

УДК 546.96, 54.057

БИНАФТОКСИ-ЗАМЕЩЕННЫЕ ФТАЛОЦИАНИНАТЫ РУТЕНИЯ – НОВЫЕ ГОМОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ АСИММЕТРИЧЕСКОГО ЦИКЛОПРОПАНИРОВАНИЯ¹

Дмитриенко А.А.^{1,2}, Кройтор А.П.¹, Мартынов А.Г.¹, Киракосян Г.А.^{1,4},
Сорокин А.Б.³, Горбунова Ю.Г.^{1,4}, Цивадзе А.Ю.^{1,4}

¹ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4.

²МГУ им. М.В. Ломоносова, 119234, Москва, Колмогорова 1 стр.3,

³IRCELYON, CNRS, 69626, Villeurbanne, France, 2 Av. Albert Einstein

⁴ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Ленинский пр-т 31
e-mail: das200261@gmail.com

Фталоцианинаты рутения **1-(R)** и **1-(S)** с хиральными бинафтокси-группами были синтезированы исходя из коммерчески доступных (R)- или (S)-бинафтолов. На основе комплекса **1-(R)** была разработана каталитическая система асимметрического циклопропанирования замещенных стиролов эфирами диазоуксусной кислоты. С использованием 0.02 мол. % катализатора была получена серия циклопропанов с *ee* до 83% и *dr* до 499:1. Расчет механизма реакции с использованием DFT позволил объяснить преимущественное образование (S,S) циклопропана.

Ruthenium phthalocyaninates **1-(R)** and **1-(S)** with chiral binaphthoxy groups were synthesized from commercially available (R)- or (S)-binaphthols. A catalytic system for the asymmetric cyclopropanation of substituted styrenes with diazoacetic acid esters was developed based on the **1-(R)** complex. Using 0.02 mol% catalyst, a series of cyclopropanes with *ee* up to 83% and *dr* up to 499:1 were obtained. Calculation of the reaction mechanism using DFT allowed to explain the preferential formation of (S,S) cyclopropane.

Комплексы фталоцианинов широко используются в качестве катализаторов различных типов реакций,¹ однако несмотря на широкий круг описанных хиральных фталоцианинов,² их применение в энантиоселективном катализе ограничено единичными примерами³.

В данной работе исходя из 3-нитрофталонитрила и (R)- или (S)-бинафтолов нами были получены фталоцианинаты рутения **1-(R)** и **1-(S)** с хиральными мостиковыми бинафтокси-группами (Схема 1, а). Фталоцианинаты рутения были охарактеризованы набором физико-химических методов (масс-спектрометрия MALDI TOF, спектроскопия поглощения, кругового дихроизма и ЯМР).

Каталитическая активность комплекса **1-(R)** была исследована в реакции асимметрического циклопропанирования производных стирола эфирами диазоуксусной кислоты. Было показано, что энантиомерные избытки (*ee*) и диастериомерные соотношения (*dr*) замещенных циклопропанов зависят от размера эфирного остатка в молекуле

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 23-73-01126.

дiazосоединения и увеличиваются в ряду этил-, бензил-, трет-бутил diaзоацетат. Используя последний в качестве предшественника карбена, нами были получены 12 циклопропанов с выходами до 93%, энантиомерными избытками до 83% и диастериомерными соотношениями до 499:1 (Схема 1, б). Продemonстрировано, что среди круга исследованных субстратов, пара-замещенные стиролы демонстрируют лучшие показатели *dr* и *ee*. Стоит отметить, что нами были получены два синтетических предшественника фармпрепаратов – тикагрелора (*ee* 56%, *dr* 95:5) и транилципромина (*ee* 71%, *dr* 98:2).

Для объяснения стереоселективности механизм реакции циклопропанирования был смоделирован с привлечением теории функционала плотности. Было показано, что энергия активации образования трет-бутил (1*S*,2*S*)-2-фенилциклопропан-1-карбоксилата минимальна в ряду из четырех стереоизомерных циклопропанов, образующихся в ходе реакции, что согласуется с экспериментальными данными (Схема 1, в).

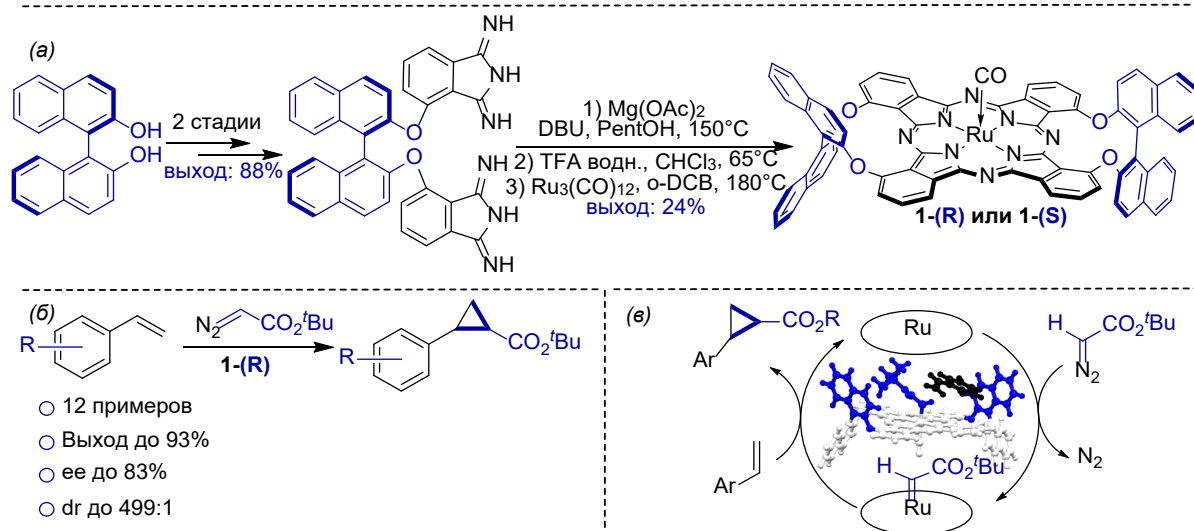
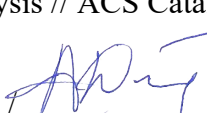


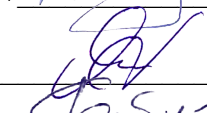
Схема 1. (а) – Синтез хиральных фталоцианинов рутения (1)-R и (1)-S; (б) – Реакция асимметрического циклопропанирования катализируемая комплексом (1)-R; (в) – Механизм реакции циклопропанирования и геометрия переходного состояния, приводящего к образованию (S,S)-циклопропана, найденная методом $r^2\text{SCAN-3c}$.

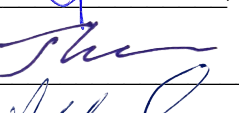
Литература

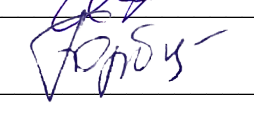
- (1) Sorokin A. B. Phthalocyanine Metal Complexes in Catalysis // Chem. Rev. 2013. № 113 (10), С. 8152–8191.
- (2) Lu H., Kobayashi N. Optically Active Porphyrin and Phthalocyanine Systems // Chem. Rev. 2016. № 116 (10). С. 6184–6261.
- (3) Kroitor A. P.; Dmitrienko A. A.; Kirakosyan G. A.; Lorentz C.; Martynov A. G.; Gorbunova Y. G.; Tsivadze A. Y.; Sorokin A. B. Designing Ruthenium Phthalocyanine with Chiral Pockets Formed by (1*R*,2*S*,5*R*)-Menthoxo Groups for Enantioselective Catalysis // ACS Catal. 2025, С. 4984–5001.

Дмитриенко А.А. /  /

Кройтор А.П. /  /

Мартынов А.Г. /  /

Киракосян Г.А. /  /

Горбунова Ю.Г. /  /

Цивадзе А.Ю. /  /