

В. В. Дунина, Л. Г. Кузьмина, Е. Д. Размыслова,
В. П. Кислый

КИНЕТИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ N-МЕТИЛ-2-ФЕНИЛПИРРОЛИДИНА ПРИ ЕГО ЦИКЛО- ПАЛЛАДИРОВАНИИ В ПРИСУТСТВИИ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНОГО ОСНОВАНИЯ

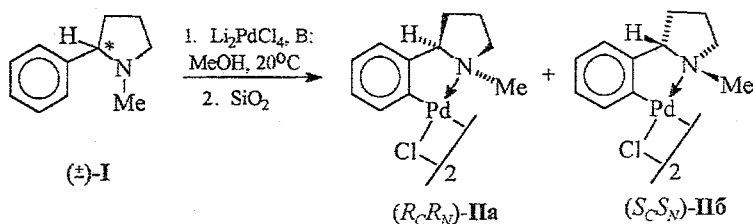
Впервые показана возможность кинетического расщепления рацемического C^* -хирального лиганда (на примере третичного гетероциклического амина) в ходе его *орто*-палладирования в присутствии оптически активного основания. Абсолютная конфигурация C^* -стереоцентра в преобладающем энантиомере димерного комплекса установлена с помощью РСА его (*S*)-пролинатного производного.

Асимметрическая активация связей С—Н представляется чрезвычайно перспективным путем создания оптически активных металлациклов. Однако до сих пор этот подход остается незаслуженно мало изученным и используется только для систем с планарной хиральностью. После пионерских исследований Соколова с сотрудниками по асимметрическому циклопалладированию α -ферроценилалкиламинов [1—3] и их рутеноценильных аналогов [4] в присутствии оптически активных оснований (в качестве внешнего индуктора хиральности) лишь недавно появилась серия публикаций по диастереоселективному циклопалладированию оптически активных ферроценилиминов [5—7] и ферроценилгидразонов [8, 9], содержащих C^* -стереоцентр в N-заместителе в качестве внутреннего индуктора хиральности.

В настоящей работе представлены предварительные результаты исследования асимметрического циклопалладирования рацемического N-метил-2-фенилпирролидина (I) в присутствии оптически активных оснований, а также определения методом РСА абсолютной конфигурации энантиомера, преимущественно образующегося за счет кинетического расщепления. Следует отметить, что до сих пор был описан лишь один случай кинетического расщепления в ходе циклопалладирования рацемического лиганда — на примере системы, содержащей одновременно элементы планарной и центральной хиральности [2].

Синтез рацемического димерного *орто*-палладированного комплекса, ди- μ -хлоробис[2-(1-метилпирролидин-2-ил)фенил-С,N]дипалладия (II) (II), и его оптическое расщепление с использованием (*S*)-пролината в качестве вспомогательного хирального лиганда были опубликованы нами ранее [10].

При использовании солей N-ацетильных производных оптически активных аминокислот (вместо традиционного ацетата натрия) в качестве основания в реакции *орто*-палладирования рацемического третичного амина I нами обнаружено образование димера II в оптически активной форме (табл. 1). Во всех экспериментах для выделения димерного комплекса II использовалась колоночная хроматография, что позволяет гарантировать отсутствие примесей (в том числе оптически активных) в полученных образцах.



Максимальная величина удельного вращения димера II не превышает -19° , что соответствует энантиомерной чистоте димера 8,3% *ee* с учетом найденного ранее удельного вращения энантиомерно чистого димера, $[\alpha]_D -227^\circ$ (с 0,32, CHCl_3) [10]. Тем не менее, приведенные характеристики можно считать вполне достоверными, так как в большинстве случаев наблюдаемый угол на порядок и более превышает погрешность прибора.

Анализ приведенных в табл. 1 данных показывает, что оптический выход димера при кинетическом расщеплении рацемического амина I несколько выше на ранних стадиях процесса (ср. оп. 1 и 2) и увеличивается при понижении температуры (ср. оп. 2 и 4). При изменении соотношения I—Pd от 1 : 1 до 2 : 1 эффективность стереоселективности возрастает (ср. оп. 2 и 3; оп. 5 и 6). Возможно, это происходит как за счет замедленного процесса активации связи C—H в случае маршрута, включающего *транс*-бис(лигандный) интермедиат, так и вследствие большей возможности отбора одного из двух энантиомеров субстрата.

Таблица 1

Кинетическое расщепление при *орто*-палладировании лиганда I

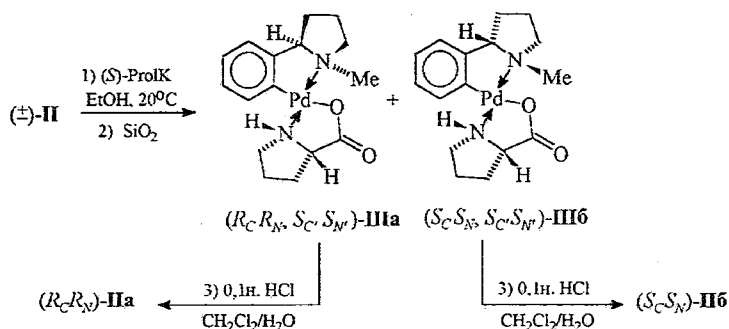
№ опыта	Условия реакции			Характеристики димера II	
	I : Pd	T, °C	глубина металлирования, %*	$[\alpha]_D$ (с 0,32, CHCl_3)	оптическая чистота, % <i>ee</i>
B: = N-ацетил-(R)-валинат натрия					
1	1 : 1	20	62	-2,5	1,1
2	1 : 1	20	34	-7,8	3,4
3	2 : 1	20	16	-16,3	7,2
4	1 : 1	0	36	-17,5	7,7
B: = N-ацетил-(R)-лейцинат натрия					
5	1 : 1	20	58	0	0
6	2 : 1	20	58	-18,8	8,3
B: = N-карбобензилокси-(S)-пролинат натрия					
7	2 : 1	20	51	+3,5	1,5

* Приведен выход выделенного хроматографически чистого димера.

Обсуждение влияния структуры оптически активного основания на эффективность кинетического расщепления представляется преждевременным на стадии предварительного исследования. Можно лишь отметить, что при использовании N-ацетильных производных (R)-аминокислот (валина и лейцина) в качестве основания (-)D-энантиомер димерного комплекса II (IIa) образуется с большей скоростью, чем (+)D-энантиомер

(ср. оп. 1—6 и 7). Пренебрежимо низкая оптическая чистота комплекса, полученного с использованием аниона *N*-карбобензилокси-*(S)*-пролината (оп. 7), позволяет предположить значимость водородных связей с участием амидной группы NH основания в конформационной стабилизации переходного состояния в процессе *орто*-палладирования.

Абсолютная конфигурация $(-)$ -*D*-энантиомера димерного комплекса II, преимущественно образующегося в присутствии аминокислотных оснований (*R*)-конфигурации в качестве стереоконтролеров, была определена с помощью рентгеноструктурного исследования его *(S)*-пролинатного производного IIIa, выделенного и спектрально охарактеризованного ранее в ходе оптического расщепления рацемического димера (\pm) -II по приведенной ниже схеме [10].



Молекулярная структура аддукта IIIa в трех проекциях представлена на рис. 1—3, а длины основных связей и величины валентных и некоторых торсионных углов приведены в табл. 2, 3 и 4 соответственно.

Таблица 2

Длины основных связей

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
Pd—C(1)	1,975(4)	C(2)—C(3)	1,370(6)
Pd—N(2)	2,048(3)	C(3)—C(4)	1,343(7)
Pd—N(1)	2,069(3)	C(4)—C(5)	1,373(7)
Pd—O(1)	2,107(3)	C(5)—C(6)	1,401(7)
O(1)—C(12)	1,267(5)	C(6)—C(7)	1,507(6)
O(2)—C(12)	1,237(5)	C(7)—C(8)	1,583(7)
N(1)—C(10)	1,439(6)	C(8)—C(9)	1,512(7)
N(1)—C(11)	1,473(6)	C(9)—C(10)	1,491(7)
N(1)—C(7)	1,496(6)	C(12)—C(13)	1,533(5)
N(2)—C(16)	1,493(4)	C(13)—C(14)	1,537(5)
N(2)—C(13)	1,502(5)	C(14)—C(15)	1,519(5)
C(1)—C(2)	1,385(6)	C(15)—C(16)	1,511(5)
C(1)—C(6)	1,397(5)		

Несмотря на широкое применение *(S)*-пролина (ProlH) в оптическом расщеплении палладациклов [10—14], опубликована лишь одна работа по рентгеноструктурному исследованию *орто*-палладированного комплекса IV, содержащего ахиральный шестичленный палладацикл, связанный с дополнительным пролинатным лигандом [15]. Известны также структуры двух бисхелатных координационных соединений палладия(II), а именно бис{*(S)*-пролинатного} комплекса V [16] и ионного смешанно-лигандного производного VI (кристаллизующегося в виде тригидрата) [17].

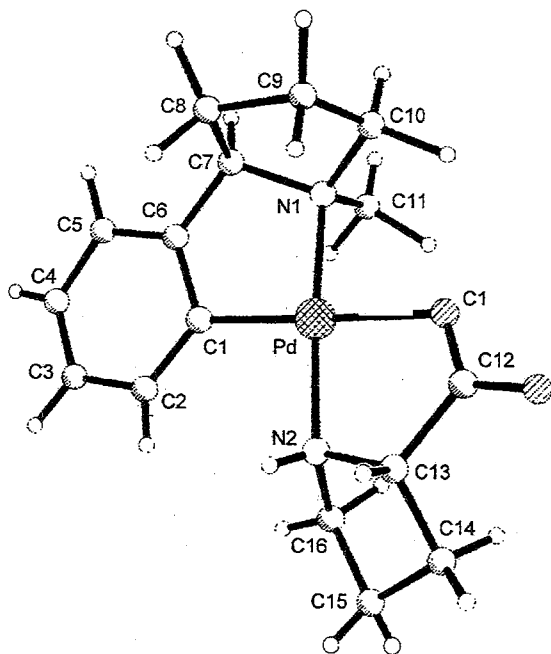


Рис. 1. Молекулярная структура (*S*)-пролилатного производного орто-палладированного *N*-метил-2-фенилпирролидина IIIa в проекции, примерно ортогональной координационной плоскости

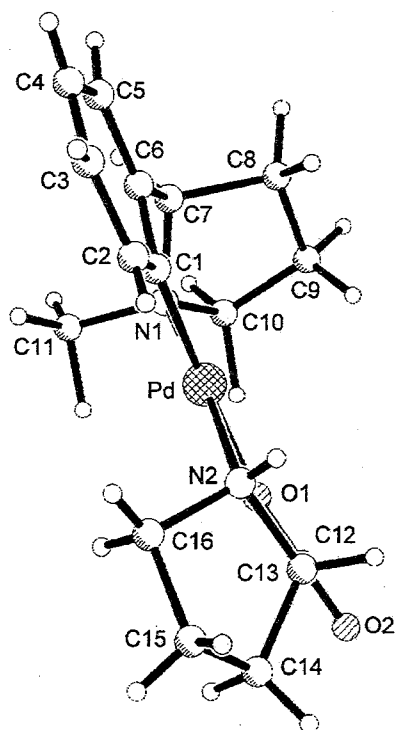
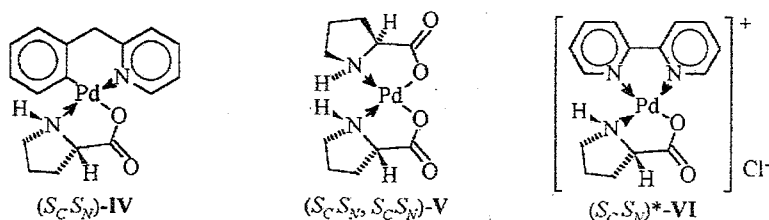
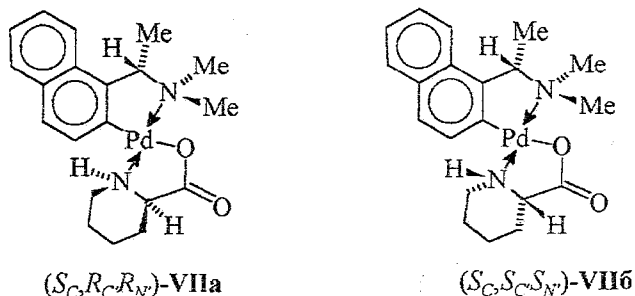


Рис. 2. «Боковая» проекция молекулы комплекса ($R_cR_n, Sc'Sn'$)-IIIa относительно координационной плоскости



В качестве единственного примера структурного исследования аддукта гомохирального циклопалладированного α -арилалкиламина с циклическим аминокислотным лигандом можно упомянуть работу Вайлда и сотрудников [18], которые выполнили PCA обоих диастереомерных производных, $(S_C, R_C R_N)$ -VIIa и $(S_C, S_C S_N)$ -VIIб, выделенных в ходе оптического расщепления рацемической пиперидин-2-карбоновой кислоты на N,N-диметил-{1-(1-нафтил)этил}аминатном палладацикле.



Сравнение геометрических параметров палладацикла в аддукте IIIa с таковыми для ближайших аналогов $(S_C, R_C R_N)$ -VIIa и $(S_C, S_C S_N)$ -VIIб, а также параметров пролинатного хелатного кольца в комплексе IIIa с таковыми для ранее описанных соединений IV—VI показывает, что они отличаются незначительно и вполне закономерно.

Длины связей Pd—C(1) и Pd—N(1) в палладацикле комплекса IIIa (1,975 и 2,069 Å, соответственно, (табл. 2) находятся в интервале значений, приведенных для диастереомеров $(S_C, R_C R_N)$ -VIIa и $(S_C, S_C S_N)$ -VIIб (1,999...1,937 и 2,078...2,048 Å соответственно). Как и следовало ожидать, связь Pd—O(1) хелатного цикла, образованного пролинатным лигандом, заметно удлинена в случае аддукта IIIa по сравнению с соответствующим параметром в простых координационных комплексах V и VI (2,107 и 1,950...2,021 Å, соответственно) за счет сильного *транс*-влияния σ -связи Pd—C. Напротив, эта величина хорошо согласуется с интервалом значений, найденных для структур других аминокислотных производных циклопалладированных комплексов IV, VIIa,б (2,093...2,148 Å).

Абсолютная конфигурация *орто*-палладированного N-метил-2-фенилпиролидина ($R_C R_N$) установлена нами как с использованием (*S*)-пролинатного лиганда в диастереомере IIIa в качестве реперной точки, так и независимо — на основании аномального рассеяния рентгеновских лучей (параметр Флэка -0,05(4)). Отметим, что ранее [10] на основании сравнения спектров кругового дихроизма димера (-)-D-IIa, выделенного из диастереомера IIIa, со спектрами аналогичных производных ациклических бензиламинов, предполагалась противоположная $(S_C S_N)$ -стереохимия палладацикла в этих генетически связанных комплексах. Поэтому основной задачей анализа структурных особенностей молекулы IIIa было выяснение возможных дополнительных источников хиральности.

Валентные углы

Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
C(1)—Pd—N(2)	99,44(14)	C(3)—C(4)—C(5)	119,1(5)
C(1)—Pd—N(1)	82,4(2)	C(4)—C(5)—C(6)	120,8(5)
N(2)—Pd—N(1)	176,1(2)	C(1)—C(6)—C(5)	119,9(5)
C(1)—Pd—O(1)	177,47(14)	C(1)—C(6)—C(7)	116,9(4)
N(2)—Pd—O(1)	81,86(11)	C(5)—C(6)—C(7)	123,1(5)
N(1)—Pd—O(1)	96,47(13)	N(1)—C(7)—C(6)	107,1(4)
C(12)—O(1)—Pd	114,8(2)	N(1)—C(7)—C(8)	101,5(5)
C(10)—N(1)—C(11)	108,4(4)	C(6)—C(7)—C(8)	114,8(5)
C(10)—N(1)—C(7)	106,2(4)	C(9)—C(8)—C(7)	104,0(5)
C(11)—N(1)—C(7)	110,9(5)	C(10)—C(9)—C(8)	107,0(5)
C(10)—N(1)—Pd	114,6(3)	N(1)—C(10)—C(9)	102,4(4)
C(11)—N(1)—Pd	107,9(3)	O(2)—C(12)—O(1)	124,5(4)
C(7)—N(1)—Pd	108,9(3)	O(2)—C(12)—C(13)	117,4(4)
C(16)—N(2)—C(13)	106,1(3)	O(1)—C(12)—C(13)	118,1(4)
C(16)—N(2)—Pd	115,0(2)	N(2)—C(13)—C(12)	112,7(3)
C(13)—N(2)—Pd	110,7(2)	N(2)—C(13)—C(14)	106,3(3)
C(2)—C(1)—C(6)	116,9(4)	C(12)—C(13)—C(14)	113,1(3)
C(2)—C(1)—Pd	129,3(3)	C(15)—C(14)—C(13)	104,1(3)
C(6)—C(1)—Pd	113,9(3)	C(16)—C(15)—C(14)	102,3(3)
C(3)—C(2)—C(1)	122,0(5)	N(2)—C(16)—C(15)	103,9(3)
C(4)—C(3)—C(2)	121,2(5)		

Одним из таких элементов хиральности может быть тетраэдрическое искажение координационной сферы, в структурах комплексов с бензилами-натными палладациклами достигающее 20° за счет стерических требований палладацикла [19] или связанного с ним объемистого дополнительного лиганда [20, 21].

Таблица 4

Торсионные углы для пятичленных металл- и гетероциклов в комплексе IIIa

Фрагмент	Металлациклы		Пирролидиновые циклы	
	угол	ω , град.	угол	ω , град.
орто-Палладированный	Pd—C(1)—C(6)—C(7)	-6,6	N(1)—C(7)—C(8)—C(9)	+16,0
	C(1)—C(6)—C(7)—N(1)	+27,9	C(7)—C(8)—C(9)—C(10)	+9,9
	C(6)—C(7)—N(1)—Pd	-34,7	C(8)—C(9)—C(10)—N(1)	-33,2
	C(7)—N(1)—Pd—C(1)	+26,4	C(9)—C(10)—N(1)—C(7)	+44,8
	N(1)—Pd—C(1)—C(6)	-11,3	C(10)—N(1)—C(7)—C(8)	-37,9
Ср. угол	21,4	Ср. угол	28,4	
Пролинатный	Pd—O(1)—C(12)—C(13)	+9,0	N(2)—C(13)—C(14)—C(15)	-16,2
	O(1)—C(12)—C(13)—N(2)	+1,1	C(13)—C(14)—C(15)—C(16)	+35,4
	C(12)—C(13)—N(2)—Pd	-10,6	C(14)—C(15)—C(16)—N(2)	-41,9
	C(13)—N(2)—Pd—O(1)	+11,6	C(15)—C(16)—N(2)—C(13)	+32,1
	N(2)—Pd—O(1)—C(12)	-12,0	C(16)—N(2)—C(13)—C(14)	-9,7
	Ср. угол	8,9	Ср. угол	27,1

В комплексе $(R_C R_N, S_C' S_{N'})$ -IIIa атом палладия(II) находится в плоско-квадратном координационном окружении с незначительными искажениями: сумма углов при металлическом центре составляет $360,17^\circ$, донорные атомы выходят из средней координационной плоскости $\{PdC_{(1)}O_{(1)}N_{(1)}N_{(2)}\}$ лишь на $\pm 0,05 \text{ \AA}$. Тетраэдрический характер искажения очевиден из направлений смещения связанных с палладием атомов: две пары *транс*-расположенных донорных атомов выходят из средней координационной плоскости в противоположные стороны, а именно атомы $C_{(1)}$ и $O_{(1)}$ «вверх», а оба атома азота — «вниз» (рис. 2). Однако величина этого тетраэдрического искажения невелика, с углом в $4,4^\circ$ между плоскостями $\{C_{(1)}PdN_{(1)}\}$ и $\{O_{(1)}PdN_{(2)}\}$, принадлежащими к двум хелатным кольцам, что лишь незначительно выходит за рамки интервала значений $(1,2...2,7^\circ)$, характеризующих родственные комплексы IV—VII. Очевидно, что такое слабое тетраэдрическое искажение структуры комплекса $(R_C R_N, S_C' S_{N'})$ -IIIa не может давать ощутимый вклад в его хирально-оптические свойства.

Асимметрия молекулы *орто*-палладированного гетероциклического лиганда $(R_C R_N, S_C' S_{N'})$ -IIIa может отличаться от таковой для производных ациклических аналогов за счет конформационных эффектов. Эта молекула содержит четыре алифатических пятичленных цикла: палладацикл и пролиантное хелатное кольцо, а также два пирролидиновых цикла.

Сравнение внутрixelатных торсионных углов для пятичленного палладацикла в аддукте $(R_C R_N, S_C' S_{N'})$ -IIIa (табл. 4) и в двух диастереомерах *N,N*-диметил- $\{1-(1\text{-нафтил})\text{этил}\}$ аминного аналога VIIa,б показывает, что они отличаются незначительно. Во всех трех комплексах палладацикл имеет конформацию искаженного конверта с примерно одинаковой степенью скрученности: средняя величина внутрixelатного торсионного угла* составляет $21,4$ и $21,8...24,7^\circ$ соответственно для комплексов IIIa и VIIa,б,

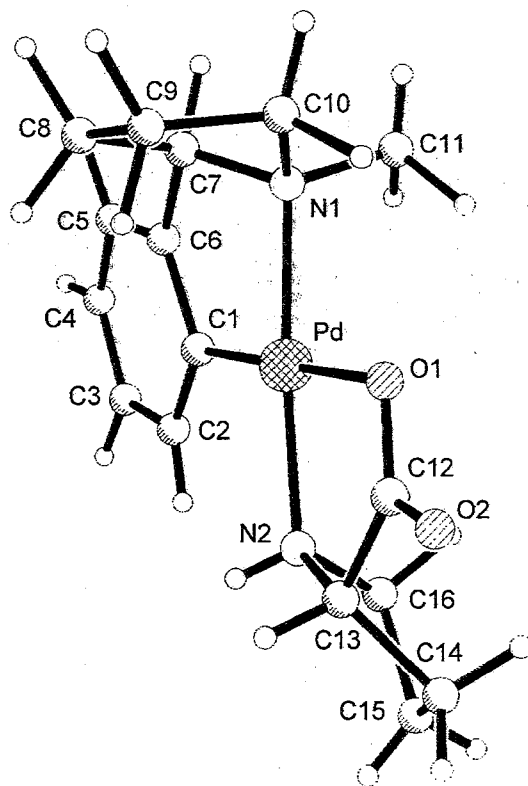


Рис. 3. Хиральная конформация пирролидинового цикла (*S*)-пролиантного лиганда в аддукте $(R_C R_N, S_C' S_{N'})$ -IIIa.

* Получена усреднением абсолютных величин внутрixelатных торсионных углов.

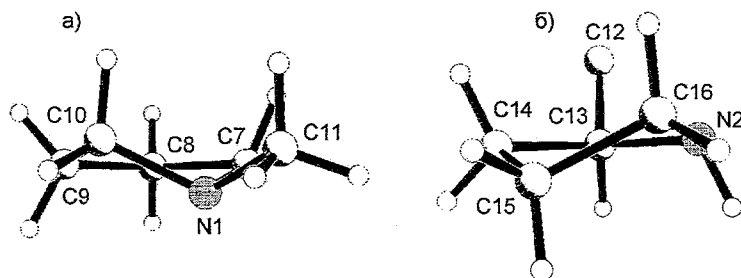


Рис. 4. Противоположные направления скручивания пирролидиновых циклов в орто-палладирированном фрагменте ($R_C R_N$)-конфигурации (а— δ -конформация) и ($S_C' S_N'$)-пролинатном лиганде (б— λ -конформация)

Знаки внутрixelатных торсионных углов для всех трех комплексов противоположны (в соответствии с противоположной абсолютной конфигурацией C^* -стереоцентра в них). Это свидетельствует об одинаковой относительной стереохимии палладациклов: в комплексе ($R_C R_N, S_C' S_N'$)-IIIа он имеет конформацию $\delta(R_C)$, противоположную $\lambda(S_C)$ -конформации в случае аналогов ($S_C, R_C' R_N'$)-VIIа и ($S_C, S_C' S_N'$)-VIIб.

Хелатное кольцо, образованное пролинатным лигандом в исследуемом нами комплексе ($R_C R_N, S_C' S_N'$)-IIIа, имеет форму сильно уплощенного конверта (см. рис. 2 и табл. 4) со средней величиной внутрixelатного торсионного угла в $8,9^\circ$. Конформация образованного (S)-пролинатом

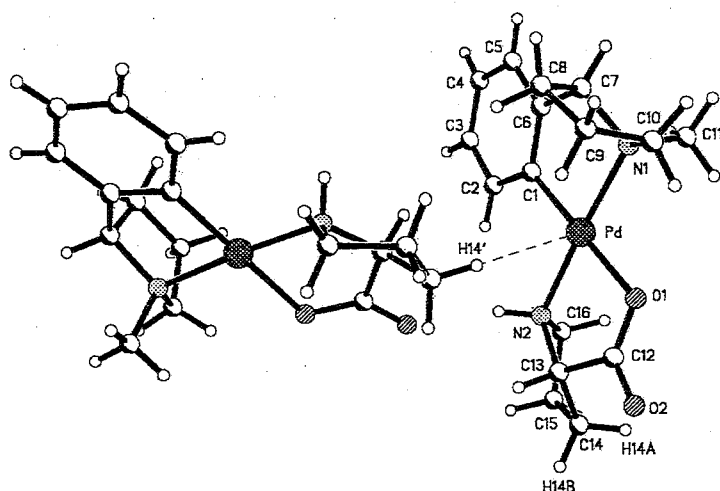


Рис. 5. Ассоциация молекул комплекса ($R_C R_N, S_C' S_N'$)-IIIа в кристалле за счет слабых агостических взаимодействий типа $C-H \dots Pd$

металлацикла в описанных ранее комплексах IV—VI изменяется в очень широких пределах по степени и направлению скручивания (с интервалом значений среднего внутривеликого угла $4,3...21,7^\circ$). Это свидетельствует о его высокой конформационной подвижности.

Оба пирролидиновых цикла в комплексе $(RCR_N, SC'S_N)$ -IIIa, как в *орто*-палладированном, так и в пролинатном лиганде, имеют конформацию твистованного конверта с более высокой степенью непланарности по сравнению с металлациклами: средний внутрициклический торсионный угол равен $27,1$ и $28,4^\circ$ соответственно. Скручивание пирролидиновых гетероциклов носит хиральный характер (что вполне очевидно из рис. 3).

Пирролидиновый фрагмент *орто*-палладированного (RCR_N) -лиганда существует в кристалле в δ -конформации (рис. 4a), с атомами C(15) и C(16), ориентированными по разные стороны от плоскости остальных трех атомов гетероцикла $\{N(2)C(13)C(14)\}$ на расстояниях $+0,4112$ и $-0,2411$ Å соответственно. Напротив, пирролидиновый цикл $(SC'S_N)$ -пролинатного лиганда принимает противоположную λ -конформацию в соответствии с изменением абсолютной конфигурации C*-стереоцентра (рис. 4б); при этом из плоскости $\{C(7)C(8)C(9)\}$ в разные стороны выходят атомы N(1) и C(10) на расстояния $+0,4031$ и $-0,2449$ Å соответственно. Сравнение геометрических параметров пирролидинового цикла в $(SC'S_N)$ -пролинатных комплексах IV—VII показывает высокую конформационную подвижность этого пятичленного гетероцикла: средний внутрициклический угол варьирует в интервале $14,7...26,8^\circ$, при этом меняется и направление скручивания кольца.

Возможно, именно высоким вкладом в оптическую активность от хиральной конформации пирролидинового цикла может объясняться одинаковый (положительный) знак удельного вращения обоих диастереомерных пролинатных производных, $(RCR_N, SC'S_N)$ -IIIa и $(SC'S_N, SC'S_N)$ -IIIб ($[\alpha]_D +72$ и 204° соответственно [10]).

Дополнительным элементом хиральности в структуре аддукта $(RCR_N, SC'S_N)$ -IIIa является специфическое спиральное расположение двух пирролидиновых колец относительно средней координационной плоскости (рис. 3). При рассмотрении структуры комплекса вдоль диагонали угла C(1)PdN(2) пирролидиновые циклы *орто*-палладированного и пролинатного лигандов оказываются ориентированными слева за координационной плоскостью вверх и справа перед ней вниз, образуя тем самым две лопасти правого пропеллера.

Упаковка молекул комплекса $(RCR_N, SC'S_N)$ -IIIa в кристалле также заслуживает комментариев. Нейтральные молекулы образуют бесконечные цепи вдоль оси Z_1 за счет необычной разновидности водородной связи, в которой участвуют атом палладия и один из β -водородных атомов пролинатного лиганда соседней молекулы (рис. 5). При этом расстояние $H(14')...Pd$ укорочено до $2,790$ Å по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов в $3,1$ Å [22], а угол при атоме водорода составляет $157,8^\circ$. Эти параметры позволяют предполагать аттрактивный характер взаимодействия $H(14')...Pd$. Подобное межмолекулярное агостическое взаимодействие C—H...Pd мы наблюдали впервые в структуре ионного аддукта *орто*-палладированного вторичного бензиламина со стильбендиаминном [23, 24].

Резюмируя результаты рентгеноструктурного исследования пролинатного комплекса $(RCR_N, SC'S_N)$ -IIIa, можно сделать вывод, что включение бензиламинатного атома азота в пятичленный пирролидиновый цикл не вносит принципиальных изменений в стереохимию палладацикла по сравнению с ациклическими аналогами. Хиральная конформация пирролидинового кольца может вносить заметный вклад в хирально-оптические свойства *орто*-палладированных производных насыщенных азотистых гетероциклов, однако предсказание знака этого вклада не может быть сделано корректно вследствие высокой конформационной подвижности пирролидинового цикла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Удельное вращение при D-линии Na регистрируют на автоматическом поляриметре А1-ЭПО ВНИЭКИПродмаш. Температуру плавления измеряют с помощью индикатора точки плавления марки ЭМ-МГУ-49 в запаянном капилляре.

Дихлорметан и хлороформ пропускают через колонку с нейтральной Al_2O_3 фирмы Chemapol (L 40/250) и далее перегоняют в токе аргона. Метанол абсолютируют кипячением над метилатом Mg с последующей перегонкой. Бензол марки ч сушат $CaCl_2$, кипятят и перегоняют над Na. Ацетон марки о.с.ч. используют без дополнительной очистки. Контроль за ходом реакций осуществляют с помощью ТСХ на силуфоле.

Исходный тетрахлооропалладат лития синтезируют по описанной методике [25] и затем тщательно высушивают в вакууме (3 мм рт. ст.) при комнатной температуре над P_2O_5 . N-Ацетил-(R)-лейцин получают ацилированием (R)-лейцина в описанных ранее для (S)-энантиомера условиях [26] с выходом 45%; $[\alpha]_D^{+23,9}$ (с 4, MeOH). Литературные данные для N-ацетил-(S)-лейцина: $[\alpha]_D^{-23,9}$ (с 4, MeOH) [26]. N-Ацетил-(R)-валин перекристаллизовывают из кипящего метанола; N-карбобензилокси-(S)-пролин используют без дополнительной очистки.

N-Метил-2-фенилпиirroлидин I получают по известной методике [27]. $T_{кип}$ 87...88 °C (8 мм рт. ст.); по данным [27], $T_{кип}$ 106 °C (20 мм рт. ст.).

Асимметрический синтез ди- μ -хлоро-бис[2-(1-метилпиirroлидин-2-ил)фенил-C,N]дипалладия(II) (II). Раствор N-ацетил-(R)-лейцина Na готовят *in situ* обработкой N-ацетил-(R)-лейцина (0,066 г, 0,38 ммоль) эквимолярным количеством NaOH (0,015 г, 0,38 ммоль) в метаноле (4 мл). К приготовленному раствору соли приливают последовательно раствор Li_2PdCl_4 в MeOH (3 мл) и затем раствор амина I (0,061 г, 0,38 ммоль) в MeOH (3 мл). Реакционную смесь перемешивают 15 мин при ~20 °C, выпавший осадок отфильтровывают, промывают метанолом и экстрагируют из остатка димер II дихлорметаном. Органический экстракт концентрируют до объема 2...3 мл в вакууме и очищают хроматографически с использованием «сухой колонки» [28, 29] (Silpearl, $h = 2$ см, $d = 2$ см, элюент смесь бензол—ацетон, 50 : 1). Выделяют хроматографически чистый димер в виде аморфного порошка бледно-желтого цвета с выходом 52% (0,060 г, 0,20 ммоль). Метанольный маточный раствор от реакционной смеси упаривают досуха, растворяют в дихлорметане (5 мл), экстрагируют примеси водой (3 × 3 мл), сушат безводным Na_2SO_4 и очищают хроматографически на «сухой колонке» (Silpearl, $h = 4$ см, $d = 2$ см, с использованием в качестве элюента смесей бензол—ацетон возрастающей полярности с 100 : 1...20 : 1). При этом дополнительно выделяют 0,007 г димера. Общий выход димерного комплекса II составляет 58% (0,067 г, 0,11 ммоль). R_f 0,63 (Silufol, бензол—ацетон, 10 : 1); R_f 0,55 (Silufol, бензол—ацетон, 20 : 1); R_f 0,14 (Silufol, эфир—гексан, 1 : 1). $T_{пл}$ 180...181 °C (с разл.), лит. данные: $T_{пл}$ 179...180 °C (с разл.) [10].

Идентичность полученного комплекса II с описанным ранее [10] подтверждена как хроматографически (ТСХ, сравнением с аутентичным образцом в указанных выше системах), так и на основании ЯМР 1H спектральных характеристик мономерного аддукта, генерируемого *in situ* обработкой димера небольшим избытком D5-пиридина.

Остальные эксперименты по асимметрическому орто-палладированию амина I проведены аналогично; результаты приведены в табл. 1.

Рентгеноструктурное исследование комплекса IIIа. Основные характеристики рентгеноструктурного эксперимента приведены в табл. 5. Экспериментальные отражения получены на дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 на молибденовом излучении. Для них введены поправки на факторы Лоренца и поляризации. Поправка на поглощение кристаллом рентгеновских лучей не учитывалась. Структура расшифрована прямыми методами и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении по F^2 . Атомы H уточнялись по модели «наездника» с температурными параметрами, в 1,5 раза превосходящими таковые атомов, с которыми они связаны. Абсолютная конфигурация определена методом аномального рассеяния по параметру Флэка, составившему -0,05(4). Все расчеты проведены по программам SHELXS-86 [30] и SHELXL-93 [31].

Кристаллографические параметры и характеристики расшифровки
и уточнения структуры

Характеристика	Значение
Брутто-формула	$C_{16}H_{22}N_2O_2Pd$
M	380,76
Температура эксперимента, К	293
Цвет, габитус	Бесцветные призмы
Размер кристалла, мм	$0,54 \times 0,36 \times 0,38$
Сингония	Орторомбическая
Пр. гр.	$P2_12_12_1$
Параметры элементарной ячейки:	
a, Å	8,441(3)
b, Å	10,844(3)
c, Å	17,407(4)
α , град.	90
β , град.	90
γ , град.	90
V, Å ³	1593,3(8)
Z	4
ρ , г/см ³	1,587
μ_{Mo} , мм ⁻¹	1,170
F(000)	776
Излучение (λ , Å)	MoK α (0,71073)
Область θ , град.	2,21...29,95
Интервал индексов отражений	$0 \leq h \leq 11, 0 \leq k \leq 15, 0 \leq l \leq 24$
Число измеренных отражений	1925
Число независимых отражений	1925 [$R(int) = 0,0000$]
Метод расшифровки	Прямой, SHELXS-86
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2 , SHELXL-93
Обработка атомов водорода	Все атомы H помещены в рассчитанные положения ($d_{C-H} = 0,93$ Å для ароматических H; $d_{C-H} = 0,97$ Å для остальных) и уточнены с использованием модели «наездника»
Число отражений/число переменных	1925 / 192
Goof	0,855
R-факторы [$I > 2\sigma(I)$], R_1 и wR_2	0,0226 и 0,0453
R-факторы (все I), R_1 и wR_2	0,0226 и 0,0453
Параметр Флэка	-0,05(4)
Коэффициент экстинкции	0,0119(4)
Max/ μ ip электронной плотности, $e \times \text{Å}^{-3}$	0,402 и -0,301

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sokolov V. I., Troitskaya L. L., Reutov O. A. // J. Organomet. Chem. — 1979. — Vol. 182. — P. 537.
2. Троицкая Л. Л., Булыгина Л. А., Соколов В. И. // Изв. РАН. Сер. хим. — 1994. — № 7. — С. 1315.
3. Sokolov V. I. // J. Organomet. Chem. — 1995. — Vol. 500. — P. 299.
4. Mamedyarova I. A., Nefedova M. N., Sokolov V. I. // J. Organomet. Chem. — 1996. — Vol. 524. — P. 181.
5. Zhao G., Xue F., Zhang Z.-Y., Mak Th. C. W. // Organometallics. — 1997. — Vol. 16. — P. 4023.
6. Zhao G., Wang Q.-G., Mak Th. C. W. // Organometallics. — 1998. — Vol. 17. — P. 3437.
7. Benito M., Lopez C., Solans X., Font-Bardia M. // Tetrahedron: Asymmetry. — 1998. — Vol. 9. — P. 4219.

8. Zhao G., Wang Q.-G., Mak Th. C. W. // *Tetrahedron: Asymmetry*. — 1998. — Vol. 9. — P. 1557.
9. Zhao G., Wang Q.-G., Mak Th. C. W. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* — 1998. — N 22. — P. 3785.
10. Дунина В. В., Кислый В. П., Гулюкина Н. С., Гришин Ю. К., Белецкая И. П. // *Металлоорг. химия*. — 1992. — Т. 5. — С. 1297.
11. Komatsu T., Nonoyama M., Fujita J. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* — 1981. — Vol. 54. — P. 186.
12. Дунина В. В., Головань Е. Б., Казакова Е. И., Потанов Г. П., Белецкая И. П. // *Металлоорг. химия*. — 1991. — Т. 4. — С. 1391.
13. Дунина В. В., Гулюкина Н. С., Головань Е. Б., Налимова И. Ю., Кокшарова А. А., Белецкая И. П. // *Металлоорг. химия*. — 1993. — Т. 6. — С. 36.
14. Dunina V. V., Golovan' E. B., Gulyukina N. S., Buyevich A. V. // *Tetrahedron: Asymmetry*. — 1995. — Vol. 6. — P. 2731.
15. Urban R., Kramer R., Mihan Sh., Polborn K., Wagner B., Beck W. // *J. Organomet. Chem.* — 1996. — Vol. 517. — P. 191.
16. Ito T., Marumo F., Saito Y. // *Acta Crystallogr.* — 1971. — Vol. B27. — P. 1062.
17. Patel R. P. // *J. Cryst. Spectrosc.* — 1990. — Vol. 20. — P. 605.
18. Hockless D. C. R., Mayadunne R. C., Wild S. B. // *Tetrahedron: Asymmetry*. — 1995. — Vol. 6. — P. 3031.
19. Dunina V. V., Kuz'mina L. G., Rubina M. Yu., Grishin Yu. K., Veits Yu. A., Kazakova E. I. // *Tetrahedron: Asymmetry*. — 1999. — Vol. 10. — P. 1483.
20. Schmid R., Foricher J., Cereghetti M., Schonholzer P. // *Helv. chim. acta.* — 1991. — Vol. 74. — P. 370.
21. Jendrilla H., Li C. H., Paulus E. // *Tetrahedron: Asymmetry*. — 1994. — Vol. 5. — P. 1297.
22. Bondi A. // *J. Phys. Chem.* — 1964. — Vol. 68. — P. 441.
23. Dunina V. V., Kuz'mina L. G., Parfyonov A. G., Grishin Yu. K. // *Tetrahedron: Asymmetry*. — 1998. — Vol. 9. — P. 1917.
24. Дунина В. В., Кузьмина Л. Г., Парфенов А. Г., Гришин Ю. К. // *Изв. РАН. Сер. хим.* — 1999. — № 1. — С. 184.
25. Cope A. C., Friedrich E. C. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1968. — Vol. 90. — P. 909.
26. De Witt H. D., Ingersoll A. W. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1951. — Vol. 73. — P. 3359.
27. Craig L. C. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1933. — Vol. 55. — P. 2543.
28. Harwood L. M. // *Aldrichim. acta.* — 1985. — Vol. 18. — P. 25.
29. Sharp J. T., Gosney I., Rowley A. G. // *Practical Organic Chemistry*. London; New York: Chapman and Hall, 1989. — Ch. 4.2.2d.
30. Sheldrick G. M. // *Acta Crystallogr.* — 1990. — Vol. A46. — P. 467.
31. Sheldrick G. M. // *SHELXL-93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. — University of Gottingen, 1993.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Москва 119899, Россия
e-mail: Dunina@org.chem.msu.su

Поступило в редакцию 15.06.99