

Хиральные фосфиты как лиганды в асимметрическом металлокомплексном катализе и в синтезе координационных соединений

К.Н.Гаврилов, О.Г.Бондарев, А.И.Полосухин

Рязанский государственный педагогический университет им. С.А.Есенина

390000 Рязань, ул. Свободы, 46, факс (0912)44–4390

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук

119991 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095)135–6471

Систематизированы и обсуждены опубликованные за последние пять лет литературные данные по использованию хиральных производных фосфористой кислоты в координационной химии и энантиоселективном катализе. Показано влияние природы таких лигандов на строение металлокомплексов и эффективность в каталитическом органическом синтезе. Рассмотрены реакции гидроформилирования, гидрирования, аллильного замещения, сопряженного присоединения, катализируемые комплексами переходных металлов с оптически активными фосфитами и гидрофосфоранами; обозначены перспективы развития этой области химии.

Библиография — 215 ссылок.

Оглавление

I. Введение	726
II. Р-Монодентатные фосфиты	728
III. Р,N-Бидентатные соединения фосфитной природы	735
IV. Р,P-Бидентатные фосфиты	743
V. Другие группы хиральных фосфитных лигандов	750
VI. Заключение	751

I. Введение

Органические реакции, катализируемые хиральными комплексами переходных металлов, составляют фундамент современного асимметрического синтеза. Данный факт был отмечен присуждением Нобелевской премии 2001 г. трем ведущим исследователям в этой области химии. Ключевым звеном в достижении высоких каталитических результатов является целенаправленный синтез оптически активных лигандов. Среди последних исключительно важную роль

играют фосфорсодержащие соединения, определяющие прогресс в таких областях органического синтеза, как асимметрическое восстановление, изомеризация, образование связей углерод—углерод и углерод—гетероатом.¹ Велико значение этих лигандов и в развитии представлений о геометрии и структуре комплексов, взаимном влиянии внутрисферных лигандов, природе координационной связи.² На первых этапах основное внимание было сфокусировано на системах с Р—С-связями, особенно на третичных фосфинах. Нельзя не согласиться с авторами работы³, что такое положение вещей необоснованно. Действительно, соединения с тремя связями Р—О и (или) Р—N обладают рядом принципиальных преимуществ.^{3–5} Во-первых, они синтетически доступны, так как большинство из них достаточно легко и с высоким выходом получают из распространенных оптически активных предшественников. При этом возможно прямое одностадийное фосфорилирование хиральных соединений, в то время как получение соответствующих фосфиновых производных требует их предварительной модификации. Во-вторых, подобные соединения более устойчивы к окислительным воздействиям, что обусловлено отсутствием в их структуре связи Р—С. Это обстоятельство весьма существенно в тех случаях, когда окисление фосфорсодержащего лиганда представляет значительную проблему, например в синтезе некоторых типов координационных соединений и катализе гидроформилирования. В-третьих, эти соединения обладают выраженной π-акцепторной способностью, позволяющей координированным фосфитам стабилизировать низкие степени окисления металлов-комплексобразователей и повышать

К.Н.Гаврилов. Доктор химических наук, профессор кафедры химии РГПУ. Телефон: (0912)77–2854, e-mail: chem@ttc.ryazan.ru

Область научных интересов: координационная химия би- и полифункциональных фосфорсодержащих лигандов.

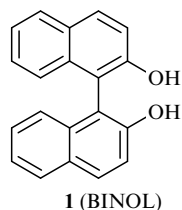
О.Г.Бондарев. Кандидат химических наук, младший научный сотрудник лаборатории стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН. Телефон: (095)135–2548, e-mail: bond@ineos.ac.ru
Область научных интересов: координационная химия фосфитных лигандов, асимметрический катализ.

А.И.Полосухин. Кандидат химических наук, младший научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (095)135–2548, e-mail: apol73@yahoo.com
Область научных интересов: координационная химия Р,N-бидентатных производных фосфористой кислоты, асимметрический металлокомплексный катализ.

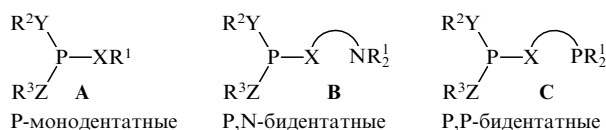
Дата поступления 31 марта 2003 г.

их электрофильность. В целом замена в первой координационной сфере фосфора атомов углерода на гетероатомы (кислород и (или) азот) оказалась значительно более эффективным способом управления химической устойчивостью лиганда, его донорно-акцепторными свойствами и стерическими особенностями, чем традиционное введение различных заместителей в бензольные кольца присущего большинству фосфиновых систем фрагмента PAr_2 .

Перечисленные выше обстоятельства обусловили наблюдающийся в последнее десятилетие рост числа публикаций, посвященных применению хиральных производных фосфористой кислоты в синтезе координационных соединений и в катализе. Соответствующие работы, выполненные до 1998 г., обобщены в двух обзорах^{6,7}, где Р-монодентатные лиганды были представлены главным образом производными углеводов, в меньшей степени — хиральных аминок спиртов и диолов. Систематические исследования их комплексообразования отсутствовали, а при их использовании в каталитических реакциях (гидрировании, гидросилилировании, гидроцианировании) оптические выходы не превышали 20–30%.⁶ Вместе с тем уже тогда были синтезированы первые фосфорсодержащие производные на основе BINOL (1),

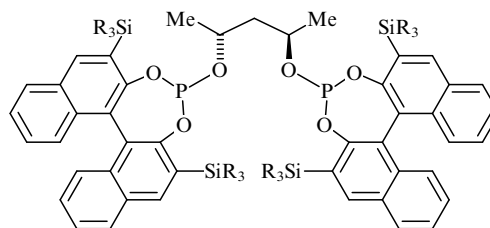
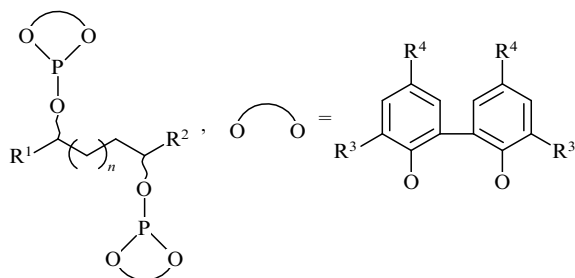


впоследствии занявшие лидирующее положение среди Р-монодентатных фосфитов (тип **A**). Р,N-Бидентатные лиганды (тип **B**) в указанный период были представлены немногочисленной группой соединений с sp^3 -гибридизованными периферийными атомами азота, т.е. фосфитами и амидофосфитами, содержащими в заместителе аминогруппу; далее для простоты мы будем называть их «аминофосфитами» и «аминоамидофосфитами». При проведении каталитических реакций с их участием заметных результатов получено не было.⁶ Это справедливо и для фосфитных производных алкалоидов.⁸ Напротив, Р,Р-бидентатным лигандам (тип **C**) были посвящены многочисленные исследования, в которых достаточно полно изучалась их координационная химия и была выявлена их высокая каталитическая эффективность.

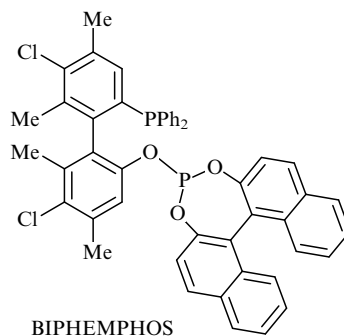
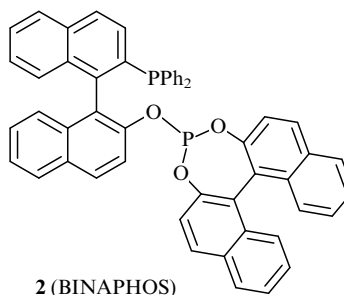


X, Y, Z = O или N.

К несомненным достижениям того периода, которые подробно обсуждаются в обзоре⁷, следует отнести получение группой ван Лееувена двух серий структур, обеспечивших энантиоселективность до 87% в Rh-катализируемом гидроформилировании стирола:



а также цикл работ Такая с соавт. Последние предложили диссимметричные фосфинофосфиты BINAPHOS (2) и BIPHEMPHOS, а также их простейшие производные.



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

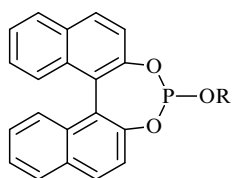
Упомянутый выше анализ роли и места хиральных фосфитов в координационных и каталитических исследованиях в свое время позволил прогнозировать некоторые перспективы их дальнейшего использования.⁷ В частности, было предсказано появление диссимметричных Р,Р-бидентатных соединений на основе аминок спиртов; активное внедрение в асимметрический катализ Р,N-бидентатных систем; освоение неизвестных тогда областей применения фосфитных лигандов — гидросилилирования и гидроборирования $\text{C}=\text{C}$ -связей. Дальнейшее развитие событий полностью подтвердило эти прогнозы. Более того, прогресс в этой области оказался столь стремительным, что недавно опубликованные работы^{6,7} оказались уже существенно устаревшими. Значительный объем принципиально нового фактического материала потребовал отдельной систематизации и обсуждения. В обобщении литературных данных последнего пятилетия и состоит главная цель настоящего обзора. В основу их классификации положена структура (в первую очередь дентатность) хиральных фосфитных лигандов. Такой подход представляется логичным, поскольку позволяет анализировать достижения как асимметрического катализа, так и координационной химии с единых позиций, используя природу фосфорсодержащего лиганда в качестве объединяющего начала. Кроме того, мы постарались при обсуждении материала сгруппировать работы наиболее известных научных

школ и выделить наиболее значимые результаты, относящиеся к каталитическим процессам.

II. Р-Монодентатные фосфиты

1. Фосфитные производные BINOL

В эту группу лигандов входят соединения, либо обладающие только аксиальной хиральностью (**3a–q**), либо содержащие дополнительные C*-стереоцентры в экзоциклическом заместителе (**3r–w**).

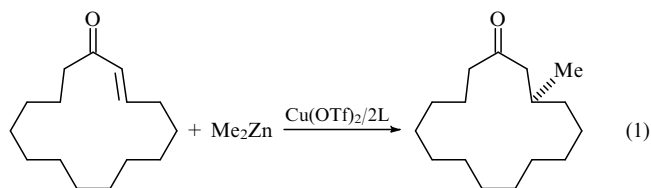


3a–w ((*S*_{ax}) и/или (*R*_{ax}))

Соединение 3	R	Соединение 3	R
a	Me	n	2-BrC ₆ H ₄
b	Pr ⁱ	o	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃
c	cyclo-C ₅ H ₉	p	2,6-Ph ₂ C ₆ H ₃
d	Bu ⁱ	q	2-Нафтил
e	CH ₂ CHEt ₂	r	(<i>S</i>)- или (<i>R</i>)-Bu ^s
f	Неопентил	s	(<i>S</i>)- или (<i>R</i>)-CH(Ph)Me
g	Bn	t	(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>)- или (1 <i>R</i> ,2 <i>S</i>)-Ph(cyclo-C ₆ H ₁₁)
h	CH ₂ CH ₂ OMe	u	(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>)- или (1 <i>R</i> ,2 <i>S</i>)-(2-нафтил)циклогексил
i	CH ₂ CH ₂ Cl	v	<i>O</i> -Метилдиангидро- <i>D</i> -маннитил
j	CH ₂ CCl ₃	w	Ментил
k	Ph		
l	4-MeOC ₆ H ₄		
m	4-CF ₃ C ₆ H ₄		

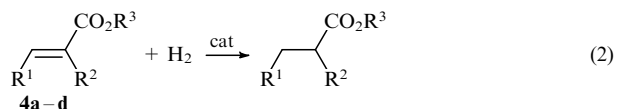
Они нашли применение в энантиоселективных процессах, приводящих к образованию C–C-связей, и гидрировании эфиров ненасыщенных кислот. Так, фосфиты (*S*_{ax})-**3k–m** обеспечили в Ir-катализируемом аллильном алкилировании диметилмалонатом сложных эфиров коричневого спирта *ee* 32–96%. При этом лучшую энантиоселективность при региоселективности 93:7 (разветвленный:линейный продукты) продемонстрировал лиганд **3k** (предкатализатор — [IrCl(cod)]₂, cod — циклооктадиен).⁹

Фосфиты **3t,u** исследованы в асимметрическом Cu-катализируемом присоединении Et₂Zn к ациклическим енонам R¹–CH=CH–C(O)–R², где R¹ и/или R² = Me, Prⁱ, C₅H₁₁, Ph.^{10,11} Оказалось, что энантиоселективность определяется аксиальной хиральностью: для (*R*_{ax})-**3t,u** *ee* 56–87%, для (*S*_{ax})-**3t,u** *ee* не более 33%. С участием (*R*_{ax})-**3t** осуществлен синтез ароматизатора (*R*)-(-)-мускона (реакция (1)) с химическим выходом 53% и оптическим выходом 79%.



Tf = CF₃SO₂.

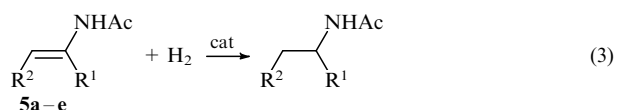
Не менее значимые результаты были достигнуты в гидрировании прохиральных сложных эфиров **4a,b** (реакция (2)).



Соединение 4	R ¹	R ²	R ³
a	H	CH ₂ CO ₂ Me	Me
b	H	NHAc	Me
c	4-AcO-3-MeOC ₆ H ₃	NHAc	H
d	Ph	NHAc	Me

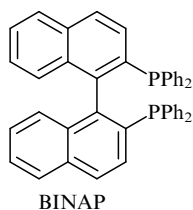
В случае (*S*_{ax})-**3a,b,k,n** оптические выходы составили 89–98% (для соединения **4a**) и 70–95% (для соединения **4b**) (предкатализатор — [Rh(cod)]₂⁺BF₄[–]).¹¹ Примечательно, что системы с *ortho*-замещенными экзоциклическими фенокси-группами (*S*_{ax})-**3o,p** оказались малоэффективными: в реакции (2) с участием субстрата **4a** оптические выходы не превышали 39%. В тоже время лиганды с дополнительными C*-стереоцентрами оказались превосходными стереоселекторами: в гидрировании эфира **4a** в присутствии (*S*_{ax})- и (*R*_{ax})-**3v** достигнут *ee* 95–98%; для эфиров **4a,b** при использовании фосфитов (*S*_{ax}, *S*_c)- и (*S*_{ax}, *R*_c)-**3s** оптические выходы оказались в интервале 93–99%.^{12,13} Подобным образом для субстрата **4a** и обоих эпимеров (*S*_{ax})-**3w** и (*R*_{ax})-**3w** *ee* составил 91–95%.¹⁴

Высокую энантиоселективность (*ee* 75–97%) фосфиты **3a–j,r,s** показали и в гидрировании енамидов **5a–e** (также с предкатализатором [Rh(cod)]₂⁺BF₄[–], реакция (3)).¹⁵

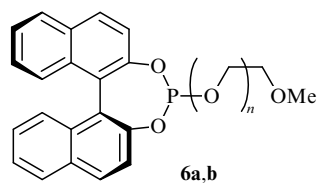


Соединение 5	R ¹	R ²	Соединение 5	R ¹	R ²
a	Ph	H	d	Ph	Me(<i>Z</i>)
b	4-ClC ₆ H ₄	H	e	Ph	Me(<i>E</i>)
c	2-Нафтил	H			

За исключением лиганда **3j**, содержащего группу CCl₃, которая сильно оттягивает электронную плотность и увеличивает π-акцепторную способность Р-центра, конверсия составила 99–100% (для соединения **3j** — < 5%). Учитывая все сказанное выше, а также низкую стоимость фосфитных производных BINOL (около 2% от цены известного Р,Р-бидентатного фосфинового лиганда BINAP),¹⁵ вывод о самых серьезных перспективах промышленного использования таких систем представляется вполне обоснованным.



Возможно, в том числе и по этим причинам были синтезированы фосфиты **6a,b** с длинноцепочечными экзоциклическими заместителями.¹⁶

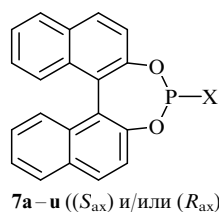


$n = 16$ (a), 17 (b).

В совокупности с $[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+ \text{BF}_4^-$ лиганды **6a,b** ускоряют процесс гидроформилирования стирола в условиях фазового переноса. Хотя оптический выход при этом оказался небольшим (17%), показана возможность повторного использования каталитической системы без снижения эффективности.

2. Амидофосфитные производные BINOL

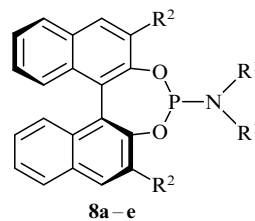
Как и в случае фосфитных систем, были исследованы как аксиально-хиральные соединения (**7a–k**), так и соединения с дополнительными C^* -стереоцентрами (**7l–u**).



7a–u ((S_{ax}) и/или (R_{ax}))

Соединение 7	X	Соединение 7	X
a	NMe ₂	o	(<i>R</i>)-бис(1-нафтил-этил)амино
b	NEt ₂		
c	NPr ₂ ⁱ	p	
d	NBn ₂		
e	NMeBn	q	
f	N(CH ₂) ₅		
g		r	
h			
i		s	(<i>S</i>)- или (<i>R</i>)-
j	N(<i>o</i> -MeOC ₆ H ₄) ₂		
k		t	(<i>S</i>)- или (<i>R</i>)-
l		u	
m			
n	(<i>S</i>)- или (<i>R</i>)-N(1-PhEt) ₂		

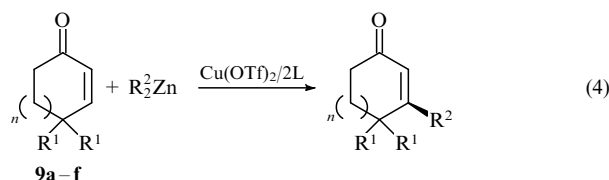
Кроме того, синтезированы лиганды **8** на основе *орто*-дизамещенных производных BINOL (**1**).



8a–e

Соединение 8	R ¹	R ²	Соединение 8	R ¹	R ²
a	Me	Me	d	Me	Br
b	Pr ⁱ	Me	e	Me	Ph
c	(CH ₂ CH ₂) ₂ O	Me			

Несомненным лидером в области синтеза и каталитического использования лигандов **7** является школа Феринги; в его работах еще в 1994 г. было сообщение о получении первого представителя этого класса — соединения **7a** (MonoPhos).¹⁷ Основная сфера применения таких амидофосфитов — процессы с образованием $\text{C}-\text{C}$ -связей, прежде всего путем Cu -катализируемого присоединения циклических α,β -ненасыщенных кетонов **9** (реакция (4)).



Соединение 9	R ¹	n	Соединение 9	R ¹	n
a	H	1	d	H	3
b	H	0	e	Me	1
c	H	2	f	Ph	1

Результаты этих исследований для Et₂Zn суммированы в табл. 1. Из представленных данных видно, что лиганд (*S*_{ax}, *R*_C)-**7n** обеспечивает наибольшую энантиоселективность.^{18–20} Его гомолог (*S*_{ax})-**7o** с более объемными нафтильными заместителями немного менее эффективен, стереомер (*S*_{ax}, *S*_C)-**7n** — заметно менее эффективен (*ee* 75%).¹⁹ Системы без дополнительных C^* -стереоцентров **7a–j** оказа-

Таблица 1. Сравнительная энантиоселективность некоторых Р-монодентатных хиральных амидофосфитов в Cu -катализируемом асимметрическом присоединении Et₂Zn к циклическим енонам (реакция (4)).

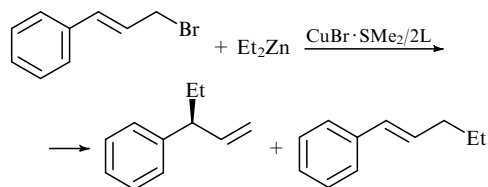
Субстрат	<i>ee</i> , %	
	лиганд (<i>S</i> _{ax})- 7c	лиганд (<i>S</i> _{ax} , <i>R</i> _C)- 7n
9a ^a	60	98
9b	—	10
9c	55	98
9d	—	97
9e	81	98
9f	—	98

^a Для данного субстрата изучалась энантиоселективность и других лигандов; были получены следующие результаты: *S*_{ax}-**7a** — 25%, *S*_{ax}-**7m** — 72%, *S*_{ax}-**7o** — 94%.

лись худшими стереоселекторами: для субстрата **9a** максимальный оптический выход составил 60% (см. табл. 1).¹⁹

В случае других реагентов R_2Zn ($R = Me, Pr^i, Bn, C_7H_{15}, (CH_2)_5OAc, Me_2CH(OEt)_2$) в процессах с участием соединения **9a** и (S_{ax}, R_C) -**7n** также наблюдался высокий уровень энантиоселективности (*ee* 94–98%).^{20, 21} Поэтому вполне закономерно, что наиболее эффективный лиганд (S_{ax}, R_C) -**7n** обеспечил отличные результаты и в иных родственных реакциях присоединения R_2Zn : к циклоалифатическим винилоксиранам (*ee* до 96%);²² α, β -ненасыщенным нитроацетальм (*ee* до 92%);²³ 4,4-дизамещенным циклогексадиенонам (*ee* до 99%);²⁴ к циклическим ненасыщенным кетонам (с последующей альдольной конденсацией с образованием бициклических енонов с оптическими выходами до 98%);²⁵ 4,4,5-тризамещенным циклогексанонам (*ee* до 97%).²⁶ При помощи систем $R_2Zn/Cu(OTf)_2/2L$ (L — соединения (S_{ax}) -**7c**, (S_{ax}) -**7l**–**o**) осуществлено энантиоселективное кинетическое разделение рацемических циклогекс-2-енонов.²⁷ Лиганд (S_{ax}, R_C) -**7n** вновь оказался лучшим стереоселектором, обеспечив оптическую чистоту продукта более 99% (для сравнения: соединение (S_{ax}) -**7c** дает *ee* только 22%). В сходном кинетическом расщеплении рацемических винилоксиранов с использованием амидофосфита (S_{ax}, R_C) -**7n** также получен *ee* до 99%.²⁸ Отличная энантиоселективность, которая была достигнута в ходе ключевой стадии присоединения R_2Zn к циклическим енонам под действием $Cu(OTf)_2/2L$ ($L = (S_{ax}, R_C)$ -**7n**), позволила разработать эффективные схемы получения оптически чистых бициклических спиртов²⁹ и метилового эфира (–)-простагландина E_1 .³⁰

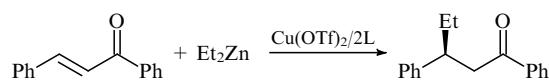
Амидофосфит (S_{ax}, R_C) -**7n** нашел применение и в перспективной реакции синтеза хиральных алкенов: оптически активный продукт получен с региоселективностью 85:15 (разветвленный:линейный продукты) и *ee* 77% (лиганды (S_{ax}) -**7c**, (S_{ax}) -**7m**, (S_{ax}) -**7o** дают *ee* не более 31%).³¹



Необходимо отметить, что в ряде случаев лучшим стереоселектором оказался энантиомер (R_{ax}, S_C) -**7n**. Речь идет о присоединении Et_2Zn к циклическим енонам (*ee* до 92%)¹⁰ и широкому спектру нитроолефинов (*ee* до 94%).^{32, 33}

Как очень перспективный может рассматриваться и недавно полученный³⁴ лиганд (R_{ax}) -**7q**. Так, присоединение Et_2Zn к енону **9a** под действием катализатора $Cu(OTf)_2/2L$ (реакция (4)) осуществлено с оптическим выходом 93%. Кроме того, упомянутый выше каталитический синтез (R) -(–)-мускона (реакция (1)) с участием лиганда (R_{ax}) -**7q** характеризуется существенно большим уровнем энантиоселективности (*ee* 95%),³⁴ чем в случае применения фосфита (R_{ax}) -**3t**.

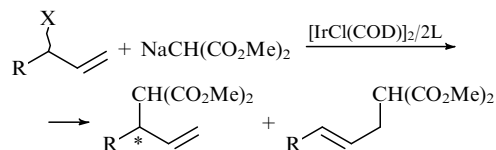
В целом амидофосфиты с дополнительными C^* -стереоцентрами в реакциях Cu -катализируемого присоединения цинкорганических реагентов являются существенно лучшими стереоиндукторами. Однако есть и некоторые исключения. В частности, для халкона с лигандом (S_{ax}) -**7c** достигнут *ee* 90%, в то время как с (S_{ax}, R_C) -**7n** — только 75%.^{18, 19}



Дополнительные усилия, затраченные на получение *орто*-дизамещенных амидофосфитов **8a–e**, фактически себя не оправдали, так как эти соединения не продемонстрировали лучшей энантиоселективности, чем их незамещенные аналоги **7a–u**.^{18, 19}

Заметим, что несмотря на блестящие каталитические результаты, достигнутые с использованием амидофосфитов **7a–q**, их координационная химия изучена недостаточно. Хотя в работах^{19, 20} представлена общая схема каталитического цикла процессов присоединения цинкорганических реагентов к циклическим енонам, какие-либо данные, подтверждающие строение приведенных интермедиатов, отсутствуют. Нет сведений и о строении каталитически активных комплексов. Только в ранней работе Феринги с соавт.¹⁸ упоминается получение и исследование методом PCA соединения $Cu(L)_3$ ($L = (S_{ax})$ -**7a**), в то время как вопрос о ходе комплексообразования в системе $Cu(OTf)_2/2L$ остался открытым. Мы полагаем, что следует ожидать появления работ, нацеленных на создание полимер-иммобилизованных катализаторов реакций асимметрического сопряженного присоединения. Первый шаг в этом направлении уже сделан: в Cu -катализируемом взаимодействии Et_2Zn с субстратом **9a** (реакция (4)) изучены различные модификации лиганда (R_{ax}) -**7k**, ковалентно связанные с гидроксиметилполистиролом: оптический выход составлял до 67%.³⁵

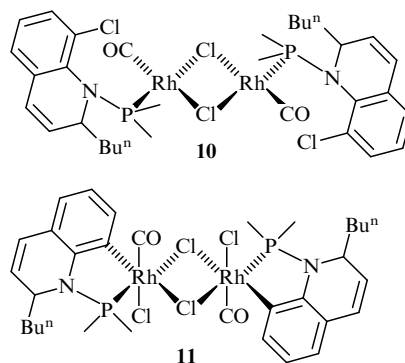
Амидофосфитные производные BINOL (**1**) нашли применение и в других реакциях образования $C–C$ -связей, в частности в Ir -катализируемом аллильном замещении.



$R = Me, CH_2CH_2Ph, Pr^i$; $X = OAc, Cl, OCO_2Et, PO(OEt)_2$.

Так, лиганд (R_{ax}) -**7a**, как правило, обеспечивает близкую к количественной региоселективность и оптический выход до 86% (при $R = CH_2CH_2Ph$ и $X = OAc$).^{36, 37} Отличные химические выходы и региоселективность наблюдаются в присутствии лиганда (R_{ax}, R_C) -**7n** и в родственной реакции аллильного аминирования широкого спектра субстратов $R–CH=CH–CH_2OCO_2Me$ различными аминами (с энантиоселективностью 76–97%).³⁸

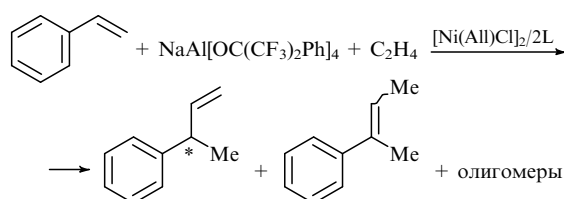
Интересную группу лигандов **7s, t** предложил Фараоне с соавт. Первоначально сообщалось о синтезе и комплексообразовании эпимеров **7s**.³⁹ Так, методами ЯМР ³¹P и ИК-спектроскопии показано, что в системе $[RhCl(CO)_2]/L$ ($L = (S_{ax}, R_C)$ -**7s**) наряду с обычным биядерным комплексом **10** образуется и его структурный изомер **11**, в котором КЧ атома родия равно 6.



Формирование комплекса **11** связано с окислительным присоединением к родию связи C—Cl лиганда. В случае эпимера (S_{ax}, S_C)-**7s** этот процесс затруднен стерически, поэтому образуется только эпимер комплекса **10**. Взаимодействием амидофосфита (S_{ax}, R_C)-**7s** с $[PdCl_2(PhCN)_2]$ или $[PtI_2(cod)]$ (при молярном соотношении L : M = 2) получены соответствующие комплексы *cis*- $[MHal_2L_2]$. Они изучены методами ЯМР ^{31}P , 1H , длинноволновой ИК-спектроскопии, а в случае $[PtI_2L_2]$ — и PCA.³⁹

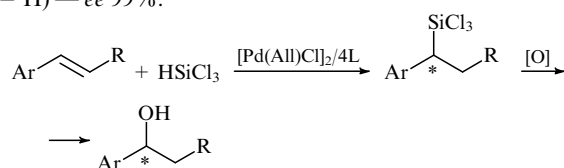
Различными оказались и результаты использования обоих эпимеров **7s** в Cu-катализируемом присоединении Et_2Zn к субстрату **9a** (реакция (4)): для лиганда (S_{ax}, S_C)-**7s** оптический выход близок к нулю, в то время как для (S_{ax}, R_C)-**7s** он составил 70%.⁴⁰ Авторы также связали этот факт с различной ориентацией хлорхинолиновых фрагментов в промежуточных комплексах меди.

Сходная ситуация наблюдается и в Ni-катализируемом гидровинилировании стирола.^{41, 42}



Процесс с участием лиганда (R_{ax}, S_C)-**7s** приводит практически исключительно к побочным олигомерным соединениям; а эпимер (R_{ax}, R_C)-**7s** обеспечивает получение оптически активного продукта с почти количественной региоселективностью и *ee* 87%. Подобным образом в случае лиганда (R_{ax}, R_C)-**7t** оптический выход составил только 8%, тогда как при использовании его эпимера (R_{ax}, S_C)-**7t** — 56%. Тем не менее хорошо известный лиганд (R_{ax}, S_C)-**7n** здесь более эффективен, чем фосфиты **7s, t**, так как позволяет достичь оптического выхода 95%.⁴¹

Недавно было показано, что амидофосфитные производные BINOL (**1**) являются отличными стереоселектами не только в реакциях образования C—C-связей, но и в других каталитических процессах. Так, при помощи лиганда (S_{ax}, R_C)-**7n** достигнут лучший на сегодняшний день результат в гидросилировании — окислении стирола (Ar = Ph, R = H) — *ee* 99%.⁴³

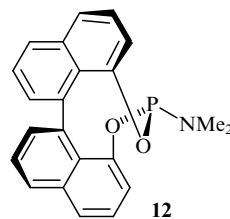


Для других арилзамещенных алкенов оптические выходы также высоки (89–98%). Системы без дополнительных C*-стереоцентров недостаточно селективны: для лигандов (R_{ax})-**7a** и (R_{ax})-**7c** получены *ee* 55 и 20% соответственно (субстрат — стирол).

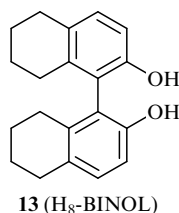
В то же время простейшие по структуре амидофосфиты (S_{ax})-**7a, b** оказались высокоэффективными лигандами в асимметрическом восстановлении. Например, превращение ацетофенона в α -фенилэтанол действием комплекса $BH_3 \cdot THF$ в присутствии каталитического количества лиганда (S_{ax})-**7b** протекает с оптическим выходом до 99%.⁴⁴ Энантиомерный избыток в каталитическом гидрировании прохиральных сложных эфиров **4a** и **4b** (реакция (2)) составил 94% и более 99% соответственно (каталитическая система $[Rh(cod)_2]^+ BF_4^- / 2L$, где L = (S_{ax})-**7a**).⁴⁵ Гидрирование с участием той же каталитической системы обширной серии энамидов (реакция (3)) осуществлено с оптическими выходами

до 96% (в частности, для субстратов **5a** — 95%, **5b** — 93%, **5d** — 89%).^{46, 47} Если субстратами выступают производные β -дегидроаминокислот, энантиоселективность достигает 99% (L — соединения (S_{ax})-**7a**, (S_{ax})-**7e** и (S_{ax}, R_C)-**7u**).⁴⁸

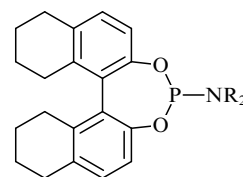
Отдельно следует остановиться на амидофосфитных производных других хиральных бинафтиллидиолов. Лиганд **12**



успешно использован в восстановлении ацетофенона комплексом $BH_3 \cdot THF$ (*ee* 96%) и в Cu-катализируемом присоединении Et_2Zn к енону **9a** (реакция (4), *ee* 83%).⁴⁹ Аналогичные результаты продемонстрировал в последней реакции и амидофосфит на основе H₈-BINOL (**13**) — (S_{ax})-**14b**: для субстрата **9a** достигнут *ee* 85%, для субстрата **9e** — *ee* 88%.⁵⁰



13 (H₈-BINOL)

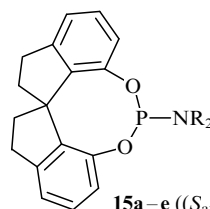


14a, b ((S_{ax}) и/или (R_{ax}))

R = Me (**a**), Prⁱ (**b**).

Соединение (R_{ax})-**14a** выгодно отличается от своего аналога **7a** лучшей растворимостью в органических растворителях и большей величиной диэдрального угла между тетрагидронафталиновыми фрагментами. Вполне закономерно, что с его участием гидрирование серии сложных эфиров α -дегидроаминокислот (реакция (2), предкатализатор $[Rh(cod)_2]^+ BF_4^-$) осуществляется несколько эффективнее, чем в случае лиганда **7a**. Для всех исследованных субстратов наблюдался оптический выход более 90%, в том числе для соединений **4b–d** он составил 99.9% при почти количественной конверсии.^{51, 52} Важно отметить, что сложный эфир **4c** является предшественником известного лекарственного препарата L-DOPA.

Недавно сообщалось о прямом фосфорилировании (*S*)- или (*R*)-1,1'-спироиндан-7,7'-диола с получением лиганда **15a**.⁵³ С участием энантиомера (*S*)-**15a** (предкатализатор $[Rh(cod)_2]^+ BF_4^-$) осуществлено гидрирование субстрата **4a** (реакция (2), *ee* 94%) и ряда метиловых эфиров α -дегидроаминокислот (*ee* до 99%).⁵³



15a–e ((S_{ax}) и/или (R_{ax}))

R = Me (**a**), Et (**b**), Prⁱ (**c**), cyclo-C₆H₁₁ (**d**), CHMePh (**e**).

Замечательную стереоиндукцию проявляет лиганд (*S*)-**15a** и в гидрировании серии прохиральных энамидов (реакция (3), также при использовании $[Rh(cod)_2]^+ BF_4^-$): *ee* в интервале от 91 до >99%.⁵⁴ Выявленную при этом зависимость энантио-

селективности от структуры лиганда иллюстрируют следующие данные:

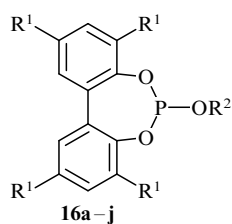
Лиганд	(S _{ax})- 7a	(S _{ax})- 14a	(S _{ax})- 15a	(R _{ax})- 15a	(S _{ax})- 15b	(S _{ax})- 15c
ee, %	95	96	99	96	57	38

Таким образом, по мере увеличения размера заместителей при атоме азота (в ряду **15a–c**) оптический выход резко уменьшается. Поскольку диэдральный угол между ароматическими фрагментами в лиганде (S_{ax})-**15a** еще больше, чем в (S_{ax})-**14a**, то и обусловливаемый им энантиомерный избыток оказался несколько выше. В Cu-катализируемом присоединении Et₂Zn к енону **9a** (реакция (4)) с участием лигандов **15a–e** также достигнут ee 98% (в лиганде **15e** фрагмент NR₂ имеет (R,R)-конфигурацию).⁵⁵

Обобщая сказанное в разделах II.1 и II.2, заметим, что Р-монодентатные производные BINOL и родственных бинафтидиолю демонстрируют высокую эффективность в различных асимметрических каталитических реакциях. В первую очередь это относится к Cu-катализируемому присоединению R₂Zn к ненасыщенным субстратам и Rh-катализируемому гидрированию C=C-связей. При этом на сегодняшний день лучшие результаты обеспечивают амидофосфитные лиганды. Не уступая в упомянутых выше процессах фосфитам (а нередко и превосходя их) по количеству субстратов и уровню стереоиндукции, они активны также в Ni-катализируемом гидровинилировании, Pd-катализируемом гидросилилировании – окислении и восстановлении кетонов комплексом BH₃·THF. Во всех случаях достигнуты хорошие и отличные оптические выходы.

3. Фосфиты и амидофосфиты на основе бифенилдиолов

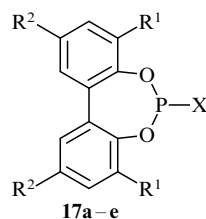
Обращение к таким системам основано на привлекательной идее замены аксиально-хиральных производных бинафтидиолю на значительно более доступные и дешевые бифенилдиолы. Хотя соответствующие лиганды (например, **16**) претерпевают атропоизомеризацию, при их связывании с металлом конфигурация бифенильного остова фиксируется.⁵⁶



Соединение 16	R ¹	OR ²	Соединение 16	R ¹	OR ²
a	H		g	H	
b	Bu ^t		h	Bu ^t	
c	H		i	H	
d	Bu ^t		j	Bu ^t	
e	H				
f	Bu ^t				

Соединения **16a–j** изучены в комплексообразовании и катализе с участием [Rh(cod)₂]⁺BF₄[–] (см.⁵⁷). Методом ЯМР ³¹P показано, что в то время как сами лиганды существуют в виде эквимолярной смеси атропоизомеров, для комплексов [Rh(cod)(L)₂]⁺BF₄[–] соотношение атропоизомеров приблизительно 5:1. В гидрировании диметилового эфира итаконовой кислоты (**4a**) (реакция (2)) более высокую энантиоселективность обеспечили незамещенные структуры (R¹ = H) — ee от 29 до 75% (последний результат показал лиганд **16i**); при R¹ = Bu^t ee не более 19%.

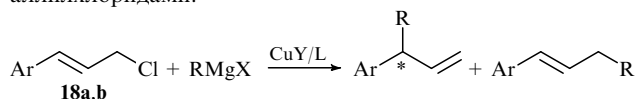
Амидофосфиты **17a–d** были исследованы в Cu-катализируемом присоединении Et₂Zn к циклическим α,β-ненасыщенным кетонам (реакция (4)) и нитроолефинам,^{58–60} при этом широко варьировались не только субстраты, но и условия проведения реакций, в частности используемые соли меди(I) и (II).



Соединение 17	R ¹	R ²	X
a	H Me	H Me	(S)- или (R)-N(1-PhEt) ₂
c	H Me	H Me	(S)- или (R)-N(1-PhPr) ₂
e	Bu ^t	OMe	(S)- или (R)-

Так, для субстрата **9a** достигнут ee 96–99%, а для субстрата **9c** — 93–95%, что сопоставимо с энантиоселективностью амидофосфита (S_{ax}, R_C)-**7n** (см. табл. 1). Для других субстратов достигаемая асимметрическая индукция существенно зависит от лиганда. Например, для Ph–CH=CH–NO₂ лиганд (S)-**17b** обеспечивает ee 82%, а (R_{ax}, S_C)-**7n** — только 48%.⁶⁰ В отличие от производных **16a–j**, четкой зависимости стереоиндукции от наличия заместителей в фенильных ядрах соединений **17a–e** не наблюдается, но в целом более эффективны системы с R¹ = R² = Me.

Асимметризирующий потенциал лигандов **17a–d** нашел применение в основанном на сопряженном присоединении R₂Zn к циклогексенонам синтезе силиловых эфиров циклических енолов⁶¹ и взаимодействии реактивов Гриньяра с аллилхлоридами.⁶²



Ar = Ph (**a**), 3-MeOC₆H₄ (**b**).

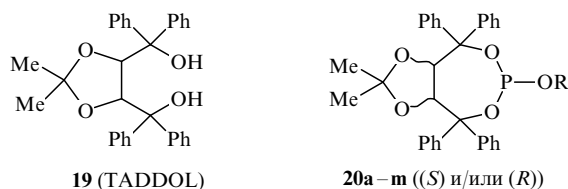
В последней реакции с субстратом **18a** лиганд (S)-**17a** дает ee до 79%, замещенный (S)-**17b** — ee 54%, а производные BINOL (S_{ax})-**7a** и (S_{ax}, S_C)-**7n** — ee не более 49% (для EtMgBr). В целом лучший результат — ee 86% при региоселективности 91:9 (разветвленный:линейный продукты) — обеспечил лиганд (S)-**17a** (субстрат **18b**, PrⁱMgBr, CuTC (TC — тиюфен-2-карбоксилат)). Оптический выход 87% получен и в аллильном аминировании Ph–CH=CH–CH₂OCO₂Me бензиламином (для каталитической системы [IrCl(cod)]₂/2L).³⁸

Таким образом, амидофосфиты **17a–d** на основе бифенилдиолов успешно конкурируют с аналогичными про-

изводными BINOL (**1**). В отличие от лиганда **7s** взаимодействие лиганда **17e** с $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ селективно приводит к сходному с соединением **11** биядерному комплексу родия(III), изученному с помощью ИК-спектроскопии, ЯМР ^{31}P и PCA.³⁹ В этой же работе описан и *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{L})_2]$ (L — лиганд **17e**).

4. Фосфиты и амидофосфиты на основе TADDOL

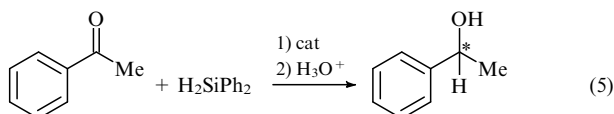
К этой группе относятся лиганды, получаемые фосфорилированием (+)- или (-)- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -тетраарил-1,3-диоксолан-4,5-диметанола (TADDOL, **19**).



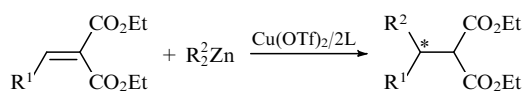
Соединение 20	OR	Соединение 20	OR
a	OMe	i	
b	OBu ^t	j	
c	O-cyclo-C ₆ H ₁₁	k	
d	OPh	l	
e	OH	m	
f	OCH ₂ C≡C–SiMe ₃		
g			
h			

^a C₁₀H₇ — нафтил.

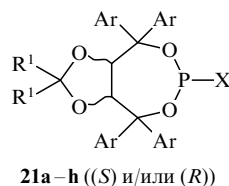
Первоначально фосфиты **20a,d** использовали в гидросилировании ацетофенона с последующим гидролизом (реакция (5)).



Однако оптический выход оказался небольшим (до 25%, предкатализатор $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$).⁶³ Незначительной (*ee* до 18%) оказалась энантиоселективность и в Cu-катализируемом присоединении Et₂Zn к енону **9a** (реакция (4)) с участием лигандов **20a–f**. Среди фосфитов с фрагментами хиральных спиртов лучшие результаты в этой реакции обеспечили соединения (*S*)-**20m** (*ee* 86%) и (*S*)-**20k** (*ee* 96%).^{64,65} Таким образом, в некоторых случаях применение фосфитов на основе TADDOL приводит к худшим результатам, чем, например, применение фосфопроизводных BINOL. Однако в сопряженном присоединении к алкилиденмалонатам стереоиндукция достигает 73% (L = (*S*)-**20m**), в то время как для известного лиганда **7n** — только 26%.⁶⁶

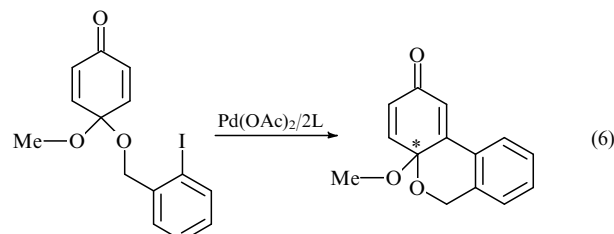


В модельной реакции взаимодействия Et₂Zn и енона **9a** (реакция (4), Cu(OTf)₂/2L) лиганды ряда **21a–h** позволяют достичь *ee* 71%.^{65,67}



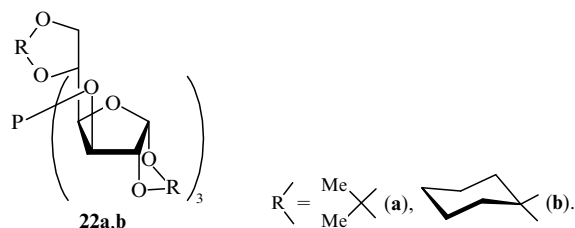
Соединение 21	R ¹	Ar	X	Соединение 21	R ¹	Ar	X
a	Me	Ph	NHMe	g	Me	2-MeC ₆ H ₄	NMe ₂
b	Me	Ph	NMe ₂				
c	Me	Ph	NPr ₂ ⁱ				
d	Me	Ph	NBn ₂	h	Me	Ph	
e	Me	Ph	N(CH ₂) ₅				
f	(CH ₂) ₄	Ph	NMe ₂				

В противоположность ситуации для амидофосфитов на основе BINOL асимметрическая индукция в данном случае увеличивается по мере уменьшения объема заместителей при атоме азота. Поэтому наилучшее значение дает лиганд **21b**.⁶⁷ Существенно, что для субстрата **9b** получен *ee* до 62% (см. ⁶⁷) (также с участием **21b**; для сравнения — (*S*_{ax}, *R*_C)-**7n** дает *ee* только 10%, см. табл. 1). В сопряженном присоединении R₂Zn к алкилиденэпоксидам энантиоселективность фосфитов (*R*)-**21c** (*ee* 36%) и (*S*_{ax}, *S*_C)-**7n** (*ee* 38%) сопоставима.⁶⁸ Недавно сообщалось⁶⁹ об успешном применении лиганда (*R*)-**21b** в одном из вариантов внутримолекулярной реакции Хека (реакция (6)): при конверсии 100% *ee* составил 96%.



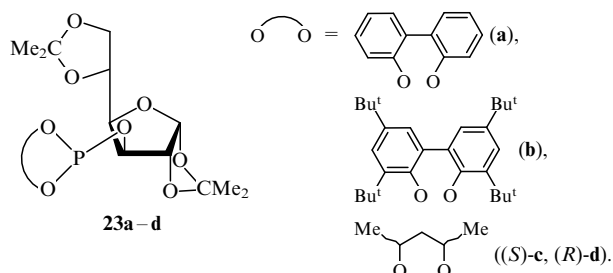
5. Фосфиты и амидофосфиты на основе углеводов и их производных

Как уже было отмечено, первые работы в этой области обсуждались в обзоре⁶. Некоторые примеры также содержатся в обобщающей статье⁷⁰, посвященной комплексам металлов платиновой группы с углеводами. Несмотря на то что фосфопроизводные сахаров относятся к числу наиболее давно изучаемых групп хиральных фосфитных лигандов, они по-прежнему привлекают внимание исследователей. Так, описано⁷¹ взаимодействие соединения **22a** с $[\text{CuCl}(\text{CO})]_x$, приводящее к тетраэдерному комплексу меди(I) $[\{\text{CuCl}(\text{L})\}_4]$, изученному методом PCA. Поскольку структура соединения **22a** характеризуется значительным коническим углом Толмана (~180°), в растворе CD₂Cl₂



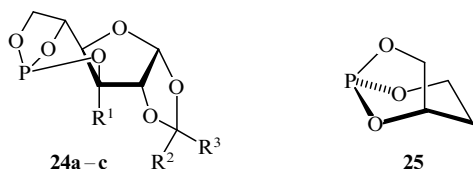
комплекс, как показано методом ЯМР ^{31}P , находится в равновесии с димером $[\{\text{CuCl}(\text{L})_2\}_2]$.

Лиганды **22a,b** и **23a–d** нашли применение в синтезе комплексов родия(I), а также в Rh-катализируемом гидросилилировании ацетофенона дифенилсиланом (реакция (5), *ee* до 58%).⁷²



Взаимодействие соединений **22a,b** и **23b** с $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ приводит к моноядерным комплексам $[\text{RhCl}(\text{cod})(\text{L})]$, дальнейшее увеличение мольного соотношения L:Rh (при L = **22a**) не сопровождается образованием ожидаемого продукта $\text{RhCl}(\text{L})_3$. Не удалось получить его и исходя из $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$. Этот факт также объясняется большим значением конического угла лиганда **22a**. Тем не менее два таких лиганда способны к *цис*-расположению в координационной сфере родия, что подтверждено синтезом комплекса $[\text{Rh}(\text{acac})\text{L}_2]$. Оказалось, что $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ малоэффективен как предшественник катализатора в гидросилилировании ацетофенона (достигнут *ee* не более 11%). Упомянутый выше лучший результат (*ee* 58%) получен при использовании системы $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2/6\text{L}$ (L — соединение **22b**).

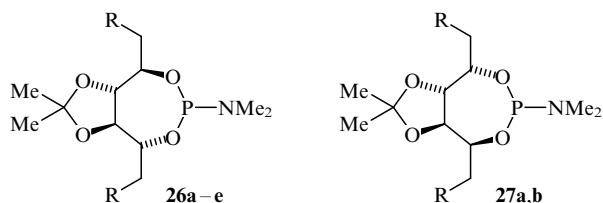
Бициклофосфиты **24a–c** и **25** предложены в качестве эффективных лигандов для синтеза координационных соединений. С использованием фосфитов **24a–c** синтезированы комплексы $[\{\text{CuBr}(\text{L})_4\}]$, $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{L})]$ (M = Cr, Mo), *цис*- $[\text{PtCl}_2(\text{L})_2]$; они изучены методами ИК-спектроскопии, ЯМР ^{31}P , ^{13}C и PCA.⁷³



Соединение 24	R ¹	R ²	R ³
a	H	Me	Me
b	H	H	CCl ₃
c		Me	Me

Производный от (S)-1,2,4-бутантриола фосфит **25** применялся в синтезе комплексов с открытым и полуоткрытым титаноценом.⁷⁴

Нельзя не отметить оригинальную группу амидофосфитов **26** и **27**.^{75,76}



R = H (a), Me (b), Et (c), Bu^t (d), Ph (e).

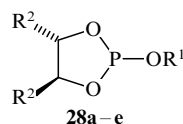
R = H (a), Ph (b).

На их основе получены катионные комплексы родия(I) $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{L})_2]^+\text{OTf}^-$ и нейтральные комплексы палладия(II) *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{L})_2]$ (последние для L = **26a** и **27a** изучены методом PCA). Эти координационные соединения исследованы также с помощью спектроскопии ЯМР ^1H , ^{31}P и масс-спектрометрии (методом FAB). Вызывает недоумение, что при описании спектров ЯМР ^{31}P авторы не приводят значения КССВ $^1J(\text{P},\text{Rh})$, которые весьма полезны при оценке электронодонорной способности фосфорсодержащих лигандов.

Комплексы $[\text{Rh}(\text{cod})\text{L}_2]^+\text{OTf}^-$ (L = **26**, **27**) изучены как катализаторы гидрирования ненасыщенных кислот: α-(N-ацетиламино)коричной (*ee* до 89%) и итаконовой (*ee* до 94%).⁷⁶ В обоих случаях лучшие результаты обеспечивает амидофосфит **27b**. Примечательно, что его диастереомер **26e** существенно менее эффективен: с его участием получены *ee* 36 и 61% соответственно.

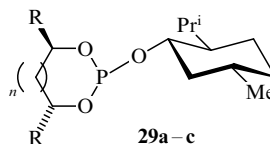
6. Прочие Р-монодентатные хиральные фосфиты

Определенный интерес представляют циклические фосфиты **28a–e** на основе производных винной кислоты.



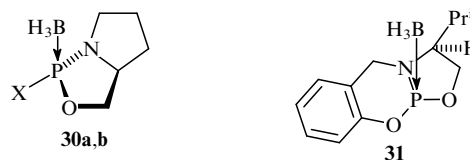
Соединение 28	R ¹	R ²	Соединение 28	R ¹	R ²
a	(L)-Ментил	CO ₂ Et	d	(L)-Ментил	CO ₂ Pr ⁱ
b	(D)-Ментил	CO ₂ Et	e	(L)-Ментил	CONMe ₂
c	Борнил	CO ₂ Et			

С их участием в сопряженном присоединении Et₂Zn к енону **9a** (реакция (4)) достигнут *ee* до 40%, в реакции с бензил-иденацетоном — до 65% (каталитическая система $\text{Cu}(\text{OTf})_2/2\text{L}$).⁷⁷ Хотя такие оптические выходы нельзя назвать высокими, в целом лиганды **28a–e** существенно лучшие стереоселекторы, чем родственные фосфиты **29a–c**, эффективность которых в этих случаях не превысила *ee* 11%.⁷⁷



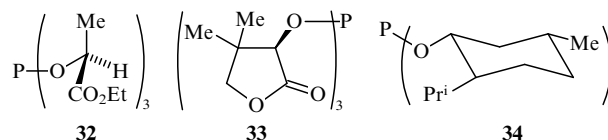
R = Me: n = 1 (a), 0 (b); R = Ph, n = 0 (c).

Комплексы **30a,b** и **31** применялись как катализаторы восстановления ацетофенона аддуктом $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$, однако оптический выход при этом не превысил 37%.⁷⁸



X = OPh (a), NMe₂ (b).

Также заслуживают упоминания фосфиты **32–34**.



Лиганды **32** и **33** использовали в комплексообразовании с $[\text{Fe}(\text{chd})(\text{CO})_3]$ (chd — 1,3-циклогексадиен)⁷⁹ и $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ (см.⁸⁰) соответственно; а триалкилфосфит **34** — в Cu-катализируемом присоединении Et_2Zn к енону **9a** (реакция (4), *ee* 36%).⁷⁷

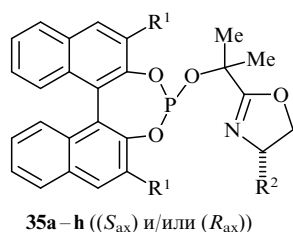
Таким образом, в настоящее время каталитический потенциал соединений **22–34** на фоне лигандов на основе BINOL (**1**) и TADDOL (**19**) выглядит весьма скромно. Однако, на наш взгляд, он пока не раскрыт в полной мере, и здесь возможен существенный прогресс. Примером может служить упомянутое выше успешное применение фосфита **27b** в Rh-катализируемом гидрировании.

III. P,N-Бидентатные соединения фосфитной природы

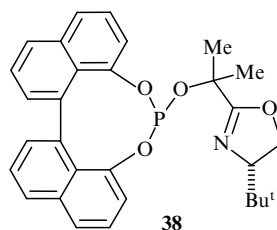
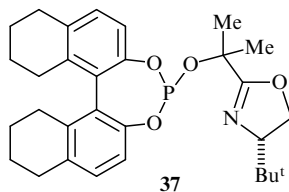
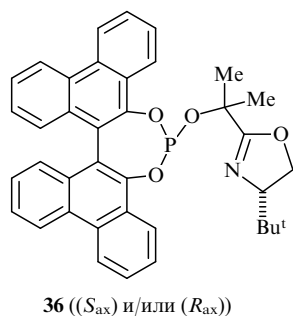
Первое сообщение о синтезе и комплексообразовании с родием(I) лигандов этого класса было опубликовано в 1993 г.⁸¹ Впоследствии методам их получения и изучению координационной химии был посвящен ряд работ^{5,6,8}, однако их эффективное использование в асимметрическом катализе осуществлено лишь в последние пять лет. Введение в состав молекулы хирального эфира или амидоэфира фосфористой кислоты N-донорного центра позволяет расширить и дополнить область их применения, поэтому классификация материала в настоящем разделе проведена с учетом в первую очередь природы азотного донорного центра.

1. Фосфиты и амидофосфиты с оксазолиновым фрагментом

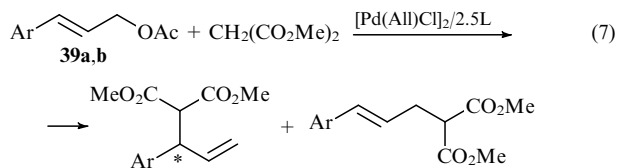
Решающий вклад в разработку этих систем сделан Пфальцем с соавт. Им предложен обширный ряд лигандов **35–38** на основе BINOL (**1**) и родственных структур.



Соединение 35	R ¹	R ²	Соединение 35	R ¹	R ²
a	H	Pr ⁱ	e	Ph	Bu ^t
b	H	Ph	f	4-PhC ₆ H ₄	Bu ^t
c	H	Bu ^t	g	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂	Bu ^t
d	Me	Bu ^t	h	3,5-Bu ₂ C ₆ H ₃	Bu ^t



В Pd-катализируемом аллильном замещении с участием лигандов **35a–d** и субстрата **39a** (реакция (7)) достигнут *ee* 7–92% при выходе разветвленного продукта 46–76%,^{82,83} причем лучшую энантиоселективность показал лиганд (*S*_{ax})-**35d**.⁸³

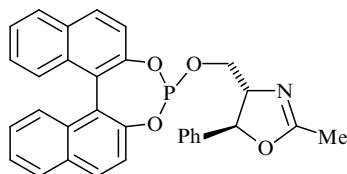


Ar = Ph (**a**), нафтил (**b**).

Асимметрическая индукция зависит прежде всего от конфигурации оксазолинового фрагмента: для лиганда (*R*_{ax})-**35c** наблюдается *ee* 79%, а для лиганда (*S*_{ax})-**35c** — *ee* 90%, причем конфигурация продукта в обоих случаях одинакова.⁸³ Характеризующийся большими стерическими требованиями субстрат **39b** позволяет достичь *ee* до 96% при высоких региоселективности и химическом выходе (L — лиганд (*S*_{ax})-**35c**).⁸⁴ Строение каталитически активного комплекса $[\text{Pd}(\text{All})((\text{S}_{\text{ax}})\text{-35c})]^+ \text{PF}_6^-$ было подтверждено методом PCA.⁸²

Фосфитооксазолины **35c–h** и **36–38** были исследованы в Cu-катализируемом присоединении Et_2Zn к циклическим енонам **9a–c** (реакция (4)).^{85–87} Для разных субстратов получены следующие результаты: **9a** — *ee* до 90% (L — лиганд (*R*_{ax})-**35d**), **7b** — *ee* до 94% (L — лиганд (*R*_{ax})-**35f**), **9c** — *ee* до 94% (L — лиганд (*S*_{ax})-**36**). Необходимо отметить высокую энантиоселективность реакции с участием енона **9b**, которую не обеспечивали другие фосфиты (ср. с данными табл. 1). Исследование зависимости энантиоселективности от строения лигандов не выявило прямой корреляции между оптическими выходами и размерами заместителей в *орто*-положениях нафтильных ядер. Однако наличие таких заместителей — необходимое условие высокой стереоиндукции.^{85,87}

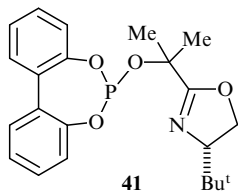
Описаны также оба эпимера лиганда **40**.⁸⁸



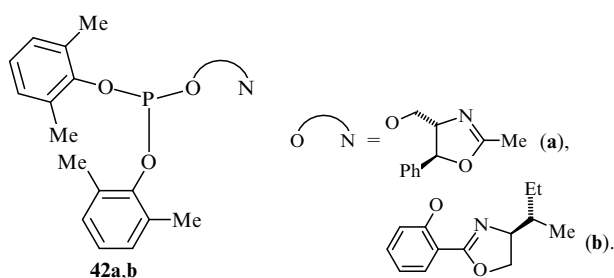
40 ((*S*_{ax}) и (*R*_{ax}))

На основании данных ЯМР ³¹P, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии (ионизация электрораспылением) показано, что лиганд **40** неожиданно формирует не хелатные, а димерные комплексы родия(I) с мостиковым связыванием P,N-бидентатного лиганда по типу «голова к хвосту», причем их строение зависит от абсолютной конфигурации BINOL. Столь примечательный факт необходимо учитывать при анализе использования P,N-бидентатных лигандов в качестве катализаторов, тем более что стереоиндукция с участием эпимеров **40** также существенно различается: в Rh-катализируемом гидросилилировании ацетофенона (реакция (5)) (*R*_{ax})-**40** обеспечивает *ee* до 58%, а (*S*_{ax})-**40** — не более 4%.

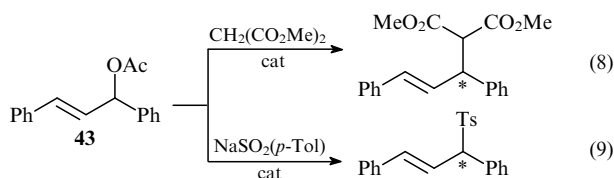
Как было сказано выше, энантиоселективность фосфитооксазолинов **35a–d** в Pd-катализируемом аллильном алкилировании во многом определяется оксазолиновым фрагментом. Это дает возможность отказаться в дизайне лигандов от аксиально-хиральной основы BINOL. В частности, соединение **41** в реакции с участием субстрата **39a** (реакция (7)) обеспечивает *ee* 83%.⁸²



Более того, оказались эффективными ациклические лиганды **42a,b**.

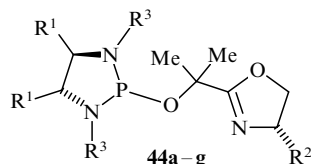


В Pd-катализируемом аллильном замещении субстрата **43** диметилмалонатом (реакция (8)) получен *ee* 85% (для [Pd(All)Cl]₂/2.5L, где L — соединение **42a**),⁸⁹ а в замещении *n*-толуолсульфинатом натрия — *ee* 92% (для [Pd(All)(**42b**)]⁺BF₄[−]).⁹⁰



Для лигандов **42a,b** синтезированы хелатные моноядерные комплексы [RhCl(CO)(L)], в случае фосфита **42a** продукт изучен методом PCA.⁸⁹

Известны также системы с оксазолиновыми фрагментами и фосфоциклами на основе хиральных 1,2-диаминов и TADDOL (**19**). Очень эффективными оказались амидофосфитооксазолины **44a–g**.

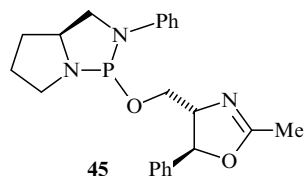


Соединение 44	R ¹	R ²	R ³
a	Ph	Bu ^t	Ts
b	(CH ₂) ₂ (см. ^a)	Bu ^t	Ts
c	Ph	Ph	Ts
d	Ph	Bu ^t	(1-Нафтил)метил
e	Ph	Bu ^t	4-МеОС ₆ Н ₄
f	(CH ₂) ₂ (см. ^a)	Bu ^t	4-МеОС ₆ Н ₄
g	Ph	Bu ^t	4-Бифенилил

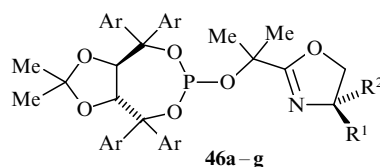
^a В данных случаях это R¹ — R¹.

Они продемонстрировали высокую энантиоселективность в Pd-катализируемом замещении диметилмалонатом субстратов **39a** (*ee* до 95%), **37b** (*ee* более 99%) (реакция (7)) и **43** (*ee* до 88%) (реакция (8)). Кроме того, *ee* более 99% достигнут в Ir-катализируемом гидрировании различных виниларенов.^{91,92}

Каталитическая система [Pd₂(dba)₃·CHCl₃]/2L (L — соединение **45**, dba — дибензилиденацетон) обеспечивает в реакции субстрата **43** с NaSO₂(*p*-Tol) (реакция (9)) оптический выход 92%.⁹³



Отметим, что помимо трех C*-стереоцентров соединение **45** содержит также P*-стереоцентр (*R*)-конфигурации. В отличие от фосфитооксазолина **42b** лиганд **45** в катионном комплексе [Pd(All)(**45**)]⁺BF₄[−] обуславливает меньшую стереоиндукцию (*ee* 77%).



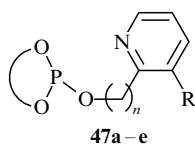
Соединение 46	Ar	R ¹	R ²	Соединение 46	Ar	R ¹	R ²
a	Ph	H	Ph	e	2-Нафтил	Pr ⁱ	H
b	Ph	Ph	H	f	Ph	H	Bu ^t
c	Ph	H	Pr ⁱ	g	2-Нафтил	H	Bu ^t
d	Ph	Pr ⁱ	H				

Лиганды **46a–e** использованы⁹⁴ в синтезе катионных комплексов родия(I) [Rh(cod)(L)]⁺BF₄[−] (комплекс с L = **46b** исследован методом PCA) и гидросилилировании ряда алифатических и ароматических кетонов (предкатализатор [RhCl(cod)]₂). Наилучшие результаты обеспечил лиганд **46d**: при восстановлении ацетофенона оптический выход составил 88%, *трет*-бутилметилкетона — 95%. Фосфит **46f** приводит к высоким оптическим выходам в Pd-катализируемом замещении субстрата **39b** (реакция (7), *ee* 94%), а фосфиты **46f,g** — и в Ir-катализируемом гидрировании 4-МеОС₆Н₄C(Me)=CHMe (*ee* 95%).^{91,92}

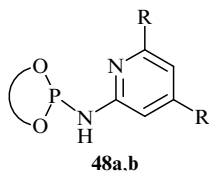
В литературе описаны примеры использования лиганда **46c** в Cu-катализируемом присоединении Et₂Zn к енону **9a** (реакция (4)) и алкилиденмалонатам, однако энантиоселективность оказалась невысокой (*ee* не более 22%).^{65,66}

2. Фосфиты и амидофосфиты с азиновым фрагментом

Как и в охарактеризованной выше лигандной группе, здесь также известны системы **47–49** на основе BINOL. В реакции Pd-катализируемого алкилирования субстрата **43** диметилмалонатом (реакция (8)) фосфиты **47a–e** и **48a,b** оказались неэффективными, так как достигнутый с их участием оптический выход не превысил 37%,⁹⁵ причем лиганды **47a,b** вообще приводят к рацемическому продукту.^{95,96} Как показал метод мультядерной спектроскопии ЯМР (в том числе 2D NOESY), это связано с наличием различных конфигурационных изомеров промежуточных палладиевых комплексов.^{95,96}



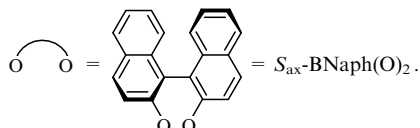
$n = 0$, $R = H$ (a);
 $n = 1$: $R = H$ (b), Me (c),
 Ph (d), Br (e).



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

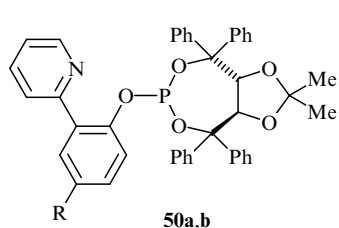


$R = H$ (a), Me (b).

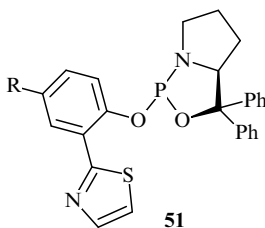


Весьма умеренная (*ee* до 51%) энантиоселективность наблюдалась и в Cu-катализируемом присоединении Et_2Zn к енону **9a** (реакция (4)) в присутствии лигандов **49a,b**.⁴⁰ Добавим также, что фосфит **49a** нашел применение как хелатообразующий лиганд в синтезе полусэндвичевых комплексов рутения(II) и родия(III), например исследованного методом PCA $[RhCl(\eta^5-C_5Me_5)(S_{ax}-49a)]^+PF_6^-$ (см.⁹⁷). Другой энантиомер (R_{ax})-**49a** использовали в реакции замещения с участием субстрата **43** и диметилмалоната (реакция (8)), предкатализатор $[Pd(All)Cl]_2$, *ee* 31%).⁹⁸

Интересные соединения **50a,b**^{99, 100}

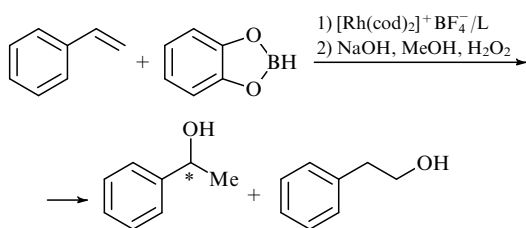


$R = H$ (a), $OSiBu^tMe_2$ (b).



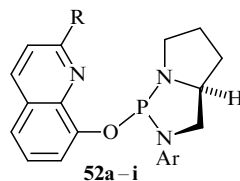
$R = OSiBu^tMe_2$.

были изучены в Rh-катализируемом гидроборировании–окислении стирола.

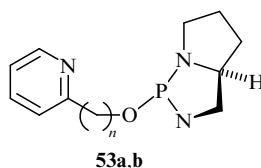


Оптический выход составил 59% при химических выходах **52**–56% и региоселективности от 77:23 до 80:20 (разветвленный: линейный продукты).¹⁰⁰ Аналогичные результаты были получены и для соединения **51**, не содержащего азинов-фрагмент.^{99, 100}

Известно, что приближение хирального фрагмента к донорным атомам лиганда существенно содействует стереоиндукции. Особенно удачно, если эти атомы сами являются стереоцентрами. Ряд таких лигандов **52**, **53** с асимметрическим атомом фосфора был предложен Буоно с соавт.



Соединение 52	R	Ar	Соединение 52	R	Ar
a	H	Ph	g	Ph	Ph
b	Me	Ph	h	Me	Ph
c	Bu ^t	Ph	i	H	1-Нафтил
d	Ph	Ph			
e	CN	Ph			
f	CH=CH-Ph	Ph			



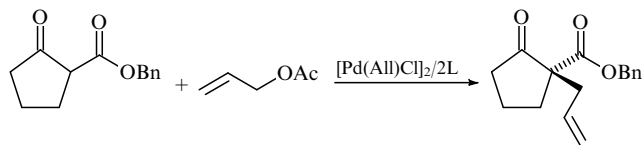
$n = 0$ (a), 1 (b).

При исследовании комплекса $[Pd(All)(52a)]^+ClO_4^-$ методами ЯМР ¹³C и PCA было установлено, что P*-стереоцентр обладает (*R*)-конfigurацией.¹⁰¹

Классическое аллильное замещение в реакции субстрата **43** с диметилмалонатом (реакция (8), каталитическая система $[Pd(All)Cl]_2/4L$, L — соединения **52a–h** или **53a,b**) реализуется с оптическим выходом до 87% при почти количественной конверсии.^{98, 102} Наибольшую энантиоселективность проявляет лиганд **52a**, его производные **52b–h** дают *ee* не более 55%.⁹⁸ В родственном процессе аллильного аминирования субстрата **43** с участием в качестве нуклеофилов бензил- и вератриламинов (L — соединения **52a–i** и **53a,b**) достигнут *ee* до 94%,¹⁰³ и также наиболее эффективен фосфит **52a** (для соединения **52b–h** *ee* 38–78%).⁹⁸

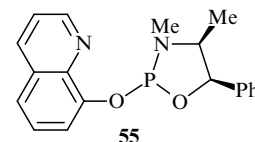
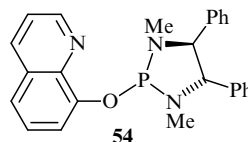
Амидофосфит **52a** нашел также применение в Pd-катализируемом аллильном аминировании прохиральных бициклических диацетатов (*ee* до 89%),¹⁰⁴ Cu-катализируемых реакциях Дильса–Альдера (*ee* более 99% при конверсии 99%)¹⁰⁵ и сопряженного присоединения Et_2Zn к циклогексенону **9a** (реакция (4), *ee* до 61%).¹⁰⁶

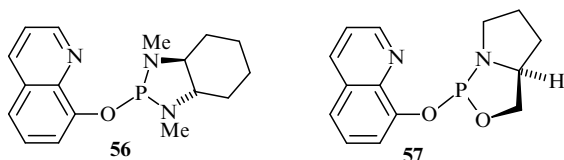
Еще одна демонстрация возможностей лиганда **52a** — изысканная реакция формирования четвертичного C*-стереоцентра посредством аллилирования β-кетоефиров.¹⁰⁷



В представленном примере получен *ee* 95%, однако следует иметь в виду, что энантиоселективность весьма чувствительна к природе субстрата и аллилирующего агента. Так, для гомологичного кетоефира с шестичленным циклом достигнут оптический выход не более 17%.

Эффективность лиганда **52a** как стереоселектора особенно ярко видна при сравнении с амидофосфитами **54–57**.



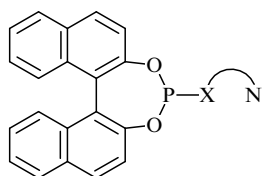


Изучение соединений **54–57** и (R_{ax})-**49a** в упомянутых выше каталитических процессах выявило их низкую асимметрическую активность: оптический выход в Pd-катализируемом аллильном замещении субстрата **43** диметилмалонатом (реакция (8)) не превысил 31%, в случае бензиламина — 35%; в Cu-катализируемом присоединении Et_2Zn к енону **9a** (реакция (4)) — *ee* лишь 27%.⁹⁸

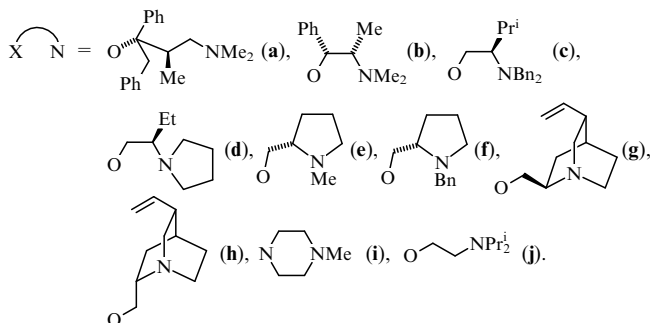
Таким образом, лиганды с азиновым фрагментом в целом проявляют низкую или умеренную энантиоселективность. Исключение составляют амидофосфиты **52a** и **53**, однако их эффективность может быть обусловлена не азотсодержащим фрагментом, а уникальным строением бициклического фосфорного центра.

3. Аминофосфиты и аминокамидофосфиты

Обсуждение этой лигандной группы (тип **B**) начнем с фосфопроизводных BINOL **58a–j**.

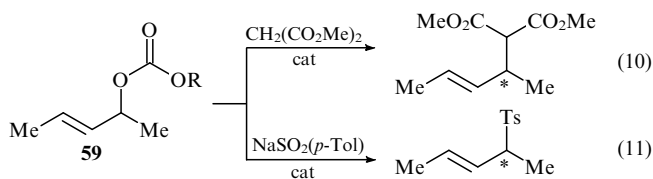


58a–j ((S_{ax}) и/или (R_{ax}))

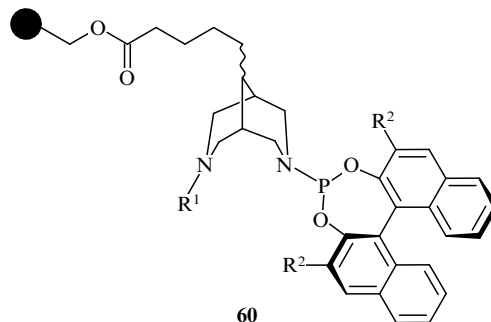


Взаимодействием соединений **58a–g** с $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ получены хелатные мооядерные комплексы $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{L})]$. Показано, что вследствие больших стерических затруднений для хелатирования, создаваемых бензильными заместителями при атоме азота в составе лиганда **59c**, его координация протекает неселективно — наряду с металлохелатом формируется комплекс *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{L})_2]$.⁸⁸

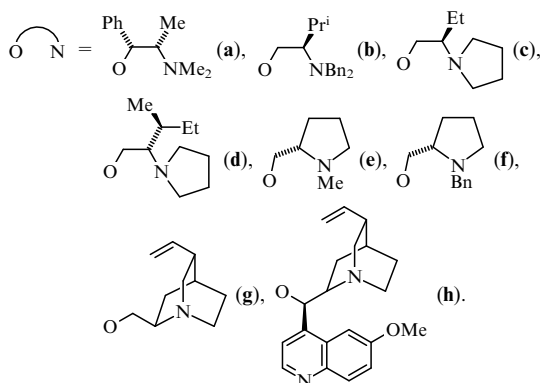
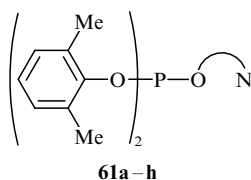
Соединения **58a,b** были изучены в Pd-катализируемом алкилировании субстратов **59** диметилмалонатом (реакция (10)), каталитическая система $[\text{Pd}(\text{All})\text{Cl}]_2/2\text{L}$, однако оптический выход оказался не более 34%.⁸⁸



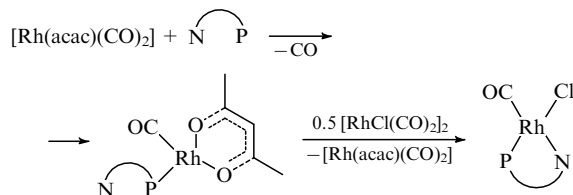
Подобным образом фосфит **58h** продемонстрировал низкую (*ee* 16%) энантиоселективность в Rh-катализируемом гидроформилировании стирила,¹⁰⁸ а использование лиганда **58i** в Cu-катализируемом присоединении Et_2Zn к циклическому енону **9a** (реакция (4)) и лиганда **58j** в Rh-катализируемом гидрировании енамида **5a** (реакция (3)) вообще приводит к рацематам.^{15, 19} На этом фоне обнадеживающе выглядит достижение в последнем процессе *ee* 67% при использовании большой серии полистирол-иммобилизованных систем¹⁰⁹ общего структурного типа **60**.



Известны также родственные соединения **58** арилфосфиты **61** ациклического ряда.



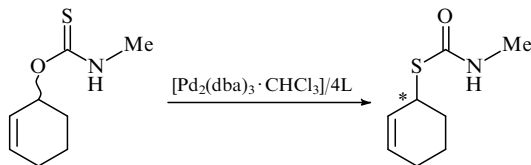
На их основе синтезированы хелатные комплексы $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{L})]$, причем, как и в случае соединения **58c**, в качестве побочных продуктов образуются комплексы *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{L})_2]$.¹¹⁰ Обойти это затруднение и получить индивидуальные металлохелаты позволяет оригинальная обменная реакция, рассмотренная ниже на примере лиганда **61b**.



К сожалению, в Pd-катализируемом аллильном замещении субстратов **43** (реакция (8)) и **59** (реакция (10)) диметилмалонатом,^{110, 111} в сульфонилировании субстрата **59** действием $\text{NaSO}_2(p\text{-Tol})$ (реакция (11)), а также в Rh-катализируемом

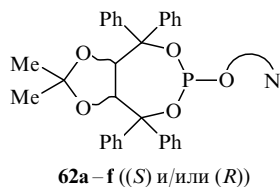
гидросилилировании ацетофенона (реакция (5))¹¹⁰ арилфосфиты **61** малоэффективны — в целом *ee* не более 28%.

Арилфосфит **61h** на основе хинина использовали в Pd-катализируемой энантиоселективной перегруппировке аллилкокарбамата, протекающей с количественной конверсией и *ee* 47%.¹¹²

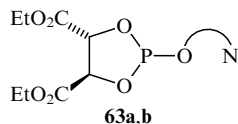
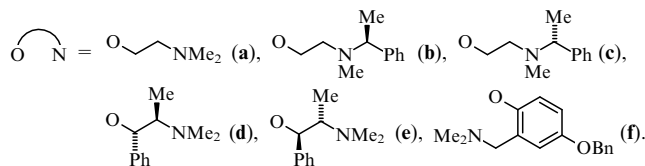


Примечательно, что лиганд **61g** в данной реакции неэффективен (*ee* 2%). Видимо, имеет значение большой конический угол в структуре **61h** ($\theta = 190^\circ$), а также наличие дополнительного хинолинового донорного атома азота.

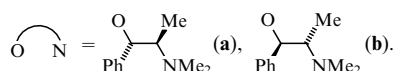
В Cu-катализируемом присоединении Et_2Zn к циклическому енону **9a** (реакция (4)) изучались также фосфиты **62** (на основе TADDOL) и **63** (на основе винной кислоты), однако оптические выходы оказались достаточно низкими: для соединений **62a–e** *ee* до 38%,⁶⁵ для соединений **63a,b** — до 30%, причем во втором случае за конфигурацию продукта отвечает (*R,R*)-диэтилтартарный фрагмент.⁷⁷



62a–f ((*S,S*) и/или (*R,R*))

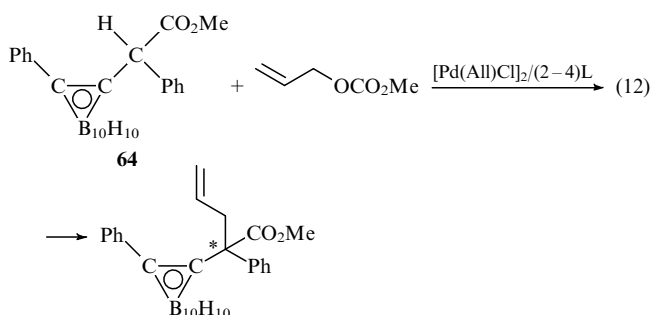


63a,b

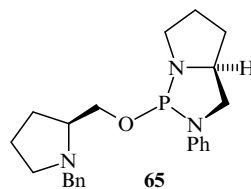


Незначительный оптический выход (20%) получен и при метоксикарбонилировании $[\text{Cr}(o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CO})_3]$ в присутствии комплекса $[\text{PdCl}_2(\textbf{62f})]$.¹¹³

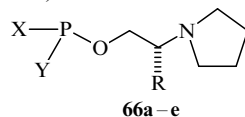
Тем не менее с участием некоторых аминфосфитов удалось достичь большей энантиоселективности. Так, описан¹¹⁴ первый прямой Pd-катализируемый асимметрический синтез соединения карборанового ряда; изучен ряд лигандов, максимальный оптический выход достигал 48% (реакция (12)).



При исследовании каталитической системы $[\text{Pd}(\text{All})\text{Cl}]_2/\textbf{65}$ методами ЯМР ^{31}P , ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии оказалось, что аминфосфит **65** ведет себя фактически как P-монодентатный лиганд: даже при молярном отношении $\text{L}:\text{Pd} = 1$ в значительном количестве образуется комплекс $[\text{Pd}(\text{All})(\text{L})_2]^+\text{Cl}^-$ (см.¹¹⁴).



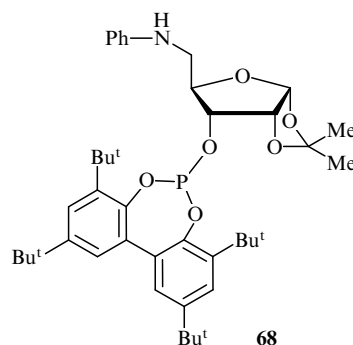
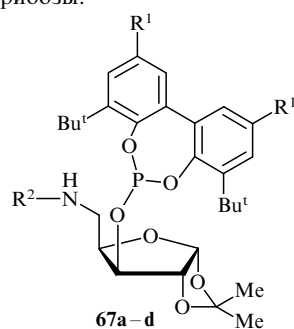
В катализируемых палладием реакциях аллильного замещения с участием диметилмалоната была изучена¹¹¹ серия фосфорпроизводных (2*R*)-2-пирролидин-1-илбутан-1-ола (**66a–e**).



Соединение 66	X—P Y	R	Соединение 66	X—P Y	R
a		Et	d		Et
b	(Pr^iO) ₂ P	Et			
c		Et	e	(Pr^iO) ₂ P	Pr^i

Хотя в случае субстрата **43** (реакция (8)) оптический выход не превысил 14%, при переходе к аллилацетату **39a** (реакция (7)) он достигал уже 61% (предкатализатор $[\text{Pd}(\text{All})\text{Cl}]_2$, наиболее эффективен лиганд **66b**).

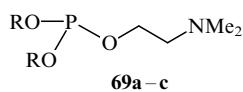
Близким уровнем энантиоселективности (*ee* до 63%) характеризуется Cu-катализируемое сопряженное присоединение Et_2Zn к циклогексенону **9a** (реакция (4)) в присутствии аминфосфитов **67** на основе D-ксилозы и **68** на основе D-рибозы.¹¹⁵



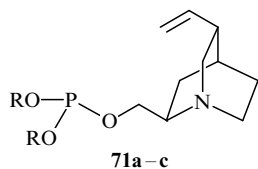
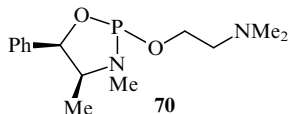
Соединение 67	R ¹	R ²
a	Bu ^t	Bu ^t
b	OMe	Bu ^t
c	Bu ^t	Pr^i
d	Bu ^t	Ph

Лучшим стереоселектором в этом случае оказался лиганд **67d**.

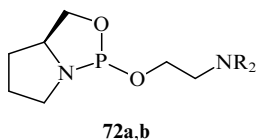
Заслуживают обсуждения и некоторые хиральные аминоксфиты, пока нашедшие применение только в координационной химии платиновых металлов.



R — борнил (a), ментил (b),
холестерил (c).



R — R = (CH₂)₂ (a);
R = Prⁱ (b), борнил (c).

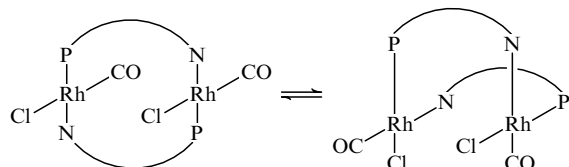
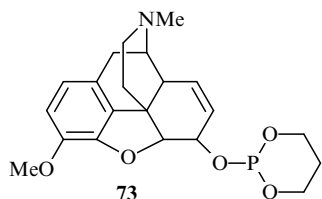


NR₂ = NMe₂ (a), (b).

Так, взаимодействием соединений **69a-c** с [PdCl₂(cod)] получены мооядерные хелатные комплексы [PdCl₂(L)₂], изученные методами мультядерного ЯМР, ИК-спектроскопии, седиментационного анализа, а в случае лиганда **69a** — и PCA.^{116,117} Аналогичный металлохелат при реакции с [PdCl₂(cod)] образует и аминоксфит **70**, в то время как с [PtCl₂(cod)] формируется исключительно соединение с Р-моодентатным связыванием лиганда *cis*-[PtCl₂(L)₂] (по данным ЯМР ³¹P, ¹³C, ¹⁹⁵Pt и ИК-спектроскопии).¹¹⁸

По отношению к [RhCl(CO)₂]₂ аминоксфиты **71a-c** (как и рассмотренные выше соединения **66a-e**) выступают как типичные хелатообразователи.^{111,119} Так же ведут себя лиганды **71b,c** в реакции с [PdCl₂(cod)]. Однако в случае фосфита **71a** помимо хелата [PdCl₂(L)] образуются и продукты состава [PdCl₂(L)₂], что может быть связано с недостаточной прочностью металлоцикла при наличии в составе хелатного комплекса *спиро*-структуры.¹¹⁹

В реакции с [RhCl(CO)₂]₂ соединение **72a** образует металлохелат [RhCl(CO)L], а содержащий пиперидиновый азотный центр лиганд **72b** — еще и значительное количество димера [RhCl(CO)(L)₂].^{120,121} Последний имеет структуру типа «голова к хвосту» и *транс*-ориентацию атомов фосфора и азота при атоме родия.¹²¹ Подобный димер образует и аминоксфит **73** на основе кодеина, причем в этом случае *транс*-димер находится в равновесии с *cis*-[RhCl(CO)(L)₂].¹²²



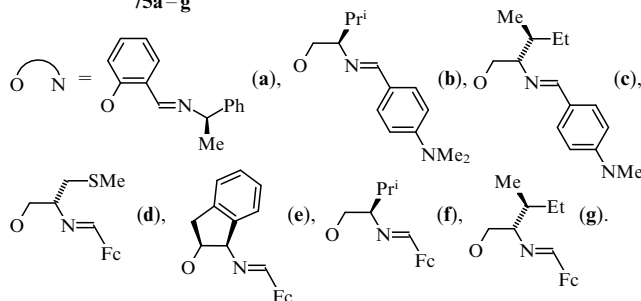
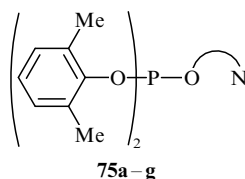
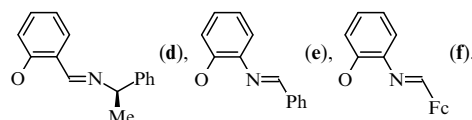
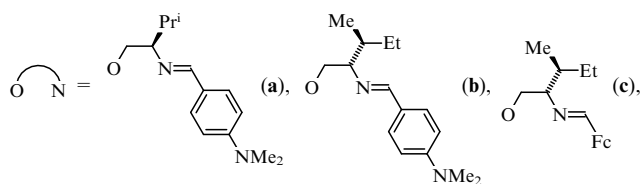
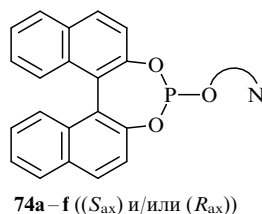
Положение равновесия зависит от растворителя: в ДМФА комплекс представлен исключительно *транс*-формой, а в ДМСО — близкой к эквимолярной смесью *цис*- и *транс*-изомеров.

Таким образом, координационное поведение лигандов с периферийными аминогруппами неоднозначно. Хотя *a priori*

они выглядят как типичные хелатообразователи, нередко наблюдается Р-моодентатное связывание. Выбор между этими возможностями зависит от природы лиганда, исходного металлокомплекса и растворителя. К числу факторов, препятствующих хелатированию, в первую очередь следует отнести включение донорных атомов в состав пяти- и шестичленных циклов (см. также работу¹²³) и наличие при атоме азота объемных заместителей. Безусловно, эти особенности нужно учитывать при прогнозировании и анализе каталитического использования аминоксфитов. Что касается последнего, то пока достигнутый уровень энантиоселективности не может удовлетворять современным требованиям асимметрического катализа, поэтому необходимы дальнейшие исследования и поиск новых более эффективных лигандов.

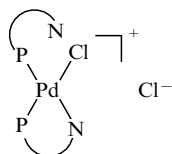
4. Фосфитные производные оснований Шиффа

Это наиболее новая и относительно мало изученная группа Р,N-бидентатных производных фосфористой кислоты. Прежде всего заслуживают упоминания арилфосфитные лиганды **74, 75**.



По отношению к [RhCl(CO)₂]₂ лиганды **74a-f** выступают как типичные хелатообразователи, формируя комплекс [RhCl(CO)L].⁸⁸ В то же время при комплексообразовании с Pd(II) направление реакции определяется природой исходного металлопроизводного. Так, использование [PdCl₂(MeCN)₂] или [Pd(All)Cl]₂ позволяет с высокими выхо-

дами синтезировать соответствующие металлохелаты, например $[\text{Pd}(\text{All})(\text{L})]^+ \text{X}^-$ ($\text{L} = (R_{\text{ax}})\text{-74a}$, $(R_{\text{ax}})\text{-74c}$, $(S_{\text{ax}})\text{-74e}$; $\text{X} = \text{Cl}$, BF_4). Напротив, реакция с $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$ протекает неселективно (как показано на примере лигандов $(R_{\text{ax}})\text{-74a}$ и $(R_{\text{ax}})\text{-74f}$), и наряду с хелатами $[\text{PdCl}_2(\text{L})]$ в значительных количествах получены побочные продукты:



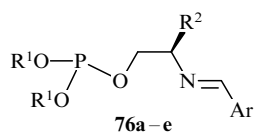
Эти результаты необходимо учитывать при выборе исходного металлокомплекса в Pd-катализируемых реакциях с участием арилфосфитов **74a–f**.

Не имеющие в своем составе фосфоцикла лиганды **75a–g** при взаимодействии с $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$, $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$ или $[\text{Pd}(\text{All})\text{Cl}]_2$ образуют исключительно моноядерные металлохелаты, что доказано в том числе методом PCA.¹¹⁰

Аллильное алкилирование субстрата **59** диметилмалонатом (реакция (10)), предкатализатор $[\text{Pd}(\text{All})\text{Cl}]_2$ протекает в присутствии соединений **74a–f** с оптическим выходом до 81% (лучший лиганд — $(R_{\text{ax}})\text{-74c}$).⁸⁸ Однако для стереоиндукции наличие фрагмента BINOL здесь фактически не обязательно: *ee* 82% достигнут и с участием ациклического арилфосфита **75g**.¹¹⁰ Более того, в Rh-катализируемом гидросилировании ацетофенона (реакция (5)) дополнительная аксиальная хиральность даже ухудшает энантиоселективность: лиганд **75g** обеспечивает *ee* до 50%, а эписмеры $(S_{\text{ax}})\text{-}$ и $(R_{\text{ax}})\text{-74c}$ — не более 20%. Pd-Катализируемое взаимодействие субстрата **59** с $\text{NaSO}_2(p\text{-Tol})$ (реакция (11)) при участии лиганда **75g** также реализуется с высокой энантиоселективностью (*ee* 80%).¹¹⁰

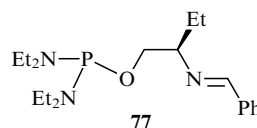
Следует отметить, что субстрат **59** является, по общему выражению Ито,¹²⁴ «неуправляемым», поэтому достигнутые оптические выходы 80–82% реально являются очень высокими и свидетельствуют о большом стереодифференцирующем потенциале фосфитов, включающих основания Шиффа. Тем не менее попытка реализовать его в других процессах Pd-катализируемого аллилирования пока не увенчалась успехом: в асимметрическом синтезе с участием карборанового производного **64** (реакция (12)) и лигандов **74a,b** и **75b,c,f,g** энантиоселективность не превысила 32%.¹²⁵

Известны также системы с иным строением фосфорного центра.



Соединение 76	R^1	R^2	Ar
a	Pr^i	Et	Ph
b	Pr^i	Pr^i	4-Me ₂ NC ₆ H ₄
c	Борнил	Et	Ph
d	Холестерил	Pr^i	Ph
e	Me(CHMe ₂)C ₆ H ₉ O ₂ C(CHMe ₂) ₂ CH ₃ (см. ^a)	Pr^i	4-Me ₂ NC ₆ H ₄

^a В данном случае это $R^1 - R^1$, Me(CHMe₂)C₆H₉ — ментил.



Подобно фосфитам **75a–g** соединения **76a–e** и **77** в реакциях с $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ и $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$ ведут себя как хорошие хелатообразователи^{89, 126, 127} (комплексы $[\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}]$, $\text{L} = \text{76a,c}$, изучены методом PCA¹²⁶). Исключение составляет лиганд **76d** с объемными фрагментами холестерина, образующий при взаимодействии с $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$ побочный продукт $[\text{PdCl}_2(\text{L})_2]$.⁸⁹ С участием соединений **76a–e** и $[\text{Pd}(\text{All})\text{Cl}]_2$ в алкилировании субстрата **43** диметилмалонатом (реакция (8)) достигнут *ee* до 76%, причем лучшим лигандом оказался **76e**.^{89, 126}

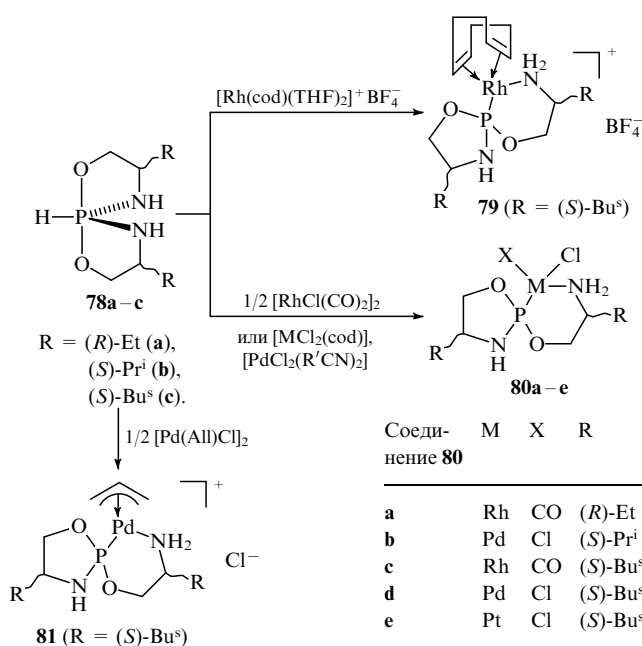
В целом немногочисленная пока группа фосфитов, включающих основания Шиффа, по своей эффективности в асимметрическом катализе превосходит лучшие изученные аминоксифосфиты. Есть основания полагать, что со временем она составит уверенную конкуренцию лигандам с оксазолиновыми структурными фрагментами.

Необходимо подчеркнуть, что все P,N-бидентатные соединения фосфитной природы обладают повышенной π -акцепторной способностью (даже по сравнению с наиболее электроноакцепторными фосфинами, содержащими в заместителе аминогруппу).⁵ Это отражается на спектральных характеристиках хлорокарбонильных комплексов родия с лигандами данного типа. Так, KCCVB $^1J(\text{P,Rh})$ для них больше в среднем на $\sim 80\text{--}100$ Гц, а $\nu(\text{CO})$ — на $\sim 20\text{--}25$ см⁻¹. Следует отметить, что обнаружены прямые корреляции между величиной оптического выхода в ряде процессов гидросилирования кетонов, аллилирования, гидроборирования — окисления и π -акцепторной способностью P,N-бидентатного лиганда (см.^{5, 128} и приведенные в них ссылки). В некоторых случаях необходимо принимать во внимание и σ -донорную способность азотсодержащих фрагментов. В связи с этим предложена удобная спектральная характеристика, позволяющая быстро оценить электронное влияние любого P,N-бидентатного лиганда, — параметр ν_{Rh} (частота колебаний $\nu(\text{CO})$ для комплексов $[\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}]$).¹²⁸ Объемные характеристики определяются другим критерием — величиной конического угла атома фосфора, легко рассчитываемого с использованием полуэмпирического квантово-химического метода AM1.¹²⁹

5. Гидрофосфорановые лиганды

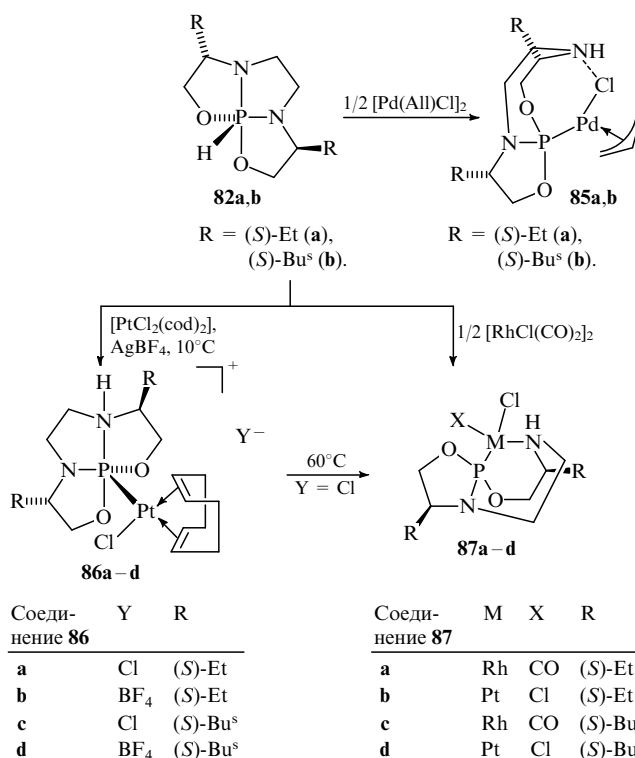
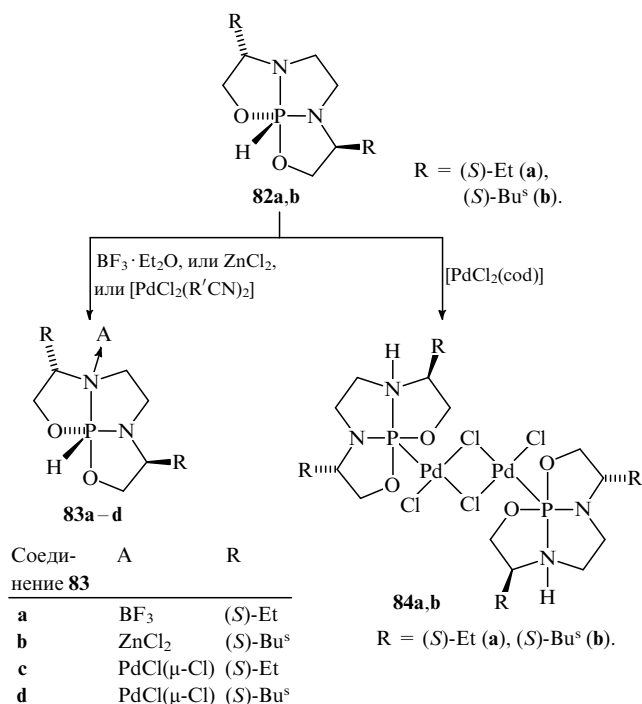
Гидрофосфораны (ГФ) являются достаточно редкой и своеобразной группой фосфорсодержащих лигандов. На первый взгляд, в их структуре отсутствуют потенциальные донорные центры — атомы фосфора в них не располагают неподеленной электронной парой, а неподеленные пары атомов азота или кислорода должны находиться в $p_{\pi}-d_{\pi}$ -сопряжении с d -орбиталями атома фосфора. Однако именно эти соединения демонстрируют самые разнообразные типы связывания с ионами металлов: P-, N-, P,N-, P,O- и N,N-координацию. Подробно координационная химия ГФ проанализирована в специальном обзоре¹³⁰, однако с момента его опубликования появилась новая информация по комплексообразованию и катализу с участием хиральных ГФ. В первую очередь это касается гидроспирофосфоранов (ГСФ) **78** и трициклических гидрофосфоранов (ТЦГФ).

Гидроспирофосфораны — типичные хелатообразователи, формирующие металлопроизводные своих «открытых» форм.^{131–135}

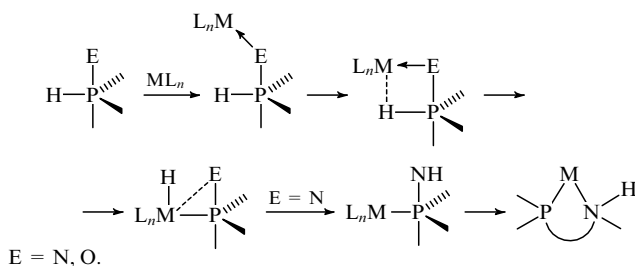


Комплексы **79–81** — это устойчивые вещества, хорошо изученные различными методами физико-химического анализа.^{131, 133–135} К сожалению, они представлены, как правило, эквимольной смесью эписмеров по Р*-стереоцентру, что существенно снижает перспективы их использования в асимметрическом катализе.

Координационная химия ТЦГФ (**82**) в целом более разнообразна благодаря большому числу потенциальных путей комплексообразования, однако для каждого конкретного лиганда обычно реализуется один путь (иногда два), поэтому их комплексные соединения, как правило, стереоиндивидуальны.^{133–139}

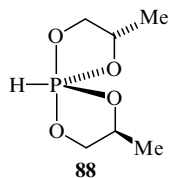


Существенный интерес представляет изучение механизма комплексообразования ГФ. Здесь возможны два варианта: с участием Р(III)-таутомеров ГФ и без их участия.¹³⁰ В первом случае роль переходного металла сводится по сути к смещению таутомерного равновесия $P(V) \rightleftharpoons P(III)$ за счет связывания формы с трехкоординированным атомом фосфора. Во втором фактически реализуется металлокомплексный катализ раскрытия гидрофосфорановой структуры. Первая стадия состоит в образовании комплексов по апикальному донорному атому ГФ (для BF_3 и $ZnCl_2$ она является и последней, приводя к соединениям типа **83a,b**). Важным аргументом в пользу осуществления этой стадии служит обнаруженная¹³³ прямая корреляция между льюисовской основностью ГФ и их координирующей активностью. Затем может следовать процесс окислительного присоединения – восстановительного элиминирования, протекающий через агостический и металлогидридный интермедиаты.^{133, 135}



С этой точки зрения соединения **86a,c** выглядят как относительно устойчивые интермедиаты, которые можно выделить при повышенной температуре.^{137, 139} Замена в их составе хлоридного противоиона на ненуклеофильный тетрафтороборат-анион позволяет получить уже вполне стабильные комплексы **86b,d**, изученные в том числе и методом РСА.^{134, 139}

Выбор между обоими вариантами механизма комплексообразования ГФ, а также строение продуктов этого процесса зависят в первую очередь от природы фосфорана и кислоты Льюиса. Так, например, координация тетраоксогидрофосфорана **88** с родием(I) и палладием(II) реализуется с участием P(III)-таутомера.¹³³



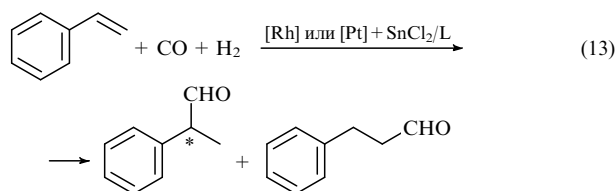
Трициклогидрофосфораны в гораздо большей степени, чем ГСФ склонны к сохранению фосфоранового каркаса. В то же время родий(I) и платина(II) активнее содействуют раскрытию ТЦГФ, чем палладий(II).

Гидрофосфораны **78c** и **82a,b** изучены в Pd-катализируемом алкилировании субстрата **43** диметилмалонатом (реакция (8)).¹³⁵ Лиганды **78c** и **82a** оказались неэффективными стереоселекторами, обеспечив *ee* 34 и 27% соответственно. Значительно больший оптический выход (до 74%) достигнут с использованием соединения **82b**. Отметим, что это лучший на сегодняшний день результат в асимметрическом катализе с участием фосфорановых лигандов. Интересно, что в каталитической системе на основе [Pd(All)Cl]₂ и лигандов **82a,b** формируются комплексы **85a,b** с P-монодентатным связыванием «открытых» форм ТЦГФ. Напротив, комплексообразование [PdCl₂(R'CN)₂] (R' = Me, Ph) с лигандом **82b** приводит к смеси соединений **83d** и **84b**, где сохраняется фосфорановая структура лиганда. Тем не менее и эта система обеспечивает значительную энантиоселективность — *ee* до 60%. На наш взгляд, такие факты указывают на серьезный потенциал трициклических гидрофосфоранов как особой группы хиральных фосфорсодержащих лигандов.

IV. P,P-Бидентатные фосфиты

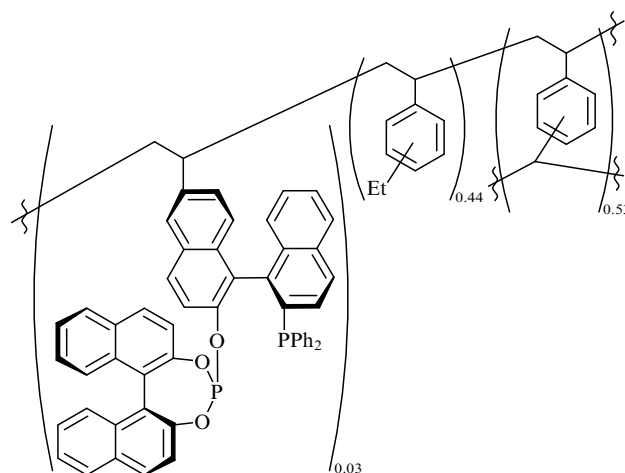
1. Фосфинофосфиты и фосфиноамидофосфиты

Мы начинаем главу с обсуждения этих систем, поскольку присутствие в их молекулах двух донорных центров различной природы сближает их с рассмотренными выше P,N-бидентатными лигандами. Кроме того, данные соединения интересны тем, что они объединяют две важнейшие области химии хиральных фосфорсодержащих лигандов: фосфиновую и фосфитную. Прежде всего заслуживают внимания исследования, нацеленные на дальнейшее развитие потенциала высокоэффективного лиганда BINAPHOS (**2**). Здесь можно выделить следующие направления: получение полимер-иммобилизованных катализаторов, использование особо ценных или «трудных» субстратов, работа в среде сверхкритического CO₂.



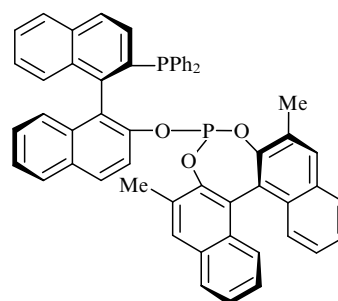
Так, в Rh-катализируемом гидроформилировании стиrolа (реакция (13)) иммобилизованный на полимерную матрицу BINAPHOS обеспечивает *ee* 89% при высокой

конверсии и региоселективности (на схеме указаны молярные доли различных звеньев).^{140, 141}



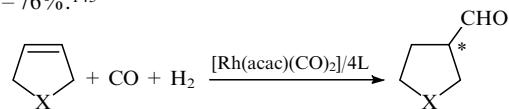
Этот полимерный лиганд успешно применялся и для гидроформилирования (*Z*)-бут-2-ена, 3,3,3-трифторпропена и винилацетата с оптическими выходами 89–93%, в том числе и в среде синтез-газа без использования растворителя.¹⁴²

Сам BINAPHOS (**2**) нашел новые области применения: Rh-катализируемое гидроформилирование сопряженных диенов с выходом на труднодоступные β,γ-ненасыщенные альдегиды (*ee* до 97%)¹⁴³ и аллильных спиртов с последующим окислением промежуточных лактолов до лактонов (*ee* до 87%).¹⁴⁴ При работе с гетероциклическими олефинами (процесс гидроформилирования этих субстратов с трудом поддается оптимизации) полезным оказалось *орто*-замещенное производное BINAPHOS.



(*R,S*)-3,3'-Me-BINAPHOS

Его использование в следующей реакции привело к *ee* 64–76%.¹⁴⁵



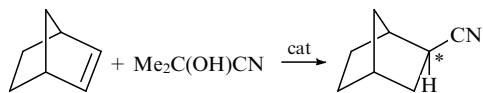
X = O, NBoc, NAc.

Проведены новые исследования механизма каталитического гидроформилирования с участием BINAPHOS,¹⁴⁶ в том числе с использованием квантово-химических расчетов.¹⁴⁷

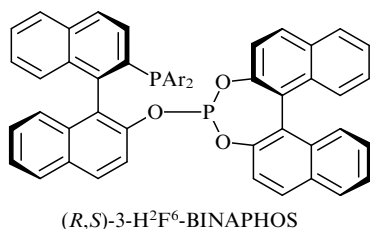
Продолжаются работы по совершенствованию Pd-катализируемых процессов сополимеризации алкенов и CO,¹⁴⁸ соответствующие металлокомплексные интермедиаты изучены спектральными методами.¹⁴⁹

Получены и исследованы методами ЯМР ³¹P и масс-спектрометрии (методом FAB) соединения [M(BINAPHOS)₂]

(M = Ni(0), Pd(0)).¹⁵⁰ Гидроцианирование норборнена при каталитическом действии палладиевого комплекса приводит к экзо-нитрилу с самым высоким на сегодняшний день уровнем энантиоселективности — 48%.



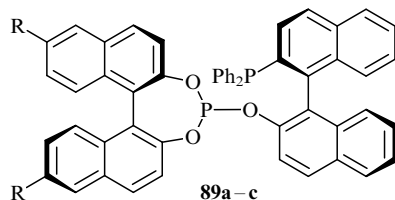
В последнее время особую популярность приобрел сверхкритический CO₂ как экологически безопасная и нетоксичная среда для проведения каталитических реакций. Однако существенные ограничения связаны с плохой растворимостью в ней многих фосфорсодержащих лигандов. В целях повышения растворимости для BINAPHOS (2) синтезировано фторированное производное (*R,S*)-3-H²F⁶-BINAPHOS.^{151, 152}



Ar = C₆H₄(CH₂)₂(CF₂)₆-*m*.

Изучение этого лиганда в реакции Rh-катализируемого гидроформилирования в среде сверхкритического CO₂ показало, что он не уступает (*R,S*)-BINAPHOS (2), демонстрируя высокую энантиоселективность (*ee* 88–94%), конверсию (> 98%) и региоселективность (соотношение разветвленный:линейный продукты от 93:7 до 96:4) с различными субстратами. Методом мультядерного ЯМР было показано, что сверхкритический CO₂ не влияет на формирование катализатора процесса гидроформилирования [RhH(CO)₂L] и механизм каталитической реакции в этой среде тот же самый, что и в органических растворителях. Очень эффективным (*R,S*)-3-H²F⁶-BINAPHOS оказался и в процессах гидрирования в среде сверхкритического CO₂ (для субстратов **4a,b** в реакции (2) получен *ee* 97% при конверсии 99%).

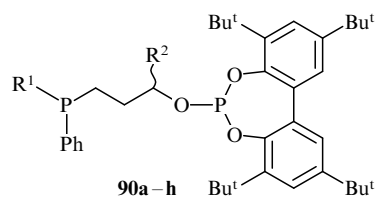
Для гидроформилирования стирола (реакция (13)) в среде сверхкритического CO₂ или во фторсодержащих растворителях были получены фторированные производные BINAPHOS **89a–c**.



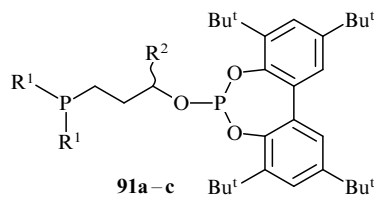
R = n-C₄F₉(CH₂)₃ (**a**), n-C₆F₁₃(CH₂)₃ (**b**), n-C₈F₁₇(CH₂)₃ (**c**).

В сверхкритическом CO₂ лиганд (*S,R*)-**89b** обеспечил *ee* до 74% при региоселективности 90:10 (разветвленный:линейный продукты).¹⁵³ К сожалению, при работе в перфторированных растворителях при энантиоселективности до 94% наблюдалась низкая (не более 11%) конверсия олефинов.

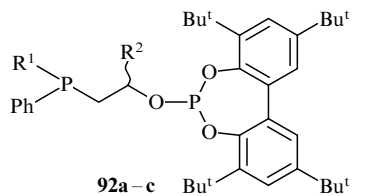
Другой интересной группой фосфинофосфитов является синтезированная ван Лееуеном с соавт. серия лигандов **90–93**, содержащих как C*- , так и P*-стереоцентры.



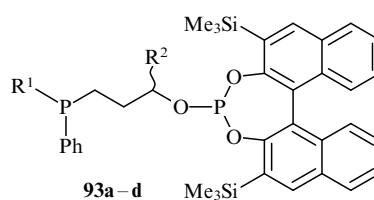
Соединение 90	R ¹	R ²	Соединение 90	R ¹	R ²
(<i>S_P,S_C</i>)- a	1-Нафтил	Ph	(<i>R_P,R_C</i>)- e	Bu ^t	Ph
(<i>S_P,R_C</i>)- b	1-Нафтил	Ph	(<i>R_P,S_C</i>)- f	Bu ^t	Ph
(<i>S_P,S_C</i>)- c	2-Анизил	Ph	(<i>R_P,rac</i>)- g	Bu ^t	Ph
(<i>S_P,R_C</i>)- d	2-Анизил	Ph	(<i>R_P,R_C</i>)- h	Bu ^t	Me



Соединение 91	R ¹	R ²
(<i>S_C</i>)- a	Bu ^t	Ph
(<i>S_C</i>)- b	Ph	Ph
(<i>S_C</i>)- c	Ph	Me



Соединение 92	R ¹	R ²
(<i>R_P,S_C</i>)- a	Bu ^t	Ph
(<i>R_P,R_C</i>)- b	Bu ^t	Ph
(<i>S_C</i>)- c	Ph	Me



Соединение 93	R ¹	R ²
(<i>S_P,S_C,R_{ax}</i>)- a	1-Нафтил	Ph
(<i>S_P,S_C,S_{ax}</i>)- b	1-Нафтил	Ph
(<i>R_{ax}</i>)- c	Ph	H
(<i>S_{ax}</i>)- d	Ph	H

Путем варьирования положения и конфигурации стерео-генных центров было установлено влияние этих факторов на энантиоселективность в каталитических процессах.^{154–157} Было также проведено детальное изучение методами ИК-спектроскопии, ЯМР ¹H и ³¹P интермедиатов Rh-катализируемого гидроформилирования стирола (реакция (13)). Показано,¹⁵⁴ что в тригонально-бипирамидальных комплексах [RhH(CO)₂L] σ-донорный фосфиновый центр занимает апикальное положение, а π-акцепторный фосфитный — экваториальное. Последнее обстоятельство весьма важно для достижения высокой энантиоселективности, как и проявление так называемого кооперативного эффекта, т.е. наличия центров хиральности на фосфиновом атоме фосфора и в составе мостиковой группы, связывающей донорные центры. С участием лиганда **90a** в реакции (13) достигнут *ee* до 63%.

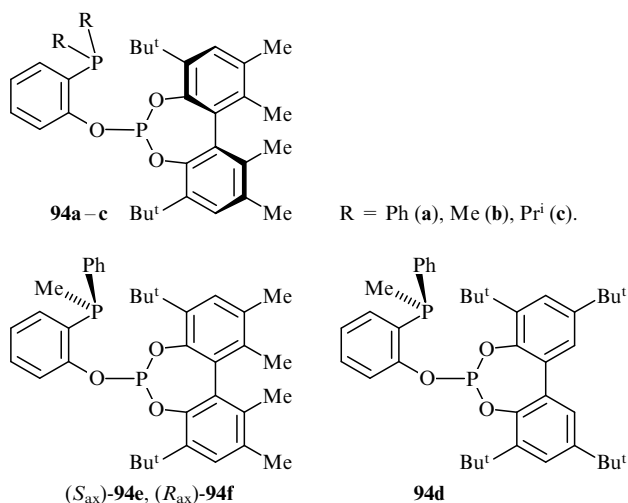
Соединения **90–93** были также изучены в Cu-катализируемом присоединении Et₂Zn и Et₃Al к циклическому енону **9a** (реакция (4)).¹⁵⁵ Во всех случаях получены превосходные конверсия и региоселективность, однако оптические выходы оказались умеренными (от 22 до 62%).

Кроме того, лиганды **90–93** исследованы в алкилировании субстрата **43** диметилмалонатом (реакция (8)).¹⁵⁶ Лучшим стереоселектором оказалось соединение **90b**, обеспечившее *ee* 83%. Строение одного из каталитически активных комплексов [Pd(All)(**92a**)] уточнено методом PCA. Найдено, что связь Pd—C_{All} в *транс*-положении к фосфитному атому

на 0.05 Å короче связи, находящейся в *транс*-положении к фосфиновому атому, вследствие большей π -акцепторной способности фосфитного центра. При этом в каталитическом цикле атака нуклеофила направлена на атом углерода аллильного лиганда, находящийся в *транс*-положении к фосфиновому атому. Таким образом, видна общая закономерность: интермедиаты аллильного замещения, содержащие гетеробидентатные лиганды, претерпевают атаку нуклеофила в *транс*-положении к более мягкому (согласно принципу ЖМКО) донорному атому — фосфиновому в фосфинофосфитах или фосфорному в P,N-бидентатных соединениях. Показано, что энантиоселективность, которую обеспечивают соединения **90–93**, зависит от строения фосфитной части лиганда, в том числе от величины конического угла.¹⁵⁸

Фосфинофосфиты **90–92** были использованы и в асимметрическом гидрировании субстратов **4b,d** (реакция (2)), при этом получен *ee* до 99% при практически количественной конверсии.¹⁵⁷ Как и в аллильном алкилировании, энантиоселективность контролируется строением фосфитного центра и C*-стереоцентра в составе связующего мостика. Каталитически активные комплексы $[\text{Rh}(\text{cod})\text{L}]^+\text{BF}_4^-$ были изучены методом мультядерного ЯМР. Наблюдаемый при этом удвоенный набор спектральных сигналов с близкими величинами КССВ $^1\text{J}(\text{P},\text{Rh})$ авторы объясняют либо атропоизомерией фосфитного центра, либо конформационной изомерией хелатного металлоцикла. Нельзя исключить и комбинацию обеих причин. Заметим, что это обстоятельство не препятствует гидрированию с отличными оптическими выходами.

Синтезирована^{159, 160} серия фосфинофосфитных лигандов **94** с хиральными фосфитными и(или) фосфиновым фрагментами.

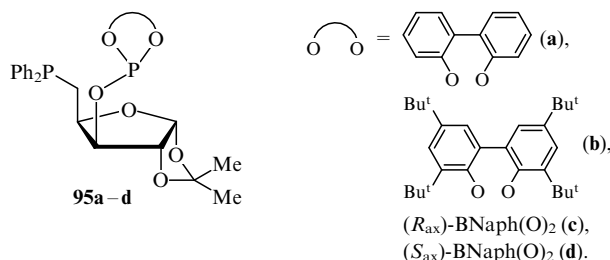


Для оценки электронных свойств донорных центров использован анализ КССВ $^1\text{J}(\text{P},\text{Se})$ соответствующих диселенидов, который подтвердил более слабую σ -донорную способность фосфитного фрагмента по сравнению с фосфиновым. На это же указывает и величина КССВ $^1\text{J}(\text{P},\text{Rh})$, которая на 120 Гц меньше для фосфинового центра комплексов $[\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}]$, чем для фосфитного. Методом PCA установлена *транс*-ориентация фосфинового центра и карбонильного лиганда.

Катионные комплексы $[\text{Rh}(\text{cod})\text{L}]^+\text{BF}_4^-$ использованы в асимметрическом гидрировании сложных эфиров **4a,d** (реакция (2)). Выяснилось, что для достижения высокой энантиоселективности необходимы аксиальная хиральность фосфитной части и объемные заместители в фосфиновой

части. Так, соединения **94a** и **94f** обеспечивают *ee* 99%, в то время как лиганд **94d** — не более 49%.

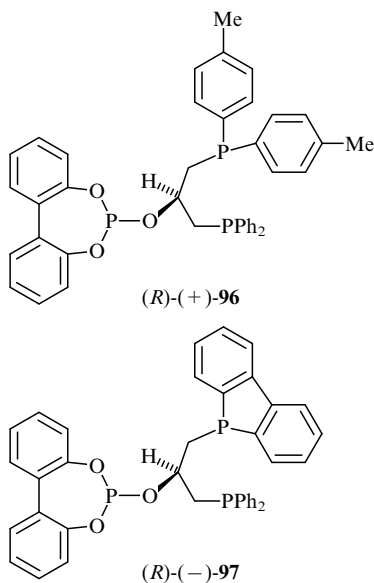
Следует отметить также группу фосфинофосфитных производных D-ксилозы **95a–d**.¹⁶¹



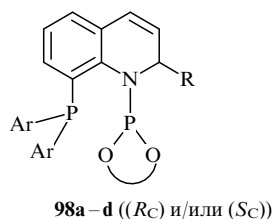
С их участием в Rh-катализируемом гидроформилировании стирола (реакция (13)) получен продукт с региоселективностью до 95:5 (разветвленный:линейный продукты) при умеренных оптических выходах (*ee* до 49%), причем лучшим стереоселектором оказался лиганд **95b** с объемными *трет*-бутильными заместителями. Еще меньшей оказалась эффективность фосфинофосфитов **95** в асимметрическом присоединении Et_2Zn к енону **9a** (реакция (4)) под действием солей меди — энантиоселективность в этом случае не превысила 19%.¹⁶²

Напротив, использование соединений **95** в Rh-катализируемом гидрировании субстратов **4b,d** (реакция (2)) прошло успешно: с лигандом **95b** достигнут *ee* более 99%.¹⁶³ Как и в случае фосфинофосфитов **90–92** (и по тем же причинам), спектральный анализ родиевых комплексов соединений **95** $[\text{Rh}(\text{cod})\text{L}]^+\text{BF}_4^-$ обнаружил удвоенный набор сигналов. Тем не менее это обстоятельство также не воспрепятствовало высокой стереоиндукции.

Одно из оригинальных решений — увеличение дентатности фосфинофосфитов, например за счет введения в их состав дополнительного фосфинового центра.¹⁶⁴ Правда, в Rh-катализируемом гидрировании сложных эфиров **4a,b** с участием лигандов **96** и **97** были получены практически рацемические продукты. Однако следует иметь в виду, что это лишь первый шаг на пути изучения тридентатных фосфинофосфитных лигандов.



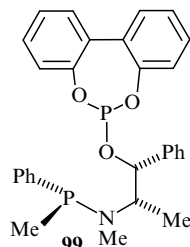
Еще одно перспективное направление — синтез фосфиноамидофосфитов. В частности, предложена серия производных хинолина **98a–d**.¹⁶⁵



Соединение 98	Ar	R	
a	Ph	Bu ⁿ	(<i>R_{ax}</i>)-BNaph(O) ₂
b	Ph	Bu ^t	(<i>R_{ax}</i>)-BNaph(O) ₂
c	Ph	Bu ⁿ	
d	<i>m</i> -F(CF ₂) ₆ (CH ₂) ₂ C ₆ H ₄	Bu ⁿ	(<i>R_{ax}</i>)-BNaph(O) ₂

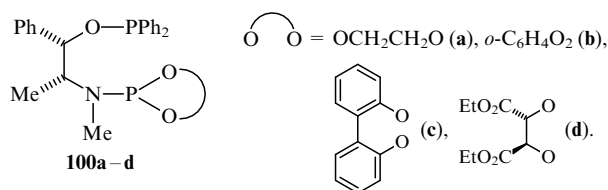
Смесь диастереомеров разделяли с помощью колоночной хроматографии. Первые каталитические эксперименты показали эффективность таких систем в асимметрических реакциях. Лиганд (*R_{ax}*, *S_C*)-**98a** в гидроформилировании стирола (реакция (13)) дал *ee* до 74% с региоселективностью 96:4 (разветвленный:линейный продукты) и конверсией 79%. Использование его эписмера (*R_{ax}*, *R_C*)-**98** приводит к резкому снижению энантиоселективности до 5%. Напротив, в гидрировании сложных эфиров непредельных кислот **4a,d** (реакция (2)) эписмер (*R_{ax}*, *R_C*)-**98a** оказался более эффективным, обеспечив *ee* 98–99%.

Несколько меньшую энантиоселективность (*ee* 58%) продемонстрировал в гидроформилировании фосфинитоамидофосфит **99**.¹⁶⁶

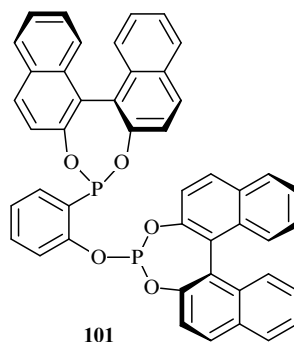


Как установлено методами ЯМР и ИК-спектроскопии, в каталитическом активном комплексе [RhH(CO)₂L] амидофосфинитный центр занимает апикальное положение, а фосфитный — экваториальное. Суммируя данные работ^{154, 161, 166}, заметим, что в комплексах [RhH(CO)₂L] с диссимметричными Р,Р-бидентатными соединениями экваториальное положение занимает фосфорный центр (с более выраженными π-акцепторными свойствами). Исключение составляет BINAPHOS (**2**), однако это обусловлено стерическими причинами.⁷

Эфедриновый фрагмент положен и в основу единственной пока серии фосфинитоамидофосфитных лигандов **100a–d**.¹⁶⁷

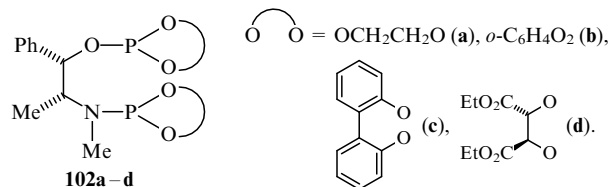


Однако энантиоселективность Rh-катализируемого гидроформилирования стирола (реакция (13)) с участием соединений **100a–d** не превысила 20%. Можно упомянуть также фосфониофосфит **101**, обеспечивающий в Rh-катализируемом гидрировании сложного эфира **4a** (реакция (2)) *ee* до 80%.¹⁶⁸



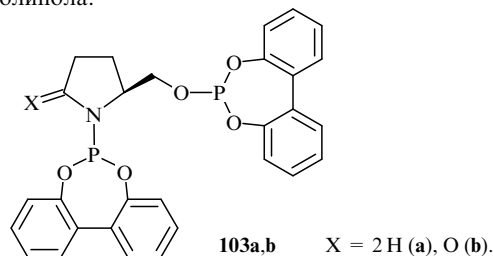
2. Фосфитоамидофосфиты и бисамидофосфиты

Переход к фосфитоамидофосфитам позволяет сохранить в структуре лиганда два различных фосфорных центра при отказе от фрагмента со связями Р–С. Этот подход реализован на примере серии лигандов **102a–d**.¹⁶⁷



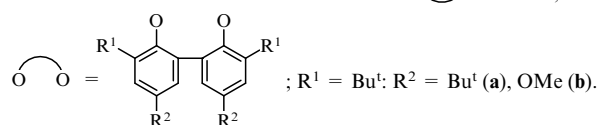
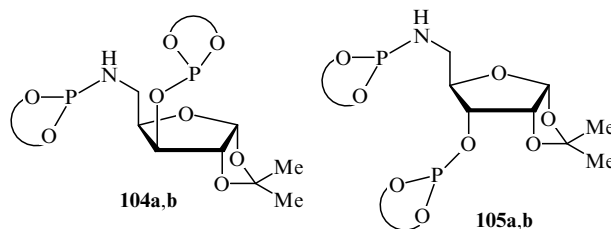
Для фосфитоамидофосфита **102a** получен хелатный моноядерный комплекс [PtCl₂(L)]. Однако в Rh-катализируемом гидроформилировании стирола (реакция (13)) лиганды **102a–d** привели к низкой энантиоселективности.

Несколько лучшими стереоселекторами оказались фосфорпроизводные **103** доступных (*S*)-пролинола и (*S*)-окси-пролинола.¹⁶⁹



Их платиновые комплексы катализируют гидроформилирование стирола (реакция (13)) с оптическим выходом до 44%.

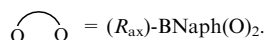
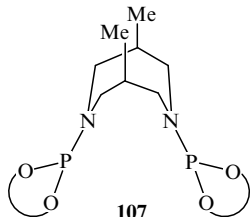
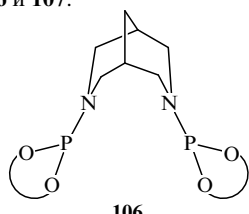
Еще большую энантиоселективность (*ee* до 65%) обеспечивают родиевые комплексы фосфитоамидофосфитов **104** и **105** на основе D-ксилозы и D-рибозы:¹⁷⁰



Кроме того, соединения [Rh(cod)L]⁺BF₄[−] (L = **104** и **104**) использовали в асимметрическом гидрировании субстратов **4a,b,d** (реакция (2)),¹⁷¹ при этом достигнут *ee* до 99% при почти количественной конверсии. Как и в гидроформилировании, величины химических и оптических выходов зависят от абсолютной конфигурации C*(3)-стереоцентра и природы

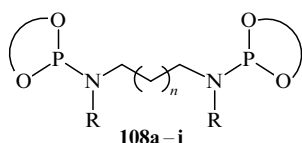
орто-заместителей бифенильного фрагмента в составе лигандов.

Известны также симметричные (C_2) бисамидофосфиты **106** и **107**.¹⁷²



С их участием в Cu-катализируемом присоединении Et_2Zn к енонам **9a,b** (реакция (4)) получен *ee* до 82%, а в Rh-катализируемом гидрировании сложных эфиров **4a,d** (реакция (2)) — до 90%.

Описана также серия амидофосфитных производных ациклических диаминов.¹⁷³

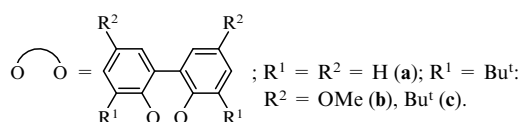
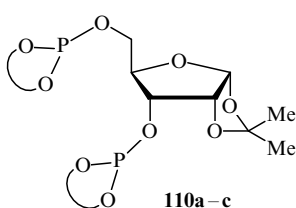
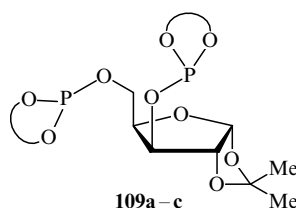


Соединение 108	R	n	$\text{O} \text{---} \text{O}$
a	Me	0	
b	Me	1	
c	Me	0	$(R_{ax})\text{-BNaph}(\text{O})_2$
d	Me	1	
e	Pr^i	1	
f	Me	1	
g	Ph	1	
h	Me	0	$(S_{ax})\text{-BNaph}(\text{O})_2$
i	Ph	1	

Cu-Катализируемое тандемное 1,4-присоединение Et_2Zn к цикlopентенону **9b** и альдольная конденсация с бензальдегидом протекают с оптическим выходом до 83%, причем лучшим лигандом является соединение **108h**. В сопряженном присоединении Et_2Zn к енону **9a** (реакция (4)) достигнут *ee* до 89%, в этом случае наиболее эффективен диамид **108f**. Лиганды **108a,b** без фрагмента BINOL практически неэффективны.

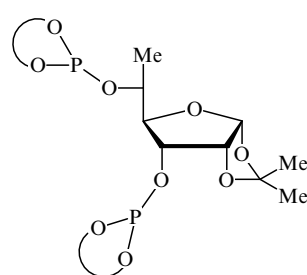
3. Дифосфиты на основе углеводов и их производных

Обсуждение лигандов такого типа начнем с ряда дифосфитов D-ксило- и D-рибофуранозы **109** и **110**.^{174–176}

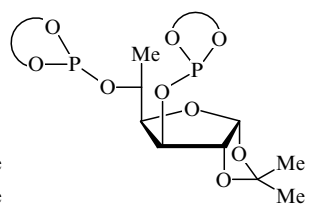


Реакции Rh-катализируемого гидрирования итаконовой кислоты, гидроформилирования стирола (реакция (13)), а также Cu-катализируемого присоединения Et_2Zn к циклогексенону **9a** (реакция (4)) и Ir-катализируемого гидрирования иминос с участием лигандов **109**, **110** протекают с оптическими выходами 50–60%. Лучших результатов удалось добиться¹⁷⁷ в аллильном замещении с использованием субстрата **43** (реакция (8)): в реакции с диметилмалонатом достигнут *ee* до 90%, с бензиламином — *ee* до 97% (оба значения получены в присутствии дифосфита **109c**). При этом установлено, что стереоиндукция контролируется конфигурацией $C^*(3)$ -стереоцентра фуранозного цикла, а нуклеофильная атака направлена на аллильный атом углерода промежуточного палладиевого комплекса, который находится в *транс*-положении к фосфитному центру при атоме C(5). В силу последнего обстоятельства увеличение размера заместителей у фосфоцентра при C(5) содействует росту энантиоселективности.

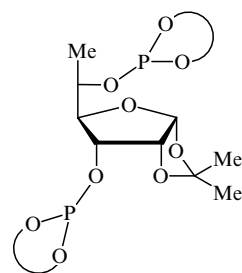
Более эффективна группа фосфопроизводных 6-дезоксид-аллозы, -D-глюкозы -L-талозы и -L-идозы **111–114**, располагающих дополнительным C^* -стереоцентром.^{178, 179}



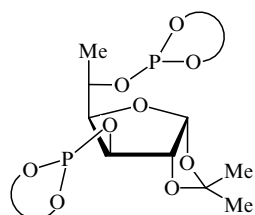
(1R,2R,3R,4R,5R)-**111a–h**



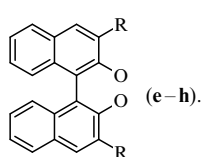
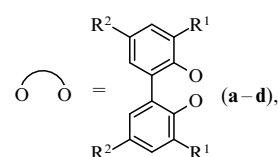
(1R,2R,3S,4R,5R)-**112a–h**



(1R,2R,3R,4R,5S)-**113a–h**



(1R,2R,3S,4R,5S)-**114a–h**



Соединение 111–114	R^1	R^2	Соединение 111–114	R
a	H	H	$(S_{ax})\text{-e}$	H
b	Bu^t	Bu^t	$(R_{ax})\text{-f}$	H
c	Bu^t	OMe	$(S_{ax})\text{-g}$	SiMe_3
d	SiMe_3	H	$(R_{ax})\text{-h}$	SiMe_3

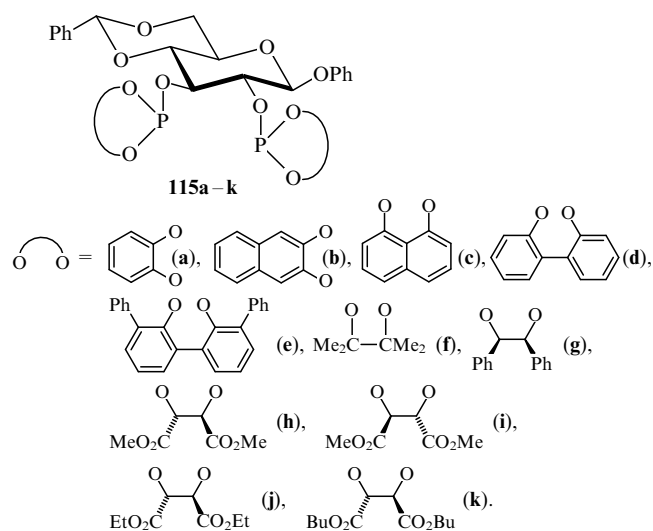
Использование этих лигандов в гидроформилировании стирола (реакция (13)) позволило достичь *ee* до 91% при исключительной региоселективности 99 : 1 (разветвленный : линейный продукты), что вполне сопоставимо с эффективностью лиганда BINAPHOS (**2**). Показано, что абсолютная конфигурация продукта определяется конфигурацией $C^*(3)$ -стереоцентра, а уровень энантиоселективности — кооперативным эффектом $C^*(3)$ - и $C^*(5)$ -стереоцентров. В результате исследования методами ЯМР и ИК-спектроскопии интермедиатов $[\text{RhH}(\text{CO})_2\text{L}]$ выяснилось, что лучшими стереоселекторами являются лиганды, которые занимают в координационном окружении атома Rh две экваториальные позиции. Динамическое равновесие между таким экваториальным и

экваториально-аксиальным связыванием приводит к уменьшению энантиоселективности.

В Rh-катализируемом гидрировании субстратов **4a,b,d** (реакция (2)) в присутствии дифосфита **111d**, имеющего объемные триметилсилильные заместители, получен *ee* более 99% при количественной конверсии;¹⁸⁰ а в Cu-катализируемом присоединении Et₂Zn к енону **9a** (реакция (4)) соединения **111–113** обеспечивают *ee* до 84%.¹⁸¹ Оптические выходы Rh-катализируемого гидросилилирования ацетофенона (реакция (5)) с участием дифосфитов **111–114** оказались скромнее — *ee* до 51%.¹⁸² Однако и здесь прослеживаются общие для этой серии лигандов закономерности: определяющее влияние стереохимии C*(3)-центра на конфигурацию продукта; благоприятное воздействие на энантиоселективность кооперативного эффекта стереоцентров C*(3) и C*(5) и увеличения размеров *орто*- и *пара*-заместителей в ароматических кольцах.

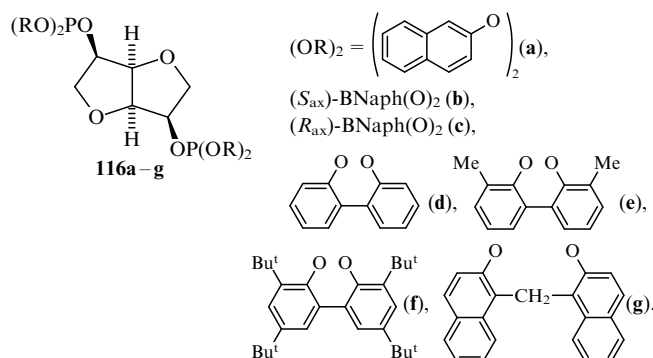
Следует особенно отметить использование лигандов **111–113** в Pd-катализируемом алкилировании субстрата **43** диметилмалонатом (реакция (8)). В стандартных условиях проведения эксперимента с участием дифосфита **112c** всего за 10 мин была достигнута 100%-я конверсия и оптический выход 95%.¹⁸³ На сегодняшний день это лучший результат в Pd-катализируемом аллильном алкилировании с применением P,P-бидентатных фосфитов.

На основе фенил-β-D-глюкопиранозида синтезирована¹⁸⁴ серия дифосфитных лигандов **115a–k** и их родиевых и платиновых комплексов, которые были изучены в реакции гидроформилирования различных субстратов.



Однако асимметрическая индукция оказалась невелика — *ee* 36% при использовании в качестве субстрата аллилацетата.

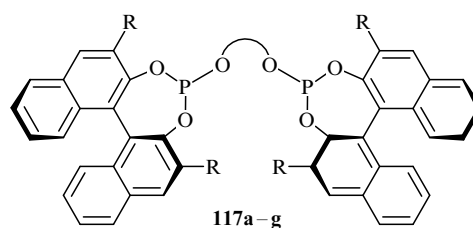
Лучшими стереоселекторами в этой группе лигандов являются дифосфитные производные диангидро-D-маннита **116**.¹⁸⁵



В частности, в Rh-катализируемом гидрировании сложного эфира **4a** (реакция (2)) лиганд **116e** обеспечивает *ee* до 98%, лиганд **116c** — до 96%, причем в обоих случаях абсолютная конфигурация продукта одинакова. Необходимо отметить еще один интересный факт, продемонстрированный серией лигандов **116a–g**: вопреки распространенной закономерности увеличение объема заместителей в *орто*- и *пара*-положении ароматических колец приводит к резкому снижению энантиоселективности. Так, катализатор на основе соединения **116f** приводит практически к рацемическому продукту.

4. Дифосфиты на основе BINOL и хиральных диолов

Чан с соавт.¹⁸⁶ предложил набор арилфосфитных структур на основе BINOL (**1**).[†]

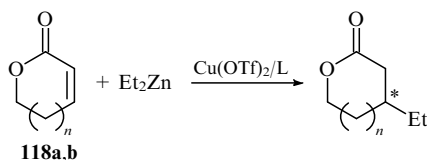


Соединение 117	R	
a	H	(<i>R</i> _{ax})-BNaph(O) ₂
b	Me	(<i>R</i> _{ax})-BNaph(O) ₂
c	H	(<i>R</i> _{ax})-3,3'-Me ₂ -BNaph(O) ₂
d	H	
e	H	
f	H	<i>o</i> -C ₆ H ₄ O ₂
g	H	

Эти соединения были исследованы в реакции Ni-катализируемого гидроцианирования алкенов. В частности, для стирала лиганд **117d** позволяет достичь *ee* 65%, для винилацетата — *ee* 73%.

Cu-Катализируемое присоединение Et₂Zn к циклическому енону **9a** (реакция (4)) реализуется с оптическими выходами до 90%, к енону **9b** — до 89%; в обеих реакциях лучшими оказались дифосфиты **117d,f**.¹⁸⁷ В качестве субстратов использовали также α,β-непредельные лактоны **118a,b**.¹⁸⁸ В случае лактона **118a** энантиоселективность достигает 92% при количественной конверсии, здесь также наиболее эффективен дифосфит **117d**. Однако переход к пятичленному циклу в лактоне **118b** сопровождается заметным снижением стереоиндукции (*ee* до 56%). Важно отметить, что методом РСА удалось установить¹⁸⁸ строение каталитически активного комплекса [Cu(MeCN)₂(**117d**)]⁺OTf[−].

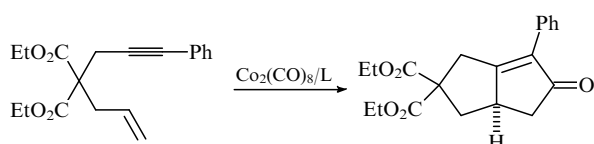
[†] Лиганд **117a** был описан ранее (см. работу⁷ и приведенные в ней ссылки).



$n = 1$ (a), 0 (b).

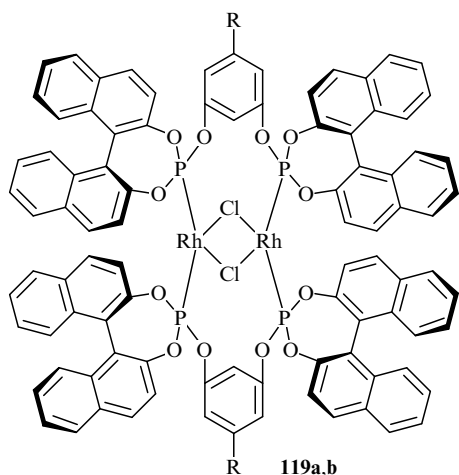
На основе дифосфита **117a** был получен комплекс $[\text{Rh}(\text{cod})\text{L}]^+\text{BF}_4^-$ (см.¹⁸⁹). В гидроформилировании стирола (реакция (13)) он продемонстрировал сходную с каталитической системой $[\text{Rh}(\text{асас})(\text{CO})_2]/\mathbf{117a}$ конверсию и энантиоселективность (*ee* до 28%). Как показали исследования методами ИК-спектроскопии и ЯМР ^{31}P , ^1H , это связано с формированием в ходе каталитического цикла одинакового интермедиата $[\text{RhH}(\text{CO})_2\text{L}]$.

Лиганд **117a** использовали также в Ir-катализируемом гидрировании прохиральных арилиминов (*ee* до 12%)¹⁹⁰ и Со-катализируемой внутримолекулярной реакции Посона–Хана.¹⁹¹



С помощью масс-спектрометрии (метод электроспрея) и спектроскопии ЯМР ^{31}P были зафиксированы кобальт-фосфитный предкатализатор и кобальт-фосфит-алкильный интермедиат каталитического процесса. При варьировании субстратов наилучший результат (*ee* до 75%) был достигнут с арилзамещенными 1,6-алкинами.

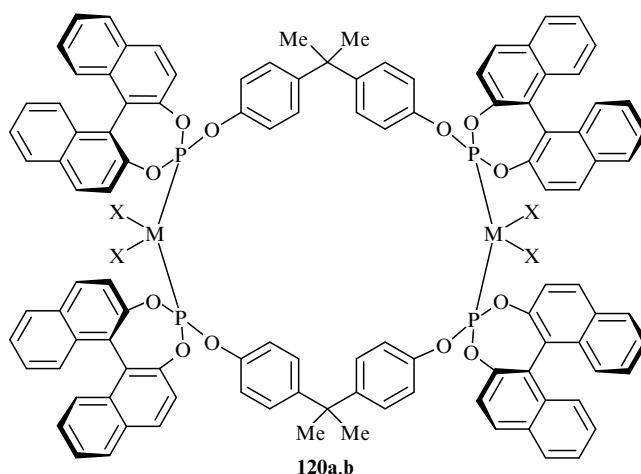
Следует отметить интересные димерные родиевые комплексы **119a,b**, построенные на основе лигандов, родственных дифосфитам **117a–g**.¹⁹²



$\text{R} = \text{H}$ (a), OMe (b).

Строение соединения **119a** доказано методом РСА. В гидросилилировании ацетофенона (реакция (5)) комплексы **119a,b** показали низкую энантиоселективность (*ee* не более 20%).

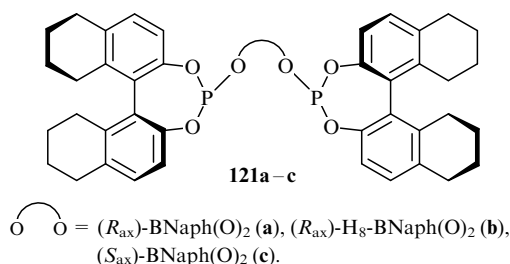
Заслуживают внимания и необычные биядерные металлокомплексы **120a,b** с 28-членным макроциклом.¹⁹³



$\text{M} = \text{Pd}$, $\text{X} = \text{Cl}$ (a); $\text{M} = \text{Pt}$, $\text{X} = \text{I}$ (b).

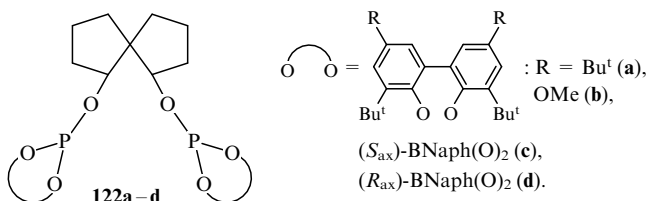
Получение подобных соединений по сути представляет собой синтез хиральных супрамолекулярных структур.

Отличными стереоселекторами оказались дифосфиты **121a–c** на основе $\text{H}_8\text{-BINOL}$ (**13**).¹⁹⁴ В Cu-катализируемом присоединении Et_2Zn к енонам **9a–c** (реакция (4)) получен *ee* 97–99% при конверсии 92–99%.

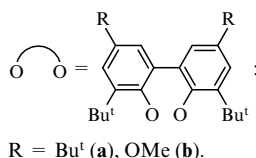
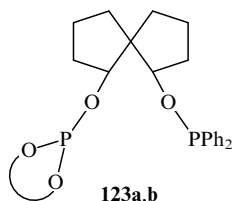


Установлено, что конфигурация продуктов реакций и уровень энантиоселективности не меняются с изменением конфигурации мостикового фрагмента лигандов. При этом оптический и химический выходы весьма чувствительны к природе растворителя: они увеличиваются при замене толуола и метилхлорида на обладающий более ярко выраженными электронодонорными свойствами диэтиловый эфир. Фосфит **121a** был использован и в присоединении Me_2Zn к циклическому енону **9c** (реакция (4)), при этом оптический выход достигал 99%. Это лучший результат в данной реакции, представляющей собой ключевую стадию синтеза противоракового препарата клавуларина В (clavulanic B). Лиганд **121a** также оказался эффективен в реакции с участием Me_3Al и субстрата **9a**: при высокой конверсии получен *ee* 96%.¹⁹⁵

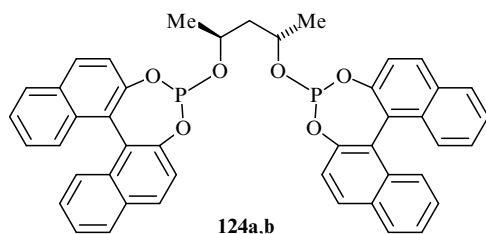
В работе¹⁹⁶ описан синтез серии дифосфитов **122a–d** на основе *цис*, *транс*-спиро[4.4]нонан-1,6-диола.



Попытка получить их диастереомеры на основе *цис,цис*-спиро[4.4]нонан-1,6-диола не увенчалась успехом вследствие стерических препятствий — близкого расположения объемных заместителей. Поэтому удалось синтезировать лишь менее стерически затрудненные фосфинофосфитные лиганды **123a,b**. Соединения **122a–d** и **123a,b** были изучены в Rh-катализируемом гидроформилировании стирола (реакция (13)) и продемонстрировали умеренную энантиоселективность — *ee* до 65%.



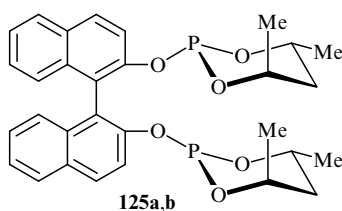
В то же время один из лигандов на основе (2*R*,4*R*)-пентадиола **124a,b** в Pt-катализируемом гидроформилировании стирола (реакция (13)) обеспечивает *ee* до 91%.¹⁹⁷



(2*R*,4*R*)-бис(*R*_{ax}) (a), (2*R*,4*R*)-бис(*S*_{ax}) (b).

Интересно, что эффективен только диастереомер **124a**, где проявляется кооперативный эффект аксиальной и центральной хиральности. Выделены и исследованы каталитически активные *цис*-хелатные комплексы [PtCl₂(**124a**)] и [PtCl(SnCl₃)(**124a**)].

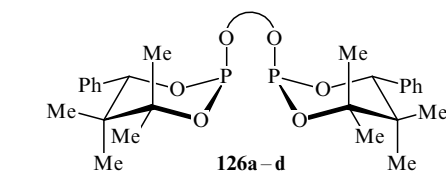
Выше рассматривались дифосфиты с фосфорными центрами на основе BINOL или атропоизомерных дифенилдиолов. Однако известны и системы с фосфоциклами на основе оптически активных алифатических диолов. Примерами могут служить лиганды **125a,b**.¹⁹⁸



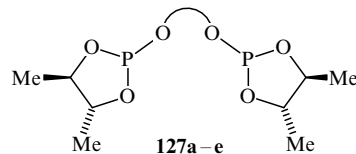
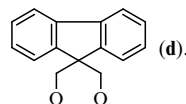
(*R*_{ax})-бис(4*R*,6*R*) (a), (*S*_{ax})-бис(4*R*,6*R*) (b).

Получены и исследованы методами мультаядерного ЯМР и PCA соответствующие *цис*-хелатные комплексы [PtCl₂(L)] и [PtCl(SnCl₃)L]; Pt- и Rh-катализируемое гидроформилирование стирола (реакция (13)) с участием соединений **125a,b** приводит к умеренной региоселективности и оптическим выходам не более 39%.

Заслуживают упоминания дифосфитные производные стерически затрудненных хиральных диолов **126**, **127**, содержащие, в частности, диоксафосфоринановые циклы в заторможенной конформации кресла.^{199, 200}



$\text{O}=\text{O} = o\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ (a), $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ (b), $\text{OCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{O}$ (c),



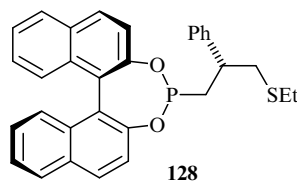
$\text{O}=\text{O} =$ (a), (b), $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ (c),

(*R*_{ax})-BNaph(O)₂ (d), (*S*_{ax})-BNaph(O)₂ (e).

Строение соединений **126a** и **127d** уточнено методом PCA. На основе лигандов **126a–d** получены комплексы [Mo(CO)₄L] и [(BH₃)₂L], которые могут быть использованы в асимметрическом катализе, например в гидроформилировании и сопряженном присоединении.

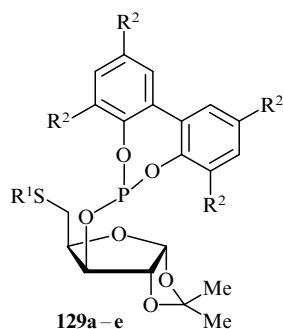
V. Другие группы хиральных фосфитных лигандов

В первую очередь заслуживают обсуждения P,S-бидентатные фосфиты. Так, описаны синтезы лиганда **128** и его комплексов [Pd(alkene)L] (alkene — фумаронитрил, малеиновый ангидрид, пентадиенон)²⁰¹ и [Rh(cod)L]⁺BF₄[–] (см.²⁰²). Эти соединения детально изучены с помощью методов мультаядерного ЯМР, масс-спектрометрии и PCA.



Методом 2D ЯМР (NOESY) показано, что [Pd(alkene)L] в растворе представлен двумя стереоизомерами благодаря относительно свободному вращению алкеновых лигандов. Фосфит **128** использован в реакции аллильного замещения с участием несимметричного субстрата **39a** и диметилмалоната (реакция (7)), причем в качестве предкатализаторов были выбраны [RhCl(cod)]₂, [IrCl(cod)]₂ и [Pd(1,3-Ph₂Al)Cl]₂. Лучшая стереоиндукция наблюдалась в случае родиевого комплекса (*ee* до 81%), для соединений иридия и палладия получен *ee* 68–70%.

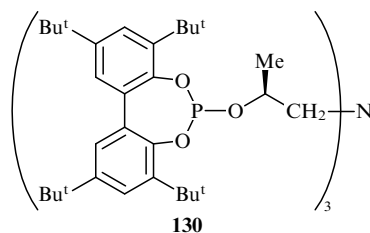
Серия сульфидфосфитных лигандов **129a–e** на основе ксилофуранозы была изучена¹⁶² в реакции Cu-катализируемого сопряженного присоединения Et₂Zn к снону **9a** (реакция (4)).



Соединение 129	R ¹	R ²
a	Me	Bu ⁱ
b	Pr ⁱ	Bu ^t
c	Ph	Bu ^t
d	Pr ⁱ	H
e	Ph	H

В отличие от P,P-бидентатных систем, оптические выходы в этом случае оказались весьма скромными — не более 41%. Ir-катализируемое гидрирование итаконовой кислоты протекает с энантиоселективностью до 51%, а при Rh-катализируемом гидроформилировании стирола получен рацемический продукт. Возможно, причина в том, что в каталитическом интермедиате гидроформилирования лиганды координированы с атомом родия монодентатно (через атом Р).²⁰³

Отметим также успешное применение формально P,P,P,N-тетрадентатного лиганда **130** в Rh-катализируемом гидросилилировании ацетофенона (реакция (5), достигнут ee до 81%).²⁰⁴



Следует подчеркнуть, что при координации с [RhCl(cod)]₂ фосфит **130** ведет себя как P,P-бидентатный лиганд. В целом примеры фосфитов, не относящихся к трем основным рассмотренным выше классам, пока весьма немногочисленны.

VI. Заключение

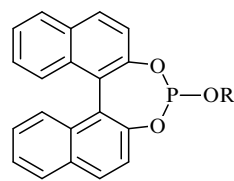
Из представленного материала видно, что исследование хиральных фосфитов развивается очень динамично. Более 400 таких соединений используют в асимметрическом катализе — в процессах гидрирования C=C- и C=N-связей, гидроформилирования, гидросилилирования C=C- и C=O-связей, гидроборирования-окисления, аллильного замещения, сопряженного присоединения, гидровинилирования, гидроцианирования, в реакциях Хека, Дильса-Альдера и Посона-Хана.

Основные результаты, полученные при использовании оптически активных фосфитов в процессах энантиоселективного катализа, кратко суммированы в табл. 2. Из ее данных следует, что значительные успехи достигнуты в гидрировании, сопряженном присоединении, аллильном замещении. С другой стороны, представляется целесообразным широкое использование P-монодентатных систем в гидроформилировании, а P,P-бидентатных — в гидросилилировании кетонов. Необходимо также дальнейшее освоение процессов, в которых хиральные фосфиты пока применяются ограниченно, а именно: гидросилилирования-окисления и гидроборирования-окисления C=C-связей, гидровинилирования, а также упомянутых выше именных реакций. Наконец, есть все основания обратиться к таким асимметрическим каталитическим превращениям, в которых до сих пор подобные лиганды

практически не использовались, в первую очередь речь может идти о переносе водорода, кросс-сочетании и энантиоселективных перегруппировках.

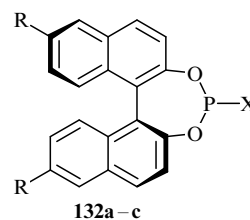
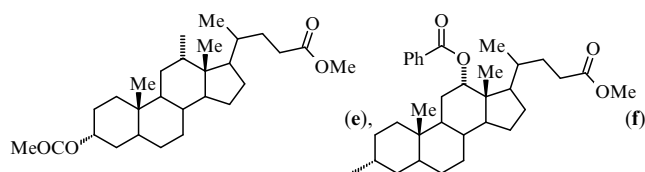
Можно отметить ряд не решенных пока актуальных проблем и возможных «точек роста» химии хиральных фосфитных лигандов. Так, необходимо наращивать усилия по исследованию механизмов каталитических реакций. Его результаты будут служить основой для рекомендаций по подбору условий эксперимента и для целенаправленного синтеза наиболее эффективных лигандов. До сих пор эти задачи приходится решать в основном эмпирическим путем. Определенный успех достигнут в изучении механизма гидроформилирования и в меньшей степени — аллильного замещения с участием P,P-бидентатных фосфитов. Для других реакций (и других лигандных групп) информации пока очень мало. Это особенно справедливо для популярного класса P-монодентатных фосфитов. Например, отсутствует должное теоретическое понимание причин их высокой асимметризирующей активности в гидрировании (ранее необходимым условием таковой считалось P,P-бидентатное хелатирование), и соответствующие исследования только начаты.²⁰⁶

В настоящее время особенно широко используются P-монодентатные хиральные фосфиты. Однако разные группы лигандов внутри этого класса изучены крайне неравномерно. Наибольшее внимание уделяется производным BINOL (**1**) и TADDOL (**19**). Так, совсем недавно сообщалось о получении новой серии эфиров и амидоэфиров BINOL **131** и **132**.



131a-f ((S_{ax}) и/или (R_{ax}))

R = Et (**a**), cyclo-C₆H₁₁ (**b**), Bu^t (**c**), 9-флуоренил (**d**),



Соединение 132	X	R
a	N(CH ₂) ₄	H
b	NMe(OMe)	H
c	NMe ₂	Br

Лиганды **131a-d** нашли применение в Rh-катализируемом комбинаторном гидрировании,²⁰⁷ а соединения **132a,b** — в интересной реакции сопряженного присоединения арилборных кислот к α,β-ненасыщенным субстратам (прекатализатор — [Rh(acac)(C₂H₄)₂]).²⁰⁸ Продолжаются исследования по сопоставлению таких систем с классическими дифосфиновыми лигандами; в частности, выявлены преимущества амидофосфитов не только по энантиоселективности, но и по каталитической активности в Rh-катализируемом гидрировании (реакция (2)).²⁰⁹ Например, менее получаса требуется амидофосфиту **132c** для количественной конверсии субстрата **4d**, при этом оптический выход продукта составляет 94%.

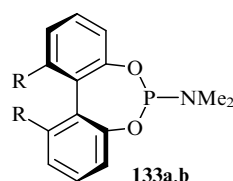
Таблица 2. Сравнительная энантиоселективность хиральных фосфитов в основных каталитических реакциях (указаны максимальные значения *ee*, %).

Тип лигандов	Гидрирование C=C-связей	Ссылки	Гидроформирование	Ссылки	Гидросилилирование кетонов	Ссылки	Гидросилилирование или гидроборирование – окисление C=C-связей	Ссылки	Аллильное замещение	Ссылки	Сопряженное присоединение R ₂ Zn к енонам	Ссылки
<i>P-Монодентатные</i>												
Фосфиты на основе												
BINOL	99	12, 13	—		—		—		96	9	87	10, 11
бифенилдиолов	75	57	—		—		—		—		—	
TADDOL	—		—		25	63	—		—		96	64, 65
углеводов	—		—		58	72	—		—		—	
Амидофосфиты на основе												
BINOL	> 99	45	—		—		99	43, 44	97	38	> 99	27
бифенилдиолов	—		—		—		—		87	38	99	58–60
TADDOL	—		—		—		—		—		71	67
углеводов	94	76	—		—		—		—		—	
<i>P,N-Бидентатные</i>												
Оксазолиновые	> 99	91, 92	—		95	94	—		> 99	91, 92	94	85–87
Азиновые	—		—		—		59	100	95	107	61	106
Аминные	67	109	16	108	94	205	—		61	111	63	115
Иминные	—		—		50	110	—		82	110	—	
<i>P,P-Бидентатные</i>												
Фосфинофосфиты	> 99	163	97	143	—		—		83	156	62	155
Фосфиноамидофосфиты	99	165	74	165	—		—		—		—	
Фосфитоамидофосфиты	99	171	65	170	—		—		—		—	
Диамидофосфиты	90	172	—		—		—		—		89	172, 173
Дифосфиты на основе												
углеводов	> 99	180	91	178, 179	51	182	—		97	177	84	181
BINOL и хиральных диолов	—		91	197	81 ^a	204	—		—		99	194
<i>P,S-Бидентатные</i>	51	203	0	203	—		—		81	201, 202	41	162

^a Для формально P,P,P,N-тетрадентатного лиганда **130**.

Постоянно расширяется и область применения таких лигандов. Так, амидофосфит (*R*_{ax}, *R*_C)-**7n** успешно (с энантиоселективностью до 97%) использован в новой Ir-катализируемой реакции аллильной этерификации ахиральных аллильных карбонатов фенолятами щелочных металлов.²¹⁰ Весьма существенно, что последние разработки в Cu-катализируемом присоединении Me₂Zn к ациклическим нитроалкенам (*ee* до 98%)²¹¹ открыли принципиально новые пути получения важных биоактивных соединений — цикламеноло А, криптофицинов, антибиотиков β-метилкарбопиненового ряда.

В то же время дальнейшее увеличение числа фосфитных (амидофосфитных) производных BINOL и TADDOL путем варьирования природы экзоциклических заместителей представляет собой сугубо экстенсивный и во многом уже исчерпанный подход. Так, достигнутый с участием фосфитов **131e,f** в Cu-катализируемом присоединении Et₂Zn к ациклическим енонам уровень энантиоселективности в 78% (см.²¹²) оказался меньшим, чем для более простых лигандов **3t,u**. На наш взгляд, более продуктивно расширение круга P-монодентатных систем на основе замещенных дифенилдиолов и, возможно, различных моноподерных фенолов. Примерами могут служить амидофосфиты **133a,b** на основе аксиально-хиральных бифенилдиолов.²⁰⁸



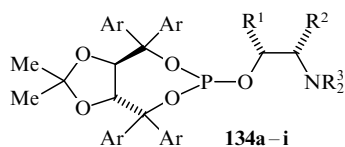
R = OMe (a), Ph (b).

Еще более перспективным представляется использование ахиральных фенолов, как это сделано, например, в синтезе лигандов типа **16** и **17**. Такие соединения (при всей относительной доступности BINOL и TADDOL) представляют собой несомненный шаг вперед в получении как можно более простых и дешевых P-монодентатных лигандов.

В настоящее время известно лишь несколько монодентатных систем с P-стереоцентрами. Однако установлено, что лиганды с асимметрическими донорными атомами особенно успешно обеспечивают асимметрическую индукцию, поэтому их синтез представляется одним из перспективных направлений в рассматриваемой области катализа.

Среди P,N-бидентатных фосфитов дальнейшего изучения заслуживают структуры с оксазолиновыми фрагментами и фосфитные производные оснований Шиффа. Среди них могут оказаться удобные и эффективные системы на основе бифенилдиолов и со стереогенными атомами фосфора.

Для достаточно разнообразных аминфосфитов, по нашему мнению, необходимо найти адекватные области каталитического применения. Недавний пример — использование лигандов **134a–i** в Rh-катализируемом гидросилилировании серии прохиральных кетонов.²⁰⁵



Соединение 134	Ar	R ¹	R ²	R ³
a	Ph	Ph	Me	H
b	Ph	Ph	Me	Me
c	Ph	H	H	Me
d	Ph	H	Me	Me
e	Ph	Ph	H	Me
f	Ph	Ph	Me	(CH ₂) ₄ (см. ^a)
g	Ph	Ph	Me	(CH ₂) ₅ (см. ^a)
h	Ph	Ph	Ph	Me
i	2-Нафтил	Ph	Me	Me

^a В данных случаях это R³ — R³.

Наилучшие результаты получены с аминфосфитом **134b**: при восстановлении ацетофенона *ee* 80%, β-нафтилметилкетона — 94%.

Как уже отмечалось, одна из наиболее эффективных групп Р,Р-бидентатных лигандов — фосфинофосфиты. Нет сомнения, что исследования по их использованию в асимметрическом катализе будут продолжаться. Однако, на наш взгляд, не менее важен синтез лигандов, в состав которых входят фосфорные центры различной природы при отсутствии фрагментов со связями Р—С. Такие соединения (фосфитоамидофосфиты, несимметричные бисамидофосфиты) достаточно легко получить путем фосфорилирования соответствующих аминспиртов и диаминов. Данные табл. 2 свидетельствуют о первых серьезных успехах при использовании этих лигандов в каталитических реакциях.

Примеры фосфитных лигандов с планарной хиральностью пока отсутствуют, хотя такого рода хиральные фосфины давно известны, достаточно многочисленны и являются превосходными стереоселекторами.^{1,5} Следовательно, есть все основания ожидать появления планарно-хиральных фосфитов, тем более что способ получения подходящих исходных соединений (например, ферроценового ряда) уже разработан.²¹³

В области координационной химии можно ожидать продолжения работ по изучению закономерностей комплексообразования основных групп лигандов с каталитически активными металлами. В настоящее время далеко не для всех эффективных в катализе фосфитов выделены и подробно изучены комплексы с переходными металлами. Особенно это касается Р-монодентатных соединений, координационное поведение которых изучено в целом хуже, чем Р,Р- и Р,Н-бидентатных систем. Лучше известно строение производных родия, палладия и иридия; о комплексах меди сведений очень мало. Очевидно, для каждой группы лигандов важно сочетать каталитический эксперимент с исследованием строения каталитически активных комплексов и интермедиатов каталитического цикла.

Представляется полезным для каждого класса хиральных фосфитов синтезировать серию однотипных комплексов с различными лигандами. Их спектральные характеристики позволят оценить электронодонорные свойства лигандов, что важно для прогнозирования их каталитической эффективности. Интерес исследователей к оптически активным фосфитам постоянно растет. Об этом свидетельствуют и

недавно опубликованные обобщающие работы, посвященные проблемам асимметрического синтеза.^{214,215} Можно с уверенностью сказать, что использование хиральных фосфитов открыло новую главу в координационной химии и асимметрическом катализе.

Литература

1. *Catalytic Asymmetric Synthesis*. (Ed. I.Ojima). Wiley, New York, 2000
2. Ю.Н.Кукушкин. *Реакционная способность координационных соединений*. Химия, Ленинград, 1987
3. J.Ansell, M.Wills. *Chem. Soc. Rev.*, **31**, 259 (2002)
4. D.J.Wink, T.J.Kwok, A.Yee. *Inorg. Chem.*, **29**, 5006 (1990)
5. К.Н.Гаврилов, А.И.Полосухин. *Успехи химии*, **69**, 721 (2000)
6. К.Н.Гаврилов, И.С.Михель. *Коорд. химия*, **24**, 883 (1998)
7. К.Н.Гаврилов, И.С.Михель. *Коорд. химия*, **25**, 83 (1999)
8. К.Н.Гаврилов, Д.В.Лечкин. *Коорд. химия*, **24**, 3 (1998)
9. K.Fuji, N.Kinoshita, K.Tanaka, T.Kawabata. *Chem. Commun.*, 2289 (1999)
10. A.Alexakis, C.Benhaim, X.Fournieux, A.van den Heuvel, J.-M.Levêque, S.March, S.Rosset. *Synlett*, 1811 (1999)
11. A.Alexakis, C.Benhaim. *Eur. J. Org. Chem.*, 3221 (2002)
12. M.T.Reetz, G.Mehler. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 3889 (2000)
13. I.V.Komarov, A.Börner. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 1197 (2001)
14. W.Chen, J.Xiao. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 2897 (2001)
15. M.T.Reetz, G.Mehler, A. Meiswinkel, T.Sell. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 7941 (2002)
16. J.A.J.Breuzard, M.L.Tommasino, M.C.Bonnet, M.Lemaire. *J. Organomet. Chem.*, **616**, 37 (2000)
17. R.Hulst, N.K.de Vries, B.L.Feringa. *Tetrahedron: Asymmetry*, **5**, 699 (1994)
18. A.H.M.de Vries, A.Meetsma, B.L.Feringa. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 2374 (1996)
19. L.A.Arnold, R.Imbos, A.Mandoli, A.H.M.de Vries, R.Naasz, B.L.Feringa. *Tetrahedron*, **56**, 2865 (2000)
20. B.L.Feringa. *Acc. Chem. Res.*, **33**, 346 (2000)
21. B.L.Feringa, M.Pineschi, L.A.Arnold, R.Imbos, A.H.M.de Vries. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 2620 (1997)
22. F.Badalassi, P.Crotti, F.Macchia, M.Pineschi, A.Arnold, B.L.Feringa. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 7795 (1998)
23. J.P.G.Versleijen, A.M. van Leusen, B.L.Feringa. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 5803 (1999)
24. R.Imbos, M.H.G.Brilman, M.Pineschi, B.L.Feringa. *Org. Lett.*, **1**, 623 (1999)
25. R.Naasz, L.A.Arnold, M.Pineschi, E.Keller, B.L.Feringa. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1104 (1999)
26. R.Imbos, A.J.Minnaard, B.L.Feringa. *Tetrahedron*, **57**, 2485 (2001)
27. R.Naasz, L.A.Arnold, A.J.Minnaard, B.L.Feringa. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 927 (2001)
28. F.Bertozzi, P.Crotti, F.Macchia, M.Pineschi, B.L.Feringa. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 930 (2001)
29. R.Naasz, L.A.Arnold, A.J.Minnaard, B.L.Feringa. *Chem. Commun.*, 735 (2001)
30. L.A.Arnold, R.Naasz, A.J.Minnaard, B.L.Feringa. *J. Org. Chem.*, **67**, 7244 (2002)
31. H.Malda, A.W. van Zijl, L.A.Arnold, B.L.Feringa. *Org. Lett.*, **3**, 1169 (2001)
32. N.Sewald, V.Wendisch. *Tetrahedron: Asymmetry*, **9**, 1341 (1998)
33. A.Alexakis, C.Benhaim. *Org. Lett.*, **2**, 2579 (2000)
34. Y.H.Choi, J.Y.Choi, H.Y.Yang, Y.H.Kim. *Tetrahedron: Asymmetry*, **13**, 801 (2002)
35. O.Huttenlocher, E.Laxman, H.Waldmann. *Chem. Eur. J.*, **8**, 4767 (2002)
36. B.Bartels, G.Helmchen. *Chem. Commun.*, 741 (1999)
37. B.Bartels, C.Garcia-Yebra, F.Rominger, G.Helmchen. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2569 (2002)
38. T.Ohmura, J.F.Hartwig. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 15164 (2002)
39. G.Franciò, C.G.Arena, F.Faraone, C.Graiff, M.Lanfranchi, A.Tiripicchio. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1219 (1999)
40. C.G.Arena, G.P.Calabrò, G.Franciò, F.Faraone. *Tetrahedron: Asymmetry*, **11**, 2387 (2000)

41. G.Franciò, F.Faraone, W.Leitner. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 736 (2002)
42. L.J.Gooben. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 3775 (2002)
43. J.F.Jensen, B.Y.Svendsen, T.V.la Cour, H.L.Pedersen, M.Johannsen. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4558 (2002)
44. M.F.P.Ma, K.Li, Z.Zhou, C.Tang, A.S.C.Chan. *Tetrahedron: Asymmetry*, **10**, 3259 (1999)
45. M.van den Berg, A.J.Minnaard, E.P.Schudde, J. van Esch, A.H.M.de Vries, J.G.de Vries, B.L.Feringa. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11539 (2000)
46. M. van den Berg, R.M.Haak, A.J.Minnaard, A.H.M.de Vries, J.G.de Vries, B.L.Feringa. *Adv. Synth. Catal.*, **344**, 1003 (2002)
47. X.Jia, R.Guo, X.Li, X.Yao, A.S.C.Chan. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 5541 (2002)
48. D.Peña, A.J.Minnaard, J.G.de Vries, B.L.Feringa. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 14552 (2002)
49. P.Müller, P.Nurg, G.Bernardinelli. *Helv. Chim. Acta*, **83**, 843 (2000)
50. F.-Y. Zhang, A.S.C. Chan. *Tetrahedron: Asymmetry*, **9**, 1179 (1998)
51. O.Zeng, H.Liu, X.Cui, A.Mi, Y.Yiang, X.Li, M.C.K.Choi, A.S.C.Chan. *Tetrahedron: Asymmetry*, **13**, 115 (2002)
52. O.Zeng, H.Liu, X.Cui, A.Mi, Y.Yiang, X.Li, M.C.K.Choi, A.S.C.Chan. *Tetrahedron*, **58**, 8799 (2002)
53. Y.Fu, J.-H.Xie, A.-G.Hu, H.Zhou, L.-X.Wang, Q.-L.Zhou. *Chem. Commun.*, 480 (2002)
54. A.-G.Hu, Y.Fu, J.-H.Xie, H.Zhou, L.-X.Wang, Q.-L.Zhou. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 2348 (2002)
55. H.Zhou, W.-H.Wang, Y.Fu, J.-H.Xie, W.-J.Shi, L.-X.Wang, Q.-L.Zhou. *J. Org. Chem.*, **68**, 1582 (2003)
56. K.Nozaaki, N.Sakai, T.Nanno, T.Higashijima, S.Mano, T.Horiuchi, H.Takaya. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 4413 (1997)
57. W.Chen, J.Xiao. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 8737 (2001)
58. A.Alexakis, S.Rosset, J.Allamand, S.March, F.Guillen, C.Benhaim. *Synlett*, 1375 (2001)
59. L.M.Urbaneja, A.Alexakis, N.Krause. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 7887 (2002)
60. A.Alexakis, C.Benhaim, S.Rosset, M.Humam. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5262 (2002)
61. O.Knopff, A.Alexakis. *Org. Lett.*, **4**, 3835 (2002)
62. A.Alexakis, K.Croset. *Org. Lett.*, **4**, 4147 (2002)
63. J.-I.Sakaki, W.B.Schweizer, D.Seebach. *Helv. Chim. Acta*, **76**, 2654 (1993)
64. A.Alexakis, J.Vastra, J.Burton, C.Benhaim, P.Mangeney. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 7869 (1998)
65. A.Alexakis, J.Burton, J.Vastra, C.Benhaim, X.Fournieux, A. van den Heuvel, J.-M.Levêque, F.Mazé, S.Rosset. *Eur. J. Org. Chem.*, 4011 (2000)
66. A.Alexakis, C.Benhaim. *Tetrahedron: Asymmetry*, **12**, 1151 (2001)
67. E.Keller, J.Maurer, R.Naasz, T.Schader, A.Meetsma, B.L.Feringa. *Tetrahedron: Asymmetry*, **9**, 2409 (1998)
68. F.Bertozzi, P.Crotti, F.Macchia, M.Pineschi, A.Arnold, B.L.Feringa. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 4893 (1999)
69. R.Imbos, A.J.Minnaard, B.L.Feringa. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 184 (2002)
70. D.Steinborn, H.Juncke. *Chem. Rev.*, **100**, 4283 (2000)
71. M.Stolmar, C.Floriani, G.Gervasio, D.Viterbo. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1119 (1997)
72. A.Suarez, A.Pizzano, I.Fernandez, N.Khiar. *Tetrahedron: Asymmetry*, **12**, 633 (2001)
73. E.E.Nifant'ev, M.P.Koroteev, A.M.Koroteev, V.K.Belsky, A.I.Stash, M.Yu.Antipin, K.A.Lyssenkov, L.Cao. *J. Organomet. Chem.*, **587**, 18 (1999)
74. D.Vos, A.M.Arif, R.D.Ernst. *J. Organomet. Chem.*, **553**, 277 (1998)
75. A.Bayer, U.Thewalt, B.Rieger. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 199 (2002)
76. A.Bayer, D.Murszat, U.Thewalt, B.Rieger. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2614 (2002)
77. A.Alexakis, J.Vastra, J.Burton, P.Mangeney. *Tetrahedron: Asymmetry*, **8**, 3193 (1997)
78. J.-M.Brunel, O.Chiodi, B.Faure, F.Fotiadu, G.Buono. *J. Organomet. Chem.*, **529**, 285 (1997)
79. A.Bohac, M.Lettrichova, P.Hrnciar, M.Hutta. *J. Organomet. Chem.*, **507**, 23 (1996)
80. A.Tillack, R.Selke, Ch.Fischer, D.Bilda, K.Kortus. *J. Organomet. Chem.*, **518**, 79 (1996)
81. K.N.Гаврилов, Е.Ю.Жоров. *Журн. неорг. химии*, **38**, 1544 (1993)
82. R.Prêtôt, G.C.Lloyd-Jones, A.Pfaltz. *Pure Appl. Chem.*, **70**, 1035, (1998)
83. R.Prêtôt, A.Pfaltz. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 323 (1998)
84. A.Pfaltz. *J. Heterocycl. Chem.*, **36**, 1437 (1999)
85. A.K.H.Knöbel, I.H.Escher, A.Pfaltz. *Synlett*, 1429 (1997)
86. A.Pfaltz. *Synlett*, 835 (1999)
87. I.H.Escher, A.Pfaltz. *Tetrahedron*, **56**, 2879 (2000)
88. K.N.Gavrilov, O.G.Bondarev, R.V.Lebedev, A.I.Polosukhin, A.A.Shiryayev, S.E.Lyubimov, P.V.Petrovskii, S.K.Moiseev, V.N.Kalinin, N.S.Ikonnikov, V.A.Davankov, A.V.Korostylev. *J. Organomet. Chem.*, **655**, 204 (2002)
89. A.I.Polosukhin, O.G.Bondarev, S.E.Lyubimov, A.V.Korostylev, K.A.Lyssenkov, V.A.Davankov, K.N.Gavrilov. *Tetrahedron: Asymmetry*, **12**, 2197 (2001)
90. O.G.Bondarev, S.E.Lyubimov, A.A.Shiryayev, N.E.Kadilnikov, V.A.Davankov, K.N.Gavrilov. *Tetrahedron: Asymmetry*, **13**, 1587 (2002)
91. R.Hilgraf, A.Pfaltz. *Synlett*, 1814 (1999)
92. A.Pfaltz, J.Blankenstein, R.Hilgraf, E.Hörmann, S.McIntyre, F.Menges, M.Schönleber, S.P.Smidt, B.Wüstenberg, N.Zimmermann. *Adv. Synth. Catal.*, **345**, 33 (2003)
93. К.Н.Гаврилов, О.Г.Бондарев, В.Н.Царев, А.А.Ширяев, С.Е.Любимов, А.С.Кучеренко, В.А.Даванков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 116 (2003)
94. D.K.Heldmann, D.Seebach. *Helv. Chim. Acta*, **82**, 1096, (1999)
95. C.G.Arena, D.Drommi, F.Faraone. *Tetrahedron: Asymmetry*, **11**, 4753 (2000)
96. C.G.Arena, D.Drommi, F.Faraone. *Tetrahedron: Asymmetry*, **11**, 2765 (2000)
97. D.Drommi, F.Faraone, G.Franciò, D.Belletti, C.Graiff, A.Tiripicchio. *Organometallics*, **21**, 761 (2002)
98. G.Delapierre, J.M.Brunel, T.Constantieux, G.Buono. *Tetrahedron: Asymmetry*, **12**, 1345 (2001)
99. R.Kranich, K.Eis, O.Geis, S.Mühle, J.W.Bats, H.-G.Schmalz. *Chem. Eur. J.*, **6**, 2874 (2002)
100. F.Blume, S.Zemolka, T.Fey, R.Kranich, H.-G.Schmalz. *Adv. Synth. Catal.*, **344**, 868 (2002)
101. J.M.Brunel, T.Constantieux, G.Buono. *J. Org. Chem.*, **64**, 8940 (1999)
102. J.M.Brunel, T.Constantieux, A.Labande, F.Lubatti, G.Buono. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 5971 (1997)
103. T.Constantieux, J.-M.Brunel, A.Labande, G.Buono. *Synlett*, 49 (1998)
104. G.Muchow, J.M.Brunel, M.Maffei, O.Pardigon, G.Buono. *Tetrahedron*, **54**, 10435 (1998)
105. J.M.Brunel, B.Del Campo, G.Buono. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 9663 (1998)
106. G.Delapierre, T.Constantieux, J.M.Brunel, G.Buono. *Eur. J. Org. Chem.*, 2507 (2000)
107. J.M.Brunel, A.Tenaglia, G.Buono. *Tetrahedron: Asymmetry*, **11**, 3585 (2000)
108. C.Saluzzo, J.Breuzard, S.Pellet-Rostaing, M.Vallet, F.LeGuyader, M.Lemaire. *J. Organomet. Chem.*, **643**, 98 (2002)
109. O.Huttenloch, E.Laxman, H.Waldmann. *Chem. Commun.*, 673 (2002)
110. K.N.Gavrilov, O.G.Bondarev, R.V.Lebedev, A.A.Shiryayev, S.E.Lyubimov, A.I.Polosukhin, G.V.Grintselev-Knyazev, K.A.Lyssenkov, S.K.Moiseev, N.S.Ikonnikov, V.N.Kalinin, V.A.Davankov, A.V.Korostylev, H.-J.Gais. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1367 (2002)
111. A.I.Polosukhin, O.G.Bondarev, A.V.Korostylev, R.Hilgraf, V.A.Davankov, K.N.Gavrilov. *Inorg. Chim. Acta*, **323**, 55 (2001)
112. О.Г.Бондарев, К.Н.Гаврилов, В.Н.Царев, В.А.Даванков, Г.-Й.Гайс. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1604 (2002)
113. B.Gotov, H.-G.Schmalz. *Org. Lett.*, **3**, 1753 (2001)
114. О.Г.Бондарев, К.Н.Гаврилов, В.Н.Царев, В.А.Даванков, Р.В.Лебедев, С.К.Моисеев, В.Н.Калинин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 484 (2002)
115. M.Dieguez, A.Ruiz, C.Claver. *Tetrahedron: Asymmetry*, **12**, 2861 (2001)
116. 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)

117. К.Н.Гаврилов, А.В.Коростылев, Г.И.Тимофеева, А.И.Полосухин, О.Г.Бондарев, П.В.Петровский. *Коорд. химия*, **24**, 610 (1998)
118. И.С.Михель, К.Н.Гаврилов, А.И.Ребров. *Журн. неорг. химии*, **44**, 1634 (1999)
119. А.И.Полосухин, К.Н.Гаврилов, О.Г.Бондарев, А.В.Коростылев, П.В.Петровскй, В.А.Даванков. *J. Organomet. Chem.*, **608**, 89 (2000)
120. А.И.Полосухин, О.Г.Бондарев, С.Е.Любимов, А.А.Ширяев, К.Н.Гаврилов. *Коорд. химия*, **26**, 400 (2000)
121. А.И.Полосухин, О.Г.Бондарев, С.Е.Любимов, А.А.Ширяев, П.В.Петровский, К.А.Лысенко, К.Н.Гаврилов. *Коорд. химия*, **27**, 630 (2001)
122. К.Н.Гаврилов, А.В.Коростылев, О.Г.Бондарев, А.И.Полосухин, В.А.Даванков. *J. Organomet. Chem.*, **585**, 290 (1999)
123. А.В.Коростылев, О.Г.Бондарев, А.Ю.Ковалевский, П.В.Петровскй, В.А.Даванков, К.Н.Гаврилов. *Inorg. Chim. Acta*, **312**, 117 (2001)
124. К.Ито, Р.Кашиваги, К.Ивасак, Т.Катсуки. *Synlett*, 1563 (1999)
125. Р.В.Лебедев, С.К.Моисеев, О.Г.Бондарев, М.М.Ильин, К.Н.Гаврилов, В.Н.Калинин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 476 (2002)
126. К.Н.Гаврилов, А.И.Полосухин, О.Г.Бондарев, А.В.Коростылев, С.Е.Любимов, А.А.Ширяев, З.А.Старикова, В.А.Даванков. *Mendeleev Commun.*, 33 (2001)
127. К.Н.Гаврилов, О.Г.Бондарев, А.И.Полосухин, С.Е.Любимов, В.Н.Царев. *Коорд. химия*, **28**, 152 (2002)
128. К.Н.Гаврилов, А.И.Полосухин. *Коорд. химия*, **26**, 695 (2000)
129. А.И.Полосухин, А.Ю.Ковалевский, К.Н.Гаврилов. *Коорд. химия*, **25**, 812 (1999)
130. К.Н.Гаврилов, И.С.Михель. *Успехи химии*, **65**, 242 (1996)
131. К.Н.Гаврилов, И.С.Михель, А.И.Полосухин, А.И.Ребров, Г.В.Черкаев, Г.И.Тимофеева. *Коорд. химия*, **23**, 925 (1997)
132. А.И.Полосухин, А.Ю.Ковалевский, А.В.Коростылев, В.А.Даванков, К.Н.Гаврилов. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **159**, 69 (2000)
133. К.Н.Гаврилов, А.В.Коростылев, А.И.Полосухин, О.Г.Бондарев, А.Ю.Ковалевский, В.А.Даванков. *J. Organomet. Chem.*, **613**, 148 (2000)
134. О.Г.Бондарев, И.С.Михель, В.Н.Царев, П.В.Петровский, В.А.Даванков, К.Н.Гаврилов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 110 (2003)
135. К.Н.Гаврилов, А.И.Полосухин, О.Г.Бондарев, С.Е.Любимов, К.А.Лысенко, П.В.Петровскй, В.А.Даванков. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **196/1-2**, 39 (2003)
136. 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)
137. И.С.Михель, К.Н.Гаврилов, Д.В.Лечкин, А.И.Ребров. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1416 (1997)
138. К.Н.Гаврилов, А.В.Коростылев, П.В.Петровскй, А.Ю.Ковалевский, В.А.Даванков. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **155**, 15 (1999)
139. I.S.Mikhel, O.G.Bondarev, V.N.Tsarev, G.V.Grintselev-Knyazev, K.A.Lyssenko, V.A.Davankov, K.N.Gavrilov. *Organometallics*, **22**, 925 (2003)
140. K.Nozaqi, F.Shibahara, Y.Itoi, E.Shirakawa, T.Ohta, H.Takaya, T.Hiyama. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 1911 (1999)
141. K.Nozaqi, Y.Itoi, F.Shibahara, E.Shirakawa, T.Ohta, H.Takaya, T.Hiyama. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4051 (1998)
142. K.Nozaqi, F.Shibahara, T.Hiyama. *Chem. Lett.*, 694 (2000)
143. T.Horiuchi, T.Ohta, E.Shirakawa, K.Nozaqi, H.Takaya. *Tetrahedron*, **53**, 7795 (1997)
144. K.Nozaqi, W.-G.Li, T.Horiuchi, H.Takaya. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 4611 (1997)
145. T.Horiuchi, T.Ohta, E.Shirakawa, K.Nozaqi, H.Takaya. *J. Org. Chem.*, **62**, 4285 (1997)
146. T.Horiuchi, E.Shirakawa, K.Nozaqi, H.Takaya. *Organometallics*, **16**, 2981 (1997)
147. D.Gleich, R.Schmid, W.A.Herrmann. *Organometallics*, **17**, 2141 (1998)
148. K.Nozaqi, Y.Kawashima, K.Nakamoto, T.Hiyama. *Macromolecules*, **32**, 5168 (1999)
149. K.Nozaqi, T.Hiyama. *Organometallics*, **19**, 2031 (2000)
150. T.Horiuchi, E.Shirakawa, K.Nozaqi, H.Takaya. *Tetrahedron: Asymmetry*, **8**, 57 (1997)
151. G.Franciò, K.Wittmann, W.Leitner. *J. Organomet. Chem.*, **621**, 130 (2001)
152. G.Franciò, W.Leitner. *Chem. Commun.*, 1663 (1999)
153. D.Bonafoux, Z.Hua, B.Wang, I.Ojima. *J. Fluorine Chem.*, **112**, 101 (2001)
154. S.Deerenberg, P.C.J.Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen. *Organometallics*, **19**, 2065 (2000)
155. M.Diéguez, S.Deerenberg, O.Pàmies, C.Claver, P.W.N.M. van Leeuwen, P.C.J.Kamer. *Tetrahedron: Asymmetry*, **11**, 3161 (2000)
156. S.Deerenberg, H.S.Schrekker, G.P.F. van Strijdonck, P.C.J.Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, J.Fraanje, K.Goubitz. *J. Org. Chem.*, **65**, 4810 (2000)
157. S.Deerenberg, O.Pàmies, M.Diéguez, C.Claver, P.C.J.Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen. *J. Org. Chem.*, **66**, 7626 (2001)
158. C.A.Tolman. *Chem. Rev.*, **77**, 313 (1977)
159. A.Suarez, A.Pizzano. *Tetrahedron: Asymmetry*, **12**, 2501 (2001)
160. A.Suarez, M.A.Mendez-Rojas, A.Pizzano. *Organometallics*, **21**, 4611 (2002)
161. O.Pàmies, G.Net, A.Ruiz, C.Claver. *Tetrahedron: Asymmetry*, **12**, 3441 (2001)
162. M.Diéguez, O.Pàmies, G.Net, A.Ruiz, C.Claver. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **185**, 11 (2002)
163. O.Pàmies, M.Diéguez, G.Net, A.Ruiz, C.Claver. *J. Org. Chem.*, **66**, 8364 (2001)
164. J.Scherer, G.Huttner, H.Heidel. *J. Organomet. Chem.*, **539**, 67 (1997)
165. G.Franciò, F.Faraone, W.Leitner. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 1428 (2000)
166. R.Ewalds, E.B.Eggeling, A.C.Hewat, P.C.J.Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, D.Vogt. *Chem. Eur. J.*, **6**, 1496 (2000)
167. O.Lot, I.Suisse, A.Mortreux, F.Agbossou, G.Nowogrocki. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **164**, 125 (2000)
168. M.T.Reetz, M.Pastó. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 3315 (2000)
169. S.Naili, I.Suisse, A.Mortreux, F.Agbossou-Niedercorn, G.Nowogrocki. *J. Organomet. Chem.*, **628**, 114 (2001)
170. M.Diéguez, A.Ruiz, C.Claver. *Tetrahedron: Asymmetry*, **12**, 2827 (2001)
171. M.Diéguez, A.Ruiz, C.Claver. *Chem. Commun.*, 2702 (2001)
172. O.Huttenloch, J.Spieler, H.Waldmann. *Chem. Eur. J.*, **7**, 671 (2001)
173. A.Mandoli, L.A.Arnold, A.H.M.de Vries, P.Salvadori, B.L.Feringa. *Tetrahedron: Asymmetry*, **12**, 1929 (2001)
174. O.Pàmies, G.Net, A.Ruiz, C.Claver. *Tetrahedron: Asymmetry*, **11**, 1097 (2000)
175. O.Pàmies, G.Net, A.Ruiz, C.Claver. *Tetrahedron: Asymmetry*, **10**, 2007 (1999)
176. E.Guiu, B.Munoz, S.Castillon, C.Claver. *Adv. Synth. Catal.*, **345**, 169 (2003)
177. O.Pàmies, G.P.F. van Strijdonck, M.Diéguez, S.Deerenberg, G.Net, A.Ruiz, C.Claver, P.C.J.Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen. *J. Org. Chem.*, **66**, 8867 (2001)
178. M.Diéguez, O.Pàmies, A.Ruiz, S.Castillon, C.Claver. *Chem. Eur. J.*, **7**, 3086 (2001)
179. M.Diéguez, O.Pàmies, A.Ruiz, S.Castillon, C.Claver. *Chem. Commun.*, 1607 (2000)
180. M.Diéguez, A.Ruiz, C.Claver. *J. Org. Chem.*, **67**, 3796 (2002)
181. M.Diéguez, A.Ruiz, C.Claver. *Tetrahedron: Asymmetry*, **12**, 2895 (2001)
182. M.Diéguez, O.Pàmies, A.Ruiz, C.Claver. *Tetrahedron: Asymmetry*, **13**, 83 (2002)
183. M.Diéguez, S.Jansat, M.Gomez, A.Ruiz, G.Muller, C.Claver. *Chem. Commun.*, 1132 (2001)
184. R.Kadyrov, D.Heller, R.Selke. *Tetrahedron: Asymmetry*, **9**, 329 (1998)
185. M.T.Reetz, T.Neugebauer. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 179 (1999)
186. M.Yan, Q.-Y.Xu, A.S.C.Chan. *Tetrahedron: Asymmetry*, **11**, 845 (2000)
187. M.Yan, A.S.C.Chan. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 6645 (1999)
188. M.Yan, Z.-Y.Zhou, A.S.C.Chan. *Chem. Commun.*, 115 (2000)
189. P.Uriz, E.Fernandez, N.Ruiz, C.Claver. *Inorg. Chem. Commun.*, **3**, 515 (2000)
190. A.Martorell, C.Claver, E.Fernandez. *Inorg. Chem. Commun.*, **3**, 132 (2000)
191. S.J.Sturla, S.L.Buchwald. *J. Org. Chem.*, **67**, 3398 (2002)

192. S.Ini, A.G.Oliver, T.D.Tilley, R.G.Bergman. *Organometallics*, **20**, 3839 (2001)
193. C.G.Arena, D.Drommi, F.Faraone, C.Graiff, A.Tiripicchio. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 247 (2001)
194. L.Liang, T.T.L.Au-Yeung, A.S.C.Chan. *Org. Lett.*, **4**, 3799 (2002)
195. L.Liang, A.S.C.Chan. *Tetrahedron: Asymmetry*, **13**, 1393 (2002)
196. Y.Jiang, S.Xue, K.Yu, Z.Li, J.Deng, A.Mi, A.S.C.Chan. *J. Organomet. Chem.*, **586**, 159 (1999)
197. S.Cserépi-Szücs, J.Bakos. *Chem. Commun.*, 635 (1997)
198. S.Cserépi-Szücs, G.Huttner, L.Zsolnai, J.Bakos. *J. Organomet. Chem.*, **586**, 70 (1999)
199. A.C.Dros, A.Meetsma, R.M.Kellogg. *Tetrahedron*, **55**, 3071 (1999)
200. P.Kruger, B.Wederndorfer, H.Werner. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626**, 2228 (2000)
201. K.Selvakumar, M.Valentini, P.Pregosin. *Organometallics*, **18**, 4591 (1999)
202. M.Valentini, K.Selvakumar, M.Worle, P.Pregosin. *J. Organomet. Chem.*, **587**, 244 (1999)
203. O.Pàmies, M.Diéguez, G.Net, A.Ruiz, C.Claver. *Organometallics*, **19**, 1488 (2000)
204. S.D.Pastor, S.P.Shum. *Tetrahedron: Asymmetry*, **9**, 543 (1998)
205. S.Yao, J.-C.Meng, G.Siuzdak, M.G.Finn. *J. Org. Chem.*, **68**, 2540 (2003)
206. M. van den Berg, A.J.Minnaard, R.M.Haak, M.Leeman, E.P.Schudde, A.Meetsma, B.L.Feringa, A.H.M.de Vries, C.E.P.Maljaars, C.E.Willans, D.Hyet, J.A.F.Boogers, H.J.W.Henderickx, J.G.de Vries. *Adv. Synth. Catal.*, **345**, 308 (2003)
207. M.T.Reetz, T.Sell, A.Meiswinkel, G.Mehler. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 790 (2003)
208. J.-G.Boiteau, R.Imbos, A.J.Minnaard, B.L.Feringa. *Org. Lett.*, **5**, 681 (2003)
209. D.Pena, A.J.Minnaard, A.H.M.de Vries, J.G.de Vries, B.L.Feringa. *Org. Lett.*, **5**, 475 (2003)
210. F.López, T.Ohmura, J.F.Hartwig. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3426 (2003)
211. A.Duursma, A.J.Minnaard, B.L.Feringa. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3700 (2003)
212. A.Iuliano, P.Scafato. *Tetrahedron: Asymmetry*, **14**, 611 (2003)
213. A.Togni, T.Hayashi. *Ferrocenes. Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Material Science*. VCH, Weinheim, 1995
214. O.Molt, T.Schrader. *Synthesis*, 2633 (2002)
215. H.-U.Blasler, C.Malan, B.Pugin, F.Spindler, H.Steiner, M.Studer. *Adv. Synth. Catal.*, **345**, 103 (2003)

CHIRAL PHOSPHITES AS LIGANDS IN ASYMMETRIC METAL COMPLEX CATALYSIS AND SYNTHESIS OF COORDINATION COMPOUNDS

K.N.Gavrilov, O.G.Bondarev, A.I.Polosukhin

S.A.Esenin Ryazan State Pedagogical University

46, Ul. Svobody, 390000 Ryazan, Russian Federation, Fax +7(0912)44–4390

A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences

28, Ul. Vavilova, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135–6471

The data published during the last five years on the application of chiral derivatives of phosphorous acid in coordination chemistry and enantioselective catalysis are summarised and discussed. The effect of the nature of these ligands on the structure of metal complexes and the results in catalytic organic synthesis was shown. Hydroformylation, hydrogenation, allylic alkylation and conjugate addition catalysed by transition metal complexes with optically active phosphites and hydrophosphoranes are considered. The prospects for the development of this field of research are demonstrated.

Bibliography — 215 references.

Received 31st March 2003