)Ph	[Pd(All)Cl] <sub>2</sub>	QUINAP ( <b>103</b> )	PhCH=CHCH(Ph)CH(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	94 (98)	140
	PhCH=CHCH(OAc)Ph	[Pd(All)Cl] <sub>2</sub>	<b>121</b>	PhCH=CHCH(Ph)CH(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	85 (92)	151
	PhCH=CHCH(OAc)Ph	[Pd(All)Cl] <sub>2</sub>	<b>138b</b>	PhCH=CHCH(Ph)CH(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	100 (87)	176
	PhCH=CHCH(OAc)Ph	[Pd(All)Cl] <sub>2</sub>	<b>148b</b>	PhCH=CHCH(Ph)CH(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	99 (91)	182

<sup>a</sup> С последующей обработкой H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и NaOH.

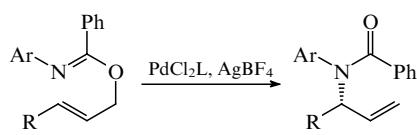


Как уже отмечалось, увеличение  $\pi$ -кислотности фосфорного центра способствует повышению химических и оптических выходов в реакциях аллильного замещения, гидроборирования – окисления и гидросилилирования – окисления алkenов, гидросилилирования кетонов. Индуктивная способность фосфорного центра увеличивается при переходе от аминофосфинов к аминофосфитам и аминоамидофосфитам. В этих соединениях ее легко оптимизировать.

При создании новых хиральных P,N-бидентатных лигандов можно использовать природные оптически активные соединения, такие как стероиды, аминокислоты, алкалоиды. Пока неизвестны P,N-бидентатные производные фосфористой кислоты, имеющие плоскость хиральности или периферийную иминогруппу. Однако их синтез вполне осуществим.

Следует также отметить, что при синтезе фосфитов и амидофосфитов происходит фосфорилирование соответствующих протонодонорных функциональных групп, протекающее, как правило, с высоким выходом, поэтому можно ожидать, что новое поколение P,N-бидентатных лигандов будет содержать фосфитный(амидофосфитный) центр, иметь планарную или аксиальную хиральность углеродного каркаса, а в качестве азотсодержащего фрагмента — оксазоловый, оксазиновый, иминный, пиразольный заместители.

2. С точки зрения асимметрического катализа необходимо освоение катализитических реакций, в которых оптически активные P,N-бидентатные лиганды пока ограниченно или совсем не применялись. Это прежде всего присоединение электрофильтральных реагентов к алкенам (например, реакция гидроцианирования), а также реакции гидроформилирования и сополимеризации алkenов или диенов в присутствии CO. В этих реакциях хорошо зарекомендовали себя диссимметричные фосфинофосфиты,<sup>156</sup> т.е. системы с донорными центрами различной химической природы. Одним из примеров использования P,N-бидентатных лигандов в нестандартных реакциях является аза-кляйзеновская перегруппировка, катализируемая комплексами  $PdCl_2L$  ( $L = (S,S)$ -**11b**, **26b,c,f**).<sup>184</sup>



Весьма перспективным кажется применение фосфино-дигидрооксазолов в качестве лигандов в реакциях кросс-сочетания, гидроборирования и гидросилилирования алkenов. Необходимо исследовать уже имеющиеся аминофосфиты, аминоамидофосфиты и фосфитодигидрооксазолы не только в реакциях аллильного замещения, но и во всех других катализитических процессах, в которых могут участвовать лиганды с электроноакцепторным P-донорным центром. Такие исследования существенно расширят область применения хиральных P,N-бидентатных лигандов в энантиоселективном катализе. Необходимо дальнейшее совершенствование уже хорошо освоенных процессов, в первую очередь с целью достижения количественной энантиоселективности (известно, например,<sup>185</sup> что при сертификации фармацевтических препаратов необходим ее  $\geq 99\%$ ). Повышение энантиоселективности может быть достигнуто введением нехиральных добавок.<sup>185</sup>

3. Исследование механизмов катализитических реакций может стать основой для рекомендаций по подбору условий реакций и для целенаправленного синтеза оптимальных лигандов. Несмотря на впечатляющие достижения современного асимметрического катализа, он во многом опирается на закономерности, полученные эмпирическим путем. Отчасти это объясняется необходимостью учитывать слишком много факторов, влияющих на результат катализитической реакции, таких как природа лиганда и металла, соотношение лиганд: металл и катализатор: субстрат, температура, концентрация, природа растворителя и специальных добавок и т.п., а отчасти — отсутствием детального исследования механизма катализитических реакций.

4. В области координационной химии представляется актуальным продолжать работу по изучению закономерностей комплексообразования основных групп лигандов. К сожалению, далеко не для всех эффективных в катализе P,N-бидентатных соединений выделены и надежно охарактеризованы их комплексы с переходными металлами.

Так, несмотря на весомый вклад в асимметрический катализ иминофосфиновых соединений, таких как лиганды **118a–g** или **123a–f**, их координационное поведение практически не изучено. Это касается также таких эффективных стереоселективных лигандов, как **138**, **139**, **141–145**. Комплексообразование родственных им систем **124**, **125**, **129**, **130–135** подробно изучено, но отсутствуют данные по использованию их в катализитических процессах. Очевидно, необходимо для каждой группы лигандов сочетать катализитический эксперимент, исследование строения предкатализаторов и родственных металлокомплексов с изучением механизма координации и катализа.

Представляется полезным синтезировать серию однотипных комплексов с различными лигандами (как это сделано, например, для хлорокарбонильных родиевых производных фосфиноферроценилпиразолов **6a–t**<sup>31</sup>). Сопоставление особенностей их координации с металлами, спектральных свойств, оценка электронного влияния донорных центров, позволят более успешно прогнозировать катализитический эксперимент и находить соответствующие корреляции. Реализация такого комплексного подхода отчасти осуществлена для ферrocениламинофосфинов (в том числе PPFA (**1**) и PTFA (**3**)), фосфиноферроценилпиразолов, фосфинодигидрооксазолов. Однако и для этих соединений необходимо проведение дальнейших исследований, поскольку даже для хорошо известных лигандов *a priori* нельзя постулировать P,N-бидентатную координацию и хелатообразование (например, в лиганде **80b** доминирует не P,N-, а P,C<sub>6</sub>-связывание).

Разумеется, современное состояние асимметрического катализа и перспективы его развития определяются не только P,N-бидентатные лиганды. Важный вклад вносят P,P-, P,O-, N,N-бидентатные системы (см. например,<sup>4–10, 186</sup>).

Можно с уверенностью сказать, что использование P,N-бидентатных соединений открывает новый этап в развитии координационной химии и в асимметрическом катализе.

## Литература

1. А.Д.Гарновский, Д.А.Гарновский, И.С.Васильченко, А.С.Бурлов, А.П.Садименко, И.Д.Садеков. Успехи химии, **66**, 434 (1997)
2. Ю.Н.Кукушкин. Реакционная способность координационных соединений. Химия, Ленинград, 1987
3. Х.М.Колхун, Д.Холтон, Д.Томпсон, М.Твиг. Новые пути органического синтеза. Практическое использование переходных металлов. Химия, Москва, 1989
4. М.Ногради. Стереоселективный синтез. Мир, Москва, 1989
5. H.Brunner, W.Zettlmeier. Handbook of Enantioselective Catalysis with Transition Metal Compounds. VCH, Weinheim, 1993

6. R.Noyori. *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*. Wiley, New York, 1994
7. *Catalytic Asymmetric Synthesis*. (Ed.I.Ojima).VCH, Weinheim, 1995
8. A.Togni, T.Hayashi. *Ferrocenes. Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Material Science*. VCH, Weinheim, 1995
9. Б.В.Дунина, И.П.Белецкая. *Журн. орг. химии*, **28**, 1929 (1992)
10. Б.В.Дунина, И.П.Белецкая. *Журн. орг. химии*, **28**, 2369 (1992)
11. G.C.Lloyd-Jones, A.Pfaltz. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **50**, 361 (1995)
12. Y.Ito, M.Sawamura, T.Hayashi. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 6215 (1987)
13. A.Togni, S.D.Pastor. *J. Org. Chem.*, **55**, 1649 (1990)
14. Y.Nishibayashi, K.Segawa, H.Takada, K.Ohe, S.Uemura. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 847 (1996)
15. W.R.Cullen, S.V.Evans, N.F.Han, J.Trotter. *Inorg. Chem.*, **26**, 514 (1987)
16. T.Hayashi, K.Yamamoto, M.Kumada. *Tetrahedron Lett.*, 4405 (1974)
17. T.Hayashi, M.Konishi, M.Fukushima, T.Mise, M.Kagotani, M.Tajika, M.Kumada. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 180 (1982)
18. N.Kumada. *Pure Appl. Chem.*, **52**, 669 (1980)
19. T.Hayashi, M.Konishi, H.Ito, M.Kumada. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4962 (1982)
20. M.Uemura, H.Nishimura, T.Hayashi. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 107 (1993)
21. W.R.Cullen, F.W.B.Einstein, C.-H.Huang, A.C.Willis, E.-S.Yeh. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 988 (1980)
22. T.D.Appleton, W.R.Cullen, S.V.Evans, T.-J.Kim, J.Trotter. *J. Organomet. Chem.*, **279**, 5 (1985)
23. B.Jedlicka, C.Kratky, W.Weissensteiner, M.Widhalm. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1329 (1993)
24. B.Jedlicka, R.E.Rülke, W.Weissensteiner, R.Fernández-Galán, F.A.Jalyn, B.R.Manzano, J.Rodríguez-de la Fuente, N.Veldman, H.Kooijman, A.L.Spek. *J. Organomet. Chem.*, **516**, 97 (1996)
25. R.Fernández-Galán, F.A.Jalón, B.R.Manzano, J.Rodríguez-de la Fuente, M.Vrahama, B.Jedlicka, W.Weissensteiner, G.Jogl. *Organometallics*, **16**, 3758 (1997)
26. B.Jedlicka, W.Weissensteiner, T.Kégl, L.Kollér. *J. Organomet. Chem.*, **563**, 37 (1998)
27. A.Mernyi, C.Kratky, W.Weissensteiner, M.Widhalm. *J. Organomet. Chem.*, **508**, 209 (1996)
28. F.Gómez-de la Torre, F.A.Jalón, A.López-Agenjo, B.R.Manzano, A.Rodríguez, T.Sturm, W.Weissensteiner, M.Martínez-Ripoll. *Organometallics*, **17**, 4634 (1998).
29. H.C.L.Abbenhuis, U.Burckhardt, V.Gramlich, A.Togni, A.Albinati, B.Müller. *Organometallics*, **13**, 4481 (1994)
30. A.Schnyder, L.Hintermann, A.Togni. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 931 (1995).
31. A.Schnyder, A.Togni, U.Wiesli. *Organometallics*, **16**, 255 (1997)
32. A.Togni, U.Burckhardt, V.Gramlich, P.S.Pregosin, R.Salzmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1031 (1996)
33. P.E.Blöchl, A.Togni. *Organometallics*, **15**, 4125 (1996)
34. U.Burckhardt, V.Gramlich, P.Hofmann, R.Nesper, P.S.Pregosin, R.Salzmann, A.Togni. *Organometallics*, **15**, 3496 (1996)
35. A.Togni. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1475 (1996)
36. U.Burckhardt, M.Baumann, A.Togni. *Tetrahedron Asymmetry*, **8**, 155 (1997)
37. H.C.L.Abbenhuis, U.Burckhardt, V.Gramlich, A.Martelletti, J.Spencer, I.Steiner, A.Togni. *Organometallics*, **15**, 1614 (1996)
38. U.Burckhardt, M.Baumann, G.Trabesinger, V.Cramlich, A.Togni. *Organometallics*, **16**, 5252 (1997)
39. A.Togni, R.Dorta, C.Köllner, G.Pioda. *Pure Appl. Chem.*, **70**, 1477 (1998)
40. C.J.Richards, D.E.Hibbs, M.B.Hursthouse. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 3745 (1995)
41. C.J.Richards, A.W.Mulvaney. *Tetrahedron Asymmetry*, **7**, 1419 (1996)
42. K.H.Ahn, C.-W.Cho, J.Park, S.Lee. *Tetrahedron Asymmetry*, **8**, 1179 (1997).
43. K.H.Ahn, C.-W.Cho, J.Park, S.Lee. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **18**, 789 (1997)
44. W.Zhang, T.Hirao, I.Ikeda. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 4545 (1996)
45. Y.Nishibayashi, K.Segawa, K.Ohe, S.Uemura. *Organometallics*, **14**, 5486 (1995)
46. T.Hayashi, C.Hayashi, Y.Uozumi. *Tetrahedron Asymmetry*, **6**, 2503 (1995)
47. C.Ganter, T.Wagner. *Chem. Ber.*, **128**, 1157 (1995)
48. C.Ganter, L.Brassat, C.Glinsböckel, B.Ganter. *Organometallics*, **16**, 2862 (1997)
49. B.Deschamps, L.Ricard, F.Mathey. *J. Organomet. Chem.*, **548**, 17 (1997)
50. Л.Л.Троицкая, З.А.Старикова, Т.В.Демешик, В.И.Соколов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1760 (1999)
51. J.Sprinz, G.Helmchen. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 1769 (1993)
52. G.J.Dawson, C.G.Frost, J.M.J.Williams, S.J.Coote. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 3149 (1993)
53. P.von Matt, A.Pfaltz. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 566 (1993)
54. Š.Vyskočil, M.Smrčina, V.Hanu, M.Polášek, P.Kočovský. *J. Org. Chem.*, **63**, 7738 (1998)
55. C.G.Frost, J.Howarth, J.M.J.Williams. *Tetrahedron Asymmetry*, **3**, 1089 (1992)
56. J.Sprinz, M.Kiefer, G.Helmchen, M.Reggelin, G.Huttner, O.Walter, L.Zsolnai. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 1523 (1994)
57. J.V.Allen, S.J.Coote, G.J.Dawson, C.G.Frost, C.J.Martin, J.M.J.Williams. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2065 (1994)
58. R.Jumnah, A.C.Williams, J.M.J.Williams. *Synlett*, 821 (1995)
59. I.C.Baldwin, J.M.J.Williams, R.P.Beckett. *Tetrahedron Asymmetry*, **6**, 679 (1995)
60. I.G.Baldwin, J.M.J.Williams, R.P.Beckett. *Tetrahedron Asymmetry*, **6**, 1515 (1995)
61. P.von Matt, O.Loiseleur, G.Koch, A.Pfaltz, C.Lefebre, T.Feucht, G.Helmchen. *Tetrahedron Asymmetry*, **5**, 573 (1994)
62. H.-J.Gais, H.Eichelmann, N.Spalthoff, F.Gerhards, M.Frank, G.Raabe. *Tetrahedron Asymmetry*, **9**, 235 (1998)
63. A.Pfaltz. *Acta Chem. Scand.*, **50**, 189 (1996)
64. G.J.Dawson, J.M.J.Williams, S.J.Coote. *Tetrahedron Asymmetry*, **6**, 2535 (1995)
65. J.F.Bower, J.M.J.Williams. *Synlett*, 685 (1996)
66. G.Koch, A.Pfaltz. *Tetrahedron Asymmetry*, **7**, 2213 (1996)
68. H.Steinhausen, M.Reggelin, G.Helmchen. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 2108 (1997)
69. H.Rieck, G.Helmchen. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 2687 (1995)
70. P.Sennhenn, B.Gabler, G.Helmchen. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 8595 (1994)
71. S.Kudis, G.Helmchen. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **37**, 3047 (1998)
72. S.Kudis, G.Helmchen. *Tetrahedron*, **54**, 10449 (1998)
73. S.Schleich, G.Helmchen. *Eur. J. Org. Chem.*, 2515 (1999)
74. O.Loiseleur, P.Meier, A.Pfaltz. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 200 (1996)
75. O.Loiseleur, M.Hayashi, N.Schmees, A.Pfaltz. *Synthesis*, 1338 (1997)
76. M.Sperrle, A.Aeby, G.Consiglio, A.Pfaltz. *Helv. Chim. Acta*, **79**, 1387 (1996)
77. A.Aeby, G.Consiglio. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 655 (1999)
78. H.Eichelmann, H.-J.Gais. *Tetrahedron Asymmetry*, **6**, 643 (1995)
79. L.Ripa, A.Hallberg. *J. Org. Chem.*, **62**, 595 (1997)
80. T.R.Ward. *Organometallics*, **15**, 2836 (1996)
81. A.Sudo, K.Saigo. *J. Org. Chem.*, **62**, 5508 (1997)
82. B.Gläser, H.Kunz. *Synlett*, 53 (1998)
83. P.A.Evans, T.A.Brandt. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 9143 (1996)
84. M.Gomez-Simon, S.Jansat, G.Miller, D.Panyella, M.Font-Bardia, X.Salans. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3755 (1997)
85. S.R.Gilbertson, C.-W.T.Chang. *Chem. Commun.*, 975 (1997)
86. S.R.Gilbertson, C.-W.T.Chang. *J. Org. Chem.*, **63**, 8424 (1998)
87. A.M.Porte, J.Reibenspies, K.Burgess. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 9180 (1998)
88. S.R.Gilbertson, D.Xie. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, 2750 (1999)
89. L.M.Newman, J.M.J.Williams, R.McCague, G.A.Potter. *Tetrahedron Asymmetry*, **7**, 1597 (1996)
90. T.Langer, J.Janssen, G.Helmchen. *Tetrahedron Asymmetry*, **7**, 1599 (1996)
91. A.Sudo, H.Yoshida, K.Saigo. *Tetrahedron Asymmetry*, **8**, 3205 (1997)

92. A.Takenaka, Y.Sasada, K.Yamamoto, J.Tsuji. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 3177 (1977)
93. K.Yamamoto, A.Tomita, J.Tsuji. *Chem. Lett.*, 3 (1978)
94. U.Nagel, H.Menzel, P.W.Lednor, W.Beck, A.Guyot, M.Bartholin. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **36**, 578 (1981)
95. L.Horner, G.Simons. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **39**, 504 (1984)
96. L.Horner, G.Simons. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **39**, 512 (1984)
97. A.Carmona, A.Corma, M.Iglesias, A.San José, F.Sánchez. *J. Organomet. Chem.*, **492**, 11 (1995)
98. T.Hayashi, M.Fukushima, M.Konishi, M.Kumada. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 79 (1980)
99. T.Hayashi, M.Konishi, M.Fukushima, K.Kanehira, T.Hioki, M.Kumada. *J. Org. Chem.*, **48**, 2195 (1983)
100. H.-J.Kreuzfeld, C.Döbler, H.-P.Abicht. *J. Organomet. Chem.*, **336**, 287 (1987)
101. G.Cross, B.K.Vriesema, G.Boven, R.M.Kellogg, F.van Bolhuis. *J. Organomet. Chem.*, **370**, 357 (1989)
102. U.Nagel, H.G.Nedden. *Chem. Ber.*, **130**, 385 (1997)
103. U.Nagel, H.G.Nedden. *Chem. Ber.*, **130**, 989 (1997)
104. G.Franciò, C.G.Arena, M.Panzalorto, G.Bruno, F.Faraone. *Inorg. Chim. Acta*, **277**, 119 (1998)
105. N.C Payne, D.W.Stephan. *Inorg. Chem.*, **21**, 182 (1982)
106. A.Kinting, H.-J.Kreuzfeld, H.-P.Abicht. *J. Organomet. Chem.*, **370**, 343 (1989)
107. I.D.McKay, N.C.Payne. *Can. J. Chem.*, **64**, 1930 (1986)
108. Е.Ю.Жоров, В.А.Павлов, Ю.Д.Корешков, Е.И.Клабуновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1951 (1990)
109. Е.Ю.Жоров, В.А.Павлов, О.А.Федотова, В.И.Шведов, Э.А.Мистрюков, Д.Н.Платонов, Л.С.Горшкова, Е.И.Клабуновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 865 (1991)
110. Е.Ю.Жоров, К.Н.Гаврилов, В.А.Павлов, Л.С.Горшкова, Е.И.Клабуновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1464 (1991)
111. G.Brenchley, E.Merifield, M.Wills, M.Fedouloff. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 2791 (1994)
112. I.C.F.Vasconcelos, N.P.Rath, C.D.Spilling. *Tetrahedron Asymmetry*, **9**, 937 (1998)
113. H.Kubota, K.Koga. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 6689 (1994)
114. P.Wimmer, M.Widhalm. *Tetrahedron Asymmetry*, **6**, 657 (1995)
115. M.Bourghida, M.Wildhalm. *Tetrahedron Asymmetry*, **9**, 1073 (1998)
116. P.Kočovský, Š.Vyskočil, I.Císařová, J.Sejbal, I.Tišlerova, M.Smrčina, G.C.Lloyd-Jones, S.C.Stephen, C.P.Butts, M.Murray, V.Langer. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7714 (1999)
117. I.Kinoshita, K.Kashiwabara, J.Fujita. *Chem. Lett.*, 831 (1977)
118. A.de Renzi, G.Morelli, M.Scalone. *Inorg. Chim. Acta*, **65**, L119 (1982)
119. В.В.Дунина, Е.Б.Головань, Н.С.Гулокина, Ю.К.Гришин, И.П.Белецкая. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1385 (1997)
120. A.Albinati, F.Lianza, H.Berger, P.S.Prigosin, H.Rüegger, R.W.Kunz. *Inorg. Chem.*, **32**, 478 (1993)
121. C.E.Barclay, G.Deeble, R.J.Doyle, S.A.Elix, G.Salem, T.L.Jones, S.B.Wild, A.C.Willis. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 57 (1995)
122. R.J.Doyle, G.Salem, A.C.Willis. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2713 (1997)
123. C.Bianchini, S.Cicchi, M.Peruzzini, K.M.Pietrusiewicz, A.Brandi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 833 (1995)
124. W.de Graaf, S.Harder, J.Boersma, G.van Koten, J.A.Kanters. *J. Organomet. Chem.*, **358**, 545 (1988)
125. K.Kamikawa, S.Sugimoto, M.Uemura. *J. Org. Chem.*, **63**, 8407 (1998)
126. S.D.Perera, B.L.Shaw, M.Thornton-Pett. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 999 (1992)
127. D.J.Allen, G.M.McLaughlin, G.B.Robertson, W.L.Steffen, G.Salem, S.B.Wild. *Inorg. Chem.*, **21**, 1007 (1982)
128. G.Salem, S.B.Wild. *Inorg. Chem.*, **31**, 581 (1992)
129. G.He, S.-K.Loh, J.J.Vittal, K.F.Mok, P.-H.Leung. *Organometallics*, **17**, 3931 (1998)
130. B.M.Trost, J.D.Oslob. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3057 (1999)
131. C.G.Arena, F.Nicolò, D.Drommi, G.Bruno, F.Faraone. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2251 (1994)
132. F.Agbossou, J.-F.Carpentier, A.Mortreux. *Chem. Rev.*, **95**, 2485 (1995)
133. G.Chelucci, M.A.Cabras, C.Botteghi, M.Marchetti. *Tetrahedron Asymmetry*, **5**, 299 (1994)
134. S.Stoccero, G.Chelucci, A.Zucca, M.A.Cinelli, G.Minghetti, M.Manassero. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1295 (1996)
135. G.Chelucci, M.A.Cabras, C.Botteghi, C.Basoli, M.Marchetti. *Tetrahedron Asymmetry*, **7**, 885 (1996)
136. N.W.Alcock, J.M.Brown, D.I.Hulmes. *Tetrahedron Asymmetry*, **4**, 743 (1993)
137. J.M.Brown, D.I.Hulmes, T.P.Layzell. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1673 (1993)
138. J.-M.Valk, G.A.Whitlock, T.P.Layzell, J.M.Brown. *Tetrahedron Asymmetry*, **6**, 2593 (1995)
139. E.Fernandez, M.W.Hooper, F.I.Knight, J.M.Brown. *Chem. Commun.*, 173 (1997)
140. J.M.Brown, D.I.Hulmes, P.J.Guiry. *Tetrahedron*, **50**, 4493 (1994)
141. J.-M.Valk, T.D.W.Claridge, J.M.Brown, D.Hibbs, M.B.Hursthouse. *Tetrahedron Asymmetry*, **6**, 2597 (1995)
142. H.Doucet, J.M.Brown. *Tetrahedron Asymmetry*, **8**, 3775 (1997)
143. T.D.W.Claridge, J.M.Long, J.M.Brown, D.Hibbs, M.B.Hursthouse. *Tetrahedron*, **53**, 4035 (1997)
144. H.Brunner, A.F.M.M.Rahman. *Chem. Ber.*, **117**, 710 (1984)
145. H.Brunner, H.Weber. *Chem. Ber.*, **118**, 3380 (1985)
146. H.A.Ankersmit, B.H.Løken, H.Kooijman, A.L.Spek, K.Vrieze, G.van Koten. *Inorg. Chim. Acta*, **252**, 141 (1996)
147. P.Barbaro, P.S.Pregosin, R.Salzmann, A.Albinati, R.W.Kunz. *Organometallics*, **14**, 5160 (1995)
148. H.Brunner, P.Faustmann, A.Dietl, B.Nuber. *J. Organomet. Chem.*, **542**, 255 (1997)
149. H.Brunner, I.Deml, W.Dirnberger, B.Nuber, W.Reißer. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 43 (1998)
150. H.Brunner, I.Deml, W.Dirnberger, K.-P.Ittner, W.Reißer, M.Zimmermann. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 51 (1999)
151. A.Saitoh, T.Morimoto, K.Achiwa. *Tetrahedron Asymmetry*, **8**, 3567 (1997)
152. T.Mino, W.Imiya, M.Yamashita. *Synlett*, 583 (1997)
153. A.Saitoh, K.Achiwa, T.Morimoto. *Tetrahedron Asymmetry*, **9**, 741 (1998)
154. A.Saitoh, M.Misawa, T.Morimoto. *Synlett*, 483 (1999)
155. К.Н.Гаврилов, И.С.Михель. *Координат. химия*, **24**, 883 (1998)
156. К.Н.Гаврилов, И.С.Михель. *Координат. химия*, **25**, 83 (1999)
157. D.J.Wink, T.J.Kwok, A.Yee. *Inorg. Chem.*, **29**, 5006 (1990)
158. C.A.Tolman. *Chem. Rev.*, **77**, 313 (1977)
159. К.Н.Гаврилов, Е.Ю.Жоров. *Журн. неорг. химии*, **38**, 1544 (1993)
160. К.Н.Гаврилов. *Журн. неорг. химии*, **42**, 433 (1997)
161. К.Н.Гаврилов, И.С.Михель. *Журн. неорг. химии*, **40**, 1858 (1995)
162. К.Н.Гаврилов, И.С.Михель, К.А.Лысенко, М.Ю.Антипин, Г.И.Тимофеева, А.И.Полосухин, А.В.Коростылев. *Журн. неорг. химии*, **42**, 593 (1997)
163. К.Н.Гаврилов, A.V.Korostylev, G.I.Timofeeva, A.I.Polosukhin, O.G.Bondarev, P.V.Petrovsky, S.E.Lyubimov. In *The VII International Conference "The Problems of Solvation and Complex Formation in Solutions". (Abstracts of Reports)*. Ivanovo, 1998. Р. 218
164. К.Н.Гаврилов, А.В.Коростылев, Г.И.Тимофеева, А.И.Полосухин, О.Г.Бондарев, П.В.Петровский. *Координат. химия*, **24**, 610 (1998)
165. И.С.Михель, К.Н.Гаврилов, А.И.Ребров. *Журн. неорг. химии*, **44**, 1634 (1999)
166. К.Н.Гаврилов. Дис. д-ра хим. наук. РГПУ, Рязань, 1998
167. К.Н.Гаврилов, А.И.Полосухин, Л.А.Лопанова, Г.И.Тимофеева. *Координат. химия*, **21**, 218 (1995)
168. К.Н.Гаврилов, И.С.Михель. *Координат. химия*, **23**, 560 (1997)
169. С.Е.Любимов, О.Г.Бондарев, А.И.Полосухин, А.В.Коростылев, К.А.Лысенко, М.Ю.Антипин, К.Н.Гаврилов. В кн. *XIX Всеросийское Чугаевское совещание по химии комплексных соединений. (Тез. докл.)*. Иваново, 1999. С. 189.
170. К.Н.Гаврилов, И.С.Михель. *Успехи химии*, **65**, 242 (1996)
171. К.Н.Гаврилов. *Координат. химия*, **24**, 136 (1998)
172. К.Н.Гаврилов, Д.В.Лечкин. *Координат. химия*, **21**, 432 (1995)
173. К.Н.Гаврилов, И.С.Михель, Д.В.Лечкин, А.И.Ребров, Г.В.Черкаев, Г.И.Тимофеева, М.Г.Виноградов. *Журн. неорг. химии*, **42**, 1676 (1997)
174. И.С.Михель, К.Н.Гаврилов, Д.В.Лечкин, А.И.Ребров. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1416 (1997)
175. К.Н.Гаврилов, Д.В.Лечкин. *Координат. химия*, **24**, 3 (1998)

176. J.-M.Brunel, T.Constantieux, A.Labande, F.Lubatti, G.Buono. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 5971 (1997)
177. T.Constantieux, J.-M.Brunel, A.Labande, G.Buono. *Synlett*, **49** (1998)
178. G.Muchow, J.M.Brunel, M.Maffei, O.Pardigon, G.Buono. *Tetrahedron*, **54**, 10435 (1998)
179. R.Prétöt, A.Pfaltz. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **37**, 323 (1998)
180. R.Prétöt, G.C.Lloyd-Jones, A.Pfaltz. *Pure Appl. Chem.*, **70**, 1035 (1998)
181. D.K.Heldmann, D.Seebach. *Helv. Chim. Acta*, **82**, 1096 (1999)
182. M.Ogasawara, K.Yoshida, H.Kamei, K.Kato, Y.Uozumi, T.Hayashi. *Tetrahedron Asymmetry*, **9**, 1779 (1998)
183. K.Selvakumar, M.Valentini, M.Wörle, P.S.Pregosin, A.Albinati. *Organometallics*, **18**, 1207 (1999)
184. Y.Uozumi, K.Kato, T.Hayashi. *Tetrahedron Asymmetry*, **9**, 1065 (1998)
185. E.M.Vogl, H.Gröger, M.Shibasaki. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, 1571 (1999)
186. B.M.Trost, D.L.van Vranken. *Chem. Rev.*, **96**, 395 (1996)

## CHIRAL P,N-BIDENTATE LIGANDS IN COORDINATION CHEMISTRY AND ORGANIC CATALYSIS INVOLVING RHODIUM AND PALLADIUM

**K.N.Gavrilov, A.I.Polosukhin**

*S.A.Esenin Ryazan State Pedagogical University,  
46, Ul. Svobody, 390000 Ryazan, Russian Federation. Fax: + 7(091)244–4390  
A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
28, Ul. Vavilova, 117813 Moscow, Russian Federation. Fax + 7(095)135–6471*

Literature data on the synthesis of rhodium and palladium complexes with optically active P,N-bidentate ligands and their applications in the homogeneous asymmetric catalysis are summarised and discussed. The effect of the nature of the P,N-bidentate compounds on structures of metal complexes and enantioselectivity in catalysis is examined. The allylic substitution, cross-coupling, hydroboration, and hydrosilylation catalysed by Rh or Pd complexes with optically active P,N-bidentate ligands are considered. Prospects for the development in this field of chemistry are demonstrated.  
Bibliography — 186 references.

*Received 29th February 2000*