

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*



**Новицкий Иван Михайлович**

**Новый подход к исследованию механизмов  
реакций с участием палладациклов**

02.00.03 – органическая химия

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

в.н.с., к.х.н. Дунина Валерия Владимировна

с.н.с., к.х.н. Горунова Ольга Николаевна

Москва – 2019

## СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ.....	3
2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ «Трансформации палладациклов в каталитических процессах кросс-сочетания и селективного хлорирования».....	7
2.1. Введение.....	7
2.2. Кросс-сочетание Сузуки.....	10
2.3. Направляемое гетеродонором хлорирование через активацию связи С–Н.....	24
2.4. Заключение.....	34
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	36
3.1. Оценка применимости ртутного теста к реакциям с участием палладациклов.....	36
3.2. Разработка нового подхода к исследованию механизмов реакций палладациклов.....	63
3.3. Апробация нового подхода к исследованию механизмов реакций палладациклов.....	100
4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	114
5. ВЫВОДЫ.....	145
6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	146

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Циклопалладированные комплексы (ЦПК) широко используются в органическом синтезе: они активно применяются в качестве прекатализаторов реакций кросс-сочетания [1-3], а также являются ключевыми интермедиатами в процессах направляемой гетеродонором функционализации органических субстратов через активацию связи С–Н [4]. К наиболее перспективным областям применений ЦПК следует отнести асимметрический синтез и катализ. Для эффективного наведения хиральности в этих процессах принципиально важно подобрать условия, позволяющие сохранить хелатную структуру палладацикла в реагенте или катализаторе. Набор известных экспериментальных методов изучения механизмов реакций [5-6] позволяет найти только косвенные признаки сохранения или изменения структуры палладациклов. Поэтому представляется актуальной разработка прямых методов определения сохранения или разрушения связи Pd–С палладациклов в реакциях с их участием.

**Целью работы** является исследование возможности применения существующих и разработка новых методов изучения механизмов реакций с участием циклопалладированных комплексов. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи: 1) изучить возможность применения ртутного теста для исследования реакций, катализируемых палладациклами; 2) разработать новый метод диагностирования сохранения или разрушения связи Pd–С в палладациклах при введении их в реакцию; 3) апробировать разработанный метод на примере кросс-сочетания Сузуки и направляемого гетеродонором хлорирования ароматических субстратов через активацию палладием связи *орто*-С–Н.

**Научная новизна.** Нами впервые проведено систематическое исследование реакций *C,N*- и *C,P*-палладациклов с металлической ртутью. Показано, что в результате редокс-переметаллирования комплексов палладия(II) образуются ртутьорганические соединения. Этот результат контрастирует с устоявшимся мнением об инертности металлической ртути по отношению к комплексам металлов в ненулевых степенях окисления. Из сотен публикаций по применению ртутного теста мы нашли только три попытки спектральной идентификации продуктов реакции ЦПК с металлической ртутью без их выделения [7-9]. Единственный пример реакций палладациклов с элементарной ртутью был известен для ферроценилиминатных ЦПК. Эта реакция рассматривалась как препаративный метод синтеза ртутьорганических соединений – без оценки её значения для применимости ртутного теста к исследованию механизмов реакций с участием палладациклов [10].

Галогенирование, катализируемое палладием, может идти по двум механизмам: через последовательную активацию/функционализацию связей С–Н [4] или по схеме классического электрофильного замещения [11]. Попытки создания тестов для разграничения этих двух маршрутов ранее не предпринимались. Мы разработали новый подход к исследованию механизмов

реакций с участием палладациклов, основанный на применении энантиомерно чистых ЦПК из *прохиральных* лигандов в качестве стереохимических зондов. Анализ стереохимических результатов реакций с такими зондами позволяет сделать вывод о трансформациях палладацикла: сохранение или инверсия абсолютной конфигурации служит индикатором сохранения или разрушения связи Pd–C зонда в исследуемом процессе.

Для реализации этого стереохимического подхода нами разработаны способы определения *in situ* энантиомерного состава (ЭС) и абсолютной конфигурации (АК) палладациклов. Известные методы оценки ЭС ограничены применением спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  [12]. Единственным относительно надежным способом определения АК новых ЦПК до сих пор оставался метод рентгеноструктурного анализа (РСА). Нами разработана новая спектральная методика определения ЭС и АК *C,N*-палладациклов *in situ*, основанная на их хиральной дериватизации фосфинитным производным *l*-ментола – (1*R*,2*S*,5*R*)-ментилоксидифенилфосфином ((1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub>) – позволяющим использовать спектроскопию ЯМР  $^{31}\text{P}$ .

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Найденные нами реакции редокс-переметаллирования палладациклов металлической ртутью продемонстрировали необходимость проведения контрольных экспериментов при использовании ртутного теста. Контроль заключается в проверке реакций ртути(0) с прекатализаторами и другими участниками каталитической реакции. Результат ртутного теста может быть признан корректным, только если эти реакции протекают намного медленнее, чем основная каталитическая реакция. Полученные нами данные могут быть основанием для пересмотра результатов исследований механизмов каталитических реакций, с использованием ртутного теста без контрольных экспериментов.

Новый подход к исследованию механизмов, основанный на анализе стереохимических результатов реакций с участием энантиомерно чистых ЦПК из *прохиральных* лигандов, апробирован нами на примере реакции Сузуки, а также на модельной реакции катализируемого палладием хлорирования диарилметиламинов через активацию связи C–N. Полученные результаты согласуются с литературными данными и открывают возможность для распространения этого метода на изучение других процессов с участием палладациклов. Практическая значимость нового подхода заключается в возможности направленного дизайна каталитических систем на основе ЦПК.

Разработанный нами метод определения *in situ* ЭС и АК *C,N*-палладациклов, основанный на использовании фосфинита (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> в роли координационного хирального дериватирующего агента (CCDA) и спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$ , открывает возможность создания новых методик анализа стереохимии металлациклов различной природы.

**Методология и методы исследования.** Разработана новая методология исследований механизмов реакций с участием ЦПК в роли прекатализаторов или реагентов, основанная на

использовании энантиомерно чистых циклопалладированных *прохиральных* лигандов в качестве стереохимических зондов. Подтверждение методом ЯМР  $^{31}\text{P}$  сохранения или инверсии АК такого зонда, регенерированного после реакции, дает однозначный ответ на участие связи Pd–C палладацикла в исследованном процессе. Для спектрального контроля результатов стереохимического зондирования разработаны новые методы определения *in situ* ЭС и АК ЦПК с использованием спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$ .

Все новые циклопалладированные и ртутьорганические соединения, выделенные в данной работе, охарактеризованы элементным анализом, измерением удельного вращения и спектрами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  и  $^{119}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$ . Отнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  выполнено на основании данных гомо- и гетероядерного двойного резонанса [ $^1\text{H}\{-^1\text{H}\}$  и  $^1\text{H}\{-^{31}\text{P}\}$ ], с использованием техник COSY, HSQC, HMQC, HMBC и NOESY, а также симуляции спектров в программе gNMR. Структура большинства новых соединений подтверждена методом РСА. Для решения таких проблем, как перенос хиральности в аддуктах палладациклов с фосфинитом (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub>, конформационная подвижность палладациклов, а также природа связи Hg–N в ртутьорганических соединениях, применялись расчеты в рамках теории функционала плотности (DFT).

**Положения, выносимые на защиту:**

- 1) Палладациклы вступают в реакции редокс-переметаллирования с элементарной ртутью.
- 2) Новый стереохимический метод диагностирования сохранения или разрушения связи Pd–C палладациклов в различных реакциях.
- 3) Региоселективная координация (1*R*,2*S*,5*R*)-ментилоксицидифенилфосфина с различными *C,N*-палладациклами позволяет применять спектроскопию ЯМР  $^{31}\text{P}$  для оценки энантиомерного состава *C,N*-палладациклов.
- 4) Относительные положения сигналов двух диастереомеров (1*R*,2*S*,5*R*)-ментилоксицидифенилфосфиновых производных *C,N*-палладациклов в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  строго зависят от абсолютной конфигурации бензильного стереоцентра в палладацикле.

**Публикации.** По материалам работы опубликовано 9 печатных работ: 3 статьи в международных рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных в диссертационном совете МГУ по специальностям 02.00.03 – «органическая химия» и 02.00.08 – «химия элементоорганических соединений», и 6 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

**Апробация работы.** Основные результаты работы представлены на российских и международных научных конференциях: Химия элементоорганических соединений и полимеров (Москва, 2014); 26<sup>th</sup> International Symposium on Chiral Discrimination, ISCD-26 Chirality (Prague, 2014); Зимняя конференция молодых ученых по органической химии «WSOC-2015»

(Красновидово, 2015); 2-я Зимняя конференция молодых ученых по органической химии «WSOC-2016» (Красновидово, 2016); WSOC 2017. Марковниковские чтения. Органическая химия: от Марковникова до наших дней (Красновидово, 2017); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2017» (Москва, 2017); WSOC 2018. Марковниковские чтения. Органическая химия: от Марковникова до наших дней (Красновидово, 2018).

**Личный вклад автора** состоит в непосредственном участии на всех этапах диссертационной работы: сбор и анализ литературных данных по теме исследования, синтез и характеристика выделенных соединений; обработка, интерпретация и оформление экспериментальных и расчетных данных, обсуждение полученных результатов, их подготовка к публикации в научных журналах и представлении на научных конференциях.

**Объём и структура диссертационной работы.** Диссертация состоит из 6 разделов: введения, обзора литературы на тему «Трансформации палладациклов в каталитических процессах кросс-сочетания и селективного хлорирования», обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 173 страницах машинописного текста, содержит 68 схем, 46 рисунков и 14 таблиц. Список литературы включает 319 наименований.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №13-03-01169 и №18-03-01026а. Автор выражает благодарность Гришину Ю.К., Рознятовскому В.А., Глоризову И.П., Ливанцову М.В., Хрусталеву В.Н. и Чуракову А.В.

## 2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### «Трансформации палладациклов в каталитических процессах кросс-сочетания и селективного хлорирования»

#### 2.1. Введение

Палладациклы, впервые описанные Коупом (Cope) в 1965 году [13], довольно быстро стали одним из самых востребованных классов металлоорганических соединений палладия [14]. Эти соединения, устойчивые к воздуху, влаге и относительно высоким температурам, находят широкое применение в качестве как стехиометрических реагентов, так и катализаторов (или их предшественников) в самых разнообразных реакциях [15]. Однако стремительный рост популярности палладациклов начался в 1995 году после того, как Херрманн (Herrmann) и Беллер (Beller) показали их фантастическую каталитическую активность в реакциях кросс-сочетания [16]. Сегодня примеры применения палладациклов можно встретить в различных областях человеческой деятельности: от создания органической электроники [17] до медицинских исследований [18].

Несмотря на то, что понимание механизмов реакций обычно отстает от разработки их синтетических приложений, природа истинного катализатора в реакциях с участием соединений переходных металлов всегда вызывала повышенный интерес [19]. Исторически катализ было принято условно разделять на гомогенный и гетерогенный. При этом каталитической активностью могут обладать различные частицы: атомы на поверхности объемного металла, наночастиц или кластеров; неорганические соли, а также координационные и металлоорганические комплексы переходных металлов. Основная проблема заключается в том, что все эти частицы легко могут образоваться из одного прекатализатора (растворимого или нерастворимого), а также могут претерпевать взаимопревращения [20]. Эти обстоятельства значительно затрудняли исследования механизмов реакций, катализируемых соединениями переходных металлов. Например, специалисты в области «гомогенного катализа» уже с начала 70-х годов прошлого века начали подозревать возможность образования и функционирования гетерогенных активных частиц из растворимых предшественников [21]. С тех пор была разработана относительно большая совокупность механистических тестов, которые направлены в основном на обнаружение гетерогенных каталитически активных частиц в системах с предполагаемым гомогенным катализом [5-6,22-23].

В середине 80-х годов 20 века Шварц (Schwartz) отметил, что принцип классификации катализа как «гомогенный» или «гетерогенный» не следует основывать на растворимости катализатора [24]. Вместо дифференциации, основанной на совпадении или различии агрегатных состояний реакционной смеси и катализатора, Крабтри (Crabtree) предложил использовать более механистически ориентированную терминологию: «гетеротопный» и «гомотопный» катализ (от

греческого  $\tau\omicron\lambda\omicron\varsigma$  – место) [6]. В основе этих определений лежит степень однородности активных центров катализатора (см. обзоры [6,24]). Мы считаем, что использование такой терминологии должно поощряться. При этом одного изменения терминологии мало, исследователям необходимо использовать механистические тесты с бóльшим акцентом на выявление особенностей механизма, а не только растворимости катализатора.

### 2.1.1. Общие подходы к изучению механизмов органических реакций

Прежде чем приступить к обсуждению основных подходов к изучению механизмов органических реакций, в том числе катализируемых соединениями переходных металлов, будет полезно определить термин «механизм». Здесь приводится цитата из Сборника химической терминологии ИЮПАК (так называемой «Золотой книги») [25]:

«Механизм реакции – это детальное описание процесса, ведущего от реагентов к продуктам реакции, включая как можно более полную характеристику состава, структуры, энергии и других свойств интермедиатов, продуктов и переходных состояний реакции. Приемлемый механизм реакции (при этом может существовать ряд альтернативных механизмов, не исключенных доказательствами) должен соответствовать стехиометрии и кинетике реакции, а также всем другим доступным экспериментальным данным, таким как стереохимический результат реакции. В описание механизма часто включают предположения относительно электронных перемещений (например, представленных изогнутыми стрелками), которые вызывают последовательные динамические взаимопревращения частиц вдоль координаты реакции. Следует отметить, что для многих реакций вся эта информация недоступна, и предложенный механизм часто основан на неполных экспериментальных данных. Нецелесообразно использовать термин механизм для описания вероятной последовательности в наборе многоступенчатых реакций. Такое описание следует называть реакционной последовательностью, а не механизмом» [25].

Из этого определения сразу становится ясным, какие основные подходы к изучению механизмов химических реакций следует применять:

(i) Установление стехиометрии реакции. На практике это обозначает, что в первую очередь нужно зафиксировать все продукты реакции, чтобы определить все члены в уравнении материального баланса. Несмотря на то, что это довольно простое и очевидное действие, выделение и идентификация минорных продуктов реакции может дать ценную информацию о её механизме.

(ii) Проведение кинетических исследований. Безусловно, методы химической кинетики дают основную информацию о механизме реакции. Однако не стоит забывать, что в сложных многостадийных реакциях дизайн кинетических экспериментов и интерпретация их данных должны проводиться с большой осторожностью. Кроме того, существует фундаментальное ограничение, так как кинетические исследования не могут дать никакой информации о механизме



после скорость-лимитирующей стадии (rate determining step, RDS) в линейных реакциях или оборот-лимитирующей стадии (turnover-limiting step, TLS [26]) в циклических каталитических реакциях (для упрощения изложения далее мы будем использовать термин «скорость-лимитирующая стадия», применимый, по мнению Хартвига (Hartwig) [27], в обоих случаях). Поэтому для изучения стадий, следующих за скоростью-лимитирующей, необходимо применять другие подходы [28].

В каталитических процессах начальная точка каждого цикла ниже по энергии, чем предыдущая на величину свободной энергии реакции ( $\Delta G_R$ ) [26]. Кроме того, из-за изменения во времени концентраций реагентов и продуктов стадия, которая определяет скорость оборота, может измениться в зависимости от конверсии. Эти дополнительные трудности следует также учитывать при анализе кинетики каталитических реакций [29-30].

(iii) Объяснение стереохимического результата реакции – это мощный подход, предоставляющий весьма ценную информацию о механизме, которую иным путем получить невозможно. Среди главных недостатков стереохимических методов нужно выделить сложность дизайна эксперимента и наличие труднопредсказуемых «подводных камней» при интерпретации результатов [31].

(iv) Моделирование реакции *in silico*. Современные методы вычислительной химии позволяют эффективно рассчитывать всевозможные альтернативные маршруты реакции и выбирать из них наиболее энергетически выгодные. Расчет позволяет определить относительные энергии всех реагентов, интермедиатов, переходных состояний и продуктов. Однако среди недостатков этого подхода следует отметить субъективность выбора начальных вариантов (ибо предлагающий их человек может пропустить «истинный маршрут»); кроме того, результаты вычисления нельзя признать самодостаточными, и они всегда должны проверяться корректно поставленным экспериментом.

(v) Идентификация интермедиатов реакции. Обычно практикуется поиск и выделение соединений или частиц, которые могут участвовать в исследуемом многостадийном химическом процессе. При этом обязательным требованием к подозреваемому интермедиату является его кинетическая компетентность: дальнейшие превращения должны приводить к продуктам реакции с адекватной скоростью. В частном случае исследований механизмов каталитических реакций, как подчеркнул Финке (Finke), необходимо проанализировать все превращения прекатализатора в условиях реакции и определить вклад в общий процесс каждой из образовавшихся при этом частиц [5].

В рамках данных подходов за годы интенсивных исследований механизмов различных органических реакций был разработан широкий набор общих экспериментальных методов

механистического тестирования. Их обсуждение можно найти в современных учебниках по физической органической химии [28].

### 2.1.2. Классификация каталитических процессов с участием палладациклов

В зависимости от судьбы связи C–Pd реакции с участием палладациклов можно разделить на три большие группы:

(i) Высокоселективные процессы функционализации субстратов, содержащих функциональные группы, склонные к координации с атомом палладия, через активацию связи C–H. Здесь палладациклы могут выступать в качестве интермедиатов [4].

(ii) Реакции кросс-сочетания и родственные им процессы, в которых палладациклы успешно применяются в роли прекатализаторов [1].

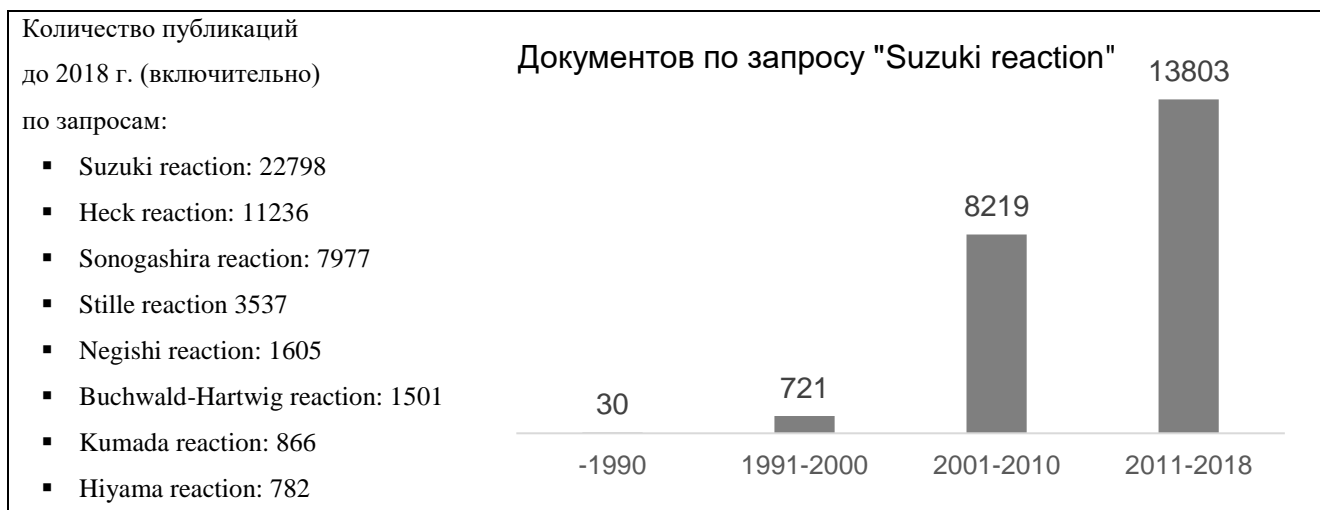
(iii) Принципиально иные трансформации, в которых палладацикл выступает в качестве темплата за счет льюисовой кислотности металлического центра [32].

С точки зрения механистических исследований процессов с участием ЦПК ключевым моментом является судьба палладацикла. В первой группе реакций (i) циклопалладированные интермедиаты образуются в результате направленной активации связи C–H с последующей функционализацией образовавшейся связи C–Pd. В реакциях кросс-сочетания (ii) в принципе возможны два варианта развития событий: с сохранением или с разрушением палладацикла. Наконец, существует группа реакций (iii), в которых связь Pd–C ЦПК обычно сохраняется: к ним можно отнести такие трансформации как гидрофосфинирование, гидроарсинирование, перегруппировка Овермана (Overman), реакции Михаэля (Michael) и некоторые другие.

В настоящем обзоре мы рассмотрим методы, которые применяют для изучения механизмов реакций с участием палладациклов на примере реакций кросс-сочетания по Сузуки и *орто*-селективного хлорирования.

## 2.2. Кросс-сочетание Сузуки

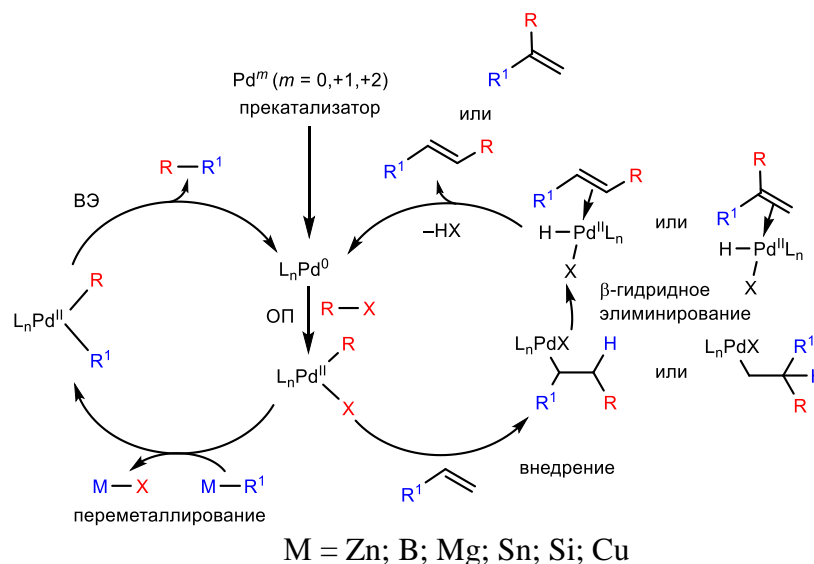
Реакции кросс-сочетания являются очень востребованными, высокоселективными и активно применяемыми методами синтеза широкого спектра органических молекул через образование углерод-углеродных связей (или с недавнего времени связей C–X, где X = N, O, S и т.д.) [33]. И хотя главные открытия в химии кросс-сочетания датированы 1970-ми годами, фундаментальная и практическая важность этого синтетического подхода была осознана только в последние три десятилетия, что привело к присуждению Нобелевской премии его пионерам Хеку (Heck), Негиши (Negishi) и Сузуки (Suzuki) в 2010 году [34]. В настоящем обзоре мы уделим основное внимание реакции Сузуки ввиду её особенной значимости (наибольшее количество публикаций среди всех посвященных кросс-сочетанию) и актуальности (см. динамику увеличения публикаций на Рисунке 1). В качестве примеров следует отметить несколько недавних обзоров по данной теме [34-39].



**Рисунок 1.** Количество публикаций по именным реакциям в кросс-сочетании, и динамика увеличения работ о реакции Сузуки по десятилетним интервалам (по данным базы SciFinder).

### 2.2.1. Классический механизм реакций кросс-сочетания

Общепризнанный упрощенный механизм реакций кросс-сочетания включает образование каталитически активных частиц  $L_nPd^0$ . В процессе образования связей C–C участвуют два партнера: арил/винил галогенид или псевдогалогенид и элементоорганический реагент, например, арилборная кислота в реакции Сузуки. В каталитическом цикле выделяют три основных стадии: окислительное присоединение (ОП), переметаллирование и восстановительное элиминирование (ВЭ) (Схема 1).



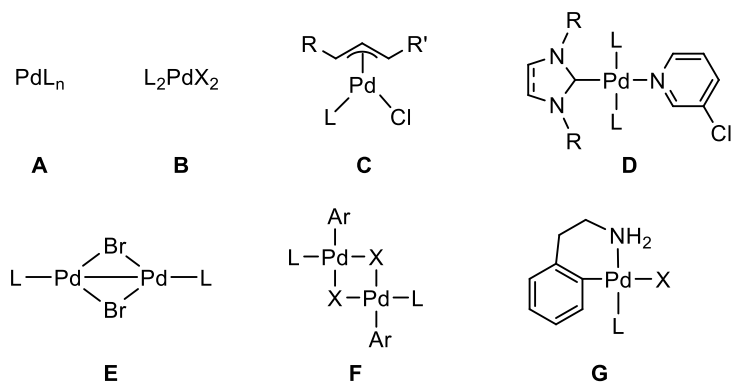
**Схема 1.** Упрощенный механизм реакций кросс-сочетания и Хека.

Хотя Нобелевскую премию по химии в 2010 году вручили Хеку (совместно с Негиши и Сузуки) с формулировкой «for palladium-catalyzed cross couplings in organic synthesis» [40], некоторые авторы утверждают, что реакция Хека формально не является кросс-сочетанием, так как протекает по другому механизму. В реакции Хека алкен внедряется по связи Pd–C

палладийорганического соединения  $L_nPd^{II}RX$  с последующей стадией  $\beta$ -гидридного элиминирования, которая приводит к продукту винилирования (Схема 1).

После открытия реакций кросс-сочетания было приложено немало усилий для более полного понимания их механизма. Установлено исключительно важное значение лиганда (L): его электронные и стерические свойства, а также координационное число палладия значительно влияют на стадии окислительного присоединения и восстановительного элиминирования [41]. Скорость окислительного присоединения к атому палладия возрастает в ряду  $ArI > ArBr \gg ArCl$ , поэтому поиски эффективных донорных лигандов важны для реализации кросс-сочетания с наиболее доступными, но наименее активными арилхлоридами. Восстановительное элиминирование в свою очередь облегчается объемистыми лигандами [19]. Дополнительным преимуществом таких лигандов является их способность препятствовать коагуляции нуль-валентного палладия, что значительно увеличивает время жизни активных частиц и позволяет снижать загрузки катализатора. Так, значительным успехом за последние 20 лет стало открытие новых электронодонорных и объемистых фосфиновых лигандов [42-43], а также *N*-гетероциклических карбенов (NHC) [44]. Стадия переметаллирования остается пока наименее изученной, хотя можно отметить ряд последних исследований этой проблемы на примере реакции Сузуки [45-48].

Эффективность конкретной каталитической системы в первую очередь определяется природой прекатализатора. Зачастую используют каталитические системы, образующиеся *in situ* при смешивании соединения палладия, например,  $Pd(dba)_2$  (*dba* = дибензилиденацетон) или  $Pd(OAc)_2$  с лигандом. Однако сообщалось, что *dba* значительно замедляет катализ [49-50]. Более того, несмотря на доступность и относительную дешевизну этих соединений палладия их чистота может сильно различаться в зависимости от производителя, а примеси могут заметно влиять на эффективность катализа. Общим недостатком генерируемых *in situ* катализаторов является низкая воспроизводимость результатов [51]. Многие активные лиганды чувствительны к воздуху и влаге, что вызывает затруднения при их практическом применении, особенно при попытке масштабирования реакций кросс-сочетания. При этом цена наиболее эффективных лигандов часто сопоставима с ценой палладия, поэтому использование избытка лиганда становится экономически невыгодным. Таким образом, в течение последних 10-15 лет исследователи в полной мере осознали преимущества применения заранее приготовленных палладиевых прекатализаторов с четко установленной структурой, которые лишены перечисленных выше недостатков генерируемых *in situ* систем [1,51]. На Рисунке 2 представлены примеры таких прекатализаторов, которые используются в кросс-сочетании.



**Рисунок 2.** Примеры основных типов палладиевых прекатализаторов для реакций кросс-сочетания.

Эту роль могут выполнять координационные соединения нуль- и двухвалентного палладия  $L_2Pd^0$  (A) [52] и  $L_2Pd^{II}X_2$  (B) [53],  $\eta^3$ -аллильные комплексы (C) [54], карбеновые прекатализаторы типа «PEPPSI» (D) [55], димерные соединения палладия(I) (E) [56], арильные комплексы (F) [57] и палладациклы (G) [38]. В настоящее время считается, что все прекатализаторы этих типов после активации превращаются в частицы монолигандного палладия  $LPd^0$  [58], некоторые из которых недавно удалось зафиксировать масс-спектрально [59]. Далее мы подробнее рассмотрим возможные пути активации циклопалладированных прекатализаторов, которые приводят к генерации активных частиц.

### 2.2.2. Классическая схема активации циклопалладированного прекатализатора

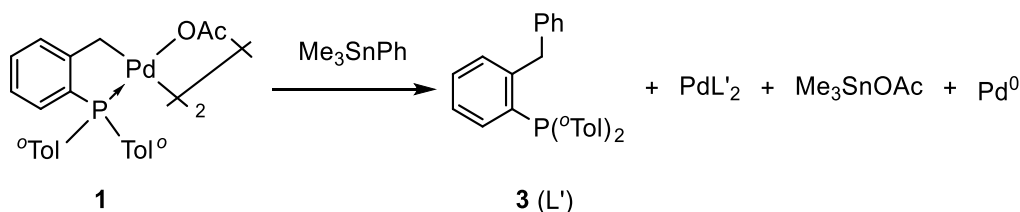
Первым примером циклометаллированного прекатализатора, обнаружившим беспрецедентно высокую активность в катализе реакций Хека [16] и Сузуки [60], был димер Херрманна-Беллера **1**. К этому классу прекатализаторов из предварительно выделенных ЦПК на основе фосфиновых лигандов относится и комплекс Бухвальда (Buchwald) **2** [61] (Рисунок 3).



**Рисунок 3.** Прекатализаторы из циклопалладированных фосфинов.

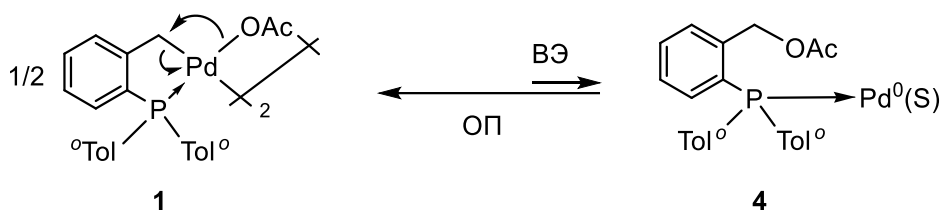
Активация этих прекатализаторов, приводящая к генерации активных частиц  $LPd^0$ , может происходить под действием аминов и оснований в реакциях Бухвальда-Хартвига [61-62] или под действием элементоорганического реагента в классическом кросс-сочетании [62]. В 1996 году Хартвиг показал, что в условиях реакции Стилле нульвалентный палладий образуется из палладацикла после стадий переметаллирования и восстановительного элиминирования. Стехиометрическая реакция димера **1** с  $Me_3SnPh$  при  $70^\circ C$  в дейтеробензоле привела к арилированному фосфину **3** с выходом около 70% (Схема 2), при этом мониторинг этой реакции методом ЯМР  $^{31}P$  показал присутствие в смеси координационного комплекса  $Pd^0L'_2$ , из которого при диссоциации

может образоваться каталитически активная частица  $L'Pd^0$  [62]. Позднее Херрманн сообщил об аналогичных реакциях паллададика 1 с  $PhMgBr$  или  $PhZnCl$  [63].



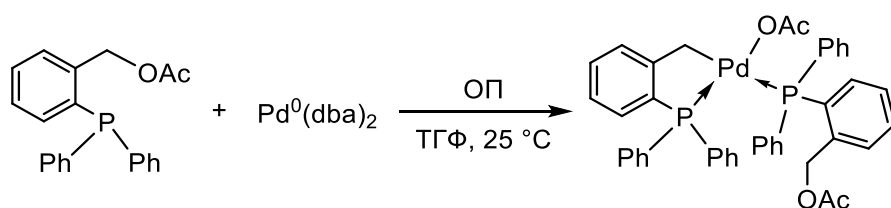
**Схема 2.** Модельная реакция циклопалладированного димера **1** с фенилтриметилоловом.

Позже Жутанд (Jutand) показала, что образование комплекса палладия(0) возможно *in situ* и без специальных добавок (внешнего основания или элементоорганического субстрата) [64]. Авторы предположили, что палладацикл **1** может находиться в равновесии с продуктом восстановительного элиминирования **4** (Схема 3).



**Схема 3.** Равновесие между окисленной (**1**) и восстановленной (**4**) формами палладия.

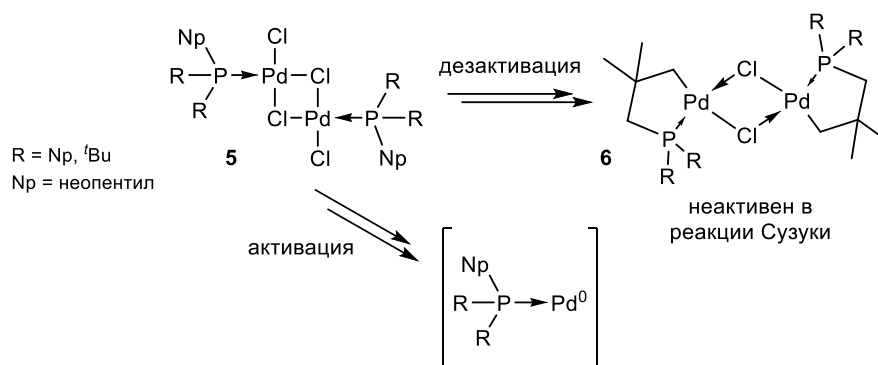
Действительно, электрохимически было зафиксировано образование *in situ* в растворе палладацикла **1** в ДМФА при 80 °С комплекса  $Pd^0$ , стабилизированного фосфином  $P(°Tol)_3$  и диеном dba. Кроме того, Жутанд подтвердила также возможность окислительного присоединения связи  $C-OAc$  к атому палладия(0) (Схема 4). Важно отметить, что восстановительное элиминирование  $Pd^{II} \rightarrow Pd^0$  с образованием связи  $C-O$  было недавно надежно документировано Хартвигом [65].



**Схема 4.** Окислительное присоединение  $Ph_2P$ -замещенного бензилацетата к нульвалентному палладию.

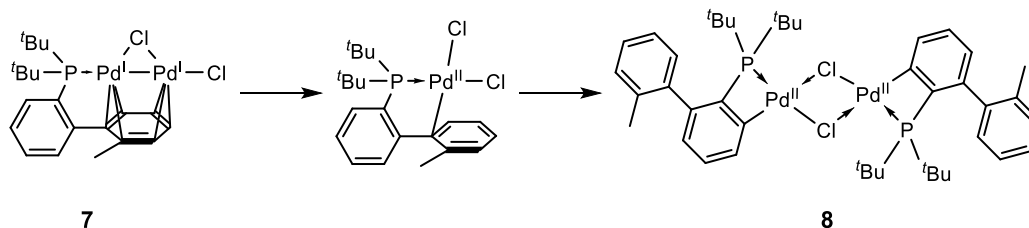
Таким образом, циклопалладированные фосфиновые лиганды могут служить удобными прекатализаторами в реакциях кросс-сочетания. Показаны пути их активации с генерацией активных частиц  $L'Pd^0$  под действием высокой температуры и внешних реагентов. Интересно отметить, что Хек в своей оригинальной статье 1984 года рассматривал циклопалладирование как путь дезактивации катализатора – на примере моноядерного координационного комплекса палладия(0) с фосфином  $P(°Tol)_3$  [66]. Частичным подтверждением этого предположения может служить обнаруженная недавно более высокая каталитическая активность координационного

димера  $[\{(R_2NpP)PdCl(\mu-Cl)\}_2]$  (**5**) по сравнению с его циклопалладированным аналогом **6** [67] (Схема 5).



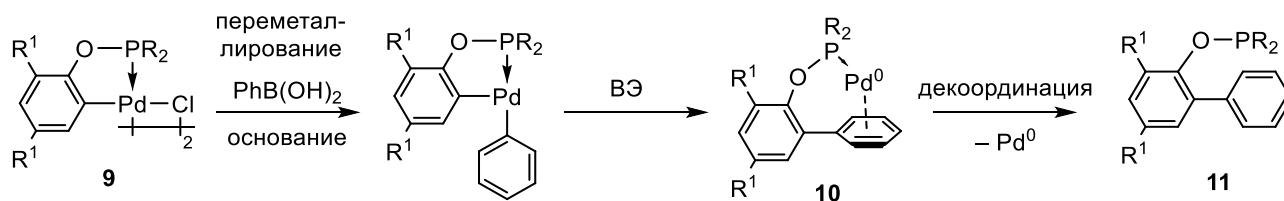
**Схема 5.** Пример циклопалладирования как пути дезактивации прекатализатора.

Еще один пример снижения каталитической активности прекатализатора в результате его циклометаллирования был представлен группой Вилара (Vilar) [68]. Комплекс **7** катализирует сочетание *para*-хлортолуола с *para*-толуидином при комнатной температуре с полной конверсией за 2-3 часа. Однако при стоянии в растворе биядерный комплекс палладия(I) медленно превращается в димер **8** с необычными четырехчленными палладациклами (Схема 6), который не проявляет каталитической активности в таких мягких условиях [68].



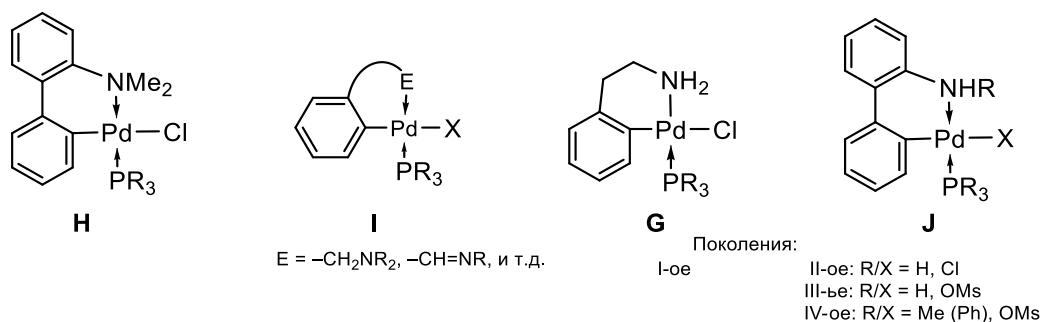
**Схема 6.** Окисление биядерного комплекса **7** приводит к четырехчленному палладациклу **8**, который каталитически неактивен.

Выраженную каталитическую активность в реакции Сузуки с арилбромидами проявляют также циклопалладированные фосфиниты [69-70]. Процесс активации этих ЦПК под действием фенолборной кислоты соответствует предложенному Хартвигом механизму [62]: при ГХ-МС анализе продуктов стехиометрической реакции димера **9** с фенолборной кислотой в присутствии основания обнаружено образование *орто*-арилрованного фосфинита **11** (Схема 7). Интересно, что в предполагаемом моноядерном интермедиате **10** нульвалентный палладий стабилизирован координацией с фосфором и с *орто*-фенилом образовавшегося биарила.



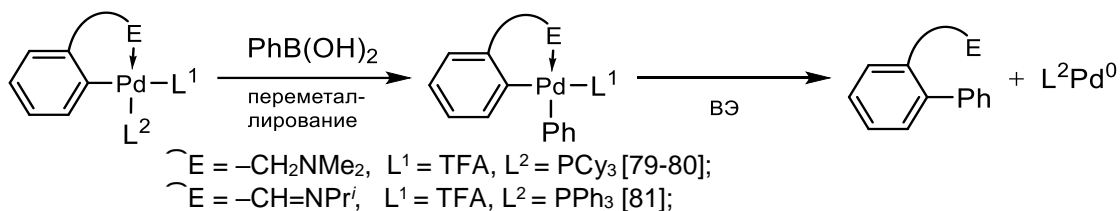
**Схема 7.** Активация фосфинитных палладациклов под действием борной кислоты.

К следующему классу ЦПК, широко используемых в катализе реакций кросс-сочетания, относятся циклопалладированные производные *N*-донорных лигандов с  $\kappa^1P$ -координированными фосфинами (Рисунок 4). Эта коллекция включает катализаторы фирмы Solvias (**H**) [71], *C,N*-комплексы с вспомогательными арил- или алкилфосфинами (**I**) [72-73], а также четыре поколения фосфиновых аддуктов *C,N*-палладациклов Бухвальда (**G,J**) [74-77].



**Рисунок 4.** Примеры циклопалладированных прекатализаторов с монодентантно координированными фосфинами  $\text{PR}_3$ .

Предполагается, что монодентантный объемистый фосфин  $\text{PR}_3$  остается координированным с палладиевым центром после активации в течение всего каталитического цикла. Исследования Бедфорда (Bedford) начала 2000-х годов показали, что прекатализаторы типа **H** и **I** активируются в условиях реакции Сузуки под действием элементоорганического реагента, как ранее показал Хартвиг для реакции Стилле (Схема 8). Интересно отметить, что Бухвальд в своих ранних работах по развитию методологий *C-N* сочетания использовал каталитические количества  $\text{PhV}(\text{OH})_2$  для активации  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  в  $\text{Pd}^0$  [78].



**Схема 8.** Восстановление палладия под действием борной кислоты.

Прекатализатор **12**, содержащий объемистый фосфин  $\text{Ad}_3\text{P}$  ( $\text{Ad} = 1$ -адамантил), координированный с ацетанилидным палладациклом, был применен для разработки метода контролируемой полимеризации через кросс-сочетание по Сузуки [82]. Образованию почти монодисперсного полимера (**13**, степень полидисперсности  $\text{Đ} = 1.12$ -1.19) в результате цепной реакции способствует возможность активации прекатализатора **12** в мягких условиях, а неизбежное арилирование *C,O*-хелатированного ацетанилида в палладацикле на этой стадии приводит к строгому постоянству концевых групп в образующемся полимере. Так, в спектрах MALDI-TOF полимера наблюдалась только одна серия пиков, которая соответствует макромолекулам с концевыми 2-аминофенильной (из палладацикла **12**) и *para*-метоксифенильной (из агента гашения  $\text{Ar}'\text{V}(\text{OH})_2$ ) группами (Схема 9).



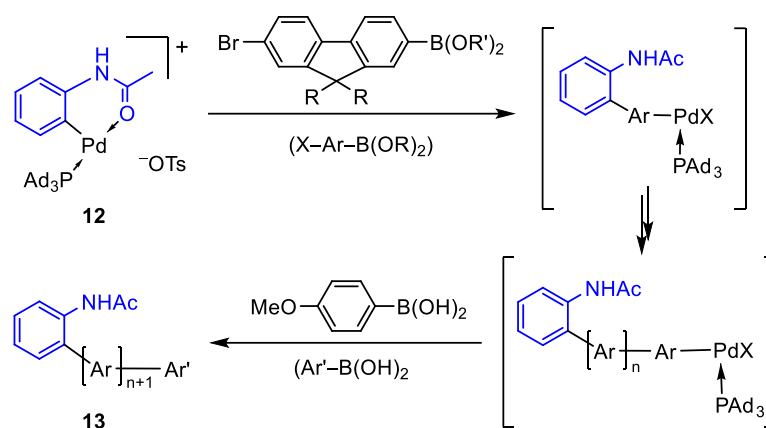


Схема 9. Контролируемая полимеризация через кросс-сочетание.

Активация палладациклов в воде происходит несколько иначе. Так, после обработки ЦПК **14** фенилборной кислотой вместо ожидаемого *орто*-арилированного лиганда **16** было зафиксировано образование 1,1'-бифенила (**15**, Схема 10) [83]. Аналогичный результат наблюдался и в каталитической системе с фосфинитным палладациклом [84]. Предполагается, что в этих условиях возможен двукратный перенос фенильной группы с бора на палладий, с последующим восстановительным элиминированием бифенила **15** из продукта реакции. С другой стороны, продукт гомо-сочетания **15** может образоваться также и по стандартному механизму [85].

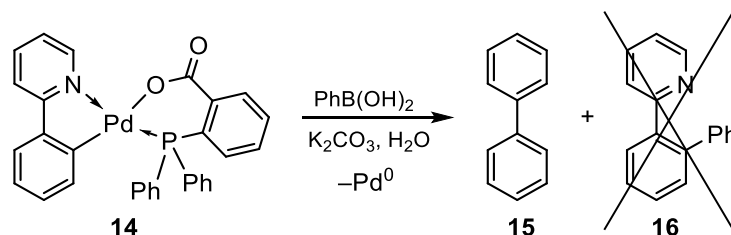
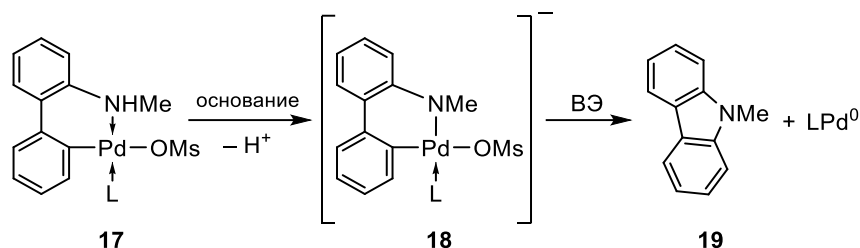


Схема 10. Реакция палладацикла с фенилборной кислотой в воде.

Наибольший успех в рамках парадигмы катализа координационно ненасыщенными частицами  $LPd^0$  был достигнут с четвертым поколением прекатализаторов Бухвальда (Рис. 4, стр. 16). Они способны катализировать реакции Сузуки, Кумада, Негиши, Бухвальда-Хартвига,  $\alpha$ -арилирования, цианирования и гидроксирования [1]. Эти ЦПК *C,N*-типа на основе вторичных 2-фениланилинов обладают следующими преимуществами: 1) они совместимы практически со всеми биарилфосфиновыми лигандами, и 2) устойчивы к воздуху и влаге; 3) в качестве побочного продукта их активации образуется *N*-замещенный карбазол (например, **19**, Схема 11). Последнее преимущество имеет большое значение при синтезе лекарственных препаратов, так как незамещенный карбазол (образующийся при активации палладациклов третьего поколения) может вступать в побочные реакции *N*-арилирования; кроме того,  $NH_2$ -замещенные бифенилы обладают канцерогенными свойствами [77]. Активация таких прекатализаторов происходит в мягких условиях без восстановителя по схеме 11: депротонирование вторичной амино-группы

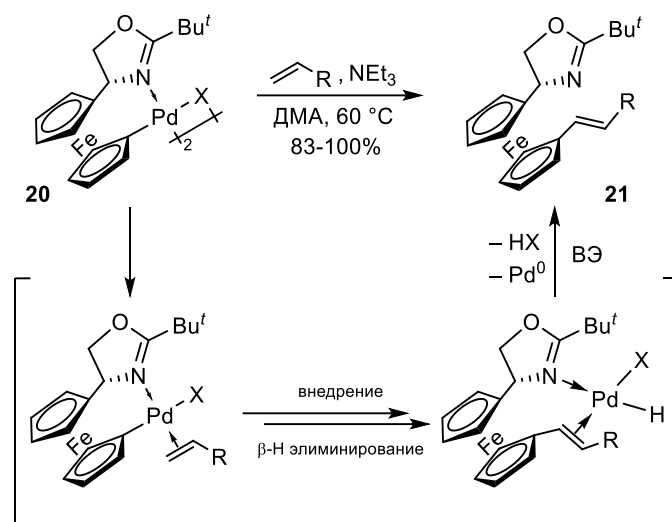
палладицикла в ЦПК **17** под действием основания приводит к анионной частице **18**, которая далее претерпевает восстановительное элиминирование с генерацией активного катализатора  $LPd^0$ .



**Схема 11.** Активация палладициклов Бухвальда четвертого поколения.

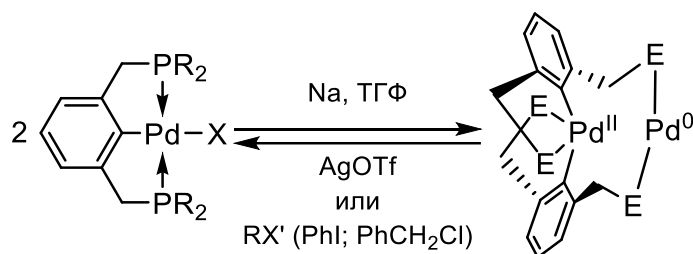
В классическом каталитическом цикле типа  $Pd^{II}/Pd^0$  участие в качестве вспомогательного лиганда убедительно доказано только для фосфинов, которые не покидают координационной сферы палладия и активно влияют на стабильность и реакционную способность ключевого катализатора [33]. Однако опубликовано огромное число исследований по использованию лигандов с N, O, S, Se и др. донорами в качестве компонентов каталитических систем. Предполагается, что такие нефосфиновые системы существенно отличаются от фосфиновых тем, что подобные лиганды не входят в состав каталитически активных частиц [86]. Для нефосфиновых каталитических систем типична ограниченная эффективность: обычно они способны катализировать кросс-сочетание только реакционноспособных арильодидов и активированных бромидов при комнатной температуре, и дезактивированных бромидов и реже хлоридов при повышенных температурах ( $>110\text{ }^\circ\text{C}$ ) [87-88]. Необходимость использования наряду с циклопалладированным прекатализатором дополнительных стабилизаторов наночастиц и коллоидного палладия, например бромистого тетрабутиламмония [89], позволяет предположить ключевую роль этих гетерогенных частиц в ходе реакции [90-91]. Таким образом, и в случае нефосфиновых систем авторы обычно делают вывод, что палладициклы не являются каталитически активными частицами, а только лишь резервуаром, который под действием внешнего реагента постепенно выделяет в каталитический цикл активные частицы  $Pd^0$  с оптимальной скоростью [89].

Дополнительно отметим, что не только элементоорганические реагенты способны восстанавливать палладий(II) в прекатализаторе. Например, Мойяно (Моуано) в 2005 году впервые выделил винилированное производное ферроценил-оксазолинового лиганда (**21**) в каталитическом и стехиометрическом экспериментах с *C,N*-димером **20**, чем доказал возможность их активации под действием олефинов в присутствии основания (Схема 12) [92].



**Схема 12.** Активация циклопалладированного *C,N*-димера алкеном в присутствии триэтиламина.

Особое внимание уделяется применению в катализе пинцетных комплексов (палладабициклов), в которых атом палладия(II) стабилизирован координацией с тридентантным лигандом [93]. Восстановление металла в пинцетном комплексе до Pd<sup>0</sup> обычно приводит к необратимому разрыву связи палладий–углерод [9,94]. Поэтому в кросс-сочетании по классическому восстановительному маршруту палладабициклы часто являются лишь источником активных частиц палладия(0) [93] и разрушаются после активации аналогично обычным палладациклам [95]. Хотя возможны исключения: Мильштейн продемонстрировал пример обратимого в мягких условиях восстановления/окисления Pd<sup>II</sup>/Pd<sup>0</sup> с сохранением циклической структуры пинцетов (Схема 13) [96].



**Схема 13.** Необычный пример обратимого редокс-процесса в пинцетном комплексе.

Подобные обратимые редокс-процессы некоторые авторы предполагали и в случае обычных моноциклических ЦПК [63,84,97]. Возможность выделения циклопалладированного прекализатора **1** после успешного катализа реакции Хека [63], а также зависимость его скорости от природы заместителей в арилбромиде (уравнение Гаммета) [97] позволили авторам выдвинуть гипотезу о сохранении хелатированной структуры в активной частице и обратимом редокс-процессе с участием палладацикла **1** (Схема 14) [63,97]. В качестве косвенного доказательства сохранения палладацикла в катализе реакции 4-бензальдегида с d<sub>8</sub>-стиролом авторы использовали отсутствие дейтериевой метки в регенерированном прекализаторе [98]. Однако экспериментальные доказательства существования частиц типа **22** не были представлены.

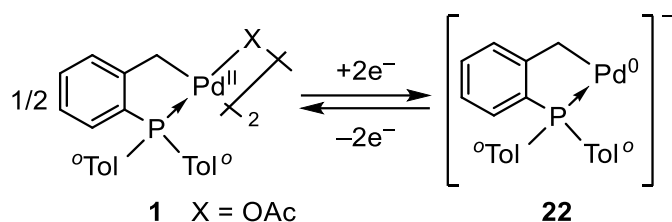


Схема 14. Обратимый редокс-процесс на металле палладацикла **1** без разрыва связи Pd–C.

### 2.2.3. Каталитические системы, выходящие за рамки классической схемы

Высокая способность пинцетных лигандов к передаче электронной плотности на атом металла облегчает окисление палладабициклов до комплексов четырехвалентного палладия. Это дает надежду на возможность реализации альтернативных механистических маршрутов кросс-сочетания, например, по схеме Pd<sup>II</sup>/Pd<sup>IV</sup> с сохранением циклической структуры катализатора. И действительно, в 2012 году Виценте (Vicente) достоверно реализовал реакцию Хека в специфической внутримолекулярной версии, основанной на содействии эффекта хелатирования на ключевой стадии [99]. Образование в ходе реакции комплексов палладия(IV) было подтверждено масс-спектрально (ESI-MS) и методом ЯМР <sup>1</sup>H, а результаты кинетических исследований и широкого набора механистических тестов согласуются с механизмом, упрощенно представленным на схеме 15.

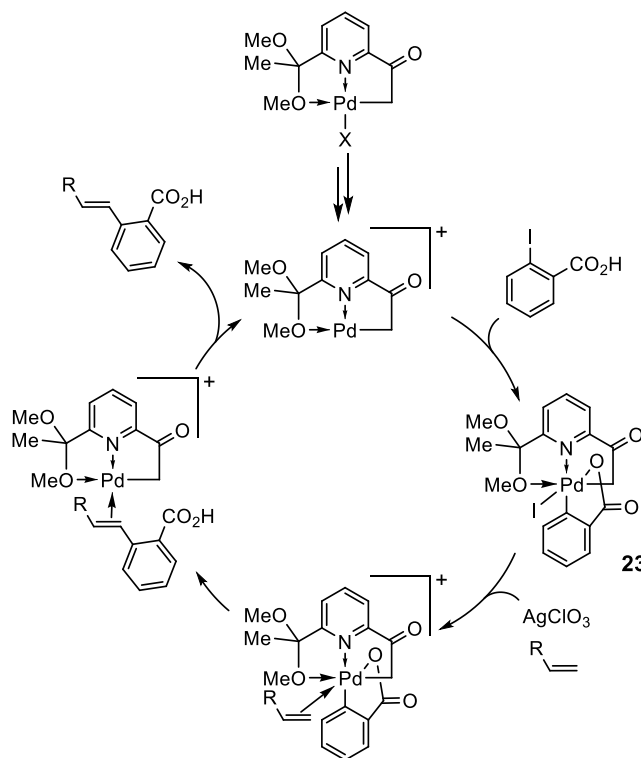
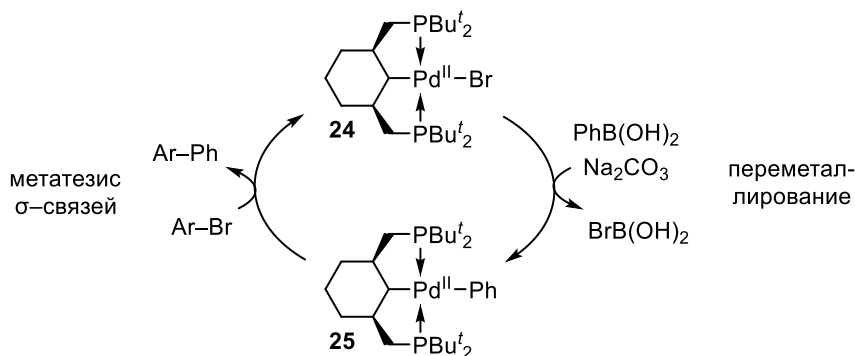


Схема 15. Предположительный механизм реакции Хека по маршруту Pd<sup>II</sup>/Pd<sup>IV</sup>.

Так, отрицательными оказались тесты на отравление гетерогенного катализа: его ингибирование не наблюдалось при введении в реакционную среду металлической ртути, CS<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub> или тиофена [6,100]. Отсутствие в системе растворимых частиц Pd<sup>0</sup> подтвердил тест с бензил-

хлоридом: в конце реакции количественно образовался продукт сочетания, но не было обнаружено даже следов дибензила [101]. Кроме того, авторы выделили и полностью охарактеризовали продукты окислительного присоединения *орто*-функционализированных арилйодидов к координационным [102] и металлоорганическим соединениям палладия(II) [103,104]. В частности, независимо синтезированное соединение **23** [103] катализировало реакцию *орто*-йодбензойной кислоты со стиролом и алкилакрилатами без индукционного периода, что подтверждает механизм по редокс-циклу Pd<sup>II</sup>/Pd<sup>IV</sup> (Схема 15) [99].

Другой пример неклассического маршрута кросс-сочетания привела группа Вендта (Wendt) для реакции Сузуки [105]. Катализ реакций арилборных кислот с арилгалогенидами новым пинцетным комплексом P,C(sp<sup>3</sup>),P-типа происходил при повышенной температуре (100-160 °C) с умеренными выходами (до 73%). По контрасту с обычной практикой, электроно-дефицитные арилбромиды показали меньшую реакционную способность по сравнению с анизолом, а повышение загрузки катализатора приводило к более высоким выходам в реакции. Введение металлической ртути в систему не изменило суммарный выход продукта, хотя и несколько замедлило начальную скорость реакции. Скрупулёзный спектральный (ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P) мониторинг каталитических и модельных стехиометрических реакций позволил авторам сделать вывод о неклассическом механизме данной реакции, где каталитически активной частицей является исходный палладабицикл **24** (Схема 16).



**Схема 16.** Альтернативный механизм реакции Сузуки через катализ молекулярными комплексами Pd<sup>II</sup>.

Медленная стадия переметаллирования приводит к арилированному ЦПК **25**, который далее реагирует с арилбромидом либо через окислительное присоединение и далее восстановительное элиминирование по Pd<sup>II</sup>/Pd<sup>IV</sup> маршруту, либо (что авторы считают более вероятным) через метатезис σ-связей в четырехчленном переходном состоянии.

Недавняя работа 2017 года [106], где в качестве гомотопного катализатора выступали растворимые кластеры [Pd<sub>3</sub>Cl(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][SbF<sub>6</sub>], подтвердила жизнеспособность подобной версии механизма реакции Сузуки без изменения формальной степени окисления металла и с обратным порядком стадий: сначала переметаллирование, затем реакция с арилбромидом. В данной работе авторы использовали широкий набор физико-химических методов, включая масс-спек-

трометрию (ESI-MS, MALDI-MS), спектроскопию ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ , спектроскопию поглощения в рентгеновском диапазоне (QXAFS), вольтамперометрию и расчеты в рамках DFT, что позволило им надежно обосновать выводы о необычном механизме.

Приведенные выше примеры убедительно демонстрируют возможность протекания реакций кросс-сочетания не только по классическому редокс-циклу  $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^0$ , где циклопалладированный прекатализатор неизбежно разрушается на стадии активации и генерирует частицы палладия(0), но и по другим маршрутам без участия нуль-валентного металла. Поэтому далее мы провели поиск простого и надежного способа оценки превращений палладациклов на стадии активации.

#### 2.2.4. Противоречивость результатов ртутного теста

Исследователи разработали и применяют множество инструментов для обоснования тех или иных предполагаемых механизмов каталитических реакций, такие как наблюдения за кинетикой и селективностью процесса; тесты на отравление определенного типа катализаторов; трехфазный тест; горячее фильтрование; микроскопические, спектральные и электрохимические исследования реакционных смесей [5-6,22-23]. Среди богатой коллекции механистических диагностик, проверка на отравление катализатора металлической ртутью остается самым популярным тестом из-за простоты его выполнения. Этот метод, известный уже почти столетие [107], был основан на способности ртути(0) амальгамировать нуль-валентные металлы или адсорбироваться на их поверхности [108-109]. Интерпретация результатов отравления ртутью существенно изменилась с течением времени. Первоначально этот тест был предложен как способ различать гомогенные и гетерогенные катализаторы: подавление реакции избытком металлической ртути служило доказательством гетерогенного катализа [110-111]. Следующий шаг в интерпретации результатов ртутного теста сделал Джонс (Jones) [23,94,112]. Он предположил: «наблюдение, что  $\text{Hg}^0$  не влияет на катализ, может подтвердить механизм, который не предполагает участия «незащищенного» палладия(0) (растворимого или иммобилизованного), в то время как наблюдение, что  $\text{Hg}^0$  подавляет активность, может согласовываться с участием  $\text{Pd}^0$  интермедиатов» [23]. В поддержку этой идеи полезно отметить, что известно несколько примеров взаимодействия ртути(0) с растворимыми молекулярными комплексами *нульвалентных* металлов, таких как палладий, платина и родий [113-115]. При этом взаимодействие металлической ртути с комплексами металлов повышенных степеней окисления и протектированных определенными лигандами обычно считается невозможным [7,23,94,112,116].

Как и следовало ожидать, тест на отравление ртутью широко используется для оценки механизма процессов кросс-сочетания, но результаты часто оказываются противоречивыми. В соответствии с предложением Джонса [23], отсутствие какого-либо влияния ртути(0) на реакции

Хека, Сузуки и аналогичные процессы, катализируемые *C,N*-[117-118] и *C,P*-палладациклами [119-121] или *N,C,N'* [121-122], *C,N,O*- [99,103], *C,N,S*- [123], *C,N,Se*- [124], *P,C,P*-[105,125] и *S,C,S*-пинцетными комплексами [126], позволяет исключить каталитические циклы через незащищенные  $\text{Pd}^0$  интермедиаты. Однако только в нескольких работах были логично предложены гомогенный каталитический цикл  $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^{\text{IV}}$  [117,123,125-126] или гомогенный катализ через молекулярные соединения палладия(II) [105,122,127]. В работах Вицента [99,103] этот вывод был убедительно подтвержден богатым набором дополнительных тестов и масс-спектральным обнаружением в каталитическом процессе двух интермедиатов, содержащих палладий(IV). В других сообщениях [118,119-121] после отрицательного ртутного теста высказывалась противоположная идея о гомогенном маршруте  $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^0$ , несмотря на возможность регенерации и повторного использования катализатора [119-120] и отсутствие индукционного периода на кинетической кривой [119-121]. Хотя образование протектированных частиц палладия(0) не было доказано, его можно предположить в системах с *C,P*- или *P,C,P*-ЦПК, используемых в качестве прекатализаторов. Редким исключением является исследование А. Сингха (Singh), который не только подтвердил термическое разложение *C,N(S)*-палладациклов в условиях катализа, выделил и подробно охарактеризовал наночастицы со стехиометрией  $\text{Pd}_7\text{S}$ , но также показал их гомогенную каталитическую активность, обусловленную вымыванием (leaching) атомов палладия(0) из наночастиц [118].

Более серьезные проблемы возникают в случае положительного ртутного теста. Было показано, что металлическая ртуть подавляет (полностью или частично [92,128-129]) каталитическую активность комплексов палладия(II) *C,N*- [92,130-135], *C,P*- [136] и *C,S*-типа [137], а также *P,C,P*- [8-9,94,101,128-129], *S,C,S*- [7,112,138], *Se,C,Se*- [86], и *C,N,E* ( $E = S, Se, Te$ )-пинцетов [139-141] в реакциях кросс-сочетания. Этот результат рассматривался авторами в качестве доказательства гомогенного катализа молекулярными частицами палладия(0) или коллоидным палладием(0) [7-8,94,112,130,135-136], гетерогенного катализа наночастицами палладия(0) [9,86,101,131-134,137] или «коктейлем» гомогенных и гетерогенных маршрутов [139-142]. Согласно концепции Джонса [23], положительный ртутный тест может соответствовать каталитическому циклу с участием содержащего  $\text{Pd}^0$  интермедиата. Однако иногда такой вывод представляется недостаточно убедительным из-за отсутствия дополнительных механических тестов [8,86,92], противоречий между результатами различных экспериментов [101,129,131,134], или отсутствия ожидаемого индукционного периода на кинетической кривой [7,92,128-129,132-134]. Более серьезным недостатком большинства механистических исследований (за редкими исключениями [7-9]) следует признать отсутствие абсолютно необходимых контрольных экспериментов, в том числе реакций ртути(0) с исходным

прекатализатором и другими участниками катализируемого процесса; в таких условиях интерпретация ртутного теста должна быть признана некорректной [5-6].

### 2.3. Направляемое гетеродонором хлорирование через активацию связи С–Н

Среди многообещающих современных «атом-экономных» подходов следует назвать методологию функционализации связей С–Н через ее селективную активацию. В данном разделе мы рассмотрим роль ЦПК в этих процессах на примере высокоселективного хлорирования.

К настоящему времени разработано множество синтетических методов галогенирования органических субстратов, катализируемого соединениями палладия. Обычно механизм образования связи углерод–галоген заключается в двух последовательных двухэлектронных процессах на палладии: окислительном присоединении и восстановительном элиминировании. Известны такие каталитические циклы с участием палладия всех возможных степеней окисления: Pd<sup>II</sup>/Pd<sup>IV</sup>, Pd<sub>2</sub><sup>II</sup>/Pd<sub>2</sub><sup>III</sup>, Pd<sup>0</sup>/Pd<sup>II</sup> и даже Pd<sup>I</sup>/Pd<sup>III</sup> [143]. Галогенирование через образование палладациклов обычно протекает по первым двум маршрутам (Схема 17).

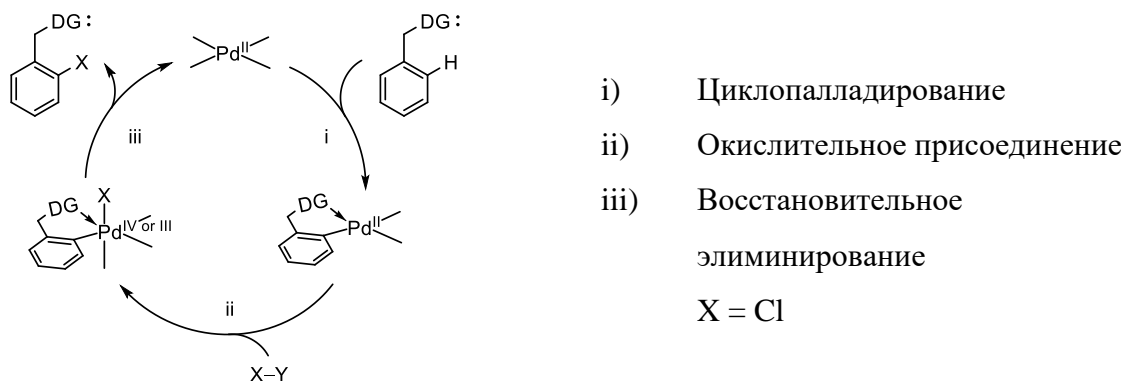
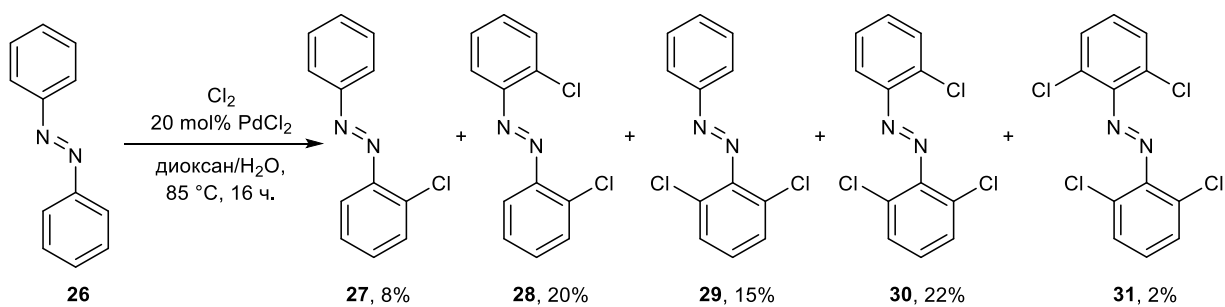


Схема 17. Обобщенный механизм *орто*-хлорирования через активацию связи *орто*-С–Н палладием.

Три фундаментальных стадии процесса (циклопалладирование [144], окислительное присоединение [145] и восстановительное элиминирование [146]) были тщательно изучены. Однако подтверждение соответствия известных стехиометрических реакций металлоорганических соединений Pd<sup>II</sup>, Pd<sup>III</sup> и Pd<sup>IV</sup> соответствующим стадиям каталитического цикла требует исследования катализа *in situ* [147].

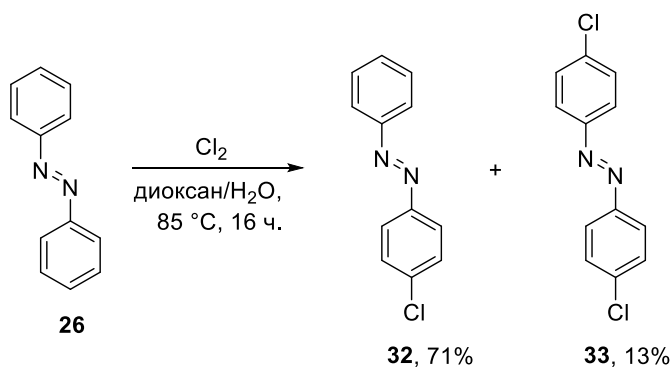
Первый каталитический вариант селективного *орто*-хлорирования ароматического субстрата представил Фэхи (Fahey) в 1970 году [148]. Тщательное исследование катализируемых PdCl<sub>2</sub> реакций хлорирования азобензола **26** показало, что в этих условиях образуются только продукты *орто*-хлорирования **27-31** (Схема 18).





**Схема 18.** Первый пример *орто*-селективного хлорирования, катализируемого палладием.

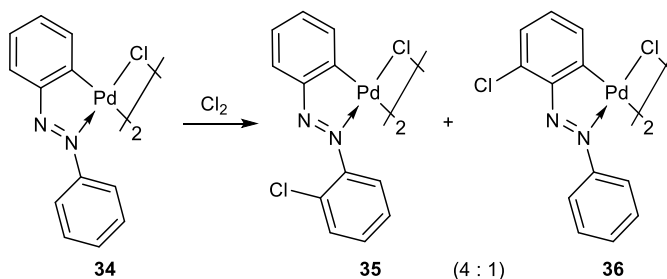
При увеличении количества палладиевого катализатора (вплоть до стехиометрического) и длительности реакции доминирующим продуктом становится 2,6,2',6'-тетрахлоразобензол **31** [148]. Напротив, в отсутствие палладиевого катализатора реакция идет преимущественно по *пара*-положению фенильных колец (**32,33**) в соответствии с классическим механизмом электрофильного ароматического замещения (Схема 19) [148-149].



**Схема 19.** Классическое электрофильное *пара*-селективное хлорирование.

### 2.3.1. Циклопалладирование

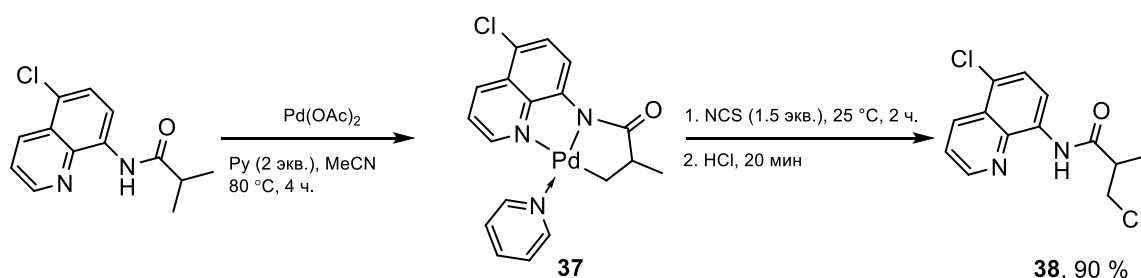
Еще в 1970 году Фэхи предполагал, что катализируемые палладием реакции с галогенами осуществляются через циклометаллирование лиганда [148]. Эта гипотеза подтверждена выделением ЦПК **34** из реакционной смеси после смешения всех реагентов кроме  $\text{Cl}_2$ , а также результатами стехиометрического хлорирования этого димера (Схема 20). Соотношение (4:1) двух выделенных в этой реакции изомерных ЦПК, монохлорированных в *орто*-положение свободного (**35**) или палладированного ароматического кольца (**36**) [148], вполне согласуется с общепризнанными закономерностями внутримолекулярной активации связей  $(sp^2)\text{C-H}$  [150].



**Схема 20.** Модельная реакция циклопалладированного димера **34** с молекулярным хлором.

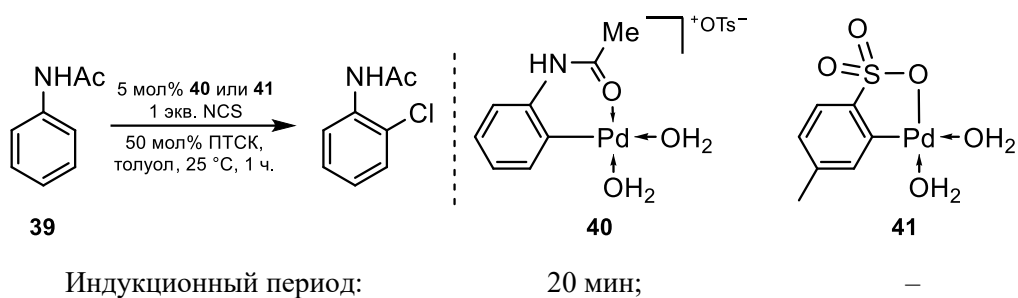
Азобензол обладает большей реакционной способностью, чем его галогенированные производные [148]. Дезактивация хлорированного бензольного кольца к электрофильному замещению и уменьшение  $\sigma$ -донорной способности азота в *орто*-положении к хлору приводят к уменьшению реакционной способности хлорированного субстрата. Такая разница в химической активности создает преимущества для синтеза *орто*-хлоразобензола **27**, так как исходный азобензол вступает в реакцию быстрее, чем ее продукт. Дополнительным аргументом в подтверждение участия палладациклов в процессах хлорирования может служить увеличение скорости и селективности реакции при удалении током азота хлороводорода, выделяющегося при активации связи C–H [148].

С тех пор циклопалладирование субстрата считается общепризнанной первой стадией каталитического цикла [1]. Однако в каждом конкретном случае необходимо подтверждение этой стадии контрольным экспериментом, включающим выделение предполагаемого циклопалладированного интермедиата и его последующее галогенирование в ожидаемый продукт. В качестве примера можно упомянуть недавно опубликованное стехиометрическое хлорирование синтезированного независимо ЦПК **37** (Схема 21) [151]. Полученный при этом с высоким выходом продукт хлорирования **38** подтвердил возможность участия циклопалладированного интермедиата в соответствующем каталитическом протоколе.



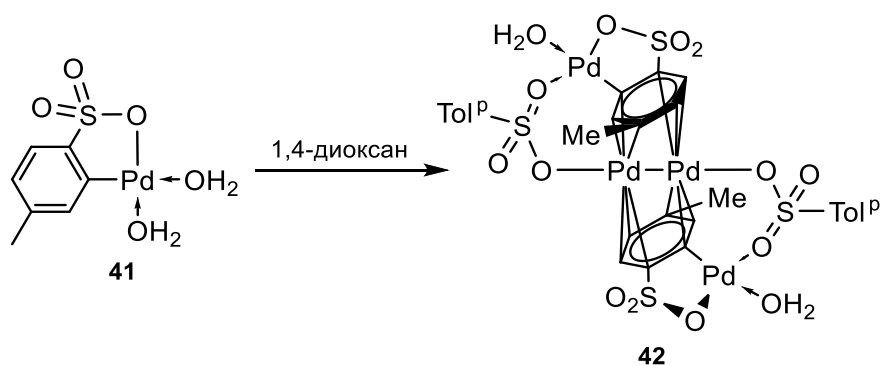
**Схема 21.** Модельная реакция селективного хлорирования в стехиометрическом режиме.

Тем не менее для более корректного механистического заключения необходимо доказать полную кинетическую компетентность палладацикла на основе субстрата в реакции галогенирования. Так например, Бедфорд показал, что катализ хлорирования ацетанилида **39** предполагаемым циклопалладированным интермедиатом **40** начинается только после значительного индукционного периода (20 мин). Это указывает на кинетическую некомпетентность катиона **40**, и свидетельствует о необходимости его «активации» для участия в каталитическом цикле. Удивительно, но незаряженный *C,O*-ЦПК на основе *para*-толуолсульфокислоты **41** катализирует эту реакцию без индукционного периода (Схема 22) [152].



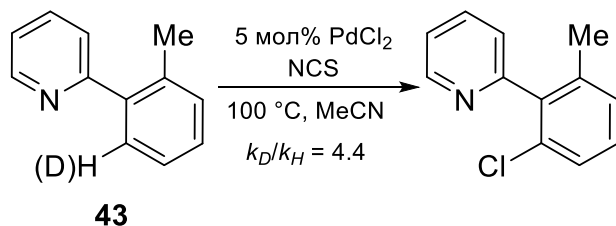
**Схема 22.** Проверка кинетической компетентности палладациклов **40** и **41**.

Интересно отметить, что комплекс **41** оказался нестабильным в растворах и среди продуктов его разложения был выделен тетраядерный комплекс **42** (Схема 23). Его необычная структура, установленная методом РСА, включает два атома палладия(I), стабилизированных  $\pi$ -координацией с фениленовыми кольцами двух содержащих Pd<sup>II</sup> палладациклов. Этот удивительный пример показывает возможность восстановления палладия до одновалентного состояния в мягких условиях даже в присутствии воздуха и, конечно, совершенно не согласуется с общепринятыми механизмами катализа галогенирования по маршруту Pd<sup>II</sup>/Pd<sup>IV</sup> или Pd<sub>2</sub><sup>II</sup>/Pd<sub>2</sub><sup>III</sup>.



**Схема 23.** Необычная трансформация палладацикла **41**.

В 2009 году Сэнфорд провела первое детальное кинетическое исследование каталитического *орто*-хлорирования *2-орто*-толилпиридина (**43**), структура которого гарантирует региоселективное моно-галогенирование (Схема 24) [153]. Установлено, что реакция в ацетонитриле имеет первый порядок по катализатору (PdCl<sub>2</sub>), но нулевой – по субстрату **43** и реагенту (NCS). Эти факты вместе с большим первичным кинетическим изотопным эффектом [27] ( $k_H/k_D = 4.4$ ) свидетельствуют о циклопалладировании как стадии, лимитирующей скорость реакции.



**Схема 24.** Модельная реакция в кинетическом исследовании Сэнфорд.

Для изучения влияния электронных эффектов на ход реакции авторы измерили начальные скорости галогенирования серии замещенных в пиридиновом кольце *2-орто*-толилпиридинов.

Умеренная корреляция ( $R^2 = 0.72$ ) скорости галогенирования с  $\sigma$ -константами Гаммета для заместителей (4-MeO, 4-Me, 5-Me, 5-F, 4-CF<sub>3</sub>) и отрицательное значение параметра  $\rho = -0.43$  указывают на ускорение реакции при введении электронодонорных заместителей. Эти результаты позволили сделать выбор между ассоциативным (А) и диссоциативным (Б) маршрутами циклопалладирования в пользу последнего (Схема 25), поскольку лабильность хлорида в координационном интермедиате **44** и ацетонитрила в **45** должна возрастать с увеличением электронной плотности в пиридиновом кольце, обеспечивая увеличение значений констант  $K_{eq}$  и  $k_2$  и, следовательно, общей скорости реакции [153]. Следует отметить, что поскольку в данной системе скорость лимитирующей стадией является циклопалладирование, последующие стадии каталитического цикла не поддаются кинетическому изучению, а природа участвующих в них интермедиатов может только предполагаться.

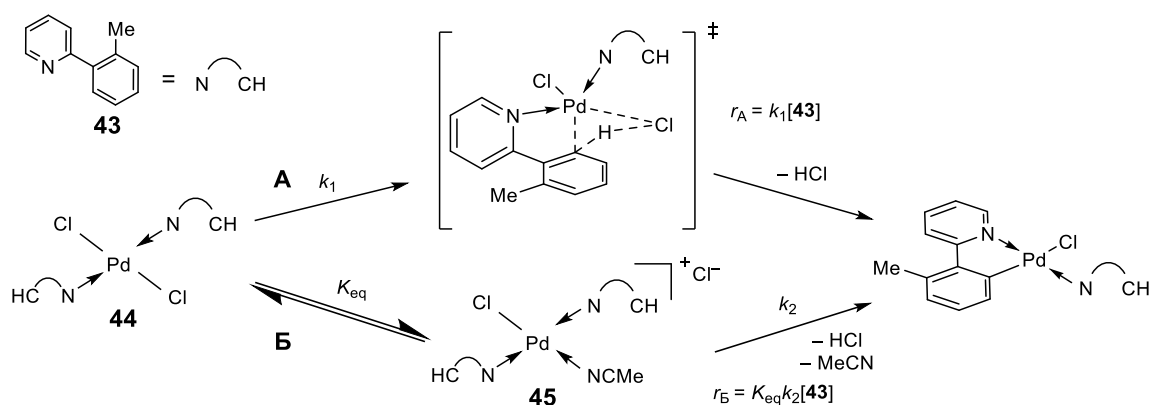


Схема 25. Ассоциативный (А) и диссоциативный (Б) маршруты скорость-лимитирующей стадии циклопалладирования.

### 2.3.2. Окислительное присоединение и восстановительное элиминирование

Последующие этапы галогенирования циклопалладированного соединения включают стадию окислительного присоединения реагента к металлическому центру и восстановительного элиминирования с образованием связи C–X. Механизм по маршруту Pd<sup>II/IV</sup> предполагал Фэхи еще в 70-х годах прошлого века [148], представляя в качестве его косвенного подтверждения распределение продуктов хлорирования и бромирования комплексов **46** и **34**. С предложенной схемой хорошо согласуется факт переноса мостикового галогенида из димера в продукт реакции (Схема 26). Косвенным подтверждением последовательности ОП/ВЭ можно считать также появление хлорированных продуктов в реакциях окисления  $\mu$ -хлоридных димеров органическими [154] или неорганическими [155] пероксидами.

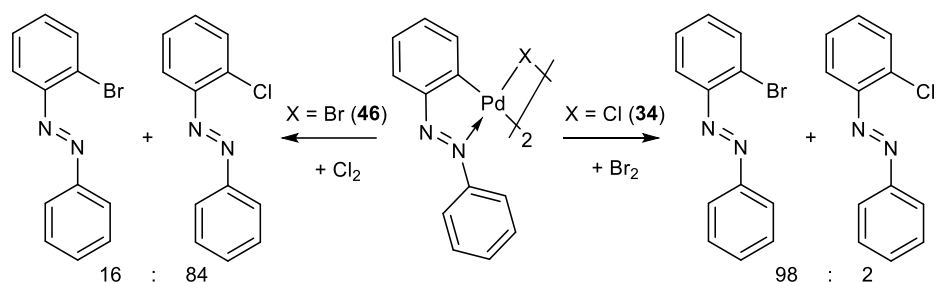


Схема 26. Модельные реакции окисления димеров **46** и **34** молекулярными галогенами.

В 90-х годах прошлого века ван Котен (van Koten) получил более весомые доказательства участия в процессе интермедиатов с четырехвалентным палладием [156-158]. Он впервые спектрально (методом ЯМР  $^1\text{H}$ ) зафиксировал продукт окислительного присоединения молекулярного хлора к  $C,N,N$ -пинцетному комплексу (**47**, Рисунок 5) [156]. В то же время Вицента выделил продукт хлорирования по связи ( $\text{sp}^3$ )C–H через предполагаемый интермедиат **48**, который наблюдал в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  [158]. Далее группой ван Котена из реакции  $N,C,N$ -пинцетного ЦПК с  $\text{PhICl}_2$  был выделен с низким выходом комплекс четырехвалентного палладия **49** [157]. К сожалению, соединение **49** быстро разлагается в течение нескольких минут, поэтому его удалось охарактеризовать только методом ЯМР  $^1\text{H}$ . При этом авторы предположили, что разложение комплекса **49** могло привести к арилхлориду **50** в результате формального замещения металла на атом хлора; однако, соединение **50** не было выделено и как-либо охарактеризовано [157].

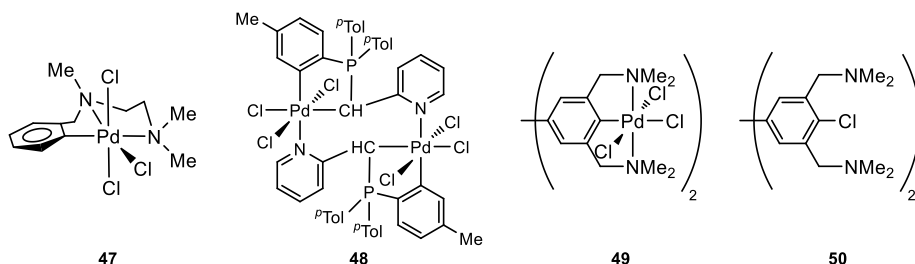


Рисунок 5. Комплексы палладия(IV) (**47-49**) и предполагаемый продукт хлорирования **50**.

Попытки фиксации содержащих палладий(IV) интермедиатов оказались неудачными даже в случае электронообогащенных палладабициклов. Проблема стабилизации этих неуловимых интермедиатов была довольно изящно решена Сэнфорд в 2007 году [159]. Авторы провели модельные реакции окисления *спиро*-комплекса **51**, в которых сразу после смешения реагентов (через 5 и 11 минут) образовались стабильные продукты окислительного присоединения **52** и **53**, которые были полностью охарактеризованы, включая РСА для **52** (Схема 27).

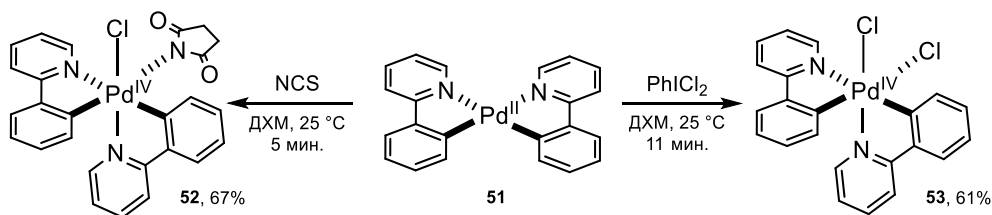


Схема 27. Окислительное присоединение к *спиро*-комплексу **51**.

Последующее нагревание комплексов четырехвалентного палладия привело к целевому продукту восстановительного элиминирования **54** (Схема 28). Следует отметить, что процесс ВЭ из комплекса **52** может идти также и по двум другим направлениям, с образованием связи С–С (в **55**) или С–N (в **56**), причем вклад каждого из них сильно зависит от природы используемого растворителя [159]. Этот результат довольно любопытен, так как сочетание С–С является более термодинамически выгодным, и соответствующие продукты обычно превалирует в смесях [160].

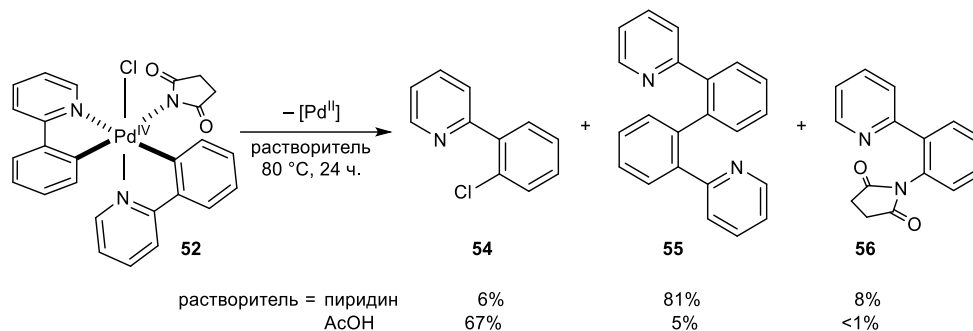


Схема 28. Восстановительное элиминирование из комплекса **52**.

Далее для решения проблемы стабилизации моноядерных комплексов четырехвалентного палладия Сэнфорд и Арнольд (Arnold) в 2009 году предложили структуру ЦПК **57** со вспомогательным экстремально электронодонорным алкоксикарбеновым хелатированным лигандом [161]. Реакцией комплекса **57** с дихлоридом йодобензола получен относительно устойчивый и полностью охарактеризованный продукт окислительного присоединения **58**. Его нагревание до 33 °С приводит к восстановительному элиминированию с образованием связи С–Cl с высоким выходом (Схема 29).

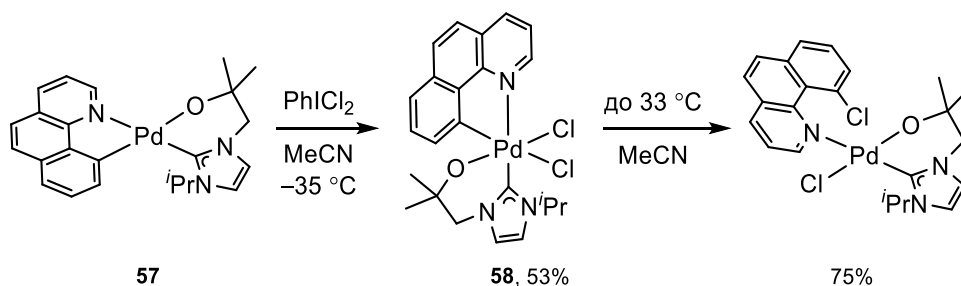
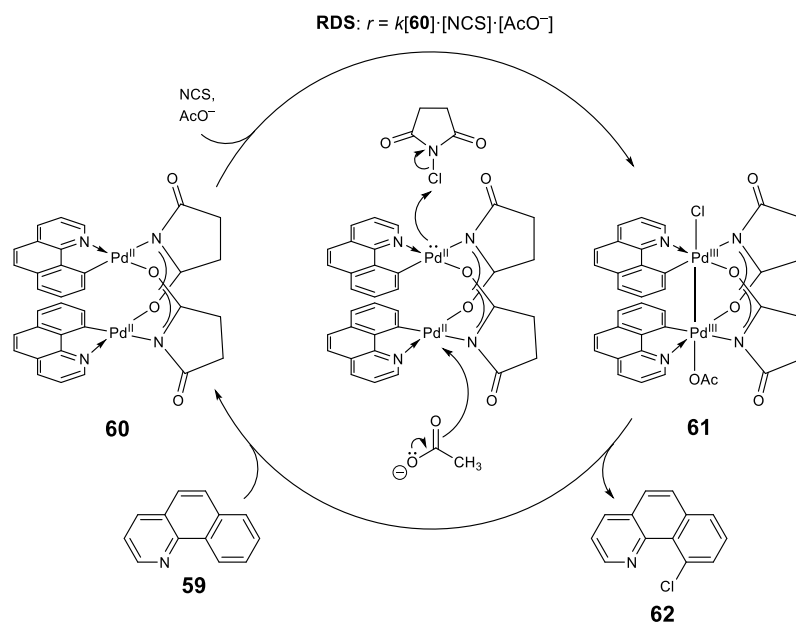


Схема 29. Стехиометрическая реакция палладацикла **57** с дихлоридом йодбензола.

Таким образом, эти эксперименты подтвердили возможность окисления Pd<sup>II</sup> в Pd<sup>IV</sup> под действием электрофильных хлорирующих реагентов (Cl<sub>2</sub>, PhICl<sub>2</sub>, NCS) и последующего восстановительного элиминирования из образующегося при этом комплекса Pd<sup>IV</sup> с образованием связи С–Cl. Однако прямая аналогия между бис-хелатным *спиро*-комплексом **51** и алкоксикарбеновым соединением **57** с одной стороны и моноциклическими ЦПК, которые обычно участвуют в катализе, не может быть признана полностью корректной, ввиду весьма значительной разницы между электронными структурами этих металлоорганических соединений палладия(II).

Принципиально иная механистическая схема была предложена Риттером (Ritter) в 2010 году на основании исследования механизма галогенирования бензо[*h*]хинолина **59** с NCS, катализируемого ацетатом палладия(II) [147]. Мониторинг этой реакции с помощью спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и УФ показал, что единственным содержащим палладий соединением в реакционной смеси является  $\mu$ -сукцинимидный димер **60**, который выделен и охарактеризован методом РСА. Установленный первый порядок реакции по комплексу **60**, NCS и ацетат-иону, но нулевой по субстрату и сукцинимиду позволил сделать вывод, что стадия окисления является скоростью лимитирующей. Этот факт позволил непосредственно кинетически изучить структуру катализатора в ходе окислительно-восстановительных процессов, функционирующих в катализе, что невозможно в реакциях, в которых «медленной» стадией является активация связи С–Н. На основе полученных данных авторы предложили новый вариант каталитического цикла (Схема 30).

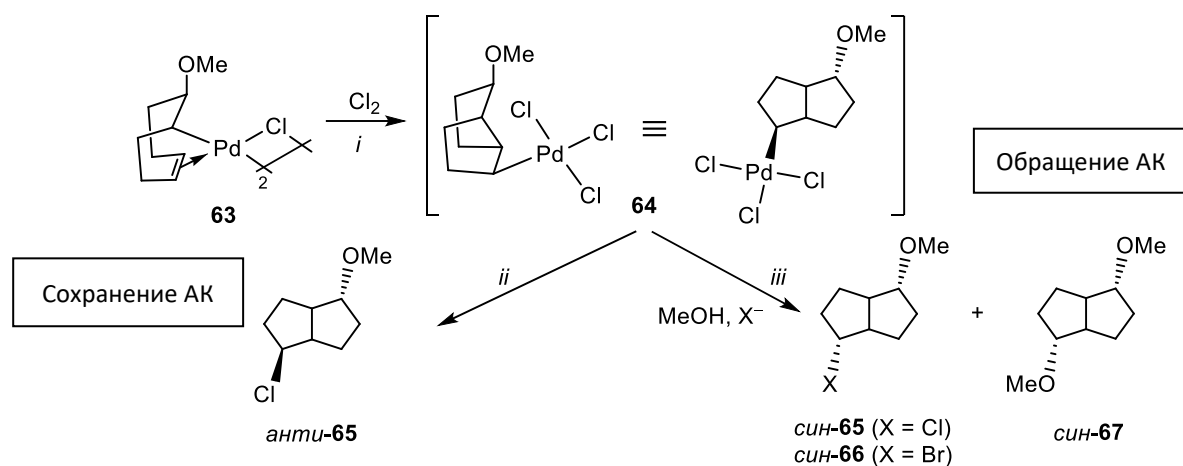


**Схема 30.** Альтернативный механизм реакции *орто*-хлорирования через биядерные интермедиаты палладия(III).

Установлено, что независимо синтезированный в низкотемпературном режиме ( $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ) биядерный комплекс палладия(III) (**61**) при комнатной температуре подвергается ВЭ с образованием связей С–Cl (в **62**) и С–О с выходами 84 и 0.5%, соответственно. Аналогичное соотношение продуктов хлорирования и ацетоксилирования бензо[*h*]хинолина **59** (90 и 0.5%) было также зафиксировано масс-спектрально и при его катализируемом  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  хлорировании [147]. Обнаружение промотирующего влияния ацетат-ионов на стадии окисления димера **60** с NCS сыграло существенную роль в подтверждении именно биядерного катализа. Ранее на примере ацетоксилирования было показано, что совместное участие двух центров  $\text{Pd}^{\text{III}}$  понижает барьер ВЭ [162].

Резонно предположить, что в каталитическом хлорировании участие двух палладиевых центров биметаллических комплексов как на стадии ОП, так и в последующем ВЭ также может обеспечивать понижение барьеров активации этих стадий. Следовательно, в присутствии карбоксилатов катализ осуществляется скорее по схеме  $\text{Pd}_2^{\text{II}}/\text{Pd}_2^{\text{III}}$  [147], чем по маршруту с монометаллическими интермедиатами  $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^{\text{IV}}$  [159].

В работе 1974 года Стилле привел стереохимические доказательства в пользу галогенолиза связи Pd–C в нетипичных аналогах палладациклов типа  $[\{(\eta^2, \eta^1\text{-C,C,C-L})\text{Pd}(\mu\text{-X})\}_2]$  ( $\text{L}^-$  = метоксинортрицикленил или циклооктенил) через последовательность ОП/ВЭ [163]. Например, соединение **63** после окисления молекулярным хлором, по-видимому, претерпевает 1,2-внедрение по координированной двойной связи с образованием алкильного комплекса палладия(IV) **64** с относительной *анти*-конфигурацией заместителей. При проведении реакции в дихлорметане хлорирование приводит к продукту *анти*-**65** с сохранением конфигурации, что согласуется с восстановительным элиминированием в качестве финальной стадии. Напротив, при проведении этой же реакции в насыщенных метанольных растворах LiCl или NaBr, обращение конфигурации в продуктах *син*-**65-67** указывает на функционализацию связи Pd–C избытком внешнего нуклеофила по  $\text{S}_{\text{N}}2$  механизму (Схема 31).



*i* 1,2-внедрение по двойной связи и окислительное присоединение;  
*ii* восстановительное элиминирование;  
*iii* нуклеофильное замещение  $\text{S}_{\text{N}}2$

**Схема 31.** Стереохимическое исследование галогенолиза связи Pd–C.

В результате контрольных экспериментов авторы исключили возможность взаимопревращения продуктов реакции во время хлорирования комплекса **63** в присутствии внешних галогенид-ионов, а также возможность реакции исходного соединения **63** с растворами  $\text{X}^-$  в метаноле.

Эти наблюдения гарантируют правомочность механистических выводов из стереохимических результатов реакции. Следует отметить, что анализ смесей продуктов и подтверждение их относительной конфигурации потребовали трудоемких многостадийных химических трансфор-



маций и сложного спектрального анализа. Эти обстоятельства часто ограничивают возможности применения стереохимического подхода к исследованию механизмов реакций.

### 2.3.3. Реакции хлорирования по альтернативным механизмам

В середине 2000-х годов в ходе тщательной проверки рамок применимости разработанной методологии Сэнфорд обнаружила образование в реакции бензо[*h*]хинолина **59** с дихлоридбензолом замещенного по пятому положению продукта **68**, как в присутствии катализатора, так и в его отсутствие. Такой неожиданный результат авторы объяснили высокой реакционной способностью  $\text{PhICl}_2$  – источника электрофильного хлора: реакция по механизму  $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$  в этой системе протекает быстрее независимо от наличия в реакционной смеси палладия (Схема 32) [164].

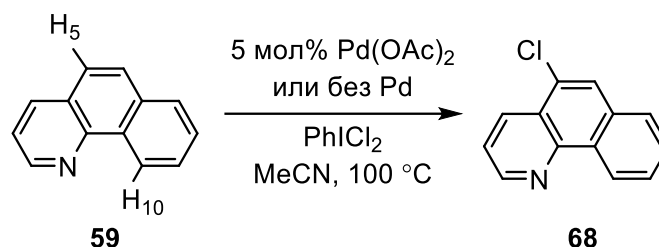


Схема 32. Реакция бензо[*h*]хинолина с дихлоридбензолом.

При исследовании палладий-катализируемого *орто*-хлорирования реагентами на основе трехвалентного йода был установлен радикальный механизм этого процесса [165]. Участие радикалов хлора было подтверждено, во-первых, изменением селективности при проведении реакции без катализатора, а, во-вторых, фактом ингибирования каталитической реакции в присутствии ловушек свободных радикалов. Так, хлорирование субстрата **69** реагентом  $\text{PhI(OAc)Cl}$  без палладия идет селективно по бензильному положению (в **70**), а в присутствии ацетата палладия реакция идет селективно по *орто*-положению толила (в **71**) с умеренной моно-/ди-селективностью (Схема 33) [165].

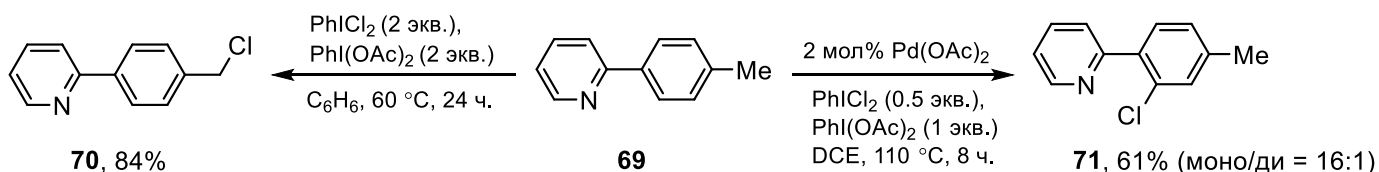


Схема 33. Реакции нового реагента на основе трехвалентного йода по радикальному механизму.

Замечательна серия работ Ву (Wu), в которых авторы продемонстрировали катализ соединениями палладия(II) электрофильного хлорирования бензоксазолов селективно в *пара*-положение к атому азота (например, как в **73**, Схема 34) [91,166]. Этот результат представляется удивительным, если учесть потенциальную возможность реализовать направляемое гетеродонорами гетероцикла **72** галогенирование через активацию *орто*-арильной связи C–H.

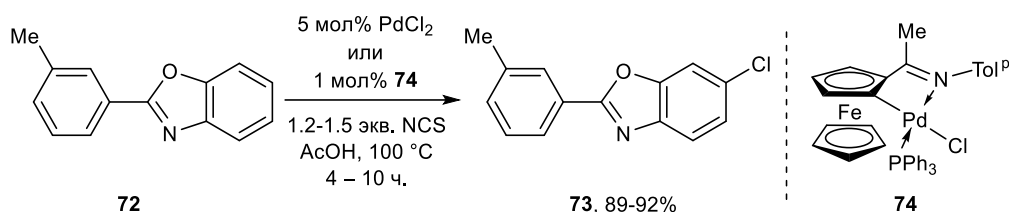


Схема 34. Необычный пример электрофильного хлорирования катализируемого палладациклом **50**.

Относительно новую концепцию прямой функционализации металлизированных лигандов [11] авторы патента [167] применили для разработки простой и удобной схемы синтеза серии флуоресцирующих комплексов (Схема 35). Региоселективность процесса, а также необходимость применения восстановителя в дополнение к трем эквивалентам молекулярного галогена, позволили авторам предположить механизм прямого галогенирования в *para*-положение к  $\sigma$ -связи Pd–C циклопалладированных комплексов.

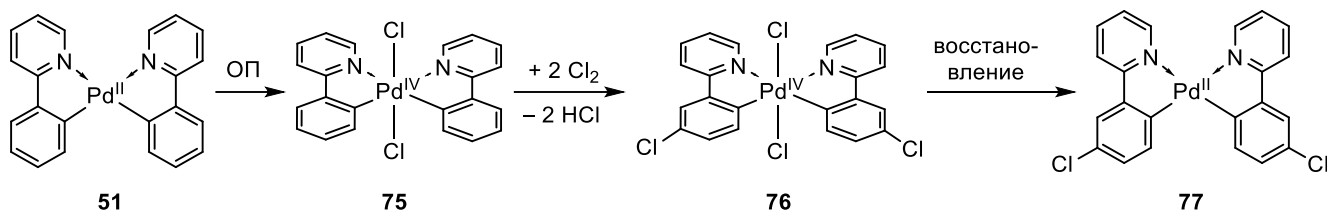


Схема 35. Прямая функционализация металлоорганического субстрата.

На первой стадии происходит окислительное присоединение первого эквивалента  $\text{Cl}_2$  к палладию(II) в плоскоквадратном комплексе **51**. Далее арильные лиганды в октаэдрическом интермедиате **75** (содержащим палладий(IV)) подвергаются прямому хлорированию двумя эквивалентами галогена по классическому  $\text{S}_{\text{E}}\text{A}_{\text{r}}$  механизму. Известно, что  $\sigma$ -ариллированный металл (Pt, Pd, Ru, Os, Ir) можно рассматривать как сильный *para*-ориентант [11]. Финальное восстановление комплекса **76** обеспечивает целевую молекулу **77** с высоким выходом. Данная методология оказалась очень эффективной и универсальной для селективного синтеза широкого набора циклометаллированных соединений палладия(II) и платины(II) [167].

## 2.4. Заключение

В «классическом» варианте реакций кросс-сочетания по маршруту  $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^0$  палладациклы как правило выступают в роли прекурсоров частиц нульвалентного металла, генерация которых обычно сопряжена с необратимым разрушением связи Pd–C. Однако редкие прецеденты, противоречащие этим общепринятым соображениям, вселяют надежду на возможность реализации новой химии, где металлоорганические комплексы в своей хелатированной форме могут функционировать в роли активных катализаторов. Такой режим может обладать рядом преимуществ, связанных с возможностью целенаправленной оптимизации каталитической системы через вариацию структуры металлизированного лиганда, что может быть особенно важным в энантиоселективных процессах кросс-сочетания.

В качестве простого и удобного инструмента для проверки участия в реакциях кросс-сочетания каталитически активного нуль-валентного палладия исследователи часто используют ртутный тест. Однако некоторую настороженность вызывают факты противоречивых результатов такого тестирования, а также почти полное отсутствие абсолютно необходимых контрольных экспериментов для проверки отношения всех участников реакции (и особенно прекатализатора) к металлической ртути. Поэтому мы считаем целесообразным провести тщательную проверку применимости ртутного теста для реакций с участием палладациклов.

В литературе исследования механизмов направляемого гетеродонором селективного хлорирования, катализируемого соединениями палладия(II), в основном ограничены анализом их кинетики, а также выделением некоторых циклопалладированных интермедиатов и их последующим стехиометрическим галогенолизом. Однотипность этих работ, а также поверхностный анализ нетипичных реакций, последовательность которых нельзя свести к общепринятой цепи трансформаций (циклопалладирование, окислительное присоединение, восстановительное элиминирование), оставляют большую свободу в разработке новых подходов и критериев для подтверждения тех или иных гипотез о механизме.

Кроме того, мы убедились, что среди многочисленных механистических тестов не хватает подходов для прямого отслеживания превращений связи Pd–C палладациклов в реакциях с их участием. Поэтому мы поставили задачу по разработке такой диагностики.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Одна из основных целей исследований последнего времени, проводимых в нашей научной группе, заключается в разработке оптимальных условий для энантиоселективного катализа с участием ЦПК [168]. При этом очевидно, что успех развития любой каталитической системы зависит от четкого понимания механизма реакции и природы истинного катализатора. Наиболее эффективная индукция хиральности в этих процессах должна достигаться при условии сохранения катализатором своей циклической структуры [169]. Хотя в литературе господствует мнение о том, что циклопалладированный прекатализатор обязан разрушиться для генерации активных частиц палладия(0) [38], но последние экспериментальные и теоретические исследования этих процессов (см. раздел 2.1) предоставили доказательства в пользу жизнеспособности альтернативных каталитических циклов, например, по редокс-маршруту  $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^{\text{IV}}$ , в которых палладацикл может сохраняться неизменным. Следовательно, основная задача, решение которой позволит приблизиться к достижению нашей цели, заключается в нахождении достоверных способов диагностики состояния палладацикла на протяжении исследуемого процесса.

#### 3.1. Оценка применимости ртутного теста к реакциям с участием палладациклов

Альтернативные каталитические циклы с сохранением циклопалладированного катализатора, в принципе возможные для реакций кросс-сочетания, должны функционировать либо самостоятельно, либо совместно с классическим маршрутом  $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^0$ . В нашей лаборатории ранее была разработана каталитическая система с максимальным вкладом маршрута реакции Сузуки с сохранением палладацикла [168,170]. Следующие свойства этой системы удовлетворяли этому условию: катализатор мог работать на воздухе при комнатной и пониженных температурах без видимых признаков образования палладиевой черни, обеспечивая хорошие выходы и довольно высокую энантиоселективность образования бинафтильного продукта; кроме того, катализатор был почти количественно регенерирован после завершения реакции, и кинетическая кривая для этой реакции не содержала индукционного периода.

Однако неожиданно было обнаружено противоречие между этими свойствами каталитической системы и положительным ртутным тестом. Этот метод, известный уже почти столетие [107], был основан на способности ртути(0) амальгамировать нуль-валентные металлы или адсорбироваться на их поверхности [108-109]. Интерпретация результатов отравления ртутью существенно изменилась с течением времени. Первоначально этот тест был предложен как способ различать гомогенные и гетерогенные катализаторы: подавление реакции избытком металлической ртути служило доказательством гетерогенного катализа [110-111]. Следующий шаг в интерпретации результатов ртутного теста сделал Джонс (Jones) [23]. Он предположил: «наблюдение, что  $\text{Hg}^0$  не влияет на катализ, может подтвердить механизм, который не предполагает участия «незащищенного» палладия(0) (растворимого или иммобилизованного), в то время как на-

блюдение, что  $\text{Hg}^0$  подавляет активность, может согласовываться с участием  $\text{Pd}^0$  интермедиатов» [23]. В поддержку этой идеи полезно отметить, что известно несколько примеров взаимодействия ртути(0) с растворимыми молекулярными комплексами *нульвалентных* металлов, таких как палладий, платина и родий [113-115]. При этом взаимодействие металлической ртути с комплексами металлов в повышенных степенях окисления и протектированных лигандами обычно считается невозможным [7,23,94,112,116].

Но проведенный в нашей группе контрольный эксперимент показал, что причиной подавления катализа в присутствии ртути является не удаление из каталитического цикла частиц  $\text{Pd}^0$ , а редокс-переметаллирование циклопалладированного прекатализатора [170]. Поэтому в начале настоящей работы мы поставили себе задачу оценить пределы применимости ртутного теста для реакций, катализируемых палладациклами.

### 3.1.1. Реакционная способность ртути(0) по отношению к различным палладациклам

Единственный пример реакций палладациклов с нульвалентной ртутью был известен для иминатных ЦПК, которые использовались для препаративного синтеза планарно хиральных ферроценилмеркурихлоридов [10,171]. При таких обстоятельствах разумно было предположить, что подобная аномальная реакция с металлической ртутью комплекса  $\mathbf{1a}^\dagger$ , содержащего палладий высокой степени окисления, которая привела к арилмеркурихлориду  $\mathbf{1Hg}^\ddagger$  ( $\text{L}^1\text{HgCl}$ ) в результате редокс-переметаллирования [170], обусловлена специфическими свойствами иминатного лиганда (Схема 1).

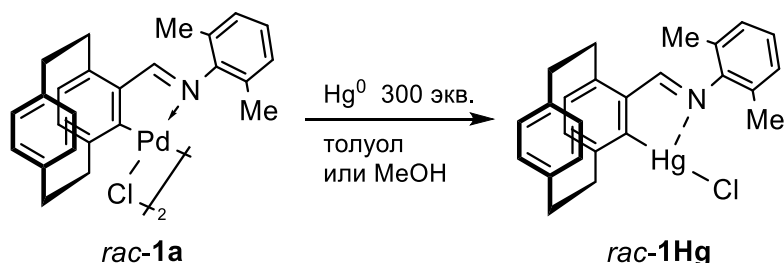


Схема 1. Редокс-переметаллирование прекатализатора *rac-1a*

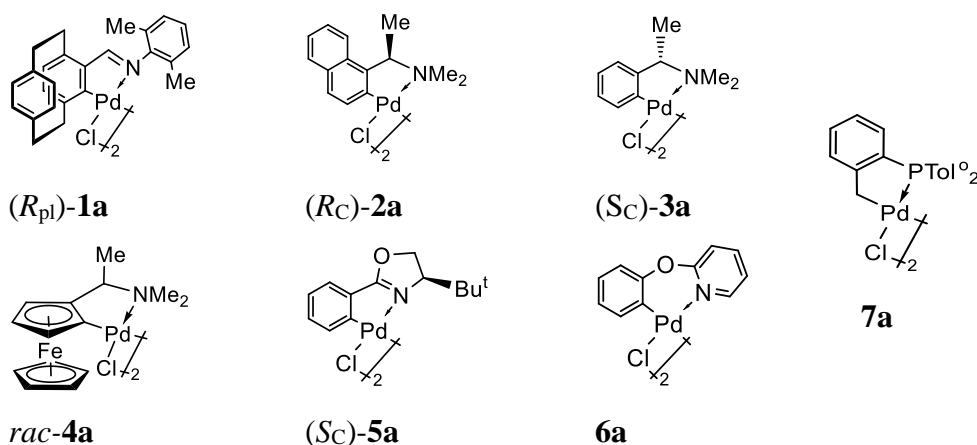
Для оценки границ проявления этой необычной реакционной способности нами проведен основной контрольный эксперимент, необходимый для корректной интерпретации классического ртутного теста [5-6], с серией палладациклов, полученных из различных *N*-донорных лигандов (Рисунок 1). Этот набор потенциальных прекатализаторов включал комплексы, содержащие третичную аминогруппу в качестве ( $\text{sp}^3$ )*N*-донорного атома на арильном ( $\mathbf{2a}$ ,  $\mathbf{3a}$ ) или

<sup>†</sup> В шифре ЦПК (например, « $\mathbf{1a}$ ») арабской цифрой обозначен палладацикл и этот номер придается металлизированному лиганду (например,  $\text{HL}^1$ ); латинская буква относится к форме существования палладацикла, например, **a** –  $\mu$ -хлоридный димер, **b** –  $\text{Ph}_3\text{P}$ -аддукт и т.д.

<sup>‡</sup> Арабская цифра в шифрах ртутьорганических комплексов  $\mathbf{1Hg-7Hg}$  соответствует шифру лиганда в исходном палладацикле.

ферроценильном остове (**4a**), и еще две структуры с ( $sp^2$ )*N*-донорами оксазолинового (**5a**) или пиридинового (**6a**) гетероциклов в дополнение к ранее изученным планарно хиральным иминатным *C,N*-димерам (*R<sub>pl</sub>*)- и *rac*-**1a**<sup>§</sup>. Более того, для оценки применимости ртутного теста к исследованиям реакций с участием ЦПК других структурных типов, мы выбрали в качестве примера знаменитый *C,P*-палладацикл **7a** (Рисунок 1).

Для большей убедительности результатов такого скрининга, все контрольные эксперименты проводились на препаративном уровне, что позволило охарактеризовать продукты реакции спектрально и структурно. В качестве реагента мы использовали металлическую ртуть наивысшей доступной чистоты (99.999%).

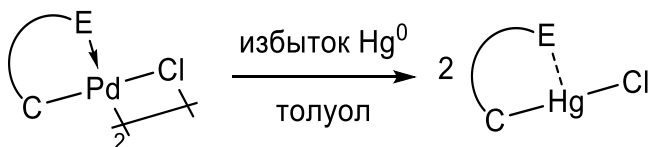


**Рисунок 1.** Структуры циклопалладированных димеров, использовавшихся в контрольных экспериментах со ртутью.

### 3.1.2. Влияние структуры ЦПК и условий контрольного эксперимента на результат

Серия проведенных нами контрольных экспериментов показала, что все палладациклы взаимодействуют с металлической ртутью с образованием арилмеркурихлоридов (Рисунок 2). Однако, эффективность этих редокс-процессов в значительной степени зависит от структуры и растворимости ЦПК, а также от условий реакции (Таблица 1). Все циклопалладированные *C,N*-димеры **1a-6a** реагировали с металлической ртутью в толуоле даже при комнатной температуре. Напротив, палладацикл **7a**, с сильной координацией к палладию более мягкого фосфорного донора, не реагировал со ртутью при комнатной температуре. В этих условиях разница в реакционной способности азапалладациклов была особенно выражена: выходы выделенных арилмеркурихлоридов изменялись от ~8% через 144 ч для **2Hg** до 71% через 96 ч для **5Hg** (опыты 4 и 10, соответственно).

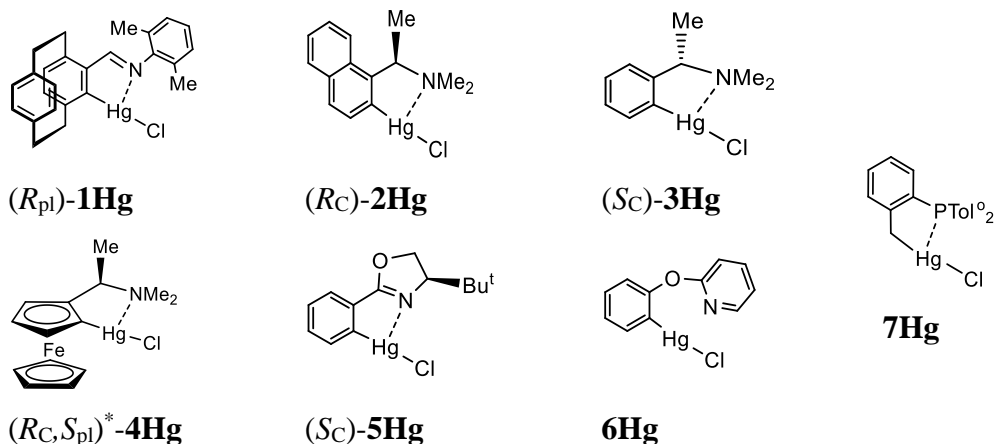
<sup>§</sup> Здесь и далее для димеров указана абсолютная конфигурация только одного из  $\alpha$ -C\* стереоцентров.

Таблица 1. Ртутный тест для различных палладициклов (контрольные эксперименты) <sup>а)</sup>

Опыт	Исходные димеры	Избыток Hg <sup>0</sup> (экв./Pd)	Температура, °С	Время, ч	Выход <sup>б)</sup> , %	Продукт реакции
1 <sup>в)</sup>	 <i>rac-1a</i>	300	23	48	60	 <i>(Rp)</i> <sup>*</sup> - <b>1Hg</b>
2 <sup>в)</sup>		330	110	3	90	
3 <sup>г)</sup>		300	90	1	90	
4	 <i>(Rc)-2a</i>	330	23	144	7.8 <sup>п)</sup>	 <i>(Rc)-2Hg</i>
5 <sup>е)</sup>		330	70	9	81	
6 <sup>е)</sup>	 <i>(Sc)-3a</i>	330	23	96	55	 <i>(Sc)-3Hg</i>
7		330	70	8	78	
8 <sup>е)</sup>	 <i>rac-4a</i>	298	23	3.5	81 <sup>ж)</sup>	 <i>rac-4Hg</i>
9 <sup>е)</sup>		330	70	1	60	
10 <sup>е)</sup>	 <i>(Sc)-5a</i>	330	23	96	71	 <i>(Sc)-5Hg</i>
11 <sup>е)</sup>		330	70	1	93	
12		330	70	1	90	
12 <sup>е,з)</sup>		330	23	9	94	
13		20	70	8	79	
14	 <b>6a</b>	330	23	96	22	 <b>6Hg</b>
15		330	70	1	92	
16	 <b>7a</b>	300	23	7	-	 <b>7Hg</b>
17		300	70	26 <sup>и)</sup>	58	

а) Общая методика: смесь димера (~0.05 ммоль) и избытка металлической ртути (~33 ммоль, 330 экв.) интенсивно перемешивали в толуоле (~15 мл) на воздухе (если не указано иное). б) Выходы после выделения. в) Эксперименты с комплексами низкой растворимости. г) Энантиомерно чистый димер (*Rpl*)-**4a** легко растворим в толуоле, по сравнению с нерастворимым рацематом. д) Исходный димер регенерирован с выходом 61%. е) Реакция в атмосфере аргона. ж) Выход чистого комплекса **4Hg** (ЯМР <sup>1</sup>H) в виде красно-коричневого масла; после фракционной кристаллизации один диастереомерный рацемат выделен с выходом 53% в виде кристаллов. з) Реакцию проводили в присутствии KF (10 экв./Pd). и) после первых 5 ч. реакции выделили 35% продукта.

Этот процесс можно значительно ускорить введением основания: например, в присутствии фторида калия арилртутихлорид **5Hg** был выделен с выходом 94% через 9 ч по сравнению с выходом 71% через 96 ч в отсутствие основания (опыты 12 и 10, соответственно).



**Рисунок 2.** Структуры выделенных продуктов редокс-переметаллирования **1Hg-7Hg**.

Редокс-активный ферроценильный фрагмент димера **4a** также вносит значительный вклад в ускорение переметаллирования: после реакции при комнатной температуре в течение 3.5 часов ртутный комплекс **4Hg** был выделен с выходом 81%, а выход его аналога **2Hg** с нафтильным остовом при одинаковых боковых цепях составлял всего 8% через 144 часа (при этом непрореагировавший димер **2a** был регенерирован с выходом 61%, опыты 8 и 4, соответственно).

Превращение ЦПК в арилртутихлориды также значительно ускорялось при повышении температуры (до 70-90 °C). Например, комплексы *rac*-**1Hg**, *(Sc)*-**5Hg**, и **6Hg** выделены после 1-3 часов нагревания с выходами более 90% (опыты 2, 11 и 15, соответственно), тогда как проведение аналогичных реакций димеров *rac*-**1a**, *(Sc)*-**5a**, и **6a** при комнатной температуре занимало 48-96 часов (опыты 1, 10, и 14, соответственно). Как можно было ожидать, низкая растворимость исходных  $\mu$ -хлоридных димеров существенно замедляла реакции. Например, редокс-переметаллирование димера *rac*-**1a**, который практически нерастворим в толуоле, потребовало втрое больше времени, чем реакция с хорошо растворимым энантиомером *(Rp1)*-**1a** в тех же условиях (опыты 2 и 3, соответственно). Палладацикл Херрманна, обладающий низкой растворимостью в виде хлорида **7a**, также потребовал продолжительного перемешивания при повышенной температуре для получения умеренного выхода продукта **7Hg** (опыт 17).

Реакции кросс-сочетания могут проводиться в атмосфере инертного газа или на воздухе, поэтому механистические тесты и разнообразные контрольные эксперименты должны проводиться строго в одинаковой атмосфере. Насколько нам известно, оценки влияния этого фактора крайне редки. Они ограничены одним примером проведения ртутного теста для реакции Сузуки-Мияура, катализируемой фосфитным *S,P*-палладациклом как на воздухе, так и под аргоном. При этом разницы не наблюдалось в первом цикле (выходы продукта 90-100%) [119-120], но ре-



зультаты стали противоречивыми после второго цикла с регенерированным катализатором [119]. Поэтому мы решили оценить влияние этих условий на результаты наших контрольных экспериментов. Существенных различий в реакциях *C,N*-димера (*SC*)-**5a** с металлической ртутью, выполненных под аргоном и на воздухе, не обнаружено: в обоих случаях продукт редокс-переметаллирования (*SC*)-**5Hg** был выделен с практически одинаковыми выходами (93 и 90%; опыты 11 и 12, соответственно).

Существует еще один важный фактор, определяющий скорость редокс-переметаллирования, а именно молярное отношение ртути(0) к палладию(II). В качестве иллюстрации его значимости можно привести последствия уменьшения избытка ртути со стандартных 330 экв. до 20 экв. в реакции с димером **5a** при одинаковой температуре: даже после восьмикратного увеличения длительности реакции, выход меркурихлорида **5Hg** был заметно снижен (93 и 79%; опыты 13 и 11, соответственно). Следует отметить, что при применении ртутного теста этот параметр варьировался в очень широком диапазоне, начиная от менее 100 эквивалентов ртути(0) [8,94,136] до 4000-20000 экв. [103,105,133-134], без каких-либо объяснений относительно выбора определенного значения. Чтобы подчеркнуть важность этого фактора, мы можем привести редкий пример его оценки. Резкая зависимость эффективности ингибирования катализа от соотношения Hg/Pd была обнаружена в реакциях Сузуки и Хека (при 110 °C и 130 °C, соответственно), катализируемых илидными *C,P*-палладациклами: выходы продуктов кросс-сочетания уменьшались от 73-85% в присутствии 100 эквивалентов ртути(0) до следовых количеств при использовании 300 экв. отравляющего агента [136]. Из данного примера становится очевидным тот факт, что снижение количества ртути(0) в контрольном эксперименте по сравнению с его количеством, использовавшемся в ртутном тестировании катализа, может приводить к неверным выводам.

### 3.1.3. Реакционная способность металлической ртути

На первый взгляд, результаты наших контрольных экспериментов могут показаться аномальными с общепринятой точки зрения, согласно которой взаимодействие металлической ртути возможно только с нульвалентными металлами [7,23,94,112,116] или с их молекулярными комплексами [113-115]. Однако существует целый ряд публикаций (в основном датированных прошлым веком), которые вызывают сомнение в истинности этого распространенного мнения.

Наиболее весомым аргументом против этого распространенного заблуждения является пример препаративного синтеза ряда меркурированных соединений через редокс-переметаллирование металлической ртутью хиральных азапалладациклов, производных ферроценилиминов, в очень мягких условиях, при комнатной температуре. Эти ртутьорганические соединения были выделены с высокими выходами (92-98%), превышающими эффективность прямого меркурирования лигандов соединениями Hg<sup>II</sup>. Состав и структура этих соединений были убедительно дока-

заны элементным анализом, величинами оптического вращения, данными ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии, а также РСА и спектрами кругового дихроизма для одного из двенадцати соединений [171]. Эта статья Ву (Wu) 1999 года оставалась единственным примером осуществления редокс-переметаллирования ЦПК ртутью(0), опубликованным до начала исследований в нашей лаборатории [170]. До этого похожий редокс-обмен  $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Hg}^0$  был реализован с нетипичным аналогом ЦПК,  $[\{(\eta^2, \kappa^1\text{C}, \text{C}, \text{C-L})\text{Pd}(\mu\text{-Cl})\}_2]$  ( $\text{L}^-$  = ацетоксинорборненил), который привел к алкил-меркурихлориду  $[(\kappa^1\text{C-L})\text{HgCl}]$  с выходом 30% [172]. Кроме того, можно упомянуть другие родственные процессы редокс-переметаллирования, например, взаимодействие планарно хиральных циклопалладированных ферроценилиминов (в виде  $\mu$ -хлоридных димеров) с нульвалентным оловом, которое привело к циклометаллированным производным олова(IV)  $(S_{pl}, S_{pl})\text{-}[(\kappa^2\text{C}, N\text{-L})_2\text{SnCl}_2]$  [173].

В качестве важного вклада в опровержение распространенного заблуждения об ограниченной реакционной способности ртути(0) можно упомянуть работу Несмеянова, посвященную исследованию реакций ртути(0) с разнообразными аллильными комплексами палладия(II) [90,174-176]. Показано, что эти реакции приводят к аллилмеркуригалогенидам или к диаллилртути (наряду с металлическим палладием) с высокими выходами в мягких условиях. В качестве примера лучших протектирующих свойств *P*-доноров можно отметить, что трифенилфосфиновые производные  $[(\eta^3\text{-All})\text{PdCl}(\text{PPh}_3)]$  аллильных  $\mu$ -хлоридных димеров не реагируют с металлической ртутью при комнатной температуре [175].

Кроме того, эффективные взаимодействия ртути(0) с соединениями палладия(II) нашли даже аналитическое применение [177-178]. Можно также упомянуть несколько примеров из химии платины(II). Во-первых, было показано, что высокотемпературный термолиз металлоорганического комплекса платины(II)  $\text{R}_2\text{Pt}(\text{cod})$  ( $\text{R} = ^t\text{BuCH}_2$ ,  $\text{cod}$  = циклоокта-1,5-диен) в присутствии ртути(0) приводит к образованию комплекса  $\text{HgR}_2$  с высоким выходом [179]. Во-вторых, наблюдалось полное отравление высоковалентных платиновых катализаторов  $(\text{cod})\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$  и даже  $\text{H}_2\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6$  (катализатор Шпейера) после их длительной обработки ртутью(0) до введения других участников реакции [114,180]. Среди других редокс-процессов с участием ртути(0) можно также упомянуть образование комплекса  $\text{R}_2\text{Hg}$  ( $\text{R}$  = арил, алкил) из металлоорганических соединений таллия(III),  $\text{TlR}_3$  или  $\text{R}_2\text{TlHg}$  [181-185].

### 3.1.4. Последствия для катализа

Из вышесказанного следует, что реакции ртути(0) с гомогенными молекулярными комплексами металлов в высоких степенях окисления нельзя считать экзотическими прецедентами. Следовательно, в случае *положительного* ртутного теста становится *абсолютно необходимым* проведение дополнительных контрольных экспериментов для того, чтобы удостовериться, что исходный прекатализатор не реагирует со ртутью(0) в условиях катализа – и это требование

сформулировано в нескольких обзорах [6,22,100,186]. Однако, несмотря на это, среди многих десятков публикаций, посвященных применению этого теста для механистических исследований реакций, катализируемых ЦПК, мы нашли лишь три примера реализации такого контроля. Все эти пробы были сделаны для каталитических систем с пинцетными прекатализаторами и с контролем только методами ЯМР спектроскопии [7-9]. Так, показано, что фосфинитные *P,C,P*-комплексы палладия(II) не реагируют со ртутью(0), но подвергаются окислению и, возможно, гидролизу в присутствии смеси ртути(0) и  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ . Это предположение было основано на подобии наблюдаемых химических сдвигов в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  с известными характеристиками фосфиноксида  $^i\text{Pr}_2\text{PhP}(=\text{O})$  и фосфината  $^i\text{Pr}_2\text{P}(=\text{O})\text{OPh}$  [8-9].

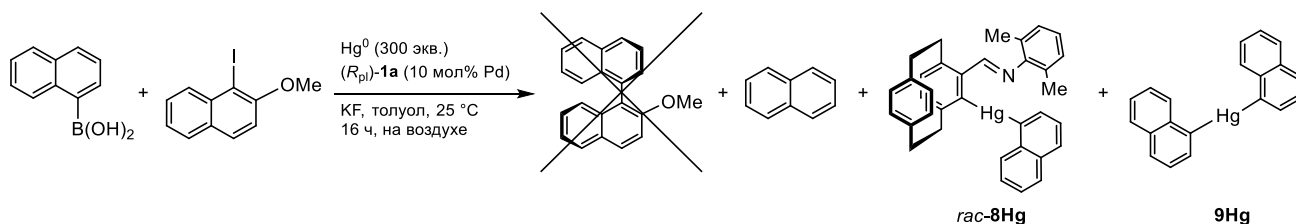
Третий пример опубликованного контрольного эксперимента [7] кажется довольно неудачным. Во-первых, он был выполнен в присутствии слишком маленького избытка ртути(0), а именно, только 20 эквивалентов по сравнению с 300-500 эквивалентами, используемыми в этой работе для отравления катализа. Во-вторых (и это важнее), предположение об интактном состоянии *нейтрального* пинцетного прекатализатора  $[(\kappa^3\text{S,C,S-L})\text{PdCl}]$  в присутствии ртути(0) было сделано на основе спектральных данных ЯМР  $^1\text{H}$ , подтверждающих сохранение координации пиридина (Py) с палладием в *катионном* производном  $[(\kappa^3\text{S,C,S-L})\text{Pd}(\text{Py})]\text{BF}_4$ , которое не использовалось ни в реакции Хека, ни в ртутном тесте. Эта проверка не может быть признана корректным контрольным экспериментом, если учесть разницу между поведением в катализе *нейтрального* пинцетного прекатализатора  $[(\kappa^3\text{C,N,O-L}')\text{PdI}(\kappa^2\text{C,O-L}'')]$  и его *катионного* дегалогенированного производного, а также противоположные результаты ртутного теста с этими частицами [100,103].

Почти для всех реакций кросс-сочетания, катализируемых *C,N*-палладациклами, сообщалось о положительном ртутном тесте [130-135]. Этот результат был использован в качестве основания для вывода о ведущей роли наночастиц, коллоидных или слабо координированных частиц палладия(0) в катализе. Поскольку во всех этих работах ртутное отравление проводилось без контрольных экспериментов, исключающих возможность предварительной дезактивации прекатализатора в результате его реакции со ртутью(0), необходимо обсудить альтернативное объяснение положительного ртутного теста. Можно привести несколько аргументов в пользу возможного отравления прекатализатора ртутью(0). Во-первых, близкое структурное сходство между азапалладациклами с третичными аминогруппами [130-131,133-135], с пиридиновым [132] или оксазолиновым *N*-донором, [92] и ЦПК **2a-6a**, испытанными нами в контрольных экспериментах (Таблица 1), позволяет предположить близкую реакционную способность этих комплексов со ртутью(0). Во-вторых, высокотемпературный режим, использовавшийся для ртутного теста в реакциях Сузуки-Мияура и Мизуроки-Хека (от 80 до 140 °C), должен значительно ускорить процесс редокс-переметаллирования. В-третьих, ингибирование катализа

при введении ртути(0) в начальной точке реакции [131-133] может служить доказательством взаимодействия  $\text{Hg}^0$  с прекатализатором, а не с продуктом его активации. В-четвертых, отсутствие ожидаемого индукционного периода на кинетической кривой [92,132-134] и противоречия между результатами ртутного и других тестов [131,134] также являются важными свидетельствами в пользу альтернативной интерпретации положительного ртутного теста. Так, вероятной причиной положительного ртутного теста может быть редокс-переметаллирование циклопалладированных прекатализаторов, содержащих палладий(II), а вовсе не подавление катализа через взаимодействия  $\text{Pd}^0\text{-Hg}^0$ .

### 3.1.5. Другие контрольные эксперименты

Известные данные о реакционной способности металлической ртути [187-190] потребовали проверки всех превращений, вызванных проведением ртутного теста в каталитической системе. Для решения этой задачи мы использовали модельную атропоселективную реакцию Сузуки-Мияура  $\alpha$ -нафтилборной кислоты с 1-йодо-2-метоксинафталином. Выбор планарно хирального *C,N*-палладацикла ( $R_{pl}$ )- или *rac*-**1a** [2.2]парациклофановым остовом в качестве прекатализатора был обусловлен его удобными спектральными характеристиками, минимизирующими перекрывание его сигналов с сигналами ароматических реагентов. С этой целью мы обратились к спектральному анализу состава реакционной смеси, образовавшейся в условиях реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура, катализируемой димером ( $R_{pl}$ )-**1a** в толуоле при комнатной температуре (Схема 2), в присутствии стандартного избытка ртути(0) (~300 эквивалентов). Поскольку все попытки полного хроматографического отделения малых количеств металлоорганических соединений ртути от избытка органических реагентов различными методами оказались безуспешными, нами был предпринят независимый синтез возможных продуктов реакции для их последующей идентификации в наблюдаемых спектрах ЯМР реакционных смесей.



**Схема 2.** Ртутный тест в условиях реакции, катализируемой циклопалладированным *C,N*-димером **1a**.

В первую очередь было необходимо выяснить судьбу арилмеркурихлорида, изначально образовавшегося после введения металлической ртути. Его сохранение в этих условиях представлялось крайне маловероятным, ввиду известной высокой реакционной способности соединений этого класса [190-192]. Как и следовало ожидать, сигналы арилмеркурихлорида ( $R_{pl}$ )-**1Hg** ( $\text{L}^1\text{HgCl}$ ) наблюдались только на уровне следов. Два основных ртутьорганических соединения были обнаружены в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  этой реакционной смеси, а именно несимметричный

комплекс ( $R_{pl}$ )-**8Hg** ( $L^1HgNp$ ,  $Np$  = нафт-1-ил) и его симметричный аналог  $HgNp_2$  (**9Hg**). Резонно было предположить, что первое из этих соединений является продуктом взаимодействия хлорида арилртути ( $R_{pl}$ )-**1Hg** с нафтилборной кислотой в присутствии основания. Действительно, этот комплекс был выделен с умеренным выходом в реакции хлорида *rac*-**1Hg** с  $\alpha$ - $NpB(OH)_2$  в присутствии KF при соотношении 1:5:10 в толуоле при комнатной температуре на воздухе (Схема 3), то есть в условиях, идентичных с используемыми в ртутном тесте:

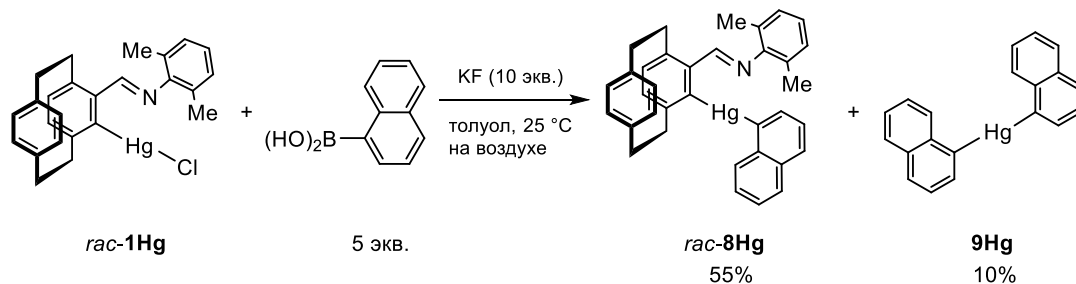


Схема 3. Контрольный синтез несимметричного диарилртутного комплекса *rac*-**8Hg**.

Опубликованы лишь несколько сообщений о замещении Hg/B в результате взаимодействия фенилборных кислот с органомеркури галогенидами  $MeHgI$  [193] и  $ArHgCl$  ( $Ar = 4-ClC_6H_4$ ) [194] или с ацетатом  $Ar'HgOAc$  ( $Ar' = 4-FC_6H_4$ ) [195]. Все эти реакции проводили при стехиометрическом соотношении основных реагентов в кипящем водном этаноле в присутствии более сильного основания (гидроксида натрия), дающего несимметричные дизамещенные ртутьорганические соединения  $RHgPh$  с высокими выходами (~80%) в случае галогенидов, но только с 46% выходом при использовании ацетата. Используя эти оптимальные (но слегка модифицированные) условия, мы выделили из реакции при комнатной температуре в абсолютном метаноле несимметричный диарилртутный комплекс *rac*-**8Hg** с достаточно высоким выходом (78%), сопоставимым с типичными для реакций галогенидов значениями (Схема 4):

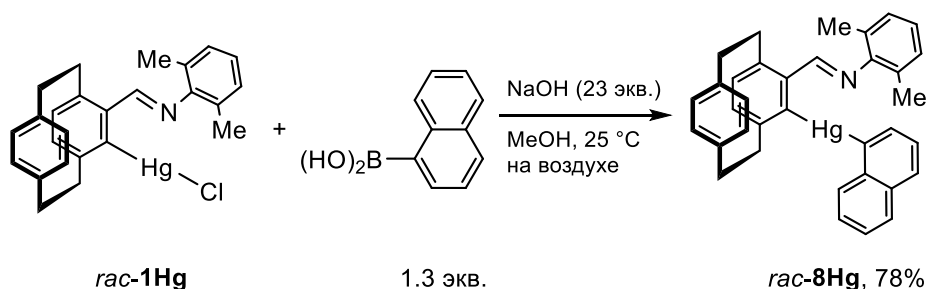


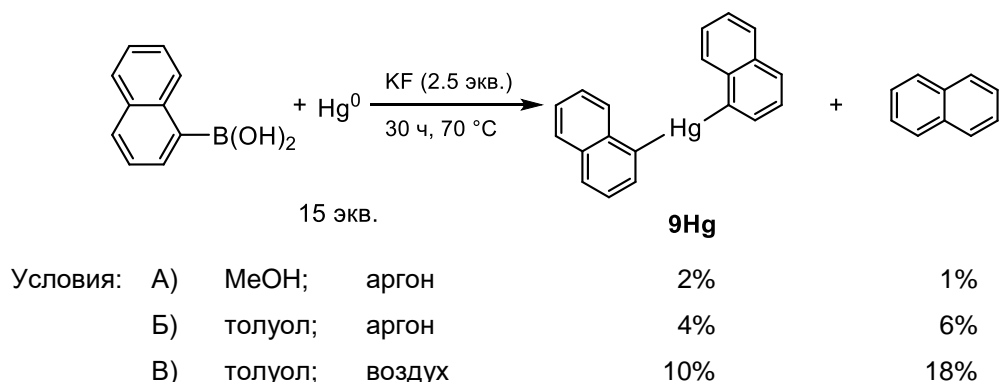
Схема 4. Независимый синтез несимметричного диарил ртутного комплекса *rac*-**8Hg** в оптимизированных условиях.

Следующая задача заключалась в выяснении возможных путей образования динафтилртути **9Hg** в контрольном эксперименте (Схема 3). В качестве одной из возможных причин его появления можно было предположить симметризацию диарильного комплекса *rac*-**8Hg**, так как известно, что несимметричные металлоорганические соединения ртути (включая диарильные производные) неустойчивы и диспропорционируют на два симметричных соединения при

повышенных температурах, а в органических растворителях даже при комнатной температуре в равновесном процессе:  $R^1HgR^2 \rightleftharpoons R^1_2Hg + R^2_2Hg$  [190,196].

Однако в спектрах продуктов контрольного эксперимента мы не обнаружили сигналов ожидаемого соединения  $HgL^1_2$  (Схема 3). Стерические препятствия не должны быть причиной ингибирования такого диспропорционирования, так как известны прецеденты образования гораздо более объемных диарилртутных комплексов в рамках процессов симметризации, в том числе, например, соединения  $(2,4,6\text{-}^iBu_3C_6H_2)_2Hg$  [197]. Насколько нам известно, сообщалось лишь об одном подобном случае образования единственного симметричного диарилртутного комплекса из несимметричного соединения в реакции симметризации при определенных условиях [196]. Возможно, такой же аномальный маршрут реализовался и в нашем контрольном эксперименте из-за избытка нафтилборной кислоты (5 эквивалентов).

В принципе, этот же процесс может частично отвечать за образование динафтилртути  $8Hg$  в условиях ртутного теста. Однако, в этом случае реакция проводилась в присутствии избытка металлической ртути (15 эквивалентов по отношению к  $\alpha$ -нафтилборной кислоте), что требует оценки возможности реакции ртути(0) с этой кислотой. Мы провели реакции нафтилборной кислоты с 15-кратным избытком металлической ртути в присутствии фторида калия в кипящем метаноле или толуоле при температуре 70 °С под аргоном или на воздухе (Схема 5).



**Схема 5.** Контрольные эксперименты по взаимодействию металлической ртути с  $\alpha$ -нафтилборной кислотой.

В этих контрольных экспериментах были выделены или спектрально идентифицированы два продукта: в реакциях под аргоном динафтилртуть  $8Hg$  и нафталин образовались с очень низкими выходами 2-4% и 1-6%, соответственно (Схема 5, условия А, Б). Насколько нам известно, до сих пор никаких прецедентов прямых реакций борорганических кислот с металлической ртутью не было зарегистрировано. Известно, что ртуть(0) неустойчива в органических растворителях [198], а ее окисление в воде может стимулироваться облучением [199] или введением галогенидов [200]. Поэтому мы можем предположить, что образование диарилртути  $8Hg$  в первых двух контрольных экспериментах (проведенных без защиты от солнечного света) связано с незначительным окислением ртути(0) следовыми количествами

кислорода в аргоне и/или наличием воды в растворителе или в основании KF. Это приводило к образованию активного реагента, содержащего ртуть(II), который вступает в последующую реакцию переметаллирования с  $\alpha$ -нафтилборной кислотой [201]. Аналогичный контрольный эксперимент, проведенный на воздухе (Схема 5С), полностью подтвердил наше предположение: в этом случае динафтилртуть **8Hg** и нафталин образовались с бóльшими выходами – 10% и 18%, соответственно.

В условиях таких контрольных экспериментов можно предположить возможность образования свободного нафталина через прямое протодеборирование [202] кислоты. Хотя этот процесс обычно требует катализатора (Pd, Cu, Cd и т.д. [203]), но известна также и высокоэффективная препаративная версия протодеборирования (с выходами до 99%) только за счет введения *фторидов* в присутствии воды (1-3 эквивалентов) в толуоле или диоксане [204]. Довольно низкий уровень превращений, наблюдаемых в наших контрольных экспериментах (Схема 5) не должен существенно исказить результаты ртутного теста, если реакция проводится в апротонных абсолютных растворителях.

В принципе, мы могли бы проигнорировать контроль взаимодействия ртути(0) с 2-метокси-1-нафтильйодидом (MeONpI) в нашей каталитической системе, которая не предполагает ни УФ-облучения, ни высокотемпературного режима. Действительно, известно [189-190], что реакции металлической ртути с арилйодидами (в том числе и с  $\alpha$ -NpI) возможны только при УФ-облучении [205] или без него, но в присутствии иодида натрия в качестве активатора [206], давая арилмеркуриййодиды с очень низкими выходами (5-8%). Более высокая эффективность этого процесса была показана только для перфторированных арилйодидов в условиях высокотемпературного термолиза (200-300 °C) [207].

Как и ожидалось, наша попытка активировать йодистый арил MeONpI для взаимодействия со ртутью(0) с помощью циклопалладированного катализатора и основания также была неудачной. После длительного перемешивания металлической ртути с избытком MeONpI в присутствии димера *rac-1a* и KF в соотношении ~100:10:1:50 в толуоле при комнатной температуре на воздухе в реакционной смеси были обнаружены только арилмеркурихлорид *rac-1Hg* и непрореагировавший йодистый 2-метоксинафтил (данные ЯМР  $^1\text{H}$ ). Вероятно, контрольные эксперименты такого рода могут быть полезны только для механистических исследований реакций, проводимых при облучении светом, что может обеспечить активацию арил- [208] или алкилгалогенидов [209] по радикальному маршруту.

Масс-спектральный мониторинг ртутного теста каталитической реакции (Схема 2), подтвердил эти выводы. Так, в реакционной смеси обнаружены непрореагировавший исходный арилйодид и нафталин (ГХ-МС), а также несимметричный диарильный комплекс **8Hg** (ESI-MS). К сожалению, динафтильный ртутный комплекс **9Hg** не удалось обнаружить в реакционной сме-

си масс-спектрально, ввиду его относительно большой массы (непригодной для ГХ-МС) и отсутствия в его структуре гетероатомов, способствующих ионизации (нам не удалось детектировать молекулярный пик методом ESI-MS даже при анализе заведомого образца комплекса **9Hg**).

### 3.1.6. Подтверждение структуры ртутных комплексов

Следующая задача наших исследований заключалась в том, чтобы предоставить наиболее убедительные доказательства структуры ртутьорганических хлоридов **1Hg-7Hg** и диарилртутных комплексов **8Hg** и **9Hg**, поскольку (i) они были выделены в необычных условиях и (ii) они в основном являются новыми соединениями. Среди комплексов **1Hg-7Hg** только (*Sc*)-**3Hg** [210-211] и *rac*-**4Hg** [212] ранее были выделены по классическим маршрутам, основанным на взаимодействии хлорида ртути(II) с соответствующими металлизированными лигандами: (*Sc*)-L<sup>3</sup>Cu [210], (*Sc*)-L<sup>3</sup>Li [211] или *rac*-L<sup>4</sup>Li [212]. Для решения этой структурной задачи мы использовали спектроскопию ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} и <sup>199</sup>Hg{<sup>1</sup>H}; рентгеноструктурный анализ; а также расчеты в рамках теории функционала плотности (DFT).

#### 3.1.6.1 Структура ртутьорганических соединений в кристаллах

Проведенное ранее рентгеноструктурное исследование арилртутихлорида *rac*-**1Hg** было опубликовано в кратком сообщении [170] без обсуждения его структуры. Из литературы известны данные PCA только для ртутированного производного третичного  $\alpha$ -метилбензил-амина (*Sc*)-**3Hg** [211]. В данной работе мы выполнили PCA новых соединений (*Rc*)-**2Hg**, (*RcSpl*)\*-**4Hg**, (*Sc*)-**5Hg** и **6Hg-9Hg** (Таблица 2), выделенных в наших контрольных экспериментах. Поскольку большинство этих ртутных комплексов имеют мало близких аналогов, то для обсуждения их структуры мы привлекали более далекие аналоги (Рисунок 3).

Интерпретацию данных PCA, полученных в прошлом веке, иногда приходится существенно корректировать с учетом современных оценок величин ван-дер-ваальсовых радиусов ( $R_{vdw}$ ): вместо ранее широко принятого значения 1.55 Å для атома ртути [213], рекомендуемые сейчас значения варьируют в интервале 1.73-2.00 Å [214] (в соответствии с рассчитанной *ab initio* величиной  $R_{vdw}$ , равной 1.75 Å [215]) или даже 2.1-2.2 Å [216-217]. Учитывая рекомендуемые кристаллографические ван-дер-ваальсовы радиусы ртути и азота (2.00 и 1.6 Å, соответственно [217]), мы можем видеть, что расстояния Hg-N, найденные в структурах органортутных соединений **1Hg**, **2Hg**, **4Hg** и **5Hg** (2.59-2.82 Å), существенно меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов (3.6 Å) даже после коррекции на эффекты упаковки (~0.2 Å [218]). Эти параметры позволили нам предположить образование оптимальных пятичленных ртутициклов в кристаллах хлоридов **1Hg**, **2Hg**, **4Hg** и **5Hg**.



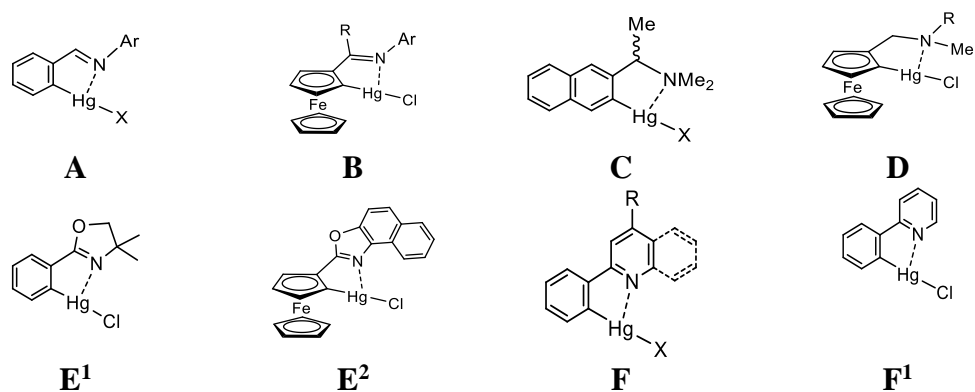


Рисунок 3. Обобщенные структуры известных аналогов А-Ф\*\*.

Все структуры выделенных органомеркурихлоридов могут быть признаны типичными представителями соответствующих классов металлоорганических соединений ртути [191-192,218-221]. В соответствии с предпочтительной  $sp$ -гибридизацией ртути(II) они содержат почти линейный сегмент  $C-Hg-Cl$  с углами, которые изменяются в довольно узком диапазоне  $171.8-179.1^\circ$  (Таблица 2). Другие их геометрические характеристики, такие как длины связей  $Hg-C$ ,  $Hg-N$  (или  $Hg-P$ ) и  $Hg-Cl$ , а также валентные углы, либо попадают в интервалы значений для их известных аналогов, либо лежат близко к их границам.

Геометрические параметры всех пятичленных меркурациклов аналогичны характеристикам их ближайших аналогов. В производных третичных аминов (**2Hg**, **4Hg**) и фосфина (**7Hg**), меркурациклы имеют конформацию сильно скрученного конверта, с параметром  $\varpi_{av}$  (средняя величина из абсолютных значений всех внутрixelатных двугранных углов [222]), равным  $29.0-33.8^\circ$  и межплоскостным углом  $\{HgNC^\alpha\}/\{HgC^1C^2C^\alpha\}$  ( $\omega_{env}$ ), равным  $42.4-48.6^\circ$  (таблица 2).

Как и следовало ожидать, комплексы с ( $sp^2$ )-гибридизованным  $N$ -донором (**1Hg**, **5Hg**, **8Hg**) содержат почти плоские меркурациклы, со значениями  $\varpi_{av}$  и  $\omega_{env}$ , варьирующимися в диапазоне  $1.6-6.9$  и  $2.4-9.9^\circ$ , соответственно. Следует отметить, что у новых соединений есть несколько отличительных структурных и стереохимических особенностей.

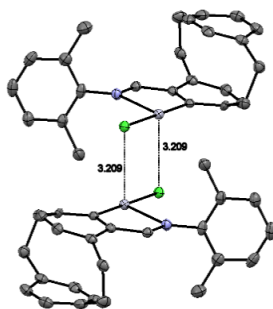
i) Удивительно, но в обширной коллекции меркурированных арилиминов в Кембриджской базе кристаллографических данных (CCDC) мы не нашли достаточно близких аналогов (не только стереохимических, но и структурных) органомеркурихлорида *rac*-**1Hg** с элементом планарной хиральности неметаллоценовой природы. В результате для анализа его геометрических параметров мы были вынуждены использовать простейшие ахиральные аналоги, а именно бромид [223] и азид [224] меркурированных  $N$ -арилбензальдиминол (А) и планарно хиральные органомеркурихлориды, полученные из  $N$ -арилферроценилальдиминол или -кетиминов (В) [225-226].

\*\* Шифры известных соединений, используемых в обсуждении, даны латинскими буквами.

Таблица 2. Структурные и стереохимические характеристики выделенных *C,N*-ртутных комплексов **1Hg-8Hg** и их аналогов<sup>a)</sup>

Структуры → Параметры ↓							
	<i>rac</i> - <b>1Hg</b> , <i>anti</i> -D <sub>Cl</sub>	( <i>R<sub>c</sub></i> )- <b>2Hg</b> , M	( <i>R<sub>c</sub>Sp1</i> )*- <b>4Hg</b> , <i>anti</i> -D <sub>Cl</sub>	( <i>S<sub>c</sub></i> )- <b>5Hg</b>	<b>6Hg</b> , <i>anti</i> -D <sub>Cl</sub>	<b>8Hg</b>	<b>7Hg</b>
Hg···N, Å	2.586 (2.69-2.90)	2.620 (2.65-2.76) <sup>d)</sup>	2.824 (4.03-4.27)	2.657 (2.61-2.94)	3.253 <sup>b)</sup> , 3.004 <sup>c)</sup> – <sup>e)</sup>	2.724 (2.69-2.90)	3.072 <sup>m)</sup>
Hg–C <sup>1</sup> , Å	2.076 (2.01-2.07)	2.089 (2.04-2.07) <sup>d)</sup>	2.078 (2.04-2.06)	2.046 (2.01-2.08)	2.072 – <sup>e)</sup>	2.144 (2.01-2.07)	2.079
Hg–Cl, Å	2.343 (2.30-2.31)	2.340 (2.32-2.33) <sup>d)</sup>	2.364 (2.32-2.35)	2.326 (2.29-2.31)	2.338 – <sup>e)</sup>	2.114 <sup>l)</sup>	2.342
Hg–Cl', Å	3.209 <sup>f)</sup> –	–	3.195 <sup>f)</sup> (3.22-3.27)	3.187, 3.535 <sup>g)</sup>	3.292 <sup>h)</sup> – <sup>e)</sup>	–	–
∠C <sup>1</sup> -Hg-Cl, °	179.11 (169.8-179.0)	178.79 (174.2-176.9)	171.08 (164.2-177.9)	175.33 (174.8-176.1)	173.50 – <sup>e)</sup>	174.13 (169.8-179.0)	174.28
∠C <sup>1</sup> -Hg-N, °	76.64 (71.0-74.0)	76.23 (74.1-75.0)	73.85 (54.7-100.4)	75.34 (70.4-75.2)	67.06 – <sup>e)</sup>	73.91 (71.0-74.0)	71.61 <sup>n)</sup>
ω <sub>env</sub> , ° <sup>(i)</sup>	2.41 (2.4-17.4)	42.41 (41.1-47.0) <sup>j)</sup>	43.24 –	9.77 (0.0-9.2)	–	2.10 (2.4-17.4)	48.61
ϖ <sub>av</sub> , ° <sup>(k)</sup>	1.60 (1.9-11.6)	29.02 (26.8-30.2) <sup>j)</sup>	30.68 –	6.69 (0.0-7.5)	– <sup>e)</sup>	3.28 (1.9-11.6)	33.76

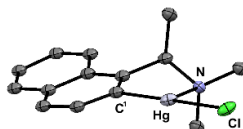
<sup>a)</sup> Диапазоны параметров для родственных структур даны в скобках. <sup>b)</sup> Внутримолекулярное расстояние Hg···N. <sup>c)</sup> Межмолекулярное расстояние Hg···N'. <sup>d)</sup> Данные только для известных арилртути хлоридов. <sup>e)</sup> Аналоги не известны. <sup>f)</sup> Межмолекулярные контакты Hg–Cl' в плоскости приблизительно ортогональной ртутициклу. <sup>g)</sup> Органортути хлорид кристаллизуется в форме бесконечной цепи взаимно ортогональных димеров, соединенных хлоридными мостиками в аксиальной и экваториальной позициях. <sup>h)</sup> Межмолекулярные контакты Hg–Cl' почти в плоскости ртутицикла. <sup>i)</sup> Межплоскостной угол {HgNC<sup>α</sup>}/ {HgC<sup>1</sup>C<sup>2</sup>C<sup>α</sup>}, обозначенный как ω<sub>env</sub>, используется для описания изгиба ртутицикла в виде конверта. <sup>j)</sup> Данные для всех известных родственных арилртути галидов. <sup>k)</sup> Скручивание ртутицикла, ϖ<sub>av</sub>, рассчитано как среднее абсолютных значений всех внутрixelатных двугранных углов. <sup>l)</sup> Расстояние Hg–Cl', Å. <sup>m)</sup> Расстояние Hg···P, Å. <sup>n)</sup> Угол ∠C<sup>1</sup>-Hg-P.



**Рисунок 4.** Фрагмент упаковки в кристалле комплекса *rac*-**1Hg**, показывающий димеризацию через два межмолекулярных мостика Hg...Cl' приблизительно в аксиальном положении<sup>††</sup>.

В комплексе *rac*-**1Hg** связи Hg–C и Hg–Cl несколько удлинены по сравнению с моделями **A** и **B**, в то время как связь Hg–N в соединении **1Hg** заметно сильнее, чем у аналогов **A** и **B**. Рацемический комплекс **1Hg** существует в кристалле в виде хлоридо-мостикового димера, содержащего оба (*R*<sub>pl</sub>)- и (*S*<sub>pl</sub>)-энантиомера, с центральным четырехчленным ядром {Hg( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>Hg}, ориентированным почти ортогонально между двумя приблизительно параллельными меркурациклами с межплоскостным углом {Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>}/{C<sup>1</sup>C<sup>2</sup>C <sup>$\alpha$</sup> NHg} равным 82.45° (Рисунок 4). Следует отметить, что межмолекулярные взаимодействия Hg...Hg' не найдены в модельном бромиде **A** (Ar = Ph, X = Br) и в хлоридах типа **B**. В димере *rac*-**1Hg**, *N*-арильное кольцо повернуто относительно меркурацикла на 73.3°, в то время как в модельных структурах **A** и **B** соответствующие углы варьируются в широком диапазоне от 2.4 до 88.1°.

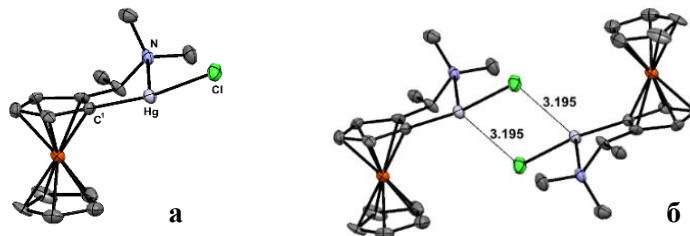
(ii) *C,N*-меркурацикл в соединении (*R*<sub>C</sub>)-**2Hg** с 1,2-нафтиленовым остовом зафиксирован в кристалле в  $\delta$ (*R*<sub>C</sub>) конформации с *аксиальным* положением Me-группы при  $\alpha$ -углеродном стереоцентре: двугранный угол C<sup>1</sup>C<sup>2</sup>C <sup>$\alpha$</sup> C(Me) равен -82.7° (Рисунок 5). В отличие от этой структуры известные аналоги типа **C** с фениленовым [211] или 2,3-нафтиленовым [227] остовом содержат меркурацикл в  $\lambda$ (*R*<sub>C</sub>) или  $\delta$ (*S*<sub>C</sub>) конформации с *экваториальной* ориентацией  $\alpha$ -метильной группы: абсолютная величина того же угла C<sup>1</sup>C<sup>2</sup>C <sup>$\alpha$</sup> C(Me) изменяется в диапазоне 166.2-174.2°. Эти стереохимические контрасты подобны свойствам соответствующих *C,N*-палладациклов [222,228]. В качестве дополнительной особенности комплекса (*R*<sub>C</sub>)-**2Hg** можно отметить, что он существует в кристалле в виде мономера, в отличие от характерных для его аналогов типа **C** систем с межмолекулярными вторичными взаимодействиями Hg...Cl'.



**Рисунок 5.** Молекулярная структура органомеркурихлорида (*R*<sub>C</sub>)-**2Hg**.

<sup>††</sup> Здесь и далее атомы водорода и сольватные молекулы опущены для упрощения, подписи даны только для избранных атомов, термальные эллипсоиды приведены на уровне 50% вероятности.

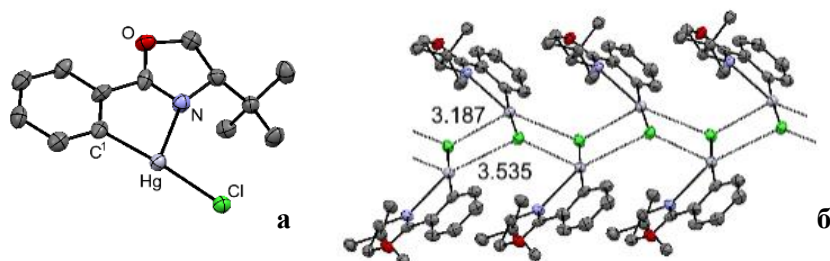
(iii) Самая удивительная особенность ферроценилмеркурихлорида **4Hg** – это его хелатная структура с внутримолекулярной связью Hg–N длиной 2.82 Å (Таблица 2, Рисунок 6а), значение которой ближе к сумме ковалентных радиусов этих атомов [229], чем к сумме их ван-дер-ваальсовых радиусов (2.34 и 3.65 Å, соответственно). По контрасту, меркурациклы не были обнаружены ни в одном из производных  $\alpha$ -незамещенных третичных ферроценилметиламинов типа **D**, в которых внутримолекулярные расстояния Hg $\cdots$ N больше 4.0 Å [230-232]. В соответствии со знаками двугранного угла C<sup>1</sup>C<sup>2</sup>C <sup>$\alpha$</sup> N в выделенной рацемической смеси (*R<sub>C</sub>S<sub>pl</sub>*)- и (*S<sub>C</sub>R<sub>pl</sub>*)-диастереомеров комплекса **4Hg** (-50.22 или 50.22°, соответственно), конформация меркурацикла в них должна быть описана как  $\lambda(R_C)$  или  $\delta(S_C)$ , соответственно, с экваториальным расположением  $\alpha$ -метильной группы в обоих диастереомерах: двугранный угол C<sup>1</sup>C<sup>2</sup>C <sup>$\alpha$</sup> C(Me) равен -179.1°. Скорее всего, именно эти конформационные особенности определяют димеризацию органомеркурихлорида (*R<sub>C</sub>S<sub>pl</sub>*)\*-**4Hg** через два хлоридных мостика, с центральным четырехчленным фрагментом {Hg( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>Hg}, ориентированным почти ортогонально между двумя примерно параллельными средними координационными плоскостями (Рисунок 6б). Для сравнения, аналогичные  $\alpha$ -незамещенные ферроценилметиламины в ртутных комплексах типа **D** предпочитают выступать в качестве C,N-мостиковых лигандов с довольно короткими межмолекулярными расстояниями Hg $\cdots$ N' (2.77-2.93 Å). Кроме того, металл в кристалле **4Hg** участвует во вторичных межмолекулярных взаимодействиях Hg $\cdots$ Cl' в скошенной ориентации между аксиальной и экваториальной: значения двугранного угла  $\angle$ Cl'HgC<sup>1</sup>C<sup>2</sup> на 32-45° меньше 180°.



**Рисунок 6.** Молекулярная структура органомеркурихлорида (*R<sub>C</sub>,S<sub>pl</sub>*)\*-**4Hg** (а) и его *анти*-димеризация через слабые межмолекулярные взаимодействия Hg $\cdots$ Cl' (б).

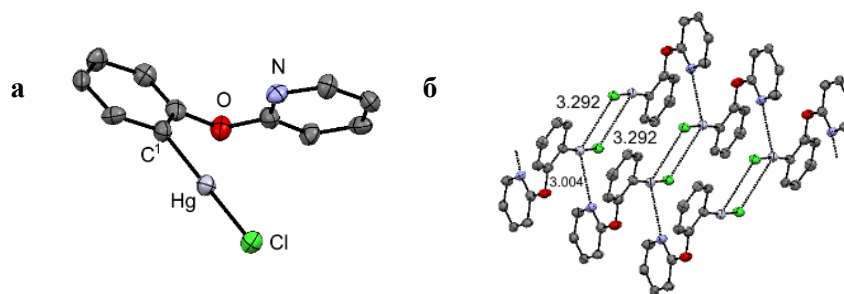
(iv) Мы можем отметить два отличия комплекса (*S<sub>C</sub>*)-**5Hg**, несущего хиральный оксазолиновый N-донор, от его ближайшего ахирального аналога (**E<sup>1</sup>**) [233] и от менее похожего комплекса, производного 2-ферроценилнафтоксазола (**E<sup>2</sup>**) [234] (Рисунок 7). Во-первых, комплекс (*S<sub>C</sub>*)-**5Hg** кристаллизуется в виде бесконечной гофрированной ленты, состоящей из взаимно ортогональных димеров, соединенных хлоридными мостиками, более короткими в аксиальном положении и более длинными в экваториальном, с расстояниями Hg $\cdots$ Cl' и Hg' $\cdots$ Cl равными 3.187 и 3.535 Å, соответственно (Рисунок 7). Напротив, межмолекулярные вторичные взаимодействия такого рода не были обнаружены в кристалле его ахирального аналога **E<sup>1</sup>**, а структура 2-ферроценилнафтоксазольного производного **E<sup>2</sup>** содержит только один аксиальный хлоридный

мостик между двумя неэквивалентными ртутьорганическими молекулами с расстоянием 3.245 Å. Во-вторых, меркурацикл комплекса ( $S_C$ )-**5Hg** сложен аналогично нафтоксазольному аналогу **E<sup>2</sup>**, по контрасту с идеально плоским металациклом в аналоге **E<sup>1</sup>** со значениями  $\omega_{av}$ , равными 6.9, 7.5-5.2 и 0.0°, соответственно, несмотря на сопоставимые длины связей Hg–N в первых двух соединениях.



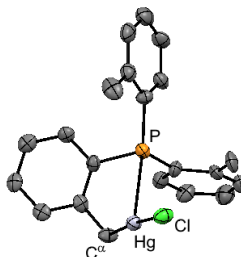
**Рисунок 7.** Молекулярная структура органортути хлорида ( $S_C$ )-**5Hg** (а) и его упаковка в бесконечные складчатые ленты через взаимодействия  $Hg \cdots Cl'$  между взаимно ортогональными димерами (б).

(v) Единственное исключение в нашей серии меркурированных соединений – это комплекс **6Hg** с внутримолекулярным расстоянием  $Hg \cdots N$ , удлинённым до 3.270 Å, но содержащий более короткий межмолекулярный контакт  $Hg \cdots N'$  (3.004 Å, Рисунок 8). Его кристалл состоит из хлоридо-мостиковых димеров, образованных за счет межмолекулярных контактов  $Hg \cdots Cl'$  на расстоянии 3.292 Å, что меньше, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов (3.85 Å [217]). Необычным свойством этой структуры является аномальное, почти копланарное расположение центрального четырехчленного ядра  $\{Hg(\mu-Cl)_2Hg\}$  относительно фенилртутного фрагмента, с межплоскостным углом  $\{Hg_2Cl_2\}\{PhHgCl\}$  равным 8.77° (Рисунок 8). Пиридиновые кольца в этих димерах повернуты относительно средней координационной плоскости фенилртути на 60.98°, что позволяет соединить соседние параллельные столбцы димеров через межмолекулярные контакты  $Hg \cdots N'$ . Таким образом, строение арильного соединения ртути **6Hg** иллюстрирует типичное для соединений ртути(II) предпочтение межмолекулярных взаимодействий  $Hg \cdots N'$  по сравнению с  $C,N$ -хелатированием, если последнее должно привести к образованию *шестичленного* металацикла. Следует отметить, что CCDC не содержит каких-либо данных для комплексов с *шестичленным*  $C,N$ -меркурациклом. Однако известны координационные соединения с *шестичленными*  $N,N$ -хелатными кольцами, образованными диаминами [235-238] или дииминами [239]. В отличие от Т-образных функционализированных ртутьорганических хлоридов, они содержат ( $sp^3$ )-гибридизованный атом ртути(II) в искаженном тетраэдрическом координационном окружении с довольно сильными связями Hg–N (2.246-2.475 Å) внутри хелатного кольца, имеющего форму кресла.



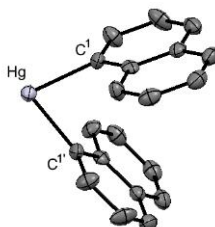
**Рисунок 8.** Молекулярная структура органомеркурхлорида **6Hg** (а), его димеризация за счет  $\text{Hg}\cdots\text{Cl}'$  мостиков в средней координационной плоскости и упаковка димеров в кристалле через межмолекулярные контакты  $\text{Hg}\cdots\text{N}'$  между цепями почти параллельных димеров (б).

(vi) Образование пятичленного фосфамеркурацикла в кристалле соединения **7Hg** очевидно из близкого расстояния между атомами  $\text{Hg}\cdots\text{P}$ , составляющего 3.072 Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов равна 3.95 Å [217]). Структурные параметры этого фосфорного ртуторганического комплекса имеют характерные значения, свойственные меркурациклам **2Hg**, **4Hg** с ( $\text{sp}^3$ )*N*-донором (Рисунок 9).



**Рисунок 9.** Молекулярная структура органомеркурхлорида **7Hg**.

(vii) Весьма неожиданный результат мы получили для бинафтильного ртутного комплекса **9Hg**, в молекуле которого угол  $\text{C}-\text{Hg}-\text{C}$  принимает рекордно низкое значение 76.3° (Рисунок 10). Следует отметить, что ранее были известны две полиморфные модификации бис(8-хинолил)ртути с прямым и изогнутым участками  $\text{C}-\text{Hg}-\text{C}$ , со значениями углов равными 176.6° и 84.4°, соответственно [240].



**Рисунок 10.** Молекулярная структура бинафтилртути **9Hg**.

(viii) По контрасту со своим хлоридным аналогом **1Hg**, несимметричный диарилртутный комплекс *rac*-**8Hg** кристаллизуется в виде мономера (Рисунок 11). Структурные параметры каждого из арильных фрагментов в его молекуле ожидаемо соответствуют таковым в комплексах **1Hg** и **9Hg**.

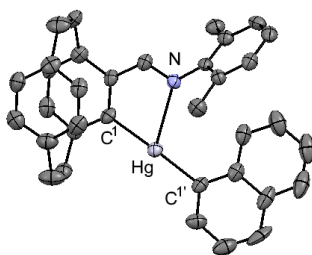


Рисунок 11. Молекулярная структура биарильного ртуторганического соединения ( $R_C$ )-8Hg.

### 3.1.6.2 DFT расчеты ртуторганических соединений

Для оценки принципиальной возможности образования шестичленного  $C,N$ -меркурацикла при исключении влияния кристаллической упаковки, мы выполнили оптимизацию геометрии арилмеркурихлорида **6Hg** и модели его хелатированного аналога с пятичленным меркурациклом ( $\kappa^2C,N-F^1$ ) для газовой фазы методом DFT. Следует отметить два важных различия между экспериментальными и расчетными структурами комплекса **6Hg** (Рисунок 12): поворот пиридинового кольца из почти копланарного положения в кристалле на  $\sim 20^\circ$  в оптимизированной структуре (**rot3**) с величинами двугранного угла  $(Ph)C^2OC^2N(Py)$ , равными  $4.0$  и  $-19.67^\circ$ , соответственно, а также уменьшение внутримолекулярного расстояния  $Hg \cdots N$  с  $3.253 \text{ \AA}$  в кристалле до  $2.915 \text{ \AA}$  в газовой фазе. Последнее значение близко к верхнему пределу диапазонов, характерных для пятичленных  $C,N$ -меркурациклов с  $(sp^2)$ -гибридизованными атомами азота:  $2.69$ - $2.90 \text{ \AA}$  для иминоарильных производных или  $2.60$ - $2.80 \text{ \AA}$  для 2-арилпиридиновых аналогов. Найденные расчетом доказательства слабого внутримолекулярного взаимодействия  $Hg \cdots N$  для структуры **6Hg** в газовой фазе можно объяснить исключением в этих условиях любых конкурирующих межмолекулярных взаимодействий, таких как  $Hg \cdots N'$  и  $Hg \cdots Cl'$ , которые были выявлены в кристаллическом состоянии.

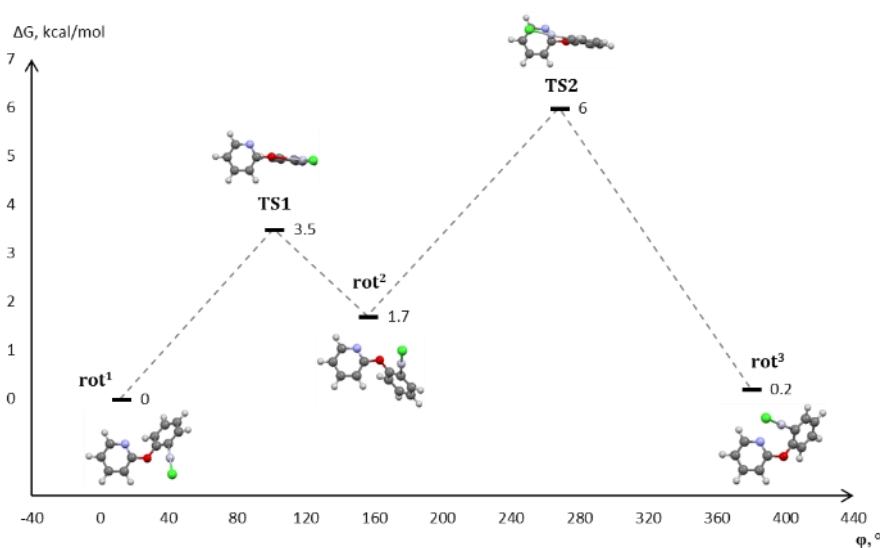
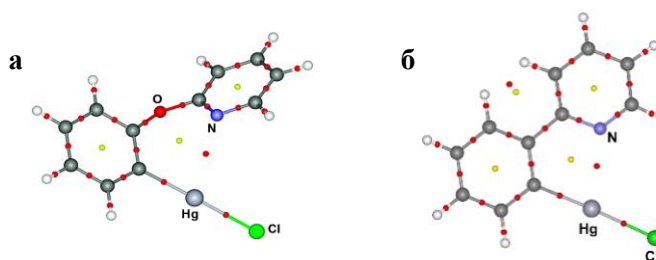


Рисунок 12. Энергетический профиль вращения пиридинового кольца вокруг связи  $(Py)C^2-O(Ph)$  в соединении **6Hg**.

Вращение пиридинового кольца вокруг связи  $(\text{Py})\text{C}^{2'}-\text{O}(\text{Ph})$  2-феноксипиридинового лиганда в комплексе **6Hg** выявило три возможных ротамера ( $\text{rot}^1$ - $\text{rot}^3$ ), с переходными состояниями **TS1** и **TS2** с барьерами 3.5 и 6.0 ккал/моль, соответственно (Рисунок 12). Параметры ротамера  $\text{rot}^3$  соответствуют его хелатированной форме с очень слабым внутримолекулярным взаимодействием  $\text{Hg}\cdots\text{N}$  (порядок связи 0.14). Однако, несмотря на то, что промежуточный ротамер  $\text{rot}^2$ , имеет более высокую энергию ( $\Delta G$  1.7 ккал/моль), чем финальный ( $\text{rot}^3$ ), наиболее стабильной формой является дехелатированный ротамер  $\text{rot}^1$  с энергией, пониженной всего на 0.2 ккал/моль по сравнению с *C,N*-хелатным ртутным комплексом.

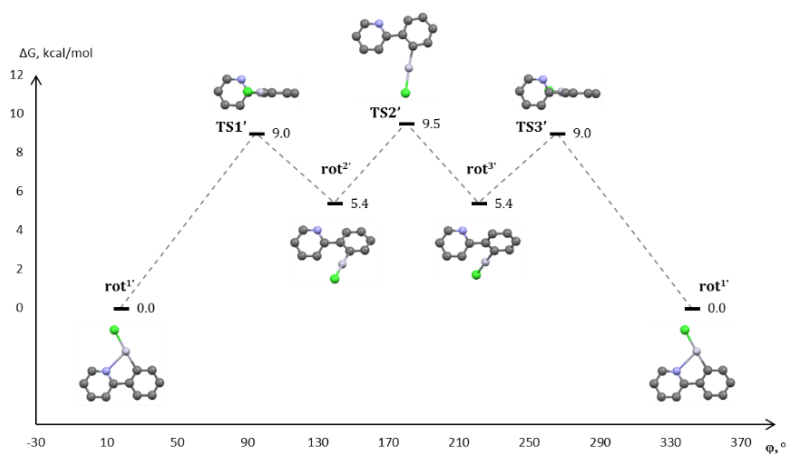
Природа вторичного внутримолекулярного взаимодействия  $\text{Hg}\cdots\text{N}$  в комплексе **6Hg** исследована нами в рамках теории Атомов в Молекуле (AIM) Бэйдера (Bader) [241]. Топологический анализ электронной плотности выявил связевые критические точки (*bcp*) между атомами Hg и N (Рисунок 13а) со следующими параметрами: низкая электронная плотность  $\rho(r_c)$  в *bcp* (0.02 а.е.), низкие положительные значения Лапласиана  $\nabla^2\rho(r_c)$  (0.06 а.е) и значение коэффициента  $|\lambda_1|\lambda_3|$ , равное 0.16. Эти топологические свойства указывают на образование чрезвычайно слабой нековалентной связи.



**Рисунок 13.** Связевые (красные) и циклические (желтые) критические точки для шестичленного ртутицикла **6Hg** (а) и его пятичленного аналога **F<sup>1</sup>** (б) согласно топологическому анализу по теории AIM.

Для оценки влияния размера хелатного кольца на стабильность ртутициклов, мы также выполнили аналогичные расчеты для известного аналога **F<sup>1</sup>** ( $\text{L}'\text{HgCl}$ ), производного 2-фенилпиридина ( $\text{HL}'$ ), содержащего пятичленный ртутицикл [242-243]. Его оптимизированная структура содержит более сильную связь  $\text{Hg}-\text{N}$  (2.661 Å, порядок связи 0.23). Вращение пиридинового кольца вокруг одинарной связи  $(\text{Py})\text{C}^{2'}-\text{C}^2(\text{Ph})$  показывает более высокую стабильность *C,N*-хелатированной формы  $\text{rot}^{1'}$  по сравнению с дехелатированными ротамерами  $\text{rot}^{2'}$  и  $\text{rot}^{3'}$  (5.4 ккал/моль) с барьером вращения 9.0-9.5 ккал/моль (Рисунок 14). На энантиомерную природу этих спиральных ротамеров указывают противоположные знаки двугранных углов  $\text{NC}^{2'}\text{C}^2\text{C}^1$ , равных  $-139.02$  и  $+139.09^\circ$  в  $\text{rot}^{2'}$  и  $\text{rot}^{3'}$ , соответственно. Топологический анализ оптимизированной структуры **F<sup>1</sup>** (Рисунок 13б) дает следующие параметры *bcp*  $\text{Hg}-\text{N}$ : чуть более высокая плотность  $\rho(r_c)$  (0.03 а.е.), повышенное значение Лапласиана  $\nabla^2\rho(r_c)$  (0.11 а.е.) и соотношение  $|\lambda_1|\lambda_3|$ , равное 0.18. Эти значения параметров указывают на более сильную связь  $\text{Hg}-\text{N}$  в пятичленном ртутицикле модели **F<sup>1</sup>** по сравнению с ее шестичленным аналогом **6Hg**.





**Рисунок 14.** Энергетический профиль вращения пиридинового кольца вокруг связи  $(\text{Py})\text{C}^{2'}-\text{C}^2(\text{Ph})$  в комплексе  $(\text{L}')\text{HgCl}$  ( $\mathbf{F}^1$ ), где  $\text{HL}' = 2\text{-Ph-пиридин}$ .

К сожалению, DFT расчеты меркурированных азасоединений очень редки [223-224,244] и только два сообщения были посвящены ртутным соединениям, содержащим  $(\text{sp}^2)$ -гибридизованный атом азота [223-224]. Показано, что энергия внутримолекулярного взаимодействия  $\text{Hg}\cdots\text{N}$  в меркурированном *N*-фенилбензальдимине  $\text{L}''\text{HgBr}$  ( $\mathbf{A}^1$ , Рисунок 3) составляет  $\sim 2.5\text{-}3.0$  ккал/моль [223]. Найдено, что разница в энергиях хелатированного и дехелатированного ротамеров для меркурированного *N-nara*-толилбензальдимида  $\text{L}''\text{HgN}_3$  составляет 6.4 ккал/моль. Топологические параметры  $\rho(r_c)$  и  $\nabla^2\rho(r_c)$  в иминатном пятичленным меркурацикле типа **A** были равны 0.026 а.е. и 0.027 а.е. соответственно [224].

### 3.1.6.3 Структура ртуторганических соединений в растворе

Структура и стереохимия комплексов  $\mathbf{1Hg-9Hg}$ , выделенных в наших контрольных экспериментах, были подтверждены методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  и  $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$ ; отнесения сигналов сделаны на основе экспериментов COSY, HMQC и HMBC. Следует отметить, что ранее были опубликованы спектральные исследования только для соединения  $(S_C)\text{-3Hg}$  [210-211], в то время как его ферроценильный аналог *rac*- $\mathbf{4Hg}$  был охарактеризован лишь элементным анализом [212]. Нам удалось выделить один из двух его рацемических диастереомеров, а именно основной  $(R_{CS_{pl}})^*\text{-4Hg}$ ; относительная конфигурация  $\alpha$ -углеродного центра и планарной хиральности установлена методом PCA (см. выше).

Соответствие спектральных характеристик комплексов  $\mathbf{1Hg-9Hg}$  с известными закономерностями спектров ЯМР данных классов соединений [192] подтверждает их структуру. В спектрах ЯМР  $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$  соединений  $\mathbf{1Hg-3Hg}$ ,  $\mathbf{5Hg}$ ,  $\mathbf{7Hg}$  сигналы наблюдались в диапазоне химических сдвигов от -870 до -1115 м.д., в то время как для сигналов диастереомерных ферроценилртутных комплексов  $\mathbf{4Hg}$  и диарильных соединений  $\mathbf{8Hg}$  и  $\mathbf{9Hg}$  наблюдался сильнополюсный сдвиг к интервалу от -606 до -734 м.д. (Таблица 3). Эти значения близки к опубликованным параметрам аналогичных структур.

Спин-спиновое взаимодействие ядра  $^{199}\text{Hg}$  с протонами и атомами углерода ртутьорганических соединений обеспечивает наиболее важные характеристики их спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , которые могут служить удобными инструментами для обнаружения продуктов редокс-переметаллирования, образующихся в ходе ртутного теста или соответствующих контрольных экспериментов. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  арилртутихлоридов самым полезным параметром могут быть константы  $^3J_{\text{HNg}}$ , обусловленные эффективным взаимодействием ядра  $^{199}\text{Hg}$  с *орто*-протоном металлированного ароматического кольца, которые обладают весьма большой величиной: например, для комплексов **2Hg**, **3Hg**, **5Hg** и **6Hg** величины  $^3J_{\text{HNg}}$  равны 187-223 Гц (Таблица 3). Ртутные сателлиты при сигналах *мета* - и *пара*-протонов того же ароматического кольца менее полезны из-за меньших констант спин-спинового взаимодействия: 42-78 Гц для  $^4J_{\text{HNg}}$  и 17 Гц для  $^5J_{\text{HNg}}$ . Кроме того, обнаружение сателлитов часто затруднено из-за сильного перекрывания сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений со сложным углеводородным скелетом.

Поэтому спектры ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  более полезны в практическом смысле для обнаружения ртутьорганических соединений в растворах. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  комплексов **2Hg**, **3Hg**, **5Hg** и **6Hg** сигналы связанного со ртутью углерода ароматического кольца окружены сателлитами, возникающими из-за спин-спинового взаимодействия  $^{13}\text{C}-^{199}\text{Hg}$ , с очень высокими значениями константы  $^1J_{\text{CHg}}$  (2378-2567 Гц). Для комплекса **7Hg** с атомом ртути, связанным с бензильным углеродом, значения констант ожидаемо уменьшаются, например,  $^1J_{\text{CHg}}$  равна 1470 Гц.

Остальные константы  $^{13}\text{C}-^{199}\text{Hg}$  для металлированного ароматического кольца в спектрах **1Hg-3Hg**, **5Hg** и **6Hg** снижаются от 214 до 19 Гц в соответствии с известной закономерностью [245] в последовательности  $^1J_{\text{CHg}} \gg ^3J_{\text{CHg}} > ^2J_{\text{CHg}} > ^4J_{\text{CHg}}$  (Таблица 3).

Спектральные характеристики боковой цепи в первую очередь интересны для выяснения судьбы ртутицикла после растворения ртутьорганического хлорида. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  комплексов **1Hg-7Hg** не подходят для решения этой проблемы, поскольку только в случае арилиминатного соединения **1Hg** была обнаружена дальняя константа связывания  $^{199}\text{Hg}$  с  $\alpha$ -метиновым протоном  $^4J_{\text{HNg}}$ , равная 10 Гц. Главная причина эффективного взаимодействия  $^{199}\text{Hg}-^1\text{H}$  в данном случае определяется  $sp^2$ -гибридизацией  $\alpha$ -углеродного атома, обеспечивающей идеальную планарность цепи  $\text{Hg}-\text{C}^4=\text{C}^5-\text{C}^\alpha-\text{H}$ . Однако возможен также и дополнительный вклад от спин-спинового взаимодействия по цепи  $\text{Hg}\leftarrow\text{N}=\text{C}^\alpha-\text{H}$  ( $^3J_{\text{HNg}}$ ), так как связь  $\text{Hg}-\text{N}$  в кристалле **1Hg** укорочена до 2.586 Å, по сравнению с длинами 2.620-2.824 Å для комплексов **2Hg-5Hg** (Таблица 2). Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  всех соединений **1Hg-5Hg** показали взаимодействие  $\alpha$ -углерода с атомом ртути(II) со значениями константы  $^3J_{\text{CHg}}$  в диапазоне от 118 до 26 Гц.

Таблица 3. Параметры спектров ЯМР  $^{199}\text{Hg}$ ,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ртутьорганических соединений **1Hg-8Hg<sup>a)</sup>**

Структуры→ Параметры ↓									
Шифр	<b>(R<sub>p</sub>)-1Hg</b>	<b>(R<sub>c</sub>)-2Hg</b>	<b>(S<sub>c</sub>)-3Hg</b>	<b>(R<sub>c</sub>,S<sub>pl</sub>)*-4Hg</b>	<b>(S<sub>c</sub>,S<sub>pl</sub>)*-4Hg<sup>b)</sup></b>	<b>(S<sub>c</sub>)-5Hg</b>	<b>6Hg</b>	<b>7Hg</b>	<b>8Hg</b>
$\delta_{\text{Hg}}$ , ppm	-978	-905	-933	-734	-685	-1057	-1115	-871 ( $^1J_{\text{HgP}}$ 919)	-611
$^1\text{H NMR}$ : $\delta_{\text{H}}$ , ppm ( $^nJ_{\text{HHg}}$ , Hz)									
H <sup>3</sup>			7.22 (-)	4.36 ( $^4J = 31$ )	4.12 (-)	7.88 ( $^4J = 62$ )	7.15 (-)	6.80 (-)	
H <sup>4</sup>	6.57 (-) для H <sup>7</sup>		7.23 (-)	4.22 ( $^4J = 42$ )	4.33 (-)	7.35 ( $^5J = 17$ )	7.36 (-)	7.12 (-)	6.53 (-) для H <sup>7</sup>
H <sup>5</sup>	6.63 ( $^4J = 78$ ) для H <sup>8</sup>	7.72 ( $^4J = 54$ ) для H <sup>4</sup>	7.22 (-)	4.06 ( $^3J = 51$ )	4.12 (-)	7.51 ( $^4J = 49.4$ )	7.23 (-)	7.29-7.36 (-)	6.88 ( $^4J = 34$ ) для H <sup>8</sup>
H <sup>6</sup>		7.56 ( $^3J = 187$ ) для H <sup>3</sup>	7.41 ( $^3J = 223$ )			7.41 ( $^3J = 206$ )	7.35 ( $^3J = 208$ )		
H <sup><math>\alpha</math></sup>	8.63 ( $^4J = 10$ )	4.48 (-)	3.51 (-)	3.92 (-)	3.26 (-)			2.76 ( $^2J_{\text{HHg}} = 252$ )	8.81 ( $^4J = 5$ )
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: $\delta_{\text{C}}$ , ppm ( $^nJ_{\text{CHg}}$ , Hz)									
C <sup>1</sup>	153.80 (-) для C <sup>4</sup>	145.01 ( $^1J = 2495$ ) для C <sup>2</sup>	147.04 ( $^1J = 2464$ )	87.14 (-)	81.92 (-)	150.62 ( $^1J = 2567$ )	142.59 ( $^1J = 2378$ )	145.24 ( $^2J = 150$ )	174.29 (-) для C <sup>4</sup>
C <sup>2</sup>	138.11 ( $^2J = 48$ ) для C <sup>5</sup>	147.09 ( $^2J = 51$ ) для C <sup>1</sup>	150.73 ( $^2J = 49$ )	95.14 ( $^2J = 131$ )	98.40 (-)	167.76 ( $^2J = 105$ )	157.06 ( $^2J = 30$ )	130.70 (-)	142.30 (-) для C <sup>5</sup>
C <sup>3</sup>	144.04 ( $^3J = 164$ ) для C <sup>6</sup>	131.56 ( $^3J = 194$ ) для C <sup>9</sup>	128.50 ( $^3J = 169$ )	72.27 ( $^3J = 253$ )	71.62 ( $^3J = 260$ )	128.54 ( $^3J = 145$ )	121.50 ( $^3J = 104$ )	133.15 ( $^4J = 46$ )	143.28 (-) для C <sup>6</sup>
C <sup>4</sup>	136.11 ( $^4J = 30$ ) для C <sup>7</sup>	133.78 (-) для C <sup>10</sup>	128.81 ( $^4J = 31$ )	69.07 ( $^3J = 206$ )	70.13 ( $^3J = 208$ )	128.54 ( $^4J = 29$ )	130.48 ( $^4J = 19$ )	126.31 ( $^5J = 50$ )	134.76 (-) для C <sup>7</sup>
C <sup>5</sup>	135.93 ( $^3J = 202$ ) для C <sup>8</sup>	126.93 ( $^3J = 208$ ) для C <sup>4</sup>	127.32 ( $^3J = 214$ )	67.86 ( $^2J = 156$ )	66.17 ( $^2J = 160$ )	132.21 ( $^3J = 209$ )	125.38 ( $^3J = 193$ )	129.41 ( $^4J = 24$ )	135.25 ( $^3J = 114$ ) для C <sup>8</sup>
C <sup>6</sup>	146.36 ( $^2J = 91$ ) для C <sup>3</sup>	133.69 ( $^2J = 134$ ) для C <sup>3</sup>	137.32 ( $^2J = 140$ )			136.96 ( $^2J = 132$ )	136.65 ( $^2J = 78$ )	129.65 ( $^3J = 154$ )	148.50 ( $^2J = 65$ ) для C <sup>3</sup>
C <sup><math>\alpha</math></sup>	161.96 ( $^3J = 118$ )	60.97 ( $^3J = 106$ )	66.05 ( $^3J = 93$ )	59.81 ( $^3J = 34$ )	56.00 ( $^3J = 26$ )	132.14 ( $^3J = 40$ ) для C <sup>7</sup>	163.07 для C <sup>7</sup>	34.02 ( $^1J = 1474$ )	165.08 ( $^3J = 49$ )
(C <sup><math>\alpha</math></sup> -N)-C	149.42 (-) для N-C <sup><i>ipso</i></sup>	42.3; 44.2 (-)	42.52 (-)	39.19 (-)	41.21 (-)	75.54 ( $^5J = 14$ ) для C <sup>9</sup>	147.56 (-) для C <sup>11</sup>		149.42 (-) для N-C <sup><i>ipso</i></sup>

<sup>a)</sup> Схемы нумерации атомов в комплексах **3Hg-6Hg**: от непосредственно связанного со ртутью атома углерода (C<sup>1</sup>), с увеличением номеров углеродов в направлении заместителей. Однако, для соединений **(R<sub>p</sub>)-1Hg** и **(R<sub>c</sub>)-2Hg** сохранены оригинальные схемы нумерации. <sup>b)</sup> Параметры минорного диастереомера извлечены из спектров смесей обоих диастереомеров.

Мы предполагаем, что такие различия могут быть в основном обусловлены известной угловой зависимостью значений констант  $J_{\text{CHg}}$  [192], хотя в случае комплекса **1Hg** нельзя исключить возможность дополнительного вклада от константы  ${}^2J_{\text{CHg}}$  по связям Hg–N– $\alpha$ C.

В принципе наиболее достоверную информацию о судьбе координации ртути с азотом в растворе можно получить из КССВ  ${}^{199}\text{Hg}$ – ${}^{13}\text{C}$  для экзоциклических *N*-заместителей. Однако только в спектре ЯМР  ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$  соединения **5Hg** с оксазолиновым *N*-донором были обнаружены сателлиты при удаленном асимметрическом атоме углерода ( $\text{C}^4$ ): константа  ${}^5J_{\text{CHg}}$  равна 14 Гц.

Это можно объяснить более эффективной передачей спин-спинового взаимодействия через цепочку двойных связей Hg– $\text{C}^1=\text{C}^2-\text{C}^\alpha=\text{N}-\text{C}^4$  ( ${}^5J_{\text{CHg}}$ ), с возможным вкладом по каналу Hg–N– $\text{C}^4$  ( ${}^2J_{\text{CHg}}$ ). Таким образом, только в случае комплексов с ( $\text{sp}^2$ )*N*-донором обнаружены слабые признаки возможного хелатирования лигандов. Отсутствие признаков взаимодействия  ${}^{199}\text{Hg}$ – ${}^{13}\text{C}$  с  $\text{NMe}_2$  группами комплексов **2Hg-4Hg**, с *unco*-углеродом *N*-арильного заместителя в **1Hg** или с углеродом  $\text{C}^6$  пиридинового кольца в **6Hg** указывает на преобладание дехелатированной структуры комплексов **1Hg-6Hg** в растворе при комнатной температуре.

По контрасту, спектральные характеристики меркурированного фосфина **7Hg** указывают на сохранение его хелатированной структуры в растворе. Наиболее весомые доказательства сближения ядер ртути и фосфора дает спектр ЯМР  ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$  этого *бензил*меркурихлорида, где наблюдаются ртутные сателлиты, соответствующие КССВ ядер  ${}^{199}\text{Hg}$ – ${}^{31}\text{P}$  с величиной 919 Гц. Спектр ЯМР  ${}^{199}\text{Hg}\{{}^1\text{H}\}$  *бензил*ртути **7Hg** содержит ожидаемый дублет с той же константой  ${}^1J_{\text{PHg}}$ . Из литературы известны величины константы  ${}^1J_{\text{PHg}}$  только для *арил*меркурихлорида ( $\kappa^2P,C-L''$ ) $\text{HgCl}$  и *диарил*ртути ( $\kappa^2P,C-L''$ ) $_2\text{Hg}$  [ $(L''^- = 6\text{-Ph}_2\text{P-аценафт-5-ил}]$ , равные 1153 и 631 Гц, соответственно, по данным спектров  ${}^{199}\text{Hg}\{{}^1\text{H}\}$  и  ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$  [246-247]. Таким образом, комплекс **7Hg** – первый *C,P*-меркурацикл с металлизированным бензильным атомом углерода.

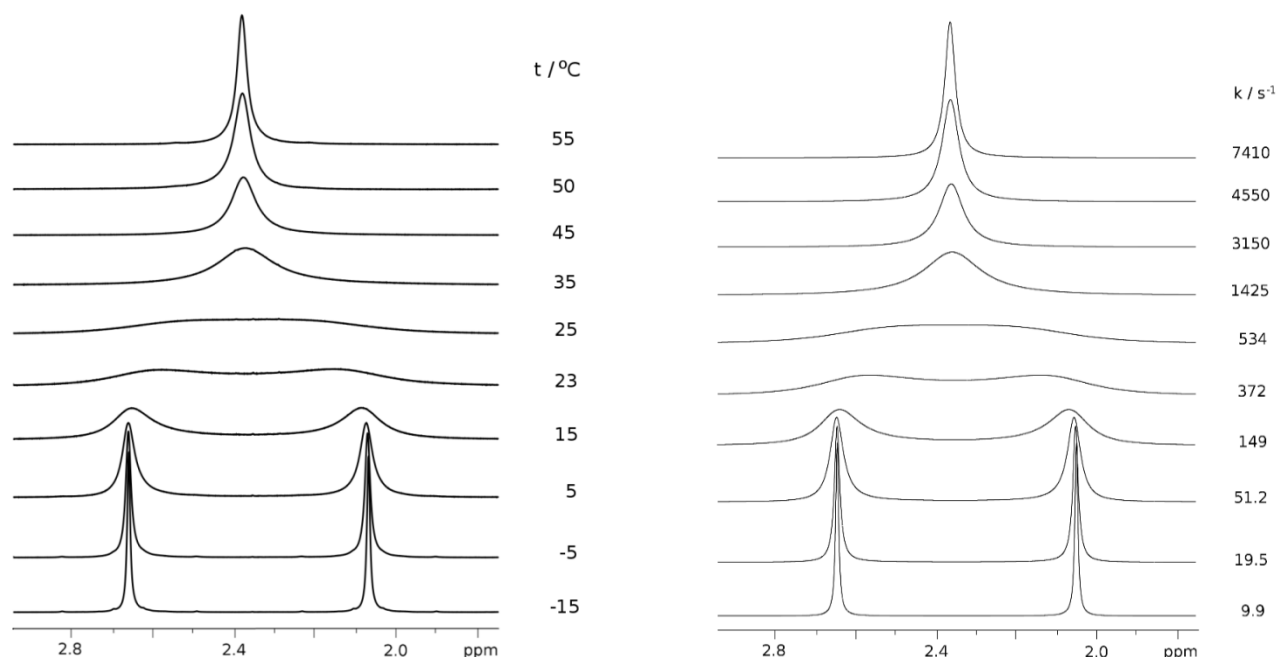
#### 3.1.6.4 Исследования температурной зависимости спектров ЯМР

Динамический ЯМР органомеркурихлоридов использовался нами для оценки возможности сохранения аттрактивного взаимодействия  $\text{Hg}\cdots\text{N}$  в растворе в низкотемпературном режиме и определения количественных аспектов этого процесса. В качестве примеров были использованы меркурированные третичные амины ( $R_C$ )-**2Hg** и ( $R_C,S_{\text{pl}}$ )\*-**4Hg** с двумя диастереотопными группами  $\text{NMe}$ . Ранее динамическое поведение изучалось на качественном уровне только для *арил*меркурихлоридов ( $S_C$ )-**3Hg** [210-211] и ( $R_C$ )-**C** [227] и для их  $\alpha$ -незамещенного ферроценильного аналога типа **D**, где  $R = \text{Me}$  (*rac*-**D**<sup>1</sup>, Рисунок 3) [231].

Температурная зависимость спектров ЯМР  ${}^1\text{H}$  комплекса ( $R_C$ )-**2Hg** в растворе в  $\text{CDCl}_3$  исследована в диапазоне от  $-45$  до  $+55$  °C. Важно отметить, что неэквивалентность диастереотопных *N*-метильных групп наблюдалась даже при комнатной температуре: спектр содержал два

уширенных сигнала при  $\delta_{\text{H}}$  2.15 и 2.46 м.д., с полуширинами 120 Гц. При  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  был достигнут предел медленного обмена, при котором *N*-метильные протоны представлены двумя узкими ( $\Delta\nu$  3.6 Гц) сигналами при  $\delta_{\text{H}}$  2.05 и 2.65 м.д. Симулированные спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединения (*R*<sub>C</sub>)-**2Hg** и константы скорости обмена представлены на рисунке 15. Найдены параметры активации динамического процесса для комплекса (*R*<sub>C</sub>)-**2Hg**:  $\Delta G_{298}^{\ddagger} = 13.7 \pm 0.2$  ккал/моль,  $\Delta H_{298}^{\ddagger} = 16.0 \pm 0.1$  ккал/моль и  $\Delta S_{298}^{\ddagger} = 7.6 \pm 0.2$  кал/моль/град.

Для сравнения следует отметить, что только один сигнал наблюдался для группы  $\text{NMe}_2$  в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  аналогов (*S*<sub>C</sub>)-**3Hg** [210-211] и (*R*<sub>C</sub>)-**C** [227], измеренных при комнатной температуре, тогда как два анизохронных резонанса для этой группы наблюдались только при температурах ниже  $-70$  или  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , соответственно. Такое динамическое поведение объясняется сохранением координации  $\text{Hg} \leftarrow \text{N}$  при низких температурах, что приводит к затормаживанию инверсии азота во временной шкале ЯМР, в то время как раскрытие этой связи при комнатной температуре дает возможность быстрой пирамидальной инверсии азота. Существенные различия в динамическом поведении соединения (*R*<sub>C</sub>)-**2Hg** и его аналогов (*S*<sub>C</sub>)-**3b** и (*R*<sub>C</sub>)-**C** позволяют предположить значительное влияние стерических эффектов на лабильность аналогичных органомеркурихлоридов.



**Рисунок 15.** Экспериментальные (слева) и симулированные (справа) спектры комплекса (*R*<sub>C</sub>)-**2Hg** при различных температурах и соответствующие константы скоростей обмена.

Причиной сдвига равновесия между частицами с  $\kappa^1\text{C}$ -монодентантным или  $\kappa^2\text{C},\text{N}$ -бидентантным лигандом в сторону последнего в случае меркурированного нафт-1-илэтиламина (*R*<sub>C</sub>)-**2Hg** может быть отталкивание между водородом при атоме  $\text{C}^8$  нафталинового кольца и группами  $\alpha\text{-Me}$  и  $\text{Me}_2\text{N}$  в свободно вращающемся *N*-декоординированном арилалкиламине ( $\text{L}^2$ )<sup>-</sup>.

В отличие от производного нафтилэтиламина ( $R_C$ )-**2Hg**, спектр ЯМР  $^1\text{H}$  его ферrocенильного аналога ( $R_C, S_{pl}$ )\*-**4Hg** в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  содержит только один довольно узкий синглет протонов группы  $\text{NMe}_2$ . Его уширение наблюдалось при температурах ниже  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  и только при  $-85\text{ }^\circ\text{C}$  форма этого сигнала приближалась к ожидаемой в момент коалесценции. Хотя мы не смогли измерить точную разницу между химическими сдвигами сигналов двух диастереотопных групп  $\text{NMe}$  в области медленного обмена, но верхняя граница величины барьера динамического процесса может быть оценена в  $\Delta G_{233}^\ddagger < 9 \pm 1$  ккал/моль.

Для сравнения отметим, что в случае  $\alpha$ -незамещенного аналога *rac*-**D**<sup>1</sup> (Рисунок 3) протоны  $\text{NMe}_2$  группы остаются изохронными даже при  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ , что предполагает отсутствие внутримолекулярного взаимодействия  $\text{Hg}\cdots\text{N}$  в растворе даже в низкотемпературном режиме [231]. Разница в степени динамической подвижности комплексов ( $R_C$ )-**2Hg** и ( $R_C, S_{pl}$ )\*-**4Hg** можно частично объяснить геометрическими требованиями их ариленового каркаса, шестичленного или пятичленного, соответственно. Действительно, сумма углов  $\text{Hg}-\text{C}^1-\text{C}^2$  и  $\text{C}^1-\text{C}^2-\text{C}^\alpha$  увеличивается от  $236.8^\circ$  (по данным PCA) для ( $R_C$ )-**2Hg** (в идеальном шестиугольнике  $240^\circ$ ) до  $240.5^\circ$  для ( $R_C, S_{pl}$ )\*-**4Hg** и до среднего значения  $253^\circ$  для серии  $\alpha$ -незамещенных аналогов *rac*-**D** (Рисунок 3), что близко к значению  $252^\circ$  для идеального пятиугольника. Наиболее важным последствием этих геометрических различий является увеличение расстояния  $\text{Hg}\cdots\text{C}^\alpha$  от  $3.149\text{ \AA}^{\ddagger\ddagger}$  в ( $R_C$ )-**2Hg** до  $3.320\text{ \AA}$  в ( $R_C, S_{pl}$ )\*-**4Hg** и  $3.571\text{ \AA}$  в  $\alpha$ -незамещенных аналогах *rac*-**D**. Эта геометрическая особенность должна привести к пространственному удалению атома азота от атома ртути и снижению способности *N*-донора взаимодействовать с металлом.

\* \* \*

Таким образом, наши исследования развеяли миф о селективности ртути(0) и подчеркнули абсолютную необходимость контрольных экспериментов, исключающих ложные механистические выводы из отравления металлической ртутью циклопалладированного прекатализатора. Почти полное игнорирование этого обязательного требования [5-6,22,186] основано на распространенном заблуждении, полностью исключающем возможность взаимодействия ртути(0) с гомогенными молекулярными комплексами, содержащими металлы в высоких степенях окисления [7,23,94,112,116]. Установленное нами редокс-переметаллирование *C,N*- и *C,P*-палладациклов при их обработке металлической ртутью, а также наш экскурс в литературу прошлого века, полностью опровергают это предположение. Зависимость эффективности редокс-обмена  $\text{Hg}^0/\text{Pd}^{\text{II}}$  от структуры палладацикла, условий реакции, соотношения ртуть/палладий и присутствия основания требует строгой идентичности условий проведения контрольных экспериментов и ртутного теста. В итоге, ртутный тест может быть использован только для реакций с участием

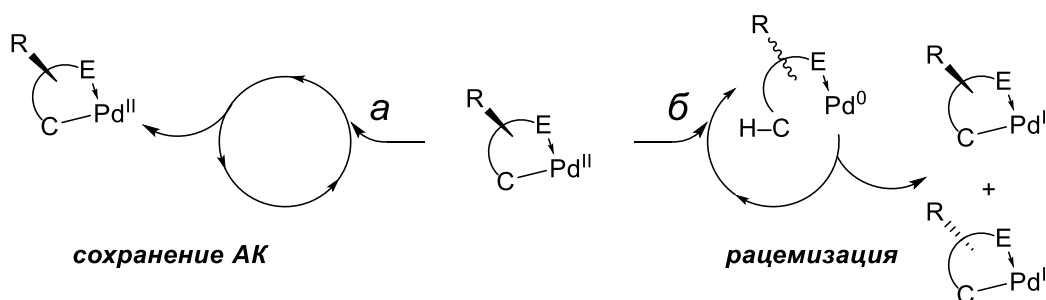
<sup>‡‡</sup> Здесь и далее межатомные расстояния указаны по данным PCA (если не указано иное).

ЦПК на основе сильно координирующих лигандов (содержащих мягкие атомы P, S, Se и др.) при умеренных температурах и в инертной атмосфере.

Поскольку ртутный тест оказался ограниченно применимым к исследованиям реакций, катализируемых палладациклами, необходимо было разработать новый подход к исследованию механизмов таких реакций.

### 3.2. Разработка нового подхода к исследованию механизмов реакций палладациклов

Мы предположили, что оптически активные ЦПК на основе прохиральных лигандов можно использовать в качестве стереохимических зондов для определения судьбы связи Pd–C палладациклов в различных процессах с их участием. Наша идея основана на том, что полное сохранение энантиомерной чистоты и абсолютной конфигурации ЦПК этого типа может подтвердить сохранение связи Pd–C (Схема 6а). Напротив, раскрытие связи металл–углерод с последующим циклометаллированием приведут к рацемизации предлагаемого стереохимического зонда (Схема 6б). Таким образом, основная ценность предлагаемого стереохимического подхода заключается в диагностике состояния палладацикла: разрушается он в ходе реакции или нет. В качестве редкого примера применения оптически активного ЦПК из прохирального лиганда для оценки кинетической лабильности связи Pd–C в кислых средах можно упомянуть работу Лёнга (Leung) [248].



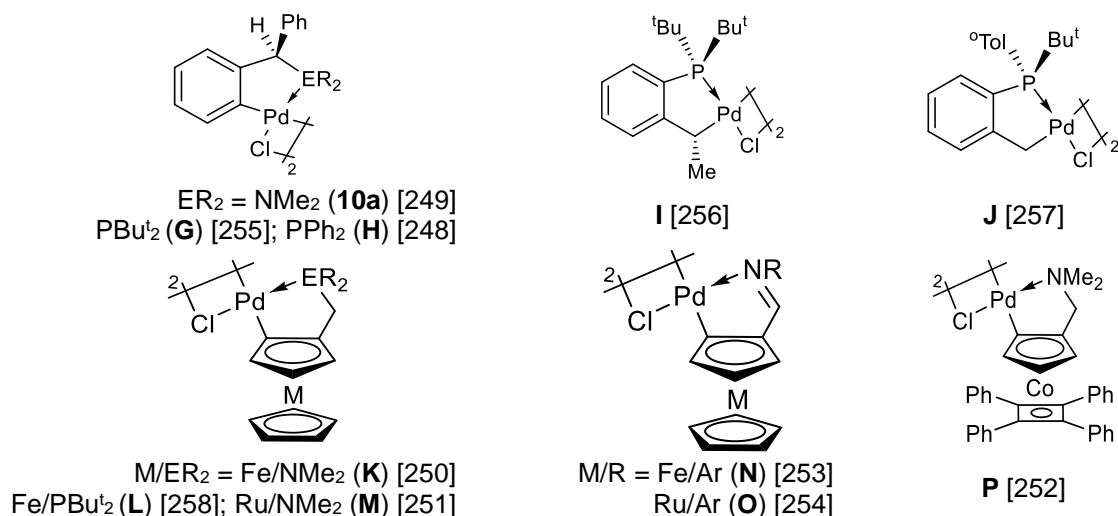
**Схема 6.** Стереохимические основы дифференциации вероятных каталитических циклов на основе поведения в них энантиомерно чистых палладациклов из прохиральных лигандов.

Для практической реализации этой идеи нам нужно было решить несколько задач. Во-первых, необходимо найти энантиомерно чистые циклопалладированные комплексы на основе прохиральных лигандов, обладающие конфигурационной стабильностью в условиях изучаемых реакций. Во-вторых, нужно разработать надежные способы определения энантиомерной чистоты и абсолютной конфигурации этих стереохимических зондов в реакционных смесях *in situ*.

#### 3.2.1. Палладациклы на основе прохиральных диарилметиламинов

Для реализации нашей идеи нового механистического теста необходимо было разработать простой синтетический путь к энантиомерно чистым палладациклам из прохиральных лигандов для их использования в качестве стереохимических зондов. Подобных ЦПК известно немного, несмотря на богатую металлоорганическую химию палладия. На рисунке 16 представлены при-

меры палладациклов на основе прохиральных аминов (**10a**, **K**, **M**, **P**), иминов (**N**, **O**) и фосфинов (**G**, **H**, **I**, **J**, **L**) с элементами  $C^*$ - или  $P^*$ -центральной или планарной хиральности [248-258].

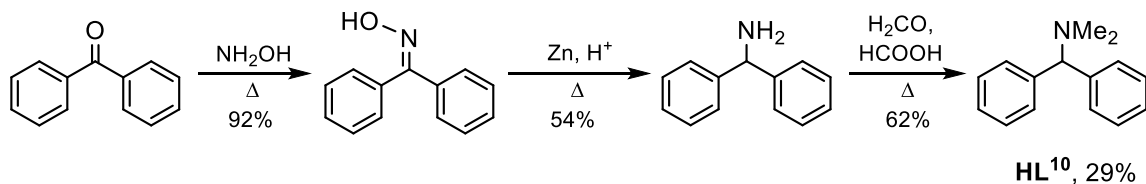


**Рисунок 16.** Известные примеры палладациклов на основе прохиральных лигандов.

Рацемический фосфалладацикл **I** известен с 1973 года [259], но в энантиомерно чистой форме димер ( $R_C$ )-**I** был впервые получен в нашей лаборатории [260]. При этом во время оптического расщепления была зафиксирована его частичная рацемизация под действием разбавленной соляной кислоты, обусловленная лабильностью связи  $(sp^3)C^*-Pd$ .  $P^*$ -Хиральное соединение ( $S_P$ )-**J** также не обладает конфигурационной устойчивостью: при нагревании раствора димера в ДМА в присутствии ацетата натрия его энантиомерная чистота уменьшалась от  $>98\%$  *ee* до  $86\%$  *ee* [256]. Предыдущие попытки использовать планарно хиральный  $C,N$ -димер ( $S_{pl}$ )-**K** в исследовании реакции Сузуки осложнялись его конфигурационной нестабильностью в условиях контрольных экспериментов [256]. Более того, возможность применения ферроценильных комплексов для изучения реакций с участием палладациклов ограничена их редокс-активностью. Таким образом,  $C,P$ -палладациклы и металлоценовые комплексы непригодны для реализации идеи стереохимического теста. Поэтому для решения этой задачи мы выбрали  $C,N$ -палладациклы на основе третичных диарилметиламинов, например, ( $R_C$ )-**10a** [249] и его аналоги.

### 3.2.1.1 Синтез исходных лигандов

Ранее в нашей лаборатории  $N,N$ -диметилбензгидриламин (**HL<sup>10</sup>**) был синтезирован из ацетофенона в три стадии по схеме 7 с суммарным выходом  $29\%$  [249].



**Схема 7.** Трехстадийный синтез амина **HL<sup>10</sup>** из ацетофенона [249].

Среди недостатков этого метода можно отметить низкий общий выход целевой молекулы, а также узкие рамки его применимости. Поэтому мы использовали более удобный одностадий-



ный путь синтеза *N,N*-диметилдиарилметиламинов, основанный на присоединении двух эквивалентов реактива Гриньяра (из гораздо более доступных арилбромидов) к ацеталю диметилформамида [261-262]. Этим методом третичный амин **HL**<sup>10</sup> и его ди-*орто*-толильный аналог **HL**<sup>11</sup> были синтезированы с высокими выходами (~80%; Схема 8).

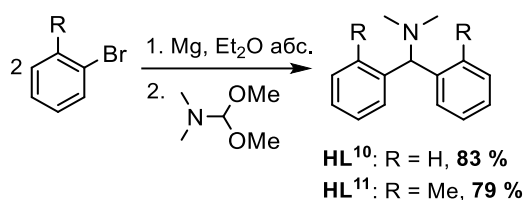


Схема 8. Оптимальный одностадийный синтез третичных аминов **HL**<sup>10</sup> и **HL**<sup>11</sup>.

### 3.2.1.2 Реакции циклопалладирования

Циклопалладированием амина **HL**<sup>10</sup> ацетатом палладия с последующим обменом анионов  $\mu$ -хлоридный димер *rac*-**10a** получен с выходом 84%, практически идентичным с описанным ранее [249]. Для спектральной характеристики палладацикла димер *rac*-**10a** превращен в его моноядерное трифенилфосфиновое производное *rac*-**10b** (Схема 9).

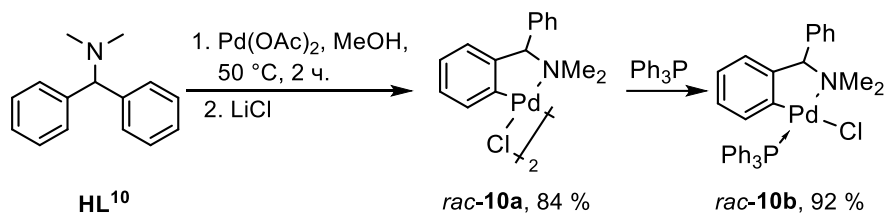


Схема 9. Циклопалладирование дифенилметиламина **HL**<sup>10</sup> и выделение трифенилфосфинового производного *C,N*-палладацикла.

Циклопалладирование дитолилметиламина **HL**<sup>11</sup> по *орто*-замещенному фенильному кольцу в аналогичных условиях также было весьма эффективным (Схема 10). Важно отметить, что данная реакция селективно проходит только по  $\text{sp}^2$ -углероду: в продуктах реакции не обнаружено принципиально возможного продукта активации связи  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$  *орто*-метильной группы (**Q**) [263]. Этот результат согласуется с энергетической предпочтительностью пятичленных палладациклов по сравнению с шестичленными, а также активации связей  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$  по сравнению с  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$  [150].

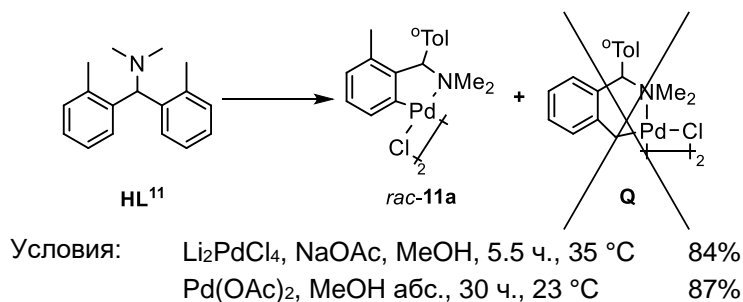


Схема 10. Синтез димерного комплекса *rac*-**11a** в различных условиях.

При циклометаллировании третичного амина **HL**<sup>11</sup> ацетатом палладия во влажном метаноле обнаружен побочный процесс *N*-деметилирования. В этих условиях димер *rac*-**11a** образуется с небольшой примесью производного вторичного амина *rac*-**12a**. Смесь димеров разделена хроматографически в форме трифенилфосфиновых комплексов *rac*-**11b** и *rac*-**12b** (Схема 11).

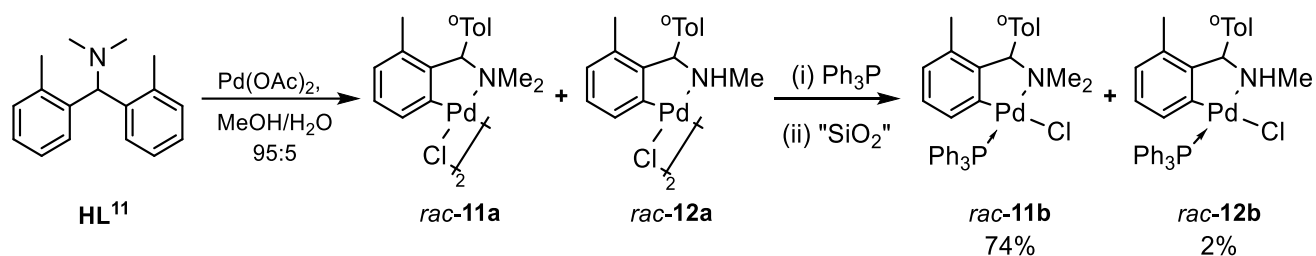


Схема 11. Синтез димеров *rac*-**11a**, *rac*-**12a** и разделение их производных *rac*-**11b**, *rac*-**12b**.

По-видимому, причина необычного побочного процесса кроется в стерической загруженности лиганда. Из литературы известны примеры *N*-деметилирования при циклопалладировании экстремально объемистых третичных аминов [264-265]; однако в этих работах были выделены только координационные комплексы вторичных деметилированных аминов, а не продукты активации связи C–H в них.

Механизм этого процесса, вероятно, включает стадию  $\beta$ -гидридного элиминирования с образованием иминиевого катиона **R**, гидролиз которого с последующим депротонированием приводит к вторичному амину **HL**<sup>12</sup> (Схема 12) [265].

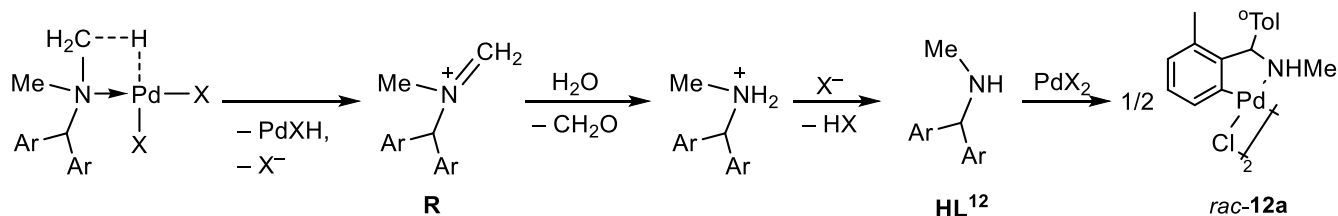


Схема 12. Предполагаемый механизм образования димера *rac*-**12a** из третичного амина.

### 3.2.1.3 Оптическое расщепление ЦПК и проверка их конфигурационной стабильности

Следующим этапом нашего проекта было оптическое расщепление рацемических ЦПК на основе прохиральных третичных диарилметиламинов. Обычно рацемические смеси циклопалладированных димеров разделяют фракционной перекристаллизацией или хроматографическим разделением диастереомеров их хирально дериватизированных производных [222]. Так, комплекс (*R*<sub>C</sub>)-**10a** в энантиомерно чистом виде (> 98% *ee*) был ранее получен с выходом 44% после нескольких последовательных перекристаллизаций эквимольной смеси (*S*<sub>C</sub>)-пролинатных диастереомеров (*R*<sub>C</sub>,*S*<sub>C</sub>*S*<sub>N</sub>)-**10c** и (*S*<sub>C</sub>,*S*<sub>C</sub>*S*<sub>N</sub>)-**10c**. Однако его антипод (*S*<sub>C</sub>)-**10a** не был выделен в оптически чистом виде [249].

Наша попытка хроматографического разделения смеси (*S*<sub>C</sub>)-пролинатных комплексов (*R*<sub>C</sub>,*S*<sub>C</sub>*S*<sub>N</sub>)-**10c** и (*S*<sub>C</sub>,*S*<sub>C</sub>*S*<sub>N</sub>)-**10c** не привела к успеху: даже после трудоемкого подбора оптимальной системы элюентов и адсорбента нам удалось выделить только умеренно обогащенные смеси

диастереомеров ( $R_C, S_C S_N$ )-**10c** с выходом 32% и оптической чистотой 79% *de* и ( $S_C, S_C S_N$ )-**10c** (12%, 82% *de*, Схема 13). Кроме того, мы обнаружили декоординацию вспомогательного хирального лиганда от палладацикла на ахиральном носителе [222] с умеренной диастереоселективностью: из первых фракций с выходом 16% выделен димер ( $R_C$ )-**10a** в обогащенном виде (79% *ee*).

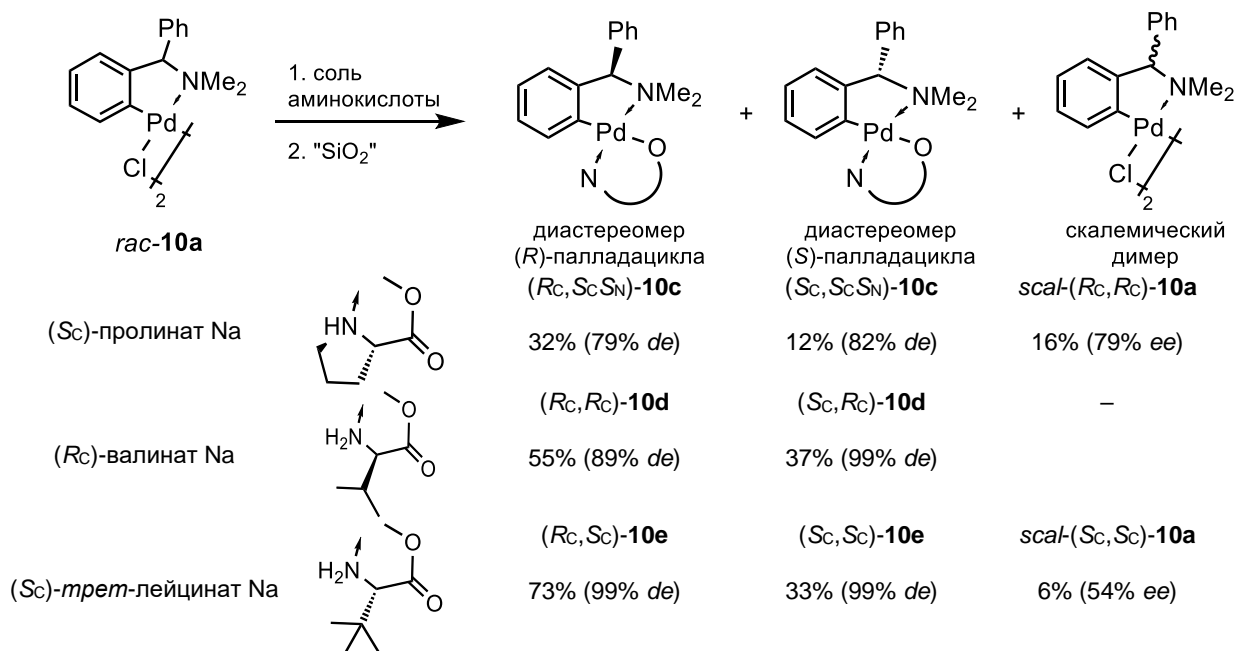
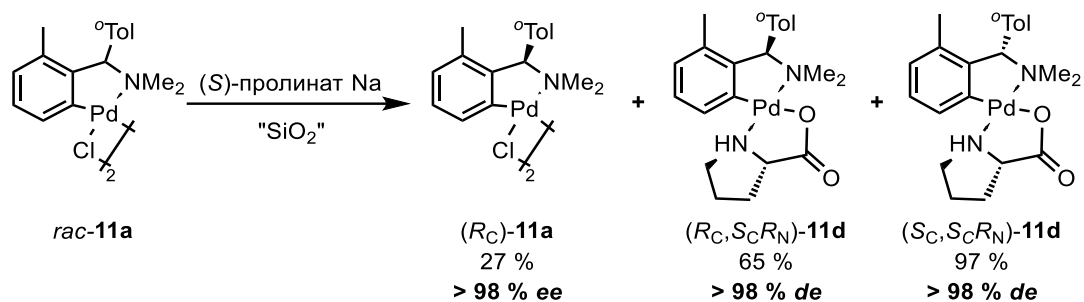


Схема 13. Хиральная дериватизация димера  $rac$ -**10a** и хроматографическое разделение полученных диастереомеров.

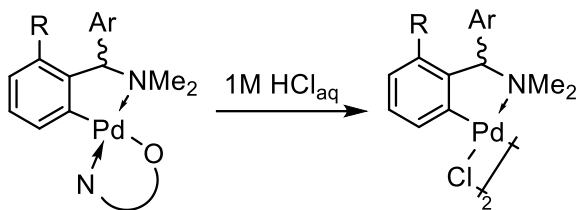
Эффективность хроматографического разделения была значительно повышена путем варьирования аминокислот (Схема 13). Так, ( $R_C$ )-валинатный комплекс ( $S_C, R_C$ )-**10d** был выделен с выходом 37% в оптически чистом виде (>98% *de* по данным ЯМР  $^1H$ ), а его изомер ( $R_C, R_C$ )-**10d** высокой степени обогащения (89% *de*) выделен с выходом 55%. Наибольший успех нас ожидал в случае ( $S_C$ )-*tert*-лейцинатных производных: оба диастереомера были выделены в оптически чистом состоянии (>98% *de*) с выходами в 73% и 33% для комплексов ( $R_C, S_C$ )-**10e** и ( $S_C, S_C$ )-**10e**, соответственно. Однако элюированный в первых фракциях димер ( $R_C$ )-**10a** (6%) имел низкую степень оптической чистоты (54% *de*).

Пролинатные диастереомеры нового конформационно стабильного палладацикла, ( $R_C, S_C S_N$ )-**11c** и ( $S_C, S_C S_N$ )-**11c**, обладают не только большей разницей в хроматографической подвижности, но и более высокой диастереоселективностью декоординации пролината. Благодаря этому нам удалось выделить с высокими выходами оба индивидуальных (>98% *de*) диастереомера пролинатного производного, ( $R_C, S_C S_N$ )-**11c** и ( $S_C, S_C S_N$ )-**11c**, а также энантиомерно чистый димер ( $R_C$ )-**11a** (Схема 14). В результате суммарные потери палладацикла при его оптическом расщеплении не превышали 11%.



**Схема 14.** Эффективная схема оптического расщепления комплекса *rac-11a*.

Выделение энантимерно чистых димеров из индивидуальных диастереомеров  $\alpha$ -амино-ацидатных производных проводили их протонированием разбавленным раствором соляной кислоты (Схема 15). Полное сохранение энантимерной чистоты палладациклов в этих мягких условиях было убедительно подтверждено спектрально (ЯМР  $^{31}\text{P}$ ) разработанным нами новым методом, основанным на хиральной дериватизации выделенных энантимеров фосфинитом (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> (см. раздел 3.2.2).



**Схема 15.** Выделение циклопалладированных димеров из их моноядерных  $\alpha$ -аминоацидатных производных.

Далее нам было необходимо проверить конфигурационную стабильность оптически чистых палладациклов для подтверждения возможности их корректного использования в качестве стереохимических зондов в механистических исследованиях. Для этого мы провели серию экспериментов для оценки влияния природы растворителя, температуры [266] и наличия основания на энантимерный состав димеров (*R<sub>C</sub>*)-10a и (*R<sub>C</sub>*)-11a.

Кипячение растворов энантимерно чистых димеров (*R<sub>C</sub>*)-10a и (*R<sub>C</sub>*)-11a в метаноле и толуоле в течение нескольких часов не привело к каким-либо изменениям их внешнего вида. Хотя изменения не обнаружены при контакте димера (*R<sub>C</sub>*)-11a с фторидом калия в толуоле *при комнатной температуре*, но *кипячение* этой смеси привело к появлению небольшого количества черни. Более агрессивным оказалось влияние карбоната калия в метаноле: признаки палладиевой черни появляются уже при комнатной температуре, а кипячение приводит к полному разложению палладацикла в течение нескольких минут. Наиболее важный результат всех контрольных тестов заключался в том, что рацемизация палладацикла не наблюдалась ни в одном из экспериментов (Схема 16).

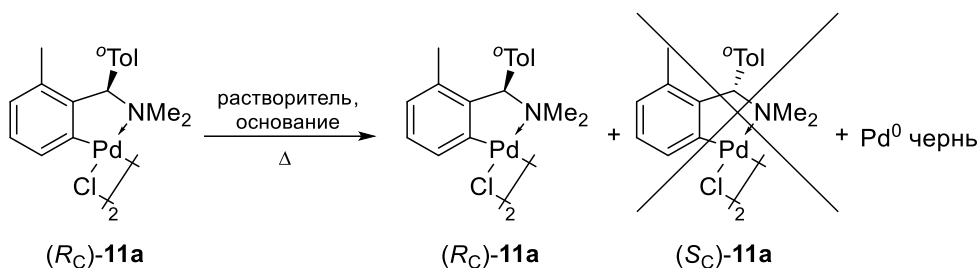


Схема 16. Проверка конфигурационной устойчивости комплекса  $(R_C)$ -11a.

### 3.2.1.4 Структура $C,N$ -палладациклов в кристаллах

Структуры новых палладациклов подтверждены рентгеноструктурным исследованием их  $PPh_3$  аддуктов  $rac$ -11b и  $rac$ -12b (Рисунок 17). При медленной диффузии паров пентана в раствор комплекса  $rac$ -12b в хлороформе выделены кристаллы в пространственной группе  $Pna2_1$ , элементарная ячейка которых состоит из четырех пар энантиомеров. Как ни странно, но медленное охлаждение раствора *рацемического* комплекса  $rac$ -11b в смеси дихлорметана с эфиром привело к образованию *хиральных* монокристаллов (пространственная группа  $P2_12_12_1$ ), содержащих в элементарной ячейке молекулы аддукта 11b только  $(S_C)$ -конфигурации. Этот пример спонтанного разделения энантиомеров важен как еще одна иллюстрация ненадежности определения абсолютной конфигурации *только* методом РСА.

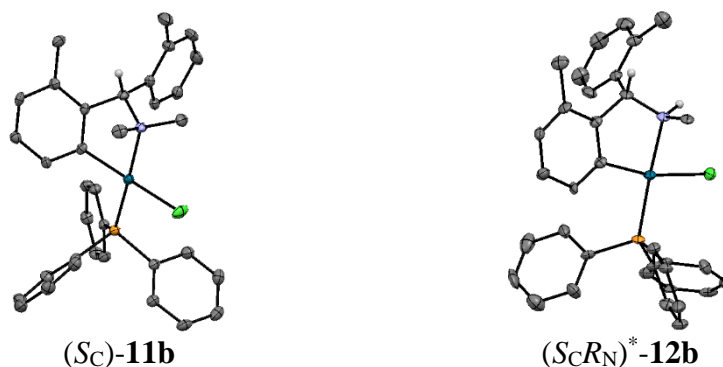
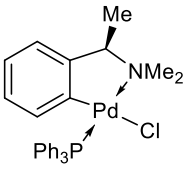
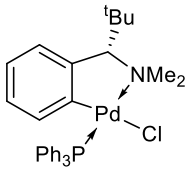
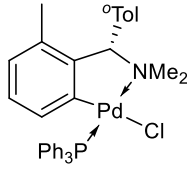
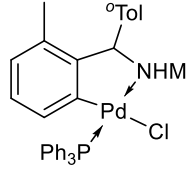


Рисунок 17. Кристаллические структуры трифенилфосфиновых аддуктов новых палладациклов 11b и 12b. Второй энантиомер в элементарной ячейке  $rac$ -12b и атомы водорода (кроме связанных со стереоцентрами) опущены для упрощения.

Эти комплексы имеют ожидаемую искаженную плоско квадратную структуру *транс*( $P,N$ )-конфигурации. Длины связей  $Pd-C$ ,  $Pd-P$ ,  $Pd-Cl$  и  $Pd-N$  имеют значения, характерные для фосфиновых аддуктов циклопалладированных бензиламинов (Таблица 4). Пятичленные палладациклы комплексов 11b, 12b зафиксированы в конформации скрученного конверта с узкими диапазонами значений параметров  $\varpi_{av}$  и  $\omega_{env}$  в  $21.3^\circ$ - $24.3^\circ$  и  $35.3$ - $38.8^\circ$ , соответственно, что несколько ниже их величин в структурах циклопалладированных  $\alpha$ -алкиларилметиламинов [267-268]. Конформационная хиральность палладациклов и асимметрия тетраэдрического искажения ближней координационной сферы палладия легко предсказуема, так как диктуется абсолютной конфигурацией  $\alpha$ - $C^*$ -стереоцентра [222]. Так, комплексы 11b, 12b кристаллизуются в конформациях  $\Lambda\lambda(S_C)$  или  $\Delta\delta(R_C)$ .

Таблица 4. Структурные параметры Ph<sub>3</sub>P-аддуктов палладациклов на основе α-алкил/арилметиламинов

Структура → Параметры ↓					
	( <i>R</i> )- <b>3b</b> [267]	( <i>S</i> )- <b>13b</b> [268]	( <i>S</i> )- <b>11b</b>	<i>rac</i> - <b>12b</b>	
				( <i>R</i> )	( <i>S</i> )
Pd-C, Å	1.998	1.992	2.032	2.054	2.049
Pd-P, Å	2.247	2.261	2.267	2.270	2.257
Pd-N, Å	2.160	2.152	2.158	2.113	2.130
Pd-Cl, Å	2.405	2.403	2.399	2.366	2.386
ω <sub>env</sub> , °	44.62	43.95	38.77	38.52	35.33
$\bar{\omega}_{av}$ , °	27.55	27.46	24.25	22.97	21.29
∠C <sup>1</sup> -Pd-N-C <sup>α</sup> , °	+36.31	-35.25	-31.40	+31.80	-29.21
Конформация палладацикла	δ	λ	λ	δ	λ
∠N...C <sup>1</sup> ...P...Cl, °	-13.38	+12.05	+9.42	+3.68	-6.78
Конфигурация тетраэдрического искажения	Δ	Λ	Λ	Λ	Δ
∠C <sup>1</sup> -C <sup>2</sup> -C <sup>α</sup> -C <sup>1'</sup> , °	-87.38	+94.62	+93.48	-96.67	+97.13
Ориентация α-заместителя	Me <sup>ax</sup>	<sup>t</sup> Bu <sup>ax</sup>	Ar <sup>ax</sup>	Ar <sup>ax</sup>	Ar <sup>ax</sup>

Мы обнаружили интересную особенность кристаллической структуры (*S<sub>C</sub>*)-пролинатного аддукта (*R<sub>C</sub>,S<sub>C</sub>S<sub>N</sub>*)-**10c**. По сравнению с его ранее опубликованным полиморфом [249] с *псевдо*-аксиальной позицией α-фенильного заместителя при углеродном стереоцентре (двугранный угол C<sup>1</sup>-C<sup>2</sup>-C<sup>α</sup>-C<sup>ipso</sup> = -96.22°), кристаллизация того же диастереомера (*R<sub>C</sub>,S<sub>C</sub>S<sub>N</sub>*)-**10c** из другой системы растворителей приводит к фиксации палладацикла в виде конформера с *псевдо*-экваториальным α-фенилом (двугранный угол C<sup>1</sup>-C<sup>2</sup>-C<sup>α</sup>-C<sup>ipso</sup> = -151.20°). Этот факт свидетельствует о конформационной лабильности данного палладацикла (Рисунок 18).

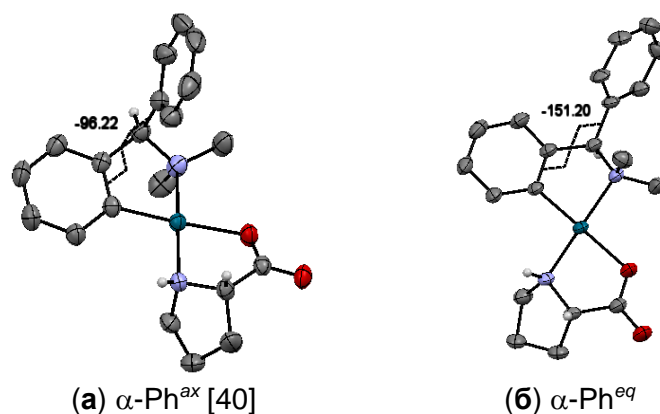


Рисунок 18. Кристаллические структуры двух полморфных модификаций комплекса (*R<sub>C</sub>,S<sub>C</sub>S<sub>N</sub>*)-**1c**. Комплекс кристаллизуется в виде двух различных конформеров с α-фенильного заместителем в *псевдо*-аксиальном (а) или *псевдо*-экваториальном (б) положении.

Кроме того, мы провели структурные исследования новых аминокислотных производных известного палладацикла, (*S<sub>C</sub>,R<sub>C</sub>*)-**10d** и (*R<sub>C</sub>,S<sub>C</sub>*)-**10e**, а также двух диастереомеров (*S*)-пролинат-

ных комплексов нового палладацикла,  $(R_C, S_C S_N)$ -**11c** и  $(S_C, S_C S_N)$ -**11c** (Рисунок 19). Абсолютная конфигурация молекул в монокристаллах была подтверждена объективно методом аномального рассеяния рентгеновских лучей.

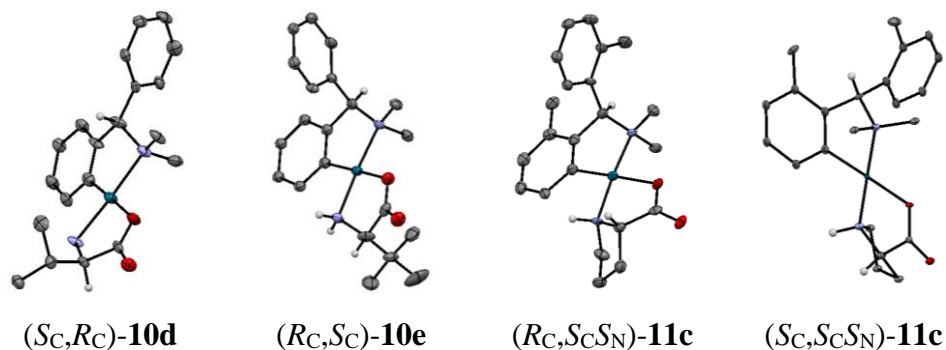


Рисунок 19. Молекулярные диаграммы новых диастереомерных ЦПК.

Интересно отметить, что в кристалле  $(R)$ -валинатного комплекса  $(S_C, R_C)$ -**10d**  $\alpha$ -фенильная группа также занимает необычное *псевдо*-экваториальное положение, приводящее к нетипичной общей стереохимии  $\Delta\delta(S_C)$ , что еще раз подтверждает конформационную лабильность этого палладацикла. Все остальные параметры, включая длины связей, углы и степень скручивания палладацикла имеют значения, типичные для соединений данного типа (Таблица 5).

Таблица 5. Структурные параметры диастереомерных аминокислотных комплексов

Структуры → Параметры ↓						
	$(R_C, S_C S_N)$ - <b>10c</b>	$(R_C, S_C S_N)$ - <b>10c</b> [40]	$(S_C, R_C)$ - <b>10d</b>	$(R_C, S_C)$ - <b>10e</b>	$(R_C, S_C S_N)$ - <b>11c<sup>a</sup></b>	$(S_C, S_C S_N)$ - <b>11c</b>
Pd-C, Å	1.967	1.975	2.003	1.979	2.000	2.002
Pd-N, Å	2.066	2.060	2.113	2.092	2.093	2.077
Pd-O, Å	2.116	2.102	2.098	2.140	2.125	2.123
Pd-N', Å	2.047	2.037	2.006	2.064	2.067	2.053
$\omega_{av}$ , °	97.68	115.37	129.46	94.9	67.19	108.18
$\angle C^1-Pd-N-C^\alpha$ , °	-26.71	+31.64	+34.28	+24.84	+14.27	-24.84
Конформация палладацикла	$\lambda$	$\delta$	$\delta$	$\delta$	$\delta$	$\lambda$
$\angle N \cdots C^1 \cdots N' \cdots O$ , °	-4.73	+8.10	-3.40	+6.41	+0.83	+1.93
Тетраэдр. искажение	$\Delta$	$\Lambda$	$\Delta$	$\Lambda$	$\Lambda$	$\Lambda$
$\angle C^1-C^2-C^\alpha-C^{ipso}$ , °	-151.20	-96.22	+164.26	-102.26	-105.01	+92.39
Ориентация $\alpha$ -заместителя	<i>eq</i>	<i>ax</i>	<i>eq</i>	<i>ax</i>	<i>ax</i>	<i>ax</i>
$\angle Me_S-N-C^\alpha-H^\alpha$ , °	+40.80	-47.16	-173.87	-33.01	-23.94	-82.17
$\angle Me_R-N-C^\alpha-H^\alpha$ , °	+162.87	-72.35	-51.55	+86.33	+96.94	+37.88
Параметр Флэка	-0.02(5)	-0.01(2)	0.00(3)	-0.027(14)	0.005(9)	-0.003(9)

<sup>a</sup> приведены параметры одной из двух неэквивалентных молекул;

### 3.2.1.5 Структура новых палладациклов в растворах

Структура и стереохимия новых ЦПК была детально изучена спектрально, методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , с использованием техник COSY, HMQC, HMBC и NOESY при отнесении сигналов. Спектральные характеристики трифенилфосфиновых аддуктов *rac*-**11b** и *rac*-**12b** согласуются с литературными данными [249,267-268] (Таблица 6). *Транс*(*P,N*)-геометрия координационной сферы подтверждена (i) сильнопольным смещением сигналов протонов  $\text{H}^6$  ( $\delta_{\text{H}}$  6.26-6.30 м.д.), (ii) значениями констант спин-спинового взаимодействия  $\text{H}^6\cdots\text{P}$  (6.9 Гц), а также (iii) КССВ  $\text{C}^6\text{-P}$  и  $\text{C}^5\text{-P}$  (10.3-11.6 и 5.5-6.1 Гц, соответственно, Таблица 6). Структура необычного продукта деметилирования *rac*-**12b** однозначно подтверждена полным соответствием параметров спектров ЯМР с результатами РСА (см. выше).

**Таблица 6.** Сравнение параметров спектров ЯМР новых палладациклов *rac*-**11b** и *rac*-**12b** с характеристиками известных аналогов.

Структура → Параметры ↓					
	<i>rac</i> - <b>3b</b> [267]	( <i>S</i> )- <b>13b</b> [268]	<i>rac</i> - <b>10b</b> [249]	<i>rac</i> - <b>11b</b>	<i>rac</i> - <b>12b</b>
$\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $^nJ_{\text{HP}}$ , Гц)					
$\text{H}^{\alpha}$	3.82 ( $^4J$ 4.7)	3.31 ( $^4J$ 5.4)	4.90 ( $^4J$ 4.0)	5.02 ( $^4J$ 5.6)	5.25 ( $^4J$ 5.6)
$\text{NMe}^{\alpha x}$	2.85 ( $^4J$ 2.1)	2.65 ( $^4J$ 0)	2.98 ( $^4J$ 1.5)	3.00 ( $^4J$ 1.0)	3.13 ( $^4J$ 2.4)
$\text{NR}^{eq}$	2.77 ( $^4J$ 3.1)	3.03 ( $^4J$ 3.3)	2.64 ( $^4J$ 2.9)	2.62 ( $^4J$ 3.5)	3.83 ( $^4J$ 0 <sup>a</sup> )
$\text{H}^6$	6.34 ( $^4J$ 6.2)	6.30 ( $^4J$ 6.5)	- <sup>b</sup>	6.26 <sup>e</sup> ( $^4J$ 6.9 <sup>e</sup> )	6.30 ( $^4J$ 6.9)
$\delta_{\text{C}}$ , м.д. ( $^nJ_{\text{CP}}$ , Гц)					
$\text{C}^{\alpha}$	-	-	85.65 ( $^3J$ 2.9)	77.62 ( $^3J$ 2.9)	71.50 ( $^3J$ 2.8)
$\text{NMe}^{\alpha x}$	-	-	50.97 ( $^3J$ 2.9)	52.29 ( $^3J$ 3.2)	41.69 ( $^3J$ 2.7)
$\text{NMe}^{eq}$	-	-	47.63 ( $^3J$ 2.2)	47.70 ( $^3J$ 2.3)	
$\text{C}^6$	-	-	137.94 ( $^3J$ 11.2)	135.99 ( $^3J$ 11.6)	136.06 ( $^3J$ 10.3)
$\text{C}^5$	-	-	124.91 ( $^4J$ 5.8)	125.14 ( $^4J$ 6.1)	125.71 ( $^4J$ 5.5)

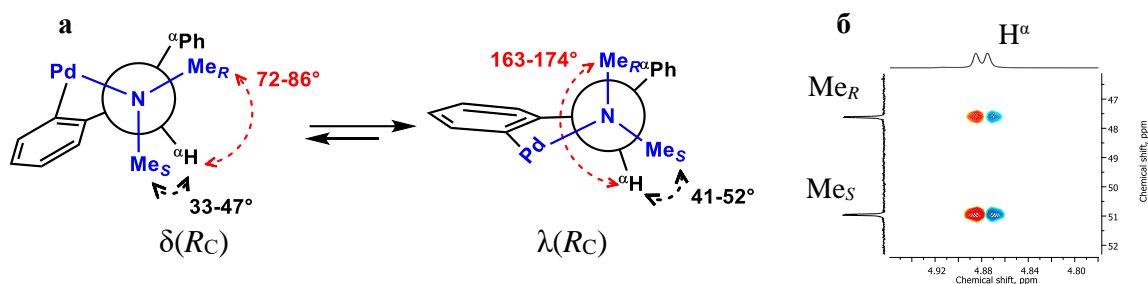
<sup>a</sup>  $^3J_{\text{HP}}$  для протона  $\text{NH}^{eq}$ ; <sup>b</sup> нет данных; <sup>e</sup> рассчитано в программе gNMR 5.0.

Несмотря на различную степень замещения атома азота, КССВ ядер  $^1\text{H}^{\alpha}$  и  $^{31}\text{P}$  в спектрах *орто*-толильных комплексов *rac*-**11b** и *rac*-**12b** имеет одинаковое значение ( $^4J_{\text{HP}} = 5.6$  Гц), которое заметно превышает характеристики их более конформационно лабильных  $\alpha$ -фенил- [249] и  $\alpha$ -метилбензиламинатных [267] аналогов ( $^4J_{\text{HP}} = 4.0$  и  $4.7$  Гц, для *rac*-**10b** и *rac*-**3b** соответственно, таблица 6). Конформационная жесткость новых палладациклов сравнима с характерной для

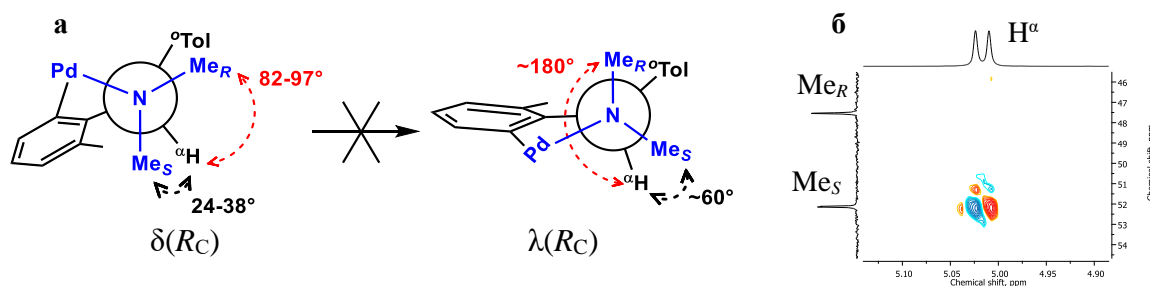


$\alpha$ -*tert*-бутил замещенного палладацикла (*S*)-**13b** ( $^4J_{\text{HP}} = 5.4$  Гц) [268]. По-видимому, появление в металлизированном кольце комплексов *rac*-**11b** и *rac*-**12b** метильного заместителя (вместо  $\text{H}^3$ ) вынуждает фиксацию наиболее выгодных конформаций  $\lambda(S_C)/\delta(R_C)$  с *псевдо*-аксиальным положением бóльшего  $\alpha$ -заместителя как в кристалле, так и в растворах.

Анализ спектров гетероядерной корреляции  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  через несколько связей (HMBC) подтверждает различие в конформационном поведении  $\alpha$ -фенил- и  $\alpha$ -*орто*-толил-замещенных палладациклов (Рисунки 20а и 21а, соответственно).



**Рисунок 20.** Схематическое изображение равновесия между конформациями  $\delta(R_C)$  и  $\lambda(R_C)$   $\alpha$ -Ph-замещенного палладацикла со значениями двугранных углов  $\text{Me}_S\text{-N-C}^\alpha\text{-H}^\alpha$  и  $\text{Me}_R\text{-N-C}^\alpha\text{-H}^\alpha$  (по данным PCA) в проекциях Ньюмена вдоль связей  $\text{N-C}^\alpha$  (а); фрагмент двумерного спектра гетероядерной корреляции  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (HMBC) комплекса *rac*-**10b** (б).

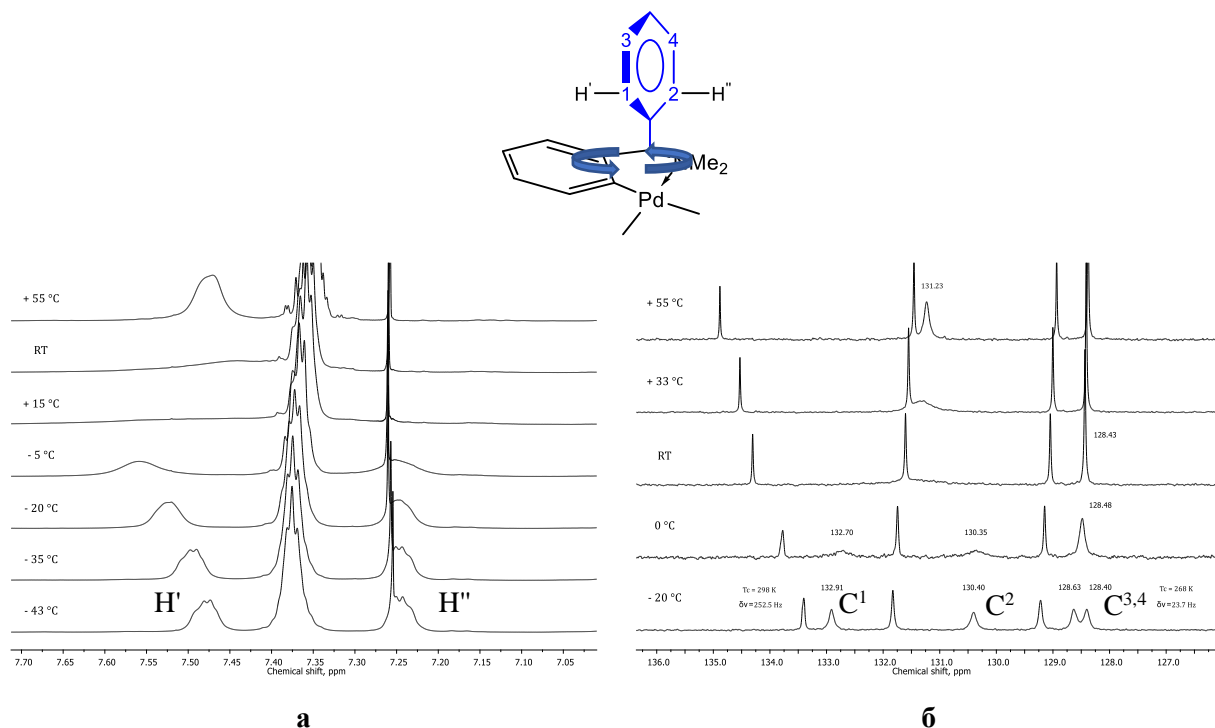


**Рисунок 21.** Схематическое изображение равновесия между конформациями  $\delta(R_C)$  и  $\lambda(R_C)$   $\alpha$ -*o*Tol-замещенного палладацикла со значениями двугранных углов  $\text{Me}_S\text{-N-C}^\alpha\text{-H}^\alpha$  и  $\text{Me}_R\text{-N-C}^\alpha\text{-H}^\alpha$  (по данным PCA) в проекциях Ньюмена вдоль связей  $\text{N-C}^\alpha$  (а); фрагмент двумерного спектра гетероядерной корреляции  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (HMBC) комплекса *rac*-**11b** (б).

Так, в спектрах всех выделенных производных  $\alpha$ -фенил-замещенного палладацикла, *rac*-**10b**, ( $R_C, S_C S_N$ )-**10c**, ( $S_C, R_C$ )-**10d**, ( $R_C, S_C$ )-**10e** и ( $S_C, S_C$ )-**10e**, наблюдаются кросс-пики между сигналами протона  $\text{H}^\alpha$  и ядрами углерода обеих *N*-метильных групп  $\text{NMe}_S$  и  $\text{NMe}_R$  (Рисунок 20б), что свидетельствует о ненулевой КССВ ( $^3J_{\text{HC}}$ ) между этими атомами. Это противоречит ожидаемому в соответствии с уравнением Карплуса (Karplus) почти нулевому значению константы  $^3J_{\text{HC}}$  для конформации  $\delta(R_C)$  с двугранным углом  $\text{Me}_R\text{-N-C}^\alpha\text{-H}^\alpha$ , близким к  $90^\circ$ . Напротив, в спектрах HMBC всех производных *орто*-толильных ЦПК ( $\text{Ph}_3\text{P}$ -аддукта *rac*-**11b** и аминокислотных комплексов ( $R_C, S_C S_N$ )-**11c** и ( $S_C, S_C S_N$ )-**11c**) запрещенные для конформации  $\delta(R_C)/\lambda(S_C)$  кросс-пики  $\text{H}^\alpha \cdots \text{NMe}_{RS}$  полностью отсутствуют (рисунок 21б). Эти наблюдения свидетельствуют о конформационной подвижности  $\alpha$ -фенил-замещенного палладацикла (Рисунок 20а), и жесткости его

*орто*-толильного аналога (Рисунок 21а). Более того, нулевое значение КССВ  $^3J_{\text{NH}}$  (по связям  $\text{H}^{\text{eq}}-\text{N}-\text{C}^{\alpha}-\text{H}^{\alpha}$ ) в аддукте циклопалладированного вторичного амина *rac*-**12b** при возможности её прямого измерения убедительно подтверждает выводы, сделанные при анализе спектров НМВС.

Дополнительная информация о динамическом поведении  $\alpha$ -Ph-замещенного палладацикла в растворах была получена при исследовании температурной зависимости спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  трех производных: ( $R_{\text{C}},S_{\text{C}}S_{\text{N}}$ )-**10c**, ( $S_{\text{C}},R_{\text{C}}$ )-**10d** и ( $R_{\text{C}},S_{\text{C}}$ )-**10e**. При вариации температуры в диапазоне от  $-40^\circ\text{C}$  до  $+55^\circ\text{C}$  во всех случаях наблюдался динамический процесс двухпозиционного обмена, отвечающий внутреннему вращению  $\alpha$ -фенильной группы палладацикла (Рисунок 22).



**Рисунок 22.** Фрагменты спектров ЯМР  $^1\text{H}$  (а) и  $^{13}\text{C}$  (б) *tert*-лейцинатного аддукта ( $R_{\text{C}},S_{\text{C}}$ )-**10e**, записанных при разных температурах.

Оценка барьера вращения  $\alpha$ -Ph-кольца в комплексе ( $R_{\text{C}},S_{\text{C}}$ )-**10e** с использованием приближенной формулы 1 для поиска константы скорости ( $k$ ) при температуре коалесценции дала значение  $\Delta G^\ddagger = 18$  ккал/моль.

$$k = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \cdot \delta\nu = 2.22 \cdot \delta\nu \quad (1)$$

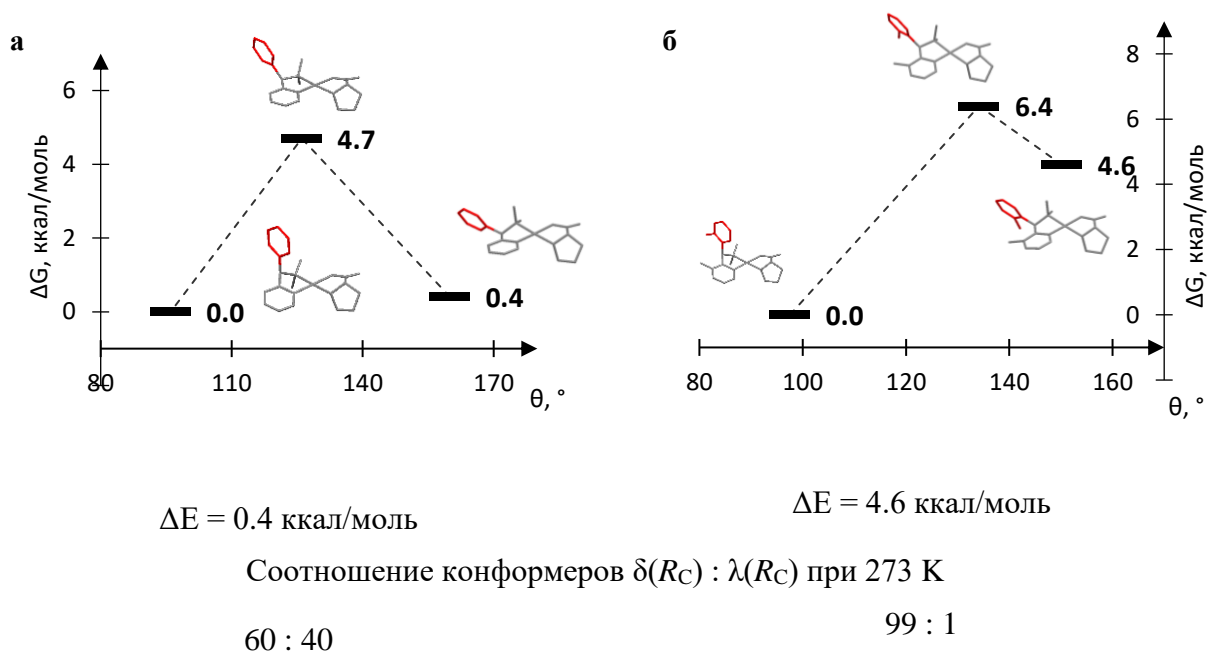
Интересно отметить, что эта приблизительная оценка практически совпала со значением, полученным с использованием более точного метода анализа формы линий в спектрах при разных температурах. Так, нами найдены параметры активации этого динамического процесса в комплексах ( $R_{\text{C}},S_{\text{C}}$ )-**10e** ( $\Delta H^\ddagger = 14.0$  ккал/моль,  $\Delta S^\ddagger = 2.74$  ккал/моль/К,  $\Delta G^\ddagger = 13.3$  ккал/моль), ( $R_{\text{C}},S_{\text{C}}S_{\text{N}}$ )-**10c** ( $\Delta H^\ddagger = 13.6$  ккал/моль,  $\Delta S^\ddagger = 0.76$  ккал/моль/К,  $\Delta G^\ddagger = 13.2$  ккал/моль) и ( $S_{\text{C}},R_{\text{C}}$ )-**10d** ( $\Delta H^\ddagger = 11.3$  ккал/моль,  $\Delta S^\ddagger = -7.49$  ккал/моль/К,  $\Delta G^\ddagger = 13.4$  ккал/моль). Как и ожидалось, высота барьера внутреннего вращения  $\alpha$ -фенильной группы практически одинакова для всех трех комп-

лексов, так как в них различаются только вспомогательные лиганды, достаточно удаленные от  $\alpha$ -заместителя в палладацикле.

### 3.2.1.6 Квантово-химические расчеты

Для более полного понимания динамического поведения палладациклов мы провели расчеты в рамках DFT. Так, мы оценили энергетические барьеры внутреннего вращения  $\alpha$ -фенильной группы в комплексах  $(R_C, S_C S_N)$ -**10c**,  $(S_C, R_C)$ -**10d**,  $(R_C, S_C)$ -**10e**, значения которых (12-14 ккал/моль) хорошо согласуются с экспериментальными данными. Как и следовало ожидать, барьеры такого процесса значительно выше в случае *орто*-тольных аналогов  $(R_C, S_C S_N)$ -**11c** и  $(S_C, S_C S_N)$ -**11c**, и составляют 23-27 ккал/моль.

Однако наиболее важным результатом квантово-химических расчетов представляется построение энергетических профилей переходов между конформерами  $\delta(R_C)/\lambda(R_C)$ , позволяющих оценить их заселенности по распределению Больцмана (Рисунок 23). Так, мы обнаружили, что более конформационно подвижный палладацикл **10** на основе третичного бензгидриламина при 0° С в газовой фазе будет находиться в виде практически эквимолярной смеси двух конформеров (Рисунок 23а). Напротив, его более стерически загруженный аналог **11** практически полностью существует в конформации  $\delta(R_C)$  из-за существенной дестабилизации минорного конформера  $\lambda(R_C)$  (Рисунок 23б). Эти расчеты полностью согласуются с многочисленными экспериментальными данными и подтверждают критическое влияние *орто*-заместителя в металлизированном кольце на конформационную лабильность палладациклов.



**Рисунок 23.** Энергетический профиль конформационных переходов в комплексах  $(R_C, S_C S_N)$ -**1c** (а) и  $(R_C, S_C S_N)$ -**2c** (б), а также оценка населенностей основного  $\delta(R_C)$  и минорного  $\lambda(R_C)$  конформеров при температуре 273 К.

Таким образом, мы предложили удобные схемы синтеза и оптического расщепления *C,N*-палладациклов на основе прохиральных диарилметиламинов. Конфигурационная устойчивость энантимерно чистых соединений открывает возможность их использования в качестве стереохимических зондов в новом механическом тесте. Значительная разница в конформационном поведении двух палладациклов позволит изучить влияние этого фактора на их реакционную способность в различных процессах. Далее для практической реализации нашей идеи механистического теста требуется найти надежные способы определения энантимерной чистоты и абсолютной конфигурации этих *C,N*-палладациклов в реакционных смесях *in situ*.

### 3.2.2. Новый метод определения энантимерной чистоты *C,N*-палладациклов

Одним из наиболее удобных способов определения энантимерного состава (ЭС) палладациклов представляется исследование методами спектроскопии ЯМР диастереомеров, полученных при координации скалемического палладацикла с энантимерно чистым вспомогательным лигандом известной абсолютной конфигурации [12]. До сих пор для определения ЭС азапалладациклов в качестве хиральных дериватирующих агентов в основном использовались  $\alpha$ -амино кислоты [269] и амины [270], что ограничивало контроль только спектроскопией ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . К сожалению, применение спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  для определения энантимерной чистоты *C,N*-ЦПК становится весьма проблематичным в случае сложного *C,H*-скелета как азапалладацикла, так и дериватирующего агента, а также вследствие существования некоторых моноядерных производных *C,N*-палладациклов в виде смеси геометрических изомеров [271]. Примеров применения других методов мало, и их нельзя считать достаточно конструктивными. Например, использование хиральной ВЭЖХ требует превращения циклопалладированного димера в дикетонатное производное (часто с низким выходом [272]), что исключает режим анализа *in situ* и снижает его точность. Применение шифт-реагента "Trisphat" обеспечивает только минимальное разрешение сигналов диастереомеров ( $\Delta\delta_{\text{H}} \sim 0.1$  м.д. для уширенных дублетов [273]).

Использование спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$  для решения этой аналитической задачи казалось весьма привлекательным. Несмотря на известные преимущества этого метода [274], он никогда не применялся для анализа *C,N*-палладациклов. Для разработки этой методологии мы выбрали (1*R*,2*S*,5*R*)- ментилоксидифенилфосфин<sup>§§</sup> в качестве *P*-донорного координативного хирального дериватирующего реагента (CCDA), поскольку этот фосфинит синтетически доступен [275-276] из дешевого природного терпена (1*R*,2*S*,5*R*)-ментола. Ранее фосфинит (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub>

---

<sup>§§</sup> (1*R*,2*S*,5*R*)-5-метил-2-(1-метилэтил)циклогексиловый эфир дифенилфосфинистой кислоты далее для краткости обозначается как (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> в тексте или как L\* в химических формулах.

использовался в координационной химии главным образом для оптического расщепления полусэндвичевых комплексов [275] и тетраэдрических кластеров [276], или как синтетический интермедиат в окислительно-восстановительных конденсациях Мукайамы (Mukaiyama) [277]. Известен единственный пример применения фосфинита (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> для определения энантиомерной чистоты, основанный на многостадийной ковалентной дериватизации псевдо-тетраэдрического комплекса Re<sup>II</sup>, но с использованием спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H для контроля [278]. Насколько нам известно, координационная дериватизация любых комплексов фосфинитом (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> никогда не использовалась для решения аналитических задач. В настоящей работе мы впервые разработали общий подход к определению энантиомерного состава разнообразных азапалладациклов с использованием спектроскопии ЯМР <sup>31</sup>P.

Для разработки новой аналитической методики нам было необходимо оптимизировать метод очистки фосфинита (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub>, подтвердить его сильное и количественное связывание с атомом палладия *in situ*, а также убедиться в эффективном спектральном распознавании им энантиомеров палладацикла.

### 3.2.2.1 Синтез (1*R*)-ментилоксидифенилфосфина

Хотя фосфинит (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> известен с 1978 года [275,279], удобный протокол его синтеза и очистки не известен. Большинство публикаций описывает образование фосфинита (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> *in situ* [280], или его выделение в виде вязкого масла, с дальнейшим использованием в синтезе без очистки [281], или перегонку при высокой температуре [279] без однозначного подтверждения его чистоты. Единственное подробное описание синтеза фосфинита (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> было представлено в статье Бруннера (Brunner) [275]; однако эта процедура недостаточно удобна, так как даже после низкотемпературной хроматографии целевой фосфинит выделяли в виде масла с умеренным выходом (41-46%).

Мы проверили два известных метода синтеза этого фосфинита (Схема 17), основанных на фосфорилировании (1*R*)-ментола хлоридифенилфосфином в присутствии пиридина в качестве основания при низкой температуре [275] (метод А) или с амидофосфинитом при высокой температуре [280,282] (метод Б).

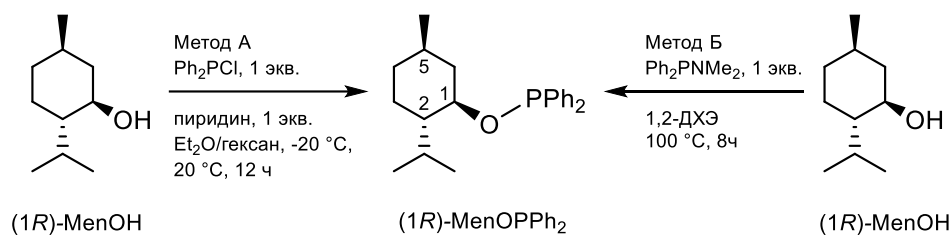


Схема 17. Синтетические подходы к фосфиниту (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub>.

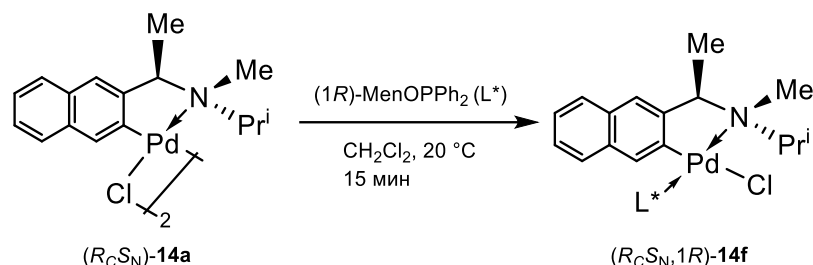
После некоторой модификации этих методов целевой фосфинит был получен с более высокими выходами (72-78%) в кристаллическом состоянии с химической чистотой >99% по данным

ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$  и без использования низкотемпературной колоночной хроматографии. Модифицированная версия одностадийного протокола Бруннера (метод А) должна быть признана оптимальным подходом, тогда как альтернативный маршрут (метод Б) является довольно трудоемким, включающим в себя три стадии с использованием газообразного  $\text{Me}_2\text{NH}$  при синтезе промежуточного амидофосфинита  $\text{Ph}_2\text{PNMe}_2$  [283]. Высокую оптическую чистоту полученного нами фосфинита  $(1R)\text{-MenOPPh}_2$  подтверждает сравнение его удельного вращения  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 62.9^\circ$  (с 2.1, гексан) с известными данными:  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 56.5^\circ$  (с 2.1, гексан) [279]. Нами впервые выполнено детальное отнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  реагента  $(1R)\text{-MenOPPh}_2$ .

### 3.2.2.2 Стабильность свободного и координированного реагента.

Как и следовало ожидать, свободный фосфинит обладает лишь умеренной окислительной и гидролитической стабильностью в растворах: его химическая чистота уменьшается на  $\sim 7\%$  в растворе на воздухе и на  $\sim 21\%$  во влажном растворителе при комнатной температуре по данным ЯМР  $^{31}\text{P}$ . Однако в кристаллическом состоянии он может храниться в течение длительного времени под высушенным аргоном на холоду.

Учитывая, что окислительная [275] и гидролитическая нестабильность [281] были также обнаружены для некоторых координационных соединений  $(1R)\text{-MenOPPh}_2$ , мы провели оценку этих свойств в случае фосфинитных производных палладациклов. В качестве примера использовали аддукт  $(R_{\text{C}}\text{S}_{\text{N}}, 1R)\text{-14f}$ , синтезированный стандартным расщеплением хлоридных мостиков *C,N*-димера  $(R_{\text{C}}\text{S}_{\text{N}})\text{-14a}$  (Схема 18):



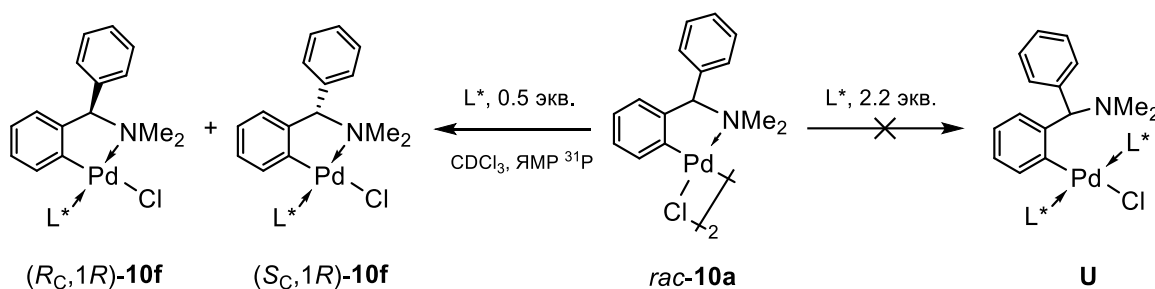
**Схема 18.** Типичный пример хиральной дериватизации циклопалладированного димера фосфинитом  $(1R)\text{-MenOPPh}_2$ .

После длительного перемешивания раствора аддукта  $(R_{\text{C}}\text{S}_{\text{N}}, 1R)\text{-14f}$  в толуоле на воздухе при комнатной температуре или в эмульсии хлороформ/вода в соотношении 6:1 под аргоном при комнатной температуре никаких изменений не обнаружено (данные ТСХ и ЯМР  $^{31}\text{P}$ ). Следовательно, окислительная и гидролитическая стабильность фосфинита  $(1R)\text{-MenOPPh}_2$ , координированного с палладациклом, достаточно высока.

### 3.2.2.3 Оптимизация соотношения дериватирующий агент/палладацикл.

Использование избытка фосфинита в аналитических экспериментах важно по следующим причинам: во-первых, это дает возможность оценить энантиомерную чистоту палладациклов из реакционной смеси *in situ* с неизвестным содержанием целевого ЦПК; во-вторых, избыток реа-

гента необходим в случае выраженной диастереоселективности его координации с палладациклом для гарантии полного связывания обоих энантиомеров. Однако введение избытка *P*-донорного реагента может спровоцировать побочную реакцию дехелатирования *C,N*-палладацикла. Было показано [284], что взаимодействие  $\alpha$ -арилалкиламинатных *C,N*-димеров с фосфином  $t\text{BuMePhP}$  ( $L^*$ ) в соотношении  $L^*/\text{Pd} \sim 2:1$  приводило к образованию дехелатированных бис(фосфиновых) частиц *транс*- $[(\kappa^1\text{C}-L')\text{PdCl}(L^*)_2]$  с выходами до 82% в случае ЦПК, полученных из третичных аминов. Поэтому мы выбрали производное третичного амина ( $R_C$ )-**10a** для выявления возможности дехелатирования и для оценки диастереоселективности координации реагента с ЦПК (Схема 19).



**Схема 19.** Иллюстрация отсутствия диастереоселективности и дехелатирования при хиральной дериватизации димера *rac*-**10a** фосфинитом (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> ( $L^*$ ).

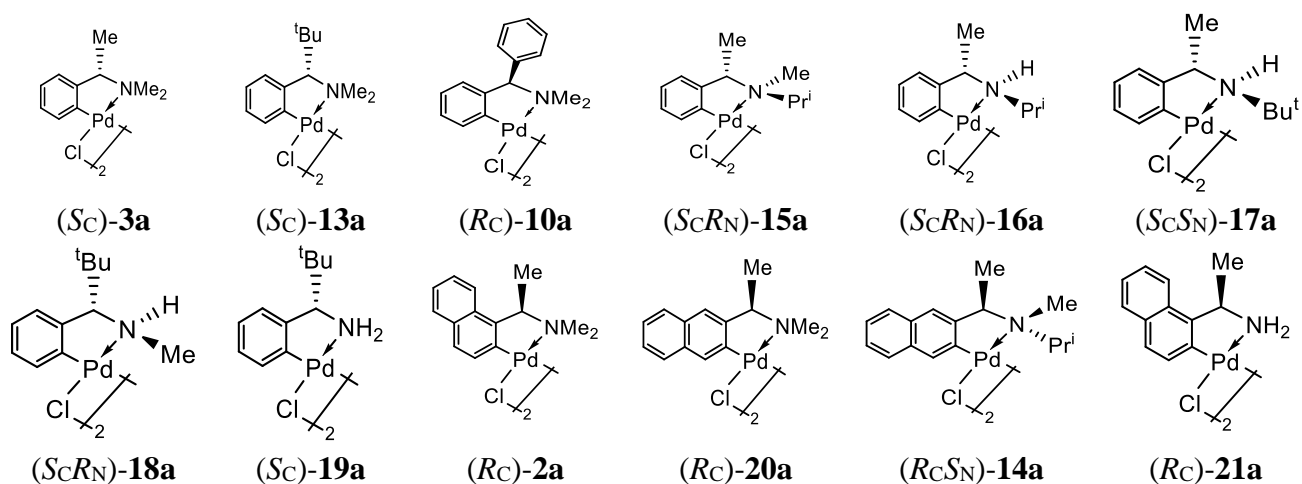
Реакция рацемического димера *rac*-**10a** с 1 экв. фосфинита (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> (соотношение  $L^*/\text{Pd}$  равно 0.5:1) обеспечивает условия для предпочтительной координации  $L^*$  с одним из двух энантиомеров палладацикла. Однако спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  этой реакционной смеси содержит два синглета диастереомерных аддуктов ( $S_C,1R$ )-**10f** и ( $R_C,1R$ )-**10f** в соотношении 1:1, что указывает на полное отсутствие какой-либо диастереоселективности в процессе хиральной дериватизации. То же самое было обнаружено в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  других хирально дериватизированных рацемических димеров.

Обработка димера *rac*-**10a** 2.4 экв. фосфинита (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> (соотношение  $L^*/\text{Pd}$  равно 1.2:1) представляется достаточным для полного связывания палладацикла: спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  содержит сигналы диастереомерных аддуктов ( $S_C,1R$ )-**10f** и ( $R_C,1R$ )-**10f** и избытка фосфинита  $L^*$  с ожидаемым соотношением интегральных интенсивностей 1:1:0.4. При взаимодействии димера *rac*-**10a** с 4.4 экв. фосфинита (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> (соотношение  $L^*/\text{Pd}$  равно 2.2:1) мы не наблюдали признаков образования дехелатированных частиц *транс*- $[(\eta^1\text{N}^{\wedge}\text{C})\text{PdCl}(L^*)_2]$  (**U**): спектр ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  содержал только сигналы аддуктов ( $S_C,1R$ )-**10f** и ( $R_C,1R$ )-**10f** и избытка свободного фосфинита в ожидаемом соотношении 1:1:2.3.

Поскольку фосфинит (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> не вызывает дехелатирования палладацикла и не демонстрирует селективной избирательности между двумя энантиомерами, это дает возможность использовать достаточно большой избыток реагента в аналитических экспериментах, проводимых в режиме *in situ*.

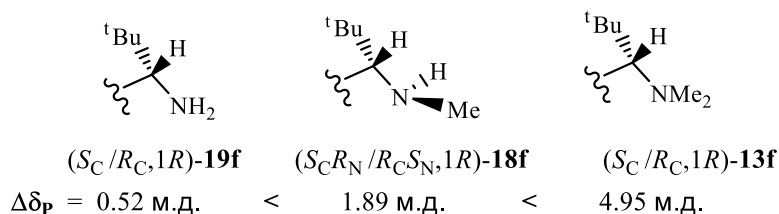
### 3.2.2.4 Спектральное распознавание энантиомеров *C,N*-палладациклов фосфинитом (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub>.

Для оценки потенциала фосфинита (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> как хирального дериватизирующего агента, мы выбрали серию энантиомерно чистых, скалемических и/или рацемических *орто*-палладированных *C,N*-димеров, полученных из третичных (**2**, **3**, **10**, **13-15**, **20**), вторичных (**16-18**) или первичных  $\alpha$ -арилалкиламинов (**19**, **21**), содержащих элементы *C*\*- или *C*\*,*N*\*-центральной хиральности (Рисунок 24). Стандартные условия, используемые на данном этапе, включали координацию выбранного димера с ~10-30% избытком фосфинита (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> в CDCl<sub>3</sub> с контролем процесса методом ЯМР <sup>31</sup>P.



**Рисунок 24.** Структуры исследованных циклопалладированных *C,N*-димеров.

Анализ спектров ЯМР <sup>31</sup>P диастереомерных производных палладациклов выявил некоторые важные тенденции. Сильная зависимость разрешения сигналов двух диастереомеров [ $\Delta\delta_P = \delta_P(S_C, 1R) - \delta_P(R_C, 1R)$ ] от степени замещения *N*-донорного атома может быть проиллюстрирована сопоставлением этих параметров для аддуктов трех  $\alpha$ -*трет*-бутил-замещенных бензиламиновых палладациклов. В этом ряду значение  $\Delta\delta_P$  увеличивается почти на порядок при переходе от производного первичного бензиламина (**19f**) ко вторичному (**18f**) и далее к третичному (**13f**) (Рисунок 25).

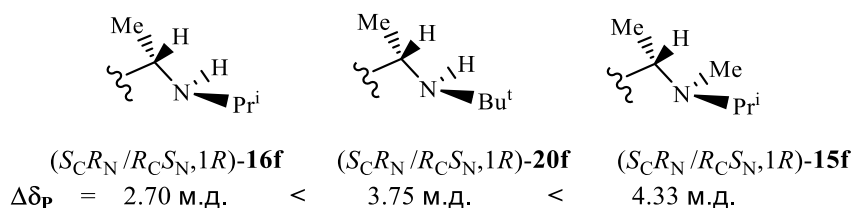


**Рисунок 25.** Влияние степени *N*-замещения на разрешение сигналов диастереомеров ( $\Delta\delta_P$ ) в спектрах ЯМР <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> производных *C,N*-палладациклов.

Аналогичная тенденция обнаружена в спектрах ЯМР <sup>31</sup>P фосфинитных аддуктов *орто*-палладированных  $\alpha$ -метилбензиламинов, с дополнительным вкладом от объема *N*-заместителя:



значения  $\Delta\delta_P$  увеличиваются при переходе от производных вторичных бензиламинов (**16f**, **20f**) к третичным (**15f**) и заметно зависят от объема *N*-заместителя (**16f** и **20f**, Рисунок 26).



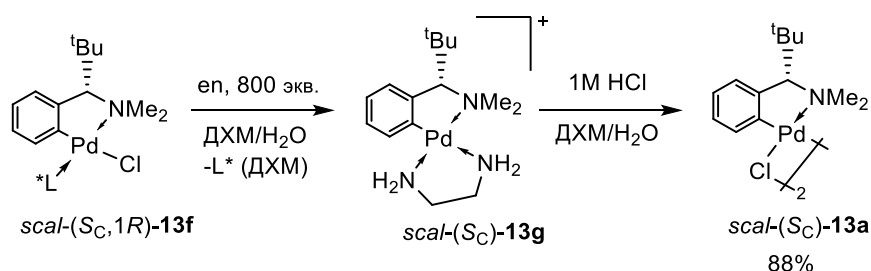
**Рисунок 26.** Влияние объема *N*-заместителя на разрешение сигналов диастереомеров ( $\Delta\delta_P$ ) в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> производных *C,N*-палладациклов.

Низкие значения  $\Delta\delta_P$  типичны не только для производных первичных  $\alpha$ -арилалкиламинов ( $\Delta\delta_P \sim 0.5$  м.д. для **19f** и **21f**), но также и для конформационно лабильных палладациклов, например, **3f** ( $\Delta\delta_P 0.62$  м.д.)

Уровень спектрального распознавания энантиомеров, обеспечиваемый фосфинитом (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> ( $\Delta\delta_P 0.52$ - $4.95$  м.д.), может быть признан достаточно высоким с учетом того, что ближайший его *C*\*-стереоцентр отделен от *P*-донорного атома двумя связями (*C*\*-O-P). Для сравнения можно отметить, что в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  аддуктов циклопалладированных третичных аминов  $\alpha$ -NpCH(Me)NMe<sub>2</sub> с (1*R*,2*S*,5*R*)-ментилдифенилфосфином и (1*S*,2*S*,5*R*)-неоментилдифенилфосфином, разрешение сигналов диастереомеров ( $\Delta\delta_P$ ) было равно 7.47 и 1.37 м.д., соответственно, несмотря на прямые связи *C*\*-P в фосфиновых реагентах [285].

### 3.2.2.5 Регенерация димера из фосфинитного производного

Мы показали, что ценный оптически активный палладацикл после его аналитического тестирования может быть регенерирован методом, разработанным ранее для удаления фосфинов из ЦПК [286-287]. Этот подход был протестирован на примере скалемического аддукта (*S<sub>C</sub>*,1*R*/*R<sub>C</sub>*,1*R*)-**13f**. Он включает вытеснение фосфинита из координационной сферы палладия избытком этан-1,2-диамина (en) в двухфазной системе дихлорметан/вода с последующим отделением водорастворимого ионного аддукта *scal*-(*S<sub>C</sub>*)-**13g** и его протолизом (Схема 20). Структура димера *scal*-(*S<sub>C</sub>*)-**13a**, выделенного с выходом 88%, была подтверждена ТСХ, а также спектрально в форме его моноядерного PPh<sub>3</sub> производного *scal*-(*S<sub>C</sub>*)-**13b**.



**Схема 20.** Регенерация циклопалладированного димера из фосфинитного аддукта.

Важно отметить, что полное вытеснение фосфинита (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> было достигнуто только после увеличения избытка диамина до 800 эквивалентов, по сравнению с 300-кратным [287]

или 100-кратным избытком реагента [286], достаточным для удаления диалкиларилфосфина  $\text{PMe}^t\text{BuPh}$  или алкилдиарилфосфина  $\text{P}^t\text{BuPh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-4})$ , соответственно. Этот факт можно рассматривать как показатель более сильной координации фосфинита  $(1R)\text{-MenOPPh}_2$  с палладием по сравнению с моно- и диарилфосфинами. Отметим, что до сих пор был известен лишь один прецедент удаления этого фосфинита из чистых диастереомеров FeCoW-кластера после разделения его диастереомеров; в этом случае для замещения фосфинита  $(1R)\text{-MenOPPh}_2$  использовалось карбонилирование [288].

### 3.2.2.6 $(1R)$ -Ментилоксидифенилфосфин в оптическом расщеплении $C,N$ -палладациклов

Для оценки возможности увеличения энантиомерной чистоты  $C,N$ -палладацикла (после его аналитического тестирования с фосфинитом), мы выбрали в качестве предельного случая равную смесь диастереомерных производных рацемического димера *rac*-**15a**, для которых характерна минимальная разница в хроматографической подвижности даже в оптимизированной системе элюентов ( $\Delta R_f$  0.08 после шестикратного элюирования). С помощью препаративной ТСХ достигнуто эффективное разделение диастереомеров: двух пластин было достаточно для выделения индивидуальных диастереомеров  $(R_C S_N, 1R)\text{-15f}$  и  $(S_C R_N, 1R)\text{-15f}$  (99% *de*, данные ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ) с выходами 34% и 60%, соответственно.

\* \* \*

Таким образом, предложенный нами новый метод определения энантиомерного состава  $C,N$ -палладациклов с использованием фосфинита  $(1R)\text{-MenOPPh}_2$  в роли CCDA и спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  в качестве инструмента анализа не только отвечает всем требованиям, предъявляемым к аналитическим методологиям такого рода, но и создает некоторые ценные дополнительные возможности.

### 3.2.3. Новый метод определения абсолютной конфигурации $C,N$ -палладациклов

В отличие от огромного числа разнообразных методов, используемых для оценки абсолютной конфигурации органических соединений, для определения АК новых  $C,N$ - и  $C,P$ -палладациклов ранее использовалась только рентгеновская кристаллография. Хотя этот метод признается оптимальным путем установления АК, но строгие требования к качеству кристаллов существенно ограничивают его применение. К тому же неоднозначность метода возникает из возможности ошибок в результате спонтанной кристаллизации минорного изомера.

Для реализации нашей программы механистических исследований реакций с участием палладациклов необходимо было разработать метод спектрального определения их абсолютной стереохимии. Для решения этой проблемы мы предполагали использовать  $(1R)\text{-MenOPPh}_2$  в роли  $P$ -донорного CCDA и спектроскопию ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  в качестве метода контроля. Несмотря на известные преимущества спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$  [274], она никогда не использовалась для определения АК палладациклов.

Спектральное определение АК *C,N*-ЦПК с помощью фосфинита (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> как CCDA представлялось сложной задачей из-за сочетания двух недостатков этой системы: (i) ожидаемой ротamericной подвижности фосфинитного реагента и (ii) существенного удаления стереоцентров CCDA относительно стереоцентров субстрата. Следует отметить, что в основном *P*\*-хиральные лиганды [286] и аксиально-хиральные дифосфины [289] ранее изучались в обратной задаче, а именно, в спектральном определении АК этих лигандов методом ЯМР <sup>1</sup>H с использованием энантиомерно чистых *C,N*-палладациклов в качестве репера.

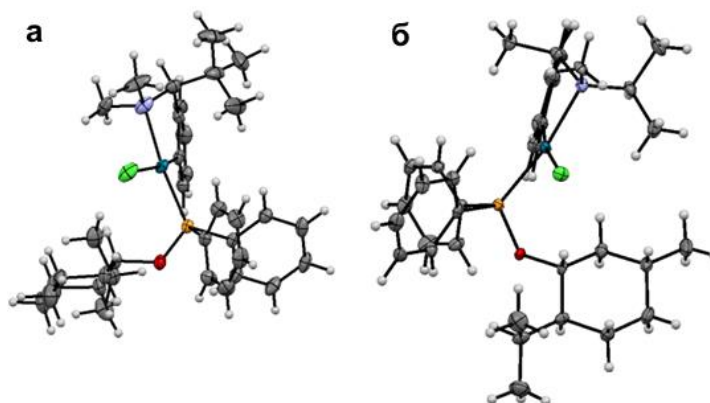
Разработка нового протокола включала следующие этапы: (i) синтез ряда аддуктов палладациклов известной АК с фосфинитом (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> для оценки эффективности переноса хиральности в кристаллах (РСА), в растворе (ЯМР-исследование) и в газовой фазе (DFT расчеты); (ii) изучение ротamericной подвижности фосфинита методами DFT и динамической спектроскопии ЯМР (DNMR); и (iii) анализ тенденций в спектрах ЯМР <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} аддуктов ЦПК известной АК с фосфинитом (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub>.

### 3.2.3.1 Синтез аддуктов *C,N*-палладациклов с фосфинитом (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub>

Прежде всего мы синтезировали серию пар диастереомерных аддуктов с фосфинитом (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> стандартной реакцией раскрытия хлоридных мостиков в известных энантиомерно чистых *C,N*-димерах с противоположной АК α-*C*\*-стереоцентра (Рисунок 24). Набор исходных димеров состоял из двух групп *орто*-палладированных третичных и вторичных α-арилалкиламинов с элементами *C*\*- или *C*\*,*N*\*-центральной хиральности, а именно, димеры (*S*<sub>C</sub>)-**13a**, (*S*<sub>C</sub>)-**3a**, (*S*<sub>C</sub>*R*<sub>N</sub>)-**15a**, (*S*<sub>C</sub>*R*<sub>N</sub>)-**16a** и димеры (*R*<sub>C</sub>*S*<sub>N</sub>)-**16a**, (*R*<sub>C</sub>)-**17a**, (*R*<sub>C</sub>)-**2a**, (*R*<sub>C</sub>*S*<sub>N</sub>)-**14a**. Фосфинитные аддукты (*S*<sub>C</sub>, 1*R*)-**13f**, (*S*<sub>C</sub>, 1*R*)-**3f**, (*S*<sub>C</sub>*R*<sub>N</sub>, 1*R*)-**15f** и (*R*<sub>C</sub>, 1*R*)-**17f**, (*R*<sub>C</sub>, 1*R*)-**2f**, (*R*<sub>C</sub>*S*<sub>N</sub>, 1*R*)-**2f** были получены по стандартной реакции расщепления хлоридных мостиков в *C,N*-димерах. Аддукты (*S*<sub>C</sub>*R*<sub>N</sub>, 1*R*)-**15f** и (*R*<sub>C</sub>*S*<sub>N</sub>, 1*R*)-**15f** были ранее получены оптическим расщеплением рацемического димера (*S*<sub>C</sub>*R*<sub>N</sub>/*R*<sub>C</sub>*S*<sub>N</sub>)-**15a** с использованием фосфинита (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub>. Структура и стереохимия новых комплексов установлены в их кристаллическом состоянии (РСА), в растворе (спектроскопия ЯМР) и в газовой фазе (расчеты DFT).

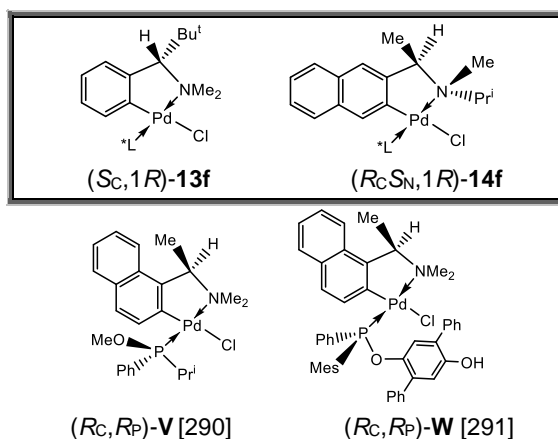
### 3.2.3.2 Структура (1*R*)-ментилфосфинитных производных *C,N*-димеров в кристаллах

Для оценки эффективности передачи хиральности в фосфинитных производных ЦПК мы провели кристаллографическое исследование комплексов (*S*<sub>C</sub>, 1*R*)-**13f** и (*R*<sub>C</sub>*S*<sub>N</sub>, 1*R*)-**14f**, полученных из палладациклов с противоположной АК α-*C*\*-стереоцентра (Рисунок 27).



**Рисунок 27.** Молекулярная структура фосфинитных аддуктов ( $S_C, 1R$ )-**9b** (а) и ( $R_C S_N, 1R$ )-**12b** (б).

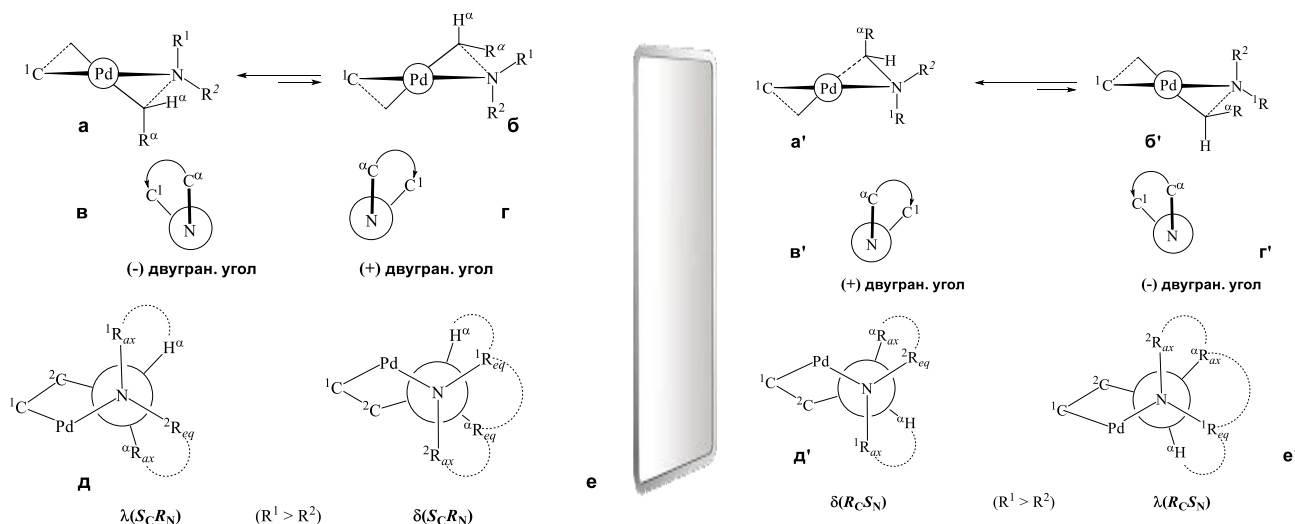
Структурные данные, приводимые в литературе для хиральных фосфинитных аддуктов ЦПК, скудны и ограничены лишь двумя производными димера ( $R_C$ )-**2a**, а именно ( $R_C, R_P$ )-**V** [290] и ( $R_C, R_P$ )-**W** [291] (Рисунок 28). Поэтому было важно сравнить структурные и стереохимические свойства комплексов ( $S_C, 1R$ )-**13f** и ( $R_C S_N, 1R$ )-**14f** со свойствами не только фосфинитных аддуктов **V** и **W**, но и известных фосфиновых производных тех же или аналогичных палладациклов, полученных из третичных  $\alpha$ -арилалкиламинов.



**Рисунок 28.** ( $1R$ )-Ментилфосфинитные ( $L^*$ ) аддукты ( $S_C, 1R$ )-**13f**, ( $R_C S_N, 1R$ )-**14f** и известные фосфинитные производные димера ( $R_C$ )-**2a**.

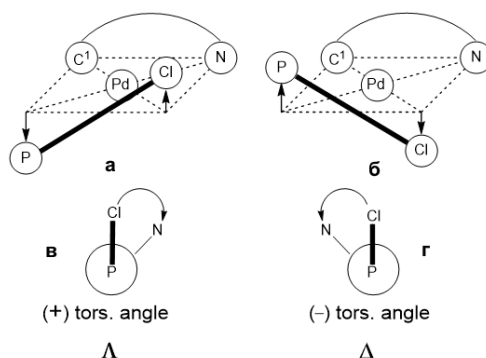
Как и ожидалось в рамках концепции трансфобии [292], фосфинит ( $1R$ )-MenOPPh<sub>2</sub> в комплексах ( $S_C, 1R$ )-**13f** и ( $R_C S_N, 1R$ )-**14f** координирован с металлом в *транс*-положении к атому азота палладацикла. Значения длин связей Pd–C, Pd←N и Pd–Cl близки к тем, которые наблюдались в ранее исследованных фосфиновых производных [222]. Связь Pd←P в комплексах ( $S_C, 1R$ )-**13f** и ( $R_C S_N, 1R$ )-**14f** и в фосфинитных аддуктах ( $R_C, R_P$ )-**V** [290] и ( $R_C, R_P$ )-**W** [291] существенно укорочена по сравнению с ее длиной в их фосфиновых аналогах, что согласуется с нашими экспериментальными данными об образовании более сильной связи фосфинита с палладием. Различия в длинах связи Pd←P зависят от абсолютной конфигурации палладацикла, увеличиваясь от 0.02–0.06 Å в производных ( $R_C$ )-палладациклов с фосфинитом ( $1R$ )-MenOPPh<sub>2</sub> до 0.08–0.11 Å в аналогичных аддуктах ( $S_C$ )-ЦПК. Несколько параметров использованы для оценки маршрутов

переноса хиральности от асимметрического  $\alpha$ -углеродного стереоцентра палладацикла к удаленному фосфинитному CCDA в *транс*(*P,N*)-аддуктах [222]. Степень скручивания палладацикла охарактеризована усредненным абсолютным значением внутрixelатных двугранных углов ( $\varpi_{av}$ ), а его хиральность определена по знаку двугранного угла  $^1C-Pd-N-C^\alpha$ . В соответствии с соглашением о скрещенных линиях (*skew-line convention* [293]) отрицательное или положительное значение такого угла свидетельствует о  $\lambda$  или  $\delta$  конформации палладацикла, соответственно (Рисунок 29).



**Рисунок 29.** Хиральные конформации  $\lambda(S_C R_N)$  (а, в, д) и  $\delta(S_C R_N)$  (б, г, е) или  $\delta(R_C S_N)$  (а', в', д') и  $\lambda(R_C S_N)$  (б', г', е') пятичленного  $\alpha$ -арилалкиламинатного *C,N*-палладацикла в ( $S_C$ )- или ( $R_C$ )-конфигурации в проекциях на плоскость, ортогональную к плоскости  $\{C^1PdN\}$  (а, б, а', б'), в проекциях Ньюмена вдоль связи  $N \rightarrow Pd$  (в, г, в', г') и также в проекции Ньюмена вдоль связи  $N \rightarrow C^\alpha$  с возможными контактами NOE (д, е, д', е').

Стереохимия окружения палладия может быть описана конфигурацией искаженного тетраэдра, которая определяется *псевдо*-двугранным углом, образованным четырьмя связанными с палладием атомами, например,  $N \cdots C^1 \cdots P \cdots Cl$  для производных *C,N*-палладациклов с *P*-донорными вспомогательными лигандами [222]. Отрицательное или положительное значение этого угла указывает на  $\Delta$ - или  $\Lambda$ -конфигурацию *псевдо*-тетраэдра, соответственно (Рисунок 30).

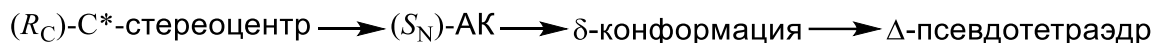


**Рисунок 30.** Схематичное представление двух возможных направлений тетраэдрического искажения координационного окружения палладия и их корреляция с *псевдо*-двугранным углом  $N \cdots C^1 \cdots P \cdots Cl$  для  $\Lambda$ - (а, в) и  $\Delta$ -конфигурации (б, г).

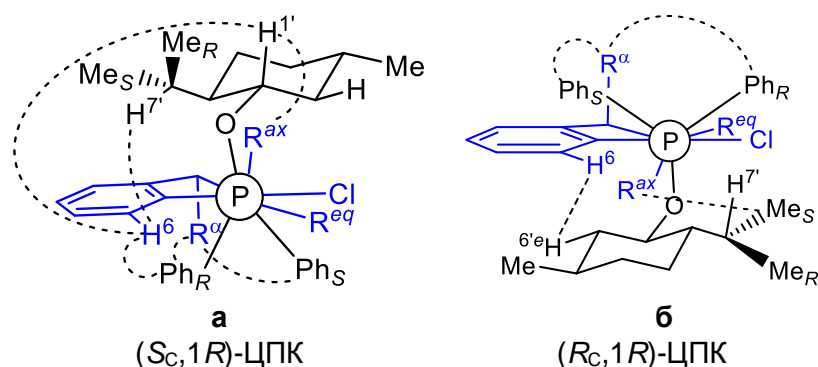
Стереохимия аддуктов палладациклов с (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub>, (*S<sub>C</sub>*,1*R*)-**13f** и (*R<sub>C</sub>S<sub>N</sub>*,1*R*)-**14f**, в целом согласуется со свойствами их известных фосфинитных [290,291] и фосфиновых аналогов [222]. В случае  $\alpha$ -*трет*-бутилбензиламинатного комплекса (*S<sub>C</sub>*,1*R*)-**13f** углеродный стереоцентр (*S<sub>C</sub>*)-конфигурации диктует закрепление палладацикла в  $\lambda$  конформации, которая определяет тетраэдрическое искажение окружения металла в  $\Lambda$  конфигурации. Общая  $\Lambda\lambda$ (*S<sub>C</sub>*) стереохимия аддукта (*S<sub>C</sub>*,1*R*)-**13f** и его фосфиновых аналогов возникает из следующего пути переноса хиральности:



Аналогично, (*R<sub>C</sub>*)-стереоцентр в аддукте (*R<sub>C</sub>S<sub>N</sub>*,1*R*)-**14f** диктует (*S<sub>N</sub>*)-конфигурацию асимметрического атома азота [222] и требует, чтобы палладацикл существовал преимущественно в  $\delta$  конформации, что делает предпочтительной  $\Delta$ -конфигурацию *псевдо*-тетраэдрического окружения металла. Общая  $\Delta\delta$ (*R<sub>C</sub>S<sub>N</sub>*)-стереохимия комплекса **14f** и большинства его фосфиновых аналогов становится результатом переноса хиральности в следующем направлении:



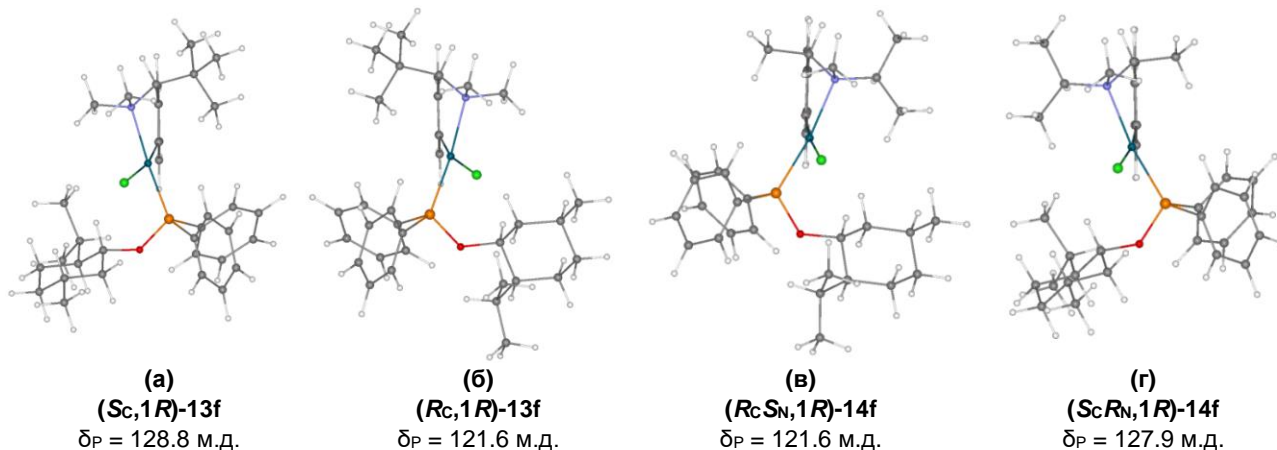
Наиболее важным следствием противоположной АК  $\alpha$ -*C*\*-стереоцентра аддуктов (*S<sub>C</sub>*,1*R*)-**13f** и (*R<sub>C</sub>S<sub>N</sub>*,1*R*)-**14f** следует признать зависимость ориентации *P*-донорного атома (1*R*)-фосфинита MenOPPh<sub>2</sub> относительно металлированного ароматического кольца палладацикла. Положительные значения двугранного угла P–Pd–C<sup>1</sup>–C<sup>6/8</sup> (от +30° до +36°) в структурах фосфинитного аддукта (*S<sub>C</sub>*,1*R*)-**13f** и его аналогов свидетельствуют о локализации *P*-донорного атома *под* металлированным фениленовым кольцом (Рисунок 30а). Напротив, отрицательные значения этого угла (от -25° до -36°) в структурах аддукта (*R<sub>C</sub>S<sub>N</sub>*,1*R*)-**14f** и его аналогов согласуются с расположением *P*-донора *над* палладированным нафтиленовым кольцом (Рисунок 30б). Кроме того, во всех этих структурах обе группы PPh расположены с той же стороны от *тсрл*, что и заместитель при  $\alpha$ -*C*\* стереоцентре. Следовательно, в этих системах последний шаг в процессе переноса хиральности сводится к диктату специфической конформации координированного (1*R*)-ментилфосфинита, в которой обе PPh группы направлены в сторону заместителя при  $\alpha$ -*C*\* стереоцентре палладацикла (*R<sup>α</sup>*), а именно, метильной или *трет*-бутильной группы (Рисунок 31).



**Рисунок 31.** Иллюстрация зависимости ротамерного состояния фосфинита (1*R*)-Me<sub>2</sub>OPPh<sub>2</sub> от АК палладацикла данными спектров NOESY. Межлигандные взаимодействия, зарегистрированные для всех производных (*S<sub>C</sub>*)- (а) и (*R<sub>C</sub>*)-палладациклов (б), показаны в проекции вдоль оси P–Pd–N (атомы фосфинита показаны черным цветом, а палладацикла – синим).

### 3.2.3.3 DFT расчеты (1*R*)-ментилфосфинитных аддуктов

Для подтверждения влияния АК палладацикла на конформацию координированного фосфинита, а также исключения влияния кристаллической упаковки, мы оптимизировали геометрию комплексов (*S<sub>C</sub>*,1*R*)-**13f** и (*R<sub>C</sub>S<sub>N</sub>*,1*R*)-**14f** (Рисунок 32а,б), а также соответствующих стереоизомеров, (*R<sub>C</sub>*,1*R*)-**13f** и (*S<sub>C</sub>R<sub>N</sub>*,1*R*)-**14f**, в газовой фазе (Рисунок 32в,г).



**Рисунок 32.** Рассчитанные и оптимизированные методом DFT структуры диастереомерных пар аддуктов, (*S<sub>C</sub>*,1*R*)-**13f** (а) и (*R<sub>C</sub>*,1*R*)-**13f** (б), а также (*R<sub>C</sub>S<sub>N</sub>*,1*R*)-**14f** (в) и (*S<sub>C</sub>R<sub>N</sub>*,1*R*)-**14f** (г), вместе с рассчитанными величинами химических сдвигов в спектрах ЯМР <sup>31</sup>P.

Противоположные знаки двугранных углов C<sup>1</sup>–Pd–N–C<sup>α</sup>, N⋯C<sup>1</sup>⋯P⋯Cl и P–Pd–C<sup>1</sup>–C<sup>6/8</sup>, рассчитанных для аддуктов (*S<sub>C</sub>*,1*R*)-**13f**, (*S<sub>C</sub>R<sub>N</sub>*,1*R*)-**14f** и (*R<sub>C</sub>*,1*R*)-**13f**, (*R<sub>C</sub>S<sub>N</sub>*,1*R*)-**14f**, подтверждают их общую стереохимию Λλ(*S<sub>C</sub>*) или Δδ(*R<sub>C</sub>S<sub>N</sub>*), соответственно, что полностью согласуется с данными PCA (Таблица 7). АК палладацикла имеет вполне определенное влияние на конформацию фосфинита: противоположные знаки и различные значения двугранных углов C<sup>1</sup>–Pd–P–O и Pd–P–O–C<sup>1</sup> свидетельствуют о вращении (1*R*)-Me<sub>2</sub>OPPh<sub>2</sub> вокруг связей Pd–P и P–O, соответственно, в зависимости от абсолютной конфигурации палладацикла.

Таблица 7. Сравнение экспериментальных и рассчитанных структурных параметров двух пар диастереомеров **13f** и **14f**.

Структуры → Параметры ↓	<i>(S<sub>C</sub>,1R)</i> - <b>13f</b>		<i>(R<sub>C</sub>,1R)</i> - <b>13f</b>	<i>(R<sub>C</sub>S<sub>N</sub>,1R)</i> - <b>14f</b>		<i>(S<sub>C</sub>R<sub>N</sub>,1R)</i> - <b>14f</b>
	PCA	DFT	DFT	PCA	DFT	DFT
Pd–P, Å	2.193(8)	2.248	2.252	2.2363(8)	2.251	2.248
Pd–C, Å	1.996(2)	2.019	2.019	2.013(3)	2.018	2.016
Pd–N, Å	2.157(3)	2.211	2.210	2.178(3)	2.239	2.243
Pd–Cl, Å	2.3821(6)	2.409	2.412	2.4076(8)	2.409	2.407
$\varpi_{av}$ , °	27.67	27.22	27.28	30.81	29.92	29.87
$\angle C^1-Pd-N-C^{\alpha}$ , °	-32.96	-33.02	33.01	37.52	38.52	-38.09
Конформация палладацикла	$\lambda(S_C)$	$\lambda(S_C)$	$\delta(R_C)$	$\delta(R_C)$	$\delta(R_C)$	$\lambda(S_C)$
$\angle N \cdots C^1 \cdots P \cdots Cl$ , °	11.51	8.88	-10.35	-11.30	-8.34	9.44
$\angle P-Pd-C^1-C^{6/8}$ , °	32.39	30.71	-32.46	-33.72	-35.76	35.64
Конфигурация псевдо-тетраэдра	$\Lambda(S_C)$	$\Lambda(S_C)$	$\Delta(R_C)$	$\Delta(R_C S_N)$	$\Delta(R_C S_N)$	$\Lambda(S_C R_N)$
$\angle C^1-Pd-P-O$ , °	-88.64	-97.28	101.21	101.92	108.57	-100.06
$\angle Pd-P-O-C^{1'}$ , °	-30.65	-34.88	17.71	30.46	10.78	-32.65

### 3.2.3.4 Структура (1R)-ментилфосфинитных аддуктов в растворах

Структура и стереохимия выделенных (1R)-ментилфосфинитных аддуктов в растворе исследованы методами ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C\{^1H\}$  и  $^{31}P\{^1H\}$ ; отнесение сигналов сделано с использованием техники COSY, HMQC и NOESY (Таблица 8).

Геометрическая *транс*(P,N)-конфигурация всех фосфинитных аддуктов подтверждена следующими данными. Во-первых, с ней согласуется сильнополюсное смещение сигналов ароматических протонов, соседних с участком палладирования, под влиянием анизотропии  $PPh_2$  колец фосфинита (Таблица 8). Химические сдвиги фениленового протона  $C^6H$  в спектрах комплексов **3f**, **13f**, **15f**, **16f** или нафтиленового  $C^8H$  протона в спектрах аддуктов **17f**, **2f** и **14f** уменьшены до 6.51-6.66 и 6.80-6.97 м.д., соответственно, по сравнению с величинами ~6.9-7.0 или 7.37-7.58 м.д., характерными для триалкилфосфиновых производных бензиламинатных C,N-ЦПК [294] или димера (R<sub>C</sub>)-**2a** [248], соответственно. Во-вторых, *транс*(P,N)-геометрию подтверждает относительно большое значение КССВ  $^1H-^{31}P$  с ароматическими фениленовым ( $C^6H$ ) или нафтиленовым ( $C^8H$ ) протонами ( $^4J_{HP}$  5.6-7.1 Гц, Таблица 8). Эти высокие значения  $^4J_{HP}$  могут определяться дополнительным вкладом от взаимодействия этих ядер через пространство, так как расстояния  $C^{6/8}H \cdots P$  в кристаллах *(S<sub>C</sub>,1R)*-**13f** и *(R<sub>C</sub>S<sub>N</sub>,1R)*-**14f** (2.910 Å и 3.043 Å, соответственно) и в газовой фазе (для этих соединений и их диастереомеров 2.965-3.103 Å) близко к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов (3.00 Å) [213].



**Таблица 8.** Избранные параметры спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и величины удельного вращения ( $1R$ )-ментилфосфинитных производных  $C,N$ -палладациклов ( $S_C$ )- и ( $R_C$ )-конфигурации.

Структура → Параметры (ppm/Hz) ↓								
	( $S_C,1R$ )- <b>13f</b>	( $S_C,1R$ )- <b>3f</b>	( $S_C R_N,1R$ )- <b>16f</b>	( $S_C R_N,1R$ )- <b>15f</b>	( $R_C,1R$ )- <b>17f</b>	( $R_C,1R$ )- <b>2f</b>	( $R_C S_N,1R$ )- <b>14f</b>	( $R_C S_N,1R$ )- <b>15f</b>
$\delta_H$ для $H^{6/8}$	6.617	6.657	6.542	6.642	6.974	6.929	6.802	6.506
$^4J_{HR}$ для $H^{6/8}$	6.7	6.4	5.6	6.5	7.1	5.9	6.9	6.2
$\delta_H$ для $H^5/H^7$	6.474	6.521	6.481	6.500	7.049	7.066	6.987	6.453
$^5J_{HR}$ для $H^{5/7}$	0.8	–	0.8	–	–	–	–	–
$\delta_H$ для $\alpha$ -CH	3.255	3.624	4.137	3.882	4.074	4.364	4.029	3.874
$^4J_{HR}$ для $\alpha$ -CH	5.9	5.8	6.6	6.5	4.4	6.4	6.5	6.5
$\delta_H$ для $\alpha$ -R	1.443 (Bu <sup>t</sup> )	1.837	1.968	2.054	1.795	2.075	2.118	2.028
$^3J_{HN}$ для $\alpha$ -R	–	6.5	6.6	6.5	6.5	6.4	6.5	6.5
$\delta_H$ для $NR^{ax}$	2.544 d	2.653 d	1.172, 1.411, 3.167 (iPr)	0.920, 1.541, 3.103 (iPr)	2.840 d	2.661 d	0.922, 1.562, 3.063 (iPr)	0.929, 1.559, 3.094 (iPr)
$^4J_{HR}$ для $NR^{ax}$	1.5	2.2	–	–	2.6	1.8	–	–
$\delta_H$ для $NR^{eq}$	2.994	2.788	3.462 (NH)	2.674	2.683	2.993	2.708	2.663
$^4J_{HR}$ для $NR^{eq}$	3.7	3.7	$^3J_{HR} = 6.1$	3.9	3.3	3.9	4.0	4.0
$\delta_H$ для $H^{\beta c}$	2.4	2.690	2.728	2.66	2.998	3.361	3.268	3.19
$\delta_H$ для $H^{\beta a}$	1.028	0.94	1.0	0.86	1.167	1.271	1.32	1.26
$\delta_H$ для $H^{\gamma}$	0.946	0.930	0.984	0.988	0.879	0.835	0.818	0.833
$\delta_P$ , ppm	110.47	110.57	110.71	109.84	110.32	107.28	104.94	104.73
$[\alpha]_D^{20}$ , ° a)	+52.0	0.0	–14.0	+8.0	–68.6	–143	–222	–157

a) удельное вращение измерено в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (с 0.25).

В отличие от фосфиновых производных  $\alpha$ -арилалкиламинатных палладациклов [222], влияние анизотропии фосфинитных колец  $\text{PPh}_2$  распространяется и на более отдаленные ароматические протоны (например, на  $C^5\text{H}$  в палладированном феноленовом фрагменте в спектрах фосфинитных аддуктов **3f**, **13f**, **15f**, **16f**), и он даже более выражен. В результате типичная для фосфиновых аддуктов последовательность химических сдвигов фенольных протонов ( $C^6\text{H} < C^5\text{H} < C^4\text{H} < C^3\text{H}$ ) заменяется модифицированным рядом ( $C^5\text{H} < C^6\text{H} < C^4\text{H} < C^3\text{H}$ ), с наиболее сильнополюсным сигналом протона  $C^5\text{H}$  ( $\delta_H$  6.45–6.52 м.д., Таблица 8). Более того, в спектрах комплексов ( $S_C,1R$ )-**13f** и ( $S_C R_N,1R$ )-**16f** обнаружена даже небольшая (0.8 Гц) КССВ  $^5J_{HR}$  для протона  $C^5\text{H}$ .

Конформация палладацикла в растворах фосфинитных аддуктов оценивалась по данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$ . Значения константы  $^4J_{HR}$  для метинового  $\alpha$ -CH протона в спектрах всех комплексов (4.4–6.6 Гц, Таблица 8) свидетельствуют о его преимущественном существовании в псевдо-экваториальном положении, поскольку этот параметр варьирует от  $\sim 0$  до  $\sim 6.6$  Гц для

*псевдо*-аксиальных и *псевдо*-экваториальных протонов  $\alpha$ -CH, соответственно [222]. Этот результат предполагает предпочтительность  $\lambda(S_C)$  конформации палладациклов в аддуктах  $(S_C,1R)$ -**13f**,  $(S_C,1R)$ -**3f**,  $(S_C R_N,1R)$ -**15f** и  $(S_C R_N,1R)$ -**16f**, или их  $\delta(R_C)$  конформации в случае комплексов  $(R_C S_N,1R)$ -**15f**,  $(R_C,1R)$ -**17f**,  $(R_C,1R)$ -**2f** и  $(R_C S_N,1R)$ -**14f**.

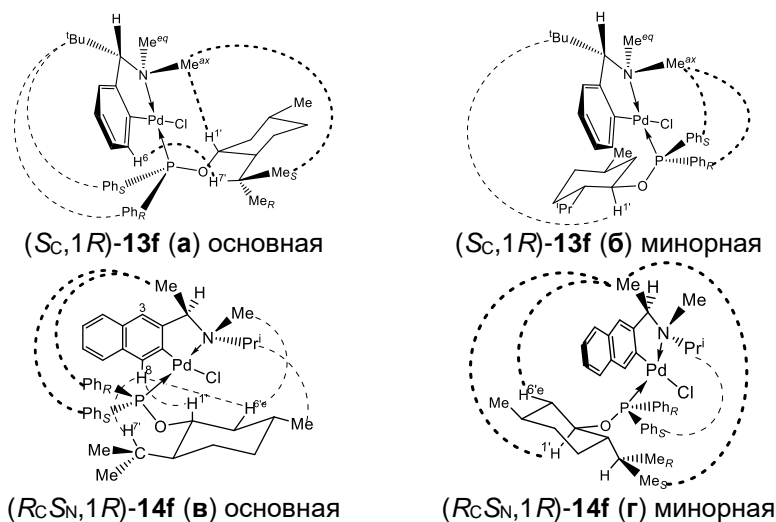
Оценка конформационной стабильности палладациклов была проведена на основании данных ЯМР  $^1H$  и NOESY. Сигналы экваториальных ( $NR^{eq}$ ) и аксиальных ( $NR^{ax}$ )  $N$ -заместителей идентифицированы по значениям констант  $^4J_{HR}$  (3.3-4.0 и 0-2.2 Гц, соответственно), а также по величинам их химических сдвигов, с учетом бóльшего дезэкранирования протонов  $NR^{eq}$  (по сравнению с  $NR^{ax}$ ) координированным с палладием хлоридом (Таблица 8). Соотношение интенсивности кросс-пиков заместителя при  $\alpha$ -C\* стереоцентре ( $R^\alpha$ ) с двумя  $N$ -заместителями в минорной конформации (Рисунок 29f и f'), и только с одним ( $NR^{eq}$ ) в доминирующей (Рисунок 29e и e'), позволило оценить положение равновесия между двумя возможными конформерами палладацикла. Максимальная стабильность  $\lambda(S_C)$  конформации обнаружена в случае  $\alpha$ -трет-бутил-замещенного палладацикла в аддукте  $(S_C,1R)$ -**13f**, поскольку: (i) только  $^oBu^t \leftrightarrow NMe^{eq}$  контакт был зарегистрирован в спектре NOESY, несмотря на большой объем  $\alpha$ -заместителя; (ii) в спектре не обнаружено признаков взаимодействия  $^oBu^t$  с протонами  $NMe^{ax}$ , возможного только в альтернативной  $\delta(S_C)$  конформации; и (iii) сигнал протонов  $NMe^{eq}$  существенно смещен слабополюсно по сравнению с протонами  $NMe^{ax}$  ( $\Delta\delta_H$  равна 0.450 м.д., Таблица 8).

Обнаружение в спектрах NOESY всех остальных фосфинитных аддуктов диполь-дипольных взаимодействий протонов  $\alpha$ -Me группы с двумя  $N$ -заместителями с различной интенсивностью кросс-пиков предполагает существование в равновесии двух возможных конформеров. В случае комплексов  $(R_C S_N,1R)$ -**15f**,  $(R_C,1R)$ -**2f** и  $(R_C S_N,1R)$ -**14f** взаимодействия  $^oMe \leftrightarrow NR^{eq}$  намного более выражены по сравнению с контактами  $^oMe \leftrightarrow NR^{ax}$  с соотношением интенсивностей от 32:1 до 116:1, что указывает на сильное преобладание  $\delta(R_C)$  конформации палладациклов с незначительным вкладом альтернативной  $\lambda(R_C)$  формы. Это верно и для аддуктов  $(S_C R_N,1R)$ -**15f** и  $(S_C R_N,1R)$ -**16f**, в спектрах NOESY которых взаимодействия  $^oMe \leftrightarrow NR^{eq}$  гораздо более интенсивны, чем контакты  $^oMe \leftrightarrow NR^{ax}$ , с соотношениями 20:1 и 30:1, соответственно, что свидетельствует о значительном преобладании конформации  $\lambda(S_C)$ .

Как и следовало ожидать [295], наибольшей конформационной лабильностью обладают комплексы  $(S_C,1R)$ -**3f** и  $(R_C,1R)$ -**17f**. Взаимодействия  $^oMe \leftrightarrow NMe^{eq}$  и  $^oMe \leftrightarrow NMe^{ax}$  наблюдаются с отношениями интенсивностей от 4.6:1 до 3.0:1 соответственно, что указывает на сопоставимые количества двух возможных конформеров в равновесии, с преобладанием  $\lambda(S_C)$  или  $\delta(R_C)$  конформации, соответственно. Заметное предпочтение конформаций  $\lambda(S_C)$  или  $\delta(R_C)$  по

сравнению с альтернативными  $\delta(S_C)$  или  $\lambda(R_C)$  даже в случае конформационно лабильных палладациклов важно для нашей конечной цели.

Оценка ротамерного состояния координированного фосфинита (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> по данным NOESY показала его явную зависимость от АК палладацикла. В предпочтительной конформации обе диастереотопные PPh группы CCDA направлены в сторону заместителя <sup>α</sup>R при α-С\* стереоцентре палладацикла *под* или *над* *mcpl* в комплексах (S<sub>C</sub>)- или (R<sub>C</sub>)-конфигурации, соответственно. Например, в случае аддукта (S<sub>C</sub>,1*R*)-**13f** PPh<sub>2</sub> группы фосфинита расположены *под* металлизированным фениленовым кольцом вблизи группы α-<sup>1</sup>Bu, тогда как его объемистый (1*R*)-MenO-заместитель расположен *над* ним (Рисунок 33а). Этот вывод сделан на основании анализа ряда межлигандных взаимодействий: (i) *орто*-протоны диастереотопных PPh колец контактируют с протонами α-*трет*-бутильной группы палладацикла (2.284 Å и 2.741 Å для PPh<sub>R</sub> и PPh<sub>S</sub> групп, соответственно), (ii) есть слабое диполь-дипольное взаимодействие Me<sub>S</sub> протонов (1*R*)-ментильной *изо*-Pr группы с NMe<sup>ax</sup> протонами палладацикла (3.316 Å) на противоположной от *mcpl* стороне, и (iii) обнаружено взаимодействие метинового протона H<sup>7'</sup> ментилокси-группы с ароматическим протоном С<sup>6</sup>H палладированного фенильного кольца (2.454 Å). Заметим, что положение фосфинитных заместителей требует лишь незначительного вращения относительно их положения в кристалле (рисунок 27а, стр. 85) и аналогично его конформации, рассчитанной для газовой фазы (рисунок 32а).



**Рисунок 33.** Межлигандные взаимодействия в растворах комплексов (S<sub>C</sub>,1*R*)-**13f** (а, б) и (R<sub>C</sub>Sn,1*R*)-**14f** (в, г) согласно данным NOESY в поддержку доминирующих (а, в) и минорных (б, г) конформаций.

Жирные и обычные пунктирные линии обозначают контакты над и под *mcpl*, соответственно.

Аналогичные диполь-дипольные взаимодействия были найдены в спектрах NOESY трех других фосфинитных аддуктов (S<sub>C</sub>)-палладациклов одинаковой Λλ(S<sub>C</sub>,1*R*) стереохимии, а именно: (S<sub>C</sub>,1*R*)-**3f**, (S<sub>C</sub>R<sub>N</sub>,1*R*)-**15f** и (S<sub>C</sub>R<sub>N</sub>,1*R*)-**16f**. Общим свойством всех этих производных палладациклов (S<sub>C</sub>)-конфигурации является специфическая конформация координированного (1*R*)-ментилфосфинита с двумя PPh группами, ориентированными *под* металлизированное ароматическое

кольцо и направленными в сторону  $\alpha$ -Me-заместителя, а группа (1*R*)-MenO находится *над* этой плоскостью с некоторыми отличиями, вызванными вращением вокруг связей P–O и O–C<sup>1'</sup>.

Конформация фосфинита (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> в аддукте (*R*<sub>C</sub>*S*<sub>N</sub>,1*R*)-**14f** общей стереохимии  $\Delta\delta(R_C,1R)$  в растворе аналогична найденной в кристалле (Рисунок 27b) и в газовой фазе (Рисунок 32c). В этом случае обе группы PPh фосфинита расположены *над* металлизированным ароматическим кольцом и направлены в сторону  $\alpha$ -Me-группы, в то время как его громоздкий заместитель (1*R*)-MenO в основном находится под этой плоскостью (Рисунок 32c). Данный вывод основан на следующих фактах: (i) взаимодействие *орто*-протонов *про-S* (PPh<sub>S</sub>) и *про-R* (PPh<sub>R</sub>) фенильных колец с  $\alpha$ -Me группой палладацикла (3.125 Å и 3.126 Å, соответственно), и (ii) контакт циклогексильного протона H<sup>6e'</sup> с протоном C<sup>6</sup>H палладированного фенильного кольца (3.313 Å). Во всех остальных производных палладациклов (*R*<sub>C</sub>)-конфигурации, а именно (*R*<sub>C</sub>*S*<sub>N</sub>,1*R*)-**15f**, (*R*<sub>C</sub>,1*R*)-**17f**, и (*R*<sub>C</sub>,1*R*)-**2f**, координированный (1*R*)-ментилфосфинит также предпочитает состояние с PPh группами *над* металлизированным ароматическим кольцом, в то время как заместитель (1*R*)-MenO в основном находится *под* этой плоскостью.

Тем не менее, при детальном анализе данных NOESY были обнаружены свидетельства вращения фосфинита (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> вокруг не только связей P–O и O–C<sup>1'</sup>, но также связи Pd←P. Например, спектр NOESY аддукта (*S*<sub>C</sub>,1*R*)-**13f** содержит несколько слабых кросс-пиков, отвечающих взаимодействию протонов NMe<sup>ax</sup> с *орто*-протонами PPh<sub>S</sub> и PPh<sub>R</sub> групп, что указывает на существование в растворе иного (минорного) ротамера (Рисунок 33b). В спектре NOESY аддукта (*R*<sub>C</sub>*S*<sub>N</sub>,1*R*)-**14f** найдены слабые диполь-дипольные взаимодействия между протонами NR<sup>ax</sup> и *орто*-PPh<sub>S</sub>, а также контакты  $\alpha$ -Me заместителя с (1*R*)-ментильными протонами, которые невозможны в основном ротамере (Рисунок 33d). "Запрещенные" взаимодействия были также обнаружены в спектрах NOESY всех других фосфинитных аддуктов. Поскольку ротамерная мобильность CCDA могла осложнить применение данных NOESY для определения АК, необходимо было оценить ротамерный состав фосфинитных производных.

### 3.2.3.5 Динамическая подвижность аддуктов ЦПК с (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> в растворе

В попытке оценить относительную заселенность основного и минорных ротамеров в фосфинитных аддуктах, мы изучили температурную зависимость спектров ЯМР <sup>1</sup>H комплексов (*S*<sub>C</sub>,1*R*)-**13f** и (*R*<sub>C</sub>*S*<sub>N</sub>,1*R*)-**14f** в растворе CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и выполнили расчеты профиля конформационной энергии эпимеров (*S*<sub>C</sub>,1*R*)-**13f** и (*R*<sub>C</sub>,1*R*)-**13f** методом DFT. По нашим сведениям, сообщений о применении DNMR для изучения производных палладациклов очень мало; известна только одна статья [296], посвященная анализу динамического поведения аддукта *C,N*-палладацикла с *P*-донорным лигандом – объемистым ахиральным фосфином PToI<sup>o</sup><sub>3</sub>.

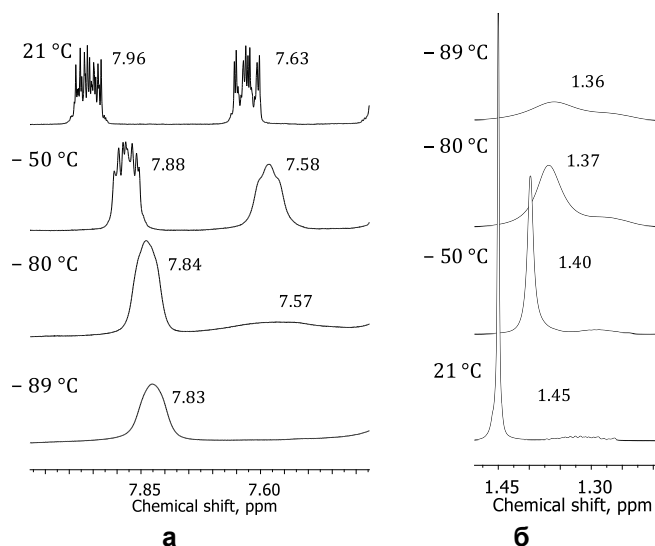
В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H комплекса (*R*<sub>C</sub>*S*<sub>N</sub>,1*R*)-**14f** наблюдалось лишь незначительное уширение сигналов при снижении температуры от 24 до -71 °C. Это указывает на то, что вращение вокруг

связей Pd–P, P–O, O–C<sup>1</sup> и других связей CCDA остается быстрым в масштабе времени ЯМР, и популяции различных ротамеров сильно различаются. Первое свойство можно объяснить относительно небольшим объемом фосфинита (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> с толмановским углом в 143°, вычисленным из известных характеристик PPh<sub>3</sub> ( $\theta = 145^\circ$ ) [297] и P(OMen)<sub>3</sub> ( $\theta = 140^\circ$ ) [298]. Для сравнения можно только отметить, что в случае комплекса *транс*-[Pd(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)Cl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] не было обнаружено ограничений вращения фосфина PPh<sub>3</sub> даже при -90 °C [299].

Второе предположение подтверждают лишь незначительные изменения химсдвигов сигналов в диапазоне температур от 24 °C до -71 °C: (i) большинство сигналов палладацикла немного смещаются в сильное поле ( $\Delta\delta^t$  0.02-0.11 м.д.), причем этот эффект более выражен только в случае сигналов металлизированных нафтиленовых протонов H<sup>8</sup> и H<sup>7</sup> ( $\Delta\delta^t$  0.28 и 0.14 м.д., соответственно); (ii) сигналы алифатических протонов фосфинита смещаются немного в область слабых ( $\Delta\delta^t$  от -0.02 до -0.08 м.д.) или сильных полей ( $\Delta\delta^t$  0.02-0.11 м.д.), тогда как *орто*-PPh протоны смещаются в сильные поля ( $\Delta\delta^t$  0.08 и 0.14 м.д. для *орто*-PPh<sub>R</sub> и *орто*-PPh<sub>S</sub>, соответственно). Наиболее выраженные сдвиги сигнала наблюдаются для протонов, участвующих в межлигандных NOE взаимодействиях (см. рисунки 33с,d). Незначительные величины этих сдвигов свидетельствуют о доминировании наиболее стабильного конформера даже при комнатной температуре, что важно для определения АК с данным CCDA.

Аналогичная эволюция спектров ЯМР <sup>1</sup>H наблюдалась в случае аддукта (S<sub>C</sub>,1*R*)-**13f** при понижении температуры от +21 °C до -89 °C. Незначительное смещение в сильное поле сигналов палладацикла ( $\Delta\delta^t$  0.02-0.09 м.д.) и незначительные изменения в положении сигналов фосфинита ( $\Delta\delta^t$  от -0.08 до +0.11 м.д.) могут быть приняты в качестве свидетельства сильного преобладания наиболее стабильного ротамера даже в обычных условиях.

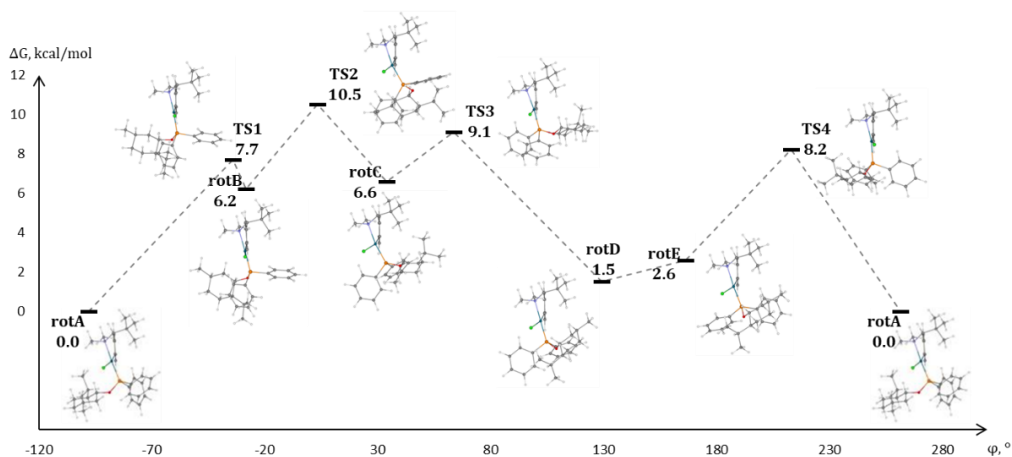
Важной особенностью последнего эксперимента DNMR представляется обнаруженное ограничение вращения PPh<sub>R</sub> кольца фосфинита и  $\alpha$ -*трет*-бутильной группы палладацикла при пониженной температуре. Полуширины сигналов протонов *ortho*-PPh<sub>R</sub> и *трет*-Bu групп при -89 °C увеличены до 200 и ~50 Гц, соответственно, по сравнению с ~22 и 1 Гц при комнатной температуре (Рисунок 34). Можно предположить, что увеличение барьеров вращения этих групп связано с повышенной стерической загруженностью этого аддукта. Отметим, что ограничение вращения вокруг связей P–C<sup>*ipso*</sup>(Ar) в плоско квадратных комплексах было ранее зарегистрировано только для соединений с очень объемным фосфиновым лигандом [300] или в случае PPh<sub>3</sub>, координированного в стерически перегруженном окружении [301]. Известные значения, полученные при вращении группы *трет*-Bu вокруг связи C–CMe<sub>3</sub> в стерически нагруженных органических соединениях, варьируют в диапазоне от 9.4 до 14.5 ккал/моль [302].



**Рисунок 34.** Температурная зависимость спектров ЯМР  $^1\text{H}$  комплекса  $(S_C,1R)$ -**13f**: фрагменты с сигналами протонов *ortho*- $\text{PPh}_S$ , *ortho*- $\text{PPh}_R$  (**а**) и  $\alpha$ - $^1\text{Bu}$  групп (**б**).

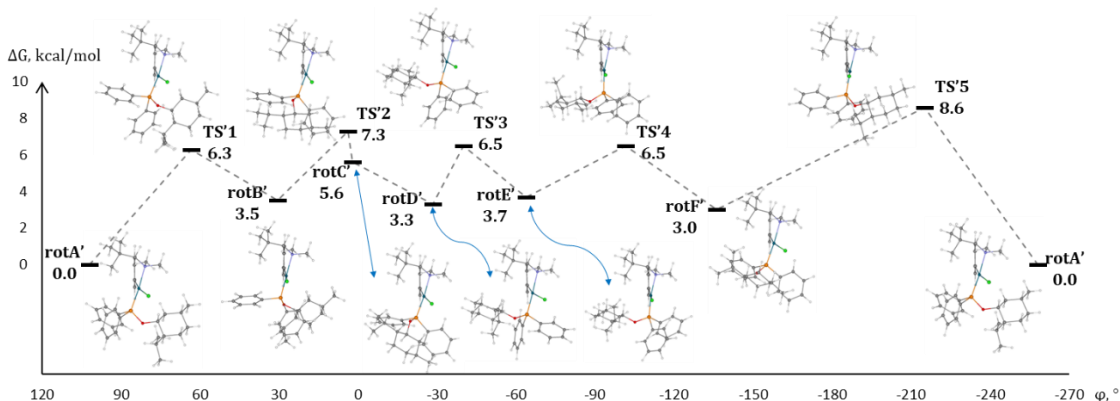
Расчет барьеров вращения методом DFT выполнен на примере эписмерных комплексов  $(S_C,1R)$ -**13f** и  $(R_C,1R)$ -**13f**. Подобные расчеты ранее выполнялись только методом ММ и только для координированных с палладациклом  $P^*$ -хиральных фосфинов [303].

Расчет вращения фосфинита  $(1R)$ -MenOPPh $_2$  вокруг связи Pd←P в эписмере  $(S_C,1R)$ -**13f** (**rotA**) показал существование четырех других ротамеров (**rotB-rotE**). Рассчитанные для них величины относительной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) находятся в пределах 6.2-6.6 и 1.5-2.6 ккал/моль, соответственно. Распределение Больцмана для конформационного равновесия подразумевает, что популяция ротамеров **rotD** и **rotE** должна быть менее 7% при комнатной температуре, тогда как вкладом в равновесие ротамеров **rotB** и **rotC** можно пренебречь. Наибольший барьер вращения вокруг связи Pd←P в аддукте  $(S_C,1R)$ -**13f** равен 10.5 ккал/моль (Рисунок 35). Это значение несколько выше барьера в 9.5 ккал/моль, рассчитанного ранее в рамках ММ для аддукта димера  $(R_C)$ -**2a** с фосфином  $\text{PPh}_3$ , обладающим подобным углом Толмана [303].



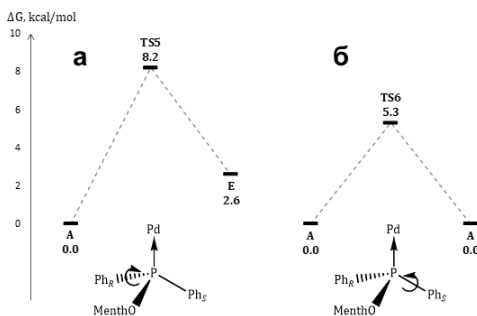
**Рисунок 35.** Энергетический профиль вращения фосфинита  $(1R)$ -MenOPPh $_2$  вокруг связи Pd←P в аддукте  $(S_C,1R)$ -**13f**, где  $\phi$  – двугранный угол  $\text{C}^1\text{-Pd-P-O}$ .

В аналогичных расчетах методом DFT вращения фосфинита в эписмере ( $R_C,1R$ )-**13f** (**rotA'**) обнаружены пять других ротамеров (**rotB'**-**rotF'**), величины относительной энергии которых ( $\Delta G$  3.0-5.6 ккал/моль) исключают ощутимое влияние их заселенности на конформационное равновесие. Барьер вращения фосфинита ( $1R$ )-MenOPPh<sub>2</sub> в аддукте ( $R_C,1R$ )-**13f** ( $\Delta G$  8.6 ккал/моль) ниже рассчитанного для эписмера ( $S_C,1R$ )-**13f** (Рисунок 36). Поскольку разница энергий основных и минорных ротамеров в диастереомерах ( $S_C,1R$ )-**13f** и ( $R_C,1R$ )-**13f** сравнительно велика, то минорные формы не должны оказывать заметного влияния на усредненные химические сдвиги в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H.



**Рисунок 36.** Энергетический профиль вращения фосфинита ( $1R$ )-MenOPPh<sub>2</sub> вокруг связи Pd←P в аддукте ( $R_C,1R$ )-**13f**, где  $\varphi$  – двугранный угол C<sup>1</sup>-Pd-P-O.

Дополнительно были рассчитаны энергетические барьеры вращения диастереотопных колец PPh<sub>2</sub>-группы фосфинита ( $1R$ )-MenOPPh<sub>2</sub> вокруг связи P–C<sup>ipso</sup> в аддукте ( $S_C,1R$ )-**13f**. Вращение группы PPh<sub>R</sub> в ротамере **rotA** с образованием ротамера **rotE** требует более высокой энергии активации ( $\Delta G^\ddagger$  8.2 ккал/моль) (Рисунок 37а), чем вращение группы PPh<sub>S</sub> ( $\Delta G^\ddagger$  5.3 ккал/моль) с возвращением в ротамер **rotA** (Рисунок 37б). Различная ротамерная подвижность диастереотопных PPh<sub>R</sub> и PPh<sub>S</sub> колец вполне согласуется с результатами наших исследований DNMR (Рисунок 34а). В качестве примера из литературы можно отметить величину барьера вращения вокруг связи P–C<sup>unco</sup> фосфина PPh<sub>3</sub> ( $\Delta G^\ddagger$  7.2 ккал/моль) в координационном комплексе *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(κ<sup>1</sup>Me<sub>2</sub>phen)(PPh<sub>3</sub>)], определенного методом DNMR <sup>1</sup>H [301].



**Рисунок 37.** Энергетический профиль вращения вокруг связи P–C<sup>ipso</sup> диастереотопных колец PPh<sub>R</sub> (а) и PPh<sub>S</sub> (б) фосфинита ( $1R$ )-MenOPPh<sub>2</sub> в аддукте ( $S_C,1R$ )-**13f**.

### 3.2.3.6 Определение АК палладациклов методом ЯМР $^1\text{H}$

Анализ спектров ЯМР  $^1\text{H}$  выделенных фосфинитных аддуктов выявил несколько диагностически полезных сигналов. Так, сигналы протонов  $\text{H}^{6e}$  и  $\text{H}^{6a}$  неизменно смещаются в сильное поле в спектрах производных ( $S_C$ )-палладациклов по сравнению с их положением в спектрах аддуктов ( $R_C$ )-палладациклов (положительные значения  $\Delta\delta_{\text{H}}^{RS}$ ), тогда как сигналы протонов  $\text{H}^{9'}$  смещаются в слабые поля (отрицательные значения  $\Delta\delta_{\text{H}}^{RS}$ ). Важно отметить, что сигналы этих протонов в спектрах разнообразных ( $S_C,1R$ )- и ( $R_C,1R$ )-аддуктов появляются в неперекрывающихся диапазонах (Таблица 8).

Эти закономерности экранирования подтверждены DFT-расчетами спектров ЯМР  $^1\text{H}$  двух пар фосфинитных диастереомеров: ( $S_C,1R$ )- и ( $R_C,1R$ )-**13f**; ( $S_C R_N,1R$ )- и ( $R_C S_N,1R$ )-**14f** (Таблица 9). В соответствии с экспериментальными данными ЯМР  $^1\text{H}$ , знак параметра  $\Delta\delta_{\text{H}}^{RS}$  положителен для сигналов протонов  $\text{H}^{6e}$  и  $\text{H}^{6a}$ , но отрицателен для протонов  $\text{H}^{9'}$ , с расчетными величинами  $\Delta\delta_{\text{H}}^{RS}$  в диапазоне  $\pm 0.18$ - $0.76$  м.д. Такая же тенденция наблюдалась в экспериментальных спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  диастереомеров ( $S_C R_N,1R$ )- и ( $R_C S_N,1R$ )-**15f**, в которых значения  $\Delta\delta_{\text{H}}^{RS}$  для протонов  $\text{H}^{6e}$ ,  $\text{H}^{6a}$  и  $\text{H}^{9'}$  были равны  $+0.53$ ,  $+0.40$  и  $-0.155$  м.д., соответственно.

**Таблица 9.** Рассчитанные (DFT) и экспериментальные значения  $\Delta\delta_{\text{H}}^{RS}$  для наиболее полезных диагностических протонов ( $1R$ )-ментилфосфинита в нескольких диастереомерных аддуктах. <sup>a)</sup>

Соединения → Протоны ↓	Рассчитанные значения $\Delta\delta_{\text{H}}^{RS}$ , ppm		Экспериментальные значения $\Delta\delta_{\text{H}}^{RS}$ , ppm
	( $R_C,1R$ )- <b>13f</b> ( $S_C,1R$ )- <b>13f</b>	( $R_C S_N,1R$ )- <b>14f</b> ( $S_C R_N,1R$ )- <b>14f</b>	( $R_C S_N,1R$ )- <b>15f</b> ( $S_C R_N,1R$ )- <b>15f</b>
$\text{H}^{3'e}$	-0.017	-0.025	-0.01
$\text{H}^{4'a}$	+0.015	+0.047	+0.11
$\text{H}^{6'e}$	+0.757	+0.623	+0.53
$\text{H}^{6'a}$	+0.219	+0.403	+0.40
$\text{H}^{8'}$	+0.063	+0.078	+0.076
$\text{H}^{9'}$	-0.453	-0.178	-0.155

<sup>a)</sup> параметр  $\Delta\delta_{\text{H}}^{RS}$  определяет разность химических сдвигов между ( $R_C,1R$ ) и ( $S_C,1R$ ) диастереомерами.

Наблюдаемый эффект дезэкранирования протона  $\text{H}^{6e}$  был подтвержден NOESY, DFT и кристаллографическими данными. NOE взаимодействие протона  $\text{H}^{6e}$  с протоном  $\text{H}^{6/8}$  металлизированного ароматического кольца было обнаружено в спектрах только производных ( $R_C$ )-палладацикла (Рисунок 33b). Расстояние между протонами  $\text{H}^{6e}$  и  $\text{H}^{6/8}$  относительно короткое в кристалле аддукта ( $R_C S_N,1R$ )-**14f** ( $3.313 \text{ \AA}$ ) по сравнению с его гораздо большей величиной в структуре комплекса ( $S_C,1R$ )-**13f** ( $5.365 \text{ \AA}$ ). Аналогичные результаты были получены из параметров их DFT-оптимизированных структур, в которых очень короткое расстояние  $\text{H}^{6e}\dots\text{H}^{6/8}$  найдено в структурах аддуктов ( $R_C S_N,1R$ )-**14f** и ( $R_C,1R$ )-**13f** ( $2.769$  и  $2.782 \text{ \AA}$ , соответственно), в отличие от более высоких значений в структурах диастереомеров ( $S_C R_N,1R$ )-**14f** и ( $S_C,1R$ )-**13f** ( $5.750$  и  $5.760 \text{ \AA}$ , соответственно).



К сожалению, применение спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  для определения АК требует выделения и очистки продукта хиральной дериватизации с последующим тщательным и трудоемким отнесением сигналов с использованием различных техник ЯМР. Это требование полностью исключает режим *in situ* целевого протокола. Следовательно, необходимо было оценить возможность использования спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  для решения этой задачи.

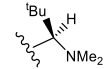
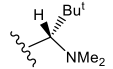
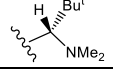
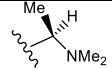
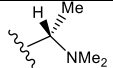
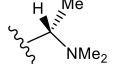
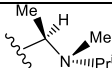
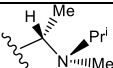
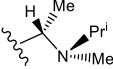
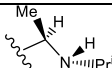
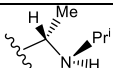
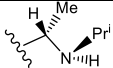
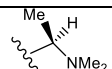
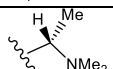
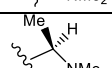
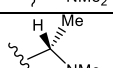
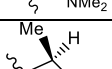
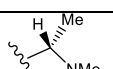
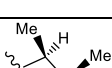
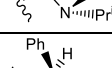
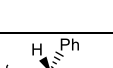
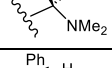
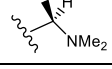

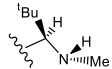
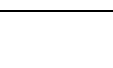
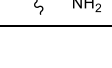
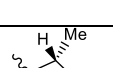
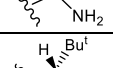
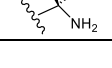
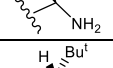
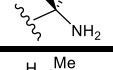
### 3.2.3.7 Определение АК *S,N*-палладациклов методом ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

На этом этапе мы в первую очередь использовали данные ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , полученные при разработке нового метода определения энантиомерной чистоты *S,N*-палладациклов с использованием фосфинита (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> в качестве CCDA. Коллекция ранее исследованных палладациклов известной АК была расширена несколькими дополнительными структурами. Хиральная дериватизация всех димерных ЦПК фосфинитом (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> была выполнена *in situ* в растворе CDCl<sub>3</sub> с последующим измерением ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Таблица 10). Анализ полученных спектральных данных показал четкую зависимость фосфорного химического сдвига диастереомерных фосфинитных аддуктов от абсолютной конфигурации  $\alpha$ -*C*\*-стереоцентра палладацикла. В спектрах всех ЦПК известной АК (строки 1-20 в таблице 10), сигналы ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> производных (*S<sub>C</sub>*)-палладациклов смещены в слабое поле по сравнению с их положением в диастереомерных производных соответствующих (*R<sub>C</sub>*)-димеров, с положительными величинами  $\Delta\delta_{\text{P}}^{\text{SR}}$ , изменяющимися в диапазоне 0.53-4.96 м.д. Эта закономерность неизменно сохраняется, несмотря на широкое разнообразие структур палладациклов, содержащих третичный, вторичный или первичный атом азота, с фениленовым, 1,2-нафтиленовым или 2,3-нафтиленовым остовом, а также с различными заместителями у  $\alpha$ -*C*\*- и *N*-атомов. Эта закономерность подтверждена нами расчетом методом DFT химических сдвигов ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  двух пар диастереомеров, а именно (*S<sub>C</sub>*,1*R*)-**13f**, (*R<sub>C</sub>*,1*R*)-**13f** и (*R<sub>C</sub>S<sub>N</sub>*,1*R*)-**14f**, (*S<sub>C</sub>R<sub>N</sub>*,1*R*)-**14f** (Рисунок 32), которые согласуются с положительными значениями параметра  $\Delta\delta_{\text{P}}^{\text{SR}}$  (7.2 и 6.3 м.д., соответственно).

Ту же тенденцию можно найти в химических сдвигах ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  известных (*R<sub>C</sub>*,1*R*)- и (*S<sub>C</sub>*,1*R*)-диастереомеров аддукта димера **2a** с ментилфосфином (1*R*,2*S*,5*R*)-MenPPh<sub>2</sub> (L'\*), [( $\kappa^2$ C,*N*-L<sup>6</sup>)PdCl(L'\*)] ( $\delta_{\text{P}}$  35.61 и 43.08 м.д., соответственно) [285]. В этом случае параметр  $\Delta\delta_{\text{P}}^{\text{SR}}$  также положителен и увеличен до 7.41 м.д. благодаря сближению хирального (1*R*)-ментильного фрагмента с палладациклом.

Благодаря эффективному переносу хиральности большинство аддуктов палладациклов с фосфинитом (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> характеризуется довольно большими значениями  $\Delta\delta_{\text{P}}^{\text{SR}}$  (1.64-4.96 м.д.), тогда как пониженные значения  $\Delta\delta_{\text{P}}^{\text{SR}}$  (<1.0 м.д.) наблюдались для конформационно лабильных структур (**3f**, **17f**) и для производных первичных  $\alpha$ -арилалкиламинов (**19f**, **21f**). При малых значениях  $\Delta\delta_{\text{P}}^{\text{SR}}$ , надежность отнесения АК может быть увеличена на основании других свойств выделенных аддуктов с (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub>.

**Таблица 10.** Химические сдвиги в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  аддуктов ЦПК с фосфинитом ( $1R$ )-MeOPPh<sub>2</sub> и их зависимость от абсолютной конфигурации  $\alpha$ -C\* стереоцентра  $C,N$ -палладациклов<sup>a</sup>

Строка	ЦПК (арил)	производные ( $R_C$ )-палладациклов <sup>b</sup>		$\Delta\delta_P^{SR}$ , м.д.	производные ( $S_C$ )-палладациклов <sup>b</sup>	
		боковая цепь	$\delta_P$ , м.д.		$\delta_P$ , м.д.	боковая цепь
1	<i>scal</i> -( $S_C$ )- <b>13f</b> (Ph)		105.51	4.96	110.47	
2	( $S_C$ )- <b>13f</b> <sup>c</sup>		—		110.47	
3	<i>rac</i> - <b>3f</b> (Ph)		109.97	0.62	110.59	
4	( $S_C$ )- <b>3f</b> <sup>c</sup>		—		110.59	
5	<i>rac</i> - <b>15f</b> (Ph)		104.95	4.33	109.28	
6	( $S_C R_N$ )- <b>15f</b> <sup>c</sup>		—		109.27	
7	<i>rac</i> - <b>16f</b> (Ph)		108.00	2.70	110.70	
8	( $S_C R_N$ )- <b>16f</b> <sup>c</sup>		—		110.71	
9	( $R_C$ )- <b>17f</b> <sup>c</sup> (Np-2)		110.32	0.56	110.88	
10	<i>scal</i> -( $S_C$ )- <b>2f</b> (Np-1)		107.27	3.58	110.85	
11	( $R_C$ )- <b>2f</b> <sup>c</sup> (Np-1)		107.28		—	
12	( $S_C$ )- <b>2f</b> <sup>c</sup> (Np-1)		—		110.85	
13	( $R_C S_N$ )- <b>14f</b> <sup>c</sup> (Np-2)		104.94		—	
14	<i>rac</i> - <b>10f</b> (Ph)		108.47	1.64	110.11	
15	( $R_C$ )- <b>10f</b> <sup>c</sup>		108.45		—	
16	<i>scal</i> -( $R_C S_N$ )- <b>18f</b> (Ph) <sup>c</sup>		110.15	1.90	112.05	
17	( $R_C$ )- <b>21f</b> <sup>c</sup> (Np-1)		110.42	0.53	—	
18	( $S_C$ )- <b>21f</b> <sup>c</sup>		—	0.53	110.95	
19	<i>rac</i> - <b>19f</b> (Ph)		110.24	0.53	110.77	
20	( $S_C$ )- <b>19f</b> <sup>c</sup>		—		110.75	
21	<i>rac</i> - <b>20f</b> (Ph)		106.90	3.75	110.65	
22	( $S_C S_N$ )- <b>20f</b>		—		110.65	

<sup>a</sup> Сигнал свободного фосфинита ( $\delta_P$  107.12 ppm) опущен для краткости. <sup>b</sup> АК в заголовках столбцов указана только для  $\alpha$ -C\*-стереоцентра палладациклов. <sup>c</sup> АК палладацикла известна по данным для исходного  $\alpha$ -арилалкиламина. <sup>d</sup> АК палладацикла установлена методом PCA его мономерного производного.

Во-первых, дополнительным аргументом может служить параметр  $\Delta\delta_{\text{H}}^{\text{RS}}$  (см. раздел 3.2.3.6). Во-вторых, отнесение АК можно подтвердить путем сравнения удельного вращения двух диастереомерных производных палладацикла, поскольку значения  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  всех выделенных аддуктов с фосфинитом (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> попадают в неперекрывающиеся диапазоны от +52° до -14° для (*S*<sub>C</sub>)-палладациклов и от -69° до -222° для (*R*<sub>C</sub>)-палладациклов (Таблица 8).

Протокол определения АК включает координацию *in situ* двух образцов димера (рацемического и энантиомерно чистого или скалемического образца неизвестной АК) с небольшим избытком (~10-30%) фосфинита (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> в растворе CDCl<sub>3</sub> с последующим измерением спектра ЯМР <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}. Для иллюстрации применимости этой методики мы определили АК циклопалладированного димера (-)<sub>D</sub>-**20a**. Его энантиомеры были получены ранее перекристаллизацией эквимольной смеси (*S*<sub>C</sub>)-пролинатных производных рацемического димера [284]. Абсолютная конфигурация (-)<sub>D</sub>-(*S*<sub>C</sub>*S*<sub>N</sub>)- и (+)<sub>D</sub>-(*R*<sub>C</sub>*R*<sub>N</sub>)-энантиомеров димера **20a** предполагалась на основании сравнения знаков их удельного вращения с характеристиками *N*-хиральных аналогов, (-)<sub>D</sub>-(*S*<sub>C</sub>)-**21a**, (-)<sub>D</sub>-(*S*<sub>C</sub>*R*<sub>N</sub>)-**16a**, (-)<sub>D</sub>-(*S*<sub>C</sub>*R*<sub>N</sub>)-**18a** и (+)<sub>D</sub>-(*R*<sub>C</sub>*S*<sub>N</sub>)-**14a**. Установленная нами зависимость знака параметра  $\Delta\delta_{\text{P}}^{\text{SR}}$  от АК палладацикла позволяет подтвердить (*S*<sub>C</sub>*S*<sub>N</sub>)-конфигурацию димера (-)<sub>D</sub>-**20a** на основе бóльшего значения  $\delta_{\text{P}}$  его аддукта с фосфинитом (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> ( $\delta_{\text{P}}$  = 110.65 м.д.) по сравнению с химсдвигом производного второго энантиомера ( $\delta_{\text{P}}$  = 106.90 м.д.), а также величины  $\Delta\delta_{\text{P}}^{\text{SR}}$ , равной 3.75 м.д. (Таблица 10, строки 21 и 22).

Найденную закономерность в величинах фосфорных химических сдвигов можно объяснить эффективным переносом хиральности от асимметрического  $\alpha$ -C\* стереоцентра палладацикла к ротамерному состоянию координированного с палладием фосфинита, что подтверждено как экспериментальными данными NOESY, так и расчетами методом DFT. Зависимость значений  $\delta_{\text{P}}$  от АК палладацикла определяется изменением экранирования ядра фосфора палладированным ароматическим кольцом и палладий-координированным хлоридом.

\* \* \*

Таким образом, нами разработан новый удобный инструмент для определения *in situ* энантиомерной чистоты и абсолютной конфигурации *C,N*-палладациклов с использованием спектроскопии ЯМР <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}. Метод базируется на эффективном переносе хиральности в аддуктах  $\alpha$ -арилалкилминатных *C,N*-палладациклов с фосфинитом (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub>, подтвержденном экспериментальными данными (ЯМР <sup>1</sup>H, NOESY и PCA) и DFT-расчетом структур и спектров ЯМР.

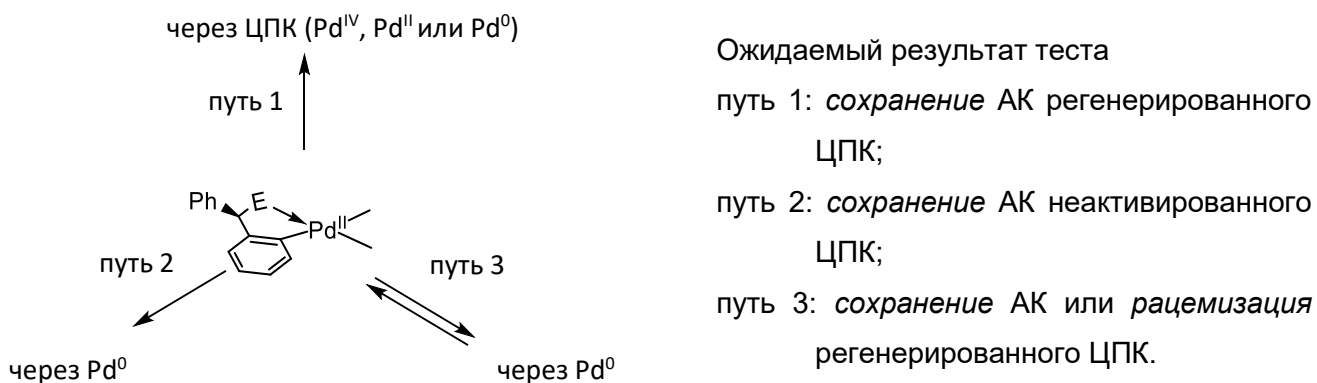
### 3.3. Апробация нового подхода к исследованию механизмов реакций палладациклов

#### 3.3.1. Апробация нового подхода на примере реакции Сузуки

После оптимизации синтеза конфигурационно стабильных энантиомерно чистых палладациклов из прохиральных лигандов, а также разработки эффективных спектральных методов определения ЭС и АК *C,N*-палладациклов мы получили возможность опробовать наш новый подход и сделали это на примере катализируемой палладациклами реакции Сузуки.

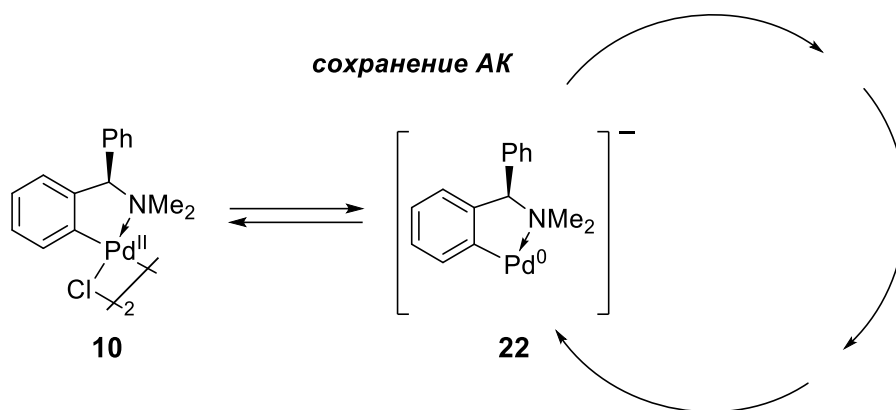
##### 3.3.1.1 Возможные трансформации палладациклов

Известные прецеденты механистических исследований показали широкие возможности превращений палладациклов в реакциях кросс-сочетания, оценка которых часто довольно проблематична (см. разделы 2.2.2 и 2.2.3). Можно рассмотреть три варианта развития событий при активации палладацикла в катализе. Возможен маршрут (1), позволяющий сохранить циклопалладированную структуру прекатализатора в каталитическом цикле, например, по редокс-схеме  $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^{\text{IV}}$ , через метатезис  $\sigma$ -связей без изменения формальной степени окисления палладия или по схеме  $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^0$  через анионные интермедиаты. Два других пути (2 и 3) основаны на классическом  $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^0$  механизме с необратимой или обратимой стадией разрушения связи Pd–C в прекурсоре с образованием каталитически активных частиц нуль-валентного палладия. Каждый из этих вариантов должен отражаться на результате стереохимического теста (Схема 21).



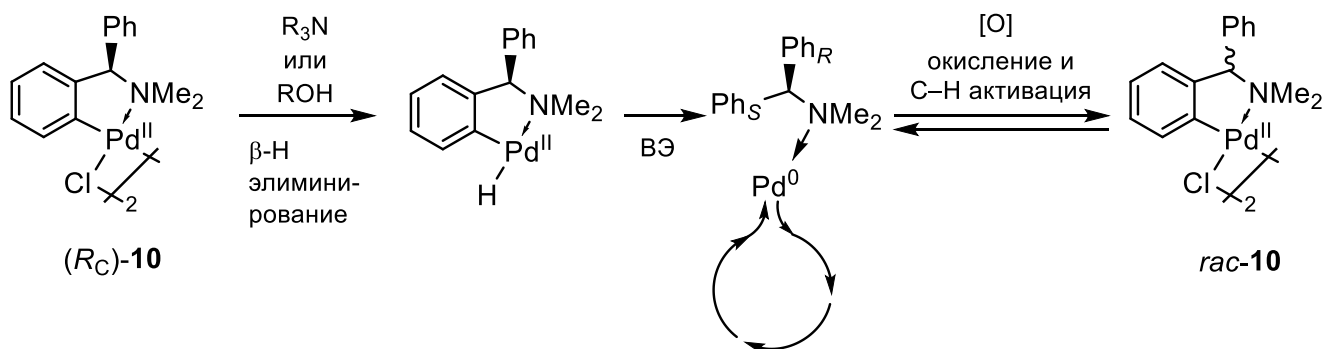
**Схема 21.** Возможные пути активации циклопалладированного прекатализатора.

Наиболее привлекательным вариантом реакции с сохранением циклической структуры катализатора был бы маршрут  $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^0$  через анионные интермедиаты типа **22** (Схема 22) [63,84,98,97].



**Схема 22.** Катализ по маршруту через циклопалладированные анионные интермедиаты.

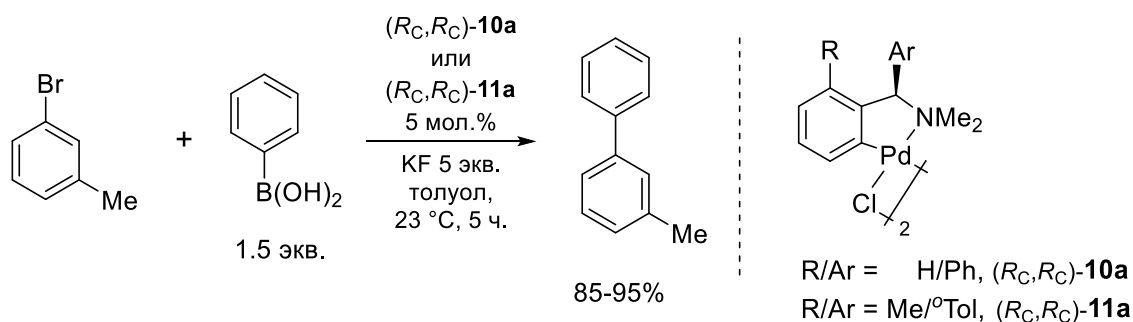
Отдельно стоит упомянуть еще один путь активации прекатализатора под действием спиртов или аминов, содержащих  $\beta$ -водороды. Ранее Хартвиг показал образование нуль-валентного палладия из прекатализатора Херрманна **7a** в присутствии триэтиламина [62]. Известно, что быстрая стадия  $\beta$ -гидридного элиминирования приводит к гидридным интермедиатам, которые далее могут подвергаться восстановительному элиминированию с образованием комплексов  $\text{Pd}^0$ , активных в кросс-сочетании. После окисления металла, например, кислородом воздуха, можно ожидать активацию связи C–H третичного прохирального амина, что неминуемо приведет к образованию рацемического палладацикла (Схема 23).



**Схема 23.** Разрушение палладацикла через гидридный интермедиат с возможной обратимой активацией связи C–H, приводящей к рацемизации стереохимического зонда.

### 3.3.1.2 Модельная реакция

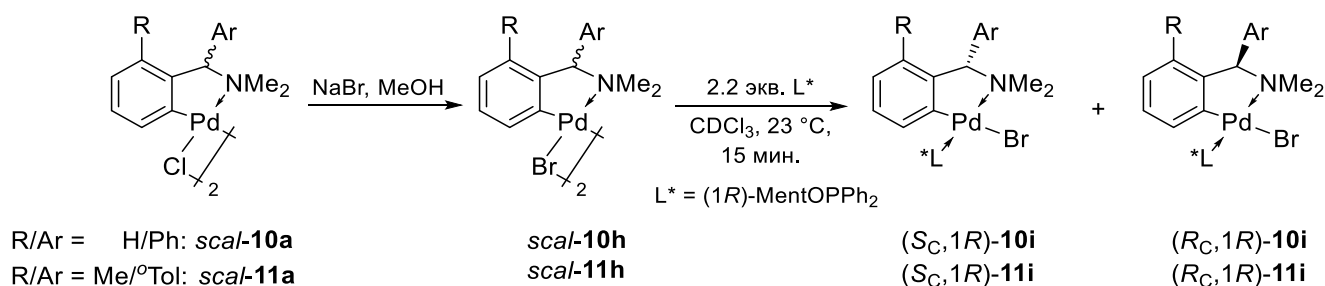
В качестве модельной реакции мы выбрали кросс-сочетание фенолборной кислоты с *мета*-бромтолуолом в присутствии энантиомерно чистого прекатализатора  $(R_C)$ -**10a** или  $(R_C)$ -**11a**, большие загрузки которого (5 мол.% димера, что соответствует 10 мол.% на атом палладия) были продиктованы необходимостью анализа стереохимии регенерированного после катализа палладацикла (Схема 24).



**Схема 24.** Модельная реакция Сузуки.

Избранные условия обеспечили практически полную конверсию исходного арилбромида: 1,1'-бифенил выделен с выходами 85-95%. Высокая загрузка прекатализатора позволила регенерировать его с удовлетворительными выходами (43-72% на палладий). Высвобождающийся в ходе реакции бромид-ион обменивался с мостиковым хлоридом в исходном прекатализаторе, приводя к образованию смесей  $\mu$ -Cl/ $\mu$ -Br димеров  $(R_C)$ -**10a**/ $(R_C)$ -**10h** или  $(R_C)$ -**11a**/ $(R_C)$ -**11h**, выделенных после реакции в соотношении 1:4 или 1:3, соответственно. Большая доля палладациклов остается в виде  $\mu$ -Br димеров ввиду высокого соотношения общих концентраций бромид/хлорид-ионов в реакционных смесях, вплоть до соотношения 10:1 (при конверсии 100%) исходя из стехиометрии реагентов в каталитической реакции.

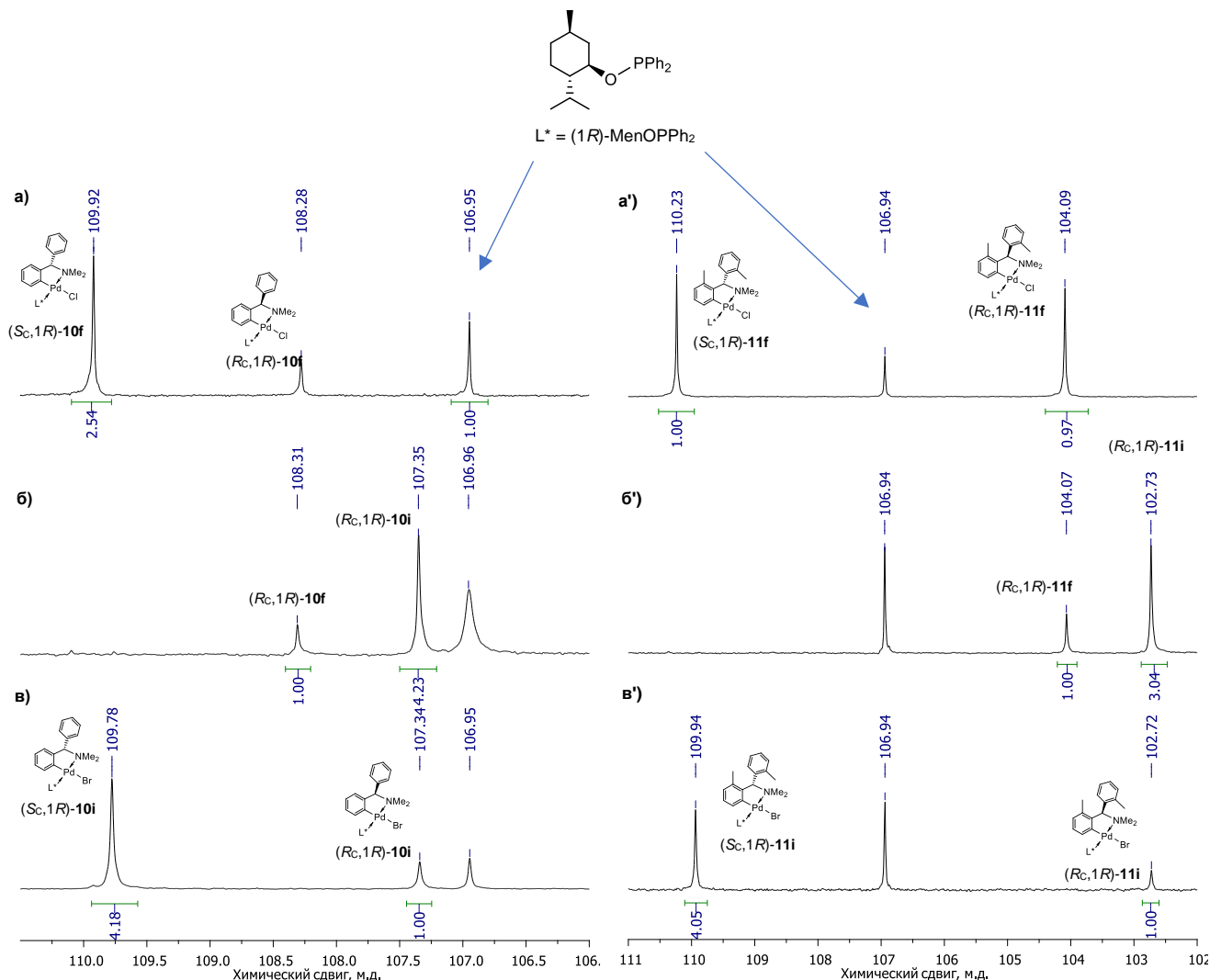
Энантиомерный состав регенерированных ЦПК был определен разработанным нами методом (см. раздел 3.2.2). Для спектральной идентификации бромидных диастереомеров аддуктов с фосфинитом (1*R*)-MentOPPh<sub>2</sub> (**10i** и **11i**) они были синтезированы независимо. Скалемические  $\mu$ -бромидные димеры *scal*- $(S_C)$ -**10h** и *scal*- $(S_C)$ -**11h** получены обработкой исходных хлоридов *scal*- $(S_C)$ -**10a** и *scal*- $(S_C)$ -**11a** избытком бромида натрия в метаноле, с их последующей дериватизацией хиральным реагентом (Схема 25).



**Схема 25.** Синтез  $\mu$ -бромидных димеров *scal*-**10h** и *scal*-**11h** и их хиральная дериватизация.

В результате хиральной дериватизации фосфинитом смесей димеров  $(R_C)$ -**10a**/ $(R_C)$ -**10h** и  $(R_C)$ -**11a**/ $(R_C)$ -**11h**, регенерированных после катализа, и регистрации спектров ЯМР <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} образовавшихся диастереомерных частиц, мы определили их энантиомерную чистоту (>98% *ee*) и подтвердили полное сохранение абсолютной конфигурации стереохимических зондов (Рисунок 38б и б'). Хотя результат стереохимического теста формально согласуется с двумя маршрутами активации прекатализатора (путь 1 и 2 на схеме 21), но принимая во внимание значительные

потери димеров во время катализа (57% для  $(R_C)$ -**10a** и 28% для  $(R_C)$ -**11a**) и обильное выделение палладиевой черни, мы считаем более реальным участие палладациклов в данной реакции преимущественно в качестве источника активных частиц  $Pd^0$ , образующихся в необратимом процессе (путь 2 на Схеме 21).



**Рисунок 38.** Фрагменты спектров ЯМР  $^{31}P\{^1H\}$   $(1R)\text{-MenOPPh}_2$  фосфинитных производных  $\alpha$ -фенил- (слева) и  $\alpha$ -орто-толил-замещенных (справа) палладациклов в виде хлоридов  $scal$ -**10f** (a),  $scal$ -**11f** (a'); в виде бромидов  $scal$ -**10i** (v'),  $scal$ -**11i** (v); а также полученных после дериватизации смесей  $\mu$ -хлоридных и  $\mu$ -бромидных димеров  $(R_C)$ -**10a**/ $(R_C)$ -**10h** (б) и  $(R_C)$ -**11a**/ $(R_C)$ -**11h** (б'), регенерированных по завершении катализа.

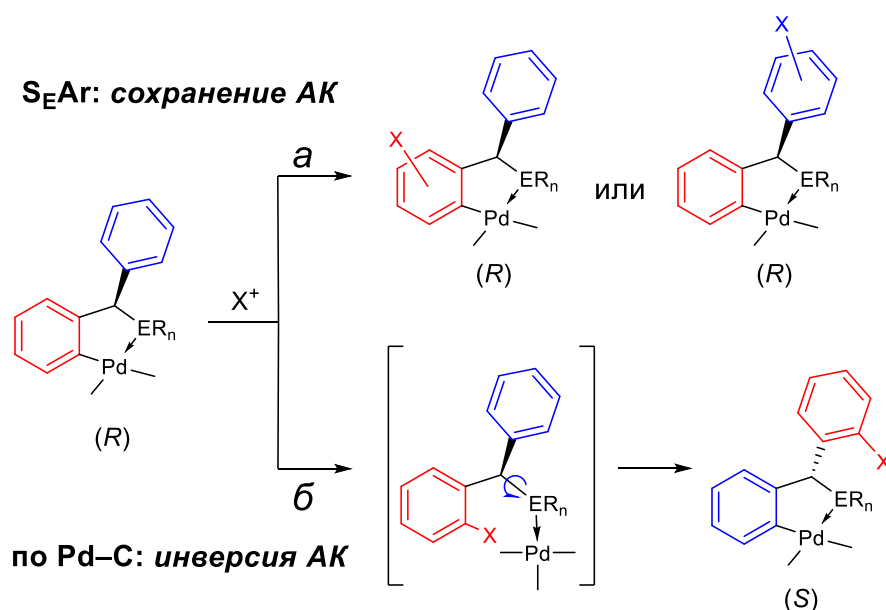
\* \* \*

Таким образом, мы продемонстрировали применимость нашего нового стереохимического критерия оценки роли циклопалладированного прекатализатора в реакции Сузуки. Важно отметить, что нами впервые применен *хиральный* зонд для исследования совершенно *ахирального* процесса. Выводы, полученные с использованием нового теста, согласуются как с рассмотрением ЦПК в роли резервуара, поставляющего в катализируемую реакцию активные частицы  $Pd^0$  с

удобной скоростью [33], так и с предположением Херрманна об участии в кросс-сочетании анионных интермедиатов Pd<sup>0</sup>, сохраняющих хелатированную структуру [98].

### 3.3.2. Апробация нового подхода в исследовании механизма реакций хлорирования

Далее мы решили распространить этот стереохимический подход на исследование механизма процессов, включающих стадию функционализации палладациклов. Например, в реакциях ЦПК с электрофильным реагентом мы можем ожидать продукт как обычного электрофильного ароматического замещения, так и продукт функционализации по связи Pd–C (см. раздел 2.3). Использование нашего стереохимического зонда позволит различить два маршрута этих реакций (Схема 26).



**Схема 26.** Возможные стереохимические результаты хлорирования палладацикла по механизму электрофильного ароматического замещения (а) или функционализации связи Pd–C (б).

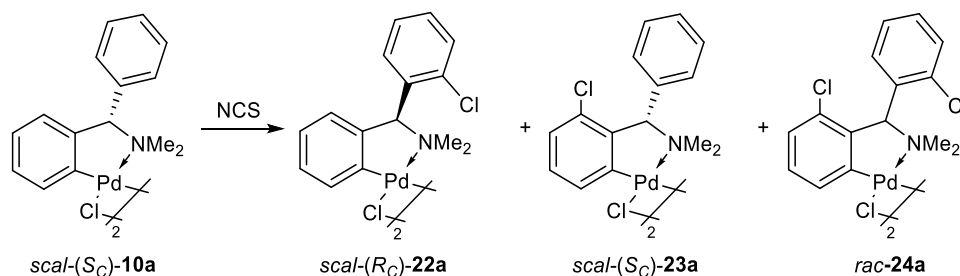
В качестве объекта исследования мы выбрали процесс хлорирования *N*-хлоросукцинимидом (NCS) ароматических соединений (с гетеродонором) через активацию связи *орто*-C–H палладием. Несмотря на то, что механизм этой реакции хорошо изучен (см. раздел 2.3) и основан на функционализации по связи Pd–C [143], опубликованы несколько примеров исключений, которые с ним не согласуются [91,166].

Так как предлагаемый нами метод определения АК *C,N*-палладациклов в растворе требует знания химсдвигов обоих диастереомеров их аддукта с фосфинитом (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub>, мы использовали в модельной реакции скалемический палладацикл *scal*-(*S*<sub>C</sub>)-**10a** с обогащением в 60% *ee*. Это позволило оптимизировать условия реакции с менее ценным субстратом, найти значения химических сдвигов каждого диастереомера и зафиксировать изменение энантиомерного состава в продуктах хлорирования.



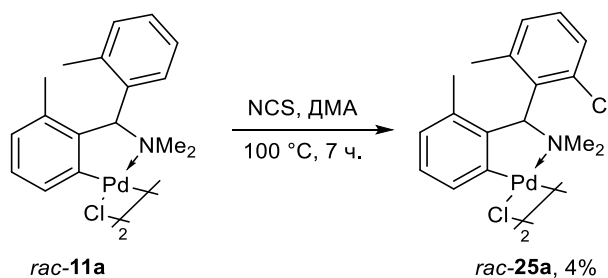
### 3.3.2.1 Хлорирование модельного комплекса

Реакции димерного комплекса *scal*-(Sc)-**10a** с NCS привели к образованию трех димеров: монохлорированных региоизомеров *scal*-(Rc)-**22a** и *scal*-(Sc)-**23a**, а также дихлорированного комплекса *rac*-**24a** (Схема 27). Распределение продуктов этой реакции и их выходы зависят от соотношения окислитель/субстрат и от природы растворителя. При использовании бóльших количеств NCS образуется больше димера *rac*-**24a**. Более полярные растворители ускоряют реакцию. Хлорирование не происходит в толуоле при комнатной температуре, но протекает быстро в кипящем толуоле с образованием только двух продуктов: *scal*-(Sc)-**23a** и *rac*-**24a** (22% и 7% по данным ЯМР). По контрасту реакция в DMA идет при комнатной температуре с хорошими выходами целевого димера *scal*-(Rc)-**22a** (42% по данным ЯМР), хотя и с бóльшими временными затратами. В итоге мы нашли оптимальные условия для получения каждого из возможных продуктов реакции.



**Схема 27.** Реакции димерного комплекса *scal*-(Sc)-**10a** с NCS приводят к смеси трех хлорированных продуктов **22a-24a**.

Доступность четырех *орто*-ароматических связей С–Н в молекуле  $\alpha$ -фенил-замещенного палладацикла **10** открывает возможность полихлорирования, что существенно осложняет его использование в роли стереохимического зонда. Поэтому мы решили провести реакцию NCS с *орто*-толил-замещенным аналогом *rac*-**11a**, хлорирование которого по связи палладий–углерод с последующей активацией единственной связи *орто*-С–Н должно привести только к одному продукту *rac*-**25a**. Действительно, нам удалось выделить моно-хлорированный комплекс *rac*-**25a**, однако, реакция протекала в относительно жестких условиях с очень низким выходом (Схема 28). К сожалению, малая реакционная способность *орто*-толил-замещенного комплекса *rac*-**11a** исключает возможность его использования в качестве стереохимического зонда для тестирования данной реакции.



**Схема 28.** Хлорирование *орто*-толил-замещенного палладацикла *rac*-**11a**.

Димеры одного ЦПК могут существовать в *син*- и *анти*-форме, а раствор смеси разных димеров, обладающих к тому же центром хиральности, представляет особенно сложный объект для исследования. Более того, хотя с помощью колоночной хроматографии можно отделить непрореагировавший исходный димер *scal*-(*S*<sub>C</sub>,*S*<sub>C</sub>)-**10a** от продуктов хлорирования *scal*-**22a-24a**, разделение трех последних димеров оказалось невозможным ни хроматографически, ни перекристаллизацией. Поэтому на следующем этапе мы перевели полученные смеси димеров **10a**, **22a-24a** в их мооядерные Ph<sub>3</sub>P-аддукты (Схема 29).

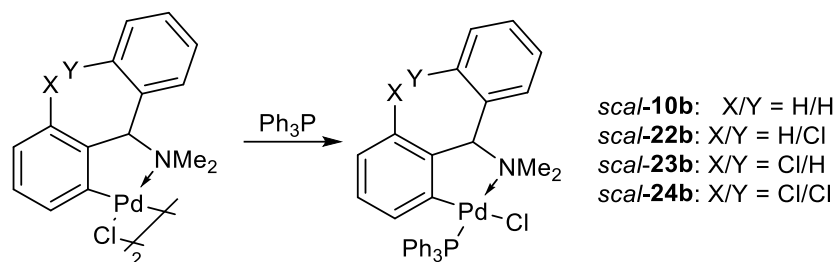


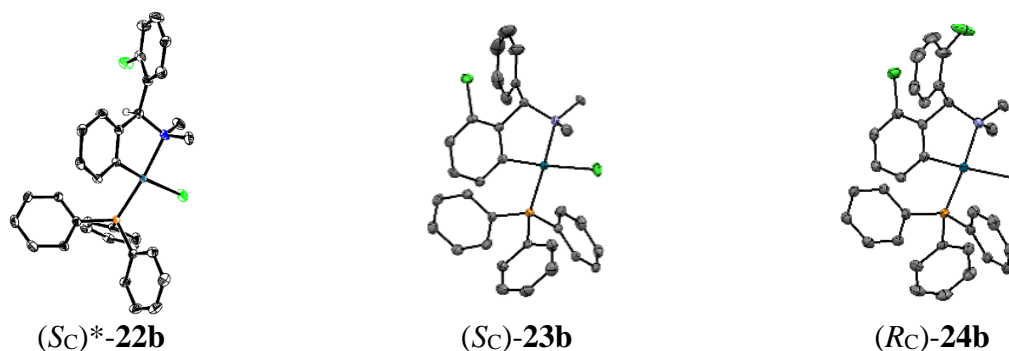
Схема 29. Превращение смесей димеров **10a**, **22a-24a** в их мооядерные трифенилфосфиновые производные **10b**, **22b-24b**.

### 3.3.2.2 Выделение хлорированных палладациклов

Полученные смеси трифенилфосфиновых аддуктов легко анализировать спектрально методом ЯМР <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, причем каждый компонент может быть выделен в индивидуальной форме. Небольшая разница в хроматографической подвижности комплексов позволяет выделить незамещенный аддукт *scal*-(*S*<sub>C</sub>)-**10b** (наиболее полярный) и дихлорированный продукт *rac*-**24b** (наименее полярный). Однако монохлорированные региоизомеры *scal*-(*R*<sub>C</sub>)-**22b** и *scal*-(*S*<sub>C</sub>)-**23b** обладают идентичной хроматографической подвижностью в самых разнообразных системах растворителей и сорбентов. Региоизомер *scal*-(*R*<sub>C</sub>)-**22b** был выделен фракционной кристаллизацией из смеси, сильно обогащенной этим комплексом. Для получения региоизомера *scal*-(*S*<sub>C</sub>)-**23b** мы проводили хроматографическое разделение смесей, состоящих только из двух продуктов хлорирования *scal*-(*S*<sub>C</sub>)-**23b** и *rac*-**24b**, полученных в реакциях с большим избытком окислителя. Таким образом, все три возможных хлорированных палладацикла были выделены в виде фосфиновых аддуктов **22b-24b**, структура которых была детально исследована методами ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} и РСА.

### 3.3.2.3 Изучение структуры продуктов хлорирования

Структура хлорированных палладациклов *scal*-**22b-24b** в кристаллах была подтверждена методом РСА (Рисунок 39, Таблица 11). Комплекс *scal*-(*R*<sub>C</sub>)-**22b** 30% *ee* кристаллизуется в виде рацемата в пространственной группе P $\bar{1}$ , элементарная ячейка состоит из пары его энантиомеров. Из растворов комплексов *scal*-(*S*<sub>C</sub>)-**23b** 72% *ee* и *rac*-**24b** выросли хиральные монокристаллы, оба в пространственной группе P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>. Их элементарные ячейки содержат по 4 молекулы: в кристалле комплекса **23b** (*S*<sub>C</sub>-), а в кристалле комплекса **24b** (*R*<sub>C</sub>)-абсолютной конфигурации.



**Рисунок 39.** Кристаллические структуры хлорированных комплексов **22b-24b**.

Атомы палладия в этих структурах находятся в ожидаемом искаженном плоскоквадратном координационном окружении *транс*(*P,N*)-конфигурации. Длины связей Pd–C, Pd–P, Pd–Cl и Pd–N имеют характерные для циклопалладированных бензиламинов значения (Таблица 11).

**Таблица 11.** Данные PCA для комплексов **22b-24b** и их известного аналога **X**.

Структура → Параметры ↓				
	$(S_C)$ - <b>X</b> [267]	<i>rac</i> - <b>22b</b> <sup>a)</sup>	$(S_C)$ - <b>23b</b>	$(R_C)$ - <b>24b</b>
Pd–C, Å	2.007	2.007	2.022	2.007
Pd–P, Å	2.261	2.267	2.259	2.257
Pd–N, Å	2.158	2.162	2.148	2.141
Pd–Cl, Å	2.381	2.400	2.372	2.383
$\varpi_{av}$ , °	27.99	26.93	24.27	23.48
$\varpi_{env}$ , °	45.94	41.83	39.82	37.85
Конформация палладацикла	$\Lambda$	$\lambda$	$\lambda$	$\delta$
{C <sup>1</sup> PdN}/{PPdCl}, °	7.55	12.83	6.39	10.93
$\angle N \cdots C^1 \cdots P \cdots Cl$ , °	+7.11	+12.61	+3.69	-9.87
Конфигурация псевдо-тетраэдра	$\Lambda$	$\Lambda$	$\Lambda$	$\Delta$
$\angle C^1-C^2-C^\alpha-C^1$ , °	+91.28	-165.33	+94.85	-94.36
Ориентация $\alpha$ -заместителя	<i>ax</i>	<i>eq</i>	<i>ax</i>	<i>ax</i>
Параметр Флэка	-0.033(14)	–	-0.055(18)	-0.019(14)

<sup>a)</sup> Приведены данные для  $(S_C)$ -энантиомера.

Пятичленные палладациклы комплексов **22b-24b** принимают скрученную конформацию типа конверта с узкими диапазонами значений параметров  $\varpi_{av}$  и  $\varpi_{env}$  (26.9°-23.5° и 41.8-37.9°, соответственно). Эти значения согласуются с данными для первого примера хлорированного ЦПК  $(S_C)$ -**X** [267]. Конформационная хиральность палладациклов и асимметрия тетраэдрического искажения первой координационной сферы палладия легко предсказуемы, так как они определяются АК C\*-стереоцентра. Так, комплексы **22b-24b** кристаллизуются в конформациях  $\Lambda\Lambda(S_C)$  или  $\Delta\delta(R_C)$ . Важной особенностью конформации палладациклов является

ориентация их  $\alpha$ -заместителей. Комплекс **23b** содержит 2-хлорфенильное кольцо в *псевдо-экваториальном* положении, тогда как в продуктах хлорирования по металлизированному кольцу  $\alpha$ -заместитель занимает *псевдо-аксиальную* позицию под давлением хлора при атоме  $C^3$ .

Структура комплексов **22b-24b** в растворах изучена методами ЯМР. *Транс(P,N)*-геометрия координационной сферы подтверждена: (i) смещением сигналов протонов  $H^6$  в сильное поле ( $\delta_H$  6.26-6.40 м.д.), (ii) значениями КССВ  $H^6-P$  (6.2-6.5 Гц), а также (iii) величинами констант спин-спинового взаимодействия  $C^6-P$  и  $C^5-P$  (10.6-11.2 Гц и 5.8 Гц, соответственно) (Таблицы 12-13). Участки хлорирования в комплексах *scal-22b-24b* определены по низкопольному смещению сигналов хлорированных атомов углерода, а также методами гетероядерной корреляции (НМВС и HSQC).

**Таблица 12.** Параметры спектров ЯМР  $^1H$  и  $^{31}P\{^1H\}$  комплексов **10b**, **22b-24b** и их аналога **X**.

Структура → Параметры ↓					
Шифр	<i>rac-10b</i> <sup>a)</sup> [249]	<i>scal-22b</i> <sup>b)</sup>	<i>scal-23b</i> <sup>b)</sup>	<i>rac-24b</i> <sup>b)</sup>	<i>rac-X</i> <sup>b)</sup> [267]
$\delta_H$ , м.д. ( $^nJ_{HP}$ , Гц)					
$H^3$	6.98	6.96	—	—	—
$H^4$	6.92	6.78	6.79	6.80	6.80
$H^5$	6.67 ( $^5J$ 0.5)	6.38 <sup>a</sup> ( $^5J$ 0.8) <sup>c)</sup>	6.33	6.35	6.29
$H^6$	6.88 ( $^4J$ 6.5)	6.39 <sup>a</sup> ( $^4J$ 6.2) <sup>c)</sup>	6.26 ( $^4J$ 6.2)	6.26 ( $^4J$ 6.5)	6.21 ( $^4J$ 6.2)
$H^\alpha$	4.82 ( $^4J$ 4.0)	5.64 ( $^4J$ 4.7)	4.94 ( $^4J$ 5.4)	5.71 ( $^4J$ 5.7)	4.02 ( $^4J$ 6.3)
$NMe^1$	2.95 br.s.	3.04 ( $^4J$ 1.4)	2.95 ( $^4J$ 0.9)	3.03 ( $^4J$ 1.2)	2.85 ( $^4J$ 3.6)
$NMe^2$	2.73 br.s.	2.67 ( $^4J$ 3.2)	2.57 ( $^4J$ 3.5)	2.67 ( $^4J$ 3.6)	2.73 ( $^4J$ 1.7)
$\delta_P$ , м.д.	40.97 <sup>d)</sup>	40.92	39.10	38.89	37.96

<sup>a)</sup> Протонный спектр записан в  $d_8$ -толуоле при 60 °С. <sup>b)</sup> Спектры были записаны в  $CDCl_3$  при комнатной температуре. <sup>c)</sup> Параметры симулированы в программе gNMR 5.0. <sup>d)</sup> Фосфорный спектр был записан в  $CDCl_3$  при комнатной температуре (данная работа).

Значения КССВ ядер  $H^\alpha$  и P заметно увеличиваются в ряду **10b** < **22b** < **23b** < **24b** < **X** в диапазоне 4.0-6.3 Гц (Таблица 12). Известно, что значение констант  $^4J_{HP}$  для метинового протона  $H^\alpha$  изменяются от ~0 Гц до ~7 Гц при его смещении от *псевдо-аксиальной* к *псевдо-экваториальной* позиции в конформациях  $\delta(S_C)/\lambda(R_C)$  и  $\lambda(S_C)/\delta(R_C)$ , соответственно [222]. Таким образом, замещение ароматических протонов (особенно  $H^3$  в металлизированном кольце) хлором в палладациклах приводит к фиксации их наиболее выгодной конформации  $\lambda(S_C)/\delta(R_C)$  с выталкиванием большего  $\alpha$ -заместителя в *псевдо-аксиальную* позицию как в кристалле, так и в растворе. Более выраженный эффект в случае комплекса **X** можно объяснить стерическим отталкиванием  $\alpha$ - $CH_3$  группы от хлора при атоме  $C^3$ , которое отсутствует в других комплексах за счет ортогональной ориентации  $\alpha$ -арильного кольца.

Таблица 13. Основные параметры спектров ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  комплексов **10b**, **22b-24b**.<sup>a)</sup>

Структура → Параметры ↓				
Шифр	<i>scal-10b</i>	<i>scal-22b</i>	<i>scal-23b</i>	<i>scal-24b</i>
$\delta_{\text{C}}$ , м.д. ( $^nJ_{\text{CP}}$ , Гц)				
C <sup>1</sup>	151.19	151.28	153.36	154.18
C <sup>2</sup>	152.23 ( $^3J$ 2.1)	152.65 ( $^3J$ 2.2)	149.59 ( $^3J$ 2.1)	149.72
C <sup>3</sup>	<b>124.24</b>	<b>123.98</b>	<b>128.93</b>	<b>129.19</b>
C <sup>4</sup>	124.00	124.27	125.18	125.23
C <sup>5</sup>	124.91 ( $^4J$ 5.8)	125.20 ( $^4J$ 5.8)	126.38 ( $^4J$ 5.8)	126.52 ( $^4J$ 5.8)
C <sup>6</sup>	137.94 ( $^3J$ 11.2)	138.12 ( $^3J$ 11.1)	136.47 ( $^3J$ 10.9)	136.32 ( $^3J$ 10.6)
C <sup>α</sup>	85.65 ( $^3J$ 2.9)	79.17 ( $^3J$ 2.9)	84.52 ( $^3J$ 2.8)	78.24 ( $^3J$ 2.9)
NMe <sup>1</sup>	50.97 ( $^3J$ 2.9)	51.30 ( $^3J$ 2.9)	51.87 ( $^3J$ 3.0)	52.11 ( $^3J$ 2.7)
NMe <sup>2</sup>	47.63 ( $^3J$ 2.2)	47.34 ( $^3J$ 2.3)	49.55 ( $^3J$ 1.8)	47.58 ( $^3J$ 1.9)
C <sup>1'</sup>	138.20	136.59	138.10	135.73
C <sup>2'</sup>	<b>130.35</b>	<b>135.01</b>	<b>130.60</b>	<b>136.37</b>
C <sup>6'</sup>		131.49 ( $^5J$ 0.5)		131.36
C <sup>3'</sup>	128.52	130.11	128.63	130.09
C <sup>5'</sup>		127.01		127.14
C <sup>4'</sup>		129.34		129.77

<sup>a)</sup> Все спектры записаны в  $\text{CDCl}_3$  при комнатной температуре.

### 3.3.2.4 Определение энантиомерного состава хлорированных палладациклов

Для определения ЭС продуктов хлорирования все выделенные моноядерные комплексы **22b-24b** были переведены в димеры **22a-24a** путем известной [286-287] процедуры вытеснения сильно координированного *P*-донорного лиганда большим избытком хелатирующего агента этилендиамина (en), который затем легко удаляется протонированием (Схема 30).

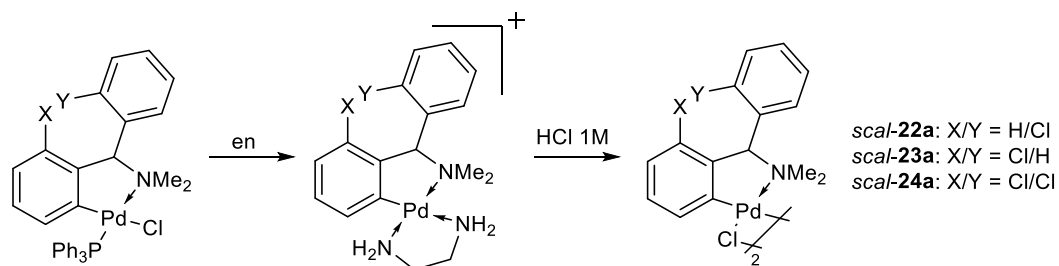
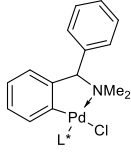
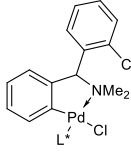
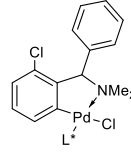
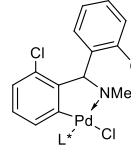


Схема 30. Регенерация димеров **22a-24a** из моноядерных трифенилфосфиновых аддуктов.

Выделение хлорированных ЦПК в виде димеров позволило нам установить их энантиомерный состав разработанным в данной работе методом, основанным на хиральной дериватизации димеров фосфинитом (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> с контролем методом ЯМР <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (Таблица 14).

Характеристики диастереомеров *scal*-**10f**, **22f-24f** иллюстрируют увеличение эффективности переноса хиральной информации за счет повышения конформационной жесткости палладациклов с появлением хлора при атоме С<sup>3</sup> металлизированного фенилена: значение параметра Δδ<sup>SR</sup> увеличивается от 1.64 м.д. в спектре исходного незамещенного ЦПК **10f** до 5.64-5.66 м.д. в спектрах аддуктов **23f** и **24f**.

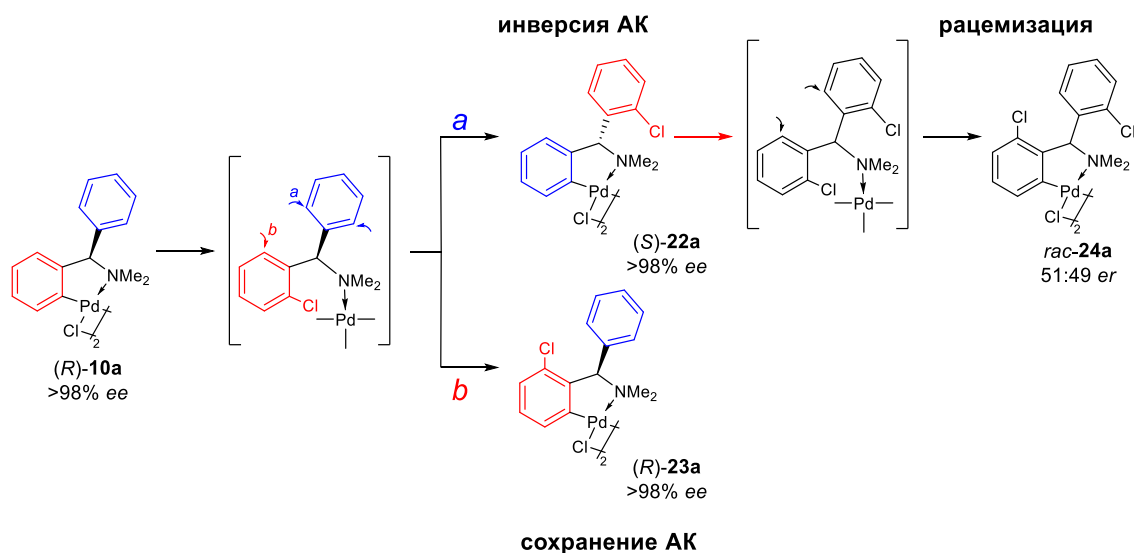
**Таблица 14.** Параметры спектров (1*R*,2*S*,5*R*)-ментилоксидифенилфосфиновых (L<sup>\*</sup>) аддуктов **10f**, **22f-24f** и их стереохимический состав.

Структура → Параметр ↓				
Шифр	<i>scal</i> -( <i>S</i> <sub>C</sub> ,1 <i>R</i> )- <b>10f</b>	<i>scal</i> -( <i>R</i> <sub>C</sub> ,1 <i>R</i> )- <b>22f</b>	<i>scal</i> -( <i>S</i> <sub>C</sub> ,1 <i>R</i> )- <b>23f</b>	<i>rac</i> - <b>24f</b>
δ <sub>P</sub> ( <i>S</i> <sub>C</sub> )-ЦПК, м.д.	109.92	110.03	109.35	109.01
δ <sub>P</sub> ( <i>R</i> <sub>C</sub> )-ЦПК, м.д.	108.28	107.40	103.69	103.37
Δδ <sup>SR</sup> , м.д.	1.64	2.63	5.66	5.64
Энантиомерный состав	60% <i>ee</i> ( <i>S</i> <sub>C</sub> ) 80:20 <i>er</i>	30% <i>ee</i> ( <i>R</i> <sub>C</sub> ) 35:65 <i>er</i>	72% <i>ee</i> ( <i>S</i> <sub>C</sub> ) 86:14 <i>er</i>	2% <i>ee</i> ( <i>S</i> <sub>C</sub> ) 51:49 <i>er</i>

К сожалению, трудоемкость разделения продуктов хлорирования, чреватое искажением диастереомерного состава комплексов, не позволило нам опробовать идею нового механистического критерия на уровне скалематов. Хотя мы получили ожидаемую инверсию АК для продукта *scal*-(*R*<sub>C</sub>)-**22a**, но его энантиомерная чистота уменьшилась до 30% *ee* по сравнению с 60% *ee* в исходном димере *scal*-(*S*<sub>C</sub>)-**10a**. Этот факт можно объяснить либо низкой стереоселективностью реакции, либо влиянием промежуточных стадий разделения, либо ощутимой диастереоселективностью хлорирования скалемической смеси исходного субстрата **10a**, который может существовать в форме *син/анти*-и (*S*<sub>C</sub>,*S*<sub>C</sub>)\*/(*S*<sub>C</sub>,*R*<sub>C</sub>)\*-димеров.

### 3.3.2.5 Реакция с энантиомерно чистым циклопалладированным комплексом

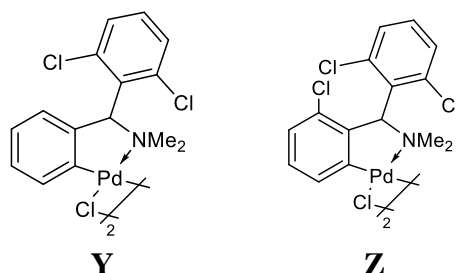
Поэтому далее мы провели дополнительные эксперименты с энантиомерно чистым димером (*R*<sub>C</sub>)-**10a**. После его хлорирования в стандартных условиях абсолютная конфигурация и энантиомерный состав всех палладациклов в реакционной смеси были определены без их выделения с использованием хиральной дериватизации фосфинитом (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> и измерением спектров ЯМР <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} *in situ*. В результате установлено, что исходный димер (*R*<sub>C</sub>)-**10a** (> 98% *ee*) превратился в монохлорированный аналог (*S*<sub>C</sub>)-**22a** с полным обращением АК (> 98% *ee*), а его региоизомер (*R*<sub>C</sub>)-**23a** с полным сохранением АК (> 98% *ee*), тогда как дихлорированный димер *rac*-**24a** полностью рацемизован (51:49 *er*) (Схема 31).



**Схема 31.** Предполагаемая последовательность реакции в соответствии с её стереохимическим результатом (изогнутые стрелки указывают возможные участки палладирования).

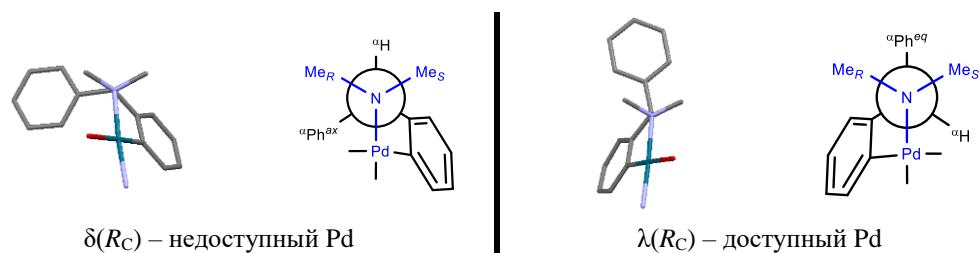
### 3.3.2.6 Предполагаемый механизм реакции

Очевидно, что хлорирование димера **10a** останавливается на стадии образования димеров **22a**, **23a** и **24a**, поскольку мы не наблюдали в реакционных смесях других возможных *орто*-хлорированных комплексов **Y** и **Z** (Рисунок 40). Причина такой селективности лежит в структурных особенностях промежуточных продуктов **22a**, **23a** и **24a**.



**Рисунок 40.** Другие формально возможные *орто*-хлорированные комплексы.

Считается, что хлорирование циклопалладированных соединений протекает через октаэдрические интермедиаты, содержащие Pd<sup>IV</sup> (по меньшей мере в отсутствие карбоксилат-ионов, см. раздел 2.3). В случае конформационно лабильных палладациклов **10a** и **22a**, которые могут принимать нетипичную  $\delta(S_C)/\lambda(R_C)$  конформацию, окислительное присоединение реагента к доступному металлическому центру стерически не осложнено (Рисунок 41).



**Рисунок 41.** Зависимость пространственного окружения апикальных положений от конформации палладацикла (проекция вдоль связи N–C <sup>$\alpha$</sup> ).

Однако, структурные исследования аддуктов палладациклов с фосфином  $\text{Ph}_3\text{P}$  или фосфинитом  $(1R)\text{-MenOPPh}_2$  показали, что внесение атома хлора в металлизированное кольцо значительно увеличивает конформационную жесткость палладациклов (см. раздел 3.2.1.5). Стерическое отталкивание между группами при углероде  $\text{C}^\alpha$  палладацикла и приближающихся групп реагента дестабилизирует октаэдрическую переходную структуру, увеличивая энергию переходного состояния. Таким образом, *орто*-замещение в металлизированном кольце препятствует образованию содержащих  $\text{Pd}^{\text{IV}}$  октаэдрических интермедиатов, необходимых для образования комплексов **Y** и **Z** (Рисунок 41, Схема 32). По нашему мнению, это является главной причиной наблюдаемой региоселективности данной реакции, а также полностью объясняет экстремально низкую реакционную способность *орто*-толил-замещенного палладацикла *rac*-**11a** (Схема 28).

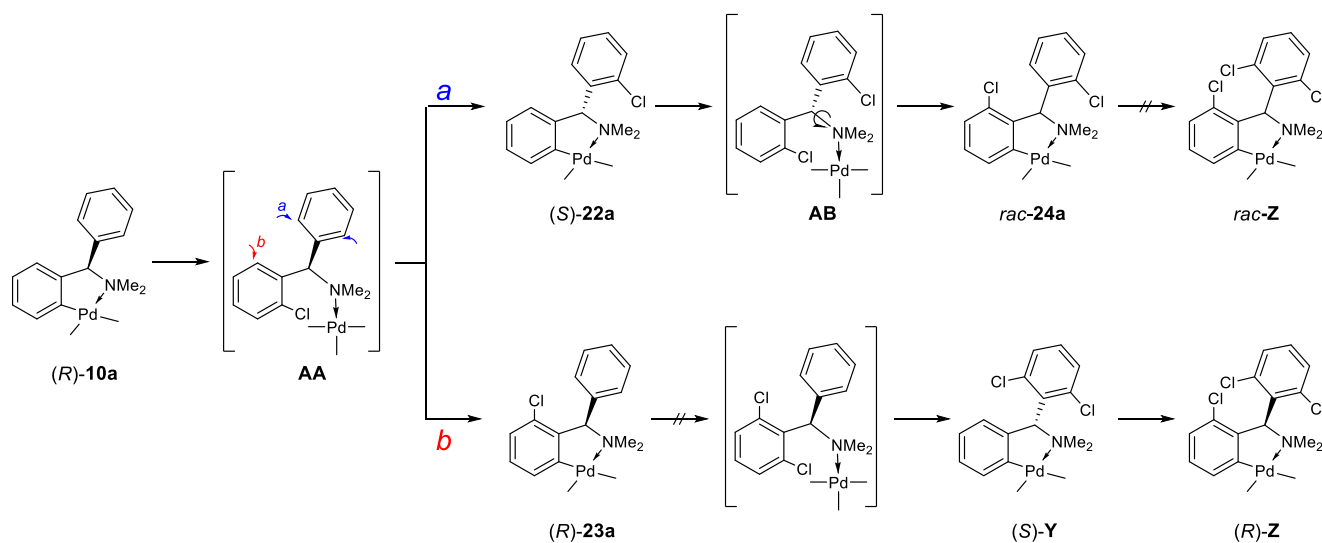


Схема 32. Предположительная последовательность реакции хлорирования.

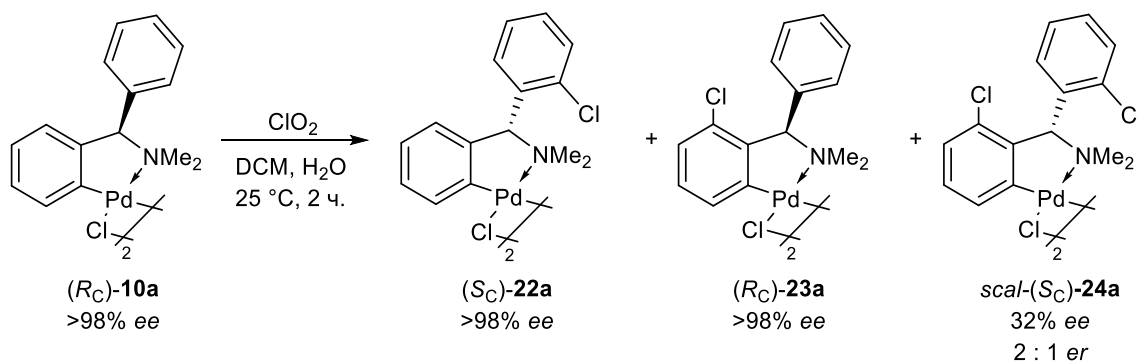
Это позволяет предложить следующую вероятную последовательность превращений в реакции. На первой стадии образуется координационный комплекс **AA** (после ОП/ВЭ), циклопалладирование которого может произойти по незамещенному или хлорированному арильному кольцу (пути **a**, и **b**, соответственно; Схема 32). Статистически и согласно электронным требованиям предпочтительно образование комплекса *(S)*-**22a**, а не его региоизомера *(R)*-**23a** (при комнатной температуре их выходы составили 29% и 3%, соответственно). Комплекс *(S)*-**22a** претерпевает следующее хлорирование с образованием координационного комплекса **AB**. Циклопалладирование лиганда в нем приводит к рацемическому продукту *rac*-**24a**. Комплексы *(R)*-**23a** и *rac*-**24a** (как и *rac*-**11a**, все с *орто*-замещением в металлизированном кольце) далее не подвергаются хлорированию.

### 3.3.2.7 Применение нового механистического теста к реакции с необычным реагентом

В завершение нашей работы мы оценили механизм реакции стехиометрического хлорирования палладациклов с использованием необычного реагента  $\text{ClO}_2$ , ранее открытой в нашей лаборатории [267]. Для этого мы провели хлорирование стереохимических зондов *(R)*-**10a** и *(R)*-



**11a** под действием водного раствора диоксида хлора. Как и следовало ожидать, химический и стереохимический результаты этой реакции в общем согласуются с результатами модельных реакций с NCS (см. раздел 3.3.2.5). Так, стерически перегруженный палладицикл (*R<sub>C</sub>*)-**11a** не реагировал ни при комнатной температуре, ни при умеренном нагревании. Хлорирование энантимерно чистого димера (*R<sub>C</sub>*)-**10a** привело к двум монохлорированным продуктам, (*S<sub>C</sub>*)-**22a** и (*R<sub>C</sub>*)-**23a**, с полным обращением и полным сохранением АК, соответственно. Однако дихлорированный комплекс *scal*-(*S<sub>C</sub>*)-**24a** образовался в виде скалемической смеси с соотношением энантимеров (*S<sub>C</sub>*)/(*R<sub>C</sub>*) 2:1 (33% *er*, Схема 33). Неполная рацемизация последнего продукта **24a** может быть связана со специфической координацией реагента с палладием в переходном состоянии.



**Схема 33.** Механистическое тестирование реакции с участием  $\text{ClO}_2$ .

Полученный результат полностью согласуется с общепризнанным механизмом высокоселективного каталитического хлорирования ароматических субстратов через направляемую гетеродонором активацию связи *орто*-C–H палладием. Стереохимический результат модельной реакции с применением энантимерно чистого димера (*R<sub>C</sub>*)-**10a** в качестве механистического зонда подтверждает хемоселективную функционализацию именно по связи Pd–C циклопалладированного интермедиата в этом процессе, а также в стехиометрическом хлорировании под действием необычного реагента  $\text{ClO}_2$ .

\* \* \*

Таким образом, полученные в данной работе результаты могут служить иллюстрацией практической применимости предложенного нами подхода к изучению механизмов реакций с участием палладициклов.

## 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 4.1. Общая информация

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (400.0 MHz),  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.6 MHz),  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (161.9 MHz) и  $^{119}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$  (71.5 MHz) регистрировали на спектрометре Agilent 400-MR. Измерения проводили при комнатной температуре (если не указано иное) в растворах в  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  или  $d_6$ -толуоле. Химические сдвиги указаны в  $\delta$ -шкале в миллионных долях (м.д.) по отношению к остаточным пикам растворителя:  $\text{CHCl}_3$  ( $\delta_{\text{H}}$  7.26 м.д. для ЯМР  $^1\text{H}$  или  $\delta_{\text{C}}$  77.16 м.д. для ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\delta_{\text{H}}$  5.32 м.д. для ЯМР  $^1\text{H}$  или  $\delta_{\text{C}}$  53.8 м.д. для ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ) или  $\text{CH}_3$ -группы толуола ( $\delta_{\text{H}}$  2.09 м.д. для ЯМР  $^1\text{H}$  или  $\delta_{\text{C}}$  20.4 м.д. для ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ), а также относительно внешних стандартов  $(\text{PhCH}_2)_2\text{Hg}$  ( $\delta_{\text{Hg}}$  -691.7 м.д.) для ЯМР  $^{119}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$  и 85%- $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\delta_{\text{P}}$  0.0 м.д.) для ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Константы спин-спинового взаимодействия  $^nJ_{\text{XY}}$  указаны в Гц. Отнесения сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  проводили на основании экспериментов гомо- и гетероядерного двойного резонанса ( $^1\text{H}\{-^1\text{H}\}$  и  $^1\text{H}\{-^{31}\text{P}\}$ ), COSY, HMQC, HMBC, NOESY и симуляции спектров в программе gNMR [304]. Исследования динамических спектров ЯМР проводили методом анализа формы линий сигналов. Константы скорости обмена для каждой температуры определяли с использованием симуляционного алгоритма DNMR3 программы SPINWORKS 4.1 [305]. Активационные параметры для обменных процессов рассчитаны с использованием уравнения Эйринга. Оптическое вращение измерено на поляриметре A. Krüss Optronic P8000 в ячейке 0.25 дм при комнатной температуре. Температуры плавления измеряли на приборе Electrothermal IA 9000.

Для препаративной колоночной хроматографии использовали силикагели Fluka 60 (63-200 мкм) и Macherey-Nagel 60 (40-63 мкм); для ТСХ – пластины Silufol UV-254. Все доступные растворители и реагенты были получены из коммерческих источников и очищались согласно стандартным процедурам [306].

### 4.2. Реагенты и лиганды

Ртуть чистотой 99.999% (Abcr), KF (Acros), (1*R*,2*S*,5*R*)-ментол  $[\alpha]_{\text{D}}^{22}$  50.0° (с 10, EtOH), хлорид и ацетат палладия(II), этан-1,2-диамин (Carl Roth,  $\geq 99.5\%$ ), диметиламин в виде 30%-ного водного раствора (Aldrich), (*S*<sub>C</sub>)-пролин, (*R*<sub>C</sub>)-валин, (*S*<sub>C</sub>)-*трет*-лейцин, водный раствор  $\text{ClO}_2$  использовались без очистки. Концентрацию водного раствора  $\text{ClO}_2$  (34 ммоль/л) определяли титрованием по методике [307].

(*S*<sub>C</sub>)-пролинат натрия синтезировали простой реакцией нейтрализации: к суспензии (*S*<sub>C</sub>)-пролина (489 мг, 4.25 ммоль) в MeOH (20 мл) добавили раствор NaOH (170 мг, 4.25 ммоль) в MeOH (10 мл), раствор упарили досуха. Остаток сушили в вакууме. Выход соли количественный (582 мг, 4.25 ммоль). (*S*<sub>C</sub>)-*трет*-лейцинат натрия и (*R*<sub>C</sub>)-валинат натрия получали аналогично.

*N,N*-Диметилдифенилметиламин (HL<sup>10</sup>) синтезировали известным методом [261-262] с выходом 83%: т.кип. 133 °С/8 мм рт. ст.; т.пл. 68-69 °С (лит. данные 69 °С [261]); *R<sub>f</sub>* 0.48 (легкий петролейный эфир/этил ацетат 2:1). Найдено (%): С, 85.12; Н, 8.20; N, 6.57. C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N. Вычислено (%): С, 85.26; Н, 8.11; N, 6.63.

ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>H</sub> 2.22 (с, 6H, NMe<sub>2</sub>), 4.08 (с, 1H, α-CH), 7.14-7.22 (м, 2H, ароматические протоны), 7.23-7.33 (м, 4H, ароматические протоны), 7.34-7.54 (м, 4H, ароматические протоны).

*N,N*-Диметил-ди(2'-метилфенил)метиламин (HL<sup>11</sup>) синтезировали известным методом [261] с выходом 79%: т.пл. (EtOH) 65-68 °С (лит. данные 62-65 °С [261]); *R<sub>f</sub>* 0.62 (легкий петролейный эфир/этил ацетат 1:1). Найдено (%): С, 85.10; Н, 8.74; N, 5.86. C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>N. Вычислено (%): С, 85.30; Н, 8.84; N, 5.85.

ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>H</sub> 2.25 (с, 6H, NMe<sub>2</sub>), 2.37 (с, 6H, Me), 4.60 (с, 1H, α-CH), 7.07-7.14 (м, 4H, H<sup>3</sup>, H<sup>4</sup>), 7.15-7.22 (м, 2H, H<sup>5</sup>), 7.61 (д, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H<sup>5</sup>H<sup>6</sup></sub> 7.7, H<sup>6</sup>);

ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>C</sub> 20.27 (с, Me), 44.38 (с, NMe<sub>2</sub>), 67.20 (с, α-C), 126.15 (с, C<sup>5</sup>), 126.51 (с, C<sup>4</sup>), 128.77 (с, C<sup>6</sup>), 130.44 (с, C<sup>3</sup>), 136.33 (с, C<sup>2</sup>), 140.69 (с, C<sup>1</sup>).

(1*R*,2*S*,5*R*)-ментилоксидифенилфосфин (L\*) синтезирован двумя методами.

*Метод А* (модифицированная методика [275]). Раствор Ph<sub>2</sub>PCl (7.3 г, 5.9 мл, 33 ммоль) в диэтиловом эфире (20 мл) по каплям добавили к охлажденному раствору (1*R*)-ментола (5.2 г, 33.3 ммоль) и пиридина (2.6 г, 2.7 мл, 33.3 ммоль) в 1:1 смеси диэтилового эфира с гексаном (100 мл) при -20 °С при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 1 ч.; через 12 ч. отфильтровали соль пиридиния, промыли её гексаном (10 мл), и объединенные фильтраты упарили в вакууме. Неочищенный фосфинит выделили с почти количественным выходом (10.832 г, 31.8 ммоль, 96.4%) в виде вязкого бесцветного масла, кристаллизующегося при охлаждении. На этой стадии спектр ЯМР <sup>31</sup>P (в CDCl<sub>3</sub>) содержал кроме основного сигнала (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> (δ<sub>P</sub> 106.45 м.д., с, 88.5%), также ряд минорных сигналов при δ<sub>P</sub> -23.04, -21.64, 21.44, 28.40, 29.42, 35.38, 36.78, 81.76 м.д. (общей интенсивностью ~11.5%). Образец наиболее чистого фосфинита (>98.5%) был получен с выходом 72% (90 мг; 26.5 ммоль) после пропуска раствора неочищенного масла (125 мг) в ~5:1 смеси легкого петролейного эфира с дихлорметаном через сухую колонку (*d* = 4.5 см, *h* = 2.0 см), содержащую основной Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4 г, нижний слой) и Целит (0.5 г, верхний слой), с элюированием легким петролейным эфиром. Т.пл. 40 °С, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -62.9 (с 2.1, гексан). Лит. данные: [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -56.5 (с 2.1, гексан) [279].

ЯМР <sup>31</sup>P: δ<sub>P</sub> 107.12 м.д.

ЯМР <sup>1</sup>H: δ<sub>H</sub> 0.632 (д, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H<sup>10'</sup>H<sup>7'</sup></sub> 7.0, H<sup>10'</sup>), 0.79-0.88 (м, 1H, H<sup>4a'</sup>), 0.837 (д, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H<sup>9'</sup>H<sup>7'</sup></sub> 7.0, H<sup>9'</sup>), 0.873 (д, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H<sup>8'</sup>H<sup>5'</sup></sub> 6.5, H<sup>8'</sup>), 0.962 (м, 1H, H<sup>3a'</sup>), 1.095 (ддд, 1H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 11.7, <sup>3</sup>J<sub>H<sup>6a'</sup>H<sup>1'</sup></sub> 10.7,

$^3J_{\text{Hбa}'_{\text{H}5'}}$  11.8,  $\text{H}^{6a'}$ ), 1.32-1.41 (м, 2H,  $\text{H}^{2'}$ ,  $\text{H}^{5'}$ ), 1.60-1.66 (м, 2H,  $\text{H}^{4e'}$ ,  $\text{H}^{3e'}$ ), 2.06-2.12 (м, 1H,  $\text{H}^{6e'}$ ), 2.121 (дсепт, 1H,  $^3J_{\text{H}7'_{\text{H}9'}} = ^3J_{\text{H}7'_{\text{H}10'}} = 7.0$ ,  $^3J_{\text{H}7'_{\text{H}2'}}$  2.9,  $\text{H}^{7'}$ ), 3.706 (дддд, 1H,  $^3J_{\text{H}1'_{\text{H}6e'}}$  4.3,  $^3J_{\text{H}1'_{\text{H}2'}}$  10.7,  $^3J_{\text{H}1'_{\text{H}6a'}}$  10.7,  $^3J_{\text{H}P}$  8.7,  $\text{H}^{1'a}$ ); 7.27-7.36 (м, 6H, *мета*-PPh<sub>2</sub>, *пара*-PPh<sub>2</sub>), 7.45-7.50 (м, 4H, *орто*-PPh<sub>2</sub>).

ЯМР  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ :  $\delta_{\text{C}}$  15.47 (с,  $\text{C}^{10'}$ ), 21.00 (с,  $\text{C}^{9'}$ ), 22.13 (с,  $\text{C}^{8'}$ ), 22.84 (с,  $\text{C}^{3'}$ ), 25.30 (с,  $\text{C}^{7'}$ ), 31.78 (с,  $\text{C}^{5'}$ ), 34.35 (с,  $\text{C}^{4'}$ ), 43.47 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  5.1,  $\text{C}^{6'}$ ), 49.25 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  6.3,  $\text{C}^{2'}$ ), 81.25 (д,  $^2J_{\text{CP}}$  18.8,  $\text{C}^{1'}$ ); 128.04 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  6.5, *мета*-C of PPh), 128.11 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  7.1, *мета*-C of PPh), 128.70 (с, *пара*-C of PPh), 129.15 (с, *пара*-C of PPh), 129.96 (д,  $^2J_{\text{CP}}$  21.5, *орто*-C of PPh), 130.88 (д,  $^2J_{\text{CP}}$  22.5, *орто*-C of PPh), 142.65 (д,  $^1J_{\text{CP}}$  92.0, *инсо*-C of PPh), 143.56 (д,  $^1J_{\text{CP}}$  91.7, *инсо*-C of PPh).

*Метод Б* (модифицированная методика [282]). (i). Выделение безводного диметиламина: 30% водный раствор  $\text{Me}_2\text{NH}$  медленно по каплям добавляли к гранулам KOH; образовавшийся газообразный амин сушили пропусканием через слой гранулированного KOH и далее конденсировали его в ловушке при охлаждении до  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ : Т.кип.  $7\text{ }^\circ\text{C}/760\text{ мм рт. ст.}$

(ii). Амидофосфинит  $\text{Ph}_2\text{PNMe}_2$  синтезирован известным методом [282-283] с некоторыми модификациями. К раствору  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  (10.0 г, 0.0453 моль) в смеси диэтиловый эфир/гексан 1:1 (150 мл) при охлаждении ( $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ) и интенсивном перемешивании в атмосфере аргона добавили по каплям охлажденный ( $\sim 0\text{ }^\circ\text{C}$ ) жидкий амин  $\text{Me}_2\text{NH}$  (8.2 г, 12 мл, 0.1812 моль). Реакционную смесь перемешивали при  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 ч, затем ее медленно нагрели до комнатной температуры. Через 12 ч отфильтровали осадок, промыли его гексаном ( $2 \times 25\text{ мл}$ ); органическую фазу упарили в вакууме и остаток очищали перегонкой, что дало целевое соединение (8.9 г, 0.0261 моль, выход 86%) в виде бесцветного порошка: т.кип.  $110\text{ }^\circ\text{C}/1.5\text{ мм рт. ст.}$ , т.пл.  $34\text{ }^\circ\text{C}$  (лит. данные [283]: т.кип.  $112\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ мм рт. ст.}$ , т.пл.  $34\text{ }^\circ\text{C}$ ).

(iii). Синтез фосфинита (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> [282]. Раствор  $\text{Ph}_2\text{PNMe}_2$  (5.5 г, 0.024 моль) и (1*R*)-ментола (3.9 г, 0.025 моль) в безводном 1,2-дихлорэтаноле (20 мл) кипятили в течение 8 ч в атмосфере аргона. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры, осадок отфильтровали, фильтрат упарили в вакууме. Целевое вещество получено с выходом 92% (7.52 г., 0.0221 моль) в виде бесцветного вязкого масла, которое кристаллизуется при охлаждении. На этой стадии спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (в  $\text{CDCl}_3$ ) содержал помимо основного сигнала (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> ( $\delta_{\text{P}}$  107.19 м.д., с, 91.2%), также сигнал  $\text{Ph}_2\text{PNMe}_2$  ( $\delta_{\text{P}}$  64.66 м.д., с, 1.3%) и ряд минорных сигналов при  $\delta_{\text{P}}$  31-37 м.д. (общей интенсивности 7.5%). Раствор фосфинита (400 мг, 1.17 ммоль) в смеси этилацетат/гексан 8:1 пропустили через сухую колонку ( $d = 4\text{ см}$ ,  $h = 4\text{ см}$ ) содержащую  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4 г, нижний слой) и Целит (0.5 г, верхний слой). Кристаллический фосфинит чистотой 99% (данные ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$ ) был выделен с выходом 78% (312 мг, 0.913 ммоль); т.пл.  $42\text{ }^\circ\text{C}$ . ЯМР  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{P}}$  107.12 (с, 99%), 29.29 (с, <0.5%).

### 4.3. Синтез димерных циклопалладированных комплексов.

Димеры ( $R_{pl}$ )- и *rac*-ди- $\mu$ -хлоро-бис{4-(*N*-2,6-диметилфенил)иминометил[2.2]парациклофан-5-ил-*C,N*} дипалладий(II), ( $R_{pl}$ )-**1a** and *rac*-**1a** [271]; ( $R_C$ )-ди- $\mu$ -хлоро-бис{1-(1'-(*N,N*-диметиламино)этил)нафтил-2*C,N*} дипалладий(II), ( $R_C$ )-**2a** [308]; ( $S_C$ )-ди- $\mu$ -хлоро-бис{2-(1'-(*N,N*-диметиламино)этил)фенил-*C,N*} дипалладий(II), ( $S_C$ )-**3a** [309]; *rac*-ди- $\mu$ -хлоро-бис[2-{1'-(диметиламино)этил}ферроценил-*C,N*]дипалладий(II), *rac*-**4a** [212]; ( $S_C$ )-ди- $\mu$ -хлоро-бис{2-[(4'-*трет*-бутил)оксазолин-2'-yl]фенил-*C,N*} дипалладий(II), ( $S_C$ )-**5a** [310]; ди- $\mu$ -хлоро-бис{2-(пиридинил-2'-окси)фенил-*C,N*} дипалладий(II), **6a** [311]; ди- $\mu$ -хлоро-бис[*орто*-(ди-*орто*-толилфосфино)бензил]дипалладий(II), **7a**, [312]; ( $R_C$ ) и *rac*-ди- $\mu$ -хлоро-бис[2-{1'-(диметиламино)бензил} фенил-*C,N*]дипалладий(II), *rac*-**10a** [249]; *rac*- и ( $S_C$ )-ди- $\mu$ -хлоро-бис{2-(1'-диметиламино-2',2'-диметилпропил)фенил-*C,N*} дипалладий(II), *rac*-**13a** и ( $S_C$ )-**13a** [268]; ( $R_C S_N$ )-ди- $\mu$ -хлоро-бис{2-(1'-(*N*-метил-*N*-изопропиламино)этил)нафтил-3*C,N*} дипалладий(II), ( $R_C S_N$ )-**14a** [313]; *rac*- и ( $S_C R_N$ )-ди- $\mu$ -хлоро-бис{2-(1'-(*N*-метил-*N*-изопропиламино)этил)фенил-*C,N*} дипалладий(II), *rac*-**15a** and ( $S_C R_N$ )-**15a** [314]; *rac*- и ( $S_C R_N$ )-ди- $\mu$ -хлоро-бис{2-(1'-(*N*-изопропиламино)этил)фенил-*C,N*} дипалладий(II), *rac*-**16a** и ( $S_C R_N$ )-**16a** [315]; ( $R_C$ )-ди- $\mu$ -хлоро-бис{2-(1'-(*N,N*-диметиламино)этил)нафтил-3*C,N*} дипалладий(II), ( $R_C$ )-**17a** [313]; *rac*-ди- $\mu$ -хлоро-бис{2-(1'-*N*-метиламино-2',2'-диметилпропил)фенил-*C,N*} дипалладий(II), *rac*-**18a** [263]; *rac*-ди- $\mu$ -хлоро-бис{2-(1'-амино-2',2'-диметилпропил)фенил-*C,N*} дипалладий(II), *rac*-**19a** [316]; *rac*-ди- $\mu$ -хлоро-бис{2-{1'-(*N-трет*-бутиламино)этил} фенил-*C,N*]дипалладий(II), *rac*-**20a** [317]; ( $S_C$ )- и ( $R_C$ )-ди- $\mu$ -хлоро-бис{1-(1'-амино)этил)нафтил-2*C,N*} дипалладий(II), ( $S_C$ )- и ( $R_C$ )-**21a** [318] были получены по известным методикам.

*rac*-Ди- $\mu$ -хлор-бис[2-{(*N,N*-диметиламино)(*орто*-толил)метил}-3-метилфенил-*C',N*]дипалладий (*rac*-**11a**) *Метод А*: В раствор амина **HL**<sup>11</sup> (250 мг, 1.0445 ммоль) в MeOH (5 мл) добавили Li<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> (274 мг, 1.0445 ммоль) и NaOAc (86 мг, 1.0445 ммоль) в MeOH (12 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 6 ч при 35 °С, отфильтрованный осадок растворили в ДХМ, пропустили через слой SiO<sub>2</sub> (2 см) и упарили досуха. Получили 333 мг (84%) рацемического димера **11a** в виде лимонно-желтого порошка. После перекристаллизации из смеси ДХМ/гексан т.пл. 194-196 °С (с разл.);  $R_f$  0.75 (толуол/ацетон 5:1). Найдено (%): С, 53.53; Н, 5.04; N, 3.57. С<sub>34</sub>Н<sub>40</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>. Вычислено (%): С, 53.70; Н, 5.30; N, 3.68.

*Метод Б*: Смесь амина **HL**<sup>11</sup> (214 мг, 0.8908 ммоль) и Pd(OAc)<sub>2</sub> (200 мг; 0.8908 ммоль) в MeOH (9 мл) перемешивали в течение 30 ч при комнатной температуре, затем добавили LiCl (400 мг, 9 ммоль) и перемешивали в течение 1 ч. После выделения (аналогично методу А) получили соединение **11a** с выходом 87% (295 мг).

*Метод В: Активация связей C-H и C-N.* Раствор смеси амина **HL<sup>11</sup>** (107 мг, 0.4454 ммоль) и Pd(OAc)<sub>2</sub> (100 мг, 0.4454 ммоль) в 95%-ном водном MeOH (10.5 мл) перемешивали в течение 28 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь обработали LiCl (130 мг, 3.0665 ммоль), через 1 ч отфильтрованный осадок растворили в ДХМ и пропустили через слой силикагеля (2 см). После упаривания раствора выделили смесь циклопалладированных димеров, *rac*-**11a** и его *N*-деметилированного аналога *rac*-**12a** (166 мг).

#### 4.4. Синтез трифенилфосфиновых производных палладациклов

*rac*-Хлоро[2-{(N,N-диметиламино)(орто-толил)метил}-3-метилфенил-C<sup>I</sup>,N](трифенилфосфин-*P*)палладий(II) (*rac*-**11b**). Раствор смеси димера *rac*-**11a** (50 мг, 0.0657 ммоль) в ДХМ (10 мл) с трифенилфосфином (35 мг, 0.1315 ммоль) перемешивали 30 мин при комнатной температуре и упарили досуха. После хроматографической очистки (SiO<sub>2</sub>, *h* = 4 см, *d* = 2 см; элюенты: петролейный эфир, затем его смеси с диэтиловым эфиром 10:1, 7:1 и 5:1) с последующей перекристаллизацией из смеси ДХМ/диэтиловый эфир фосфиновый аддукт *rac*-**11b** выделен с выходом 96% (81 мг, 0.1262 ммоль) в виде светло-желтых кристаллов: т.пл. 205-206 °С (с разл.); R<sub>f</sub> 0.53 (толуол/ацетон 5:1). Найдено (%): С, 65.21; Н, 5.67; N, 2.04. C<sub>35</sub>H<sub>35</sub>ClNPPd. Вычислено (%): С, 65.43; Н, 5.49; N, 2.18.

ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>H</sub> 2.06 (с, 3H, C<sup>3</sup>Me), 2.60 (с, 3H, C<sup>2</sup>Me), 2.62 (д, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> 3.5, 3H, NMe<sup>2</sup>), 3.00 (д, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> 1.0, 3H, NMe<sup>1</sup>), 5.02 (д, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> 5.6, 1H, α-CH), 6.26 (ддд, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H<sup>6</sup>H<sup>5</sup></sub> 8.0, <sup>4</sup>J<sub>H<sup>6</sup>P</sub> 6.7, <sup>4</sup>J<sub>H<sup>6</sup>H<sup>4</sup></sub> 0.9, H<sup>6</sup>), 6.30 (ддд, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H<sup>5</sup>H<sup>6</sup></sub> 8.0, <sup>3</sup>J<sub>H<sup>5</sup>H<sup>4</sup></sub> 7.2, <sup>5</sup>J<sub>H<sup>5</sup>P</sub> 0.5, H<sup>5</sup>), 6.57 (дд, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H<sup>4</sup>H<sup>5</sup></sub> 7.2, <sup>4</sup>J<sub>H<sup>4</sup>H<sup>6</sup></sub> 0.9, H<sup>4</sup>), 7.14-7.20 (м, 1H, H<sup>5</sup>), 7.19-7.25 (м, 1H, H<sup>4</sup>), 7.22-7.27 (м, 1H, H<sup>3</sup>), 7.34-7.42 (м, 6H, *meta*-Ph<sub>3</sub>P), 7.39-7.46 (м, 3H, *para*-Ph<sub>3</sub>P), 7.76-7.83 (м, 6H, *ortho*-Ph<sub>3</sub>P), 8.98 (дд, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H<sup>6</sup>H<sup>5</sup></sub> 7.5, <sup>4</sup>J<sub>H<sup>6</sup>H<sup>4</sup></sub> 1.1, H<sup>6</sup>);

ЯМР <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>C</sub> 20.56 (с, C<sup>2</sup>Me), 21.60 (с, C<sup>3</sup>Me), 47.70 (д, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 2.3, NMe<sup>2</sup>), 52.29 (д, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 3.2, NMe<sup>1</sup>), 77.62 (д, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 2.9, α-C), 125.14 (д, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> 6.1, C<sup>5</sup>), 126.19 (с, C<sup>4</sup>), 126.56 (с, C<sup>5</sup>), 128.11 (с, C<sup>4</sup>), 128.21 (д, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 10.6, *meta*-Ph<sub>3</sub>P), 130.26 (д, <sup>5</sup>J<sub>CP</sub> 1.2, C<sup>6</sup>), 130.52 (д, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> 2.2, *para*-Ph<sub>3</sub>P), 130.89 (с, C<sup>3</sup>), 131.92 (д, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> 49.1, *ortho*-Ph<sub>3</sub>P), 132.47 (с, C<sup>3</sup>), 135.33 (д, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> 11.5, *ortho*-Ph<sub>3</sub>P), 135.99 (д, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 11.6, C<sup>6</sup>), 136.74 (с, C<sup>2</sup>), 137.10 (с, C<sup>1</sup>), 151.98 (д, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 2.2, C<sup>2</sup>), 152.64 (д, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> 1.1, C<sup>1</sup>);

ЯМР <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>P</sub> 39.0.

*rac*-Хлоро[2-{(N-метиламино)(орто-толил)метил}-3-метилфенил-C<sup>I</sup>,N](трифенилфосфин-*P*) палладий(II) (*rac*-**12b**). Раствор смеси димерных комплексов *rac*-**11a** и *rac*-**12a** (166 мг) с фосфином PPh<sub>3</sub> (137 мг, 0.5239 ммоль) в ДХМ (20 мл) перемешивали 30 мин при комнатной температуре, затем упарили досуха. После хроматографического разделения фосфиновых аддуктов (SiO<sub>2</sub>, *h* = 4 см, *d* = 2 см; элюенты: петролейный эфир и его смеси с диэтиловым эфиром 10:1, 7:1 и 5:1) выделили комплексы *rac*-**11b** (243 мг, 0.3786 ммоль, 85%) и *rac*-**12b** (6 мг, 0.0089 ммоль, 2%) в виде бесцветного аморфного осадка. Для минорного аддукта *rac*-**12b**: т.пл. 158-161

°C;  $R_f$  0.33 (смесь толуол/ацетон 5:1). Найдено (%): C, 65.24; H, 5.47; N, 2.14.  $C_{34}H_{33}ClNPPd$ . Вычислено (%): C, 64.98; H, 5.29; N, 2.23.

ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta_H$  1.96 (с, 3H,  $C^3Me$ ), 2.52 (с, 3H,  $C^2Me$ ), 3.13 (дд,  $^3J_{NH}$  6.4,  $^4J_{HP}$  2.5, 3H, NMe), 3.83 (м, 1H, NH), 5.25 (д,  $^4J_{HP}$  5.6, 1H,  $\alpha-CH$ ), 6.30 (дд, 1H,  $J_{HH}$  6.9,  $J_{HP}$  6.9  $H^6$ ), 6.39 (дд, 1H,  $J_{HH}$  7.3,  $J_{HH}$  7.3,  $H^5$ ), 6.64 (д, 1H,  $J$  7.3,  $H^4$ ), 7.17 (м, 1H,  $H^{5'}$ ), 7.22-7.29 (м, 2H,  $H^{3'}$ ,  $H^{4'}$ ), 7.34-7.40 (м, 1H,  $H^6$ ), 7.34-7.46 (м, 9H, *meta*- $Ph_3P$ , *para*- $Ph_3P$ ), 7.72-7.79 (м, 6H, *ortho*- $Ph_3P$ ).

ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta_C$  19.45 (с,  $C^2Me$ ), 21.04 (с,  $C^3Me$ ), 41.69 (д,  $^3J_{CP}$  2.7, NMe), 71.50 (д,  $^3J_{CP}$  2.7,  $\alpha-C$ ), 125.71 (д,  $^4J_{CP}$  5.5,  $C^5$ ), 126.33 (с,  $C^4$ ), 126.54 (с,  $C^{5'}$ ), 128.19 (д,  $^3J_{CP}$  10.6, *meta*- $Ph_3P$ ), 128.86 (с,  $C^6$ ), 129.00 (с,  $C^{4'}$ ), 130.70 (д,  $^4J_{CP}$  2.3, *para*- $Ph_3P$ ), 131.03 (с,  $C^{3'}$ ), 131.35 (д,  $^1J_{CP}$  48.9, *ortho*- $Ph_3P$ ), 133.38 (с,  $C^3$ ), 135.42 (д,  $^2J_{CP}$  12.0, *ortho*- $Ph_3P$ ), 136.06 (д,  $^3J_{CP}$  10.3,  $C^6$ ), 136.11 (с,  $C^2$ ), 138.53 (с,  $C^{1'}$ ), 151.97 (с,  $C^2$ ), 152.60 (с,  $C^1$ ).

ЯМР  $^{31}P\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta_P$  40.6 (с).

#### 4.5. Получение оптически активных палладациклов 10 и 11

##### 1.5.1 Разделение энантиомеров $\alpha-Ph$ -замещенного бензиламинатного $C,N$ -палладацикла

(i) Смесь диастереомеров [2-{1'-(диметиламино)бензил}фенил- $C,N$ ]{( $S_C S_N$ )-пролинато- $N,O$ палладия(II), ( $S_C, S_C S_N$ )/( $R_C, S_C S_N$ )-10c, получена из димера *rac*-10a (100 мг, 0.1420 ммоль) и ( $S_C$ )-пролината натрия (39 мг, 0.2840 ммоль) по описанной методике [249] с выходом 90%, (110 мг). При ее хроматографическом разделении ( $SiO_2$ ,  $h$  42 см,  $d$  1.8 см, элюенты смеси ДХМ/MeOH в соотношении от 100:1 до 10:1) были выделены скалемические ( $S_C$ )-пролинатные аддукты ( $R_C, S_C S_N$ )-10c (39 г, 32%, 79% *de*), и ( $S_C, S_C S_N$ )-10c (15 г, 12%, 82% *de*), а также энантиомерно обогащенный до 79% *ee* димер ( $R_C, R_C$ )-10a (16 г, 16%).

(ii) Смесь диастереомеров [2-{*rac*-1'-(диметиламино)бензил}фенил- $C,N$ ]{( $R_C$ )-валинато- $N,O$ палладия(II), ( $S_C, S_C$ )/( $R_C, S_C$ )-10d, получена аналогичной реакцией димера *rac*-10a (100 мг, 0.1420 ммоль) с ( $R_C$ )-валинатом натрия (33 мг, 0.2840 ммоль) с выходом 92% (113 мг). Хроматографическим разделением этой смеси ( $SiO_2$ ,  $h$  20 см,  $d$  1.8 см, элюенты смеси ДХМ/EtOH в соотношении от 50:1 до 5:1) получены индивидуальный диастереомер ( $S_C, R_C$ )-10d (45 мг, 37%, >98% *de*) и обогащенный до 89% *de* второй диастереомер ( $R_C, R_C$ )-10d (68 мг, 55%).

Данные для диастереомера ( $S_C, R_C$ )-10d: т.пл. 185-190 °C (с разл.);  $R_f$  0.38 (ДХМ/EtOH 9:1);  $[\alpha]_D^{20} +86.5$  (с 0.25; DCM). Найдено (%): C, 55.19; H, 5.87; N, 6.53.  $C_{20}H_{26}N_2O_2Pd$ . Вычислено (%): C, 55.50; H, 6.05; N, 6.47. ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta_H$  1.15 (м, 6H,  $iPr$ ), 2.40-2.55 (м, 1H,  $iPr$ ), 2.50 (с, 3H, NMe), 2.67 (дд, 1H,  $^2J_{NH_{eq}NH_{ax}}$  10.5,  $^3J_{NH_{eq}H_2}$  4.9,  $NH^{eq}$ ), 2.91 (с, 3H, NMe), 3.51 (ддд, 1H,  $^3J_{H_2''NH_{ax}}$  6.5,  $^3J_{H_2''NH_{eq}}$  4.9,  $^3J_{H_2''H_3''}$  4.2,  $H^{2''}$ ), 3.64 (дд, 1H,  $^2J_{NH_{ax}NH_{eq}}$  10.5,  $^3J_{NH_{ax}H_2}$  6.5,  $NH^{ax}$ ), 5.05 (с, 1H,  $\alpha-CH$ ), 6.71 (м, 1H,  $H^3$ ), 6.78 (м, 1H,  $H^6$ ), 6.91-7.00 (м, 2H,  $H^4$ ,  $H^5$ ), 7.39 (м, 3H, *meta/para*- $Ph^a$ ), 7.49 (уш с, 1H, *ortho*- $Ph^a$ ).

ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}$  17.52 (с,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.65 (с,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.48 (с,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 47.19 (с,  $\text{NMe}^{\text{ax}}$ ), 51.59 (с,  $\text{NMe}^{\text{ax}}$ ), 65.09 (с,  $\text{C}^{2''}$ ), 84.23 (с,  $\alpha\text{-C}$ ), 124.49 (с,  $\text{C}^4$ ), 125.00 (с,  $\text{C}^3$ ), 125.60 (с,  $\text{C}^5$ ), 128.55 (с, *m*-Ph<sup>a</sup>), 129.19 (с, *para*-Ph<sup>a</sup>), 131-132 (уш с, *ortho*-Ph<sup>a</sup>), 131.51 (с,  $\text{C}^6$ ), 134.57 (с, *unco*-Ph<sup>a</sup>), 146.38 (с,  $\text{C}^1$ ), 150.96 (с,  $\text{C}^2$ ), 179.40 (с,  $\text{C}^{1''}$ ).

(iii) Смесь диастереомеров [2-{*rac*-1'-(диметиламино)бензил}фенил-*C,N*]{(*S<sub>C</sub>*)-*трет*-лейцинато-*N,O*палладия(II), (*S<sub>C,S<sub>C</sub></sub>*})/(*R<sub>C,S<sub>C</sub></sub>*})-10e, получена аналогичной реакцией димера *rac*-10a (100 мг, 0.1420 ммоль) с (*S<sub>C</sub>*)-*трет*-лейцинатом натрия (43 мг, 0.2840 ммоль) с выходом 95% (120 мг). При хроматографическом разделении этой смеси ( $\text{SiO}_2$ ,  $h$  18 см,  $d$  1.8 см, элюенты смеси ДХМ/ЕтОН в соотношении от 50:1 до 5:1) выделены оба индивидуальных диастереомера, (*R<sub>C,S<sub>C</sub></sub>*})-10e *de* (93 мг, 73%, >98%) и (*S<sub>C,S<sub>C</sub></sub>*})-10e (42 мг, 33%, >98% *de*), а также умеренно обогащенный скалемический димер (*R<sub>C,R<sub>C</sub></sub>*})-10a (6 мг, 6%, 54% *de*).

Данные для диастереомера (*R<sub>C,S<sub>C</sub></sub>*})-10e: т.пл. 176-178 °С (с разл.);  $R_f$  0.45 (ДХМ/ЕтОН 10:1);  $[\alpha]_D^{20}$  -83.8 (с 0.25; ДХМ). Найдено (%): С, 56.36; Н, 6.31; N, 6.34.  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{Pd}$ . Вычислено (%): С, 56.44; Н, 6.32; N, 6.27.

ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  1.31 (с, 9H, *t*Bu), 2.46 (с, 3H,  $\text{NMe}^{\text{eq}}$ ), 2.57 (дд, 1H,  $^3J_{\text{NH}_{\text{eq}}\text{H}_2''}$  1.6,  $^2J_{\text{NH}_{\text{eq}}\text{NH}_{\text{ax}}}$  11.0,  $\text{NH}^{\text{eq}}$ ), 2.89 (с, 3H,  $\text{NMe}^{\text{ax}}$ ), 3.37 (дд, 1H,  $^3J_{\text{H}_2''\text{NH}_{\text{ax}}}$  6.0,  $^3J_{\text{H}_2''\text{NH}_{\text{eq}}}$  1.6,  $\text{H}^{2''}$ ), 4.39 (дд, 1H,  $^2J_{\text{NH}_{\text{ax}}\text{NH}_{\text{eq}}}$  11.0,  $^3J_{\text{NH}_{\text{ax}}\text{H}_2''}$  6.0,  $\text{NH}^{\text{ax}}$ ), 5.05 (с, 1H,  $\alpha\text{-CH}$ ), 6.67 (м, 1H,  $\text{H}^3$ ), 6.81 (м, 1H,  $\text{H}^6$ ), 6.90-6.97 (м, 2H,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^5$ ), 7.33-7.39 (м, 3H, *meta,para*-Ph<sup>a</sup>), 7.44 (уш с, 2H, *ortho*-Ph<sup>a</sup>).

ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}$  27.57 (с,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 33.23 (с,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 46.93 (с,  $\text{NMe}^{\text{eq}}$ ), 51.49 (с,  $\text{NMe}^{\text{ax}}$ ), 68.73 (с,  $\text{C}^{2''}$ ), 84.01 (с,  $\alpha\text{-C}$ ), 46.93 (с,  $\text{NMe}^{\text{eq}}$ ), 124.22 (с,  $\text{C}^4$ ), 124.88 (с,  $\text{C}^3$ ), 125.55 (с,  $\text{C}^5$ ), 124.22 (с,  $\text{C}^4$ ), 128.43 (с, *meta*-Ph<sup>a</sup>), 129.05 (с, *para*-Ph<sup>a</sup>), 130-132 (уш с, *ortho*-Ph<sup>a</sup>), 131.60 (с,  $\text{C}^6$ ), 134.31 (с, *unco*-Ph<sup>a</sup>), 146.52 (с,  $\text{C}^1$ ), 150.72 (с,  $\text{C}^2$ ), 178.85 (с,  $\text{C}^{1''}$ ).

Данные для диастереомера (*S<sub>C,S<sub>C</sub></sub>*})-10e: т.пл. 185-190 °С (с разл.);  $R_f$  0.33 (смесь ДХМ/ЕтОН 10:1);  $[\alpha]_D^{20}$  +12.2 (с 0.25; ДХМ). Найдено (%): С, 56.12; Н, 6.38; N, 6.17.  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{Pd}$ . Вычислено (%): С, 56.44; Н, 6.32; N, 6.27.

ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  1.41 (с, 9H, *t*-Bu), 2.44 (с, 3H,  $\text{NMe}^2$ ), 2.48-2.58 (м, 1H,  $\text{NH}^{\text{eq}}$ ), 2.52 (с, 3H,  $\text{NMe}^1$ ), 3.54 (д, 1H,  $^3J_{\text{H}_2''\text{NH}_{\text{ax}}}$  5.3,  $\text{H}^{2''}$ ), 4.73 (с, 1H,  $\alpha\text{-CH}$ ), 5.38 (дд, 1H,  $^2J_{\text{NH}_{\text{ax}}\text{NH}_{\text{eq}}}$  10.2,  $^3J_{\text{NH}_{\text{ax}}\text{H}_2''}$  5.3,  $\text{NH}^{\text{ax}}$ ), 6.57 (д, 1H,  $J$  7.3,  $\text{H}^3$ ), 7.00 (д, 1H,  $J$  7.3,  $\text{H}^6$ ), 7.02-7.09 (м, 1H,  $\text{H}^4$ ), 7.08-7.16 (м, 1H,  $\text{H}^5$ ), 7.20-7.29 (м, 2H, *meta*-Ph<sup>a</sup>), 7.24-7.33 (м, 1H, *para*-Ph<sup>a</sup>). Не наблюдается сигнал ~7.0-7.5 (*ortho*-Ph<sup>a</sup>);

ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}$  27.95 (с,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 33.12 (с,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 46.60 (с,  $\text{NMe}^2$ ), 49.55 (с,  $\text{NMe}^1$ ), 69.29 (с,  $\text{C}^{2''}$ ), 82.50 (с,  $\alpha\text{-C}$ ), 124.41 (с,  $\text{C}^4$ ), 125.74 (с,  $\text{C}^3$ ), 126.03 (с,  $\text{C}^5$ ), 128.06 (с, *meta*-Ph<sup>a</sup>), 129.07 (с, *para*-Ph<sup>a</sup>), 132.17 (с,  $\text{C}^6$ ), 132.40 (с, *unco*-Ph<sup>a</sup>), 147.60 (с,  $\text{C}^1$ ), 150.85 (с,  $\text{C}^2$ ), 178.86 (с,  $\text{C}^{1''}$ ).



### 1.5.2 Разделение энантиомеров $\alpha$ -<sup>o</sup>Tol-замещенного бензиламинатного C,N-палладацикла

(i) Смесь диастереомеров [2- $\{(N,N\text{-диметиламино})(\text{орто-толил})\text{метил}\}$ 3-метилфенил- $C^I,N$   $\{(S_C,S_C S_N)\text{-пролинато-}N,O\}$ палладия(II),  $(S_C,S_C S_N)/(R_C,S_C S_N)$ -**11c**. В суспензию димера *rac*-**11a** (212 мг, 0.2788 ммоль) в ДХМ (3 мл) добавили раствор 10%-ного избытка  $(S_C)$ -пролината натрия (84 мг, 0.6134 ммоль) в MeOH (4 мл), смесь перемешивали 30 мин при комнатной температуре, растворитель упарили в вакууме. Остаток растворили в воде и экстрагировали дихлорметаном (3×10 мл), органические фазы отделили, высушили над сульфатом натрия и упарили досуха. Выделили смесь диастереомеров  $(R_C,S_C S_N)$ -**11c** и  $(S_C,S_C S_N)$ -**11c** в соотношении 1:1 с выходом 97% (0.248 г, 0.5404 ммоль).  $R_f$  0.37 для  $(R_C,S_C S_N)$ -**11c** и 0.24 для  $(S_C,S_C S_N)$ -**11c** (ДХМ/EtOH 9:1),  $[\alpha]_D^{20} +106.7$  ( $c$  0.25; ДХМ). ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ): два набора сигналов, соответствующих диастереомерам  $(R_C,S_C S_N)$ -**11c** и  $(S_C,S_C S_N)$ -**11c** (см. ниже).

После хроматографического разделения этой смеси ( $SiO_2$ ,  $h$  12 см,  $d$  1.5 см, элюенты: смеси ДХМ/EtOH в соотношении от 50:1 до 1:1) выделили энантиомерно чистый ( $[\alpha]_D^{20} = -371$  ( $c$  0.25; ДХМ)) димер  $(R_C,R_C)$ -**11a** (27 мг, 27% на атом палладия) в виде светло-желтого аморфного порошка и индивидуальные диастереомеры  $(R_C,S_C S_N)$ -**11c** (166 мг, 65%, >98% *de*) и  $(S_C,S_C S_N)$ -**11c** (248 мг, 97%, >98% *de*) в виде бесцветных аморфных порошков.

Данные для диастереомера  $(R_C,S_C S_N)$ -**11c**: т.пл. 194-196 °C (с разл.);  $R_f$  0.37 (ДХМ/EtOH 9:1);  $[\alpha]_D^{20} = -160.0$  ( $c$  0.25; ДХМ). Найдено (%): C, 57.69; H, 5.79; N, 5.88.  $C_{22}H_{28}N_2O_2Pd$ . Вычислено (%): C, 57.58; H, 6.15; N, 6.10.

ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta_H$  1.71 (м, 1H,  $^2J_{H^4''2H^4''1} -12.9$ ,  $^3J_{H^4''2H^5''2} 9.4$ ,  $^3J_{H^4''2H^3''2} 9.2$ ,  $^3J_{H^4''2H^5''1} 7.2$ ,  $^3J_{H^4''2H^3''1} 7.1$ ,  $H^{4''2}$ ), 1.95 (с, 3H,  $C^3Me$ ), 1.97 (м, 1H,  $^2J_{H^4''1H^4''2} -12.9$ ,  $^3J_{H^4''1H^3''1} 8.5$ ,  $^3J_{H^4''1H^5''2} 7.3$ ,  $^3J_{H^4''1H^3''2} 5.3$ ,  $^3J_{H^4''1H^5''1} 4.0$ ,  $H^{4''1}$ ), 2.07 (м, 1H,  $^2J_{H^3''2H^3''1} -13.2$ ,  $^3J_{H^3''2H^2''} 9.1$ ,  $^3J_{H^3''2H^4''2} 9.2$ ,  $^3J_{H^3''2H^4''1} 5.3$ ,  $H^{3''2}$ ), 2.36 (с, 3H,  $NMe^{eq}$ ), 2.38 (м, 1H,  $^2J_{H^3''1H^3''2} -13.2$ ,  $^3J_{H^3''1H^4''1} 8.5$ ,  $^3J_{H^3''1H^4''2} 7.1$ ,  $^3J_{H^3''1H^2''} 3.9$ ,  $H^{3''1}$ ), 2.49 (с, 3H,  $C^2Me$ ), 3.14 (с, 3H,  $NMe^{ax}$ ), 3.35 (м, 1H,  $^2J_{H^5''2H^5''1} -11.4$ ,  $^3J_{H^5''2NH} 10.2$ ,  $^3J_{H^5''2H^4''2} 9.4$ ,  $^3J_{H^5''2H^4''1} 7.3$ ,  $H^{5''2}$ ), 3.54 (м, 1H,  $^2J_{H^5''1H^5''2} -11.4$ ,  $^3J_{H^5''1H^4''2} 7.2$ ,  $^3J_{H^5''1NH} 6.3$ ,  $^3J_{H^5''1H^4''1} 4.0$ ,  $H^{5''1}$ ), 3.62 (м, 1H,  $^3J_{NH^5''2} 10.2$ ,  $^3J_{NH^2''} 7.0$ ,  $^3J_{NH^5''1} 6.3$ , NH), 4.04 (м, 1H,  $^3J_{H^2''H^3''2} 9.2$ ,  $^3J_{H^2''NH} 7.0$ ,  $^3J_{H^2''H^3''1} 3.9$ ,  $H^{2''}$ ), 4.93 (с, 1H,  $\alpha\text{-CH}$ ), 6.73 (д, 1H,  $J$  7.5,  $H^6$ ), 6.74 (д, 1H,  $J$  7.4,  $H^4$ ), 6.87 (дд, 1H,  $J$  7.5,  $J$  7.5,  $H^5$ ), 7.14-7.18 (м, 1H,  $H^4$ ), 7.15-7.18 (м, 1H,  $H^3$ ), 7.16-7.22 (м, 1H,  $H^5$ ), 8.34 (м, 1H,  $H^6$ );

ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta_C$  20.47 (с,  $C^2Me$ ), 20.73 (с,  $C^3Me$ ), 25.04 (с,  $C^{4''}$ ), 29.57 (с,  $C^{3''}$ ), 47.56 (с,  $NMe^{eq}$ ), 52.12 (с,  $C^{5''}$ ), 54.70 (с,  $NMe^{ax}$ ), 65.65 (с,  $C^{2''}$ ), 77.25 (с,  $\alpha\text{-C}$ ), 125.54 (с,  $C^5$ ), 126.75 (с,  $C^4$ ), 126.93 (с,  $C^5$ ), 128.37 (с,  $C^4$ ), 129.71 (с,  $C^6$ ), 129.80 (с,  $C^6$ ), 130.78 (с,  $C^3$ ), 133.06 (с,  $C^3$ ), 135.78 (с,  $C^1$ ), 136.97 (с,  $C^2$ ), 146.72 (с,  $C^1$ ), 151.94 (с,  $C^2$ ), 179.88 (с,  $C^{1''}$ );

Данные для диастереомера ( $S_C, S_C S_N$ )-**11c**: т.пл. 203-204 °С (с разл.);  $R_f$  0.24 (ДХМ/ЕтОН 9:1);  $[\alpha]_D^{20} = +326.7$  (с 0.25; ДХМ). Найдено (%): С, 57.45; Н, 6.26; N, 5.86.  $C_{22}H_{28}N_2O_2Pd$ . Вычислено (%): С, 57.58; Н, 6.15; N, 6.10.

ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta_H$  1.75 (м, 1H,  $H^{4''}$ ), 1.97 (с, 3H,  $C^3Me$ ), 2.09 (м, 1H,  $H^{4''}$ ), 2.32 (м, 2H,  $H^{3''}$ ), 2.40 (с, 3H,  $NMe^{eq}$ ), 2.51 (с, 3H,  $C^2Me$ ), 3.04 (с, 3H,  $NMe^{ax}$ ), 3.43 (м, 2H,  $H^{5''}$ ), 3.57 (м, 1H, NH), 4.16 (м, 1H,  $H^{2''}$ ), 4.92 (с, 1H,  $\alpha-CH$ ), 6.72 (д,  $J$  7.5, 1H,  $H^4$ ), 6.75 (д,  $J$  7.4, 1H,  $H^6$ ), 6.88 (дд,  $J$  7.5,  $J$  7.5, 1H,  $H^5$ ), 7.12-7.19 (м, 1H,  $H^{5'}$ ), 7.15-7.20 (м, 1H,  $H^4$ ), 7.16-7.20 (м, 1H,  $H^{3'}$ ), 8.34 (м, 1H,  $H^6$ );

ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta_C$  20.50 (с,  $C^2Me$ ), 20.70 (с,  $C^3Me$ ), 26.09 (с,  $C^{4''}$ ), 30.46 (с,  $C^{3''}$ ), 47.25 (с,  $NMe^{eq}$ ), 53.62 (с,  $C^{5''}$ ), 54.54 (с,  $NMe^{ax}$ ), 65.23 (с,  $C^{2''}$ ), 77.25 (с,  $\alpha-C$ ), 125.73 (с,  $C^5$ ), 126.63 (с,  $C^6$ ), 126.94 (с,  $C^5$ ), 128.38 ( $C^4$ ), 129.34 (с,  $C^4$ ), 129.73 (с,  $C^6$ ), 130.77 (с,  $C^3$ ), 132.93 (с,  $C^3$ ), 135.80 (с,  $C^1$ ), 137.06 (с,  $C^2$ ), 147.47 (с,  $C^1$ ), 151.33 (с,  $C^2$ ), 180.72 (с,  $C^{1''}$ ).

(ii) ( $R_C$ )-Энантиомер ди- $\mu$ -хлоро-бис[2- $\{(N,N$ -диметиламино)(*орто*-толил)метил}-3-метилфенил- $C^I, N$ ]дипалладия, ( $R_C$ )-**11a**. Раствор индивидуального диастереомера ( $R_C, S_C S_N$ )-**11c** (34 мг, 0.0741 ммоль) в ДХМ (10 мл) обработали 1M водным раствором HCl (10 мл) при энергичном встряхивании в течение 10 мин. Органическую фазу отделили, сушили над  $Na_2SO_4$ , упарили досуха и выделили димер ( $R_C$ )-**11a** с количественным выходом (28 мг, 0.037 ммоль) и оптической чистотой  $> 98\%$  *ee* (по данным ЯМР  $^{31}P\{^1H\}$  после обработки димера фосфинитом (1*R*)-MentOPPh<sub>2</sub>): т.пл. 197-198 °С (с разл.);  $R_f$  0.75 (смесь толуол/ацетон 5:1);  $[\alpha]_D^{20} = -371.3$  (с 0.25; ДХМ). Найдено (%): С, 54.08; Н, 5.36; N, 3.43.  $C_{34}H_{40}Cl_2N_2Pd_2$ . Вычислено (%): С, 53.70; Н, 5.30; N, 3.68%.

### 1.5.3 Проверка конфигурационной устойчивости димеров ( $R_C$ )-**10a** и ( $R_C$ )-**11a**.

Общая методика: в раствор энантиомерно чистого димера (0.0132 ммоль) в 5 мл растворителя добавляли 100 экв. основания (1.132 ммоль) и перемешивали при комнатной температуре 24 ч. или при кипячении в течение 3 ч. Растворитель удаляли в вакууме, остаток обрабатывали раствором (1*R*)-MentOPPh<sub>2</sub> (0.0290 ммоль) в  $CDCl_3$  и регистрировали спектр ЯМР  $^{31}P\{^1H\}$  для определения энантиомерного состава (см. раздел 3.2.2).

(а) Раствор ( $R_C, R_C$ )-**10a** в толуоле кипятили без основания: образование палладиевой черни не наблюдалось. ЯМР  $^{31}P\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta_P$  108.28 (( $R_C, 1R$ )-**10f**); 106.95 ((1*R*)-MentOPPh<sub>2</sub>).

(б) Раствор ( $R_C, R_C$ )-**11a** в толуоле кипятили без основания: образование палладиевой черни не наблюдалось. ЯМР  $^{31}P\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta_P$  104.09 (( $R_C, 1R$ )-**11f**); 106.95 ((1*R*)-MentOPPh<sub>2</sub>).

(в) Раствор ( $R_C, R_C$ )-**11a** в метаноле кипятили без основания: образование палладиевой черни не наблюдается. ЯМР  $^{31}P\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta_P$  104.09 (( $R_C, 1R$ )-**11f**); 106.95 ((1*R*)-MentOPPh<sub>2</sub>).

(г) Раствор ( $R_C, R_C$ )-**11a** в толуоле с KF перемешивали при комнатной температуре: образование палладиевой черни не наблюдается. ЯМР  $^{31}P\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta_P$  104.09 (( $R_C, 1R$ )-**11f**); 106.95 ((1*R*)-MentOPPh<sub>2</sub>).

(д) Кипятили раствор из опыта (г): образовалась чернь. ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{P}}$  104.09 (( $R_{\text{C}},1R$ )-**11f**); 106.95 (( $1R$ )-MentOPPh $_2$ ).

(е) Раствор смеси ( $R_{\text{C}},R_{\text{C}}$ )-**11a** с  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в метаноле перемешивали при комнатной температуре: образование палладиевой черни. ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{P}}$  104.09 (( $R_{\text{C}},1R$ )-**11f**); 106.95 (( $1R$ )-MentOPPh $_2$ ).

(ж) Кипятили раствор из опыта (е): обильное выделение черни, полное разложение димера. ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{P}}$  106.95 (( $1R$ )-MentOPPh $_2$ ).

#### 4.6. Редокс-переметаллирование $S,N$ - и $S,P$ -палладациклов с металлической ртутью

( $R_{\text{Pl}}$ )-{4-( $N$ -2,6-Диметилфенил)иминометил[2.2]парацикофан-5-ил}меркури(II) хлорид, ( $R_{\text{Pl}}$ )-**1Hg**. Смесь энантимерно чистого димера ( $R_{\text{Pl}}$ )-**1a** (0.0151 г, 0.0157 ммоль) и избытка металлической ртути (1.8917 г, 9.4307 ммоль, 277 экв.) в толуоле (15 мл) интенсивно перемешивали в течение 1 ч при 90 °С на воздухе. На этой стадии ЦПК полностью прореагировал (данные ТСХ). После удаления металлической ртути светло-желтый раствор упарили в вакууме досуха. После хроматографической очистки сухого остатка на силикагеле ( $h = 4$  см,  $d = 2$  см; элюенты: петролейный эфир, смеси петролейный эфир/диэтиловый эфир 10:1, 7:1 и 5:1) выделен хлорид арилртути ( $R_{\text{Pl}}$ )-**1Hg** (0.0162 г, 90%) в виде светло-желтого аморфного порошка. Т.пл. 236-239 °С;  $R_{\text{f}} = 0.28$  (петролейный эфир/диэтиловый эфир 3:2); 0.27 (толуол).  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = 507.6^\circ$  (с 0.11, ДХМ). Найдено (%): С 52.67; Н 4.32.  $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{NCiHg}$ . Вычислено (%): С 52.27; Н 4.21.

ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): ароматические протоны [2.2]парацикофана:  $\delta$  6.43 (дд, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8,  $^4J_{\text{HH}}$  1.9, H $^{13}$ ), 6.56 (дд, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8,  $^4J_{\text{HH}}$  1.9, H $^{12}$ ), 6.57 (д, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  7.7, H $^7$ ), 6.59 (дд, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8,  $^4J_{\text{HH}}$  1.9, H $^{16}$ ), 6.63 (дд, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8,  $^4J_{\text{HH}}$  1.9, H $^{15}$ ), 6.83 (дд, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  7.7,  $^4J_{\text{HHg}}$  78.0, H $^8$ ); метиленовые протоны [2.2]парацикофана: 2.89 (ддд, 1H,  $^2J_{\text{HH}}$  13.3,  $^3J_{\text{HH}}$  6.6,  $^3J_{\text{HH}}$  10.3, H $^{10\text{s}}$ ), 3.06 (ддд, 1H,  $^2J_{\text{HH}}$  14.0,  $^3J_{\text{HH}}$  6.6,  $^3J_{\text{HH}}$  10.4, H $^{9\text{a}}$ ), 3.17 (ддд, 1H,  $^2J_{\text{HH}}$  13.5,  $^3J_{\text{HH}}$  4.0,  $^3J_{\text{HH}}$  10.9, H $^{2\text{s}}$ ), 3.24 (ддд, 1H,  $^2J_{\text{HH}}$  13.5,  $^3J_{\text{HH}}$  4.0,  $^3J_{\text{HH}}$  10.8, H $^{1\text{a}}$ ), 3.27 (ддд, 1H,  $^2J_{\text{HH}}$  13.5,  $^3J_{\text{HH}}$  3.7,  $^3J_{\text{HH}}$  10.9, H $^{1\text{s}}$ ), 3.29 (ддд, 1H,  $^2J_{\text{HH}}$  13.3,  $^3J_{\text{HH}}$  2.1,  $^3J_{\text{HH}}$  10.4, H $^{10\text{a}}$ ), 3.39 (ддд, 1H,  $^2J_{\text{HH}}$  13.5,  $^3J_{\text{HH}}$  3.7,  $^3J_{\text{HH}}$  10.8, H $^{2\text{a}}$ ), 3.59 (ддд, 1H,  $^2J_{\text{HH}}$  14.0,  $^3J_{\text{HH}}$  2.1,  $^3J_{\text{HH}}$  10.3, H $^{9\text{s}}$ ); протоны боковой цепи: 2.30 (с, 6H, 2Me), 7.01-7.05 (м, 1H, часть А системы АВ $_2$ ,  $J_{\text{AB}}$  7.5, *para*-H of C $_6$ H $_3$ ), 7.13 (пс д, 2H, часть В системы АВ $_2$ ,  $J_{\text{AB}}$  7.5, *meta*-H, C $_6$ H $_3$ ), 8.63 (с, 1H,  $J_{\text{HHg}}$  10.4, CH=N).

ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): ароматические углероды [2.2]парацикофана:  $\delta$  131.69 (C $^{12}$ ), 133.01 (C $^{15}$ ), 133.16 (C $^{16}$ ), 133.66 (C $^{13}$ ), 135.93 ( $J_{\text{CHg}}$  202, C $^8$ ), 136.11 ( $J_{\text{CHg}}$  30, C $^7$ ), 138.85 (C $^{11}$ ), 138.11 ( $J_{\text{CHg}}$  48, C $^5$ ), 139.10 (C $^{14}$ ), 144.04 ( $J_{\text{CHg}}$  164, C $^6$ ), 153.80 (C $^4$ ), 146.36 ( $J_{\text{CHg}}$  91, C $^3$ ); метиленовые углероды [2.2]парацикофана: 33.54 ( $J_{\text{CHg}}$  23, C $^9$ ), 35.79 (C $^1$ ), 36.17 (C $^{10}$ ), 41.31 ( $J_{\text{CHg}}$  125, C $^2$ ); углероды боковой цепи: 19.04 (Me), 124.73 (*p*-C), 128.30 (*o*-C), 128.44 (*m*-C), 149.42 (*i*-C), 161.96 ( $J_{\text{CHg}}$  118, CH=N).

ЯМР  $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{Hg}}$  -977.6 м.д. (с).

*rac*-{4-(*N*-2,6-Диметилфенил)иминометил[2.2]парацикофан-5-ил}ртути(II) хлорид, *rac*-**1Hg**. (i). Аналогичная реакция димера *rac*-**1a** с избытком ртути (300 экв.) в толуоле при комнатной температуре в течение 48 ч на воздухе привела к соединению *rac*-**1Hg** с выходом 60%. Т.пл. (с разл.) 239-241 °С;  $R_f = 0.27$  (толуол); 0.28 (петролейный эфир/ДХМ 3:2). Монокристаллы *rac*-**1Hg**, пригодные для РСА получены медленным испарением растворителя из его раствора в смеси толуол/легкий петролейный эфир/хлороформ.

(ii). Та же реакция в течение 3 ч в кипящем толуоле привела к продукту *rac*-**1Hg** с выходом 90%.

(*R\_C*)-{1-(1'-(*N,N*-диметиламино)этил)нафтил}ртути(II) хлорид, (*R\_C*)-**2Hg**. (i). Смесь димера (*R\_C*)-**2a** (0.0400 г, 0.0588 ммоль) с избытком металлической ртути (7.780 г, 38.79 ммоль, 330 экв.) в толуоле (15 мл) интенсивно перемешивали 9 ч при 70 °С в атмосфере аргона, при этом цвет изменялся от светло-желтого до почти бесцветного. После удаления ртути раствор упарили досуха. После хроматографической очистки на силикагеле ( $h = 4$  см,  $d = 2.5$  см; элюенты петролейный эфир и смесь петролейный эфир/диэтиловый эфир 3:1) выделили продукт (*R\_C*)-**2Hg** (0.0411 г, 0.0946 ммоль, 80%) в виде бесцветного аморфного порошка. После медленной перекристаллизации из смеси ДХМ/диэтиловый эфир/петролейный эфир комплекс (*R\_C*)-**2Hg** получен в виде бесцветных нитевидных кристаллов (0.0246 г, 0.0566 ммоль, 48%). Т.пл. 159-161 °С;  $R_f = 0.59$  (петролейный эфир/диэтиловый эфир 4:1);  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -40^\circ$  (с 0.25,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Найдено (%): С 38.68; Н 3.60; N 3.16.  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{NClHg}$ . Вычислено (%): С 38.72; Н 3.71; N 3.22.

ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): ароматические протоны:  $\delta_{\text{H}}$  7.48 (дд, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  8.1,  $^4J_{\text{HH}}$  1.4, H<sup>6</sup>), 7.53 (дд, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  8.3,  $^4J_{\text{HH}}$  1.8, H<sup>7</sup>), 7.56 (д, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  8.1,  $^3J_{\text{HHg}}$  187, H<sup>3</sup>), 7.72 (д, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  8.1,  $^3J_{\text{HHg}}$  54, H<sup>4</sup>), 7.87 (дд, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  8.1,  $^4J_{\text{HH}}$  1.8, H<sup>5</sup>), 8.05 (уш д, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  8.3, H<sup>8</sup>); протоны боковой цепи: 1.42 (д, 3H,  $^3J_{\text{HH}}$  6.7,  $\alpha$ -Me), 2.16 (уш с,  $\Delta\nu_{1/2} \geq 120$  Hz, 3H, NMe), 2.56 (уш с,  $\Delta\nu_{1/2} \geq 120$  Hz, 3H, NMe), 4.48 (кв, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  6.7,  $\alpha$ -CH).

ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): ароматические углероды:  $\delta_{\text{C}}$  129.04 ( $J_{\text{CHg}}$  9, C<sup>5</sup>), 121.83 ( $J_{\text{CHg}}$  20, C<sup>8</sup>), 125.89 ( $J_{\text{CHg}}$  6, C<sup>6</sup>), 126.32 ( $J_{\text{CHg}}$  18, C<sup>7</sup>), 126.93 ( $J_{\text{CHg}}$  208, C<sup>4</sup>), 131.56 ( $J_{\text{CHg}}$  194, C<sup>9</sup>), 133.69 ( $J_{\text{CHg}}$  134, C<sup>3</sup>), 133.78 (C<sup>10</sup>), 145.01 ( $J_{\text{CHg}}$  2495, C<sup>2</sup>), 147.09 ( $J_{\text{CHg}}$  51, C<sup>1</sup>); углероды боковой цепи: 23.45 ( $\alpha$ -Me), 42.3 (уш с, NMe<sub>2</sub>), 44.2 (уш с, NMe<sub>2</sub>), 60.97 ( $J_{\text{CHg}}$  106,  $\alpha$ -CH).

ЯМР  $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{Hg}}$  -905.3 м.д. (с).

(ii). Та же реакция при комнатной температуре в течение 6 дней на воздухе приводит к продукту (*R\_C*)-**2Hg** с выходом 7.8%.

(*S\_C*)-{2-(1'-(*N,N*-диметиламино)этил)фенил}ртути(II) хлорид, (*S\_C*)-**3Hg**. (i). Смесь димера (*S\_C*)-**3a** (0.0400 г, 0.0689 ммоль) с металлической ртутью (9.127 г, 45.50 ммоль, 330 экв.) в

толуоле (15 мл) интенсивно перемешивали 4 дня при комнатной температуре в атмосфере аргона. После удаления ртути раствор упарили досуха. После хроматографической очистки ( $h = 4$  см,  $d = 2.5$  см; элюенты легкий петролейный эфир и смесь легкий петролейный эфир/диэтиловый эфир 2:1) выделили продукт (*S<sub>C</sub>*)-**3Hg** (0.0292 г, 0.076 ммоль, 55%) в виде бесцветного аморфного порошка. Т.пл. 75-78 °С,  $R_f = 0.36$  (смесь легкий петролейный эфир/диэтиловый эфир 4:1);  $[\alpha]_D^{22} = +51^\circ$  (с 0.25, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Найдено (%): С 31.85; Н 3.74; N 3.49. С<sub>10</sub>Н<sub>14</sub>NCIHg. Вычислено (%): С 31.26; Н 3.67; N 3.64.

ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): ароматические протоны:  $\delta_H$  7.22 (м, 2H, H<sup>3</sup>, H<sup>5</sup>), 7.23 (м, 1H, H<sup>4</sup>), 7.41 (м, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HHg</sub> 223, H<sup>6</sup>); протоны боковой цепи: 1.31 (д, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.7,  $\alpha$ -Me), 2.27 (с, 6H, NMe<sub>2</sub>), 3.51 (кв, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.7, <sup>3</sup>J<sub>HHg</sub> 24,  $\alpha$ -CH).

ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>): ароматические углероды:  $\delta_C$  128.50 ( $J_{CHg}$  169, C<sup>3</sup>), 128.81 ( $J_{CHg}$  31, C<sup>4</sup>), 132.21 ( $J_{CHg}$  214, C<sup>5</sup>), 137.32 ( $J_{CHg}$  140, C<sup>6</sup>), 147.04 ( $J_{CHg}$  2464, C<sup>1</sup>), 150.73 ( $J_{CHg}$  49, C<sup>2</sup>); углероды боковой цепи: 21.77 ( $\alpha$ -Me), 42.52 (NMe<sub>2</sub>), 66.05 ( $J_{CHg}$  93,  $\alpha$ -CH).

ЯМР <sup>199</sup>Hg{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{Hg}$  -933.4 ppm (с).

(ii). Та же реакция при 70 °С в течение 8 ч на воздухе привела к (*S<sub>C</sub>*)-**3Hg** с выходом 78%.

*rac*-[2-{1'-(Диметиламино)этил}ферроценил]ртути(II) хлорид, *rac*-**4Hg**. (i). Смесь димера *rac*-**4a** (0.180 г, 0.2261 ммоль) и ртути(0) (27.00 г, 134.6 ммоль, 298 экв.) в толуоле (20 мл) интенсивно перемешивали 3.5 ч при комнатной температуре в атмосфере аргона. Осадок ЦПК полностью растворился через 50 мин после начала реакции. Ртуть отделили от раствора и промыли толуолом (3 × 5 мл), раствор упарили досуха. После хроматографической очистки на сухой колонке с силикагелем ( $h = 3$  см,  $d = 1.5$  см; элюенты смесь толуол/этилацетат 5:1, этилацетат, метанол) выделили комплекс *rac*-**4Hg** (0.180 г, 0.3657 ммоль, 81%) в виде красно-коричневого масла. В результате серии перекристаллизаций из метанола выделен основной диастереомерный рацемат (*R<sub>C</sub>S<sub>pl</sub>*)\*-**4Hg** в виде оранжевых кристаллов (118 мг, 0.2397 ммоль, 53%). Т.пл. 115 °С. Найдено (%): С 34.19; Н 3.81. С<sub>14</sub>Н<sub>18</sub>ClFeHgN. Вычислено (%): С 34.16; Н 3.69.

ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_H$  1.12 (д, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.8,  $\alpha$ -Me), 2.12 (с, 6H, NMe<sub>2</sub>), 3.92 (кв, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.8,  $\alpha$ -CH), 4.06 (дд, 1H,  $J_{HHg}$  51, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 2.3, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> 1.1, H<sup>5</sup>), 4.08 (с, 5H, Cp), 4.22 (дд, 1H,  $J_{HHg}$  42, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 2.5, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 2.3, H<sup>4</sup>), 4.35 (уш дд, 1H,  $J_{HHg}$  31, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 2.5, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> 1.1, H<sup>3</sup>).

ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_C$  9.08 ( $\alpha$ -Me), 39.19 (NMe<sub>2</sub>), 59.81 ( $J_{CHg}$  34,  $\alpha$ -CH), 67.86 (<sup>2</sup> $J_{CHg}$  156, C<sup>5</sup>), 69.07 (<sup>3</sup> $J_{CHg}$  206, C<sup>4</sup>), 69.38 (Cp), 72.27 (<sup>3</sup> $J_{CHg}$  253, C<sup>3</sup>), 87.14 (C<sup>1</sup>), 95.14 (<sup>2</sup> $J_{CHg}$  131, C<sup>2</sup>).

ЯМР <sup>199</sup>Hg{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{Hg}$  -733.9 ppm (с).

(ii). Та же реакция при 70 °С в течение 2 ч в атмосфере аргона привела к соединению *rac*-**4Hg** с выходом 97% в виде 3:1 смеси диастереомерных рацематов.

ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  основной диастереомер: 1.12 (д,  $^3J_{\text{HH}}$  6.8, 3H,  $\alpha$ -Me), 2.12 (с, 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 3.93 (кв,  $^3J_{\text{HH}}$  6.6, 1H,  $\alpha$ -H), 4.06 (дд,  $^3J_{\text{HH}}$  2.3,  $^4J_{\text{HH}}$  1.1, 1H,  $\text{H}^5$ ), 4.08 (с, Cp), 4.23 (дд,  $^3J_{\text{HH}}$  2.4,  $^3J_{\text{HH}}$  2.4, 1H,  $\text{H}^4$ ), 4.36 (ддд,  $^3J_{\text{HH}}$  2.4,  $^4J_{\text{HH}}$  1.1,  $^4J_{\text{HH}}$  0.4, 1H,  $\text{H}^3$ );  $\delta_{\text{H}}$  минорный диастереомер: 1.31 (д,  $^3J_{\text{HH}}$  6.8, 3H,  $\alpha$ -Me), 2.37 (с, 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 3.26 (кв,  $^3J_{\text{HH}}$  6.7, 1H,  $\alpha$ -H), 4.12 (м, 2H,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^5$ ), 4.17 (с, Cp), 4.33 (дд,  $^3J_{\text{HH}}$  2.4,  $^3J_{\text{HH}}$  2.4, 1H,  $\text{H}^4$ ).

ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}$  основного диастереомера: 9.19 ( $\alpha$ -Me), 39.14 ( $\text{NMe}_2$ ), 59.93 ( $^3J_{\text{CHg}}$  33,  $\alpha$ -CH), 67.88 ( $^2J_{\text{CHg}}$  156,  $\text{C}^5$ ), 69.21 ( $^3J_{\text{CHg}}$  206,  $\text{C}^4$ ), 69.41 (Cp), 72.53 ( $^3J_{\text{CHg}}$  248,  $\text{C}^3$ ), 87.08 ( $\text{C}^1$ ), 94.57 ( $\text{C}^2$ );  $\delta_{\text{C}}$  минорного диастереомера: 12.34 ( $\alpha$ -Me), 41.21 ( $\text{NMe}_2$ ), 56.00 ( $^3J_{\text{CHg}}$  26,  $\alpha$ -CH), 66.17 ( $^2J_{\text{CHg}}$  160,  $\text{C}^5$ ), 68.94 (Cp), 70.13 ( $^3J_{\text{CHg}}$  208,  $\text{C}^4$ ), 71.62 ( $^3J_{\text{CHg}}$  260,  $\text{C}^3$ ), 81.92 ( $\text{C}^1$ ), 98.40 ( $\text{C}^2$ ).

ЯМР  $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{Hg}}$  -732.8 (основной диастереомер ( $R_{\text{C}}S_{\text{Pl}}$ )\*-**4Hg**), -684.8 (минорный диастереомер ( $R_{\text{C}}R_{\text{Pl}}$ )\*-**4Hg**).

( $S_{\text{C}}$ )-{2-[2'-(4-трет-Бутил)оксазолинил]фенил}ртути(II) хлорид, ( $S_{\text{C}}$ )-**5Hg**. (i). Смесь димера ( $S_{\text{C}}$ )-**5a** (0.0400 г, 0.0581 ммоль) и избытка ртути(0) (7.70 г, 38.4 ммоль, 330 экв.) в толуоле (15 мл) интенсивно перемешивали 4 дня при комнатной температуре в атмосфере аргона. После удаления ртути, раствор упарили досуха. Продукт очищали хроматографически на силикагеле ( $h = 4$  см,  $d = 2.5$  см; элюенты петролейный эфир и смесь петролейный эфир/диэтиловый эфир 2:1) и выделили комплекс ( $S_{\text{C}}$ )-**5Hg** (0.0362 г, 0.08259 ммоль, 71%) в виде бесцветного кристаллического порошка. Т.пл. 150-151 °С,  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +22^\circ$  (с 0.25,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $R_{\text{f}} = 0.64$  (петролейный эфир/диэтиловый эфир 4:1). Найдено (%): С 36.07; Н 3.85; N 3.14.  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{NClO}_2\text{Hg}$ . Вычислено (%): С 35.62; Н 3.68; N 3.20.

ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): ароматические протоны:  $\delta_{\text{H}}$  7.51 (ддд, 1H,  $J_{\text{HHg}}$  49,  $^3J_{\text{HH}}$  7.4,  $^3J_{\text{HH}}$  7.4,  $^4J_{\text{HH}}$  1.4,  $\text{H}^5$ ), 7.41 (ддд, 1H,  $J_{\text{HHg}}$  206,  $^3J_{\text{HH}}$  7.4,  $^4J_{\text{HH}}$  1.4,  $^5J_{\text{HH}}$  0.6,  $\text{H}^6$ ), 7.35 (ддд, 1H,  $J_{\text{HHg}}$  17,  $^3J_{\text{HH}}$  7.4,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8,  $^4J_{\text{HH}}$  1.4,  $\text{H}^4$ ), 7.88 (ддд, 1H,  $J_{\text{HHg}}$  62,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8,  $^4J_{\text{HH}}$  1.4,  $^5J_{\text{HH}}$  0.6,  $\text{H}^3$ ); протоны боковой цепи: 0.96 (с, 9H,  $\text{tBu}$ ), 4.01 (дд, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  8.8,  $^3J_{\text{HH}}$  10.2,  $J_{\text{HHg}}$  3,  $\alpha$ - $\text{C}^9\text{H}$ ), 4.28 (дд, 1H,  $^2J_{\text{HH}}$  8.7,  $^3J_{\text{HH}}$  8.8,  $\text{C}^8\text{H}_2$ ), 4.46 (дд, 1H,  $^2J_{\text{HH}}$  8.7,  $^3J_{\text{HH}}$  10.2,  $\text{C}^8\text{H}_2$ ).

ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): ароматические углероды:  $\delta_{\text{C}}$  128.54 ( $^3J_{\text{CHg}}$  145,  $\text{C}^3$ ), 128.54 ( $^4J_{\text{CHg}}$  29,  $\text{C}^4$ ), 132.14 ( $J_{\text{CHg}}$  40,  $\text{C}^7$ ), 132.21 ( $^3J_{\text{CHg}}$  209,  $\text{C}^5$ ), 136.96 ( $^2J_{\text{CHg}}$  132,  $\text{C}^6$ ), 150.62 ( $^1J_{\text{CHg}}$  2567,  $\text{C}^1$ ), 167.76 ( $^2J_{\text{CHg}}$  105,  $\text{C}^2$ ); углероды боковой цепи: 26.05 ( $\text{Me}_3\text{C}$ ), 33.77 ( $\text{CMe}_3$ ), 70.43 ( $\text{C}^8\text{H}_2$ ), 75.54 ( $J_{\text{CHg}}$  14,  $\alpha$ - $\text{C}^9\text{H}$ ).

ЯМР  $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{Hg}}$  -1056.6 ppm (с).

(ii). Та же реакция в присутствии KF (10 экв. на атом Pd) при комнатной температуре в течение 9 ч в атмосфере аргона привела к продукту ( $S_{\text{C}}$ )-**5Hg** с выходом 94%.

(iii). Та же реакция без основания при 70 °С в течение 1 ч в атмосфере аргона привела к соединению ( $S_{\text{C}}$ )-**5Hg** с выходом 93%.

(iv). Та же реакция при 70 °С в течение 1 ч на воздухе дала (*S<sub>C</sub>*)-**5Hg** с выходом 90%.

(v). В реакции при тех же условиях, но с низким избытком металлической ртути (20 экв.), продукт (*S<sub>C</sub>*)-**5Hg** выделен с выходом 79%.

*{2-(Пиридинил-2'-окси)фенил}ртути(II) хлорид, 6Hg*. (i). Смесь димера **6a** (0.0400 г, 0.0641 ммоль) и избытка ртути(0) (8.49 г, 42.3 ммоль, 330 экв.) в толуоле (15 мл) интенсивно перемешивали 1 ч при 70 °С на воздухе. Затем ртуть была удалена, а раствор упарен досуха. После хроматографической очистки на силикагеле (*h* = 4 см, *d* = 2.5 см; элюенты петролейный эфир и смеси петролейный эфир/диэтиловый эфир 1:1 и 1:3) был получен комплекс **6Hg** (0.0481 г, 0.1184 ммоль, 92%) в виде бесцветного аморфного порошка. Медленной кристаллизацией из смеси ДХМ/Et<sub>2</sub>O/петролейный эфир комплекс **6Hg** (0.0363 г, 0.0894 ммоль, 70%) был выделен в виде нитевидных кристаллов. Т.пл. 158-161 °С, *R<sub>f</sub>* = 0.24 (петролейный эфир/диэтиловый эфир 1:1). Найдено (%): С 32.30; Н 2.09. С<sub>11</sub>Н<sub>8</sub>НОСlHg. Вычислено (%): С 32.52; Н 1.98.

ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>H</sub> 6.94 (уш д, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.2, H<sup>8</sup>), 7.04 (ддд, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 5.0, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.2, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> 0.9, H<sup>10</sup>), 7.15 (д, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.0, H<sup>3</sup>), 7.23 (м, 1H, H<sup>5</sup>), 7.35 (м, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HHg</sub> 208, H<sup>6</sup>), 7.36 (м, 1H, H<sup>4</sup>), 7.71 (ддд, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.2, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.2, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> 2.0, H<sup>9</sup>), 8.19 (ддд, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 5.0, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> 2.0, <sup>5</sup>J<sub>HH</sub> 0.6, H<sup>11</sup>).

ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>C</sub> 112.57 (C<sup>8</sup>), 119.47 (C<sup>10</sup>), 121.50 (<sup>3</sup>J<sub>CHg</sub> 104, C<sup>3</sup>), 125.38 (<sup>3</sup>J<sub>CHg</sub> 193, C<sup>5</sup>), 130.48 (<sup>4</sup>J<sub>CHg</sub> 19, C<sup>4</sup>), 136.65 (<sup>2</sup>J<sub>CHg</sub> 78, C<sup>6</sup>), 140.06 (C<sup>9</sup>), 142.59 (<sup>1</sup>J<sub>CHg</sub> 2378, C<sup>1</sup>), 147.56 (C<sup>11</sup>), 157.06 (<sup>2</sup>J<sub>CHg</sub> 30, C<sup>2</sup>), 163.07, C<sup>7</sup>).

ЯМР <sup>199</sup>Hg{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>Hg</sub> -1115.0 ppm (с).

(ii). В той же реакции, проведенной при комнатной температуре в течение 4 дней на воздухе комплекс (*S<sub>C</sub>*)-**6Hg** был выделен с выходом 22%.

*[2-{ди-(2'-метилфенил)фосфино}бензил-C<sup>1</sup>,P]ртути(II) хлорид, 7Hg*. К суспензии μ-хлоридного димера **7a** (0.098 г, 0.1101 ммоль) в толуоле (20 мл) добавили металлическую ртуть (13 г, 66 ммоль) и перемешивали 5 ч при 70 °С в токе аргона. Суспензию отделили от ртути, которую промыли толуолом (2 × 5 мл) и ДХМ (5 мл), затем растворитель упарили. К остатку добавили ДХМ (10 мл) и полученную суспензию отфильтровали через 1 см SiO<sub>2</sub>, осадок на фильтре промыли 1:5 смесью петролейный эфир/диэтиловый эфир и ДХМ. Фильтрат упарили, и с помощью колоночной хроматографии (SiO<sub>2</sub>, петролейный эфир/диэтиловый эфир 5:1) выделили с выходом 35% ртутный комплекс **7Hg** (0.042 г, 0,0779 ммоль).

Непрореагировавший димер **7a** растворили на фильтре 2%-ным раствором пиридина в ДХМ, раствор обработали 1М HCl, органический слой отделили, высушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и после упаривания досуха регенерировали димер **7a** с выходом 37% (0.036 г, 0.0404 ммоль). Этот димер в виде суспензии в толуоле (7 мл) снова поместили в колбу со ртутью(0) и перемешивали 21 ч при 70 °С в токе аргона до полного растворения желтого осадка ЦПК. После выделения, аналогичного приведенному в первой части опыта, получили еще 27 мг ртутного комплекса

(0.0501 ммоль, 23%). Итоговый выход комплекса **7Hg** 58%. Т.пл. 222-225 °С;  $R_f$  0,46 (петролейный эфир/серный эфир 1:1). Найдено (%): С 46.61; Н 3.87.  $C_{21}H_{20}ClHgP$ . Вычислено (%): С 46.76; Н 3.74.

ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.29-7.36 (м, 4H,  $H^5$ ,  $H^6$ ,  $H^4$ ), 7.25-7.30 (м, 2H,  $H^3$ ), 7.08-7.15 (м, 3H,  $H^4$ ,  $H^5$ ), 6.80 (пс т, 3H,  $^3J_{HH}$  7.5,  $H^3$ ,  $H^6$ ), 2.76 (уш с, 2H,  $^2J_{HHg}$  252,  $CH_2$ ), 2.41 (с, 6H, Me).

ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  145.24 (д,  $^2J_{CP}$  24,  $^2J_{CHg}$  150,  $C^1$ ), 143.22 (д,  $^2J_{CP}$  25,  $C^2$ ), 133.48 (с,  $C^6$ ), 133.15 (д,  $^2J_{CP}$  1.5,  $^4J_{CHg}$  46,  $C^3$ ), 132.09 (с,  $C^1$ ), 130.70 (д,  $^3J_{CP}$  6,  $C^3$ ), 130.70 (с,  $C^2$ ), 129.89 (с,  $C^4$ ), 129.65 (д,  $^3J_{CP}$  4,  $^3J_{CHg}$  154,  $C^6$ ), 129.41 (с,  $^4J_{CHg}$  24,  $C^5$ ), 126.71 (д,  $^3J_{CP}$  2,  $C^5$ ), 126.31 (д,  $^3J_{CP}$  2,  $^5J_{CHg}$  50,  $C^4$ ), 34.02 (д,  $^3J_{CP}$  34,  $^1J_{CHg}$  1470,  $CH_2$ ), 21.56 (д,  $^3J_{CP}$  20, Me).

ЯМР  $^{31}P\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  -13.94 (с,  $^1J_{PHg}$  919).

ЯМР  $^{199}Hg\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  -871 м.д. (д,  $^1J_{HgP}$  919).

#### 4.7. Другие трансформации в условиях ртутного теста

*Ртутный тест в катализе реакции Сузуки.* К суспензии 2-метокси-1-нафтильодида (0.1011 г, 0.3559 ммоль), 1-нафтилборной кислоты (0.122 г, 0.7093 ммоль), KF (0.1034 г, 1.780 ммоль) и циклопалладированного катализатора ( $R_{pl}$ )-**1a** (0.0171 г, 0.0178 ммоль, 10 mol% Pd) в толуоле (10 мл) добавили металлическую ртуть (2.142 г, 10.678 ммоль, 300 экв.). Светло-желтую реакционную смесь интенсивно перемешивали 16 ч при комнатной температуре. По данным ТСХ ЦПК полностью прореагировал через 2 ч после добавления ртути, и ожидаемый продукт кросс-сочетания не обнаружен. После удаления металлической ртути и амальгамы палладия(0), светло-желтый раствор упарили досуха. Хроматографически на сухой колонке (силикагель,  $h = 8$  см,  $d = 2$  см; элюенты: гексан, гексан/петролейный эфир 5:1, 3:1, 3:2) отделили нафталин (30 мг, 0.2386 ммоль, 34%) и 1,1'-бинафтил (4 мг, 0.0155 ммоль, 4% на две молекулы кислоты). При повторном хроматографировании остатка на флеш-колонке (силикагель,  $h = 20$  см,  $d = 1.5$  см, элюент петролейный эфир/диэтиловый эфир 90:1) выделили смесь ртутьорганических соединений (39 мг). Согласно данным ЯМР  $^1H$  она содержала несимметричный комплекс ( $R_{pl}$ )-**8Hg** ( $L^1HgNp$ ) (выход 97% на атом палладия) и динафтилртуть  $HgNp_2$  (**9Hg**) (выход 10% на две молекулы кислоты) в соотношении 1:4.

*rac*-{4-(*N*-2,6-диметилфенил)иминометил[2.2]парацикофан-5-ил } (1-нафтил)ртути(II), *rac*-**8Hg**, синтезировали двумя методами. (i) К раствору арилртутихлорида *rac*-**1Hg** (250 мг, 0.0435 ммоль) в толуоле (10 мл) добавили 5-кратный избыток 1-нафтилборной кислоты (374 мг, 0.2174 ммоль) и KF (253 мг, 0.435 ммоль, 10 экв.). Реакционную смесь перемешивали 3 ч при комнатной температуре на воздухе, упарили досуха. При колоночной хроматографии остатка ( $SiO_2$ ,  $h = 4.0$  см,  $d = 2.0$  см, элюенты смеси петролейный эфир/ДХМ 2:1, 3:2, 1:1) выделили смесь двух ртутных комплексов (251 мг). Диэтиловым эфиром проэкстрагирован несимметричный диарилртуть *rac*-**8Hg** (16 мг, 0.024 ммоль, 55%) в виде слегка желтого аморфного порошка. При



повторном хроматографическом разделении выделили комплекс **9Hg** (2 мг, 0.0044 ммоль, 10% относительно хлорида **1Hg**), структура которого подтверждена ЯМР  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (см. ниже).

(ii) Синтез провели по методике [194-195] с некоторыми модификациями. К суспензии хлорида *rac*-**1Hg** (0.053 г, 0.0922 ммоль) в метаноле (6 мл) добавили раствор 1-нафтилборной кислоты (0.019 г, 0.1107 ммоль) и NaOH (0.0200 г, 0.5 ммоль) в метаноле (5 мл). Реакционную смесь перемешивали 1 ч при комнатной температуре на воздухе. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой (2 × 5 мл) и холодным MeOH (2 × 2 мл) и высушили. Несимметричный диарилртуть *rac*-**8Hg** получен с выходом 92% (0.056 г, 0.0841 ммоль). Т.пл. 180-182 °С;  $R_f$  0.49 (петролейный эфир/ДХМ 3:2). Найдено (%): С 63.18; Н 4.54.  $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{NHg}$ . Вычислено (%): С 63.10; Н 4.69.

ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): ароматические протоны [2.2]парациклофана:  $\delta$  6.48 (дд, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8,  $^4J_{\text{HH}}$  1.9, H<sup>13</sup>), 6.53 (д, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  7.7, H<sup>7</sup>), 6.57 (дд, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  7.9,  $^4J_{\text{HH}}$  1.9, H<sup>16</sup>), 6.64 (дд, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  7.9,  $^4J_{\text{HH}}$  1.9, H<sup>15</sup>), 6.67 (дд, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8,  $^4J_{\text{HH}}$  1.9, H<sup>12</sup>), 6.88 (д, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  7.7,  $^4J_{\text{HHg}}$  34, H<sup>8</sup>); метиленовые протоны [2.2]парациклофана: 2.92 (ддд, 1H,  $^2J_{\text{HH}}$  13.1,  $^3J_{\text{HH}}$  6.4,  $^3J_{\text{HH}}$  10.3, H<sup>10s</sup>), 3.08 (ддд, 1H,  $^2J_{\text{HH}}$  13.9,  $^3J_{\text{HH}}$  6.4,  $^3J_{\text{HH}}$  10.4, H<sup>9a</sup>), 3.26 (ддд, 1H,  $^2J_{\text{HH}}$  13.1,  $^3J_{\text{HH}}$  2.1,  $^3J_{\text{HH}}$  10.6, H<sup>10a</sup>), 3.30 (м, 1H, H<sup>1a</sup>), 3.32 (м, 1H, H<sup>1s</sup>), 3.43 (м, 1H, H<sup>2s</sup>), 3.61 (м, 1H, H<sup>2a</sup>), 3.64 (ддд, 1H,  $^2J_{\text{HH}}$  13.9,  $^3J_{\text{HH}}$  2.1,  $^3J_{\text{HH}}$  10.3, H<sup>9s</sup>); протоны боковой цепи: 2.27 (с, 6H, 2Me), 7.04 (м, 1H, часть А системы АВ<sub>2</sub>,  $J_{\text{AB}}$  7.5, *para*-H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.14 (пс д, 2H, часть В системы АВ<sub>2</sub>,  $J_{\text{AB}}$  7.5, *meta*-H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 8.81 (с, 1H,  $^4J_{\text{HHg}}$  9 Hz, CH=N); протоны нафтила: 7.24 (ддд, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  8.1,  $^3J_{\text{HH}}$  6.9,  $^4J_{\text{HH}}$  1.4, H<sup>7'</sup>), 7.40 (м, 1H, H<sup>6'</sup>), 7.40-7.44 (м, 2H, H<sup>2'</sup>, H<sup>3'</sup>), 7.73 (м, 1H, H<sup>4'</sup>), 7.83 (м, 1H, H<sup>5'</sup>), 8.17 (м, 1H, H<sup>8'</sup>).

ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): ароматические углероды [2.2]парациклофана:  $\delta$  131.88 (C<sup>12</sup>), 132.76 (C<sup>15</sup>), 133.21 (C<sup>16</sup>), 133.82 (C<sup>13</sup>), 134.76 (C<sup>7</sup>), 135.25 ( $J_{\text{CHg}}$  114 Hz, C<sup>8</sup>), 138.92 (C<sup>11</sup>), 139.30 (C<sup>14</sup>), 142.30 (C<sup>5</sup>), 143.28 (C<sup>6</sup>), 148.50 ( $J_{\text{CHg}}$  65 Hz, C<sup>3</sup>), 174.29 (C<sup>4</sup>); метиленовые углероды [2.2]парациклофана: 34.02 (C<sup>9</sup>), 36.22 (C<sup>1</sup>), 36.22 (C<sup>10</sup>), 40.28 ( $J_{\text{CHg}}$  98 Hz, C<sup>2</sup>); углероды боковой цепи: 19.07 (Me), 124.12 (*p*-C), 128.03 (*o*-C), 128.24 (*m*-C), 149.42 (*i*-C), 165.08 ( $J_{\text{CHg}}$  49 Hz, CH=N); углероды нафтила: 125.11 (C<sup>7'</sup>), 125.20 ( $J_{\text{CHg}}$  77 Hz, C<sup>6'</sup>), 125.79 ( $J_{\text{CHg}}$  115 Hz, C<sup>3'</sup>), 127.33 (C<sup>4'</sup>), 128.49 (C<sup>5'</sup>), 131.00 ( $J_{\text{CHg}}$  110 Hz, C<sup>8'</sup>), 134.40 (C<sup>10'</sup>), 135.48 (C<sup>2'</sup>), 140.57 (C<sup>9'</sup>), 171.27 (C<sup>1'</sup>).

ЯМР  $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{Hg}}$  -610.5 м.д. (с).

2). Ди(нафт-1-ил)ртути(II), 9Hg. (i) Суспензию 1-нафтилборной кислоты (120 мг, 0.698 ммоль), KF (102 мг, 1.756 ммоль, 2.5 экв.) и металлической ртути (2100 мг, 10.5 ммоль, 15 экв.) в толуоле (10 мл) интенсивно перемешивали в течение 30 ч при 70 °С в атмосфере аргона. Металлическую ртуть удалили, промыли толуолом (2 × 5 мл) и ДХМ (5 мл), объединенные фильтраты упарили досуха. С помощью колоночной хроматографии ( $h = 3$  см,  $d = 2$  см; элюенты: петролейный эфир, смесь петролейный эфир/толуол 1:1, толуол) выделили динафтилртуть **9Hg**

(7 мг, 0.0146 ммоль, 4.2%) и нафталин (5 мг, 0.0419 ммоль, 6.0%). Непрореагировавшая 1-нафтилборная кислота (90 мг, 75%) элюирована более полярным растворителем (MeOH).

(ii) При проведении той же реакции в кипящем метаноле в атмосфере аргона комплекс **9Hg** выделен с выходом 1.9% (3 мг, 0.0066 ммоль) в виде белого кристаллического порошка.

(iii) В той же реакции, проведенной в толуоле на воздухе выделены нафталин (9 mg, 0.0702 ммоль, 10%) и комплекс **9Hg** (28 mg, 0.062 ммоль, 18%). Т.пл. (с разл.) 243-244 °С (лит. данные: 243-245 °С [319]);  $R_f$  0.58 (петролейный эфир/ДХМ 3:2). Найдено (%): С 52.42; Н 3.03.  $C_{20}H_{14}Hg$ . Вычислено (%): С 52.80; Н 3.10.

ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.51 (м, 1H,  $^3J_{H_5H_6}$  8.00,  $^3J_{H_6H_7}$  6.81,  $^4J_{H_6H_8}$  1.30, H<sup>6</sup>), 7.55 (м, 1H,  $^3J_{H_6H_7}$  6.81,  $^3J_{H_7H_8}$  8.28,  $^4J_{H_5H_7}$  1.40, H<sup>7</sup>), 7.62 (м, 1H,  $^3J_{H_2H_3}$  6.67,  $^3J_{H_3H_4}$  8.17, H<sup>3</sup>), 7.65 (м, 1H,  $^3J_{H_2H_3}$  6.67,  $^4J_{H_2H_4}$  1.25, H<sup>2</sup>), 7.84 (м, 1H,  $^3J_{H_3H_4}$  8.17,  $^4J_{H_2H_4}$  1.25,  $^4J_{H_4H_5}$  -0.55,  $^5J_{H_4H_8}$  0.74, H<sup>4</sup>), 7.94 (м, 1H,  $^3J_{H_5H_6}$  8.00,  $^4J_{H_4H_5}$  -0.55,  $^4J_{H_5H_7}$  1.40,  $^5J_{H_5H_8}$  0.65, H<sup>5</sup>), 8.23 (м, 1H,  $^3J_{H_7H_8}$  8.28,  $^4J_{H_6H_8}$  1.30,  $^5J_{H_4H_8}$  0.74,  $^5J_{H_5H_8}$  0.65, H<sup>8</sup>).

ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  125.57 (C<sup>6</sup>), 125.82 ( $J_{CHg}$  112 Hz, C<sup>3</sup>), 125.82 (C<sup>7</sup>), 127.98 ( $J_{CHg}$  12 Hz, C<sup>4</sup>), 128.91 ( $J_{CHg}$  6 Hz, C<sup>5</sup>), 129.81 ( $J_{CHg}$  109 Hz, C<sup>8</sup>), 134.83 (C<sup>10</sup>), 135.12 ( $J_{CHg}$  78 Hz, C<sup>2</sup>), 140.33 (C<sup>9</sup>), 172.78 (C<sup>1</sup>).

ЯМР  $^{199}Hg\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta_{Hg}$  -605.8 м.д. (с).

Попытка активировать арилийодид: Смесь 2-метокси-1-нафтилийодида (0.010 г, 0.035 ммоль), KF (0.0103 г, 0.18 ммоль), димера *rac*-**1a** (0.0017 г, 0.0018 ммоль) и избытка металлической ртути (0.214 г, 1.067 ммоль, 296 экв.) в толуоле (3 мл) интенсивно перемешивали 17 ч при комнатной температуре на воздухе. После удаления ртути и фильтрования растворитель удалили в вакууме, а остаток растворили в  $CDCl_3$ . По данным ТСХ и ЯМР  $^1H$ , димер *rac*-**1a** полностью прореагировал. После сухой колонки выделили 0.009 г смеси ртутного хлоридного комплекса *rac*-**1Hg** и исходного арилийодида в соотношении 1:8 (данные ЯМР  $^1H$ ), что соответствует 0.001 г соединения *rac*-**1Hg** (0.0017 ммоль, выход 48%).

#### 4.8. Характеристика фосфинита (1R)-MenOPPh<sub>2</sub> как аналитического реагента

(i). Окислительная нестабильность свободного фосфинита. Раствор (1R)-MenOPPh<sub>2</sub> (20 мг, 0.059 ммоль) в  $CDCl_3$  (0.5 мл) держали 3 ч в открытой ампуле на воздухе при комнатной температуре. По данным ЯМР  $^{31}P$  чистота образца уменьшилась от 99% до 93%:  $\delta_P$  107.12 (с, 93%), 29.45 (с, 3%), 21.49 (с, 4%).

(ii). Гидролитическая нестабильность свободного фосфинита. Раствор (1R)-MenOPPh<sub>2</sub> (20 мг, 0.059 ммоль) в смеси толуол/вода 5:1 (5 мл) интенсивно перемешивали 3 ч при комнатной температуре. Органический слой отделили, высушили над  $Na_2SO_4$  и удалили растворитель в вакууме. Согласно данным ЯМР  $^{31}P$  чистота фосфинита уменьшилась от 99% до 79%:  $\delta_P$  107.12 (с, 79%), 29.46 (с, 21%).

(iii). Окислительная стабильность фосфинитных аддуктов. Раствор комплекса ( $R_C S_N, 1R$ )-**14f** (16 мг, 0.022 ммоль) в толуоле (3 мл) перемешивали 6 ч при комнатной температуре на воздухе. Раствор упарили досуха, остаток растворили в  $CDCl_3$  и перенесли в ампулу для ЯМР. По данным ЯМР  $^{31}P$  (один синглет при  $\delta_P$  104.94 м.д.) чистота фосфинита полностью сохранилась.

(iv). Гидролитическая стабильность фосфинитных аддуктов. Раствор комплекса ( $R_C S_N, 1R$ )-**14f** (16 мг; 0.022 ммоль) в 6:1 смеси хлороформ/вода (3.5 мл) интенсивно перемешивали 10 ч при комнатной температуре в атмосфере аргона. Органический слой отделили, высушили над  $Na_2SO_4$ , растворитель удалили в вакууме, остаток растворили в  $CDCl_3$  и перенесли в ампулу для ЯМР. Согласно данным ЯМР  $^{31}P$  (один синглет при  $\delta_P$  104.94) чистота фосфинита не изменилась.

#### 4.9. Синтез аддуктов (1R)-ментилфосфинита с палладациклами известной абсолютной конфигурации

( $S_C, 1R$ )-Хлоро{2-(1'-(N,N-диметиламино)-2',2'-диметилпропил)фенил-С,N}[(1R)-ментил-оксидифенилфосфин-Р}палладий(II), ( $S_C, 1R$ )-**13f**. Раствор димера ( $S_C$ )-**13a** (16.5 мг, 0.025 ммоль) и фосфинита (1R)-MenOPPh<sub>2</sub> (18.7 мг, 0.055 ммоль) в ДХМ (3 мл) перемешивали 30 мин при комнатной температуре и упарили досуха. После хроматографического разделения ( $SiO_2$ ,  $h$  4 см,  $d$  2 см; элюенты: петролейный эфир, толуол и смеси толуол/ацетон в соотношениях от 20:1 до 5:1) и перекристаллизации из смеси ДХМ/гексан с выходом 85% выделен аддукт ( $S_C, 1R$ )-**13f** (27.6 мг, 0.043 ммоль) в виде почти бесцветных кристаллов:  $R_f$  0.76 (петролейный эфир/диэтиловый эфир 1:1, шести кратное элюирование); Т.пл. 172-173 °С (с разл.);  $[\alpha]_D^{20} +52.0^\circ$  (с 0.25,  $CH_2Cl_2$ ). Найдено (%): С, 62.43; Н, 7.25; N, 1.98%.  $C_{35}H_{49}ClNOPPd$ . Вычислено (%): С, 62.50; Н, 7.34; N, 2.08.

ЯМР  $^{31}P\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta_P$  110.47 (с).

ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ): протоны палладацикла:  $\delta_H$  1.443 (с, 9H,  $\alpha-Bu^t$ ), 2.544 (д, 3H,  $^4J_{HP}$  1.5,  $NMe^{ax}$ ), 2.994 (д, 3H,  $^4J_{HP}$  3.7,  $NMe^{eq}$ ), 3.255 (д, 1H,  $^4J_{HP}$  7.9,  $\alpha-CH$ ), 6.474 (дддд, 1H,  $^3J_{H_5H_4}$  7.3,  $^3J_{H_5H_6}$  7.8,  $^4J_{HH}$  1.5,  $^5J_{HP}$  0.8,  $H^5$ ), 6.617 (ддд, 1H,  $^3J_{HH}$  7.8,  $^4J_{HH}$  1.4,  $^4J_{HP}$  6.7,  $H^6$ ), 6.751 (ддд, 1H,  $^3J_{H_4H_3}$  7.4,  $^3J_{H_4H_5}$  7.3,  $^4J_{HH}$  1.4,  $H^4$ ), 6.909 (д, 1H,  $^3J_{HH}$  7.4,  $^4J_{HH}$  1.5,  $H^3$ ); протоны фосфинита:  $\delta_H$  0.601 (д, 3H,  $^3J_{HH}$  7.0,  $H^{1'}$ ,  $Me_R$ ), 0.758 (д, 3H,  $^3J_{HH}$  6.4,  $H^{8'}$ ), 0.78-0.83 (м, 1H,  $H^{4'a}$ ), 0.946 (д, 3H,  $^3J_{HH}$  7.0,  $H^{9'}$ ,  $Me_S$ ), 0.94-1.00 (м, 1H,  $H^{3'a}$ ), 1.028 (ддд, 1H,  $^2J_{HH}$  11.9,  $^3J_{H_6a'H_1'}$  10.6,  $^3J_{H_6a'H_5'}$  11.9,  $H^{6'a}$ ), 1.30-1.38 (м, 1H,  $H^{5'}$ ), 1.54-1.61 (м, 2H,  $H^{4'e}$ ,  $H^{2'}$ ), 1.61-1.66 (м, 1H,  $H^{3'e}$ ), 2.36-2.44 (м, 2H,  $H^{6'e}$ ,  $H^{7'}$ ), 4.593 (дддд, 1H,  $^3J_{H_1'H_6e'}$  4.5,  $^3J_{H_1'H_2'}$  10.2,  $^3J_{H_1'H_6a'}$  10.6,  $^3J_{HP}$  7.9,  $H^{1'}$ ); 7.19-7.24 (м, 3H, *meta/para*-PPh<sub>R</sub>), 7.30-7.36 (м, 3H, *meta/para*-PPh<sub>S</sub>), 7.56-7.62 (м, 2H,  $^3J_{HP}$  11.6, *ortho*-PPh<sub>R</sub>), 7.96-8.01 (м, 2H,  $^3J_{HP}$  11.6, *ortho*-PPh<sub>S</sub>).

ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): углероды палладацикла:  $\delta_{\text{C}}$  31.09 (д,  $^4J_{\text{CP}}$  0.9,  $\text{CMe}_3$ ), 50.49 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  2.6,  $\text{NMe}^{eq}$ ), 53.53 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  3.1,  $\text{NMe}^{ax}$ ), 90.22 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  3.0,  $\alpha\text{-C}$ ), 122.71 (с,  $\text{C}^4$ ), 124.63 (д,  $^4J_{\text{CP}}$  6.3,  $\text{C}^5$ ), 126.18 (с,  $\text{C}^3$ ), 137.25 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  11.8,  $\text{C}^6$ ), 151.25 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  2.5,  $\text{C}^2$ ), 152.81 (д,  $^2J_{\text{CP}}$  1.3,  $\text{C}^1$ ); углероды фосфинита:  $\delta_{\text{C}}$  16.72 (с,  $\text{C}^{10'}$ ), 21.39 (с,  $\text{C}^9$ ), 22.09 (с,  $\text{C}^8$ ), 22.78 (с,  $\text{C}^3$ ), 25.54 (с,  $\text{C}^7$ ), 31.35 (с,  $\text{C}^5$ ), 34.14 (с,  $\text{C}^4$ ), 43.10 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  1.5,  $\text{C}^6$ ), 49.49 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  6.8,  $\text{C}^2$ ), 81.51 (д,  $^2J_{\text{CP}}$  2.0,  $\text{C}^1$ ), 127.58 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  11.3, *мета*-C от  $\text{PPh}^1$ ), 127.79 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  11.3, *мета*-C от  $\text{PPh}^2$ ), 129.88 (д,  $^4J_{\text{CP}}$  2.5, *пара*-C от  $\text{PPh}^1$ ), 130.14 (д,  $^4J_{\text{CP}}$  2.5, *пара*-C от  $\text{PPh}^2$ ), 130.71 (д,  $^2J_{\text{CP}}$  13.6, *орто*-C от  $\text{PPh}^2$ ), 131.44 (д,  $^2J_{\text{CP}}$  13.6, *орто*-C от  $\text{PPh}^1$ ), 137.37 (д,  $^1J_{\text{CP}}$  59.1, *инсо*-C от  $\text{PPh}^1$ ), 139.29 (д,  $^1J_{\text{CP}}$  51.7, *инсо*-C от  $\text{PPh}^2$ ).

ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): протоны палладацикла:  $\delta_{\text{H}}$  1.451 (с, 9H,  $\alpha\text{-Bu}^1$ ), 2.556 (д, 3H,  $^4J_{\text{HP}}$  1.5,  $\text{NMe}^{ax}$ ), 2.989 (д, 3H,  $^4J_{\text{HP}}$  3.7,  $\text{NMe}^{eq}$ ), 3.321 (д, 1H,  $^4J_{\text{HP}}$  5.9,  $\alpha\text{-CH}$ ), 6.480 (дддд, 1H,  $^3J_{\text{H}5\text{H}4}$  7.3,  $^3J_{\text{H}5\text{H}6}$  7.8,  $^4J_{\text{HH}}$  1.5,  $^5J_{\text{HP}}$  0.7,  $\text{H}^5$ ), 6.613 (ддд, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8,  $^4J_{\text{HH}}$  1.2,  $^4J_{\text{HP}}$  6.7,  $\text{H}^6$ ), 6.779 (ддд, 1H,  $^3J_{\text{H}4\text{H}3}$  7.5,  $^3J_{\text{H}4\text{H}5}$  7.3,  $^4J_{\text{HH}}$  1.2,  $\text{H}^4$ ), 6.971 (дд, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  7.5,  $^4J_{\text{HH}}$  1.5,  $\text{H}^3$ ); протоны фосфинита:  $\delta_{\text{H}}$  0.622 (д, 3H,  $^3J_{\text{HH}}$  6.9,  $\text{H}^{10'}$ ,  $\text{Me}_R$ ), 0.798 (д, 3H,  $^3J_{\text{HH}}$  6.6,  $\text{H}^8$ ), 0.81-0.91 (м, 1H,  $\text{H}^{4'a}$ ), 0.977 (д, 3H,  $^3J_{\text{HH}}$  6.9,  $\text{H}^9$ ,  $\text{Me}_S$ ), 0.96-1.03 (м, 1H,  $\text{H}^{3'a}$ ), 1.102 (ддд, 1H,  $^2J_{\text{HH}}$  11.9,  $^3J_{\text{H}6a'\text{H}1'}$  10.6,  $^3J_{\text{H}6a'\text{H}5'}$  11.9,  $\text{H}^{6'a}$ ), 1.27-1.36 (м, 1H,  $\text{H}^5$ ), 1.58-1.65 (м, 1H,  $\text{H}^{4'e}$ ), 1.64-1.71 (м, 1H,  $\text{H}^2$ ), 1.66-1.70 (м, 1H,  $\text{H}^{3'e}$ ), 2.37-2.45 (м, 1H,  $\text{H}^7$ ), 2.44-2.49 (м, 1H,  $\text{H}^{6'e}$ ), 4.651 (дддд, 1H,  $^3J_{\text{H}1'\text{H}6e'}$  4.5,  $^3J_{\text{H}1'\text{H}2'}$  10.2,  $^3J_{\text{H}1'\text{H}6a'}$  10.6,  $^3J_{\text{HP}}$  7.9,  $\text{H}^1$ ); 7.24-7.28 (м, 3H, *мета/пара*- $\text{PPh}_R$ ), 7.34-7.37 (м, 3H, *мета/пара*- $\text{PPh}_S$ ), 7.60-7.66 (м, 2H,  $^3J_{\text{HP}}$  11.5, *орто*- $\text{PPh}_R$ ), 7.94-7.99 (м, 2H,  $^3J_{\text{HP}}$  11.5, *орто*- $\text{PPh}_S$ ).

( $S_C, 1R$ )-Хлоро{2-(1'-( $N,N$ -диметиламино)этил)фенил- $C,N$ }}(1R)-ментилоксидифенилфосфин- $P$ }}палладий(II), ( $S_C, 1R$ )-3f. Раствор димера ( $S_C$ )-3a (28.9 мг, 0.05 ммоль) и фосфинита (1R)- $\text{MeOPPh}_2$  (37.45 мг, 0.110 ммоль) в ДХМ (3 мл) перемешивали 30 мин при комнатной температуре и упарили досуха. После хроматографической очистки ( $\text{SiO}_2$ ,  $h$  4 см,  $d$  2 см; элюенты: петролейный эфир, толуол и смеси толуол/ацетон в соотношении от 30:1 до 10:1) аддукт ( $S_C, 1R$ )-3f получен с выходом 90% (56.3 мг, 0.0893 ммоль) в виде бесцветного аморфного порошка:  $R_f$  0.24 (смесь толуол/ацетон 15:1); Т.пл. 139-141 °C;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  0.0° (с 0.25,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Найдено (%): C, 60.99; H, 7.10; N, 2.22.  $\text{C}_{32}\text{H}_{43}\text{ClNOPPd}$ . Вычислено (%): C, 60.96; H, 6.87; N, 2.22.

ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{P}}$  110.57 (с).

ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): протоны палладацикла:  $\delta_{\text{H}}$  1.837 (д, 3H,  $^3J_{\text{HH}}$  6.5,  $\alpha\text{-Me}$ ), 2.653 (д, 3H,  $^4J_{\text{HP}}$  2.2,  $\text{NMe}^{ax}$ ), 2.788 (д, 3H,  $^4J_{\text{HP}}$  3.7,  $\text{NMe}^{eq}$ ), 3.624 (дкв, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  6.5,  $^4J_{\text{HP}}$  5.8,  $\alpha\text{-CH}$ ); 6.521 (ддд, 1H,  $^3J_{\text{H}5\text{H}4}$  7.4,  $^3J_{\text{H}5\text{H}6}$  7.8,  $^4J_{\text{H}5\text{H}3}$  1.5,  $\text{H}^5$ ), 6.657 (ддд, 1H,  $^3J_{\text{H}6\text{H}5}$  7.8,  $^4J_{\text{H}6\text{H}4}$  1.1,  $^4J_{\text{HP}}$  6.4,  $\text{H}^6$ ), 6.821 (ддд, 1H,  $^3J_{\text{H}4\text{H}3}$  7.4,  $^3J_{\text{H}4\text{H}5}$  7.4,  $^4J_{\text{H}4\text{H}6}$  1.1,  $\text{H}^4$ ), 6.916 (дд, 1H,  $^3J_{\text{H}3\text{H}4}$  7.4,  $^4J_{\text{H}3\text{H}5}$  1.5,  $\text{H}^3$ ); протоны фосфинита:  $\delta_{\text{H}}$  0.605 (д, 3H,  $^3J_{\text{HH}}$  6.9,  $\text{H}^{10'}$ ), 0.71-0.83 (м, 1H,  $\text{H}^{4'a}$ ), 0.785 (д, 3H,  $^3J_{\text{HH}}$  6.4,  $\text{H}^8$ ), 0.85-0.93 (м, 1H,  $\text{H}^{3'a}$ ), 0.930 (д, 3H,  $^3J_{\text{HH}}$  6.9,  $\text{H}^9$ ), 0.90-0.97 (м, 1H,  $\text{H}^{6'a}$ ), 1.22-1.34 (уш м, 1H,  $\text{H}^5$ ), 1.55 (м, 1H,  $\text{H}^{4'e}$ ), 1.61 (м, 1H,  $\text{H}^{3'e}$ ), 1.53 (м, 1H,  $\text{H}^2$ ), 2.370 (дсепт, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  7.0,  $^3J_{\text{H}7'\text{H}2'}$  2.3,  $\text{H}^7$ ), 2.690

(пс д, 1H,  $^2J_{\text{HH}}$  12.0, H<sup>6'e</sup>), 4.340 (дддд, 1H,  $^3J_{\text{H}1'\text{H}6\text{e}'}$  4.5,  $^3J_{\text{H}1'\text{H}2'}$  10.9,  $^3J_{\text{H}1'\text{H}6\text{a}'}$  10.9,  $^3J_{\text{HP}}$  7.0, H<sup>1'</sup>); 7.21-7.28 (м, 3H, *мета*-PPh<sub>R</sub>, *пара*-PPh<sub>R</sub>), 7.61-7.67 (м, 2H,  $^3J_{\text{HP}}$  11.6, *орто*-PPh<sub>R</sub>), 7.33-7.37 (м, 3H, *мета*-PPh<sub>S</sub>, *пара*-PPh<sub>S</sub>), 7.94-7.99 (м, 2H,  $^3J_{\text{HP}}$  11.6, *орто*-PPh<sub>S</sub>).

ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (CDCl<sub>3</sub>): углероды палладацикла:  $\delta_{\text{C}}$  23.16 (с,  $\alpha$ -Me), 46.64 (с, NMe<sup>eq</sup>), 50.14 (с, NMe<sup>ax</sup>), 75.31 (с,  $\alpha$ -C); 121.89 (с, C<sup>3</sup>), 123.79 (с, C<sup>4</sup>), 124.93 (д,  $J_{\text{CP}}$  5.9, C<sup>5</sup>), 137.51 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  10.9, C<sup>6</sup>), 150.51 (с, C<sup>1</sup>), 154.01 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  2.3, C<sup>2</sup>); углероды фосфинита:  $\delta_{\text{C}}$  16.34 (с, C<sup>10'</sup>), 21.33 (с, C<sup>9'</sup>), 22.06 (с, C<sup>8'</sup>), 22.72 (с, C<sup>3'</sup>), 25.59 (с, C<sup>7'</sup>), 31.41 (с, C<sup>5'</sup>), 34.05 (с, C<sup>4'</sup>), 43.00 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  2.6, C<sup>6'</sup>), 49.35 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  6.6, C<sup>2'</sup>), 81.66 (д,  $^2J_{\text{CP}}$  2.2, C<sup>1'</sup>); 127.68 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  11.3, *мета*-C от PPh<sup>2</sup>), 127.76 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  11.3, *мета*-C от PPh<sup>1</sup>), 130.22 (д,  $^4J_{\text{CP}}$  2.5, *пара*-C от PPh<sup>1</sup>), 130.33 (д,  $^4J_{\text{CP}}$  2.5, *пара*-C от PPh<sup>2</sup>), 131.58 (д,  $^2J_{\text{CP}}$  13.6, *орто*-C от PPh<sup>1</sup>), 131.65 (д,  $^2J_{\text{CP}}$  13.6, *орто*-C от PPh<sup>2</sup>), 136.53 (д,  $^1J_{\text{CP}}$  57.0, *инсо*-C от PPh<sup>2</sup>), 137.96 (д,  $^1J_{\text{CP}}$  54.7, *инсо*-C от PPh<sup>1</sup>).

(S<sub>C</sub>R<sub>N</sub>,1R)-Хлоро{2-(1'-(N-изопропиламино)этил)фенил-C,N}}{(1R)-ментилоксидифенилфосфин-P}палладий(II), (S<sub>C</sub>R<sub>N</sub>,1R)-16f. Раствор энантиомерно чистого димера (S<sub>C</sub>R<sub>N</sub>)-16a (15.2 мг, 0.025 ммоль) и фосфинита (1R)-MenOPPh<sub>2</sub> (20.43 мг, 0.06 ммоль) в ДХМ (3 мл) перемешивали 30 мин при комнатной температуре и упарили досуха. После хроматографической очистки (SiO<sub>2</sub>, *h* 4 см, *d* 2 см; элюенты: легкий петролейный эфир, толуол и смеси толуол/ацетон в соотношении от 20:1 до 5:1) аддукт (S<sub>C</sub>R<sub>N</sub>,1R)-16f получен с выходом 89% (28.7 мг, 0.0445 ммоль) в виде светло-желтого аморфного порошка: R<sub>f</sub> 0.44 (толуол/ацетон 10:1); Т.пл. 163-165 °С;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  -14° (с 0.3, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\text{P}}$  110.71 (с).

ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>): протоны палладацикла:  $\delta_{\text{H}}$  1.172 (д, 3H,  $^3J_{\text{HH}}$  6.6, Me<sub>2</sub>CH, CHMe<sub>S</sub>), 1.411 (д, 3H,  $^3J_{\text{HH}}$  6.6, Me<sub>2</sub>CH, CHMe<sub>R</sub>), 1.968 (д, 3H,  $^3J_{\text{HH}}$  6.6,  $\alpha$ -Me), 3.167 (дсепт,  $^3J_{\text{HH}}$  7.3,  $^3J_{\text{HH}}$  6.6, CHMe<sub>2</sub>), 3.462 (уш дд, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  7.3,  $^3J_{\text{HP}}$  6.1, NH), 4.137 (дкв, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  6.6,  $^4J_{\text{HP}}$  6.6,  $\alpha$ -CH); 6.481 (дддд, 1H,  $^3J_{\text{H}5\text{H}4}$  7.3,  $^3J_{\text{H}5\text{H}6}$  7.8,  $^4J_{\text{HH}}$  1.5,  $^5J_{\text{HP}}$  0.8, H<sup>5</sup>), 6.542 (ддд, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8,  $^4J_{\text{HH}}$  1.4,  $^4J_{\text{HP}}$  5.6, H<sup>6</sup>), 6.794 (ддд, 1H,  $^3J_{\text{H}4\text{H}3}$  7.4,  $^3J_{\text{H}4\text{H}5}$  7.3,  $^4J_{\text{HH}}$  1.4, H<sup>4</sup>), 6.911 (д, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  7.4,  $^4J_{\text{HH}}$  1.5, H<sup>3</sup>); протоны фосфинита:  $\delta_{\text{H}}$  0.691 (д, 3H,  $^3J_{\text{HH}}$  7.0, H<sup>10'</sup>, CHMe<sub>R</sub>), 0.771 (д, 3H,  $^3J_{\text{HH}}$  6.4, H<sup>8'</sup>), 0.75-0.83 (м, 1H, H<sup>4'a</sup>), 0.92-1.00 (м, 1H, H<sup>3'a</sup>), 0.95-1.04 (м, 1H, H<sup>6'a</sup>), 0.984 (д, 3H,  $^3J_{\text{HH}}$  7.0, H<sup>9'</sup>, CHMe<sub>S</sub>), 1.23-1.30 (м, 1H, H<sup>5'</sup>), 1.57 (м, 1H, H<sup>4'e</sup>), 1.65 (м, 1H, H<sup>3'e</sup>), 1.60 (м, 1H, H<sup>2'</sup>), 2.428 (дсепт,  $^3J_{\text{HH}}$  7.0,  $^3J_{\text{H}7'\text{H}2'}$  2.0, H<sup>7'</sup>), 2.728 (уш д,  $^2J_{\text{HH}}$  11.8, H<sup>6'e</sup>), 4.406 (дддд, 1H,  $^3J_{\text{H}1'\text{H}6\text{e}'}$  4.3,  $^3J_{\text{H}1'\text{H}2'}$  10.7,  $^3J_{\text{H}1'\text{H}6\text{a}'}$  10.7,  $^3J_{\text{HP}}$  6.6, H<sup>1'</sup>); 7.18-7.25 (м, 3H, *мета/пара*-PPh<sub>R</sub>), 7.33-7.37 (м, 3H, *мета/пара*-PPh<sub>S</sub>), 7.56-7.62 (м, 2H,  $^3J_{\text{HP}}$  11.6, *орто*-PPh<sub>R</sub>), 7.88-7.94 (м, 2H,  $^3J_{\text{HP}}$  11.6, *орто*-PPh<sub>S</sub>).

ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (CDCl<sub>3</sub>): углероды палладацикла:  $\delta_{\text{C}}$  22.91 (д,  $^4J_{\text{CP}}$  0.9, Me<sup>1</sup> от N<sup>i</sup>Pr ( $\delta_{\text{H}}$  1.172)), 24.52 (д,  $^4J_{\text{CP}}$  0.9, Me<sup>2</sup> от N<sup>i</sup>Pr ( $\delta_{\text{H}}$  1.41)), 27.00 (с,  $\alpha$ -Me), 52.38 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  2.1, CH of NPr<sup>i</sup>), 63.43 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  3.5,  $\alpha$ -C); 121.73 (с, C<sup>3</sup>), 123.77 (с, C<sup>4</sup>), 124.90 (д,  $^4J_{\text{CP}}$  5.5, C<sup>5</sup>), 137.55 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  10.2, C<sup>6</sup>), 150.098

(д,  $^2J_{\text{CP}}$  0.6, C<sup>1</sup>), 157.03 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  2.1, C<sup>2</sup>); углероды фосфинита:  $\delta_{\text{C}}$  16.47 (с, C<sup>10'</sup>), 21.46 (с, C<sup>9'</sup>), 21.93 (с, C<sup>8'</sup>), 22.12 (с, C<sup>3'</sup>), 25.57 (с, C<sup>7'</sup>), 31.57 (с, C<sup>5'</sup>), 34.13 (с, C<sup>4'</sup>), 43.10 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  1.2, C<sup>6'</sup>), 49.44 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  7.1, C<sup>2'</sup>), 81.63 (д,  $^2J_{\text{CP}}$  2.7, C<sup>1'</sup>); 127.62 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  11.1, *мета*-С от PPh<sup>1</sup>), 127.77 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  11.1, *мета*-С от PPh<sup>2</sup>), 130.09 (д,  $^4J_{\text{CP}}$  2.7, *пара*-С от PPh<sup>1</sup>), 130.24 (д,  $^4J_{\text{CP}}$  2.7, *пара*-С от PPh<sup>2</sup>), 131.11 (д,  $^2J_{\text{CP}}$  13.6, *орто*-С от PPh<sup>1</sup>), 131.33 (д,  $^2J_{\text{CP}}$  13.6, *орто*-С от PPh<sup>2</sup>), 136.60 (д,  $^1J_{\text{CP}}$  58.2, *инсо*-С от PPh<sup>1</sup>), 137.95 (д,  $^1J_{\text{CP}}$  53.4, *инсо*-С от PPh<sup>2</sup>).

(R<sub>C</sub>,1R)-Хлоро{2-(1'-(N,N-диметиламино)этил)нафтил-3C,N}{(1R)-ментилоксицифенил-фосфин-Р}палладий(II), (R<sub>C</sub>,1R)-17f. Раствор оптически активного димера (R<sub>C</sub>)-17a (17.5 мг, 0.025 ммоль, 96.7% *de*) и фосфинита (1R)-MenOPPh<sub>2</sub> (0.06 ммоль, 0.5 мл) перемешивали 15 мин при комнатной температуре и упарили досуха. После хроматографической очистки (SiO<sub>2</sub>, *h* 4 см, *d* 2 см; элюенты: петролейный эфир, толуол и смеси толуол/ацетон в соотношении от 20:1 до 5:1) аддукт (R<sub>C</sub>,1R)-17f получен с выходом 88% (30.1 мг, 0.044 ммоль) в виде светло-желтого аморфного порошка: *R<sub>f</sub>* 0.29 (толуол/ацетон 10:1); Т.пл. 190-192 °С (с разл.);  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  -68.6° (с 0.25, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Найдено (%): С, 63.34; Н, 6.84; N, 2.02. C<sub>36</sub>H<sub>45</sub>ClNOPPd. Вычислено (%): С, 63.53; Н, 6.66; N, 2.06.

ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\text{P}}$  110.32 (с).

ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>): протоны палладацикла:  $\delta_{\text{H}}$  1.795 (д, 3H,  $^3J_{\text{HH}}$  6.5,  $\alpha$ -Me), 2.683 (д, 3H,  $^4J_{\text{HP}}$  3.3, NMe<sup>eq</sup>), 2.840 (д, 3H,  $^4J_{\text{HP}}$  2.6, NMe<sup>ax</sup>), 4.074 (дкв, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  6.5,  $^4J_{\text{H}\alpha\text{H}\beta}$  0.7,  $^4J_{\text{HP}}$  4.4,  $\alpha$ -CH); 6.974 (д, 1H,  $^4J_{\text{HP}}$  7.1, H<sup>8</sup>), 7.049 (д, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  8.1, H<sup>7</sup>), 7.176 (ддд, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  8.1,  $^3J_{\text{HH}}$  6.8,  $^4J_{\text{HH}}$  1.3, H<sup>6</sup>), 7.244 (ддд, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  8.1,  $^3J_{\text{HH}}$  6.8,  $^4J_{\text{HH}}$  1.4, H<sup>5</sup>), 7.335 (с, 1H, H<sup>3</sup>), 7.599 (д, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  8.1, H<sup>4</sup>); протоны фосфинита:  $\delta_{\text{H}}$  0.573 (д, 3H,  $^3J_{\text{HH}}$  7.0, H<sup>10'</sup>, CHMe<sub>R</sub>), 0.799 (д, 3H,  $^3J_{\text{HH}}$  6.4, H<sup>8'</sup>), 0.879 (д, 3H,  $^3J_{\text{HH}}$  7.0, H<sup>9'</sup>, CHMe<sub>S</sub>), 0.80 (м, 1H, H<sup>4'a</sup>), 0.92 (м, 1H, H<sup>3'a</sup>), 1.167 (ддд, 1H,  $^2J_{\text{HH}}$  11.8,  $^3J_{\text{H}\beta\alpha'\text{H}1'}$  10.7,  $^3J_{\text{H}\beta\alpha'\text{H}5'}$  11.7, H<sup>6'a</sup>), 1.30 (м, 1H, H<sup>5'</sup>), 1.54 (м, 1H, H<sup>2'e</sup>), 1.56 (м, 1H, H<sup>4'e</sup>), 1.59 (м, 1H, H<sup>3'e</sup>), 2.419 (дсепт, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  7.0,  $^3J_{\text{H}7'\text{H}2'}$  2.3, H<sup>7'</sup>), 2.998 (д, 1H,  $^2J_{\text{HH}}$  11.8, H<sup>6'e</sup>), 4.500 (дддд, 1H,  $^3J_{\text{H}1'\text{H}\beta\text{e}'}$  4.2,  $^3J_{\text{H}1'\text{H}2'}$  10.7,  $^3J_{\text{H}1'\text{H}\beta\alpha'}$  10.7,  $^3J_{\text{HP}}$  6.7, H<sup>1'</sup>); 7.28-7.34 (м, 6H, *мета/пара*-PPh<sub>R</sub>, PPh<sub>S</sub>), 7.77-7.83 (м, 2H,  $^3J_{\text{HP}}$  11.9, *орто*-PPh<sub>S</sub>), 7.83-7.89 (м, 2H,  $^3J_{\text{HP}}$  11.7, *орто*-PPh<sub>R</sub>).

ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (CDCl<sub>3</sub>): углероды палладацикла:  $\delta_{\text{C}}$  19.09 (с,  $\alpha$ -Me), 45.05 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  2.9, NMe<sup>eq</sup>), 49.61 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  3.3, NMe<sup>ax</sup>), 73.98 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  3.4,  $\alpha$ -C); 120.00 (с, C<sup>3</sup>), 124.38 (с, C<sup>5</sup>), 124.65 (с, C<sup>6</sup>), 126.77 (с, C<sup>4</sup>), 126.96 (с, C<sup>7</sup>), 132.12 (д,  $^4J_{\text{CP}}$  6.5, C<sup>9</sup>), 136.28 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  11.5, C<sup>8</sup>), 139.92 (с, C<sup>10</sup>), 149.62 (д,  $^2J_{\text{CP}}$  0.7, C<sup>1</sup>), 152.11 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  2.4, C<sup>2</sup>); углероды фосфинита:  $\delta_{\text{C}}$  16.28 (с, C<sup>10'</sup>), 21.27 (с, C<sup>9'</sup>), 22.02 (с, C<sup>8'</sup>), 22.80 (с, C<sup>3'</sup>), 25.58 (с, C<sup>7'</sup>), 31.46 (с, C<sup>5'</sup>), 34.08 (с, C<sup>4'</sup>), 43.34 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  3.1, C<sup>6'</sup>), 49.46 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  6.3, C<sup>2'</sup>), 81.82 (д,  $^2J_{\text{CP}}$  3.2, C<sup>1'</sup>); 127.65 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  11.1, *мета*-С от PPh<sup>1</sup>), 127.75 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  11.1, *мета*-С от PPh<sup>2</sup>), 130.27 (д,  $^4J_{\text{CP}}$  2.7, *пара*-С от PPh<sup>1</sup>), 130.33 (д,  $^4J_{\text{CP}}$  2.6, *пара*-С от PPh<sup>2</sup>), 131.65 (д,  $^2J_{\text{CP}}$  13.7, *орто*-

С от PPh<sup>1</sup>), 131.80 (д, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> 13.6, *орто*-С от PPh<sup>2</sup>), 136.68 (д, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> 59.0, *ипсо*-С от PPh<sup>1</sup>), 137.90 (д, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> 56.5, *ипсо*-С от PPh<sup>2</sup>).

(R<sub>C</sub>,1R)-Хлоро{1-(1'-(N,N-диметиламино)этил)нафтил-2С,N}}{(1R)-ментилоксидифенил-фосфин-Р}палладий(II), (R<sub>C</sub>,1R)-2f. Раствор димера (R<sub>C</sub>)-2а (20.1 мг, 0.0295 ммоль) и фосфинита (1R)-MenOPPh<sub>2</sub> (20.1 мг, 0.0590 ммоль) в толуоле (15 мл) перемешивали 15 мин при комнатной температуре и упарили досуха. После перекристаллизации из смеси петролейный эфир/ДХМ аддукт (R<sub>C</sub>,1R)-2f выделен с выходом 93% (37.13 мг, 0.0546 ммоль) в виде светло-желтого аморфного порошка: R<sub>f</sub> 0.46 (толуол/этилацетат 4:1); т.пл. 226-227 °С (с разл.). [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -143° (с 0.245, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Найдено (%): С, 63.33; Н, 6.81; N, 2.14. C<sub>36</sub>H<sub>45</sub>NOPClPd. Вычислено (%): С, 63.53; Н, 6.66; N, 2.06.

ЯМР <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>P</sub> 107.28 (с).

ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): протоны палладацикла: δ<sub>H</sub> 2.075 (д, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.4, α-Me), 2.661 (д, 3H, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> 1.8, NMe<sup>ax</sup>), 2.993 (д, 3H, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> 3.9, NMe<sup>eq</sup>), 4.364 (дкв, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.2, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> 6.4, α-CH), 6.929 (дд, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.6, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> 5.9, H<sup>8</sup>), 7.066 (д, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.6, H<sup>7</sup>), 7.344 (ддд, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.3, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.9, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> 1.4, H<sup>5</sup>), 7.38-7.41 (м, 1H, H<sup>4</sup>), 7.654 (д, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.3, H<sup>6</sup>), 7.730 (д, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.3, H<sup>3</sup>); протоны фосфинита: δ<sub>H</sub> 0.633 (д, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H10'H7'</sub> 7.0, H<sup>10'</sup>), 0.80-0.98 (м, 2H, H<sup>3'e</sup>, H<sup>4'e</sup>), 0.827 (д, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H8'H7'</sub> 6.3, H<sup>8'</sup>), 0.835 (д, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H9'H7'</sub> 7.0, H<sup>9'</sup>), 0.93 (м, 2H, H<sup>3'e</sup>, H<sup>4'e</sup>), 1.271 (ддд, 1H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 11.8, <sup>3</sup>J<sub>H6a'H1'</sub> 10.7, <sup>3</sup>J<sub>H6a'H5'</sub> 11.7, H<sup>6'a</sup>), 1.28-1.38 (уш м, 1H, H<sup>5'</sup>), 1.51 (дддд, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H1'H2'</sub> 10.8, <sup>3</sup>J<sub>HH3'</sub> 3.2, <sup>3</sup>J<sub>HH3'</sub> 11.5, <sup>3</sup>J<sub>HH7'</sub> 2.5, H<sup>2'</sup>), 1.55-1.65 (м, 2H, H<sup>3'e</sup>, H<sup>4'e</sup>), 2.371 (дквкв, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H7'H2'</sub> 2.4, <sup>3</sup>J<sub>H7'H9'</sub> 7.0, <sup>3</sup>J<sub>H7'H10'</sub> 7.0, H<sup>7'</sup>), 3.361 (дд, 1H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 10.0, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 2.2, H<sup>6'e</sup>), 4.286 (дддд, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H1'н6a'</sub> 10.7, <sup>3</sup>J<sub>H1'н6e'</sub> 4.5, <sup>3</sup>J<sub>H1'н2'</sub> 10.7, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> 5.7, H<sup>1'</sup>); 7.23-7.30 (м, 3H, *мета*-PPh<sub>S</sub>, *пара*-PPh<sub>S</sub>), 7.39-7.43 (м, 3H, *мета*-PPh<sub>R</sub>, *пара*-PPh<sub>R</sub>), 7.64-7.68 (м, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> 11.6, *орто*-PPh<sub>S</sub>), 8.02-8.07 (м, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> 11.6, *орто*-PPh<sub>R</sub>).

ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>): углероды палладацикла: δ<sub>C</sub> 23.52 (с, α-Me), 47.98 (д, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 2.7, NMe<sup>eq</sup>), 50.69 (д, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 3.2, NMe<sup>ax</sup>), 72.57 (д, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 3.5, α-C); 123.13 (с, C<sup>3</sup>), 123.91 (с, C<sup>5</sup>), 124.49 (д, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> 5.9, C<sup>7</sup>), 125.43 (с, C<sup>4</sup>), 128.55 (с, C<sup>6</sup>), 128.86 (с, C<sup>10</sup>), 131.16 (с, C<sup>9</sup>), 135.76 (д, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 11.2, C<sup>8</sup>), 148.75 (д, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> 4.0, C<sup>1</sup>), 150.75 (д, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 2.4, C<sup>2</sup>); углероды фосфинита: δ<sub>C</sub> 16.07 (с, C<sup>10'</sup>), 21.22 (с, C<sup>8'</sup>), 22.03 (с, C<sup>9'</sup>), 22.70 (с, C<sup>3'</sup>), 25.49 (с, C<sup>7'</sup>), 31.47 (с, C<sup>5'</sup>), 34.07 (с, C<sup>4'</sup>), 43.42 (д, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> 4.3, C<sup>6'</sup>), 49.40 (д, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> 6.1, C<sup>2'</sup>), 80.86 (д, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> 4.0, C<sup>1'</sup>); 127.66 (д, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 11.4, *мета*-С от PPh<sup>1</sup>), 127.84 (д, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 11.4, *мета*-С от PPh<sup>2</sup>), 130.21 (д, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> 2.5, *пара*-С от PPh<sup>1</sup>), 130.49 (д, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> 2.5, *пара*-С от PPh<sup>2</sup>), 131.74 (д, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> 14.1, *орто*-С от PPh<sup>1</sup>), 131.87 (д, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> 14.1, *орто*-С от PPh<sup>2</sup>), 137.08 (д, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> 58.4, *ипсо*-С от PPh<sup>2</sup>), 137.46 (д, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> 53.8, *ипсо*-С от PPh<sup>1</sup>).

(R<sub>C</sub>S<sub>N</sub>,1R)-Хлоро{3-(1'-(N-метил-N-изопропиламино)этил)нафтил-2С,N}}{(1R)-ментилоксидифенилфосфин-Р}палладий(II), (R<sub>C</sub>S<sub>N</sub>,1R)-14f. Раствор димера (R<sub>C</sub>S<sub>N</sub>)-14а (15.0 мг, 0.0203 ммоль) и фосфинита (1R)-MenOPPh<sub>2</sub> (15.2 мг, 0.0446 ммоль) в ДХМ (2.0 мл) перемешивали 30 мин при

комнатной температуре и упарили. Остаток очищали хроматографически ( $\text{SiO}_2$ ,  $h$  4 см,  $d$  1.5 см; элюенты: петролейный эфир, смеси петролейный эфир/толуол 1:1, толуол/ацетон в соотношении от 50:1 до 10:1) с последующей перекристаллизацией из смеси ДХМ/гексан. Соединение ( $R_C S_N, 1R$ )-**14f** получено с выходом 89% (76.9 мг, 0.1085 ммоль) в виде бесцветных кристаллов:  $R_f$  0.41 (толуол/ацетон 10:1); т.пл. 116-117 °С;  $[\alpha]_D^{20}$  -222° (с 0.25,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Найдено (%): С, 64.30; Н, 6.91; N, 1.70.  $\text{C}_{38}\text{H}_{49}\text{ClINOPPd}$ . Вычислено (%): С, 64.41; Н, 6.97; N, 1.98.

ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_P$  104.94 (с).

ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): протоны палладацикла:  $\delta_H$  0.922 (д, 3H,  $^3J_{\text{HH}}$  6.7,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 1.562 (д, 3H,  $^3J_{\text{HH}}$  6.7,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 2.118 (д, 3H,  $^3J_{\text{HH}}$  6.5,  $\alpha\text{-Me}$ ), 2.708 (д, 3H,  $^3J_{\text{HP}}$  4.0,  $\text{NMe}^{eq}$ ), 3.063 (септ, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  6.7,  $\text{CHMe}_2$ ), 4.026 (дкв, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  6.5,  $^4J_{\text{HP}}$  6.5,  $\alpha\text{-CH}$ ); 6.802 (д, 1H,  $^4J_{\text{HP}}$  6.9,  $\text{H}^8$ ), 6.987 (д, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  8.0,  $\text{H}^7$ ), 7.12-7.15 (м, 1H,  $\text{H}^6$ ), 7.20-7.24 (м, 1H,  $\text{H}^5$ ), 7.390 (с, 1H,  $\text{H}^3$ ), 7.554 (д, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  8.1,  $\text{H}^4$ ); протоны фосфинита:  $\delta_H$  0.497 (д, 3H,  $^3J_{\text{HH}}$  6.9,  $\text{H}^{10'}$ ,  $\text{Me}_R$ ), 0.801 (д, 3H,  $^3J_{\text{HH}}$  6.4,  $\text{H}^8$ ), 0.818 (д, 3H,  $^3J_{\text{HH}}$  6.9,  $\text{H}^9$ ,  $\text{Me}_S$ ), 0.85-0.99 (м, 2H,  $\text{H}^{3'a}$ ,  $\text{H}^{4'a}$ ), 1.28-1.36 (м, 1H,  $\text{H}^{6'a}$ ), 1.32-1.41 (м, 1H,  $\text{H}^{5'}$ ), 1.53-1.65 (м, 3H,  $\text{H}^{2'}$ ,  $\text{H}^{3'e}$ ,  $\text{H}^{4'e}$ ), 2.281 (дсепт, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  6.9,  $^3J_{\text{H}^7\text{H}^2'}$  2.2,  $\text{H}^7$ ), 3.268 (м, 1H,  $\text{H}^{6'e}$ ), 4.586 (дддд, 1H,  $^3J_{\text{H}^1\text{H}^6\text{e}'}$  4.6,  $^3J_{\text{HH}}$  10.4,  $^3J_{\text{HH}}$  10.1,  $^3J_{\text{HP}}$  6.0,  $\text{H}^1$ ); 7.13-7.20 (м, 3H, *мета/пара*- $\text{PPh}_S$ ), 7.33-7.38 (м, 3H, *мета/пара*- $\text{PPh}_R$ ), 7.49-7.54 (м, 2H,  $^3J_{\text{HP}}$  11.7, *орто*- $\text{PPh}_S$ ), 7.98-8.04 (м, 2H,  $^3J_{\text{HP}}$  11.7, *орто*- $\text{PPh}_R$ ).

ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): углероды палладацикла:  $\delta_C$  13.81 (д,  $^4J_{\text{CP}}$  1.8,  $\text{Me}^2$  от  $^i\text{Pr}$  ( $\delta_H$  0.92)), 22.76 (д,  $^4J_{\text{CP}}$  0.8,  $\text{Me}^1$  от  $^i\text{Pr}$  ( $\delta_H$  1.56)), 24.73 (д,  $^4J_{\text{CP}}$  0.9,  $\alpha\text{-Me}$ ), 37.21 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  3.0,  $\text{NMe}$ ), 56.52 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  2.6,  $\text{CH}$  от  $^i\text{Pr}$ ), 68.83 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  3.6,  $\alpha\text{-C}$ ); 119.25 (с,  $\text{C}^3$ ), 124.37 (с,  $\text{C}^6$ ), 124.40 (с,  $\text{C}^5$ ), 126.53 (с,  $\text{C}^4$ ), 127.16 (с,  $\text{C}^7$ ), 130.91 (с,  $\text{C}^{10}$ ), 131.91 (д,  $^4J_{\text{CP}}$  4.5,  $\text{C}^9$ ), 136.28 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  10.5,  $\text{C}^8$ ), 149.37 (д,  $^2J_{\text{CP}}$  0.7,  $\text{C}^1$ ), 153.20 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  2.2,  $\text{C}^2$ ); углероды фосфинита:  $\delta_C$  15.87 (с,  $\text{C}^{10'}$ ), 21.28 (с,  $\text{C}^{8'}$ ), 22.00 (с,  $\text{C}^{9'}$ ), 23.18 (с,  $\text{C}^{3'}$ ), 25.70 (с,  $\text{C}^{7'}$ ), 31.47 (с,  $\text{C}^{5'}$ ), 34.27 (с,  $\text{C}^{4'}$ ), 43.23 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  3.8,  $\text{C}^{6'}$ ), 49.47 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  6.5,  $\text{C}^{2'}$ ), 81.30 (д,  $^2J_{\text{CP}}$  2.7,  $\text{C}^{1'}$ ); 127.49 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  11.4, *мета*-C от  $\text{PPh}^2$ ), 127.75 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  11.5, *мета*-C от  $\text{PPh}^1$ ), 129.82 (д,  $^4J_{\text{CP}}$  2.7, *пара*-C от  $\text{PPh}^2$ ), 130.41 (д,  $^4J_{\text{CP}}$  2.6, *пара*-C от  $\text{PPh}^1$ ), 131.36 (д,  $^2J_{\text{CP}}$  12.6, *орто*-C от  $\text{PPh}^2$ ), 131.93 (д,  $^2J_{\text{CP}}$  14.2, *орто*-C от  $\text{PPh}^1$ ), 137.47 (д,  $^1J_{\text{CP}}$  59.8, *инсо*-C от  $\text{PPh}^1$ ), 138.10 (д,  $^1J_{\text{CP}}$  56.2, *инсо*-C от  $\text{PPh}^2$ ).

ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): протоны палладацикла:  $\delta_H$  0.963 (д, 3H,  $^3J_{\text{HH}}$  6.7,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 1.566 (д, 3H,  $^3J_{\text{HH}}$  6.7,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 2.135 (д, 3H,  $^3J_{\text{HH}}$  6.5,  $\alpha\text{-Me}$ ), 2.709 (д, 3H,  $^3J_{\text{HP}}$  3.9,  $\text{NMe}^{eq}$ ), 3.073 (септ, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  6.7,  $\text{CHMe}_2$ ), 4.082 (дкв, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  6.5,  $^4J_{\text{HP}}$  6.5,  $\alpha\text{-CH}$ ); 6.793 (д, 1H,  $^4J_{\text{HP}}$  6.8,  $\text{H}^8$ ), 6.983 (пс д, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  8.1,  $\text{H}^7$ ), 7.142 (ддд,  $^3J_{\text{HH}}$  8.1,  $^3J_{\text{HH}}$  6.8,  $^4J_{\text{HH}}$  1.2, 1H,  $\text{H}^6$ ), 7.19-7.25 (м, 1H,  $\text{H}^5$ ), 7.436 (с, 1H,  $\text{H}^3$ ), 7.573 (пс д, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  8.1,  $\text{H}^4$ ); протоны фосфинита:  $\delta_H$  0.550 (д, 3H,  $^3J_{\text{HH}}$  6.9,  $\text{H}^{10'}$ ,  $\text{Me}_R$ ), 0.818 (д, 3H,  $^3J_{\text{HH}}$  6.0,  $\text{H}^8$ ), 0.879 (д, 3H,  $^3J_{\text{HH}}$  6.9,  $\text{H}^9$ ,  $\text{Me}_S$ ), 0.90-0.94 (м, 1H,  $\text{H}^{4'a}$ ), 0.95-0.99 (м, 1H,  $\text{H}^{3'a}$ ), 1.63-1.72 (м, 3H,  $\text{H}^{2'a}$ ,  $\text{H}^{3'e}$ ,  $\text{H}^{4'e}$ ), 1.90-1.96 (м, 2H,  $\text{H}^{5'}$ ,  $\text{H}^{6'a}$ ), 2.351 (дсепт, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  6.9,  $^3J_{\text{H}^7\text{H}^2'}$  2.3,



H<sup>7'</sup>), 3.346 (м, 1H, H<sup>6'e</sup>), 4.62-4.71 (м, 1H, H<sup>1'</sup>); 7.17-7.26 (м, 3H, *мета/пара*-PPh<sub>S</sub>), 7.37-7.42 (м, 3H, *мета/пара*-PPh<sub>R</sub>), 7.542 (дд, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> 11.4, *орто*-PPh<sub>S</sub>), 8.00-8.06 (м, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> 11.5, *орто*-PPh<sub>R</sub>).

ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): углероды палладацикла: δ<sub>C</sub> 13.56 (д, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> 2.2, Me<sup>2</sup> от <sup>i</sup>Pr (δ<sub>H</sub> 0.96)), 22.92 (с, Me<sup>1</sup> от <sup>i</sup>Pr (δ<sub>H</sub> 1.56)), 24.65 (с, α-Me), 37.00 (д, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 2.8, NMe), 56.62 (д, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 2.6, CH от <sup>i</sup>Pr), 68.85 (д, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 3.6, α-C); 119.29 (с, C<sup>3</sup>), 124.26 (с, C<sup>5</sup>), 124.33 (с, C<sup>6</sup>), 126.49 (с, C<sup>4</sup>), 126.91 (с, C<sup>7</sup>), 130.91 (с, C<sup>10</sup>), 131.91 (д, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> 4.5, C<sup>9</sup>), 136.40 (д, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 10.5, C<sup>8</sup>), 149.74 (с, C<sup>1</sup>), 153.52 (д, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 2.3, C<sup>2</sup>); углероды фосфинита: δ<sub>C</sub> 15.63 (с, C<sup>10'</sup>), 20.98 (с, C<sup>9'</sup>), 21.67 (с, C<sup>8'</sup>), 22.75 (с, C<sup>3'</sup>), 25.67 (с, C<sup>7'</sup>), 31.49 (с, C<sup>5'</sup>), 34.19 (с, C<sup>4'</sup>), 43.13 (д, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 3.9, C<sup>6'</sup>), 49.39 (д, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 6.7, C<sup>2'</sup>), 81.52 (д, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> 2.7, C<sup>1'</sup>); 127.43 (д, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 11.4, *мета*-C от PPh<sup>2</sup>), 127.67 (д, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 11.4, *мета*-C от PPh<sup>1</sup>), 129.74 (д, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> 2.7, *пара*-C от PPh<sup>2</sup>), 130.27 (д, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> 2.6, *пара*-C от PPh<sup>1</sup>), 131.15 (д, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> 12.6, *орто*-C от PPh<sup>2</sup>), 131.55 (д, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> 14.1, *орто*-C от PPh<sup>1</sup>), 137.67 (д, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> 59.1, *инсо*-C от PPh<sup>1</sup>), 138.95 (д, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> 57.0, *инсо*-C от PPh<sup>2</sup>).

#### 4.10. Разделение диастереомерных фосфинитных аддуктов

Эквимольную смесь диастереомеров (*S*<sub>C</sub>*R*<sub>N</sub>,1*R*)-**15f** и (*R*<sub>C</sub>*S*<sub>N</sub>,1*R*)-**15f** (68.1 мг, 0.103 ммоль) получили стандартным методом (см. раздел 4.9). Провели ее разделение препаративной ТСХ (силикагель, две 12 × 18 см пластины; элюенты: петролейный эфир/диэтиловый эфир 1:1, четырехкратное элюирование); после кристаллизации диастереомеры (*R*<sub>C</sub>*S*<sub>N</sub>,1*R*)-**15f** и (*S*<sub>C</sub>*R*<sub>N</sub>,1*R*)-**15f** получены с выходами 34% (12.2 мг, 0.0185 ммоль) и 60% (20.4 мг, 0.0310 ммоль), соответственно.

Для диастереомера (*R*<sub>C</sub>*S*<sub>N</sub>,1*R*)-**15f**: т.пл. 165-167 °С, [α]<sub>D</sub><sup>22</sup> = -157° (с 0.15, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); R<sub>f</sub> 0.80 (петролейный эфир/диэтиловый эфир 1:1, шестикратное элюирование). Найдено (%): С, 62.17; Н 7.07; N 2.23. С<sub>34</sub>Н<sub>47</sub>СiNOPPd. Вычислено (%): С, 62.01; Н, 7.19; N, 2.13. Спектр ЯМР <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} содержит один синглет при δ<sub>P</sub> 104.95 м.д., что соответствует чистоте >99% *de*.

ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): протоны палладацикла: δ<sub>H</sub> 0.929 (д, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.6, Me<sub>2</sub>CH), 1.559 (д, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.6, Me<sub>2</sub>CH), 2.028 (д, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.5, α-Me), 2.663 (д, 3H, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> 4.0, NMe<sup>eq</sup>), 3.094 (септ, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.6, Me<sub>2</sub>CH), 3.874 (дкв, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.5, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> 6.5, α-CH); 6.453 (ддд, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.2, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.7, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> 1.5, H<sup>5</sup>), 6.506 (ддд, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.7, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> 1.4, J<sub>HP</sub> 6.2, H<sup>6</sup>), 6.781 (ддд, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.2, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.2, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> 1.4, H<sup>4</sup>), 6.934 (дд, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.3, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> 1.5, H<sup>3</sup>); протоны фосфинита: δ<sub>H</sub> 0.571 (д, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.9, H<sup>10'</sup>), 0.832 (д, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.4, H<sup>8'</sup>), 0.833 (д, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.9, H<sup>9'</sup>), 0.867 (м, 1H, H<sup>4'a</sup>), 0.947 (м, 1H, H<sup>3'a</sup>), 1.259 (м, 1H, H<sup>6'a</sup>), 1.320 (м, 1H, H<sup>5'</sup>), 1.510 (м, 1H, H<sup>2'</sup>), 1.611 (м, 1H, H<sup>4'e</sup>), 1.619 (м, 1H, H<sup>3'e</sup>), 2.272 (дсепт, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.9, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 2.5, H<sup>7'</sup>), 3.191 (м, 1H, H<sup>6'e</sup>); 7.479 (м, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> 11.2, *орто*-H of PPh<sup>2</sup>), 8.001 (м, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> 11.5, *орто*-H of PPh<sup>1</sup>), 7.16-7.24 (м, 3H, *мета*-H, *пара*-H of PPh<sup>2</sup>), 7.32-7.33 (м, 3H, *мета*-H, *пара*-H of PPh<sup>1</sup>).

ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>): углероды палладацикла: δ<sub>C</sub> 13.96 (д, J<sub>CP</sub> 2.5, Me от <sup>i</sup>Pr), 23.30 (с, Me от <sup>i</sup>Pr), 24.76 (с, α-Me), 37.32 (д, J<sub>CP</sub> 2.8, NMe), 56.39 (д, J<sub>CP</sub> 2.5, CH от <sup>i</sup>Pr), 121.81 (с, C<sup>3</sup>), 123.60 (с, C<sup>4</sup>), 124.83 (д, J<sub>CP</sub> 5.9, C<sup>5</sup>), 137.43 (д, J<sub>CP</sub> 10.3, C<sup>6</sup>), 151.08 (с, C<sup>1</sup>), 154.68 (д, J<sub>CP</sub> 2.3, C<sup>2</sup>); углероды

фосфинита:  $\delta_C$  15.93 (с, C<sup>10'</sup>), 21.27 (с, C<sup>8'</sup>), 21.99 (с, C<sup>9'</sup>), 22.71 (д,  $J_{CP}$  0.4, C<sup>10'</sup>), 25.64 (с, C<sup>7'</sup>), 31.45 (с, C<sup>5'</sup>), 34.22 (с, C<sup>4'</sup>), 43.19 (д,  $J_{CP}$  3.7, C<sup>6'</sup>), 49.36 (д,  $J_{CP}$  6.4, C<sup>2'</sup>); 127.41 (д,  $J_{CP}$  11.4, *мета*-C of PPh<sup>2</sup>), 127.72 (д,  $J_{CP}$  11.4, *мета*-C of PPh<sup>1</sup>), 129.6 (д,  $J_{CP}$  2.6, *пара*-C of PPh<sup>2</sup>), 130.34 (д,  $J_{CP}$  2.6, *пара*-C of PPh<sup>1</sup>), 131.38 (д,  $J_{CP}$  13.1, *орто*-C of PPh<sup>2</sup>), 131.83 (д,  $J_{CP}$  14.0, *орто*-C of PPh<sup>1</sup>), 137.43 (д,  $J_{CP}$  59.6, *инсо*-C of PPh<sup>2</sup>), 138.11 (д,  $J_{CP}$  55.1, *инсо*-C of PPh<sup>1</sup>).

Для диастереомера (*S<sub>C</sub>R<sub>N</sub>,1R*)-**15f**: т.пл. 182-184 °С,  $[\alpha]_D^{22} = +8.0^\circ$  (с 0.15, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>);  $R_f$  0.72 (петролейный эфир/диэтиловый эфир 1:1, шестикратное элюирование). Найдено (%): С, 62.28; Н 7.05; N 2.18. C<sub>34</sub>H<sub>47</sub>ClNOPPd. Вычислено (%): С, 62.01; Н, 7.19; N, 2.13%. Спектр ЯМР <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} содержит один синглет при  $\delta_P$  109.27 м.д., что соответствует чистоте 98% *de*.

ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): протоны палладацикла:  $\delta_H$  0.920 (д, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.6, Me<sub>2</sub>CH), 1.541 (д, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.6, Me<sub>2</sub>CH), 2.054 (д, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.5,  $\alpha$ -Me), 2.674 (д, 3H, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> 3.9, NMe), 3.103 (септ, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.6, Me<sub>2</sub>CH), 3.882 (дкв, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.5, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> 6.5,  $\alpha$ -CH); 6.500 (ддд, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.3, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.7, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> 1.6, H<sup>5</sup>), 6.642 (ддд, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.7, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> 1.2, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> 6.5, H<sup>6</sup>), 6.798 (ддд, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.3, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.3, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> 1.2, H<sup>4</sup>), 6.937 (дд, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.3, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> 1.6, H<sup>3</sup>); протоны фосфинита:  $\delta_H$  0.645 (д, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.9, H<sup>10'</sup>), 0.756 (д, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.6, H<sup>8'</sup>), 0.760 (м, 1H, H<sup>4'a</sup>), 0.856 (м, 1H, H<sup>6'a</sup>), 0.93 (м, 1H, H<sup>3'a</sup>), 0.988 (д, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.9, H<sup>9'</sup>), 1.273 (м, 1H, H<sup>5'</sup>), 1.55 (м, 1H, H<sup>4'e</sup>), 1.57 (м, 1H, H<sup>2'</sup>), 1.62 (м, 1H, H<sup>3'e</sup>), 2.413 (дсепт, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.9, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 2.3, H<sup>7'</sup>), 2.66 (м, 1H, H<sup>6'e</sup>); 7.15-7.22 (м, 3H, *мета*-H, *пара*-H от PPh<sup>1</sup>), 7.33-7.38 (м, 3H, *мета*-H, *пара*-H от PPh<sup>2</sup>), 7.531 (м, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> 11.0, *орто*-H от PPh<sup>1</sup>), 7.992 (м, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> 11.5, *орто*-H от PPh<sup>2</sup>).

ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>): углероды палладацикла:  $\delta_C$  13.95 (д,  $J_{CP}$  2.0, Me от <sup>i</sup>Pr), 23.27 (с, Me от <sup>i</sup>Pr), 25.11 (с,  $\alpha$ -Me), 37.26 (д,  $J_{CP}$  2.8, NMe), 56.38 (д,  $J_{CP}$  2.4, CH от <sup>i</sup>Pr), 70.02 (д,  $J_{CP}$  3.6,  $\alpha$ -CH); 121.8 (с, C<sup>3</sup>), 123.71 (с, C<sup>4</sup>), 124.89 (д,  $J_{CP}$  5.9, C<sup>5</sup>), 137.80 (д,  $J_{CP}$  11.0, C<sup>6</sup>), 151.70 (д,  $J_{CP}$  0.8, C<sup>1</sup>), 154.29 (д,  $J_{CP}$  2.9, C<sup>2</sup>); углероды фосфинита:  $\delta_C$  16.35 (с, C<sup>10'</sup>), 21.47 (с, C<sup>9'</sup>), 22.02 (с, C<sup>8'</sup>), 22.84 (с, C<sup>3'</sup>), 25.57 (с, C<sup>7'</sup>), 31.51 (с, C<sup>5'</sup>), 34.09 (с, C<sup>4'</sup>), 42.90 (д,  $J_{CP}$  2.0, C<sup>6'</sup>), 49.34 (д,  $J_{CP}$  7.1, C<sup>2'</sup>), 82.32 (д,  $J_{CP}$  2.3, C<sup>1'</sup>); 127.54 (д,  $J_{CP}$  11.3, *мета*-C от PPh<sup>1</sup>), 127.77 (д,  $J_{CP}$  11.3, *мета*-C от PPh<sup>2</sup>), 129.96 (д,  $J_{CP}$  2.6, *пара*-C от PPh<sup>1</sup>), 130.16 (д,  $J_{CP}$  2.8, *пара*-C от PPh<sup>2</sup>), 131.19 (д,  $J_{CP}$  13.9, *орто*-C от PPh<sup>1</sup>), 131.33 (д,  $J_{CP}$  13.7, *орто*-C от PPh<sup>2</sup>), 136.77 (д,  $J_{CP}$  57.9, *инсо*-C от PPh<sup>1</sup>), 138.19 (д,  $J_{CP}$  54.3, *инсо*-C от PPh<sup>2</sup>).

#### 4.11. Регенерация C,N-димера из его фосфинитного производного

Раствор 800-кратного избытка этан-1,2-диамина (3.22 г, 0.054 моль) в воде (15 мл) добавили по каплям к раствору смеси диастереомеров (*S<sub>C</sub>,1R/R<sub>C</sub>,1R*)-**13f** (45.0 мг, 0.067 ммоль, 59.1% *de* (*S<sub>C</sub>,1R*)) в ДХМ (15 мл). Реакционную смесь интенсивно перемешивали 20 мин, водный слой отделили и упарили досуха. Остаток, содержащий катионный комплекс (*S<sub>C</sub>/R<sub>C</sub>*)-**13g**, растворили в ДХМ (5 мл) и подкислили 1М водным раствором HCl (5 мл) до pH ~3-4. После интенсивного

перемешивания двухфазной системы в течение 7 мин, органический слой отделили, промыли водой ( $2 \times 5$  мл), высушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упарили досуха. Скалемический димер ( $S_C/R_C$ )-**13a** (19.6 мг, 0.0295 ммоль) получили с выходом 88% в виде аморфного желтого порошка. Для спектральной идентификации димера ( $S_C/R_C$ )-**13a** его перевели в моноядерное  $\text{PPh}_3$  производное ( $S_C/R_C$ )-**13b** стандартным методом [315]. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): сигналы палладацикла: 1.424 (с, 9H,  $\text{Bu}^t$ ), 2.631 (с, 3H,  $\text{NMe}^1$ ), 3.01 (д, 3H,  $J_{\text{HP}} 3.5$ ,  $\text{NMe}^2$ ), 3.281 (д, 1H,  $J_{\text{HP}} 5.5$ ,  $\alpha\text{-H}$ ), 6.283 (т, 1H,  $^3J_{\text{HH}} 7.3$ ,  $\text{H}^6$ ), 6.379 (т, 1H,  $^3J_{\text{HH}} 7.3$ ,  $\text{H}^5$ ), 6.766 (т, 1H,  $^3J_{\text{HH}} 7.3$ ,  $\text{H}^4$ ), 6.960 (дд, 1H,  $^3J_{\text{HH}} 7.3$ ,  $^4J_{\text{HH}} 1.2$ ,  $\text{H}^3$ ); сигналы  $\text{PPh}_3$ : 7.30-7.44 (м, 9H, *мета*-H, *пара*-H), 7.703 (м, 6H,  $J_{\text{HP}} 11.3$ , *орто*-H).

#### 4.12. Определение энантиомерного состава и абсолютной конфигурации $C,N$ -палладациклов с фосфинитом (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub>

(i). Приготовление стандартного раствора. Фосфинит (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> (449.4 мг, 1.32 ммоль) растворили в  $\text{CDCl}_3$  (15 мл) в атмосфере аргона и получили стандартный раствор, содержащий 14.98 мг (0.044 ммоль) (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> в 0.5 мл.

(ii). Типичная процедура определения энантиомерной чистоты и абсолютной конфигурации *in situ*. Образец циклопалладированного димера (0.02 ммоль) обработали 0.5 мл (0.044 ммоль, 10% excess) стандартного раствора (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> в  $\text{CDCl}_3$ . Реакционную смесь перемешивали 15 мин при комнатной температуре и переносили в ампулу для регистрации спектров ЯМР  $^{31}\text{P}$ .

(iii). Пример определения энантиомерной чистоты и абсолютной конфигурации. Смесь диастереомеров хлоро{2-(1'-*N,N*-диметиламино-2',2'-диметилпропил)фенил- $C,N$ }{(1*R*)-ментил-оксидифенилфосфин-*P*}палладия(II), ( $S_C, 1R$ )-**13f** и ( $R_C, 1R$ )-**13f**, была получена *in situ* из скалемического димера **13a** (13.3 мг, 0.02 ммоль) и (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> (0.044 ммоль, 0.5 мл):  $R_f$  0.76 и 0.48 (петролейный эфир/диэтиловый эфир 1:1, шестикратное элюирование); спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  содержит два синглета при  $\delta_r$  110.47 и 105.51 м.д., которые относятся к диастереомерам ( $S_C, 1R$ )-**13f** и ( $R_C, 1R$ )-**13f**, соответственно, а соотношение их интегральных интенсивностей (3.5:1) согласуется с диастереомерным избытком 55.5% *de* ( $S_C$ ).

#### 4.13. Апробация нового механистического теста на примере катализа реакции Сузуки

Катализ реакции димером ( $R_C$ )-**10a**. Раствор смеси *мета*-бромтолуола (23 мг, 0.1345 ммоль, 1 экв.), фенилборной кислоты (25 мг, 0.2017 ммоль, 1.5 экв.), KF (39 мг, 0.6724 ммоль, 5 экв.) и энантиомерно чистого  $\mu$ -хлоридного димера ( $R_C$ )-**10a** (4.7 мг, 0.0067 ммоль, 5 мол%) в толуоле (2 мл) перемешивали 5 ч при комнатной температуре на воздухе до достижения полной конверсии (данные ТСХ), затем упарили досуха. Наблюдали обильное выделение палладиевой черни. При хроматографическом разделении на сухой колонке ( $\text{SiO}_2$ ,  $h$  2 см,  $d$  1.5 см, элюенты: петролейный эфир, петролейный эфир/толуол 20:1, толуол/ацетон 1:1) выделили 3-метил-1,1'-бифенил (19 мг,

85%) и ЦПК в виде смеси  $\mu$ -хлоридного и  $\mu$ -бромидного димеров  $(R_C)$ -**10a**/ $(R_C)$ -**10h** в соотношении 1:4, соответственно (2.0 мг, 43%).

Катализ реакции димером  $(R_C)$ -**11a**. Раствор смеси *мета*-бромтолуола (23 мг, 0.1345 ммоль, 1 экв.), фенилборной кислоты (25 мг, 0.2017 ммоль, 1.5 экв.), KF (39 мг, 0.6724 ммоль, 5 экв.) и энантимерно чистого  $\mu$ -хлоридного димера  $(R_C)$ -**11a** (5 мг, 0.0067 ммоль, 5 мол%) в толуоле (2 мл) перемешивали 40 мин при комнатной температуре на воздухе, затем упарили досуха. Наблюдали образование небольшого количества палладиевой черни. При хроматографическом разделении на сухой колонке ( $\text{SiO}_2$ ,  $h$  2 см,  $d$  1.5 см, элюенты: петролейный эфир, петролейный эфир/толуол 20:1, толуол/ацетон 1:1) выделили 3-метил-1,1'-бифенил (21 мг, 95%) и ЦПК в виде смеси  $\mu$ -хлоридного и  $\mu$ -бромидного димеров  $(R_C)$ -**11a**/ $(R_C)$ -**11h** в соотношении 1:3, соответственно (3.6 мг, 72%).

Энантимерный состав и абсолютная конфигурация регенерированных ЦПК определены стандартным методом (см. раздел 4.12).

Скалемический бром- $[2\text{-}\{1\text{-}(\text{диметиламино})\text{бензил}\}\text{фенил-}2\text{C},\text{N}\}\{(1R)\text{-ментилоксидифенилфосфин-}P\}\text{дипалладий(II)}$ ,  $scal\text{-}(R_C)\text{-10i}$ . К скалемическому  $\mu$ -хлоридному димеру  $scal\text{-}(S_C)\text{-10a}$  (7 мг, 0.0099 ммоль, 60% *de*) добавили раствор бромида натрия (30 мг, 0.2913 ммоль) в MeOH (1 мл) и ДХМ (3 мл) до полного растворения осадка. Реакционную смесь перемешивали 10 мин при комнатной температуре, затем растворитель удалили в вакууме, остаток обработали раствором  $(1R)\text{-MentOPPh}_2$  (8 мг, 0.0238 ммоль) в  $\text{CDCl}_3$  (0.75 мл) и перенесли раствор аддукта в ампулу для регистрации спектра ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{P}}$  109.78 ( $(S_C,1R)\text{-10i}$ ); 107.34 ( $(R_C,1R)\text{-10i}$ ); 106.95 ( $(1R)\text{-MentOPPh}_2$ ).

Скалемический бром- $[2\text{-}\{N,N\text{-диметил-}(\text{орто-толил})\text{метиламино}\}\text{3-метилфенил-}1\text{C},\text{N}\}\{(1R)\text{-ментилоксидифенилфосфин-}P\}\text{дипалладий(II)}$ ,  $scal\text{-}(R_C,1R)\text{-11i}$ , получен аналогично. ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{P}}$  109.94 ( $(S_C,1R)\text{-11i}$ ); 106.95 ( $(1R)\text{-MentOPPh}_2$ ); 102.72 ( $(R_C,1R)\text{-11i}$ ).

#### 4.14. Реакции хлорирования циклопалладированных димеров

Общая методика хлорирования. К раствору димерного комплекса  $scal\text{-}(S_C)\text{-10a}$  (60% *ee*) добавили NCS, смесь перемешивали в темноте, растворитель удалили в вакууме. Хроматографической очисткой остатка получена смесь хлорированных димеров **22a-24a**, которые затем разделяли в виде  $\text{Ph}_3\text{P}$ -аддуктов.

Метод А. К раствору комплекса  $scal\text{-}(S_C)\text{-10a}$  (205 мг, 0.2911 ммоль, 60% *ee*) в ДМА (15 мл) добавили NCS (40 мг, 0.2996 ммоль, 1 экв.), смесь перемешивали 96 ч при комнатной температуре в темноте. После хроматографической очистки ( $\text{SiO}_2$ ,  $d$  2.3 см,  $l$  13 см, элюенты: петролейный эфир/диэтиловый эфир от 20:1 до 1:1) выделили 81 мг смеси хлорированных димеров **22a-24a** в соотношении 88:4:8 (данные ЯМР  $^{31}\text{P}$  после обработки  $\text{Ph}_3\text{P}$ ), а также регенерировали исходный димер  $scal\text{-}(S_C)\text{-10a}$  (103 мг, 50%).

*Метод Б.* К раствору димера *scal*-(Sc)-**10a** (93 мг, 0.1320 ммоль, 60% *ee*) в ДМА (8 мл) добавили NCS (39 мг, 0.2905 ммоль, 2.2 экв.), реакционную смесь перемешивали 40 ч при комнатной температуре в темноте, затем растворитель удалили в вакууме, а остаток хроматографировали на сухой колонке (SiO<sub>2</sub>, *d* 2 см, *l* 3 см, элюенты: петролейный эфир, толуол). Выделили 68 мг смеси димеров **10a,22a-24a** в соотношении 12:64:7:17.

*Метод В.* К раствору димера *scal*-(Sc)-**10a** (100 мг, 0.1420 ммоль, 60% *ee*) в толуоле (10 мл) добавили избыток NCS (95 мг, 0.7099 ммоль, 5 экв.), реакционную смесь перемешивали 5 ч при 70 °С в темноте, растворитель удалили в вакууме, а остаток хроматографировали на сухой колонке (SiO<sub>2</sub>, *d* 2 см, *l* 3 см, элюенты: петролейный эфир, толуол). Выделили 35 мг смеси димеров *scal*-**23a** и *scal*-**24a** в соотношении 75:25, соответственно.

Попытки хлорирования орто-толил-замещенного димера *rac*-**11a**. (i) К раствору рацемического димера *rac*-**11a** (49 мг, 0.0644 ммоль) в ДМА (11 мл) добавили NCS (19 мг, 0.1418 ммоль, 2.2 экв.) и перемешивали 7 ч при нагревании (~100 °С) на воздухе. После хроматографического разделения (SiO<sub>2</sub>, *h* 4 см, *d* 1.5 см, элюенты: петролейный эфир/диэтиловый эфир от 6:1 до 2:1) выделили хлорированный продукт *rac*-**25a** (2 мг, выход 4%) и исходный комплекс *rac*-**11a** (6 мг, 12%).

(ii) К раствору димера *rac*-**11a** (20 мг, 0.0263 ммоль) в ДХМ (10 мл) добавили водный раствор ClO<sub>2</sub> (1.5 мл, 0.051 ммоль). При ТСХ мониторинге реакции не обнаружено образование продукта при перемешивании смеси при комнатной температуре в течение нескольких дней в темноте.

#### 4.15. Выделение и характеристика хлорированных палладациклов

Хлоро{2-(1'-[2''-хлорфенил]-*N,N*-диметиламинометил)фенил-*C,N*}(трифенилфосфин-*P*)палладий(II), *scal*-**22b**. Раствор смеси димеров *scal*-**22a-24a** (81 мг), обогащенной комплексом *scal*-**22a**, и Ph<sub>3</sub>P (60 мг, 0.2288 ммоль) в ДХМ (8 мл) перемешивали 30 мин при комнатной температуре и упарили досуха. При хроматографическом разделении на *флеши*-колонке (SiO<sub>2</sub>, *h* 14 см, *d* 2 см, элюенты: смеси толуол/ацетон в соотношении от 100:1 до 50:1) выделили продукт *scal*-**24b** (6 мг, 0.0088 ммоль, 2% на атом палладия) и 118 мг смеси комплексов *scal*-**22b** и *scal*-**23b** в соотношении 22 : 1 (данные ЯМР <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}). При перекристаллизации этой смеси из системы ДХМ/гексан выделен аддукт *scal*-**22b** (52 мг, 0.0801 ммоль, 14% на атом палладия) в виде светло-желтых кристаллов: т.пл. 197 °С (с разл.); *R*<sub>f</sub> 0.31 (толуол/ацетон 20:1, трехкратное элюирование). Найдено (%): С, 60.92; Н, 4.59; N, 2.22. C<sub>33</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>NPPd. Вычислено (%): С, 61.08; Н, 4.66; N, 2.16.

ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): протоны палладацикла: δ<sub>H</sub> 8.94 (м, 1H, H<sup>6</sup>), 7.45-7.50 (м, 1H, H<sup>3</sup>), 7.27 (м, 2H, H<sup>4</sup>, H<sup>5</sup>), 6.96 (д, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.3, 1H, H<sup>3</sup>), 6.75-6.80 (м, 1H, H<sup>4</sup>), 6.37-6.41 (м, 2H, H<sup>5</sup>, H<sup>6</sup>), 5.64 (д, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> 4.7, 1H, H<sup>a</sup>), 3.04 (д, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> 1.4, 3H, NMe<sup>1</sup>), 2.67 (д, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> 3.2, 3H, NMe<sup>2</sup>); протоны Ph<sub>3</sub>P: 7.74-7.82 (м, 6H, *орто*-Ph<sub>3</sub>P), 7.41-7.46 (м, 3H, *пара*-Ph<sub>3</sub>P), 7.34-7.41 (м, 6H, *мета*-Ph<sub>3</sub>P);

ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): атомы углерода палладацикла:  $\delta_{\text{C}}$  152.65 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  2.2,  $\text{C}^2$ ), 151.28 (с,  $\text{C}^1$ ), 138.12 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  11.1,  $\text{C}^6$ ), 136.59 (с,  $\text{C}^{1'}$ ), 135.01 (с,  $\text{C}^{2'}$ ), 131.49 (д,  $^5J_{\text{CP}}$  0.5,  $\text{C}^6$ ), 130.11 (с,  $\text{C}^{3'}$ ), 129.34 (с,  $\text{C}^{4'}$ ), 127.01 (с,  $\text{C}^{5'}$ ), 125.20 (д,  $^4J_{\text{CP}}$  5.8,  $\text{C}^5$ ), 124.27 (с,  $\text{C}^4$ ), 123.98 (с,  $\text{C}^3$ ), 79.17 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  2.9,  $\text{C}^{\alpha}$ ), 51.30 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  2.9,  $\text{NMe}^1$ ), 47.34 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  2.3,  $\text{NMe}^2$ ); атомы углерода  $\text{Ph}_3\text{P}$ : 135.32 (д,  $^2J_{\text{CP}}$  11.6, *орто*- $\text{Ph}_3\text{P}$ ), 131.51 (д,  $^1J_{\text{CP}}$  50.0, *инсо*- $\text{Ph}_3\text{P}$ ), 130.67 (д,  $^4J_{\text{CP}}$  2.6, *пара*- $\text{Ph}_3\text{P}$ ), 128.22 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  10.8, *мета*- $\text{Ph}_3\text{P}$ );

ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{P}}$  40.92.

Хлоро{2-(1'-фенил-N,N-диметиламинометил)-3-хлорфенил-C,N}[трифенилфосфин-P]палладий(II), *scal-23b* и хлоро{2-(1'-(2''-хлорфенил)-N,N-диметиламинометил)-3-хлорфенил-C,N}[трифенилфосфин-P]палладий(II), *scal-24b*. Раствор смеси *scal-23a,24a* (35 мг) и  $\text{Ph}_3\text{P}$  (25 мг, 0.0953 ммоль) в ДХМ (5 мл) перемешивали 30 мин при комнатной температуре и упарили досуха. Полученную смесь моноподерных аддуктов *scal-23b* и *scal-24b* разделили хроматографически на *флэш*-колонке ( $\text{SiO}_2$ ,  $h$  10 см,  $d$  3 см, элюенты: петролейный эфир/диэтиловый эфир 5:1 и 2.5:1): менее полярный аддукт *scal-24b* получен с выходом 5% на атом палладия (9 мг, 0.0132 ммоль), а аддукт *scal-23b* выделен с выходом 17% (31 мг, 0.0478 ммоль).

Данные для аддукта *scal-23b*: т.пл. 196 °С (с разл.);  $R_f$  0.31 (толуол/ацетон 20:1, трехкратное элюирование). Найдено (%): С, 60.79; Н, 4.89; N, 2.41.  $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{NPPd}$ . Вычислено (%): С, 61.08; Н, 4.66; N, 2.16.

ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): протоны палладацикла:  $\delta_{\text{H}}$  8.31 (уш с, 2H, *орто*- $\text{Ph}^{\alpha}$ ), 7.31-7.42 (м, 3H, *мета/пара*- $\text{Ph}^{\alpha}$ ), 6.79 (дд,  $^3J_{\text{HH}}$  7.7,  $^4J_{\text{HH}}$  1.2, 1H,  $\text{H}^4$ ), 6.33 (пс т,  $^3J_{\text{HH}}$  7.7, 1H,  $\text{H}^5$ ), 6.26 (ддд,  $^3J_{\text{HH}}$  7.7,  $^4J_{\text{HH}}$  0.8,  $^4J_{\text{HP}}$  6.2, 1H,  $\text{H}^6$ ), 4.94 (д,  $^4J_{\text{HP}}$  5.4, 1H,  $\text{H}^{\alpha}$ ), 2.95 (д,  $^4J_{\text{HP}}$  0.9, 3H,  $\text{NMe}^1$ ), 2.57 (д,  $^4J_{\text{HP}}$  3.5, 3H,  $\text{NMe}^2$ ); протоны  $\text{Ph}_3\text{P}$ : 7.73-7.81 (м, 6H, *орто*- $\text{Ph}_3\text{P}$ ), 7.42-7.48 (м, 3H, *пара*- $\text{Ph}_3\text{P}$ ), 7.34-7.42 (м, 6H, *мета*- $\text{Ph}_3\text{P}$ );

ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): углероды палладацикла:  $\delta_{\text{C}}$  153.36 (с,  $\text{C}^1$ ), 149.59 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  2.1,  $\text{C}^2$ ), 138.10 (с, *инсо*- $\text{Ph}^{\alpha}$ ), 136.47 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  10.9,  $\text{C}^6$ ), 130.60 (уш с, *орто*- $\text{Ph}^{\alpha}$ ), 128.93 (с,  $\text{C}^3$ ), 128.63 (с, *мета/пара*- $\text{Ph}^{\alpha}$ ), 126.38 (д,  $^4J_{\text{CP}}$  5.8,  $\text{C}^5$ ), 125.18 (с,  $\text{C}^4$ ), 84.52 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  2.8,  $\text{C}^{\alpha}$ ), 51.87 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  3.0,  $\text{NMe}^1$ ), 49.55 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  1.8,  $\text{NMe}^2$ ); углероды  $\text{Ph}_3\text{P}$ : 135.35 (д,  $^1J_{\text{CP}}$  50.3, *инсо*- $\text{Ph}_3\text{P}$ ), 135.30 (д,  $^2J_{\text{CP}}$  11.5, *орто*- $\text{Ph}_3\text{P}$ ), 130.76 (д,  $^4J_{\text{CP}}$  2.4, *пара*- $\text{Ph}_3\text{P}$ ), 128.33 (д,  $^3J_{\text{CP}}$  10.8, *мета*- $\text{Ph}_3\text{P}$ );

ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{P}}$  39.10.

Данные для аддукта *scal-24b*: т.пл. 220 °С (с разл.);  $R_f$  0.40 (толуол/ацетон 20:1, трехкратное элюирование). Найдено (%): С, 58.04; Н, 4.20; N, 2.12.  $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{Cl}_3\text{NPPd}$ . Вычислено (%): С, 58.00; Н, 4.28; N, 2.05.

ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): протоны палладацикла:  $\delta_{\text{H}}$  8.85 (дд,  $^3J_{\text{HH}}$  7.7,  $^4J_{\text{HH}}$  1.8, 1H,  $\text{H}^6$ ), 7.46-7.51 (м, 1H,  $\text{H}^3$ ), 7.27-7.33 (м, 1H,  $\text{H}^4$ ), 7.22-7.27 (м, 1H,  $\text{H}^5$ ), 6.80 (дд,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8,  $^4J_{\text{HH}}$  1.0, 1H,  $\text{H}^4$ ), 6.35 (пс т,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8, 1H,  $\text{H}^5$ ), 6.26 (ддд,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8,  $^4J_{\text{HH}}$  0.8,  $^4J_{\text{HP}}$  6.5, 1H,  $\text{H}^6$ ), 5.71 (д,  $^4J_{\text{HP}}$  5.7, 1H,  $\text{H}^{\alpha}$ ), 3.03 (д,

$^4J_{\text{HP}} 1.3$ , 3H, NMe<sup>1</sup>), 2.67 (д,  $^4J_{\text{HP}} 3.6$ , 1H, NMe<sup>2</sup>); протоны Ph<sub>3</sub>P: 7.72-7.80 (м, 6H, *орто*-Ph<sub>3</sub>P), 7.42-7.51 (м, 3H, *пара*-Ph<sub>3</sub>P), 7.35-7.42 (м, 6H, *мета*-Ph<sub>3</sub>P);

ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (CDCl<sub>3</sub>): углероды палладацикла:  $\delta_{\text{C}}$  154.18 (с, C<sup>1</sup>), 149.72 (с, C<sup>2</sup>), 136.37 (с, C<sup>2'</sup>), 136.32 (д,  $^3J_{\text{CP}} 10.6$ , C<sup>6</sup>), 135.73 (с, C<sup>1'</sup>), 131.36 (с, C<sup>6'</sup>), 130.09 (с, C<sup>3'</sup>), 129.77 (с, C<sup>4'</sup>), 129.19 (с, C<sup>3</sup>), 127.14 (с, C<sup>5'</sup>), 126.52 (д,  $^4J_{\text{CP}} 5.8$ , C<sup>5</sup>), 125.23 (с, C<sup>4</sup>), 78.24 (д,  $^3J_{\text{CP}} 2.9$ , C <sup>$\alpha$</sup> ), 52.11 (д,  $^3J_{\text{CP}} 2.7$ , NMe<sup>1</sup>), 47.58 (д,  $^3J_{\text{CP}} 1.9$ , NMe<sup>2</sup>); углероды Ph<sub>3</sub>P: 135.30 (д,  $^2J_{\text{CP}} 11.5$ , *орто*-Ph<sub>3</sub>P), 131.35 (д,  $^1J_{\text{CP}} 50.2$ , *инсо*-Ph<sub>3</sub>P), 130.82 (д,  $^4J_{\text{CP}} 2.4$ , *пара*-Ph<sub>3</sub>P), 128.34 (д,  $^3J_{\text{CP}} 10.8$ , *мета*-Ph<sub>3</sub>P);

ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\text{P}}$  38.89.

*рас*-Хлоро-[2-{*N,N*-диметил-(2'-хлор-6'-метилфенилен)метиламино}-3-метилфенил-C<sup>1</sup>,*N*] (трифенилфосфин-*P*)палладий(II), *рас*-**25b**. К раствору хлорированного димера *рас*-**25a** (2 мг, 0.0024 ммоль) в ДХМ (5 мл) добавили трифенилфосфин (1.5 мг, 0.0058 ммоль) и перемешивали 30 мин при комнатной температуре на воздухе. При хроматографическом разделении на сухой колонки (SiO<sub>2</sub>,  $h = 4$  см,  $d = 2$  см; элюенты: петролейный эфир, петролейный эфир/диэтиловый эфир 10:1, 7:1 и 5:1) выделили моноядерный комплекс *рас*-**25b** с выходом 76% (3 мг, 0.0044 ммоль): т.пл. 215 °С (с разл.);  $R_{\text{f}}$  0.31 (толуол/ацетон 20:1). Найдено (%): С, 61.83; Н, 4.96; N, 2.16. C<sub>35</sub>H<sub>34</sub>Cl<sub>2</sub>NPPd. Вычислено (%): С, 62.10; Н, 5.06; N, 2.07.

ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>): протоны палладацикла:  $\delta_{\text{H}}$  7.33-7.37 (м, 1H, H<sup>3'</sup>), 7.18 (т,  $^3J_{\text{HH}} 7.8$ , 1H, H<sup>4</sup>), 7.03 (д,  $^3J_{\text{HH}} 7.3$ , 1H, H<sup>5</sup>), 6.56 (д,  $^3J_{\text{HH}} 6.6$ , 1H, H<sup>4</sup>), 6.22-6.31 (м, 2H, H<sup>5</sup>, H<sup>6</sup>), 5.98 (д,  $^4J_{\text{HP}} 4.8$ , 1H, H <sup>$\alpha$</sup> ), 3.33 (д,  $^4J_{\text{HP}} 1.2$ , 3H, NMe<sup>1</sup>), 2.87 (с, 3H, C<sup>6</sup>Me), 2.78 (д,  $^4J_{\text{HP}} 3.6$ , 3H, NMe<sup>2</sup>), 1.79 (с, 3H, C<sup>3</sup>Me); протоны Ph<sub>3</sub>P: 7.39-7.44 (м, 6H, *мета*-Ph<sub>3</sub>P), 7.33-7.38 (м, 3H, *пара*-Ph<sub>3</sub>P), 7.16-7.78 (м, 6H, *орто*-Ph<sub>3</sub>P);

ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (CDCl<sub>3</sub>): углероды палладацикла:  $\delta_{\text{C}}$  152.75 (с, C<sup>1</sup>), 152.08 (д,  $^3J_{\text{CP}} 2.0$ , C<sup>2</sup>), 141.38 (с, C<sup>6</sup>), 138.02 (с, C<sup>2'</sup>Cl), 136.06 (д,  $^3J_{\text{CP}} 12.5$ , C<sup>6</sup>), 133.97 (с, C<sup>1'</sup>), 133.47 (с, C<sup>3</sup>), 131.32 (с, C<sup>5'</sup>), 129.55 (с, C<sup>4</sup>), 127.89 (с, C<sup>3'</sup>), 124.95 (д,  $^4J_{\text{CP}} 6.8$ , C<sup>5</sup>), 126.55 (с, C<sup>4</sup>), 80.19 (д,  $^3J_{\text{CP}} 2.9$ , C <sup>$\alpha$</sup> ), 53.28 (д,  $^3J_{\text{CP}} 3.3$ , NMe<sup>1</sup>), 47.86 (д,  $^3J_{\text{CP}} 2.2$ , NMe<sup>2</sup>), 26.06 (с, C<sup>6</sup>Me), 21.22 (с, C<sup>3</sup>Me); углероды Ph<sub>3</sub>P: 131.86 (д,  $^1J_{\text{CP}} 48.9$ , *инсо*-Ph<sub>3</sub>P), 135.33 (д,  $^2J_{\text{CP}} 11.6$ , *орто*-Ph<sub>3</sub>P), 130.58 (д,  $^4J_{\text{CP}} 2.4$ , *пара*-Ph<sub>3</sub>P), 128.12 (д,  $^3J_{\text{CP}} 10.8$ , *мета*-Ph<sub>3</sub>P);

ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\text{P}}$  40.57.

#### 4.16. Определение ЭЧ и АК хлорированных комплексов

Регенерация димеров из трифенилфосфиновых аддуктов и их хиральная дериватизация фосфинитом (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub>. Общая методика: в раствор выделенного Ph<sub>3</sub>P-аддукта (0.015 ммоль) в ДХМ (3-5 мл) добавили 5 мл водного раствора этан-1,2-диамина (2.25 ммоль, 150 экв.), смесь интенсивно перемешивали 10 мин при комнатной температуре. Водный слой отделили и подкислили 1М раствором HCl до pH 1, димерный комплекс экстрагировали ДХМ (3 × 5 мл), органическую фазу отделили, высушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упарили. Остаток обработали

стандартным раствором (1*R*)-MentOPPh<sub>2</sub> в CDCl<sub>3</sub> и поместили в ампулу для регистрации спектра ЯМР <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}. Смесь диастереомеров (*R*<sub>C</sub>,1*R*)-**22f** и (*S*<sub>C</sub>,1*R*)-**22f**: ЯМР <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>): сигналы (*S*<sub>C</sub>,1*R*)-**22f** δ<sub>P</sub> 110.03, (*R*<sub>C</sub>,1*R*)-**22f** δ<sub>P</sub> 107.40 и свободного (1*R*)-MentOPPh<sub>2</sub> δ<sub>P</sub> 106.95 м.д. Отношение интегральных интенсивностей сигналов диастереомеров равно 35:65, что соответствует обогащению 30% *de* (*R*<sub>C</sub>,1*R*). Смесь диастереомеров (*R*<sub>C</sub>,1*R*)-**23f** и (*S*<sub>C</sub>,1*R*)-**23f**: ЯМР <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>): сигналы (*S*<sub>C</sub>,1*R*)-**23f** δ<sub>P</sub> 109.35, (*R*<sub>C</sub>,1*R*)-**23f** δ<sub>P</sub> 103.69 и свободного (1*R*)-MentOPPh<sub>2</sub> δ<sub>P</sub> 106.95 м.д. Отношение интегральных интенсивностей сигналов диастереомеров равно 86:14, что соответствует обогащению 72% *de* (*S*<sub>C</sub>,1*R*). Смесь диастереомеров (*R*<sub>C</sub>,1*R*)-**24f** и (*S*<sub>C</sub>,1*R*)-**24f**: ЯМР <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>): сигналы (*S*<sub>C</sub>,1*R*)-**24f** δ<sub>P</sub> 109.01, (*R*<sub>C</sub>,1*R*)-**24f** δ<sub>P</sub> 103.37 и избытка (1*R*)-MentOPPh<sub>2</sub> δ<sub>P</sub> 106.96 м.д. Отношение интегральных интенсивностей сигналов диастереомеров равно 51:49, что соответствует составу 2% *de* (*S*<sub>C</sub>,1*R*).

#### 4.17. Реакция с энантиомерно чистым палладациклом

(i) К раствору энантиомерно чистого димера (*R*<sub>C</sub>)-**10a** (31 мг, 0.0440 ммоль) в ДМА (3 мл) добавили NCS (13 мг, 0.0973 ммоль, 1.1 экв.). После перемешивания при комнатной температуре в темноте в течение 40 ч реакционную смесь упарили досуха и остаток хроматографировали на сухой колонке (SiO<sub>2</sub>, *h* 3 см, *d* 2 см, элюенты: петролейный эфир, толуол). Выделили смесь исходного димера (*R*<sub>C</sub>)-**10a** и хлорированных продуктов (*S*<sub>C</sub>)-**22a**, (*R*<sub>C</sub>)-**23a** и *rac*-**24a** (15 мг) в соотношении 21:64:6:9, соответственно). Эту смесь обработали стандартным раствором (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> в CDCl<sub>3</sub> и записали спектр ЯМР <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>): сигналы (*S*<sub>C</sub>,1*R*)-**22f** δ<sub>P</sub> 110.03 [4.82], (*S*<sub>C</sub>,1*R*)-**24f** δ<sub>P</sub> 109.01 [0.34], (*R*<sub>C</sub>,1*R*)-**10f** δ<sub>P</sub> 108.28 [1.62], свободного фосфинита (1*R*)-MentOPPh<sub>2</sub> δ<sub>P</sub> 106.94 [2.40], (*R*<sub>C</sub>,1*R*)-**23f** δ<sub>P</sub> 103.69 [0.49] и (*R*<sub>C</sub>,1*R*)-**24f** δ<sub>P</sub> 103.37 [0.34]. В квадратных скобках даны нормализованные интегральные интенсивности.

(ii) К раствору оптически активного димера (*R*<sub>C</sub>)-**10a** (30 мг, 0.0426 ммоль) в ДХМ (5 мл) добавили водный раствор ClO<sub>2</sub> (1.5 мл, 0.051 ммоль). После тщательного перемешивания смеси при комнатной температуре в течение 2 ч в темноте её промыли водой (3 × 5 мл), органический слой отделили, высушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, удалили растворитель в вакууме и хроматографировали остаток на сухой колонке (SiO<sub>2</sub>, *h* 3 см, *d* 2 см, элюенты: петролейный эфир и толуол). Выделили 21 мг смеси непрореагировавшего димера (*R*<sub>C</sub>)-**10a** с продуктами хлорирования (*S*<sub>C</sub>)-**22a**, (*R*<sub>C</sub>)-**23a** и *scal*-**24a**, в соотношении 19:54:10:17, соответственно. К этой смеси димеров добавили стандартный раствор (1*R*)-MenOPPh<sub>2</sub> в CDCl<sub>3</sub> и поместили в ампулу для регистрации спектра: ЯМР <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>): сигналы (*S*<sub>C</sub>,1*R*)-**22f** δ<sub>P</sub> 110.03 [5.03], (*S*<sub>C</sub>,1*R*)-**24f** δ<sub>P</sub> 109.01 [1.04], (*R*<sub>C</sub>,1*R*)-**10f** δ<sub>P</sub> 108.28 [1.81], избыток (1*R*)-MentOPPh<sub>2</sub> δ<sub>P</sub> 106.96 [4.39], (*R*<sub>C</sub>,1*R*)-**23f** δ<sub>P</sub> 103.69 [0.88] и (*R*<sub>C</sub>,1*R*)-**24f** δ<sub>P</sub> 103.37 [0.53]. В квадратных скобках даны нормализованные интегральные интенсивности.



## 5. ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено систематическое исследование реакций *C,N*- и *C,P*-палладациклов с металлической ртутью. Показано, что в результате редокс-переметаллирования комплексов палладия(II) образуются ртутьорганические соединения, структура которых достоверно подтверждена. Этот результат опровергает устоявшееся представление об инертности металлической ртути по отношению к комплексам металлов в ненулевых степенях окисления и показывает необходимость проведения контрольных экспериментов для корректной интерпретации результатов ртутного теста.

2. Разработан новый стереохимический подход к исследованию механизмов реакций палладациклов с использованием энантимерно чистых циклопалладированных *прохиральных* лигандов. В основе метода лежит анализ стереохимических результатов реакций с участием таких палладациклов: сохранение или инверсия абсолютной конфигурации стереоцентра служит индикатором сохранения или разрушения связи Pd–C зонда в исследуемом процессе.

3. Разработаны уникальные спектральные методы определения *in situ* энантиомерного состава и абсолютной конфигурации *C,N*-палладациклов, основанные на использовании (1*R*,2*S*,5*R*)-ментилоксидифенилфосфина в роли координационного хирального дериватизирующего агента и спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  в качестве аналитического инструмента.

4. Разработанный *стереохимический* подход к исследованию механизмов реакций с участием палладациклов апробирован на примере *ахиральной* реакции Сузуки, а также направляемого гетеродонором хлорирования ароматических субстратов через активацию палладием связи *орто*-C–H.

## 6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hazari N., Melvin P. R., Beromi M. M. Well-defined nickel and palladium precatalysts for cross-coupling // *Nature Reviews Chemistry*. – 2017. – V. 1. – P. 0025.
2. Nájera C., Alonso D. A. Application of Cyclopalladated Compounds as Catalysts for Heck and Sonogashira Reactions // *Palladacycles. Synthesis, Characterization and Applications* / Dupont J., Pfeffer M. – Weinheim: Wiley-VCH, 2008. – P. 155-207.
3. Bedford R. B. Palladacyclic Pre-Catalysts for Suzuki Coupling, Buchwald–Hartwig Amination and Related Reactions // *Palladacycles. Synthesis, Characterization and Applications* / Dupont J., Pfeffer M. – Weinheim: Wiley-VCH, 2008. – P. 209-225.
4. Lyons T. W., Sanford M. S. Palladium-Catalyzed Ligand-Directed C–H Functionalization Reactions // *Chemical Reviews*. – 2010. – V. 110, № 2. – P. 1147-1169.
5. Widegren J. A., Finke R. G. A review of the problem of distinguishing true homogeneous catalysis from soluble or other metal-particle heterogeneous catalysis under reducing conditions // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2003. – V. 198, № 1-2. – P. 317-341.
6. Crabtree R. H. Resolving heterogeneity problems and impurity artifacts in operationally homogeneous transition metal catalysts // *Chemical Reviews*. – 2012. – V. 112, № 3. – P. 1536-54.
7. Yu K., Sommer W., Richardson J. M., Weck M., Jones C. W. Evidence that SCS Pincer Pd(II) Complexes are only Precatalysts in Heck Catalysis and the Implications for Catalyst Recovery and Reuse // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2005. – V. 347, № 1. – P. 161-171.
8. Lipke M. C., Woloszynek R. A., Ma L., Protasiewicz J. D. *m*-Terphenyl Anchored Palladium Diphosphinite PCP-Pincer Complexes That Promote the Suzuki–Miyaura Reaction Under Mild Conditions // *Organometallics*. – 2009. – V. 28, № 1. – P. 188-196.
9. Eberhard M. R. Insights into the Heck Reaction with PCP Pincer Palladium(II) Complexes // *Organic Letters*. – 2004. – V. 6, № 13. – P. 2125-2128.
10. Cui X. L., Wu Y. J., Du C. X., Yang L. R., Zhu Y. Transmetalation reactions of planar chiral cyclopalladated ferrocenylimines with metallic mercury // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 1999. – V. 10, № 7. – P. 1255-1262.
11. Gagliardo M., Snelders D. J. M., Chase P. A., Klein Gebbink R. J. M., van Klink G. P. M., van Koten G. Organic Transformations on  $\sigma$ -Aryl Organometallic Complexes // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2007. – V. 46, № 45. – P. 8558-8573.
12. Gloria U.-B., Federica B., Piero S. Enantiodiscrimination by NMR Spectroscopy // *Current Pharmaceutical Design*. – 2006. – V. 12, № 31. – P. 4023-4045.

13. Cope A. C., Siekman R. W. Formation of Covalent Bonds from Platinum or Palladium to Carbon by Direct Substitution // *Journal of the American Chemical Society*. – 1965. – V. 87, № 14. – P. 3272-3273.
14. Palladacycles. Synthesis, Characterization and Applications. / Eds. Dupont J., Pfeffer M. – Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
15. Dupont J., Consorti C. S., Spencer J. The Potential of Palladacycles: More Than Just Precatalysts // *Chemical Reviews*. – 2005. – V. 105, № 6. – P. 2527-2572.
16. Herrmann W. A., Brossmer C., Öfele K., Reisinger C.-P., Priemeier T., Beller M., Fischer H. Palladacycles as Structurally Defined Catalysts for the Heck Olefination of Chloro- and Bromoarenes // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1995. – V. 34, № 17. – P. 1844-1848.
17. Santana M. D., López-Banet L., Sánchez G., Pérez J., Pérez E., García L., Serrano J. L., Espinosa A. Non-covalent stacking interactions directing the structural and photophysical features of mono- and dinuclear cyclometalated palladium(II) complexes // *Dalton Transactions*. – 2016. – V. 45, № 20. – P. 8601-8613.
18. Karami K., Lighvan Z. M., Jahromi M. D., Lipkowski J., Momtazi-borojeni A. A. Synthesis, electronic structure and molecular docking of new organometallic palladium (II) complexes with intercalator ligands: The influence of bridged ligands on enhanced DNA/serum protein binding and in vitro antitumoral activity // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2017. – V. 827. – P. 1-14.
19. The Organometallic Chemistry of the Transition Metals. / Crabtree R. H. – 6<sup>th</sup> Ed. – Hoboken, New Jersey.: John Wiley & Sons, Inc., 2014.
20. Eremin D. B., Ananikov V. P. Understanding active species in catalytic transformations: From molecular catalysis to nanoparticles, leaching, “Cocktails” of catalysts and dynamic systems // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2017. – V. 346. – P. 2-19.
21. Homogeneous Hydrogenation. / James B. R. – New York/London/Sydney/Toronto: John Wiley & Sons Inc, 1973.
22. Schmidt A. F., Kurokhtina A. A. Distinguishing between the homogeneous and heterogeneous mechanisms of catalysis in the Mizoroki-Heck and Suzuki-Miyaura reactions: Problems and prospects // *Kinetics and Catalysis*. – 2012. – V. 53, № 6. – P. 714-730.
23. Phan N. T. S., Van Der Sluys M., Jones C. W. On the Nature of the Active Species in Palladium Catalyzed Mizoroki-Heck and Suzuki-Miyaura Couplings – Homogeneous or Heterogeneous Catalysis, A Critical Review // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2006. – V. 348, № 6. – P. 609-679.

24. Schwartz J. Alkane activation by oxide-bound organorhodium complexes // *Accounts of Chemical Research*. – 1985. – V. 18, № 10. – P. 302-308.
25. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book"). / McNaught A. D., Wilkinson A. – 2 изд. – Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.
26. Kozuch S., Shaik S. How to Conceptualize Catalytic Cycles? The Energetic Span Model // *Accounts of Chemical Research*. – 2011. – V. 44, № 2. – P. 101-110.
27. Simmons E. M., Hartwig J. F. On the Interpretation of Deuterium Kinetic Isotope Effects in C–H Bond Functionalizations by Transition-Metal Complexes // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2012. – V. 51, № 13. – P. 3066-3072.
28. Modern Physical Organic Chemistry. / Anslyn E. V., Dougherty D. A.: University Science Books, 2006. – 1095 PP.
29. Kozuch S. Steady State Kinetics of Any Catalytic Network: Graph Theory, the Energy Span Model, the Analogy between Catalysis and Electrical Circuits, and the Meaning of “Mechanism” // *ACS Catalysis*. – 2015. – V. 5, № 9. – P. 5242-5255.
30. Kozuch S. Is There Something New Under the Sun? Myths and Facts in the Analysis of Catalytic Cycles // *Understanding Organometallic Reaction Mechanisms and Catalysis*. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014. – P. 217-248.
31. Murphy T. J. Absence of S<sub>N</sub>1 Involvement in the Solvolysis of Secondary Alkyl Compounds // *Journal of Chemical Education*. – 2009. – V. 86, № 4. – P. 519.
32. Chew R. J., Leung P. H. Our Odyssey with Functionalized Chiral Phosphines: From Optical Resolution to Asymmetric Synthesis to Catalysis // *Chemical Record* – 2016. – V. 16, № 1. – P. 141-58.
33. New Trends in Cross-Coupling: Theory and Applications / Ed. Colacot T. – Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, 2015.
34. Beletskaya I.P., Alonso F., Tyurin V.S. The Suzuki-Miyaura reaction after the Nobel prize // *Coord. Chem. Rev.* – 2019. – V. 385. – P. 137-173.
35. Xue L., Lin Z. Theoretical aspects of palladium-catalysed carbon–carbon cross-coupling reactions // *Chemical Society Reviews*. – 2010. – V. 39, № 5. – P. 1692-1705.
36. Wu X.-F., Anbarasan P., Neumann H., Beller M. From Noble Metal to Nobel Prize: Palladium-Catalyzed Coupling Reactions as Key Methods in Organic Synthesis // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2010. – V. 49, № 48. – P. 9047-9050.
37. Lennox A. J. J., Lloyd-Jones G. C. Transmetalation in the Suzuki–Miyaura Coupling: The Fork in the Trail // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2013. – V. 52, № 29. – P. 7362-7370.
38. Ratti R. Palladacycles - Versatile Catalysts for Carbon-Carbon Coupling Reactions // *Canadian Chemical Transactions*. – 2014. – V. 2, № 4. – P. 467-488.

39. Maluenda I., Navarro O. Recent Developments in the Suzuki–Miyaura Reaction: 2010–2014 // *Molecules*. – 2015. – V. 20, № 5. – P. 7528.
40. The Nobel Prize in Chemistry 2010 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2010/summary/>
41. Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions / Eds. de Meijere A., Diederich F. – 2<sup>nd</sup> Ed. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.
42. Martin R., Buchwald S. L. Palladium-Catalyzed Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reactions Employing Dialkylbiaryl Phosphine Ligands // *Accounts of Chemical Research*. – 2008. – V. 41, № 11. – P. 1461-1473.
43. Fu G. C. The Development of Versatile Methods for Palladium-Catalyzed Coupling Reactions of Aryl Electrophiles through the Use of P(t-Bu)<sub>3</sub> and PCy<sub>3</sub> as Ligands // *Accounts of Chemical Research*. – 2008. – V. 41, № 11. – P. 1555-1564.
44. Würtz S., Glorius F. Surveying Sterically Demanding N-Heterocyclic Carbene Ligands with Restricted Flexibility for Palladium-catalyzed Cross-Coupling Reactions // *Accounts of Chemical Research*. – 2008. – V. 41, № 11. – P. 1523-1533.
45. Butters M., Harvey J. N., Jover J., Lennox A. J. J., Lloyd-Jones G. C., Murray P. M. Aryl Trifluoroborates in Suzuki–Miyaura Coupling: The Roles of Endogenous Aryl Boronic Acid and Fluoride // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2010. – V. 49, № 30. – P. 5156-5160.
46. Carrow B. P., Hartwig J. F. Distinguishing Between Pathways for Transmetalation in Suzuki–Miyaura Reactions // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – V. 133, № 7. – P. 2116-2119.
47. Amatore C., Jutand A., Le Duc G. Kinetic Data for the Transmetalation/Reductive Elimination in Palladium-Catalyzed Suzuki–Miyaura Reactions: Unexpected Triple Role of Hydroxide Ions Used as Base // *Chemistry – A European Journal*. – 2011. – V. 17, № 8. – P. 2492-2503.
48. Thomas A. A., Wang H., Zahrt A. F., Denmark S. E. Structural, Kinetic, and Computational Characterization of the Elusive Arylpalladium(II)boronate Complexes in the Suzuki–Miyaura Reaction // *Journal of the American Chemical Society*. – 2017. – V. 139, № 10. – P. 3805-3821.
49. Amatore C., Broeker G., Jutand A., Khalil F. Identification of the Effective Palladium(0) Catalytic Species Generated in Situ from Mixtures of Pd(dba)<sub>2</sub> and Bidentate Phosphine Ligands. Determination of Their Rates and Mechanism in Oxidative Addition // *Journal of the American Chemical Society*. – 1997. – V. 119, № 22. – P. 5176-5185.
50. Fairlamb I. J. S., Kapdi A. R., Lee A. F.  $\eta^2$ -dba Complexes of Pd(0): The Substituent Effect in Suzuki–Miyaura Coupling // *Organic Letters*. – 2004. – V. 6, № 24. – P. 4435-4438.

51. Li H., Johansson Seechurn C. C. C., Colacot T. J. Development of Preformed Pd Catalysts for Cross-Coupling Reactions, Beyond the 2010 Nobel Prize // *ACS Catalysis*. – 2012. – V. 2, № 6. – P. 1147-1164.
52. Dai C., Fu G. C. The First General Method for Palladium-Catalyzed Negishi Cross-Coupling of Aryl and Vinyl Chlorides: Use of Commercially Available Pd(P(*t*-Bu)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> as a Catalyst // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – V. 123, № 12. – P. 2719-2724.
53. Xi C., Yu B., Yan X., Tang N. Synthesis, characterization, and catalytic activity of (1,2-Diaryl)alkenylphosphine palladium complexes // *Polyhedron*. – 2013. – V. 52. – P. 1323-1328.
54. Marion N., Navarro O., Mei J., Stevens E. D., Scott N. M., Nolan S. P. Modified (NHC)Pd(allyl)Cl (NHC = N-Heterocyclic Carbene) Complexes for Room-Temperature Suzuki–Miyaura and Buchwald–Hartwig Reactions // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – V. 128, № 12. – P. 4101-4111.
55. Valente C., Pompeo M., Sayah M., Organ M. G. Carbon–Heteroatom Coupling Using Pd-PEPPSI Complexes // *Organic Process Research & Development*. – 2014. – V. 18, № 1. – P. 180-190.
56. Aufiero M., Scattolin T., Proutière F., Schoenebeck F. Air-Stable Dinuclear Iodine-Bridged Pd(I) Complex - Catalyst, Precursor, or Parasite? The Additive Decides. Systematic Nucleophile-Activity Study and Application as Precatalyst in Cross-Coupling // *Organometallics*. – 2015. – V. 34, № 20. – P. 5191-5195.
57. Ingoglia B. T., Buchwald S. L. Oxidative Addition Complexes as Precatalysts for Cross-Coupling Reactions Requiring Extremely Bulky Biarylphosphine Ligands // *Organic Letters*. – 2017. – V. 19, № 11. – P. 2853-2856.
58. Christmann U., Vilar R. Monoligated Palladium Species as Catalysts in Cross-Coupling Reactions // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2005. – V. 44, № 3. – P. 366-374.
59. Zheng Q., Liu Y., Chen Q., Hu M., Helmy R., Sherer E. C., Welch C. J., Chen H. Capture of Reactive Monophosphine-Ligated Palladium(0) Intermediates by Mass Spectrometry // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – V. 137, № 44. – P. 14035-14038.
60. Beller M., Fischer H., Herrmann W. A., Öfele K., Brossmer C. Palladacycles as Efficient Catalysts for Aryl Coupling Reactions // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1995. – V. 34, № 17. – P. 1848-1849.
61. Zim D., Buchwald S. L. An Air and Thermally Stable One-Component Catalyst for the Amination of Aryl Chlorides // *Organic Letters*. – 2003. – V. 5, № 14. – P. 2413-2415.
62. Louie J., Hartwig J. F. A Route to Pd<sup>0</sup> from Pd<sup>II</sup> Metallacycles in Animation and Cross-Coupling Chemistry // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1996. – V. 35, № 20. – P. 2359-2361.

63. Herrmann W. A., Öfele K., v. Preysing D., Schneider S. K. Phospha-palladacycles and N-heterocyclic carbene palladium complexes: efficient catalysts for CC-coupling reactions // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2003. – V. 687, № 2. – P. 229-248.
64. d'Orlyé F., Jutand A. In situ formation of palladium(0) from a P,C-palladacycle // *Tetrahedron*. – 2005. – V. 61, № 41. – P. 9670-9678.
65. Marquard S. L., Hartwig J. F. C(sp<sup>3</sup>)-O Bond-Forming Reductive Elimination of Ethers from Bisphosphine-Ligated Benzylpalladium(II) Aryloxy Complexes // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – V. 50, № 31. – P. 7119-7123.
66. Mitsudo T., Fischetti W., Heck R. F. Palladium-catalyzed syntheses of aryl polyenes // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1984. – V. 49, № 9. – P. 1640-1646.
67. Barnett K. L., Howard J. R., Treager C. J., Shipley A. T., Stullich R. M., Qu F., Gerlach D. L., Shaughnessy K. H. Air-Stable [(R<sub>3</sub>P)PdCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> Complexes of Neopentylphosphines as Cross-Coupling Precatalysts: Catalytic Application and Mechanism of Catalyst Activation and Deactivation // *Organometallics*. – 2018. – V. 37, № 9. – P. 1410-1424.
68. Christmann U., Pantazis D. A., Benet-Buchholz J., McGrady J. E., Maseras F., Vilar R. Experimental and Theoretical Investigations of New Dinuclear Palladium Complexes as Precatalysts for the Amination of Aryl Chlorides // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – V. 128, № 19. – P. 6376-6390.
69. Bedford R. B., Welch S. L. Palladacyclic phosphinite complexes as extremely high activity catalysts in the Suzuki reaction // *Chemical Communications*. – 2001. – V. 0, № 1. – P. 129-130.
70. Bedford R. B., Hazelwood S. L., Horton P. N., Hursthouse M. B. Orthopalladated phosphinite complexes as high-activity catalysts for the Suzuki reaction // *Dalton Transactions*. – 2003. – V. 0, № 21. – P. 4164-4174.
71. Schnyder A., Indolese A. F., Studer M., Blaser H.-U. A New Generation of Air Stable, Highly Active Pd Complexes for C-C and C-N Coupling Reactions with Aryl Chlorides // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2002. – V. 41, № 19. – P. 3668-3671.
72. Bedford R. B. Palladacyclic catalysts in C-C and C-heteroatom bond-forming reactions // *Chemical Communications*. – 2003. – V. 0, № 15. – P. 1787-1796.
73. Bedford R. B., Cazin C. S. J., Hursthouse M. B., Light M. E., Scordia V. J. M. Di- and tri-alkylphosphine adducts of S-donor palladacycles as catalysts in the Suzuki coupling of aryl chlorides // *Dalton Transactions*. – 2004. – V. 0, № 22. – P. 3864-3868.
74. Biscoe M. R., Fors B. P., Buchwald S. L. A New Class of Easily Activated Palladium Precatalysts for Facile C-N Cross-Coupling Reactions and the Low Temperature Oxidative Addition of Aryl Chlorides // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – V. 130, № 21. – P. 6686-6687.

75. Kinzel T., Zhang Y., Buchwald S. L. A New Palladium Precatalyst Allows for the Fast Suzuki–Miyaura Coupling Reactions of Unstable Polyfluorophenyl and 2-Heteroaryl Boronic Acids // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – V. 132, № 40. – P. 14073-14075.
76. Bruno N. C., Tudge M. T., Buchwald S. L. Design and preparation of new palladium precatalysts for C-C and C-N cross-coupling reactions // *Chemical Science*. – 2013. – V. 4, № 3. – P. 916-920.
77. Bruno N. C., Niljianskul N., Buchwald S. L. N-Substituted 2-Aminobiphenylpalladium Methanesulfonate Precatalysts and Their Use in C–C and C–N Cross-Couplings // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2014. – V. 79, № 9. – P. 4161-4166.
78. Huang X., Anderson K. W., Zim D., Jiang L., Klapars A., Buchwald S. L. Expanding Pd-Catalyzed C–N Bond-Forming Processes: The First Amidation of Aryl Sulfonates, Aqueous Amination, and Complementarity with Cu-Catalyzed Reactions // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – V. 125, № 22. – P. 6653-6655.
79. Bedford R. B., Cazin C. S. J. Highly active catalysts for the Suzuki coupling of aryl chlorides // *Chemical Communications*. – 2001. – V. 0, № 17. – P. 1540-1541.
80. Bedford R. B., Cazin C. S. J., Coles S. J., Gelbrich T., Horton P. N., Hursthouse M. B., Light M. E. High-Activity Catalysts for Suzuki Coupling and Amination Reactions with Deactivated Aryl Chloride Substrates: Importance of the Palladium Source // *Organometallics*. – 2003. – V. 22, № 5. – P. 987-999.
81. Bedford R. B., Cazin C. S. J., Hursthouse M. B., Light M. E., Pike K. J., Wimperis S. Silica-supported imine palladacycles – recyclable catalysts for the Suzuki reaction? // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2001. – V. 633, № 1. – P. 173-181.
82. Dong J., Guo H., Hu Q.-S. Controlled Pd(0)/Ad<sub>3</sub>P-Catalyzed Suzuki Cross-Coupling Polymerization of AB-Type Monomers with Ad<sub>3</sub>P-Coordinated Acetanilide-Based Palladacycle Complex as Initiator // *ACS Macro Letters*. – 2017. – V. 6, № 11. – P. 1301-1304.
83. Zhang X., Wang H., Yuan J., Guo S. Palladacycles incorporating a carboxylate-functionalized phosphine ligand: syntheses, characterization and their catalytic applications toward Suzuki couplings in water // *Transition Metal Chemistry*. – 2017. – V. 42, № 8. – P. 727-738.
84. Marziale A. N., Jantke D., Faul S. H., Reiner T., Herdtweck E., Eppinger J. An efficient protocol for the palladium-catalysed Suzuki–Miyaura cross-coupling // *Green Chemistry*. – 2011. – V. 13, № 1. – P. 169-177.
85. Adamo C., Amatore C., Ciofini I., Jutand A., Lakmini H. Mechanism of the Palladium-Catalyzed Homocoupling of Arylboronic Acids: Key Involvement of a Palladium Peroxo Complex // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – V. 128, № 21. – P. 6829-6836.



86. Sigeev A. S., Peregodov A. S., Cheprakov A. V., Beletskaya I. P. The Palladium Slow-Release Pre-Catalysts and Nanoparticles in the “Phosphine-Free” Mizoroki-Heck and Suzuki-Miyaura Reactions // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2015. – V. 357, № 2-3. – P. 417-429.
87. Reetz M. T., de Vries J. G. Ligand-free Heck reactions using low Pd-loading // *Chemical Communications*. – 2004. V.0, № 14. – P. 1559-1563.
88. Bedford R. B., Cazin C. S. J., Holder D. The development of palladium catalysts for C–C and C–heteroatom bond forming reactions of aryl chloride substrates // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2004. – V. 248, № 21. – P. 2283-2321.
89. Alacid E., Alonso D. A., Botella L., Nájera C., Pacheco M. C. Oxime palladacycles revisited: stone-stable complexes nonetheless very active catalysts // *The Chemical Record*. – 2006. – V. 6, № 3. – P. 117-132.
90. Gubin S. P., Rubezhov A. Z., Denisovich L. I., Nesmeyanov A. N. Reaction of metallic mercury with  $\eta^3$ -allyl compounds of palladium // *Bulletin of the Academy of Sciences, USSR Division of Chemical Science*. – 1966. – V. 15, № 9. – P. 1630-1630.
91. Leng Y., Yang F., Wu Y., Li K. Cyclopalladated ferrocenylimine catalyzed chlorination of 2-arylbzoxazoles // *Chin. J. Chem.* – 2011. – V. 29, № 8. – P. 1703-1708.
92. Rosol M., Moyano A. 1'-Carbopalladated-4-ferrocenyl-1,3-oxazolines as catalysts for Heck reactions: Further evidence in support of the Pd(0)/Pd(II) mechanism // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2005. – V. 690, № 9. – P. 2291-2296.
93. Selander N., Szabó K. J. Catalysis by Palladium Pincer Complexes // *Chemical Reviews*. – 2011. – V. 111, № 3. – P. 2048-2076.
94. Sommer W. J., Yu K., Sears J. S., Ji Y., Zheng X., Davis R. J., Sherrill C. D., Jones C. W., Weck M. Investigations into the Stability of Tethered Palladium(II) Pincer Complexes during Heck Catalysis // *Organometallics*. – 2005. – V. 24, № 18. – P. 4351-4361.
95. Boonseng S., Roffe G. W., Targema M., Spencer J., Cox H. Rationalization of the mechanism of in situ Pd(0) formation for cross-coupling reactions from novel unsymmetrical pincer palladacycles using DFT calculations // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2017. – V. 845. – P. 71-81.
96. Frech C. M., Shimon L. J. W., Milstein D. Redox-Induced Collapse and Regeneration of a Pincer-Type Complex Framework: A Nonplanar Coordination Mode of Palladium(II) // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2005. – V. 44, № 11. – P. 1709-1711.
97. Böhm V. P. W., Herrmann W. A. Mechanism of the Heck Reaction Using a Phosphapalladacycle as the Catalyst: Classical versus Palladium(IV) Intermediates // *Chemistry – A European Journal*. – 2001. – V. 7, № 19. – P. 4191-4197.

98. Herrmann W. A., Böhm V. P. W., Reisinger C.-P. Application of palladacycles in Heck type reactions // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1999. – V. 576, № 1. – P. 23-41.
99. Juliá-Hernández F., Arcas A., Vicente J. Providing Support in Favor of the Existence of a Pd<sup>II</sup>/Pd<sup>IV</sup> Catalytic Cycle in a Heck-Type Reaction // *Chemistry – A European Journal*. – 2012. – V. 18, № 25. – P. 7780-7786.
100. Crabtree R. H. Deactivation in Homogeneous Transition Metal Catalysis: Causes, Avoidance, and Cure // *Chemical Reviews*. – 2015. – V. 115, № 1. – P. 127-150.
101. Bolliger J. L., Blacque O., Frech C. M. Rationally Designed Pincer-Type Heck Catalysts Bearing Aminophosphine Substituents: Pd<sup>IV</sup> Intermediates and Palladium Nanoparticles // *Chemistry - A European Journal*. – 2008. – V. 14, № 26. – P. 7969-7977.
102. Vicente-Hernández I., Chicote M.-T., Vicente J., Bautista D. A new type of oxidative addition of an iodoarene to a Pd(II) complex // *Chemical Communications*. – 2016. – V. 52, № 3. – P. 594-596.
103. Vicente J., Arcas A., Juliá-Hernández F., Bautista D. Synthesis of a Palladium(IV) Complex by Oxidative Addition of an Aryl Halide to Palladium(II) and Its Use as Precatalyst in a C–C Coupling Reaction // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – V. 50, № 30. – P. 6896-6899.
104. Martínez-Martínez A.-J., Chicote M.-T., Bautista D., Vicente J. Synthesis of Palladium(II), -(III), and -(IV) Complexes with Acyclic Diaminocarbene Ligands // *Organometallics*. – 2012. – V. 31, № 9. – P. 3711-3719.
105. Olsson D., Wendt O. F. Suzuki reaction catalysed by a PC<sub>sp3</sub>P pincer Pd(II) complex: Evidence for a mechanism involving molecular species // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2009. – V. 694, № 19. – P. 3112-3115.
106. Fu F., Xiang J., Cheng H., Cheng L., Chong H., Wang S., Li P., Wei S., Zhu M., Li Y. A Robust and Efficient Pd<sub>3</sub> Cluster Catalyst for the Suzuki Reaction and Its Odd Mechanism // *ACS Catalysis*. – 2017. – V. 7, № 3. – P. 1860-1867.
107. Paal C., Hartmann W. Über den Einfluß von Fremdstoffen auf die Aktivität der Katalysatoren. IV.: Versuche mit Palladiumhydrosol in Gegenwart von Quecksilber und Quecksilberoxyd // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. – 1918. – V. 51, № 1. – P. 711-737.
108. Campbell K. Mercury adsorption, catalyst poisoning, and reactivation phenomena on metal catalysts // *Journal of Catalysis*. – 1969. – V. 13, № 1. – P. 12-19.
109. Steckel J. A. Density functional theory study of mercury adsorption on metal surfaces // *Physical Review B*. – 2008. – V. 77, № 11. – P. 115412.

110. Foley P., DiCosimo R., Whitesides G. M. Mechanism of thermal decomposition of dineopentylbis(triethylphosphine)platinum(II): formation of bis(triethylphosphine)-3,3-dimethylplatinacyclobutane // *Journal of the American Chemical Society*. – 1980. – V. 102, № 22. – P. 6713-6725.
111. Anton D. R., Crabtree R. H. Dibenzo[a,e]cyclooctatetraene in a proposed test for heterogeneity in catalysts formed from soluble platinum-group metal complexes // *Organometallics*. – 1983. – V. 2, № 7. – P. 855-859.
112. Yu K., Sommer W., Weck M., Jones C. W. Silica and polymer-tethered Pd–SCS-pincer complexes: evidence for precatalyst decomposition to form soluble catalytic species in Mizoroki–Heck chemistry // *Journal of Catalysis*. – 2004. – V. 226, № 1. – P. 101-110.
113. van Asselt R., Elsevier C. J. Homogeneous catalytic hydrogenation of alkenes by zero-valent palladium complexes of cis-fixed dinitrogen ligands // *Journal of Molecular Catalysis*. – 1991. – V. 65, № 3. – P. L13-L19.
114. Stein J., Lewis L. N., Gao Y., Scott R. A. In Situ Determination of the Active Catalyst in Hydrosilylation Reactions Using Highly Reactive Pt(0) Catalyst Precursors // *Journal of the American Chemical Society*. – 1999. – V. 121, № 15. – P. 3693-3703.
115. Jones R. A., Real F. M., Wilkinson G., Galas A. M. R., Hursthouse M. B. Further chemistry of trimethylphosphine complexes of rhodium(I): X-ray crystal structures of dodeca(trimethylphosphine)tetrarhodiumhexamercury,  $\text{Hg}_6\text{Rh}_4(\text{PMe}_3)_{12}$ , and *trans*-chlorobis(trimethylphosphine)(triphenylphosphine)rhodium(I) // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1981. – V. 0, № 1. – P. 126.
116. Shiels R. A., Jones C. W. A Convergence of Homogeneous and Heterogeneous Catalysis: Immobilized Organometallic Catalysts // *Model Systems in Catalysis: Single Crystals to Supported Enzyme Mimics* / Rioux R. – New York, NY: Springer New York, 2010. – P. 441-455.
117. Avila-Sorrosa A., Estudiante-Negrete F., Hernández-Ortega S., Toscano R. A., Morales-Morales D. Buchwald–Hartwig C–N cross coupling reactions catalyzed by a pseudo-pincer Pd(II) compound // *Inorganica Chimica Acta*. – 2010. – V. 363, № 6. – P. 1262-1268.
118. Joshi H., Prakash O., Sharma A. K., Sharma K. N., Singh A. K. Suzuki Coupling Reactions Catalyzed with Palladacycles and Palladium(II) Complexes of 2-Thiophenemethylamine-Based Schiff Bases: Examples of Divergent Pathways for the Same Ligand: Suzuki Coupling Reactions // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2015. – V. 2015, № 9. – P. 1542-1551.
119. Błaszczuk I., Gniewek A., Trzeciak A. M. Orthometallated palladium trimers in C–C coupling reactions // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2012. – V. 710. – P. 44-52.

120. Błaszczuk I., Gniewek A., Trzeciak A. M. Monomeric triphenylphosphite palladacycles with N-imidazole ligands as catalysts of Suzuki–Miyaura and Sonogashira reactions // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2011. – V. 696, № 23. – P. 3601-3607.
121. Peris E., Mata J., Loch J. A., Crabtree R. H. A Pd complex of a tridentate pincer CNC bis-carbene ligand as a robust homogenous Heck catalyst // *Chemical Communications*. – 2001. – V. 0, № 2. – P. 201-202.
122. Avila-Sorrosa A., Jiménez-Vázquez H. A., Reyes-Arellano A., Pioquinto-Mendoza J. R., Toscano R. A., González-Sebastián L., Morales-Morales D. Novel synthesis of a non-symmetric N<sup>1</sup>CN<sup>2</sup> Pd(II) pincer complex by a tandem reaction using a meta -hydroxylated imine ligand // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2016. – V. 819. – P. 69-75.
123. Ramírez-Rave S., Morales-Morales D., Grévy J.-M. Microwave assisted Suzuki-Miyaura and Mizoroki-Heck cross-couplings catalyzed by non-symmetric Pd(II) CNS pincers supported by iminophosphorane ligands // *Inorganica Chimica Acta*. – 2017. – V. 462. – P. 249-255.
124. Sharma A. K., Joshi H., Bhaskar R., Kumar S., Singh A. K. Palladacycles of sulfated and selenated Schiff bases of ferrocene-carboxaldehyde as catalysts for O-arylation and Suzuki-Miyaura coupling // *Dalton Transactions*. – 2017. – V. 46, № 8. – P. 2485-2496.
125. Bolliger J. L., Blacque O., Frech C. M. Short, Facile, and High-Yielding Synthesis of Extremely Efficient Pincer-Type Suzuki Catalysts Bearing Aminophosphine Substituents // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2007. – V. 46, № 34. – P. 6514-6517.
126. Hossain M. A., Lucarini S., Powell D., Bowman-James K. Ditopic Double Pincer Palladacycle Catalyst for C–C Coupling // *Inorganic Chemistry*. – 2004. – V. 43, № 23. – P. 7275-7277.
127. Singh M. P., Saleem F., Pal R. S., Singh A. K. Palladacycles having normal and spiro chelate rings designed from bi- and tridentate ligands with an indole core: structure, synthesis and applications as catalysts // *New Journal of Chemistry*. – 2017. – V. 41, № 19. – P. 11342-11352.
128. Olsson D., Nilsson P., El Masnaouy M., Wendt O. F. A catalytic and mechanistic investigation of a PCP pincer palladium complex in the Stille reaction // *Dalton Transactions*. – 2005. – V. 0, № 11. – P. 1924.
129. Nilsson P., Wendt O. F. Kinetic investigation of a PC(sp<sup>3</sup>)P pincer palladium (II) complex in the Heck reaction // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2005. – V. 690, № 18. – P. 4197-4202.
130. Consorti C. S., Flores F. R., Dupont J. Kinetics and Mechanistic Aspects of the Heck Reaction Promoted by a CN–Palladacycle // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – V. 127, № 34. – P. 12054-12065.

131. Baier H., Metzner P., Körzdörfer T., Kelling A., Holdt H.-J. Efficient Palladium(II) Precatalysts Bearing 4,5-Dicyanoimidazol-2-ylidene for the Mizoroki-Heck Reaction: Palladium Precatalysts for the Mizoroki-Heck Reaction // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2014. – V. 0, № 18. – P. 2952-2960.
132. Baier H., Kelling A., Schilde U., Holdt H.-J. Investigation of the Catalytic Activity of a 2-Phenylidenepyridine Palladium(II) Complex Bearing 4,5-Dicyano-1,3-bis(mesityl)imidazol-2-ylidene in the Mizoroki-Heck Reaction: Investigation of the Catalytic Activity // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2016. – V. 642, № 2. – P. 140-147.
133. Baier H., Kelling A., Holdt H.-J. PEPPSI-Effect on Suzuki-Miyaura Reactions Using 4,5-Dicyano-1,3-dimesitylimidazol-2-ylidene-Palladium Complexes: A Comparison between *trans*-Ligands: PEPPSI-Effect on Palladium-based Suzuki-Miyaura Reactions // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2015. – V. 0, № 11. – P. 1950-1957.
134. Poulain A., Neels A., Albrecht M. Palladium Complexes Containing Potentially Chelating Pyridylidene-Type Carbene Ligands // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2009. – V. 0, № 13. – P. 1871-1881.
135. Consorti C. S., Zanini M. L., Leal S., Ebeling G., Dupont J. Chloropalladated Propargyl Amine: A Highly Efficient Phosphine-Free Catalyst Precursor for the Heck Reaction // *Organic Letters*. – 2003. – V. 5, № 7. – P. 983-986.
136. Sabounchei S. J., Ahmadi M., Panahimehr M., Bagherjeri F. A., Nasri Z. Phosphine mono- and bis-ylide palladacycles as homogeneous molecular precatalysts: Simple and efficient protocol greatly facilitate Suzuki and Heck coupling reactions // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2014. – V. 383-384. – P. 249-259.
137. Zim D., Nobre S. M., Monteiro A. L. Suzuki cross-coupling reaction catalyzed by sulfur-containing palladacycles: Formation of palladium active species // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2008. – V. 287, № 1. – P. 16-23.
138. Bergbreiter D. E., Osburn P. L., Frels J. D. Mechanistic Studies of SCS-Pd Complexes Used in Heck Catalysis // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2005. – V. 347, № 1. – P. 172-184.
139. Rao G. K., Kumar A., Singh M. P., Singh A. K. Palladium(II) complex of an organotellurium ligand as a catalyst for Suzuki Miyaura coupling: Generation and role of nano-sized Pd<sub>3</sub>Te<sub>2</sub> // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2014. – V. 749. – P. 1-6.
140. Rao G. K., Kumar A., Kumar S., Dupare U. B., Singh A. K. Palladacycles of Thioethers Catalyzing Suzuki–Miyaura C–C Coupling: Generation and Catalytic Activity of Nanoparticles // *Organometallics*. – 2013. – V. 32, № 8. – P. 2452-2458.

141. Bhaskar R., Sharma A. K., Yadav M. K., Singh A. K. Sonogashira (Cu and amine free) and Suzuki coupling in air catalyzed *via* nanoparticles formed *in situ* from Pd(II) complexes of chalcogenated Schiff bases of 1-naphthaldehyde and their reduced forms // *Dalton Transactions*. – 2017. – V. 46, № 44. – P. 15235-15248.
142. Ananikov V. P., Beletskaya I. P. Toward the Ideal Catalyst: From Atomic Centers to a “Cocktail” of Catalysts // *Organometallics*. – 2012. – V. 31, № 5. – P. 1595-1604.
143. Petrone D. A., Ye J., Lautens M. Modern Transition-Metal-Catalyzed Carbon–Halogen Bond Formation // *Chemical Reviews*. – 2016. – V. 116, № 14. – P. 8003-8104.
144. Gray A., Tsybizova A., Roithova J. Carboxylate-assisted C–H activation of phenylpyridines with copper, palladium and ruthenium: a mass spectrometry and DFT study // *Chemical Science*. – 2015. – V. 6, № 10. – P. 5544-5553.
145. Canty A. J. Organopalladium and platinum chemistry in oxidising milieu as models for organic synthesis involving the higher oxidation states of palladium // *Dalton Transactions*. – 2009. – V. 0, № 47. – P. 10409-10417.
146. Racowski J. M., Sanford M. S. Carbon–Heteroatom Bond-Forming Reductive Elimination from Palladium(IV) Complexes // *Higher Oxidation State Organopalladium and Platinum Chemistry / Ed. Canty A. J.* – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011. – P. 61-84.
147. Powers D. C., Xiao D. Y., Geibel M. A. L., Ritter T. On the Mechanism of Palladium-Catalyzed Aromatic C–H Oxidation // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – V. 132, № 41. – P. 14530-14536.
148. Fahey D. R. The Coordination-Catalyzed Ortho-Halogenation of Azobenzene // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1970. – V. 27. – P. 283.
149. Fahey D. R. The Homogeneous Palladium-catalysed *ortho*-Chlorination of Azobenzene // *Journal of the Chemical Society, D: Chemical Communications*. – 1970. – P. 417.
150. Albrecht M. C–H Bond Activation // *Palladacycles: Synthesis, Characterization and Applications / Eds. Dupont J., Pfeffer M.* – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
151. Yang X., Sun Y., Sun T.-y., Rao Y. Auxiliary-assisted palladium-catalyzed halogenation of unactivated C(sp<sup>3</sup>)-H bonds at room temperature // *Chemical Communications*. – 2016. – V. 52, № 38. – P. 6423-6426.
152. Bedford R. B., Haddow M. F., Mitchell C. J., Webster R. L. Mild C-H Halogenation of Anilides and the Isolation of an Unusual Palladium(I)-Palladium(II) Species // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – V. 50, № 24. – P. 5524-5527.
153. Stowers K. J., Sanford M. S. Mechanistic comparison between Pd-catalyzed ligand-directed C-H chlorination and C-H acetoxylation // *Organic Letters*. – 2009. – V. 11, № 20. – P. 4584-4587.

154. Carr K., Sutherland J. K. Substitution at the 4-methyl of lanost-8-en-3-one // *Journal of the Chemical Society Chemical Communications*. – 1984 – V. 0, № 18. – P. 1227-1228.
155. Paul L. A., Jaap Boersma, Gerard van Koten. Reactivity of Organopalladium Compounds toward Molybdenum Peroxides: Oxygen Insertion versus C–Cl and Intermediates // *Organometallics*. – 1993. – V. 12. – P. 1629-1638.
156. Alsters P. L., Engel P. F., Hogerheide M. P., Copijn M., Spek A. L., van Koten G. Rigid five- and six-membered C,N,N'-bound aryl-, benzyl-, and alkylorganopalladium complexes:  $sp^2$  vs.  $sp^3$  carbon-hydrogen activation during cyclopalladation and palladium(IV) intermediates in oxidative addition reactions with dihalogens and alkyl halides // *Organometallics*. – 1993. – V. 12, № 5. – P. 1831-1844.
157. Lagunas M.-C., Gossage R. A., Spek A. L., van Koten G. Synthesis and Characterization of the Bis-Cyclometalating Ligand 3,3',5,5'-Tetrakis[(dimethylamino)methyl]biphenyl and Its Use in the Preparation of Bimetallic M(II), M(IV) (M = Pt, Pd), and Mixed-Valence Pt(II)–Pt(IV) Complexes via a Dilithio-Derivative. Crystal Structure of the Pd Dimer  $[ClPd\{2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_2\}]_2$  // *Organometallics*. – 1998. – V. 17, № 4. – P. 731-741.
158. Markies B. A., Canty A. J., Boersma J., van Koten G. Phenylpalladium(IV) Chemistry: Selectivity in Reductive Elimination from Palladium(IV) Complexes and Alkyl Halide Transfer from Palladium(IV) to Palladium(II) // *Organometallics*. – 1994. – V. 13, № 5. – P. 2053-2058.
159. Whitfield S. R., Sanford M. S. Reactivity of Pd(II) Complexes with Electrophilic Chlorinating Reagents: Isolation of Pd(IV) Products and Observation of C–Cl Bond-Forming Reductive Elimination // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – V. 129, № 49. – P. 15142-15143.
160. Vigalok A. Electrophilic Halogenation–Reductive Elimination Chemistry of Organopalladium and -Platinum Complexes // *Accounts of Chemical Research*. – 2015. – V. 48, № 2. – P. 238-247.
161. Arnold P. L., Sanford M. S., Pearson S. M. Chelating N-Heterocyclic Carbene Alkoxide as a Supporting Ligand for Pd<sup>II/IV</sup> C–H Bond Functionalization Catalysis // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – V. 131, № 39. – P. 13912-13913.
162. Powers D. C., Benitez D., Tkatchouk E., Goddard W. A., Ritter T. Bimetallic Reductive Elimination from Dinuclear Pd(III) Complexes // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – V. 132, № 40. – P. 14092-14103.
163. Wong P. K., Stille J. K. Stereochemistry of Halogenation of some enyl complexes of palladium(II) // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1974. – V. 70, № 1. – P. 121-132.
164. Kalyani D., Dick A. R., Anani W. Q., Sanford M. S. Scope and selectivity in palladium-catalyzed directed C–H bond halogenation reactions // *Tetrahedron*. – 2006. – V. 62, № 49. – P. 11483-11498.

165. Kyungjun K., Suyeon L., Hyunwoo K. Radical Chlorination with Hypervalent Iodine(III) Generated by Ligand Exchange: Revisiting Palladium(II)-Catalyzed Directed C–H Chlorination // *Asian Journal of Organic Chemistry*. – 2015. – V. 4, № 2. – P. 137-140.
166. Leng Y., Yang F., Zhu W., Wu Y., Li X. Chlorination and ortho-acetoxylation of 2-arylbenzoxazoles // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2011. – V. 9, № 14. – P. 5288-5296.
167. Palladium and platinum complexes // Patent US 7414133 B2 / Stössel P., Bach I., Spreitzer H.
168. Gorunova O. N., Grishin Y. K., Ilyin M. M., Kochetkov K. A., Churakov A. V., Kuz'mina L. G., Dunina V. V. Enantioselective catalysis of Suzuki reaction with planar-chiral *CN*-palladacycles: competition of two catalytic cycles // *Russian Chemical Bulletin*. – 2017. – V. 66, № 2. – P. 282-292.
169. Spencer J. Other Uses of Palladacycles in Synthesis // *Palladacycles. Synthesis, Characterization and Applications* / Dupont J., Pfeffer M. – Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
170. Gorunova O. N., Livantsov M. V., Grishin Y. K., Ilyin M. M., Kochetkov K. A., Churakov A. V., Kuz'mina L. G., Khrustalev V. N., Dunina V. V. Evidence on palladacycle-retaining pathway for Suzuki coupling. Inapplicability of Hg-drop test for palladacycle catalysed reactions // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2013. – V. 737. – P. 59-63.
171. Wu Y., Huo S., Gong J., Cui X., Ding L., Ding K., Du C., Liu Y., Song M. Studies on the cyclometallation of ferrocenylimines // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2001. – V. 637-639. – P. 27-46.
172. Vedejs E., Salomon M. F. Preparation, stereochemistry, and rearrangement of mercurials in the norbornenyl-nortricyclyl system // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1972. – V. 37, № 13. – P. 2075-2079.
173. Yangjie W., Xiuling C., Jianjun H., Liangru Y., Min W., Chenxia D., Yu Z. Transmetallation reactions of planar chiral cyclopalladated and cyclomercurated ferrocenylimines with metallic tin // *Acta Chimica Sinica*. – 2000. – V. 58, № 7. – P. 871-875.
174. Nesmeyanov A. N., Blinova V. A., Shchirina-Eingorn I. V., Kritskaya I. I. Synthesis of some difficultly accessible allylic organomercury compounds // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science*. – 1977. – V. 26, № 10. – P. 2178-2180.
175. Nesmeyanov A. N., Rubezhov A. Z., Leites L. A., Gubin S. P. The reactions of metallic mercury with  $\pi$ -allyl compounds of Ni, Pd and Pt // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1968. – V. 12, № 1. – P. 187-198.
176. Rubezhov A. Z., Voronchikhina L. I., Gubin S. P. Synthesis of *m*- and *p*-Fluorophenylallyl Mercury Chlorides // *Russian Chemical Bulletin*. – 1972. – V. 21. – P. 2060-2062.



177. Costa R., Cossich E., Tavares C. Influence of the temperature, volume and type of solution in the mercury vaporization of dental amalgam residue // *Science of the Total Environment*. – 2008. – V. 407, № 1. – P. 1-6.
178. Palaniappan R. Indirect Spectrophotometric Determination of Palladium(II) // *Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research*. – 1989. – V. 32, № 2. – P. 79-81.
179. Whitesides G. M., Hackett M., Brainard R. L., Lavalleye J. P. P. M., Sowinski A. F., Izumi A. N., Moore S. S., Brown D. W., Staudt E. M. Suppression of unwanted heterogeneous platinum(0)-catalyzed reactions by poisoning with mercury(0) in systems involving competing homogeneous reactions of soluble organoplatinum compounds: thermal decomposition of bis(triethylphosphine)-3,3,4,4-tetramethylplatinacyclopentane // *Organometallics*. – 1985. – V. 4, № 10. – P. 1819-1830.
180. Lewis L. N., Lewis N. Platinum-catalyzed hydrosilylation - colloid formation as the essential step // *Journal of the American Chemical Society*. – 1986. – V. 108, № 23. – P. 7228-7231.
181. Reutov O. A., Butin K. P. “Organic calomels” and other organobimetallic compounds as intermediates in transmetallation reactions of organometallic compounds with mercury metal // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1975. – V. 99, № 2. – P. 171-184.
182. Butin K. P., Strelets V. V., Beletskaya I. P., Reutov O. A. Exchange of organomercury compounds with mercury metal // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1974. – V. 64, № 2. – P. 189-191.
183. Butin K. P., Strelets V. V., Gunkin I. F., Beletskaya I. P., Reutov O. A. Exchange of organometallic compounds with mercury metal // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1975. – V. 85, № 2. – P. 123-130.
184. Gilman H., Jones R. G. Relative Reactivities of Organometallic Compounds. XXVII. Triphenylthallium // *Journal of the American Chemical Society*. – 1939. – V. 61, № 6. – P. 1513-1515.
185. Butin K. P., Gunkin I. F., Petri R., Beletskaya I. P., Reutov O. A. Exchange of organometallic compounds with mercury metal: VII. Interaction of di-p-anisylthallium chloride with mercury in pyridine, ethylenediamine and dimethyl sulfoxide; prevailing role of homogeneous reaction // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1976. – V. 114, № 3. – P. 239-250.
186. Dyson P. J. Arene hydrogenation by homogeneous catalysts: fact or fiction? // *Dalton Transactions*. – 2003. – V. 0, № 15. – P. 2964.
187. Crabtree R. H. The organometallic chemistry of alkanes // *Chemical Reviews*. – 1985. – V. 85, № 4. – P. 245-269.
188. Larock R. C. Organomercury Compounds in Organic Synthesis // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1978. – V. 17, № 1. – P. 27-37.

189. Larock R. C. Organomercurials in organic synthesis // *Tetrahedron*. – 1982. – V. 38, № 12. – P. 1713-1754.
190. Zeller K. P., Straub H. Organo-quecksilber-Verbindungen // *Houben–Weyl’s Methoden der Organischen Chemie* 4 ed. / Eds. Straub H. et Al. – Stuttgart: Thieme Verlag, 1974. – P. 96-100.
191. Gabbai Melaimi F. P., Burrell C. N., Melaimi M. A., Taylor T. J. Mercury and Cadmium Organometallics // *Comprehensive Organometallic Chemistry III*. Elsevier, 2007. – P. 419-474.
192. Wardell J. L. Mercury // *Comprehensive Organometallic Chemistry* / Eds. Wilkinson G. et al. – Oxford: Elsevier, 1982. – P. 863-978.
193. Фрейдлина Р. Х., Кочешков А. А., Несмеянов А. Н. // *Журнал Общей Химии* – 1935. – V. 5. – P. 1171-1175.
194. Gilman H., Yale H. L. Preferential Cleavage of Radicals in Organobismuth and Organomercury Compounds I // *Journal of the American Chemical Society*. – 1950. – V. 72, № 1. – P. 8-10.
195. Kravtsov D. N., Kvasov B. A., Golovchenko L. S., Fedin E. I. The  $^{19}\text{F}$  NMR spectra of some fluoroaryl mercurials and the electronic effect of mercury substituents // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1972. – V. 36, № 2. – P. 227-237.
196. Halpern Y., Garti N. Arylmercury Compounds. Part VI. Asymmetric Diarylmercury Compounds // *Israel Journal of Chemistry*. – 1975. – V. 13, № 3. – P. 205-211.
197. Huffman J. C., Nugent W. A., Kochi J. K. Molecular distortions in sterically congested organometals. Crystal structure of bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)mercury // *Inorganic Chemistry*. – 1980. – V. 19, № 9. – P. 2749-2755.
198. Snell J., Qian J., Johansson M., Smit K. Stability and reactions of mercury species in organic solution // *Analyst*. – 1998. – V. 123, № 5. – P. 905-909.
199. Lalonde J. D., Amyot M., Orvoine J., Morel F. M. M., Auclair J.-C., Ariya P. A. Photoinduced Oxidation of  $\text{Hg}^0(\text{aq})$  in the Waters from the St. Lawrence Estuary // *Environmental Science & Technology*. – 2004. – V. 38, № 2. – P. 508-514.
200. Amyot M., Morel F. M. M., Ariya P. A. Dark Oxidation of Dissolved and Liquid Elemental Mercury in Aquatic Environments // *Environmental Science & Technology*. – 2005. – V. 39, № 1. – P. 110-114.
201. Partyka D. V., Gray T. G. Facile syntheses of homoleptic diarylmercurials via arylboronic acids // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2009. – V. 694, № 2. – P. 213-218.
202. Partyka D. V. Transmetalation of Unsaturated Carbon Nucleophiles from Boron-Containing Species to the Mid to Late d-Block Metals of Relevance to Catalytic C–X Coupling Reactions (X = C, F, N, O, Pb, S, Se, Te) // *Chemical Reviews*. – 2011. – V. 111, № 3. – P. 1529-1595.
203. Liu C., Li X., Wu Y., Qiu J. Copper-catalyzed protodeboronation of arylboronic acids in aqueous media // *RSC Advances*. – 2014. – V. 4, № 97. – P. 54307-54311.

204. Nave S., Sonawane R. P., Elford T. G., Aggarwal V. K. Protodeboronation of Tertiary Boronic Esters: Asymmetric Synthesis of Tertiary Alkyl Stereogenic Centers // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – V. 132, № 48. – P. 17096-17098.
205. Реутов О.А., Несмеянов А.Н. Синтез ртутноорганических соединений путем взаимодействия органических галоидопроизводных соединений с металлической ртутью // *Известия академии наук СССР. Отделение химических наук*. – 1953. – № 4. – С. 655-664
206. Вольпин М. Е., Тевдорадзе Э. А., Бутин К. П. Активация ртути нуклеофильными реагентами // *Журнал Общей Химии*. – 1970. – V. 40, № 2. – P. 315-318.
207. Cohen S. C., Reddy M. L. N., Massey A. G. The direct synthesis of fluoro-aromatic derivatives of metals and non-metals // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1967. – V.0, № 9. – P. 451-453.
208. Wang Z. J., Ghasimi S., Landfester K., Zhang K. A. I. Photocatalytic Suzuki Coupling Reaction Using Conjugated Microporous Polymer with Immobilized Palladium Nanoparticles under Visible Light // *Chemistry of Materials*. – 2015. – V. 27, № 6. – P. 1921-1924.
209. Roslin S., Odell L. R. Palladium and visible-light mediated carbonylative Suzuki–Miyaura coupling of unactivated alkyl halides and aryl boronic acids // *Chemical Communications*. – 2017. – V. 53, № 51. – P. 6895-6898.
210. Van Der Ploeg A. F. M. J., Van Der Kolk C. E. M., Van Koten G. Arylmercury(II) compounds involving intramolecular coordination via 2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>- and chiral (*S*)-2-Me<sub>2</sub>NCHMe-ring substituents // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1981. – V. 212, № 3. – P. 283-290.
211. Attar S., Nelson J. H., Fischer J. Crystal Structures of Chiral Halo{2-[1-(*S*)-(dimethylamino)ethyl]phenyl-*C*<sup>*l*</sup>,*N*}mercury(II) Complexes // *Organometallics*. – 1995. – V.14, № 10. – P. 4776-4780.
212. Sokolov V. I., Troitskaya L. L., Reutov O. A. Asymmetric induction in the course of internal palladation of enantiomeric 1-dimethylaminoethylferrocene // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1977. – V. 133, № 2. – P. C28-C30.
213. Bondi A. van der Waals Volumes and Radii // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1964. – V. 68, № 3. – P. 441-451.
214. Canty A. J., Deacon G. B. The van der Waals radius of mercury // *Inorganica Chimica Acta*. – 1980. – V. 45. – P. L225-L227.
215. Pyykkö P., Straka M. Ab initio studies of the dimers (HgH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> and (HgMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Metallophilic attraction and the van der Waals radii of mercury // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2000. – V. 2, № 11. – P. 2489-2493.
216. Batsanov S. S. On the additivity of van der Waals radii // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1998. – V. 0, № 10. – P. 1541-1546.

217. Batsanov S. S. van der Waals Radii of Elements // *Inorganic Materials*. – 2001. – V. 37, № 9. – P. 871-885.
218. Kuz'mina L. G., Bokii N. G., Struchkov Y. T. The Structural Chemistry of Organic Compounds of Mercury and Its Analogues (Zinc and Cadmium) // *Russian Chemical Reviews*. – 1975. – V. 44, № 1. – P. 73-85.
219. Holloway C. E., Melník M. Mercury organometallic compounds. Classification and analysis of crystallographic and structural data // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1995. – V. 495, № 1-2. – P. 1-31.
220. Grdenić D. The structural chemistry of mercury // *Quarterly Reviews, Chemical Society*. – 1965. – V. 19, № 3. – P. 303.
221. Casas J. S., García-Tasende M. S., Sordo J. Structural aspects of the coordination chemistry of organothallium(III) and organomercury(II) derivatives // *Coordination Chemistry Reviews*. – 1999. – V. 193-195. – P. 283-359.
222. Dunina V. V. Chiral Cyclopalladated Compounds: New Structures, Methodologies and Applications. A Personal Account // *Current Organic Chemistry*. – 2011. – V. 15, № 18. – P. 3415-3440.
223. Baligar R. S., Sharma S., Singh H. B., Butcher R. J. Synthesis and structure of new Schiff base derivatives obtained from 2-(formylphenyl)mercury bromide // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2011. – V. 696, № 18. – P. 3015-3022.
224. Das S., Singh H. B., Butcher R. J. Isolation of organomercury(II) azides stabilized by intramolecular coordination // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2015. – V. 799-800. – P. 184-194.
225. Wu Y. J., Huo S. Q., Zhu Y., Yang L. Cyclometallation of ferrocenylimines // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1994. – V. 481, № 2. – P. 235-242.
226. Shou Q. H., Yang J. W., Ying Z., Li Y. *ortho*-Mercuration of ferrocenylimines // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1994. – V. 470, № 1-2. – P. 17-22.
227. Gül N., Nelson J. H. Synthesis and structures of chiral halo[*N,N*-dimethyl- $\alpha$ -(2-naphthyl)ethylamine-3,*C,N*] mercury(II) complexes // *Journal of Molecular Structure*. – 1999. – V. 475, № 2-3. – P. 121-130.
228. Alcock N. W., Hulmes D. I., Brown J. M. Contrasting behaviour of related palladium complex-derived resolving agents. 8-H conformational locking of the 1-naphthyl side-chain // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1995. – V. 0, № 3. – P. 395.
229. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A. E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragán F., Alvarez S. Covalent radii revisited // *Dalton Transactions*. – 2008. – V. 0, № 21. – P. 2832.

230. Wang H.-X., Li Y.-J., Wu H.-F., Gao R.-Q., Geng F.-Y., Yang X.-L., Wan L., Jin R., Cui X.-L., Wu Y.-J. Ortho-mercurated [(*N*-methyl-*N*-arylamino)methyl]ferrocenes] and their transpalladation. Crystal structures of  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{HgCl})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-4}\}]_2$ ,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{HgCl})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-3}\}]$  and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{HgCl})\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-4}\}]$  // *Polyhedron*. – 2006. – V. 25, № 17. – P. 3305-3311.
231. Seidel N., Jacob K., Fischer A. K., Merzweiler K., Wagner C., Fontani M., Zanello P. [2-(*N,N*-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl] as a ligand towards mercury // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2001. – V. 630, № 2. – P. 149-156.
232. Kuz'mina L. G., Struchkov Y. T., Troitskaya L. L., Sokolov V. I. X-ray diffraction structural study of nonbonding interactions and coordination in heteroorganic compounds. Part XXVI. X-ray diffraction structural study of 1-chloromercuri-2-dimethylaminomethylferrocene // *Journal of Structural Chemistry*. – 1985. – V. 26, № 3. – P. 428-432.
233. Apte S. D., Zade S. S., Singh H. B., Butcher R. J. Contrasting Behavior of Bis[2-(4,4-dimethyl-2-oxazoliny)phenyl] Chalcogenides (Se/Te) toward Mercuric Chloride: Facile Cleavage of the Te–C Bond // *Organometallics*. – 2003. – V. 22, № 26. – P. 5473-5477.
234. Li H., Wei K., Du C., Zhu Y., Xu C., Wu Y. Synthesis, characterization and crystal structures of a new 2-ferrocenylnaphthoxazole and its mercurated derivatives // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2007. – V. 692, № 5. – P. 1033-1038.
235. Tang X.-Y., Yuan R.-X., Ren Z.-G., Li H.-X., Zhang Y., Lang J.-P. Interactions of a Cationic Mercury(II) Thiolate Complex  $[\text{Hg}(\text{Tab})_2](\text{PF}_6)_2$  with *N*-Donor Ligands // *Inorganic Chemistry*. – 2009. – V. 48, № 6. – P. 2639-2651.
236. Choi S.-N., Kim S.-Y., Ryu H.-W., Lee Y.-M. Dichloro[(6*R*,7*S*,8*S*,14*S*)-(–)-sparteine- $\kappa^2N,N'$ ]mercury(II) // *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*. – 2005. – V. 61, № 12. – P. m504-m506.
237. Neuba A., Herres-Pawlis S., Seewald O., Börner J., Heuwing Andreas J., Flörke U., Henkel G. Systematische Studie zu den Koordinationseigenschaften des Guanidin-Liganden Bis(tetramethylguanidino)propan mit den Metallen Mangan, Cobalt, Nickel, Zink, Cadmium, Quecksilber und Silber. A Systematic Study on the Coordination Properties of the Guanidine // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2010. – V. 636, № 15. – P. 2641-2649.
238. Hamid G. S., Y.; Yunes, A.; Michal, D.; Vaclav, E.; Majid, R.; Neslihan, O. Complexation of 1,3-Dimorpholinopropane with Hg(II) and Zn(II) Salts: Syntheses, Crystal Structures and Antibacterial Studies // *Chinese Journal Inorganic Chemistry*. – 2015. – V. 31, № 6. – P. 1076-1084.

239. Musavi S. A., Montazerzohori M., Masoudiasl A., Naghiha R., Joohari S., Assoud A. Crystal structure, DNA interaction and thermal analysis data of two new antimicrobial active binuclear cadmium and mercury complexes // *Journal of Molecular Structure*. – 2017. – V. 1145. – P. 65-75.
240. Tamang S. R., Son J.-H., Hoefelmeyer J. D. Preparation of  $\text{RHgCl}$  via transmetalation of (8-quinolyl) $\text{SnMe}_3$  and redistribution to  $\text{R}_2\text{Hg}$  ( $\text{R} = 8\text{-quinolyl}$ ): a highly distorted diorganomercury(ii) with 84 degree C–Hg–C angle // *Dalton Transactions*. – 2014. – V. 43, № 19. – P. 7139-7145.
241. Bader R. F. W. A quantum theory of molecular structure and its applications // *Chemical Reviews*. – 1991. – V. 91, № 5. – P. 893-928.
242. Constable E. C., Cargill Thompson A. M. W., Leese T. A., Reese D. G. F., Tocher D. A. Cyclometallation reactions of 2-phenylpyridine; crystal and molecular structure of (2-{2-pyridyl} phenyl)palladium(II) tetramer and (2-{2-pyridyl} phenyl)mercury(II) tetramer // *Inorganica Chimica Acta*. – 1991. – V. 182, № 1. – P. 93-100.
243. Constable E. C., Leese T. A., Tocher D. A. Polynuclear intermediates in the synthesis of cyclometallated complexes; the crystal and molecular structure of (2-pyridylphenyl)mercury(II) chloride tetramer // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1989. – V. 0, № 9. – P. 570.
244. Beleaga A., Bojan V. R., Pöllnitz A., Raț C. I., Silvestru C. Organomercury(II) and tellurium(II) compounds with the “pincer” ligand 2,6-[O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>– stabilization of an unusual organotellurium(II) cationic species // *Dalton Transactions*. – 2011. – V. 40, № 35. – P. 8830.
245. Rowland K. E., Thomas R. D. Carbon-13 and mercury-199 NMR data for methyl-substituted bisaryl mercury compounds // *Magnetic Resonance in Chemistry*. – 1985. – V. 23, № 11. – P. 916-919.
246. Hupf E., Lork E., Mebs S., Beckmann J. 6-Diphenylphosphinoacenaphth-5-yl-mercurials as Ligands for d<sup>10</sup> Metals. Observation of Closed-Shell Interactions of the Type  $\text{Hg(II)}\cdots\text{M}$ ;  $\text{M} = \text{Hg(II)}, \text{Ag(I)}, \text{Au(I)}$  // *Inorganic Chemistry*. – 2015. – V. 54, № 4. – P. 1847-1859.
247. Hupf E., Kather R., Vogt M., Lork E., Mebs S., Beckmann J. Role of Dispersion in Metallophilic  $\text{Hg}\cdots\text{M}$  Interactions ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ ) within Coinage Metal Complexes of Bis(6-diphenylphosphinoacenaphth-5-yl)mercury // *Inorganic Chemistry*. – 2016. – V. 55, № 21. – P. 11513-11521.
248. Ng J. K.-P., Chen S., Li Y., Tan G.-K., Koh L.-L., Leung P.-H. Cyclopalladation of the Prochiral (Di-*tert*-butyl)(diphenylmethyl)phosphine: Kinetic Lability of the Corresponding (+)-Phosphapalladacyclic Pd–C Bond and the Reluctance of the Phosphine to Bind in a Monodentate Fashion // *Inorganic Chemistry*. – 2007. – V. 46, № 12. – P. 5100-5109.

249. Dunina V. V., Razmyslova E. D., Kuz'mina L. G., Churakov A. V., Rubina M. Y., Grishin Y. K. Synthesis and resolution of an  $\alpha$ -phenyl substituted *ortho*-palladated matrix // *Tetrahedron: Asymmetry* –1999. – V. 10 – P. 3147–3155.
250. Ryabov A. D., Panyashkina I. M., Kazankov G. M., Polyakov V. A., Kuz'mina L. G. Complexes *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(OSMeR)<sub>2</sub>] (R=Me, Ph, and C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-4) in attempted asymmetric cyclometalation of dimethylaminomethylferrocene // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2000. – V. 601, № 1. – P. 51-56.
251. Mamedyarova I. A., Nefedova M. N., Sokolov V. I. Enantiomeric haloruthenocenium salts: synthesis of the first representatives with the use of asymmetric reduction and asymmetric cyclopalladation // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1996. – V. 524, № 1. – P. 181-186.
252. Cassar D. J., Ilyashenko G., Ismail M., Woods J., Hughes D. L., Richards C. J. Enantioselective Synthesis and Application to the Allylic Imidate Rearrangement of Amine-Coordinated Palladacycle Catalysts of Cobalt Sandwich Complexes // *Chemistry – A European Journal*. – 2013. – V. 19, № 52. – P. 17951-17962.
253. Benito M., López C., Morvan X. Five- and six-membered palladacycles derived from [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe{( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)-CH=N-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)}] // *Polyhedron*. – 1999. – V. 18, № 20. – P. 2583-2595.
254. Troitskaya L. L., Ovseenko S. T., Sokolov V. I., Gruselle M. Cyclopalladation of Schiff's bases in the ruthenocene series. On the possibility of application of asymmetric version of the reaction to metallocenyylimines // *Russian Chemical Bulletin*. – 1998. V.47, № 7. – P. 1382-1385.
255. Ng J. K.-P., Chen S., Tan G.-K., Leung P.-H. Substituent Effects on the Stereoelectronic and Chemical Properties of a Novel Phosphapalladacycle // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2007. – V. 2007, № 19. – P. 3124-3134.
256. Зыков П. А. Новые палладациклы и их применение в энантиоселективном катализе. М: МГУ, 2010. 93 с.
257. Dunina V. V., Gorunova O. g. N., Kuz'mina L. G., Livantsov M. V., Grishin Y. K. First optically active P\*-chiral phosphapalladacycle // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 1999. – V. 10, № 20. – P. 3951-3961.
258. Dunina V. V., Gorunova O. g. N., Livantsov M. V., Grishin Y. K., Kuz'mina L. G., Kataeva N. A., Churakov A. V. First enantiopure phosphapalladacycle with planar chirality. X-Ray study of the racemic dimer and (*S*<sub>Pl</sub>,*S*<sub>C</sub>*S*<sub>N</sub>)-diastereomer of its proline derivative // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 2000. – V. 11, № 19. – P. 3967-3984.
259. Gill D. F., Mann B. E., Shaw B. L. Transition metal-carbon bonds. Part XXXIII. Internal metallations of secondary and tertiary carbon atoms by platinum(II) and palladium(II) // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1973. – V. 0, № 3. – P. 270-278.

260. Dunina V. V., Gorunova O. N., Livantsov M. V., Grishin Y. K., Kochetkov K. A., Churakov A. V., Kuz'mina L. G. First enantiopure phosphapalladacycle with a palladium bonded stereogenic carbon as the sole chirality source // *Polyhedron*. – 2011. – V. 30, № 1. – P. 27-32.
261. Masaharu Nishi S. T., Masaya Okano, Ryohei Oda. Some Reactions of N,N-Dimethylformamide Dimethylacetal // *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi*. – 1969. – V. 27, № 8. – P. 754-758.
262. Walther H., Haase L., Gross H., Costisella B., Keitel I. Aldehyde, tert. Amine bzw. Acetale aus Amidacetalen und Grignardverbindungen // *Journal für Praktische Chemie*. – 1980. – V. 322, № 6. – P. 902-908.
263. Dunina V. V., Gorunova O. N., Averina E. B., Grishin Y. K., Kuz'mina L. G., Howard J. A. K. Competition between  $sp^3$  and  $sp^2$  C-H bonds in cyclopalladation of *N*-methyl- $\alpha$ -*tert*-butylbenzylamine // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2000. – V. 603. – P. 138-151.
264. See Leng Yap J., Chen H. J., Li Y., Pullarkat S. A., Leung P.-H. Synthesis, Optical Resolution, and Stereochemical Properties of a Rationally Designed Chiral C–N Palladacycle // *Organometallics*. – 2014. – V. 33, № 4. – P. 930-940.
265. Yap J. S. L., Ding Y., Yang X.-Y., Wong J., Li Y., Pullarkat S. A., Leung P.-H. Mechanistic Insights into the Pd<sup>II</sup>-Catalyzed Chemoselective *N*-Demethylation vs. Cyclometalation Reactivity Pathways in 1-Aryl-*N,N*-dimethylethanamines // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2014. – V. 2014, № 29. – P. 5046-5052.
266. Gorunova O. N., Novitskiy I. M., Livantsov M. V., Grishin Y. K., Kochetkov K. A., Dunina V. V. Enantiopurity determination of *CN*-palladacycles using <sup>31</sup>P NMR spectroscopy with (1*R*,2*S*,5*R*)-menthyloxydiphenylphosphine as chiral derivatizing agent // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2015. – V. 783. – P. 96-104.
267. Dunina V. V., Gorunova O. N., Grishin Y. K., Kuz'mina L. G., Churakov A. V., Kuchin A. V., Howard J. A. K. A new method for modification of *CN*-palladacycles // *Russian Chemical Bulletin*. – 2005. – V. 54, № 9. – P. 2073-2082.
268. Dunina V. V., Kazakova M. Y., Grishin Y. K., Malyshev O. R., Kazakova E. L. New homochiral *ortho*-palladated matrix bearing a bulky substituent at the carbon stereocenter // *Russian Chemical Bulletin*. – 1997. – V. 46, № 7. – P. 1321-1330.
269. Ding Y., Li Y., Pullarkat S. A., Leng Yap S., Leung P.-H. Rational Design of a Novel Chiral Palladacycle: Synthesis, Optical Resolution, and Stereochemical Evaluation // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2009. – V. 0, № 2. – P. 267-276.



270. Albert J., Granell J., Sales J., Font-Bardia M., Solans X. Optically Active Exocyclic Cyclopalladated Derivatives of Benzylidene-(*R*)-(1-phenylethyl)amines: Syntheses and X-ray Molecular Structures of [Pd(2-{(*E*)-(*R*)-CHMeN=CH-2',6'-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Cl(PPh<sub>3</sub>)] and [Pd(2-{(Z)-(*R*)-CHMeN=CH-2',6'-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)I(PPh<sub>3</sub>)] // *Organometallics*. – 1995. – V. 14, № 3. – P. 1393-1404.
271. Dunina V. V., Turubanova E. I., Livantsov M. V., Lyssenko K. A., Vorontsova N. V., Antonov D. Y., Grishin Y. K. First enantiopure imine *CN*-palladacycle of non-metallocenic planar chirality with the [2.2]paracyclophane backbone // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 2009. – V. 20, № 14. – P. 1661-1671.
272. Dendele N., Bisaro F., Gaumont A.-C., Perrio S., Richards C. J. Synthesis of a [2.2]paracyclophane based planar chiral palladacycle by a highly selective kinetic resolution/C–H activation reaction // *Chemical Communications*. – 2012. – V. 48, № 14. – P. 1991-1993.
273. Berger A., Djukic J.-P., Pfeffer M., de Cian A., Kyritsakas-Gruber N., Lacour J., Vial L. Novel heteroleptic *cis*-(*C*<sup>N</sup>)<sub>2</sub>Pd(II) chelates for the preparation of enantiopure planar chiral cyclopalladated 2-[tricarbonyl(η<sup>6</sup>-phenyl)chromium]pyridine // *Chemical Communications*. – 2003. – V. 0, № 5. – P. 658-659.
274. Parker D. NMR determination of enantiomeric purity // *Chemical Reviews*. – 1991. – V. 91, № 7. – P. 1441-1457.
275. Brunner H., Doppelberger J. Optisch aktive Übergangsmetall-Komplexe, LI: P-Liganden als optisch aktive Hilfsstoffe in den Komplexen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>M(CO)(NO)L, M = Cr, Mo, W // *Chemische Berichte*. – 1978. – V. 111, № 2. – P. 673-691.
276. Mani D., Vahrenkamp H. Rutheniumhaltige Heterometallcluster durch Aufbau und Metallaustausch // *Chemische Berichte*. – 1986. – V. 119, № 12. – P. 3639-3648.
277. Teruaki M., Hokuto Y. Alkyl Phosphinites: Versatile Synthetic Intermediates for Dehydration Condensation Reactions // *Chemistry Letters*. – 2007. – V. 36, № 1. – P. 2-7.
278. Merrifield J. H., Strouse C. E., Gladysz J. A. Synthesis, optical resolution, and absolute configuration of pseudotetrahedral organorhenium complexes (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Re(NO)(PPh<sub>3</sub>)(X) // *Organometallics*. – 1982. – V. 1, № 9. – P. 1204-1211.
279. Kumobayashi H., Akutagawa S., Otsuka S. Metal-assisted terpenoid syntheses. 6. Enantioselective hydrogen migration in prochiral allylamine systems by chiral cobalt catalysts // *Journal of the American Chemical Society*. – 1978. – V. 100, № 12. – P. 3949-3950.
280. Shintou T., Mukaiyama T. Efficient Methods for the Preparation of Alkyl–Aryl and Symmetrical or Unsymmetrical Dialkyl Ethers between Alcohols and Phenols or Two Alcohols by Oxidation–Reduction Condensation // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – V. 126, № 23. – P. 7359-7367.

281. Pryjomska I., Bartosz-Bechowski H., Ciunik Z., Trzeciak A. M., Ziółkowski J. J. Chemistry of palladium phosphinite ( $\text{PPh}_2(\text{OR})$ ) and phosphonite ( $\text{P}(\text{OPh})_2(\text{OH})$ ) complexes: catalytic activity in methoxycarbonylation and Heck coupling reactions // *Dalton Transactions*. – 2006. – V. 0, № 1. – P. 213-220.
282. Taichi S., Wataru K., Teruaki M. Efficient Method for the Preparation of Carboxylic Acid Alkyl Esters or Alkyl Phenyl Ethers by a New-Type of Oxidation–Reduction Condensation Using 2,6-Dimethyl-1,4-benzoquinone and Alkoxydiphenylphosphines // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 2003. – V. 76, № 8. – P. 1645-1667.
283. Heinrich N., Hans-Joachim V. Dialkylamino-phosphane, II. Darstellung und Reaktionen von Dimethylamino-halogen-phosphanen,  $(\text{Me}_2\text{N})_{3-n}\text{PX}_n$  // *Chemische Berichte*. – 1963. – V. 96, № 4. – P. 1109-1118.
284. Dunina V. V., Golovan E. B., Gulyukina N. S., Buyevich A. V. Enantiomeric discrimination in the complexation of ortho-palladated  $\alpha$ -arylalkylamines with the racemic *tert*-Butylmethylphenylphosphine // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 1995. – V. 6, № 11. – P. 2731-2746.
285. Hockless D. C. R., Gugger P. A., Leung P.-H., Mayadunne R. C., Pabel M., Bruce Wild S. Facile interconversions between diastereomers of chloro-bridged palladium(II) dimers of orthometallated ( $\pm$ )-dimethyl[1-(1-naphthyl)ethyl]amine // *Tetrahedron*. – 1997. – V. 53, № 11. – P. 4083-4094.
286. Dunina V. V., Kuz'mina L. G., Rubina M. Y., Grishin Y. K., Veits Y. A., Kazakova E. I. A resolution of the monodentate *P*\*-chiral phosphine  $\text{P}^*\text{Bu}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ -4 and its NMR-deduced absolute configuration // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 1999. – V. 10, № 8. – P. 1483-1497.
287. Dunina V. V., Golovan E. B. A resolution of monodentate *P*\*- chiral phosphine // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 1995. – V. 6, № 11. – P. 2747-2754.
288. Müller M., Vahrenkamp H. Chirale  $\text{PFeCoM}$ -Cluster: Darstellung durch Metallaustausch und Untersuchung der optischen Aktivität // *Chemische Berichte*. – 1983. – V. 116, № 8. – P. 2748-2764.
289. Schmid R., Foricher J., Cereghetti M., Schönholzer P. Axially Dissymmetric Diphosphines in the Biphenyl Series: Synthesis of (6,6'-Dimethoxybiphenyl-2,2'-diyl)bis(diphenylphosphine)('MeO-BIPHEP') and Analogues via an *ortho*-Lithiation/Iodination Ullmann-Reaction Approach // *Helvetica Chimica Acta*. – 1991. – V. 74, № 2. – P. 370-389.
290. Pabel M., Willis A. C., Wild S. B. First Resolution of a Free Fluorophosphine Chiral at Phosphorus. Resolution and Reactions of Free and Coordinated ( $\pm$ )-Fluorophenylisopropylphosphine // *Inorganic Chemistry*. – 1996. – V. 35, № 5. – P. 1244-1249.

291. Huang Y., Li Y., Leung P.-H., Hayashi T. Asymmetric Synthesis of P-Stereogenic Diarylphosphinites by Palladium-Catalyzed Enantioselective Addition of Diarylphosphines to Benzoquinones // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – V. 136, № 13. – P. 4865-4868.
292. Vicente J., Abad J.-A., Martínez-Viviente E., Jones P. G. Study of the Reactivity of 2-Acetyl-, 2-Cyano-, 2-Formyl-, and 2-Vinylphenyl Palladium(II) Complexes. Mono- and Triinsertion of an Isocyanide into the Pd–C Bond. A 2-Cyanophenyl Palladium Complex as a Ligand // *Organometallics*. – 2002. – V. 21, № 21. – P. 4454-4467.
293. Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations. 2005.
294. Spencer J., Casini A., Zava O., Rathnam R. P., Velhanda S. K., Pfeffer M., Callear S. K., Hursthouse M. B., Dyson P. J. Excellent correlation between cathepsin B inhibition and cytotoxicity for a series of palladacycles // *Dalton Transactions*. – 2009. – V. 0, № 48. – P. 10731-10735.
295. Nama D., Butti P., Pregosin P. S. Conformational Changes and Anion–Cation Interactions in Palladium-Cyclometalated BINAP and Chiraphos Cationic Complexes. A Structural Study *via* NMR and X-ray Methods // *Organometallics*. – 2007. – V. 26, № 20. – P. 4942-4954.
296. Widenhoefer R. A., Zhong H. A., Buchwald S. L. Synthesis and Solution Structure of Palladium Tris(*o*-tolyl)phosphine Mono(amine) Complexes // *Organometallics*. – 1996. – V. 15, № 12. – P. 2745-2754.
297. Tolman C. A. Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis // *Chemical Reviews*. – 1977. – V. 77, № 3. – P. 313-348.
298. Rahman M. M., Liu H. Y., Prock A., Giering W. P. Quantitative analysis of ligand effects. 2. Steric and electronic factors influencing transition-metal-phosphorus(III) bonding // *Organometallics*. – 1987. – V. 6, № 3. – P. 650-658.
299. Bartolomé C., Espinet P., Villafañe F., Giesa S., Martín A., Orpen A. G. (2,4,6-Tris(trifluoromethyl)phenyl)palladium(II) Complexes // *Organometallics*. – 1996. – V. 15, № 8. – P. 2019-2028.
300. Baber R. A., Orpen A. G., Pringle P. G., Wilkinson M. J., Wingad R. L. Special effects of ortho-isopropylphenyl groups. Diastereoisomerism in platinum(ii) and palladium(ii) complexes of helically chiral PAr<sub>3</sub> ligands // *Dalton Transactions*. – 2005. V.0, № 4. – P. 659-667.
301. Fanizzi F. P., Lanfranchi M., Natile G., Tiripicchio A. Platinum(II) Complexes with Monocoordinated 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline and Phosphine Ligands. Exchange of the Donor Nitrogen and Rotation about the Pt-P and P-C Bonds Studied by NMR Spectroscopy: Arene Stacking as an Intramolecular Brake // *Inorganic Chemistry*. – 1994. – V. 33, № 15. – P. 3331-3339.

302. Kuno L., Biali S. E. Restricted Rotation of tert-Butyl Groups in Sterically Crowded Methylene-Functionalized Calix[4]arenes // *Organic Letters*. – 2009. – V. 11, № 16. – P. 3662-3665.
303. Albert J., Bosque R., Magali Cadena J., Delgado S., Granell J. Optically active cyclopalladated compounds containing P-chiral ligands. Restricted rotation around the Pd–P bond // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2001. – V. 634, № 1. – P. 83-89.
304. Budzelaar P. H. M. gNMR Software. – University of Manitoba. – URL: <https://home.cc.umanitoba.ca/~budzelaa/gNMR/gNMR.html>
305. Marat K. SPINWORKS 4 Software. – University of Manitoba – URL: <https://home.cc.umanitoba.ca/~wolowiec/spinworks>
306. Purification Of Laboratory Chemicals / Armarego W. L. F., Chai C. L. L. – 6 Ed. – Butterworth-Heinemann: Elsevier, 2009.
307. Hong C. C., Rapson W. H. Analyses of chlorine dioxide, chlorous acid, chlorite, chlorate, and chloride in composite mixtures // *Canadian Journal Chemistry*. – 1968. – V. 46. – P. 2061.
308. Allen D. G., McLaughlin G. M., Robertson G. B., Steffen W. L., Salem G., Wild S. B. Resolutions with metal complexes. Preparation and resolution of (*R,S*)-methylphenyl(8-quinolyl)phosphine and its arsenic analog. Crystal and molecular structure of (+)<sub>589</sub>-[(*R*)-dimethyl(1-ethyl- $\alpha$ -naphthyl)aminato-*C*<sup>2</sup>,*N*][(*S*)-methylphenyl(8-quinolyl)phosphine]palladium(II) hexafluorophosphate // *Inorganic Chemistry*. – 1982. – V. 21, № 3. – P. 1007-1014.
309. Tani K., Brown L. D., Ahmed J., Ibers J. A., Nakamura A., Otsuka S., Yokota M. Chiral metal complexes. 4. Resolution of racemic tertiary phosphines with chiral palladium(II) complexes. The chemistry of diastereomeric phosphine palladium(II) species in solution // *Journal of the American Chemical Society*. – 1977. – V. 99, № 24. – P. 7876-7886.
310. Peterson D. L., Keuseman K. J., Kataeva N. A., Kuz'mina L. G., Howard J. A. K., Dunina V. V., Smoliakova I. P. Homochiral cyclopalladated complexes of (*S*)-4-tert-butyl-2-phenyl-2-oxazoline. X-ray study of (*S,S*)-di- $\mu$ -chlorobis-{2-[2-(4-*tert*-butyl)oxazolynyl]phenyl-*C,N*} dipalladium(II) // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2002. – V. 654. – P. 66-73.
311. de Geest D. J., O'Keefe B. J., Steel P. J. Cyclometallated compounds. XIII. Cyclopalladation of 2-phenoxy pyridine and structurally-related compounds // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1999. – V. 579, № 1. – P. 97-105.
312. Herrmann W. A., Brossmer C., Reisinger C. P., Riermeier T. H., Öfele K., Beller M. Palladacycles: Efficient New Catalysts for the Heck Vinylation of Aryl Halides // *Chemistry – A European Journal*. – 1997. – V. 3, № 8. – P. 1357-1364.
313. Dunina V. V., Zalevskaya O. A., Smolyakova I. P., Potapov V. M. Chiral *ortho*-palladated complexes based on *R*(+)- $\alpha$ -(2-naphthyl)ethylamines asymmetrically substituted on nitrogen atom // *J. Gen. Chem. USSR* – 1986. – V. 56, № 3. – P. 599-607.

314. Zalevskaya O. A., Dunina V. V., Potapov V. M., Kuz'mina L. G., Struchkov Y. T. Asymmetric nitrogen atom in *ortho*-palladated complexes of *N*-substituted  $\alpha$ -methylbenzylamines // *J. Gen. Chem. USSR*. – 1985. – V. 55, № 6. – P. 1191-1198.
315. Dunina V. V., Zalevskaya O. A., Potapov V. M. Cyclopalladation of secondary benzylamines // *J. Gen. Chem. USSR* – 1984. – V. 54, № 2. – P. 347-353.
316. Dunina V. V., Kuz'mina L. G., Kazakova M. Y., Gorunova O. N., Grishin Y. K., Kazakova E. I. Steric Promotion of Aromatic C–H Bond Activation in Primary Benzylamines // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 1999. – V. 0, №4. P. 1029-1039.
317. Дунина В. В., Гулюкина Н. С., Головань Е. Б., Налимова И. Ю., Кокшарова А. А., Белецкая И. П. Циклопалладированные комплексы на основе вторичных бензиламинов, содержащие объемистые заместители в палладацикле // *Металлоорганическая химия* –1993. – Т. 6, № 1. – С. 36-46.
318. Albert J., Cadena J. M., Granell J. Cyclopalladation of the primary amine (*R*)-(+)-1-(1-naphthyl)ethylamine: a new resolving agent for monodentate phosphines // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 1997. – V. 8, № 7. – P. 991-994.
319. Halpern Y., Garti N. Arylmercury compounds: IV. Symmetrization in the absence of auxiliary ligand // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1975. – V. 88, № 3. – P. 315-320.