

ПЕРВЫЙ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЙ ПЛАНАРНО-ХИРАЛЬНЫЙ ФОСФАПАЛЛАДАЦИКЛ С [2.2]ПАРАЦИКЛОФАНОВЫМ ОСТОВОМ

Турубанова Е.И.,^a Дунина В.В.,^a Ливанцов М.В.,^a Лысенко К.А.,^b Гришин Ю.К.^a

Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, кафедра органической химии

^bИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Впечатляющие успехи в гомогенном катализе фосфапалладациклами стимулировали создание библиотеки их хиральных аналогов. За последнее десятилетие были получены первые *PC*- и *PCP*-комплексы различных стереохимических типов, содержащие фосфиновый, фосфитный или фосфорилидный *P*-донорный атом. Однако, подобные структуры с фосфинитным донорным атомом до сих пор оставались неизвестными. Настоящая работа посвящена разработке способов получения оптически активных планарно-хиральных *PC*-палладациклов на основе [2.2]парацicloфанил-4-фосфинитов.

Предлагаемый метод основан на применении *CN*-димера $(R_C)\text{-}\{(\eta^2\text{-C}^{\wedge}\text{N})\text{Pd}(\text{Cl})\}_2$ (**1**) [$\text{N}^{\wedge}\text{CH} = (R_C)\text{-}\alpha\text{-NpCH}(\text{Me})\text{NH}_2$] в двух ипостаях: в качестве реагента для разделения энантиомеров фосфинита pCrOPPh_2 (HL) и металлирующего агента в обмене циклопалладированных лигандов. Процедура включает три стадии: (i) координацию рацемического фосфинита HL с оптически активным димером $(R_C)\text{-1}$, с последующим (ii) хроматографическим разделением смеси диастереомеров $(R_{pl}, R_C)\text{-2a}$ и $(S_{pl}, R_C)\text{-2b}$ образующегося аддукта $(\eta^2\text{-C}^{\wedge}\text{N})\text{PdCl}(\text{HL})$ (**2**) и (iii) термической внутримолекулярной активацией связи C–N в выделенных диастереомерах. *орто*-Палладированная структура, абсолютная конфигурация и энантиомерная чистота двух энантиомеров *PC*-димера $\{\text{Pd}(\eta^2\text{-L})(\mu\text{-Cl})\}_2$ (**3**), $(S_{pl}, S_{pl})\text{-3a}$ и $(R_{pl}, R_{pl})\text{-3b}$, подтверждена спектрально (ЯМР ^1H и ^{31}P) и PCA (*S*)-пролинатного производного димера **3a**.

