**Хиральные *P,S*-бидентатные лиганды фосфорамидитной природы в Pd-катализируемом аллилироварии**

***Зимарев В.С.,1,2 Гулюкина Н.С.,1,2 Фирсин И.В.,2 Трунина В.М.2***

*Аспирант 4 года обучения*

*1Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*2Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина, Рязань, Россия*

*E-mail:* *zimarjovvladislav@gmail.com*

Среди *P,S*-бидентатных лигандов для асимметрического синтеза наименее изученными являются фосфорамидит-тиоэфиры. На основе доступных (*R*)-BIPHEN H2, (*R*)-BINOL и его производных и (*R,R*)-TADDOL нами получены *P,S*-бидентатные лиганды **L1-5** [1]. Для изучения роли S-донорного центра также синтезированы *P,N*-бидентатный и монодентатный лиганды **L6** и **L7**.



Лиганды **L1-7** были протестированы в следующих реакциях:



Максимальные значения *ее* в каталитических опытах:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | *Ее*(%) **1** | *Ее*(%) **2** |
| **L1** | 86 (*R*)а | 78 (*S*)а |
| **L2** | 75 (*R*)а | 17 (*R*)б |
| 56 (*S*)б |
| **L3** | 70 (*R*)а | 16 (*R*)б |
| 57 (*S*)б |
| **L4** | 84 (*R*)а | 75 (*S*)а |
| **L5** | **98** (*R*)а | 85 (*S*)а |
| **97**в (*S*)а |
| **L6** | 86 (*R*)а | 39 (*S*)а |
| **L7** | 88 (*S*)б | 22 (*R*)б |

аПри соотношении **L**/Pd = 1,

б**L**/Pd = 2

в Вместо (*Е*)-дифенилаллилацетата был взят соответствующий этилкарбонат.

Самым эффективным оказался лиганд **L5**, обеспечивший 98 и 97% *ее* для продуктов **1**и **2** соответственно. Стерео-дифференцирующая способность аналогичных *P,N*-бидентатного и монодентатного лигандов **L6** и **L7** была заметно ниже. Возможность бидентатной координации лиганда **L5** подтверждена методами ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии для хелатного комплекса [Pd**L5**(π-аллил)]BF4.

На примере лигандов **L2,3** показана зависимость энантиомерного избытка и абсолютной конфигурации продукта **1** от соотношения **L**/[Pd(π-allyl)Cl]2, что может быть результатом изменения типа координации лиганда (с бидентатной на монодентатную) при увеличении отношения **L**/Pd. Отметим, что в этом случае один и тот же энантиомер лиганда позволяет получить оба энантиомера продукта **1**.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00197).*

**Литература**

1. Гаврилов К.Н., Чучелкин И.В., Трунина В.М., Фирсин И.Д., Битяк Я.П., Федоров Д.А., Зимарев В.С., Гулюкина Н.С. *P,S*-Бидентатные амидофосфиты с ядром (*Ra*)-BINOL в катализируемом палладием асимметрическом аллильном замещении // ЖОХ. 2022.V. 92. № 12. С. 1884-1892.