

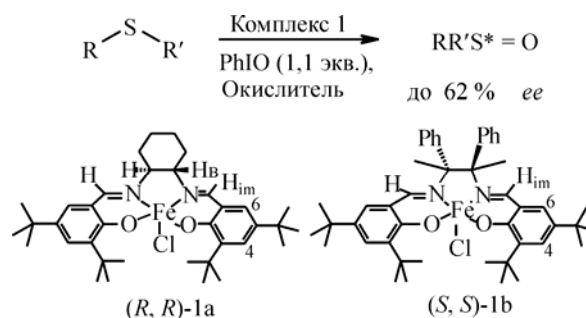
**РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ХИРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И СОЗДАНИЕ НА ИХ ОСНОВЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ
СИСТЕМ ДЛЯ СИНТЕЗА ЦЕННЫХ ОПТИЧЕСКИ ЧИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ.
ПРОЕКТ № 40**

Координатор: д-р хим. наук Талзи Е. П.
Исполнители: ИК, НИОХ, ИНХ СО РАН

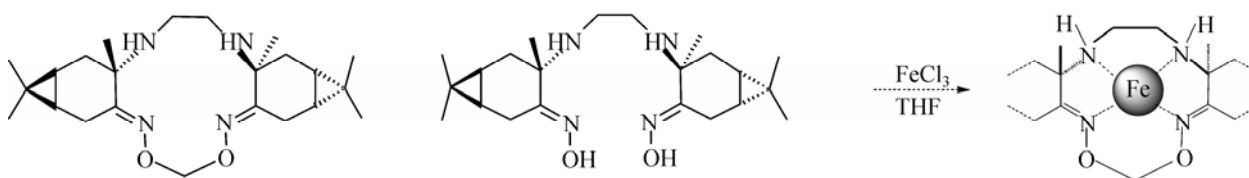
На основе природных терпеноидов синтезированы комплексы железа(III) с тетраденатными N-донорными хиральными лигандами, которые катализируют асимметрическое окисление бензилфенилсульфида в соответствующий сульфоксид иодозобензолом с энантиомерным избытком до 47 % (см. рисунок). Новые каталитические системы для получения оптически чистых сульфоксидов привлекают в последнее время значительный интерес в связи с проблемой синтеза лекарственных препаратов. Найденная каталитическая система — первый пример подобной системы на основе комплексов железа с терпеноидными лигандами.

Предложены новые каталитические системы на основе комплексов железа с хиральными саленовыми лигандами для асимметрического окисления сульфидов иодозобензолом с селективностью до 99 % и энантиоселективностью до 62 %. Показано, что сульфид непосредственно окисляется атомом кислорода иодозо-

бензола, координированного к исходному саленовому комплексу железа:



Предложены каталитические системы на основе хиральных комплексов титана(IV) для асимметрического окисления сульфидов 30 % пероксидом водорода (до 60 %). В результате скрининга различных β-аминоспиртов и замещенных салициловых альдегидов найдены каталитические системы, способные окислять алкиларилсульфиды пероксидом водорода при

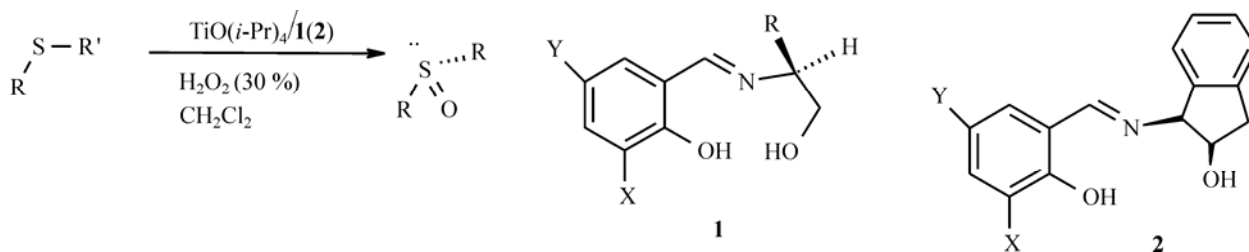


Предполагаемое строение комплекса железа с терпеноидным лигандом.

Proposed structure of the iron complex with terpenoid ligand.

комнатной температуре в растворе метилена-хлорида преимущественно в сульфоксиды (се-

лektivность до 90 %) при малой загрузке катализатора (1—5 мол.%):



R = p-BrPh, R' = Me
R = p-NO₂Ph, R' = Me
R = Ph, R' = CH₂Me

(S)-1a: R = *t*-Bu, X = Y = *t*-Bu
(S)-1b: R = *t*-Bu, X = Y = I
(S)-1c: R = *i*-Pr, X = Y = *t*-Bu
(R)-1d: R = Ph, X = *t*-Bu, Y = H

(1R, 2S)-2a: X = Y = *t*-Bu
(1R, 2S)-2b: X = Y = I

Основные публикации

1. Bryliakov K. P., Duban E. A., Talsi E. P. The nature of the spin state variation of [Fe^{II}(BPMEN)(CH₃CN)₂](ClO₄)₂ in solution// European J. Inorg. Chem. 2005. V. 1. P. 72—76.
2. Duban E. A., Bryliakov K. P., Talsi E. P. Characterization of low-spin ferric hydroperoxo complexes with N,N'-dimethyl-N,N'-bis(2-pyridylmethyl)-1,2-diaminoethane (BPMEN)// Mendeleev Commun. 2005. V. 15. P. 12—14.
3. Bryliakov K. P., Talsi E. P. Evidence for the formation of an iodosylbenzene(salen) iron active intermediate in a salen(iron)(III) — catalyzed asymmetric sulfide oxidation// Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. P. 5228.
4. Ларионов С. В., Ткачев А. В. Координационные соединения 3d-переходных металлов с хиральными лигандами — производными природных терпенов// Росс. хим. журнал. 2004. № 4. (обзор).
5. Ларионов С. В., Мячина Л. И., Клевцова Р. Ф. и др. Синтез, структура и свойства координационного соединения [CoLCl₃][CoCl₄]Cl, где L — первый хиральный диоксатетраазамакроциклический лиганд на основе природного монотерпена (+)-3-карена// Докл. РАН. 2004. Т. 397, № 2. С. 214—218.
6. Ларионов С. В., Мячина Л. И., Шелудякова Л. А. и др. Синтез и строение комплексов меди(II) с диаминодиоксимом (H₂L)-производным монотерпеноида (+)-3-карена// Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 12. С. 897—901.
7. Ларионов С. В., Мячина Л. И., Савельева З. А. и др. Синтез и структура оптически активных соединений [Ni(HL¹)]NO₃ и [Ni(HL²)]NO₃·H₂O, содержащих лиганды-анионы диаминодиоксиминов H₂L¹ и H₂L² — производных α-пинена и (+)-3-карена// Там же. 2004. Т. 30, № 12. С. 888—896.
8. Савельева З. А., Попов С. А., Глинская Л. А. и др. Синтез и структура координационных соединений меди(II) с производными метилового эфира [(пирозоло-1-карботиоил)-амино]-пропионовой кислоты// Там же. 2004. Т. 30, № 2. С. 214.
9. Ларионов С. В., Савельева З. А., Глинская Л. А. и др. Синтез, кристаллическая и молекулярная структура комплекса [CuLCl₂][CuCl₄] (L-оптически активный терпеновый (E)-оксим (1S, 3S, 3R)-3-[N-(3-аминопропил)амино]-4-карена)// Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50, № 5. С. 786—789.
10. Клевцова Р. Ф., Глинская Л. А., Мячина Л. И., Ларионов С. В. Кристаллическая структура комплекса [NiL](ClO₄)₂·H₂O, где L — хиральный диоксатетраазамакроциклический лиганд на основе природного монотерпена (+)-3-карена// Журн. структур. химии. 2005. Т. 46, № 6. С. 1141—1146.