

УДК 544.473

НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ АСИММЕТРИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРОХИРАЛЬНЫХ СУЛЬФИДОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ВАНАДИЯ С ПРОИЗВОДНЫМИ ЛЕВОПИМАРОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2022 г. В. Н. Конев^а, *, И. В. Ельцов^б, З. П. Пай^а, Т. Б. Хлебникова^а

^аФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

^бФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: konevv@catalysis.ru

Поступила в редакцию 15.04.2022 г.

После доработки 07.06.2022 г.

Принята к публикации 9.06.2022 г.

С применением методов УФ-, видимой и ⁵¹V ЯМР-спектроскопии изучено образование ванадиевых комплексов с синтезированными энантио- и диастереомерно чистыми полидентатными тетрагидросалицилиденовыми лигандами дитерпенового ряда. Полученные каталитические комплексы протестированы в реакции окисления прохиральных сульфидов водным 35% раствором пероксида водорода. В результате исследований окисления прохиральных сульфидов было показано, что хиральные сульфоксиды образуются с выходами 28–90% и энантиомерным избытком (ЭИ) до 96%. Обнаружено, что природа используемого растворителя определяет конфигурацию сульфоксида. Установлено, что в этаноле образуются *R*-сульфоксиды, а в хлористом метиле – *S*-сульфоксиды.

Ключевые слова: асимметрический катализ, комплексы ванадия(V), дитерпеновые кислоты, хиральные сульфоксиды

DOI: 10.31857/S0453881122060077

ВВЕДЕНИЕ

Хиральные сульфоксиды находят широкое применение в синтетической органической химии и представляют интерес как синтоны для создания C–C- и C–X-связей [1, 2]. Многие из них используются в качестве медицинских препаратов с различной биологической активностью [3]. Оптически чистые хиральные сульфоксиды применяются как лиганды металлокомплексных катализаторов [4, 5] или в качестве органических катализаторов [5] асимметрических реакций. В связи с этим разработка новых эффективных методов синтеза оптически активных сульфоксидов представляет собой актуальную задачу. Асимметрическое окисление прохиральных сульфидов, катализируемое хиральными металлокомплексными, – наиболее эффективный и простой способ синтеза энантиомерно обогащенных сульфоксидов [6]. В качестве окислителей для асимметрического превращения сульфидов в сульфоксиды ис-

пользуют *трет*-бутилгидропероксид, кумилгидропероксид, иодобензол и пероксид водорода [6]. Самый доступный, дешевый и экологически безопасный из перечисленных реагентов для сульфоксидирования – пероксид водорода, поскольку продуктом его превращения является вода, а содержание активного кислорода составляет 47.1% по массе [7, 8]. Однако применение водного раствора пероксида водорода в качестве окислителя накладывает ограничения на используемые каталитические системы, а именно катализатор не должен разрушаться в водном растворе.

За последние десятилетия разработано и изучено значительное количество катализаторов окисления прохиральных сульфидов пероксидом водорода, представленных в основном комплексами титана, ванадия, железа, марганца и молибдена [7, 9]. Наиболее изучены катализаторы асимметрического окисления, основанные на металлокомплексах с лигандами салицилиденового (саленового) типа [7]. Одним из недостатков этих лигандов, содержащих азометиновые группы, является гидролиз в содержащих воду растворителях [10, 11]. Восстановление двойных связей саленов приводит к образованию более стабильных и

Сокращения и обозначения: ЭИ – энантиомерный избыток; ГЖХ – газожидкостная хроматография; ЯМР – ядерный магнитный резонанс; VO(acac)₂ – ацетилацетонат ванадила; VO(OⁱPr)₃ – изопропоксид ванадила; ТГФ – тетрагидрофуран; ДМФА – диметилформамид.

стерически лабильных тетрагидросалицилиденов, называемых салановыми лигандами.

Хиральные салицилиденовые лиганды в комплексах с титаном и ванадием активно применяются как катализаторы окисления прохиральных органических сульфидов различного строения, приводящего к сульфоксидам с высокой хемо- и энантиоселективностью [6, 7]. Катализаторы асимметрического сульфоксидирования с тетрагидросалицилиденовыми лигандами в основном представлены комплексами титана и в значительной степени меньшей степени – комплексами ванадия [6]. В нескольких работах описан синтез и исследование комплексов ванадия(IV) и ванадия(V) с тетрагидросалицилиденовыми лигандами, однако их энантиоселективность в реакции окисления сульфидов не превышает 50% [12]. В целом каталитические свойства комплексов ванадия с салановыми лигандами в различных стереоселективных реакциях также изучены в меньшей степени, чем ванадий-салановые комплексы. Известны примеры использования салановых комплексов ванадия как катализаторов асимметрических вариантов пинаконового сочетания, сульфоксидирования, эпоксидирования [13, 14].

Существенным недостатком катализаторов с тетрагидросалицилиденовыми лигандами является их менее жесткая структура по сравнению с салицилиденовыми металлокомплексами [11, 14, 15].

Это приводит к появлению нескольких диастереомерных активных интермедиатов, что снижает энантиоселективность превращения. Более объемные лиганды со стерически затрудненными донорными атомами могли бы способствовать ограничению количества образующихся диастереомеров каталитически активных комплексов ванадия и, таким образом, увеличить энантиоселективность процесса получения сульфоксидов. Удобной матрицей для создания вышеупомянутых объемных лигандов могут служить дитерпеновые кислоты и их производные благодаря большому количеству хиральных центров, жесткой и объемной структуре. В более ранних наших работах [16, 17] были синтезированы бисаминофенолы тетрагидросалицилиденового типа на основе трансформаций природного дитерпена – левопимаровой кислоты (схема 1). Каталитическая активность комплексов меди(II) с аминофенолами **3a–3f** была изучена в нитроальдольной реакции при взаимодействии ароматических альдегидов и нитрометана с образованием нитроальделей, где ЭИ достигал 82% [17]. Результаты исследований асимметрической индукции металлокомплексов меди с производными левопимаровой кислоты показывают, что предложенный подход создания лигандов с использованием дитерпенов в качестве хиральной матрицы имеет большой потенциал.

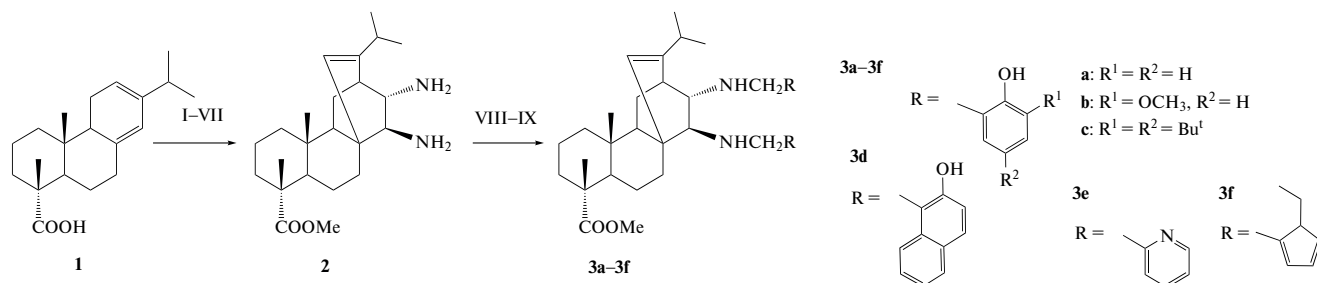


Схема 1. Схема синтеза аминофенолов **3a–3f** [16, 17].

Условия реакций: I – CH_3I , K_2CO_3 , ацетон, 6 ч; II – fumaric acid, 180°C , Ar, 6 ч; III – SOCl_2 , DMF, toluene, 110°C , 3 ч; IV – NaN_3 , PhCH_3 , 5°C , 2 ч; V – 110°C , 2 ч; VI – HCl (35%), 110°C , 2 ч; VII – H_2O , NaHCO_3 ; VIII – RCHO; IX – NaBH_4 , EtOH.

В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение комплексов ванадия(V) с азотсодержащими производными левопимаровой кислоты **3a–3f**, используемых в качестве катализаторов асимметрического варианта реакции окисления прохиральных сульфидов в сульфоксиды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Прохиральные сульфиды **4a**, **4f**, **4g** (содержание 98–99%, “Alfa Aesar”) использовали без дополнительной очистки. Сульфиды **4b** [18], **4c** [19], **4d** [20], **4e** [21] синтезировали по описанным в ли-

тературе методикам. Аминофенолы **3a–3f** получали по методике [17]. Физико-химические данные соединений **3a–3f** аналогичны описанным в литературе [16]. Растворители квалификации “х. ч.” и “ос. ч.” хранили над слоем молекулярных сит (3 \AA) и применяли без дополнительной очистки. Для колоночной хроматографии использовали силикагель фирмы “Merck” (40–63 мкм).

Физико-химические методы исследования

Спектры ЯМР ^1H и ^{51}V регистрировали на спектрометрах AV-300, AM-400 и Avance III 500

Таблица 1. Условия приготовления растворов катализаторов

№	3a		VO(acac) ₂		VO(O ⁱ Pr) ₃		Время, ч	T, °C
	n, ммоль	m, мг	n, ммоль	m, мг	n, ммоль	m, мг		
1	0.03	17.6	0.03	7.6	—	—	4; 240; 504	23
2	0.06	35.2	0.03	7.6	—	—	4; 240; 504	23
3	0.03	17.6	—	—	0.03	7.3	3; 72	23; 35

Прочерки означают, что для приготовления растворов соответствующие соединения не использовали.

Таблица 2. Исследование влияния растворителей в реакции окисления бензилфенилсульфида **4a** пероксидом водорода в присутствии комплекса ванадия(V) с лигандом **3a**

№	Растворитель	Выход 5a , %	Выход 6a , %	ЭИ 5a , % (<i>R</i> или <i>S</i>)
1	CH ₂ Cl ₂	60	32	40(<i>S</i>)
2	CHCl ₃	68	29	27(<i>S</i>)
3	PhCH ₃	47	36	9(<i>S</i>)
4	(CH ₂) ₄ O	60	25	12(<i>R</i>)
5	EtOAc	50	34	5(<i>R</i>)
6	CH ₃ CN	70	28	8(<i>R</i>)
7	(CH ₃) ₂ CO	66	29	24(<i>R</i>)
8	<i>i</i> -PrOH	61	38	49(<i>R</i>)
9	CH ₃ OH	58	40	55(<i>R</i>)
10	C ₂ H ₅ OH	60	40	76(<i>R</i>)
11*	CH ₂ Cl ₂	58	34	45(<i>S</i>)

Условия: [4a]₀ = 0.3 М, [4] : [H₂O₂] : [VO(OⁱPr)₃] : [3a] = 100 : 145 : 1 : 1, T = 0°C, 60 ч. * [4a] : [H₂O₂] : [VO(OⁱPr)₃] : [3a] = 100 : 145 : 0.5 : 0.5.

(“Bruker”, Германия). Химические сдвиги для ¹H ЯМР были записаны в м. д. (δ) относительно тетраметилсилана (0 м. д.), сигналы растворителей служили в качестве внутреннего стандарта (CDCl₃, δ 7.25 м. д.). Химические сдвиги для ЯМР ⁵¹V были записаны в м. д. с использованием сигнала VOCl₃ (0 м. д.) в качестве внутреннего стандарта. Углы оптического вращения измеряли на поляриметре polAaG 3005 (“Index Instruments Ltd.”, Великобритания). Анализ методом ВЭЖХ осуществляли на хроматографе ProStar с диодно-матричным детектором ProStar 335 (“Varian”, США) с применением хиральных колонок Chiralcel OD-H или AS-H. Запись спектров в УФ- и видимой областях (190–1000 нм) выполняли на спектрометре UV-1800 (“Shimadzu”, Япония). Анализ методом ГЖХ проводили на хроматографе ГХ-1000 (“Хромос”, Россия), оснащенный пламенно-ионизационным детектором (капиллярная колонка ВРХ-5, изотерма 180°C, газ-носитель — гелий). Тонкослойную хроматографию осуществляли с использованием пластин ПТСХ-

АФ-А (“Сорбфил”) (проявитель — 10% раствор фосфорномолибденовой кислоты в этаноле).

Приготовление раствора катализатора

К навеске аминифенола **3a** (17.6 или 35.2 мг) добавили раствор ацетилацетоната ванадила VO(acac)₂ (7.6 мг, 0.03 ммоль) или изопропоксида ванадила VO(OⁱPr)₃ (7.3 мг, 0.03 ммоль) в хлористом метиле (10 мл). Смесь перемешивали в закрытой вials на магнитной мешалке при 23 или 35°C в течение нескольких часов. Условия приготовления приведены в табл. 1.

Для получения раствора катализатора в этаноле (или других растворителях, табл. 2–5) отбирали 1 мл раствора катализатора в хлористом метиле, приготовленного по вышеописанной методике, затем растворитель испаряли медленным потоком воздуха и к остатку добавляли 1 мл этанола (или другого растворителя, табл. 2–5). Растворы катализаторов из аминов **3b–3f** в хлористом метиле получали аналогично способу для

Таблица 3. Окисление бензилфенилсульфида **4a** пероксидом водорода в присутствии комплекса ванадия(V) с аминифенолами **3a–3f**

№	Аминофенол	Выход 5a , %	Выход 6a , %	ЭИ 5a , % (<i>R</i> или <i>S</i>)
1	3a	60	40	76(<i>R</i>)
2	3b	68	32	32(<i>R</i>)
3	3c	61	38	13(<i>R</i>)
4	3d	61	38	8(<i>R</i>)
5	3e	73	19	2(<i>S</i>)
6	3f	72	27	2(<i>R</i>)

Условия: $[4a]_0 = 0.3$ М, $[4a] : [H_2O_2] : [VO(O^iPr)_3] : [3a-3f] = 100 : 145 : 1 : 1$, $T = 0^\circ C$, 60 ч, растворитель – этанол.

Таблица 4. Оптимизация условий окисления бензилфенилсульфида **4a** пероксидом водорода в присутствии комплекса ванадия(V) с лигандом **3a**

№	$[4a] : [H_2O_2] : [VO(O^iPr)_3] : [3a]$	Выход 5a , %	Выход 6a , %	ЭИ 5a , % (<i>R</i> или <i>S</i>)
1	100 : 145 : 0 : 0	<5	0	–
2	100 : 145 : 1 : 0	58	42	–
3	100 : 145 : 0 : 1	<5	0	0
4	100 : 125 : 0.5 : 0.5	83	17	67(<i>R</i>)
5	100 : 145 : 0.5 : 0.5	78	22	68(<i>R</i>)
6	100 : 160 : 0.5 : 0.5	65	34	67(<i>R</i>)
7	100 : 125 : 1 : 1	80	20	68(<i>R</i>)
8	100 : 155 : 1 : 1	50	50	72(<i>R</i>)
9*	100 : 145 : 1 : 1	58	42	68(<i>R</i>)
10**	100 : 145 : 1 : 1	84	15	52(<i>R</i>)
11	100 : 145 : 1.5 : 1.5	60	40	76(<i>R</i>)
12	100 : 145 : 2 : 2	56	44	74(<i>R</i>)
13***	100 : 145 : 0.5 : 0.5	76	1	0
14****	100 : 145 : 0.5 : 0.5	69	31	0

Условия: $[4a]_0 = 0.3$ М, растворитель – этанол, $T = 0^\circ C$, 60 ч.

* $[4a]_0 = 0.15$ М.

** $[4a]_0 = 0.6$ М.

*** Окислитель – *трет*-бутилгидропероксид.

**** Окислитель – кумилгидропероксид.

аминофенола **3a** (табл. 1, № 3), затем по описанной выше методике CH_2Cl_2 замещали на этанол.

Методика проведения реакции каталитического сульфоксидирования

Асимметрическое окисление сульфидов проводили на установке для параллельного синтеза RCT basic (“IKA”, Германия), оборудованной платформой Н 135.10 совместно с секциями для реакционных сосудов ИКА Н. 135.102, в реакторах G075X-17Kit10-Н объемом 2.5 мл.

В стеклянный реактор объемом 2.5 мл, снабженный крышкой с тефлоновой прокладкой, помещали 1 мл раствора катализатора (30 мкмоль) (табл. 1) в соответствующем растворителе (табл. 2–5), добавляли сульфид **4a–4g** (0.3 ммоль)

и перемешивали в течение 30 мин при заданной температуре (табл. 2–5). Затем к реакционной смеси приливали необходимое количество 35% водного раствора пероксида водорода (табл. 2–5). Смесь выдерживали при перемешивании и заданной температуре необходимое время (табл. 2–5). Затем к реакционной смеси добавляли воду (5 мл). Из водного раствора продукты экстрагировали хлороформом (3 × 5 мл). Объединенные органические экстракты сушили безводным сульфатом натрия, хлороформ упаривали. Для расчета содержания сульфоксида **5a** и сульфона **6a** (табл. 2–4) в реакционной смеси остаток после упаривания хлороформа анализировали методом ГЖХ с использованием внутреннего стандарта (генэйкозан). Сульфоксиды **5a–5g** и сульфоны **6a–6g** (табл. 5) выделяли колоночной хромато-

Таблица 5. Окисление сульфидов различного строения пероксидом водорода в присутствии комплекса ванадия(V) с лигандом **3a**

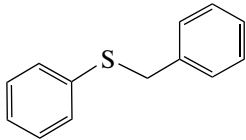
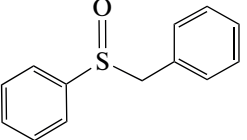
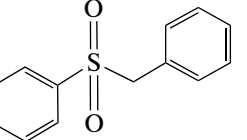
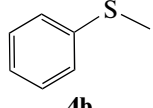
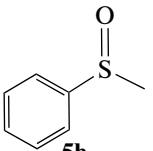
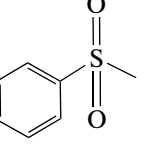
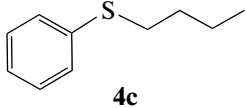
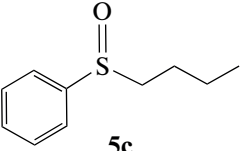
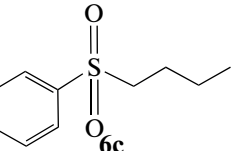
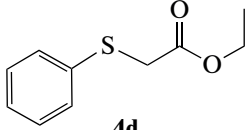
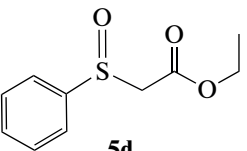
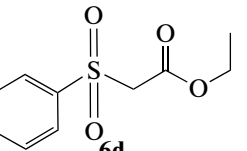
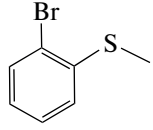
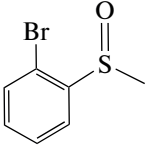
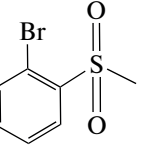
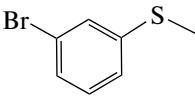
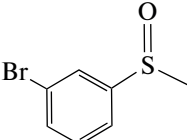
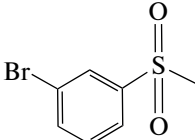
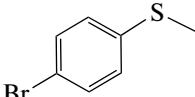
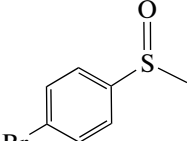
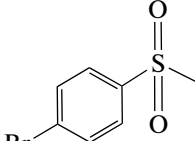
№	Субстрат	Растворитель	Выход продуктов, %		ЭИ сульфоксида, % (<i>R</i> или <i>S</i>)
			Сульфоксид	Сульфон	
1	 4a	EtOH	 5a 71	 6a 26	96(<i>R</i>)
2		CH ₂ Cl ₂	48	44	58(<i>S</i>)
3	 4b	EtOH	 5b 57	 6b 41	73(<i>R</i>)
4		CH ₂ Cl ₂	50	41	49(<i>S</i>)
5	 4c	EtOH	 5c 40	 6c 45	86(<i>R</i>)
6		CH ₂ Cl ₂	55	42	41(<i>S</i>)
7	 4d	EtOH	 5d 49	 6d 42	94(<i>R</i>)
8		CH ₂ Cl ₂	28	0	34(<i>R</i>)
9	 4e	EtOH	 5e 90	 6e 0	67(<i>R</i>)
10		CH ₂ Cl ₂	86	0	59(<i>S</i>)

Таблица 5. Окончание

№	Субстрат	Растворитель	Выход продуктов, %		ЭИ сульфоксида, % (<i>R</i> или <i>S</i>)
			Сульфоксид	Сульфон	
11		EtOH	 5f 60	 6f 36	51(<i>R</i>)
12		CH ₂ Cl ₂	58	30	39(<i>S</i>)
13		EtOH	 5g 59	 6g 41	51(<i>R</i>)
14		CH ₂ Cl ₂	48	43	57(<i>S</i>)

Условия: [4]₀ = 0.3 М, [4] : [H₂O₂] : [VO(OⁱPr)₃] : [3a] = 100 : 145 : 1 : 1, T = -25°C, 14 дней.

графией на силикагеле (элюент – гексан : этилацетат = 1 : 1).

Физико-химические характеристики полученных энантиомерно обогащенных сульфоксидов **5a–5g**.

(*R*)-Бензилсульфинилбензол (**5a**): выход 71%, ЭИ 96% (табл. 5). ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃): δ = 7.49–7.34 (м, 5H), 7.32–7.19 (м, 3H), 7.02–6.93 (м, 2H), 4.09 (д, 12.5, 1H), 3.99 (д, 12.6, 1H). ВЭЖХ (Chiracel OD-H, *n*-гексан/изопропанол, 50 : 50 v/v, 1 мл/мин, 25°C, 224 нм): *t*_r(*R*) = 17.1 мин, *t*_r(*S*) = 20.3 мин. [α]_D²⁵: +225.0 (*c* 0.43, CH₃COCH₃), лит. [22] [α]_D²⁵: -164.2 (*c* 0.9, ЭИ 82%, CH₃COCH₃).

(*S*)-Бензилсульфинилбензол (**5a**): выход 48%, ЭИ 58% (табл. 5), [α]_D²⁵: -110.7 (*c* 0.34, CH₃COCH₃), лит. [22] [α]_D²⁵: -164.2 (*c* 0.9, ЭИ 82%, CH₃COCH₃).

(*R*)-Метилсульфинилбензол (**5b**): выход 57%, ЭИ 73% (табл. 5). ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃): δ = 7.63–7.65 (м, 2H), 7.47–7.54 (м, 3H), 2.71 (с, 3H). ВЭЖХ (Chiracel AS-H, *n*-гексан/изопропанол, 50 : 50 v/v, 1 мл/мин, 25°C, 254 нм): *t*_r(*R*) = 9.4 мин, *t*_r(*S*) = 11.1 мин. [α]_D²⁵: +109.2 (*c* 0.13, CH₃COCH₃), лит. [22] [α]_D²⁵: -85.4 (*c* 0.8, ЭИ 78%, CH₃COCH₃).

(*S*)-Метилсульфинилбензол (**5b**): выход 50%, ЭИ 49% (табл. 5), [α]_D²⁵: -71.8 (*c* 0.11, CH₃COCH₃), лит. [22] [α]_D²⁵: -85.4 (*c* 0.8, ЭИ 78%, CH₃COCH₃).

(*R*)-Бутилсульфинилбензол (**5c**): выход 40%, ЭИ 86% (табл. 5), ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃): δ = 7.61–7.63 (м, 2H), 7.47–7.54 (м, 3H), 2.77–2.80 (м, 2H), 1.69–1.78 (м, 1H), 1.56–1.64 (м, 1H), 1.36–1.52 (м, 2H), 0.92 (т, 3H). ВЭЖХ (Chiracel OD-H, *n*-гексан/изопропанол, 90 : 10 v/v, 1 мл/мин, 25°C, 254 нм): *t*_r(*R*) = 10.1 мин, *t*_r(*S*) = 12.1 мин. [α]_D²⁵: +167.0 (*c* 0.26, CH₃CH₂OH), лит. [23] [α]_D²⁵: -107.2 (*c* 0.86, ЭИ 46%, CH₃CH₂OH).

(*S*)-Бутилсульфинилбензол (**5c**): выход 55%, ЭИ 41% (табл. 5), [α]_D²⁵: -84.0 (*c* 0.31, CH₃CH₂OH), лит. [23] [α]_D²⁵: -107.2 (*c* 0.86, ЭИ 46%, CH₃CH₂OH).

Этиловый эфир (*R*)-2-(фенилсульфинил)уксусной кислоты (**5d**): выход 49%, ЭИ 94% (табл. 5), ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃): δ = 7.68–7.71 (м, 2H), 7.52–7.55 (м, 3H), 4.14 (м, 2H), 3.84 (д, 13.6 Гц, 1H), 3.65 (д, 13.6 Гц, 1H), 1.21 (т, 3H). ВЭЖХ (Chiracel OD-H, *n*-гексан/изопропанол, 90 : 10 v/v, 1 мл/мин, 25°C, 254 нм): *t*_r(*R*) = 19.7 мин, *t*_r(*S*) = 23.0 мин. [α]_D²⁵: +192.0 (*c* 0.29, CH₃COCH₃) (лит. [24] [α]_D²⁵: -131 (*c* 1, ЭИ 90%, CH₃COOEt)).

(*R*)-1-Бром-2-(метилсульфинил)бензол (**5e**): выход 90%, ЭИ 67% (табл. 5), ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): $\delta = 7.94\text{--}7.96$ (м, 1H), $7.56\text{--}7.60$ (м, 2H), $7.36\text{--}7.39$ (м, 1H), 2.82 (с, 3H). ВЭЖХ (Chiracel AS-H, *n*-гексан/изопропанол, 50 : 50 v/v, 1 мл/мин, 25°C , 254 нм): $t_r(R) = 12.6$ мин, $t_r(S) = 14.3$ мин. $[\alpha]_D^{25}$: 179.6 (*c* 0.48, CHCl_3), лит. [22] $[\alpha]_D^{25}$: -91.7 (*c* 0.56, ЭИ 74%, тетрагидрофуран).

(*S*)-1-Бром-2-(метилсульфинил)бензол (**5e**): выход 86%, ЭИ 59% (табл. 5), $[\alpha]_D^{25}$: -143.4 (*c* 0.47, CHCl_3), лит. [22] $[\alpha]_D^{25}$: -91.7 (*c* 0.56, ЭИ 74%, тетрагидрофуран).

(*R*)-1-Бром-3-(метилсульфинил)бензол (**5f**): выход 60%, ЭИ 36% (табл. 5), ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): $\delta = 7.81$ (м, 1H), $7.62\text{--}7.64$ (м, 1H), $7.54\text{--}7.56$ (м, 1H), $7.38\text{--}7.42$ (м, 1H), 2.74 (с, 3H). ВЭЖХ (Chiracel AS-H, *n*-гексан/изопропанол, 50 : 50 v/v, 1 мл/мин, 25°C , 254 нм): $t_r(R) = 12.3$ мин, $t_r(S) = 16.2$ мин. $[\alpha]_D^{25}$: $+50.0$ (*c* 0.26, CH_3COCH_3), лит. [25] $[\alpha]_D^{25}$: $+105.4$ (*c* 1.0, ЭИ 85%, CH_3COCH_3).

(*S*)-1-Бром-3-(метилсульфинил)бензол (**5f**): выход 58%, ЭИ 39% (табл. 5), $[\alpha]_D^{25}$: -35.2 (*c* 0.33, CH_3COCH_3), лит. [25] $[\alpha]_D^{25}$: $+105.4$ (*c* 1.0, ЭИ 85%, CH_3COCH_3).

(*R*)-1-Бром-4-(метилсульфинил)бензол (**5g**): выход 59%, ЭИ 51% (табл. 5), ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): $\delta = 7.66\text{--}7.69$ (д, 8.5 Гц, 2H), $7.51\text{--}7.54$ (д, 8.5 Гц, 2H), 2.71 (с, 3H). ВЭЖХ (Chiracel AS-H, *n*-гексан/изопропанол, 50 : 50 v/v, 1 мл/мин, 25°C , 254 нм): $t_r(R) = 11.4$ мин, $t_r(S) = 13.4$ мин. $[\alpha]_D^{25}$: $+60.6$ (*c* 0.41, CH_3COCH_3), (лит. [22] $[\alpha]_D^{25}$: -64.0 (*c* 1.1, ЭИ 74%, CH_3COCH_3)).

(*S*)-1-Бром-4-(метилсульфинил)бензол (**5g**): выход 48%, ЭИ 57% (табл. 5), $[\alpha]_D^{25}$: -50.0 (*c* 0.31, CH_3COCH_3), лит. [22] $[\alpha]_D^{25}$: -64.0 (*c* 1.1, ЭИ 74%, CH_3COCH_3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и исследование каталитических систем

В качестве катализаторов реакции сульфоксидирования применяют как комплексы ванадия(IV), так и комплексы ванадия(V) [7, 11, 26]. Известно, что для синтеза катализаторов без выделения индивидуальных комплексов ванадия с тридентатными имидами используется от 1 до 2 экв. лиганда на 1 экв. ацетилацетоната ванадила [27–31]. По-видимому, избыток лиганда необходим для смещения равновесия в сторону образования ванадий-иминовых комплексов. Для получения комплекса $[\text{V}^{+4}(\mathbf{3a})]$ смесь $\text{VO}(\text{acac})_2$ и **3a** в хлори-

стом метиле не перемешивали в инертной атмосфере (аргон) в течение нескольких часов, однако цвет раствора не изменился. Это может свидетельствовать о том, что формирования комплекса $[\text{V}^{+4}(\mathbf{3a})]$ не произошло, поэтому были проведены эксперименты для синтеза соединений ванадия(V). Известно, что салановые комплексы ванадия(V) образуются из комплексов ванадия(IV) при окислении кислородом воздуха или при использовании исходного соединения V(V) [12, 32]. Комплексы ванадия(V) синтезировали из $\text{VO}(\text{acac})_2$ и **3a** (табл. 1) при перемешивании в хлористом метиле на воздухе. Через 4 ч растворы поменяли цвет с сине-зеленого на красно-фиолетовый, что говорит об образовании комплекса V(V).

В электронных спектрах полученных растворов комплексов в хлористом метиле в видимой области присутствуют полосы поглощения при 375 и 494 нм (рис. 1), интенсивность которых растет при увеличении времени выдержки до 21 дня. Известно, что данные сигналы в спектрах характерны для салановых комплексов ванадия в степени окисления +5, тогда как для ванадия(IV) характерными являются полосы 550–600 нм [12]. Как видно из рис. 1, для комплекса $\text{VO}(\text{acac})_2/\mathbf{3a}$ интенсивность сигналов (рис. 1, спектры 2–7) увеличивается на протяжении десятков дней, что свидетельствует о низкой скорости образования целевого комплекса ванадия(V), по-видимому, связанной с медленной стадией окисления V^{+4} в V^{+5} кислородом воздуха [12].

Для увеличения скорости реакции образования комплекса ацетилацетонат ванадила заменили на изопропоксид ванадила, в котором ванадий уже находится в степени окисления +5. После смешивания аминофенола **3a** с изопропоксидом ванадила ($[\mathbf{3a}] : [\text{VO}(\text{O}^i\text{Pr})_3] = 1$, табл. 1, № 3) цвет раствора сразу меняется на красно-коричневый. Через 3 ч после добавления изопропоксида ванадила к раствору аминофенола **3a** в хлористом метиле в спектре ЯМР ^{51}V полученной реакционной смеси наблюдается сложный набор сигналов комплексов ванадия ($-429, -470, -495, -510, -528, -613, -620$ м. д.), в том числе исходного изопропоксида ванадила при -629 м. д. [33] (рис. 2, спектр 1). После выдержки реакционной смеси при 35°C в течение 3 дней в спектре ЯМР ^{51}V присутствуют выраженный сигнал при -528 м. д., соответствующий основному продукту комплексообразования, и сигналы с низкой интенсивностью при $-441, -471, -496, -563$ и -612 м. д., соответствующие минорным продуктам (рис. 2, спектр 2). В электронных спектрах поглощение полученного через 3 дня раствора комплекса $\text{VO}(\text{O}^i\text{Pr})_3/\mathbf{3a}$ (табл. 1, № 3) (коэффициенты экстинкции – $5567 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (375 нм) и $4583 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (495 нм)) больше, чем в спектрах комплексов, синтезированных из ацетилацетоната ванадила

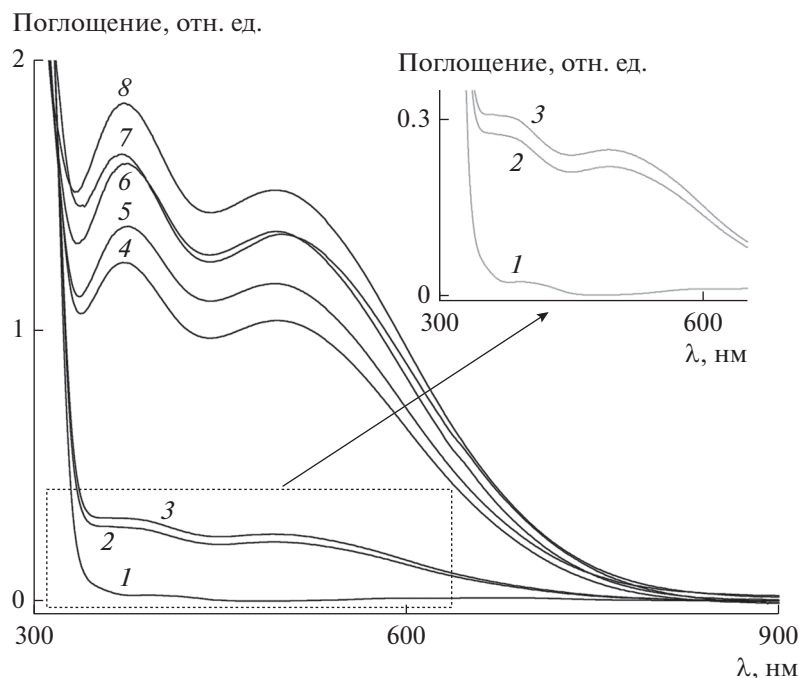


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов полученных комплексов ванадия с лигандом **3a** в хлористом метиле (табл. 1): ацетилацетонат ванадила (*1*); [**3a**] : [VO(асас)₂] = 1 (табл. 1, № 1), время выдержки 4 (*2*), 240 (*4*) и 504 ч (*6*); [**3a**] : [VO(асас)₂] = 2 (табл. 1, № 2), время выдержки 4 (*3*), 240 (*5*) и 504 ч (*7*); [**3a**] : [VO(OⁱPr)₃] = 1 (табл. 1, № 3), время выдержки 72 ч (*8*).

(рис. 1). Таким образом, на примере лиганда **3a** показано, что использование изопропоксида ванадила позволяет за 3 дня приготовить раствор катализатора, содержащий преимущественно один металлокомплекс в качестве основного продукта. В связи с этим в дальнейших исследованиях катализаторы сульфоксидирования синтезировали с применением VO(OⁱPr)₃ по вышеописанной методике.

Исследование активности и энантиоселективности полученных катализаторов

Для изучения асимметрической индукции металлокомплексных катализаторов ванадия с лигандами дитерпенового ряда в качестве модельного субстрата был выбран бензилфенилсульфид **4a** (схема 2), а в качестве окислителя — 35% (по массе) водный раствор пероксида водорода.

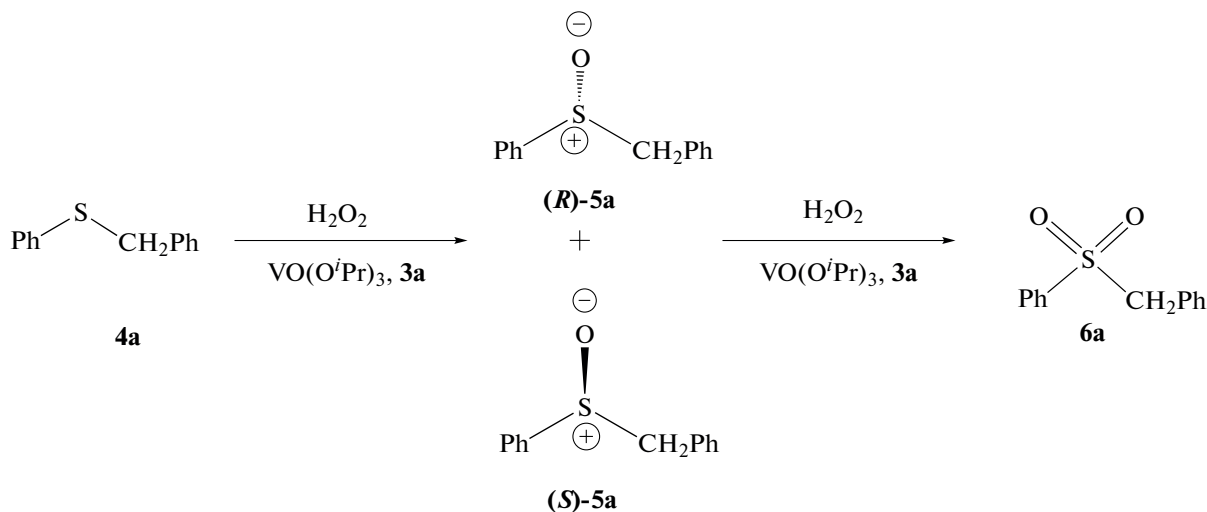


Схема 2. Асимметрическое окисление бензилфенилсульфида **4a**.

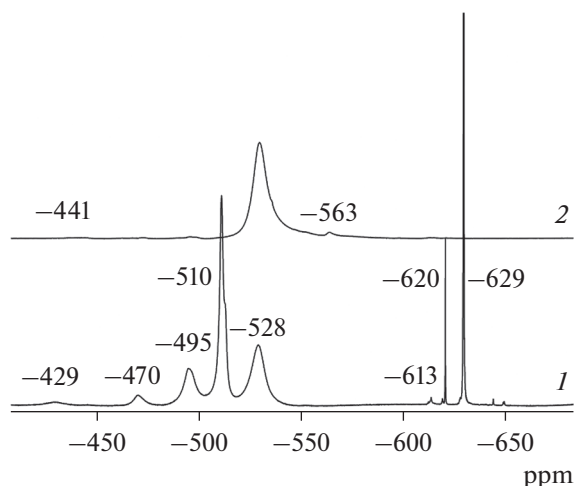


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{51}V раствора комплекса, полученного из $\text{VO}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ и **3a**, через 3 (1) и 72 ч (2).

Исследование влияния растворителя. Известно, что высокие значения энантиомерного избытка сульфоксида в асимметрическом окислении сульфидов достигаются при использовании хлорсодержащих растворителей (дихлорэтана, хлористого метилена и хлороформа) [28, 29], а также толуола [29, 31, 34]. Отметим, что в некоторых случаях энантиомерный избыток был выше в кислородсодержащих растворителях, например, в ацетоне или ТГФ [35]. В работе [36] было установлено, что добавление к хлористому метиленту соразтворителя метанола приводит к увеличению ЭИ сульфоксида. Тем не менее, в большинстве случаев применение протонных растворителей, в частности спиртов, для проведения реакции окисления приводило к рацемической смеси или низким значениям ЭИ сульфоксидов [37]. Несмотря на то, что в целом энантиомерный избыток сульфоксидов выше в хлоруглеводородах, предпочтительнее использовать экологически безопасные растворители. В связи с этим было изучено влияние растворителей различной природы на выходы асимметрического окисления бензилфенилсульфида **4a** пероксидом водорода при 0°C в присутствии комплекса ванадия с лигандом **3a** (схема 2).

Данные (табл. 2) указывают на то, что растворитель, в котором проводят реакцию окисления, влияет на конфигурацию образующегося бензилфенилсульфооксида. Так, в слабополярных растворителях (толуол и галогенированные углеводороды) получен *S*-энантиомер (табл. 2, № 1–3), а в растворителях, содержащих донорные атомы (кислород или азот), – *R*-бензилфенилсульфооксид (табл. 2, № 4–10). Примеры таких изменений конфигурации сульфоксида при смене типа растворителя в реакции каталитического окисления прохиральных сульфидов в литературе не найдены. Как правило, для синтеза того или другого

энантиомера необходимо использовать металлокомплексы с другими лигандами. Например, *R*- или *S*-сульфоксиды образуются в результате $\text{V}(\text{V})$ -катализируемого окисления этил-2-нафтилсульфида с применением полученных из 3-экто-аминоизоборнеола и 3-эндо-аминоборнеола диастереомерных салицилиденных лигандов с противоположной конфигурацией асимметрических центров [34]. Также в нашей ранней работе [38] на примере реакции Анри было показано, что изменение стерического окружения асимметрического центра в лиганде металлокомплекса при такой же конфигурации хиральных центров приводит к обращению конфигурации преобладающего энантиомера в продукте реакции.

В нашем случае при окислении бензилфенилсульфида в присутствии комплекса ванадия с лигандом **3a** растворитель влияет не только на конфигурацию преобладающего сульфоксида, но и на энантиоселективность. Более высокие значения ЭИ получены для реакций в спиртах (табл. 2, №№ 8–10), причем лучший результат среди них отмечен при использовании этанола (табл. 2, № 10).

Обнаруженный эффект влияния растворителя на конфигурацию преобладающего продукта реакции, по-видимому, обусловлен его способностью координироваться к атому ванадия в каталитическом комплексе. В условиях катализа комплексом ванадия с дитерпеновым лигандом **3a** в толуоле и хлорированных углеводородах, которые не участвуют в формировании каталитически активного интермедиата, преимущественно образуется *S*-бензилфенилсульфооксид. *R*-Бензилфенилсульфооксид является преобладающим в кислород- и азотсодержащих растворителях, предположительно играющих роль дополнительного лиганда в каталитически активном металлокомплексе.

Исследование активности и энантиоселективности полученных катализаторов с разными лигандами. Исследование асимметрической индукции лигандов **3a–3f** с различными типами ароматических заместителей при атомах азота в составе комплексов ванадия(V) показало, что наилучшей стереоселективностью обладает катализатор с лигандом **3a** с наименее объемными заместителями в ароматическом кольце (табл. 3, № 1). Увеличение объемной структуры функциональных групп в лиганде снижает энантиоселективность катализатора, а использование соединений **3e** и **3f** (схема 1), не содержащих гидроксидароматические группы, приводит к появлению почти рацемических сульфоксидов (табл. 3, №№ 5–6). Объяснением отсутствия стереоселективности в данных случаях может являться то, что амины **3e** и **3f** не образуют комплексы с ионом ванадия(V).

Оптимизация условий каталитического окисления сульфидов. Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что природа растворителя не оказывает

существенного воздействия на выход сульфоксида **5a**. Результаты исследования влияния катализаторов, полученных *in situ* на основе комплексов ванадия(V), на протекание реакции, проводимой в этаноле, приведены в табл. 3. В случае использования только изопропоксида ванадия (без хирального лиганда) сульфоксид и сульфон получены с выходами 58 и 42% (табл. 4, № 2), а в присутствии комплекса ванадия с аминифенолом **3a** выходы составили 60 и 40% соответственно (табл. 4, № 10). При этом в отсутствие соединений ванадия (табл. 4, №№ 1 и 3) реакция практически не идет, а органокаталитический вариант реакции не реализуется (табл. 4, № 3). Невысокие значения выходов сульфоксида **5a** (табл. 4) в изучаемых условиях вызваны его дальнейшим окислением в сульфон, сопровождающимся кинетическим разделением. Это подтверждается данными, полученными при варьировании количества пероксида водорода (при неизменных загрузках катализатора 1.0 и 0.5%). Повышение соотношения $[H_2O_2] : [4a]$ с 1.25 до 1.6 (табл. 4, №№ 4, 6–8) приводит к сокращению выхода сульфоксида с 80–83 до 50–65%. Увеличение загрузки катализатора до 2% (табл. 4, № 12) также незначительно снижает выход сульфоксида за счет образования сульфона. На энантиоселективность окисления количество пероксида водорода оказывает меньшее действие. Так, при загрузке катализатора в количестве 0.5% варьирование соотношения $[H_2O_2] : [4a]$ от 1.25 до 1.6 практически не влияет на величину ЭИ сульфоксида **5a** (табл. 4, №№ 4–6). В экспериментах с 1.0% катализатора максимальное значение ЭИ получено при соотношении $[H_2O_2] : [4a] = 1.45$ (табл. 2, № 10). При неизменном соотношении $[H_2O_2] : [4a] = 1.45$ также наблюдается уменьшение энантиомерного избытка сульфоксида **5a** при самой низкой (0.5%, табл. 4, № 5) и самой высокой (2.0%, табл. 4, № 12) загрузках катализатора, а наибольшее значение достигается при 1.0–1.5 мол. % (ЭИ 76%, табл. 2, № 10, табл. 4, № 11).

Увеличение концентрации субстрата с 0.3 до 0.6 М приводит к неожиданному результату – селективность образования сульфоксида возрастает с 60 до 84%, но ЭИ падает с 76 до 52% (табл. 4, № 10). Напротив, уменьшение концентрации субстрата с 0.30 до 0.15 М практически не влияет на выход сульфоксида, но немного снижается энантиоселективность образования продукта с 76 до 68% (табл. 4, № 9). Применение других окислителей (*трет*-бутилгидропероксид (табл. 4, № 13) и кумилгидропероксид (табл. 4, № 14) приводит к рацемическим сульфоксидам, что, по-видимому, связано с разрушением хирального катализатора и образованием неорганического дипероксокомплекса ванадила.

*Скрининг субстратов в реакции
сульфоксидирования в присутствии катализатора
ванадия(V) с лигандом 3a*

Изучение субстратоселективности каталитической системы $VO(O^iPr)_3/3a$ в реакции энантиоселективного сульфоксидирования водным раствором пероксида водорода проводили с использованием сульфидов с ароматическими и алифатическими заместителями в двух типах растворителей (этаноле и хлористом метиле). В присутствии комплекса ванадия(V) с лигандом **3a** реакция окисления сульфидов различных структурных типов в этаноле протекает с образованием *R*-сульфоксидов, тогда как в хлористом метиле приводит к *S*-энантиомерам. Исключение составляет этиловой эфир фенилтиогликолевой кислоты, продуктом окисления которого как в этаноле, так и хлористом метиле является *R*-сульфоксид (табл. 5, №№ 7–8). По-видимому, данный субстрат или его сульфоксид координируется к атому ванадия как бидентатный лиганд, что обеспечивает одинаковую конфигурацию активного каталитического комплекса вне зависимости от растворителя, в котором проводится окисление.

Как следует из данных, представленных в табл. 5, в обоих растворителях ЭИ сульфоксидов **5a–5g** в значительной степени зависит от объема заместителей при атоме серы субстрата. Почти во всех случаях в этаноле энантиоселективность катализатора выше, чем в хлористом метиле, из чего можно сделать вывод, что этиловый спирт координируется к иону ванадия, создавая дополнительную стереодифференциацию. Основной вклад в энантиоселективность сульфоксидирования в этаноле, по-видимому, вносят объемы как алифатического (табл. 5, №№ 1, 3, 5, 7), так и ароматического (табл. 5, №№ 3, 9, 11, 13) заместителей при атоме серы в субстрате. В хлористом метиле наряду со стерическим фактором на энантиоселективность реакции, возможно, оказывает влияние и электронный эффект заместителя в ароматическом кольце субстрата, как следует из результатов окисления тиоанизолов (табл. 5, №№ 4, 10, 12, 14).

Стерическое окружение атома серы в субстрате также влияет и на способность комплекса ванадия с лигандом **3a** катализировать окисление сульфоксида в сульфон, что можно видеть из величин выходов продуктов окисления бромзамещенных тиоанизолов (табл. 5, №№ 9–14). При этом окисление наиболее стерически затрудненного сульфида, *o*-бромтиоанизола, приводит к появлению только сульфоксида (табл. 5, №№ 9–10). Данный факт объясняется тем, что для образования сульфона сульфоксид должен координироваться к атому ванадия в переходном состоянии, но объемный заместитель при атоме серы препятствует этому, и каталитического окисления сульфида не происходит. Во всех остальных экспериментах

(табл. 5, №№ 1–8, 11–14) в отсутствие стерических затруднений в непосредственной близости к атому серы субстрата VO(OⁱPr)₃/3a катализирует дальнейшее окисление сульфидов в сульфоны, сопровождающееся кинетическим разделением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разработана каталитическая система на основе комплексов ванадия с лигандом, полученным из левопимаровой кислоты, для энантиоселективного окисления прохиральных сульфидов водным раствором пероксида водорода. Сульфоксидирование с использованием этого катализатора в различных растворителях (спиртах или галогенированных углеводородах) приводит к продуктам с противоположной конфигурацией асимметрического атома, что позволяет синтезировать целевой энантиомер сульфоксида только путем замены растворителя и не прибегать к дорогостоящей процедуре производства диастереомера катализатора. Наибольшая энантиодифференцирующая способность полученных катализаторов наблюдается в этаноле при окислении субстратов с объемными заместителями у атома серы. Значительный вклад в ЭИ образующегося сульфоксида вносит кинетическое разделение: высокие значения энантиомерного избытка (до 96%) наблюдаются при средних значениях выхода сульфоксида (40–70%).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390007-7).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pellissier H. // *Tetrahedron*. 2006. V. 62. № 24. P. 5559.
2. Salom-Roig X., Bauder C. // *Synthesis*. 2020. V. 52. № 7. P. 964.
3. Fernández I., Khair N. // *Chem. Rev.* 2003. V. 103. № 9. P. 3651.
4. Pellissier H. // *Tetrahedron*. 2007. V. 63. № 6. P. 1297.
5. Otocka S., Kwiatkowska M., Madalińska L., Kiełbasiński P. // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. № 5. P. 4147.
6. Han J., Soloshonok V.A., Klika K.D., Drabowicz J., Wzorek A. // *Chem. Soc. Rev.* 2018. V. 47. P. 1307.
7. Bryliakov K.P. // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. № 17. P. 11406.
8. Landaeta V.R., Rodríguez-Lugo R.E. // *Inorganica Chim. Acta*. 2015. V. 431. P. 21.
9. Srouf H., Le Maux P., Chevance S., Simonneaux G. // *Coord. Chem. Rev.* 2013. V. 257. № 21. P. 3030.
10. Correia I., Pessoa J.C., Duarte M.T., Henriques R.T., Piedade M.F.M., Veiros L.F., Jakusch T., Kiss T., Dörnyei Á., Castro M.M.C.A., Geraldes C.F.G.C., Ave-cilla F. // *Chem. A Eur. J.* 2004. V. 10. № 9. P. 2301.
11. Pessoa J.C., Correia I. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 388. P. 227.
12. Adão P., Costa Pessoa J., Henriques R.T., Kuznetsov M.L., Ave-cilla F., Maurya M.R., Kumar U., Correia I. // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. № 8. P. 3542.
13. Sun J., Dai Z., Li C., Pan X., Zhu C. // *J. Organomet. Chem.* 2009. V. 694. № 20. P. 3219.
14. Pellissier H. // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 418. P. 213395.
15. Ding Z., Yang Y. // *Kinet. Catal.* 2017. V. 58. № 3. P. 290.
16. Khlebnikova T.B., Konev V.N., Pai Z.P. // *Data Br.* 2018. V. 18. P. 1642.
17. Khlebnikova T.B., Konev V.N., Pai Z.P. // *Tetrahedron*. 2018. V. 74. № 2. P. 260.
18. Degennaro L., Tota A., De Angelis S., Andresini M., Cardellichio C., Capozzi M.A., Romanazzi G., Luisi R. // *Eur. J. Org. Chem.* 2017. V. 2017. № 44. P. 6486.
19. Zhang Y., Tan R., Gao M., Hao P., Yin D. // *Green Chem.* 2017. V. 19. № 4. P. 1182.
20. Reddy A.C.S., Anbarasan P. // *Org. Lett.* 2019. V. 21. № 24. P. 9965.
21. Liu J., Chen G., Xing J., Liao J. // *Tetrahedron Asymmetry*. 2011. V. 22. № 5. P. 575.
22. Liu Z.-M., Zhao H., Li M.-Q., Lan Y.-B., Yao Q.-B., Tao J.-C., Wang X.-W. // *Adv. Synth. Catal.* 2012. V. 354. № 6. P. 1012.
23. Ruppenthal S., Brückner R. // *J. Org. Chem.* 2015. V. 80. № 2. P. 897.
24. Guan X.Y., Liu Z.Q., Huang H.X., Yang L.P., Jian L., Hu W.H. // *Synlett*. 2009. № 13. P. 2183.
25. Tang J., Huang F., Wei Y., Bian H., Zhang W., Liang H. // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. № 19. P. 8061.
26. Марков А.А., Долин С.П., Моисеева Н.И., Гехман А.Е., Моисеев И.И. // *Кинетика и катализ*. 2009. V. 50. № 5. С. 656. (Markov A.A., Dolin S.P., Moiseeva N.I., Gekhman A.E., Moiseev I.I. // *Kinet. Catal.* 2009. V. 50. № 5. P. 656.)
27. Wu Y., Liu J., Li X., Chan A.S.C. // *Eur. J. Org. Chem.* 2009. V. 2. № 16. P. 2607.
28. Liu H., Wang M., Wang Y., Yin R., Tian W., Sun L. // *Appl. Organomet. Chem.* 2008. V. 22. № 5. P. 253.
29. Wang Y., Wang M., Wang Y., Wang X., Wang L., Sun L. // *J. Catal.* 2010. V. 273. № 2. P. 177.
30. Drago C., Caggiano L., Jackson R.F.W. // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2005. V. 44. № 44. P. 7221.
31. Cogan D.A., Liu G., Kim K., Backes B.J., Ellman J.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 32. P. 8011.

32. *Bryliakov K.P., Talsi E.P.* // *Kinet. Catal.* 2003. V. 44. № 3. P. 334.
33. *Hillerns F., Rehder D.* // *Chem. Ber.* 1991. V. 124. № 10. P. 2249.
34. *Chuo T.H., Boobalan R., Chen C.* // *ChemistrySelect.* 2016. V. 1. № 10. P. 2174.
35. *Liu H., Wang M., Wang Y., Wang Y., Sun H., Sun L.* // *Catal. Commun.* 2009. V. 11. № 4. P. 294.
36. *Ohta C., Shimizu H., Kondo A., Katsuki T.* // *Synlett.* 2002. № 1. P. 161.
37. *Sutradhar M., Martins L.M.D.R.S., Guedes da Silva M.F.C., Pombeiro A.J.L.* // *Coord. Chem. Rev.* 2015. V. 301–302. P. 200.
38. *Konev V.N., Pai Z.P., Khlebnikova T.B.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2020. V. 56. № 4. P. 604.

New Catalysts for Asymmetric Oxidation of Prochiral Sulfides Based on Complexes of Vanadium with Levopimaric Acid Derivatives

V. N. Konev^{1, *}, I. V. Eltsov², Z. P. Pai¹, and T. B. Khlebnikova¹

¹*Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, prosp. Akad. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

²*Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090 Russia*

**e-mail: konevv@catalysis.ru*

The formation of vanadium complexes with synthesized enantio- and diastereomerically pure polydentate tetrahydrosalicylidene ligands of the diterpene series was studied using UV, visible and 51V NMR spectroscopy. The obtained catalytic complexes were tested in the oxidation reaction of prochiral sulfides with an aqueous 35% solution of hydrogen peroxide. As a result of studies on the oxidation of prochiral sulfides, it was shown that chiral sulfoxides are formed with yields of 28–90% and an enantiomeric excess of up to 96%. It was found that the nature of the solvent used determines the configuration of the sulfoxide. It was found that *R*-sulfoxides are formed in ethanol, and *S*-sulfoxides are formed in methylene chloride.

Keywords: asymmetric catalysis, vanadium(V) complexes, diterpenic acid, chiral sulfoxides