

УДК 547.022;541.49;547.7

АКСИАЛЬНО-ХИРАЛЬНЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ, КАРБО- И ГЕТЕРОЦИКЛЫ: СОВРЕМЕННЫЕ СТРАТЕГИИ СИНТЕЗА, ПРИМЕРЫ ВЛИЯНИЯ АТРОПОИЗОМЕРИИ НА СТРУКТУРУ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ

А. Р. Гатауллина^а, Р. Р. Гатауллин^{б,*}

^а Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, 450062 Россия

^б Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук,
пр. Октября 71, Уфа, 450054 Россия

*e-mail: gataullin@anrb.ru

Поступило в Редакцию 12 мая 2020 г.

После доработки 12 мая 2020 г.

Принято к печати 22 мая 2020 г.

В обзоре обобщены данные о синтезе новых аксиально-хиральных или других типов комплексов платины, иридия, молибдена, производных порфирина, субфталоцианин-тетрацианобутадиеновых конъюгатов, обладающих уникальными фотофизическими свойствами, малых карбо(гетеро)циклических и ациклических молекул, фосфабарелленов. Рассмотрены подходы к синтезу некоторых атропоизомерных представителей макроциклов и циклофанов. Представлены новые примеры циклизаций, наведение хиральных центров в которых контролируется стереоизомерией или аксиальной хиральностью, которые существуют в исходных молекулах субстрата, когда они взаимодействуют с электрофильными, нуклеофильными, радикал-образующими реагентами, комплексами металлов, вступают в реакции меж- или внутримолекулярного циклоприсоединения. Обращается также внимание на атропоселективное превращение мюнхнонов, генерируемых из *орто*-(алкенил)фенилзамещенных N-ацилглицинов, в которых заторможено вращение вдоль связи N–Ag.

Ключевые слова: аксиально-хиральные металлокомплексы, циклофаны, атропоизомер, металлодимер, внутримолекулярное циклоприсоединение мюнхнонов

DOI: 10.31857/S0044460X20070136

1. Введение	1070
2. Металлокомплексы с аксиально-хиральным или иным типом стереоизомерии	1072
3. Аксиальная изомерия по связи $C_{sp^x}-C_{sp^y}$ и C_{sp^x} -гетероатом	1078
4. Новые примеры влияния стереоизомерии на структуру продуктов реакции	1090
5. Заключение	1095

1. ВВЕДЕНИЕ

Значительный вклад в расширение разнообразия органических соединений вносит стереоизомерия, обусловленная различным расположением заместителей относительно олефиновой, N=N или

C=N связи (имины, цис/транс-оксимы, E/Z-изомерия олефинового или N=C-фрагмента в циклофане, в ациклической молекуле), существованием молекул с центром хиральности (σ -диастереомеры [1], P-хиральных соединений [2]), существо-

вание хиральных алленов и других систем [3–5]. Отклонение от планарности π -системы конденсированных ароматических колец или наличие оси хиральности в молекуле [6–9] приводит к образованию планарных или аксиальных стереоизомеров. Значение энергетических затрат на их взаимопревращение зависит от количества конденсированных колец и стерических параметров заместителей этой системы, длины цепи циклофана, объема заместителей при обоих осеобразующих атомах аксиально-хиральной молекулы. Накоплена обширная библиотека примеров, в которых соединения с аксиальной изомерией представляют собой *орто*-моно- или *орто-орто*-дизамещенные ароматические субстанции. В этих изомерах ароматическое кольцо может быть связано как с sp^2 , sp^3 -гибридизированным атомом углерода, так и sp^3 -гибридизированным атомом азота, при котором присутствуют неравноценные заместители. Аксиально-хиральные представители с другим типом гибридизации встречаются реже.

Стереоизомерные молекулы можно обнаружить в некоторых природных соединениях [10–12], лекарствах [13], лигандах для катализаторов [14]. История развития исследований атропоизомерных молекул подробно описана в публикации [15]. Особое внимание привлекают аксиально-хиральные анилиды, амиды и имиды [16–20], среди которых ограничение вращения в значительной степени затруднено в замещенных третичных амидах [21, 22]. Это свойство успешно используется для переноса стереоцентров в стереоконтролируемых реакциях [23–26], в том числе с применением металлокомплексов [26] и органических катализаторов [28–30].

Имеются примеры образования соединений, атопоизомерных вдоль связей C–N, при индукции хиральной сульфоксидной группы [31, 32]; реакции асимметричного аминирования нафтолов [33], катализируемое атропоселективное бромирование арильного кольца [34, 35], N-алкилирование *орто*-иодоанилидов, энантиоселективное гидроксимиинирование карбонильных соединений [36, 37] также эффективны при получении аксиально-хиральных представителей. Атропоизомерные биарильные соединения были получены катализируемой палладием функционализацией CН-связи [38], также в синтезе атропоизомерных анилидов

использовали катализаторы на основе меди [39]. В этой области достигнуты значительные успехи, получен широкий спектр новых соединений. В то же время есть примеры, где использование некоторых методов ограничено отдельными специфическими субстратами. Поэтому вышеизложенное и важная роль аксиально-хиральных молекул при осуществлении асимметрических трансформаций стимулируют разработку новых и эффективных подходов к синтезу соединений, атропоизомерных по связи углерод–углерод или углерод–гетероатом.

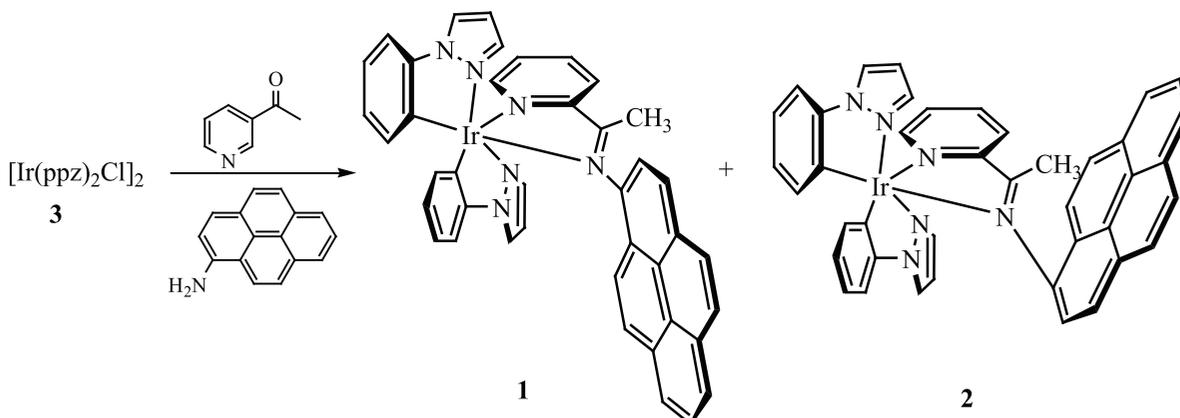
При образовании стереоизомеров органических соединений во многих случаях непосредственно участвуют различные катализаторы, варьирование структуры комплексов металлов и их лигандного окружения способствует образованию того или иного продукта реакции. В этом контексте в этом аналитическом обзоре логично упоминание и о новых достижениях в получении аналогичных изомеров комплексов металлов.

2. МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ С АКСИАЛЬНО-ХИРАЛЬНЫМ ИЛИ ИНЫМ ТИПОМ СТЕРЕОИЗОМЕРИИ

Химия координационных соединений является важнейшей областью современной общей, неорганической, органической, медицинской химии. Продолжающиеся исследования в этом направлении выявляют новые открытия, которые значительно расширяют границы знаний о свойствах элементов. Комплексные соединения металлов очень разнообразны по структуре и составу, широко распространены, повсеместно используются в химической промышленности, находят медико-биологическое применение, методики с их участием входят в некоторые прописи лабораторных анализов. Благодаря этому область химии координационных соединений привлекает повышенное внимание широкого круга исследователей [40–52].

2.1. Новые азотсодержащие представители. Электронодонорные свойства атома азота различной гибридизации создают уникальные возможности для использования аминов, азо- и азагетероциклов для получения их комплексов с металлами [53, 54], в том числе фосфоресцирующих атропоизомерных [55], многочисленных атропохиральных представителей [56], иминопиридиновых комплексов, используемых в качестве катализаторов полимеризации [57]. Первый пример получения

Схема 1.



металлосодержащих атропоизомеров **1** и **2**, в которых ось вращения не находится между хелатными атомами, приведен в работе [58]. Эти металлоорганические соединения синтезируют нагреванием фенилпиразолиевого (ppz) комплекса иридия **3** с шиффовым основанием, полученным из пиренамина и ацетопиридина (схема 1). Разная растворимость изомеров **1** и **2** в метаноле позволяет выделить их в виде индивидуальных кристаллических соединений. При нагревании выше 90°C наблюдается превращение изомеров друг в друга. В гомологичном иридиевом комплексе, полученном из пиридинальдегида и аминопирена (в этом комплексе заместитель CH₃ отсутствует), из-за низкого энергетического барьера взаимного перехода изомеров друг в друга атропоизомеры выделить не удастся.

Повышенное внимание к азотсодержащим комплексам иридия связано также с потенциалом их использования в качестве люминесцентных материалов [59, 60]. При обработке комплексов **3a** и **3b** небольшим избытком 2-(2-гидроксиарил)-4-фенилоксазолов **4a**, **б** в присутствии Na₂CO₃ образуются ярко-желтые кристаллические комплексы **5a–г** с хорошими выходами (схема 2). Абсолютная конфигурация металлоцентров определена с помощью рентгеновской кристаллографии как Δ для комплексов **5a** и Λ для комплексов **5б** и **5г** соответственно. С учетом энантиомеров (2-гидрокси)фенилоксазолов **4a**, **б**, конфигурации комплексов определены как ΔR, ΛS и ΛS для исследованных изомеров **5a**, **б** и **г** соответственно [60] (схема 2). Примечательно, что у дифторфенилпиридиновых (F₂ppu) и фторфенилоксазолидиновых (Fphox)

комплексов **5a** и **5б** в дегазированном MeCN наблюдается очень высокий квантовый выход синей люминесценции (Φ_{em} ≈ 0.80). В случае негалогенированных ppy-лигандных комплексов **5в** и **5г** квантовый выход ниже (Φ_{em} ≈ 0.52). Кислород сильно гасит эмиссию (около 70 раз).

Развитие методологии катализируемой солями одновалентной меди реакций [3+2]-циклоприсоединения азидов с алкинами [CuAAC, Cu(I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition] открыло доступ к получению различных представителей триазолов, в том числе и их комплексов с металлами. В клик-реакции комплекса ацетиленида платины *trans*-(R₃P)₂Pt^{II}(C≡CAr)₂ **6** с бензилазидом получены *син*- и *анти*-изомеры триазолилплатины **7** (схема 3), при этом наблюдается умеренная атропоселективность. Соотношение *син*- и *анти*-изомеров в случае Ar = H, PR₃ = PEt₃ составляет 65:35, PPhMe₂ – 72:28, общий выход равен 89 и 82% соответственно. При изменении природы арильной группы (Ar = Ph, PhNO₂) в ацетиленовом фрагменте или природы заместителей R при атоме фосфора (R = OEt или Bu) наблюдается увеличение доли *син*-изомера (в случае Ar = PhNO₂, PR₃ = PPhMe₂ соотношение *син/анти* достигает 88:12). Наличие более объемных заместителей при атоме фосфора (R = Ph или Bn) препятствует образованию продуктов двойного циклоприсоединения, в этом случае реакция завершается образованием монотриазолзамещенных комплексов [61].

Производные порфиринов являются привлекательными объектами для получения их атропоизомерных представителей, растущий интерес к которым обусловлен потенциалом их применения

Схема 2.

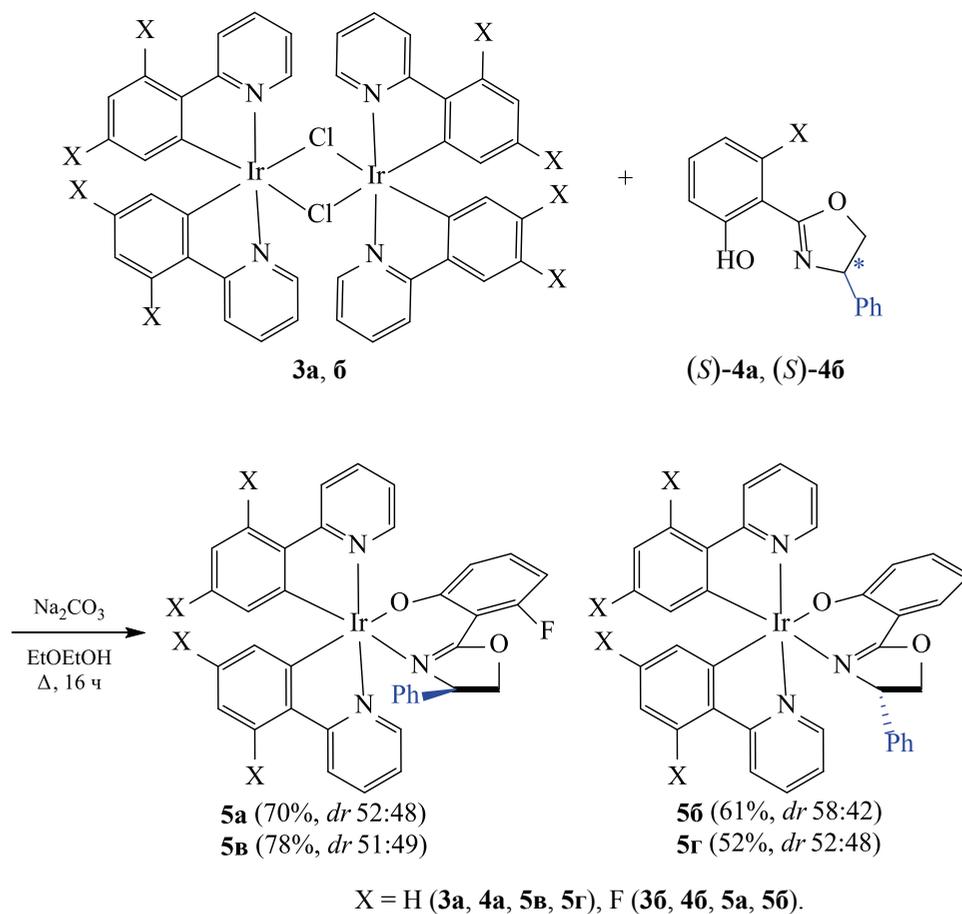


Схема 3.

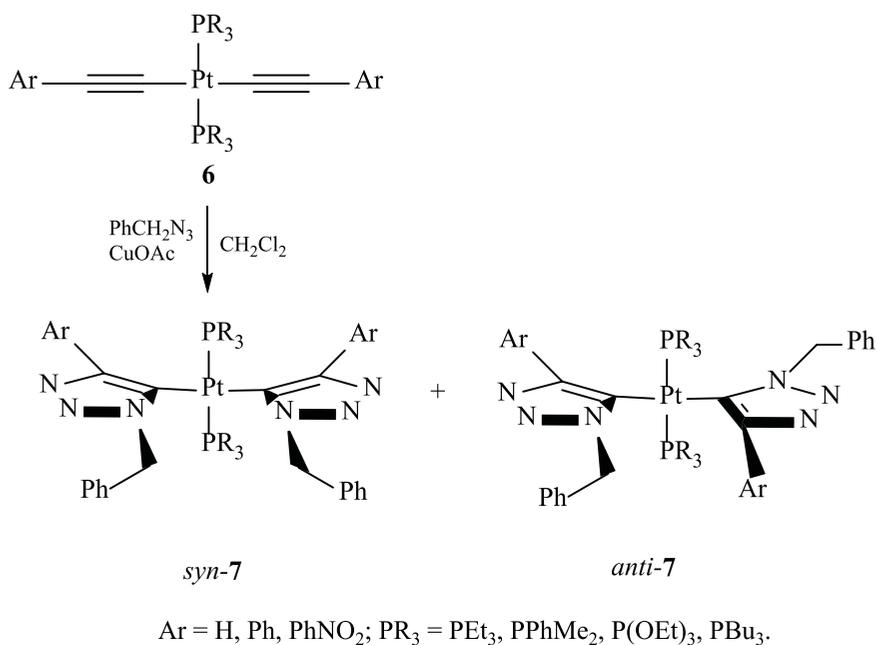
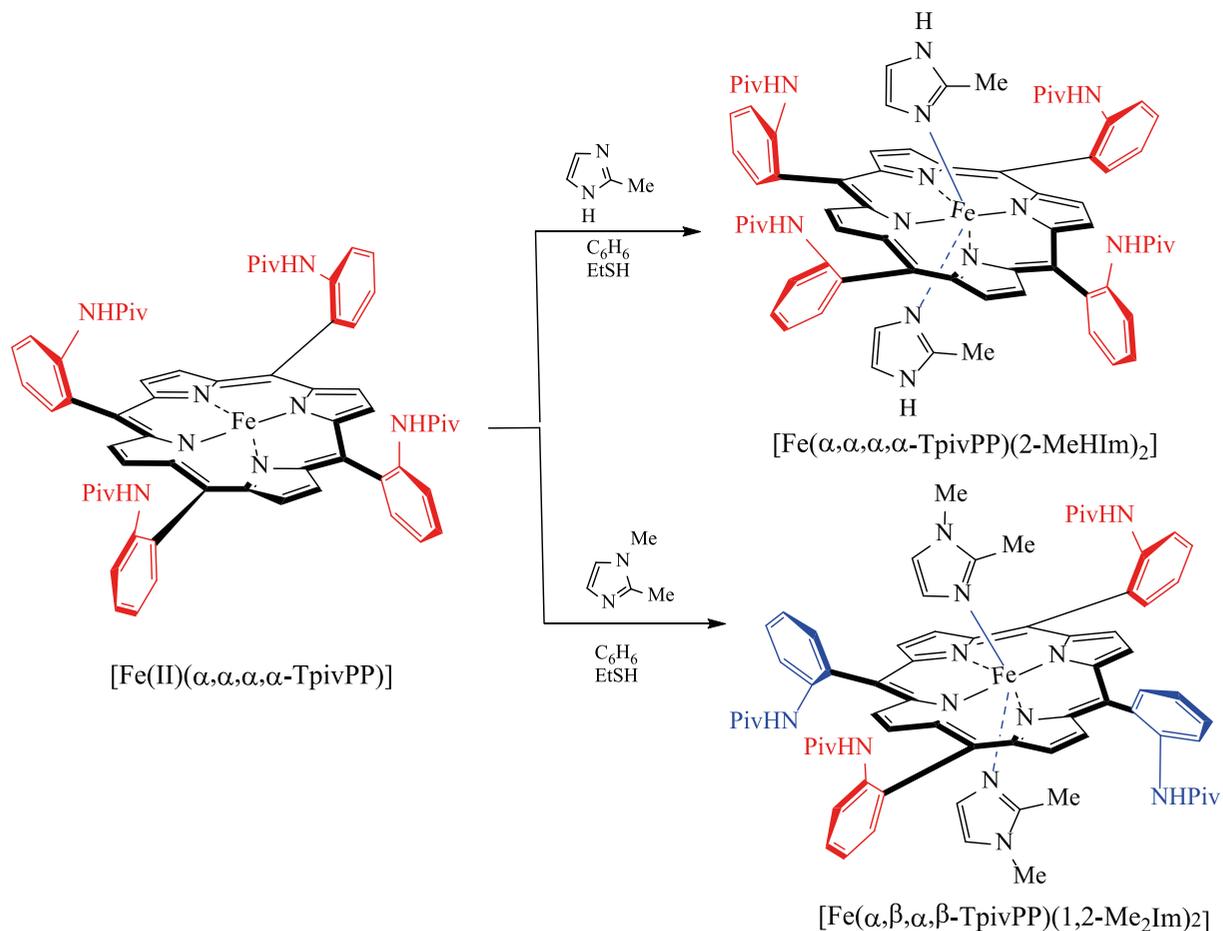


Схема 4.



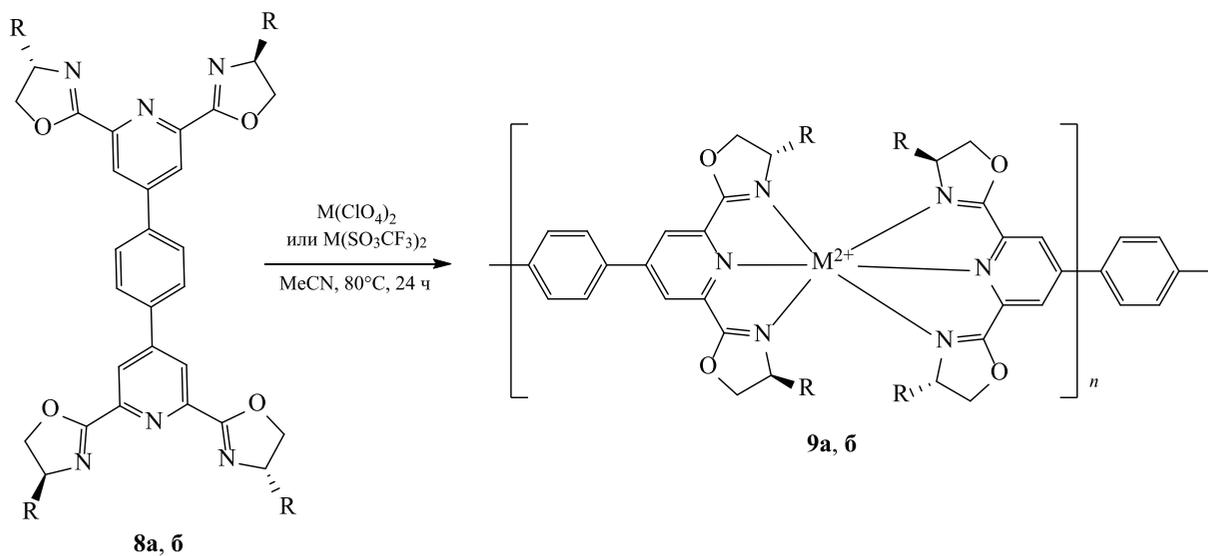
в биологии, медицине, технологии химических сенсоров, катализаторов и искусственных светособирающих антенн [62–69]. Имеются также примеры получения комплексов металлов из атропоизомеров замещенных порфиринов. Реакция комплекса железа $[\text{Fe}(\text{II})(\alpha,\alpha,\alpha,\alpha\text{-TpivPP})]$ с 2-метилимидазолом приводит к бис(имидазолу), в случае $[\text{Fe}(\alpha,\alpha,\alpha,\alpha\text{-TpivPP})(2\text{-MeHIm})_2]$ – к ожидаемому $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -атропоизомеру (схема 4). В то же время при взаимодействии с 1,2-диметилимидазолом происходит изменение пространственной ориентации двух заместителей при порфирине. В этом случае выделен $\alpha,\beta,\alpha,\beta$ -атропоизомер $[\text{Fe}(\alpha,\beta,\alpha,\beta\text{-TpivPP})(1,2\text{-Me}_2\text{Im})_2]$. Все реакции проходят в мягких условиях [63].

Комплексообразованием двух энантиочистых биспиридиндиоксазоловых лигандов **8** с ионами 3*d*-элементов (Zn^{2+} и Fe^{2+}) получены два типа оптически активных металло-супрамолекулярных полимеров в органическом растворе (схема 5).

Полимеры умеренно стабильны и растворимы в CH_2Cl_2 , CHCl_3 , ТГФ и MeCN, но разлагаются в воде, ДМФА и ДМСО. Полимеры, несущие анионы F_3CSO_3^- растворимы лучше, чем перхлоратные аналоги. Также выявлено, что фенилзамещенные полимеры **9a** показывают более высокую стабильность, чем бензилзамещенные **9б** [70]. При титровании лигандов **8a**, **б** перхлоратом цинка в хлороформном растворе максимумы эмиссии (λ_{em}) значительно смещаются в красную область и заметно расширяются.

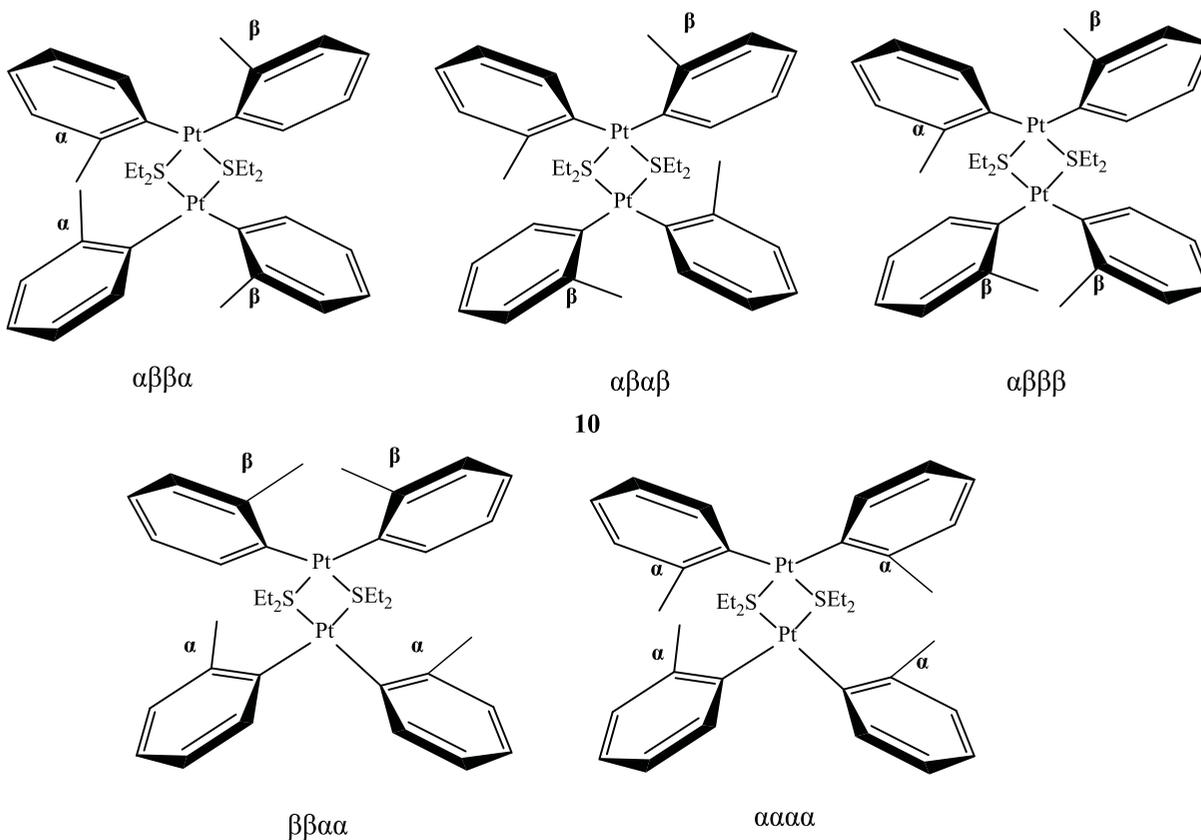
1.2. Примеры стереоизомерных металлоорганических соединений, не содержащих атом азота. Анализ данных физико-химического исследования комплекса $[\text{Pt}(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2(\mu\text{-SET}_2)]_2$ **10** (схема б), получаемого взаимодействием двух молекул *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{SET}_2)_2]$ с 4 экв. литийорганического соединения $\text{Li}(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)$, показал существенные различия в спектральных характеристиках этого соединения с характеристиками аналогов,

Схема 5.



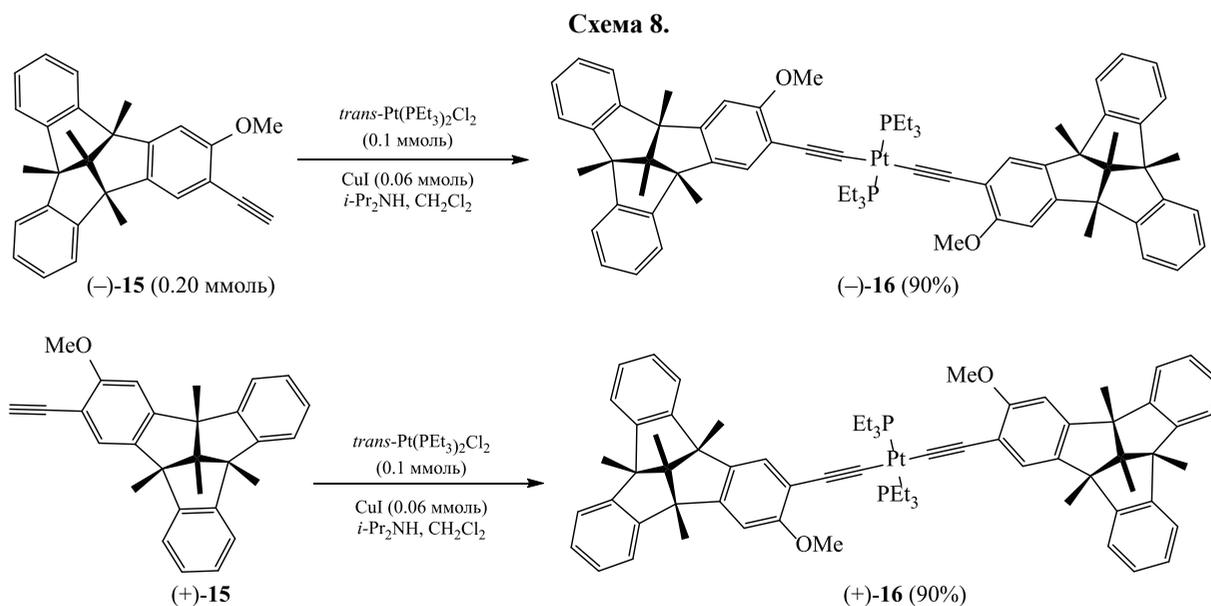
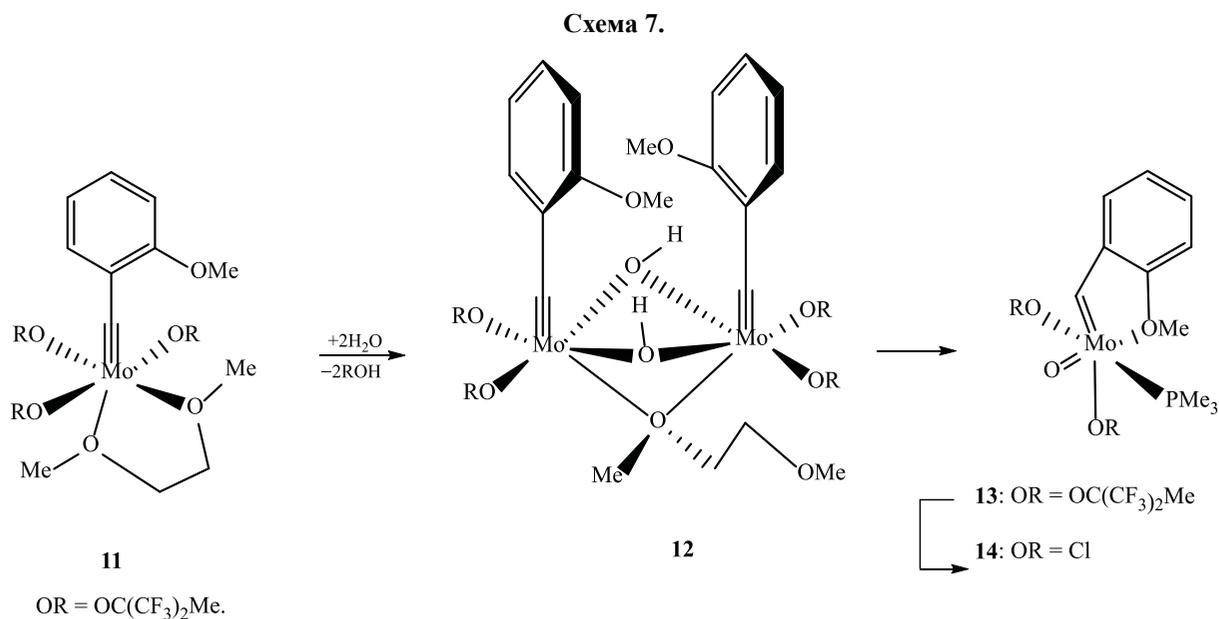
R = Ph (а), Bn (б).

Схема 6.



в которых в качестве ароматических фрагментов представлены группы 4- MeC_6H_4 или 4- FC_6H_4 . На основании этих данных авторы [71] предположили, что комплекс **10** существует в пяти атропои-

зомерных формах: $\alpha\beta\alpha$, $\alpha\beta\beta$, $\beta\beta\alpha$ и $\alpha\alpha\alpha$. Общий выход изомеров соединения **10** составляет около 88%. Для возникновения этих изомеров энергетический барьер, необходимый для тормо-

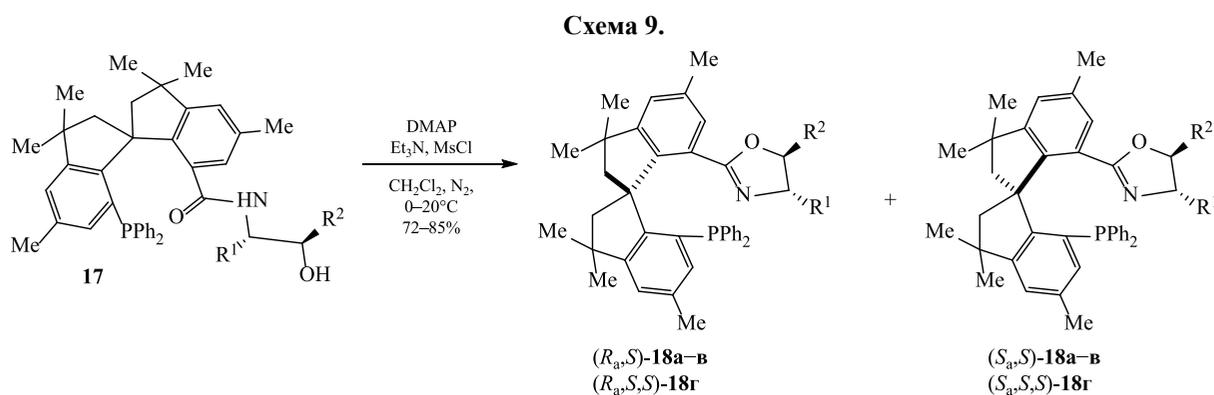


жения вращения вокруг связи ароматический атом углерода–платина, достаточен.

Неожиданная удачная трансформация молибденового комплекса **11** при добавлении 2 экв. воды приводит к комплексу **12** (схема 7), в котором метоксильные заместители ароматических колец имеют *анти*-расположение. Такая ориентация этих заместителей не имеет значения для дальнейших превращений этого конгломерата. При добавлении 10 экв. триметилфосфина к раствору комплекса **12** в смеси толуол–пентан образуется

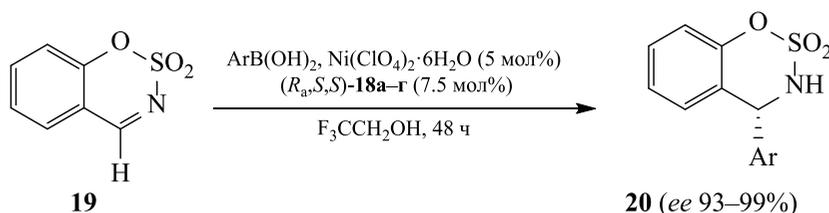
соединение **13** (95% по данным ЯМР, выделен с выходом 66%) [72].

Синтез пары энантимерно чистых металлодимеров **16**, содержащих два фрагмента трибензотрихинацена (ТВТQ), связанных через платиновое диацетиленовое звено, описан в работе [73]. Конденсация изомера (+)-**15** с *trans*-Pt(PEt₃)₂Cl₂ в присутствии CuI дает энантимерно чистый металлодимер ТВТQ (+)-**16** с выходом 90% (схема 8). Энантиомерный металлодимер ТВТQ (-)-**16** был получен аналогично из энантиомера (-)-**15**.



$R^1 = i\text{-Pr}$, $R^2 = \text{H}$ (**a**), $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{H}$ (**б**), $R^1 = \text{Bn}$, $R^2 = \text{H}$ (**в**), $R^1 = R^2 = \text{Ph}$ (**г**).

Схема 10.

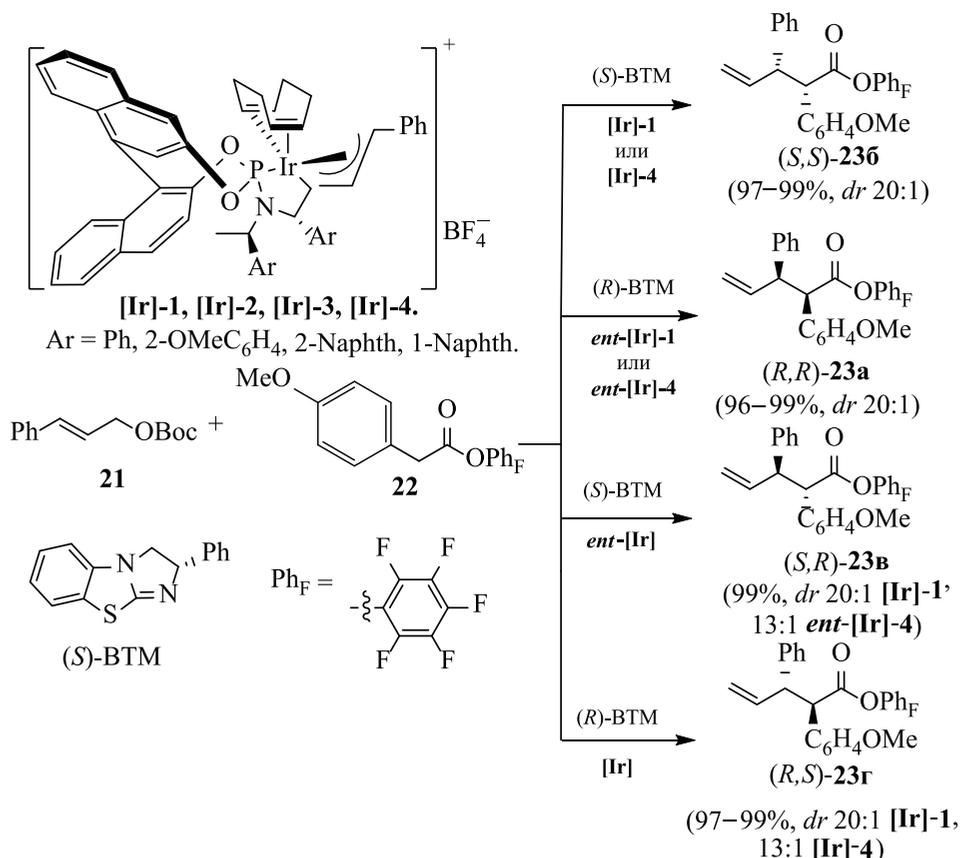


2.3. Новые стереоизомерные карбо- и гетероциклические лиганды и примеры использования стереоизомерных металлокомплексов в энантиоселективных синтезах. Металлокомплексы представляют собой уникальную конструкцию, сочетание в которой природы металла и лиганда придают им свойства, присущие только этой целостной системе. Они широко применяются как катализаторы, в последние годы их используют также при получении наночастиц требуемого размера [74]. Учитывая ограниченный набор металлов, важную роль в этой системе играет органическое лигандное окружение, синтез которых находится в фокусе пристального внимания. Из промышленно доступного бисфенола **C** синтезировали фосфин **17**, циклизация которого дает диастереомерные оксазолидины **18** (схема 9). Гетероциклы **18** выделяли с помощью флеш-хроматографии с умеренным выходом (36–44%, в зависимости от природы заместителей R^1 и R^2). Индивидуализированные изомеры гексаметилспироинданзамещенных оксазолидинфосфинов (HMSI-PHOX) **18** использовали в качестве лигандов гексагидрата $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, катализатора арилирования циклических N-сульфонилиминов **19** арилборными кислотами (схема 10). Лучшие выходы (51–99%) соединений **20** были достигнуты при использовании в каче-

стве лиганда 7.5 мол% оксазолидина (R_a,S,S) -**18g**. Растворитель оказывает значительное влияние на выход продуктов реакции. При арилировании в CH_2Cl_2 , толуоле, CHCl_3 , ацетонитриле или EtOH выход продукта и энантиоселективность реакции были ниже, чем в трифторэтаноле [75, 76].

Хиральные бензотетрамизолы (ВТМ), содержащие изотиомочевинную группу, применяются при наведении связи углерод–углерод или углерод–гетероатом в катализируемых переходными металлами реакциях аллилирования. Стереоизомерия в металлокомплексе и используемом азотсодержащем гетероциклическом основании существенно влияет на структуру продукта реакции при взаимодействии производного стирола **21** с эфирами арилуксусной кислоты **22** в присутствии комплексов иридия и ВТМ (схема 11). Использование в качестве предшественника нуклеофила пентафторфенилового эфира **22** более продуктивно. Реакции, проведенные со сложными эфирами, полученными из других электронодефицитных фенолов, таких как 4-нитрофенол и 2,4,6-трихлорфенол, дали соответствующие продукты с низким выходом. При проведении реакции в присутствии (*R*)-ВТМ вместо (*S*)-ВТМ полностью меняется диастереоселективность реакции [77].

Схема 11.



3. АКСИАЛЬНАЯ ИЗОМЕРИЯ ПО СВЯЗИ C_{sp^x}-C_{sp^y} И C_{sp^x}-ГЕТЕРОАТОМ

Известны как синтетические [78], так и природные аксиально-хиральные по связи C_{sp^x}-C_{sp^y} и C_{sp^x}-гетероатом соединения [79, 80]. Существование стереоизомеров, аксиально-хиральных вдоль такой оси [81] при условии наличия неоднозначных заместителей при атоме углерода C_{sp²}, C_{sp³} или азота N_{sp³} в большинстве случаев легко обнаруживаются спектральными методами. Следует также отметить, что при исследовании атропоизомерии в органических соединениях наряду со спектральными методами, разделением методом ВЭЖХ и рентгеноструктурным анализом часто используются компьютерные расчеты [82–84].

2.1. Аксиально-хиральные по связи C_{sp²}-C_{sp²} молекулы. Описан уникальный случай аксиальной атропоизомерии по связи C_{sp²}-C_{sp²}, когда пространственные изменения сопровождаются изменением геометрической изомерии. При изменении геометрии *цис*-ориентированного дивинильного фрагмента сопряженной олефиновой системы ис-

ходной молекулы винильные звенья в полученном атропоизомере приобретают взаимную *транс*-ориентацию. Обработка спирта **24** 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимидом (EDC) и CuCl₂ в толуоле при 80°C приводит к диенам **25** с выходом 83% (схема 12). Анализ спектров ЯМР показал, что 1,3-диены **25** представляют смесь двух трудно разделяемых изомеров **25a** и **25b**. Структура изомера **25b** была подтверждена рентгеноструктурным анализом [85].

В реакции Паусона–Ханда фенилэтинилпирона **26**, Co₂(CO)₈ и норборнена при микроволновом облучении получены два соединения, которые попарно являются атропоизомерами **27a** и **27b** (схема 13). Первоначально из фенилэтинилкумарина и Co₂(CO)₈ образуется комплекс **28**. В синтезированных соединениях существует затруднение вращения вокруг связи C³-C^{4'} (**27a**) и C²-C^{4'} (**27b**). Расчетные значения энергетических барьеров Δ*G* взаимного перехода атропоизомеров составляют 4.7 и 7.6 кДж/моль для изомеров **27b** и **27a** соответственно [86].

Схема 12.

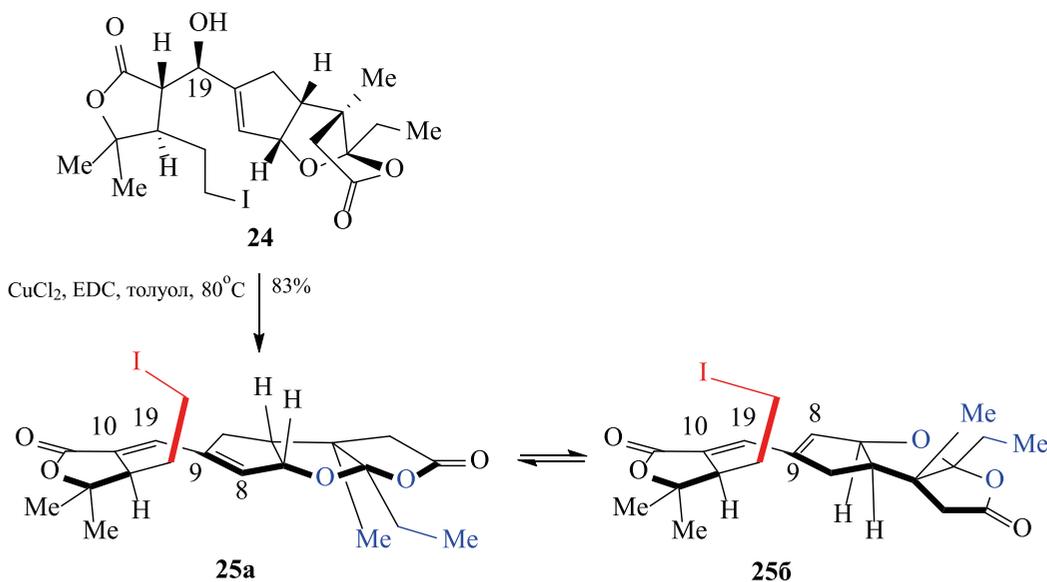
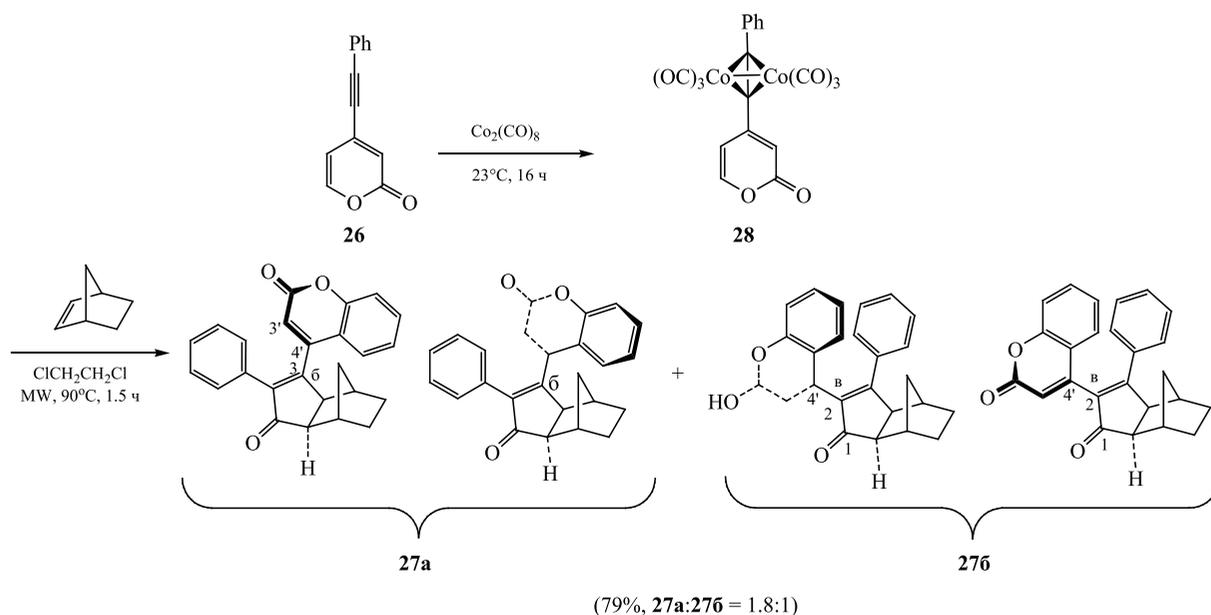


Схема 13.



Реакция рацемической смеси фосфинина **29**, полученного кипячением борттетрафторида триарилпириллия с $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ в ацетонитриле или с $\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ в пиридине, с генерируемым из дигалогенида **30** бензином **31** приводит к четырем стереоизомерам гетероцикла **32**, выделенным хроматографированием с невысоким общим выходом (схема 14). Существование изомеров доказано данными хиральной ВЭЖХ и спектроскопией ЯМР. Разница в химических сдвигах атомов фосфора незначительна: сигналы в спектре ЯМР

^{31}P двух энантиомерных пар регистрируются при -65.0 и -66.4 м. д. соответственно (dr 2:3) [87]. Есть предположения, что объемные представители фосфабарелленов могут оказаться новыми лигандами для катализируемых металлокомплексами реакций кросс-сочетания [88].

Биологически активные производные 5-арил-6-метилурацила, которые в силу пространственных факторов являются атропоизомерами, могут быть получены исходя из *N*-(2,6-дифторили 2-фтор-6-трифторфенил)метилмочевины **33**.

Схема 14.

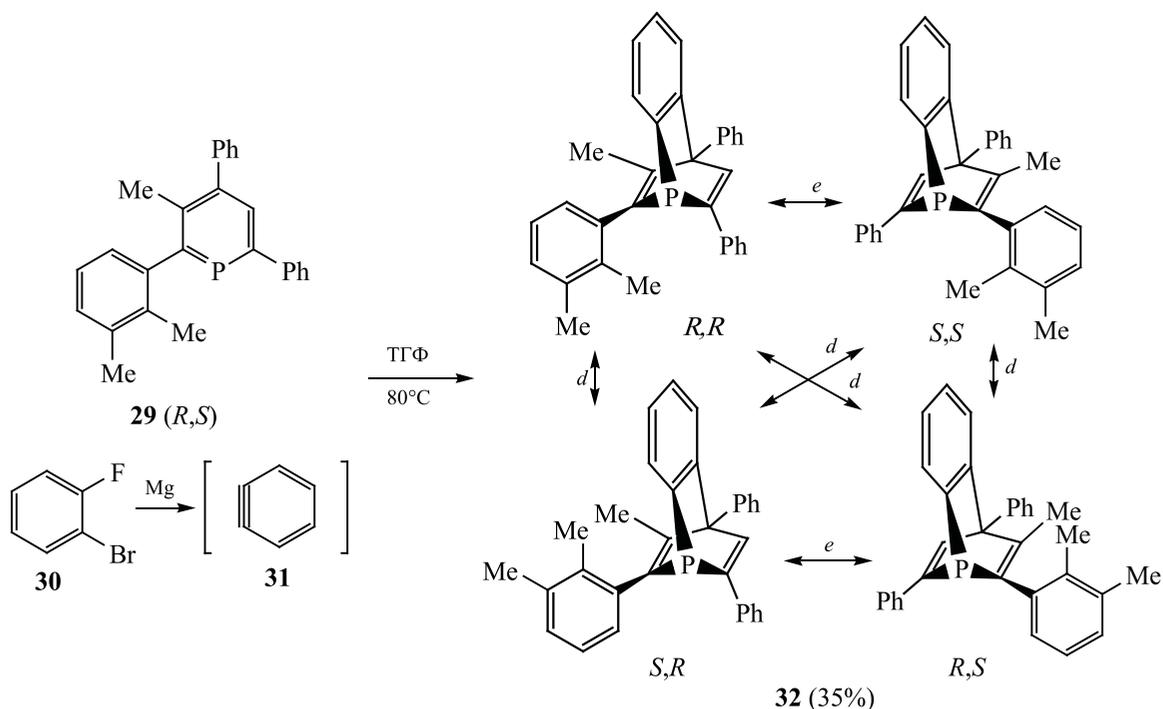
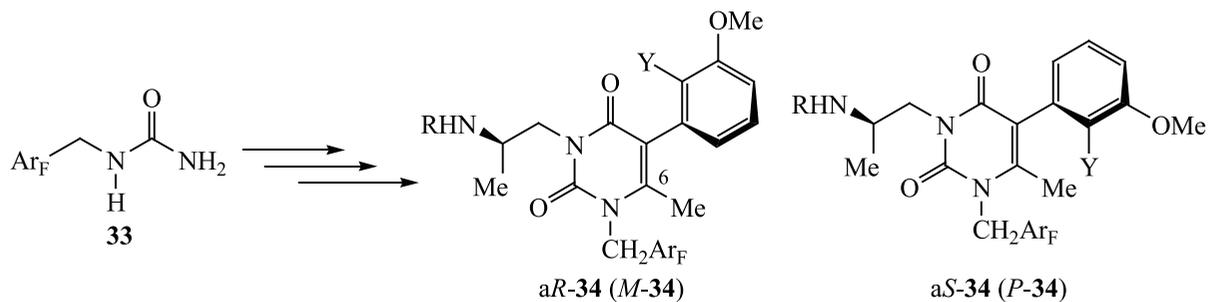


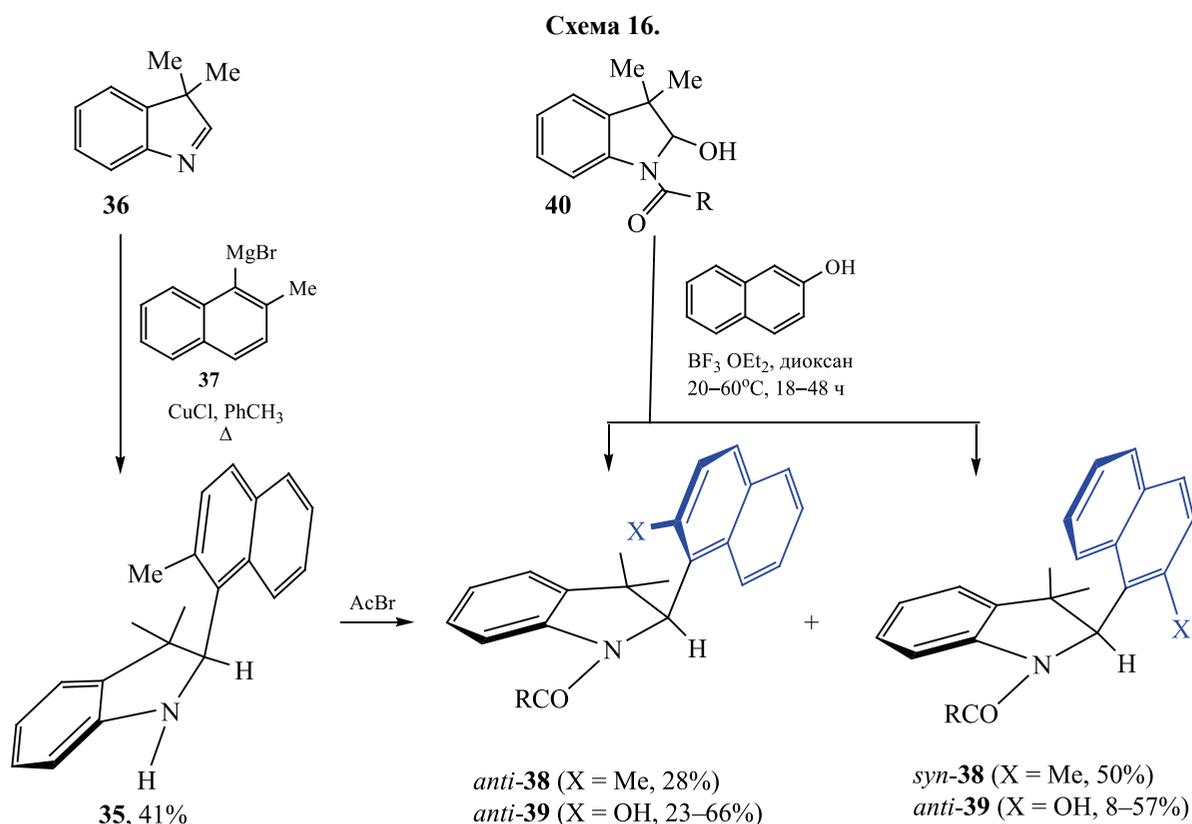
Схема 15.



Первой стадией в этой схеме синтеза является образование 1-(Ar_F)метил-6-метилурацила, последующими реакциями бромирования по положению С⁵, алкилирования по атому азота оптически активными *N*-Вос-замещенными производными этаноламина, замещения брома на 2-*Y*-3-МеОС₆Н₃-группу (где *Y* = F, Cl), удаления Вос-группы и алкилирования по атому азота (R=циклопентил) синтезируют смесь изомерных гетероциклов **34** (схема 15). Фторзамещенные производные **34** (*Y*=F), сигналы атомов которых в спектрах ЯМР хотя и удваиваются, при комнатной температуре подвержены быстрому взаимопревращению. Если заменить галоген (*Y*=Cl), то устойчивость к взаимопревращению повышается. В этом случае

с помощью хиральной ВЭЖХ выделены индивидуальные представители [89]. Если при атоме С⁶ урацильного ядра метильная группа отсутствует, атропоизомерия не наблюдается [90].

3.2. Атропоизомерия по связи C_{sp2}-C_{sp3}. Изомерия по связи C_{sp2}-C_{sp3} возникает, когда при центре хиральности (*sp*³-гибридизированный атом углерода) находятся достаточно объемные заместители (например, *трет*-бутильная [91] или другая группа [92]). В индолине **35**, синтезированном из 3,3-диметилиндолина **36** и реактива Гриньяра **37** (свежеприготовленный из Mg и 1-бром-2-метилнафталина в Et₂O) в присутствии CuCl в толуоле, авторы не обнаружили никаких признаков атропоизомерии [93]. Ацетилированы-



R = X = Me; R = моно- или дизамещенная Ph-группа, X = OH.

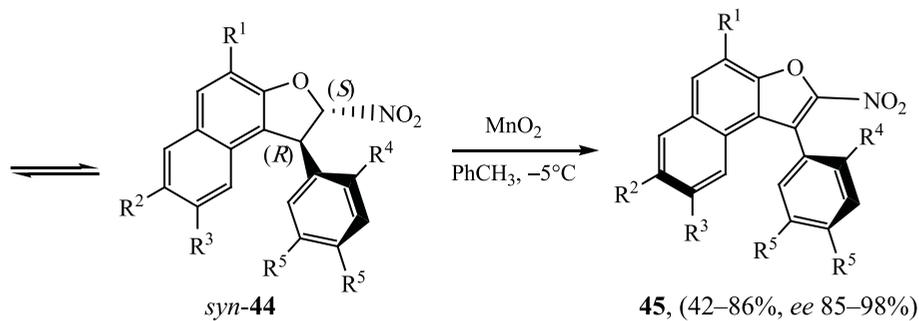
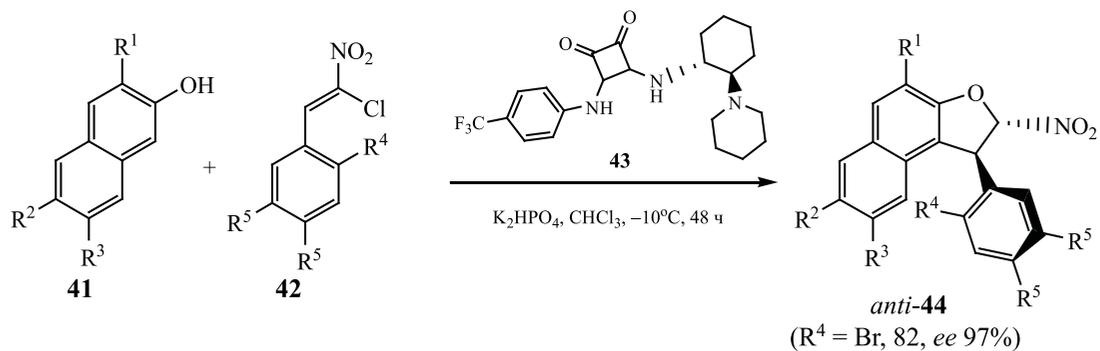
ем этого соединения синтезировали разделяемые хроматографией на силикагеле аксиальные вдоль связи $C_{sp^2}-C_{sp^3}$ изомеры **38**. Компьютерные расчеты барьера энергии вращения вокруг оси $C_{sp^2}-C_{sp^3}$ стабильных в обычных условиях гетероциклов **38** показал значения ≈ 30 ккал/моль (схема 16) [93]. Обращает на себя внимание изомерный состав ранее синтезированных N-ароильных аналогов **39**. В этом случае, независимо от природы заместителей у бензоильного фрагмента, а также в случае N-пропионильных и N-бутирильных производных, преобладают *анти*-изомеры. В реакции N-ацетил-2-гидрокси-3,3-диметилиндолина с β -нафтолом в присутствии BF_3 образуется соединение **39** с преобладающим *син*-изомером. Для четырех изомеров из 14 пар синтезированных соединений приведены данные рентгеноструктурного анализа [94]. Производные N-бензоил-3,3-диметил-2-гидроксииндолина **40** обычно синтезируют путем добавления воды к N-ацил-2-хлор-3,3-диметилиндолину. Этот гетероцикл легко образуется при взаимодействии 2-хлор-3,3-диметилиндолина с соответствующим ацилхлоридом (схема 16) [95].

Конденсация нафтолов **41** с 2-хлор-2-нитростиролом **42** при участии органического катализатора **43** в мягких условиях приводит к нафтофуранам **44** (схема 17), из которых индивидуализировано бромпроизводное ($R^1 = R^2 = R^3 = R^5 = \text{H}$, $R^4 = \text{Br}$). На примере этого образца проанализирован механизм реакции последующего окисления соединения **44**. Предполагается, что в этом случае атропиоизомеры быстро переходят друг в друга.

Вероятно, в случае *син*-конформера **44** подход к атому водорода при (*R*)-стереоцентре доступен для окислителя, а в случае *анти*-изомера экранируется объемным атомом брома. Поэтому окисление *анти*-изомера **44** диоксидом марганца происходит намного медленнее. Главным продуктом окисления является (*aS*)-аксиально-хиральный изомер **45**, время полупревращения которого составляет от 12 дней до 1 млн лет в зависимости от природы заместителей в ароматических ядрах (схема 17) [96].

Поворотные изомеры **46**, получаемые аналогично реакцией 4,4-диметилциклогексан-1,3-,

Схема 17.

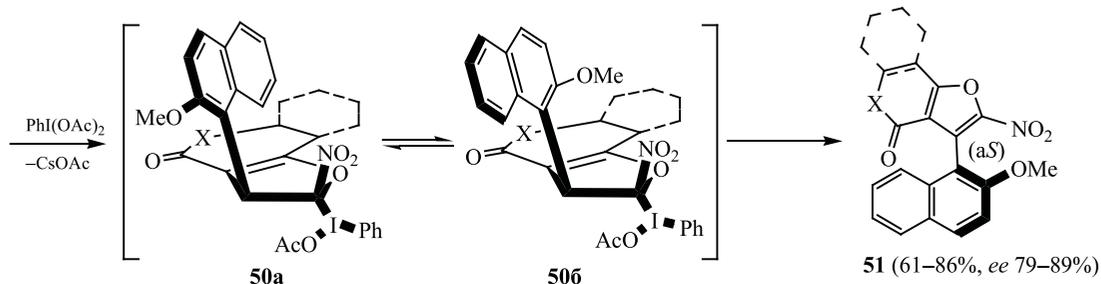
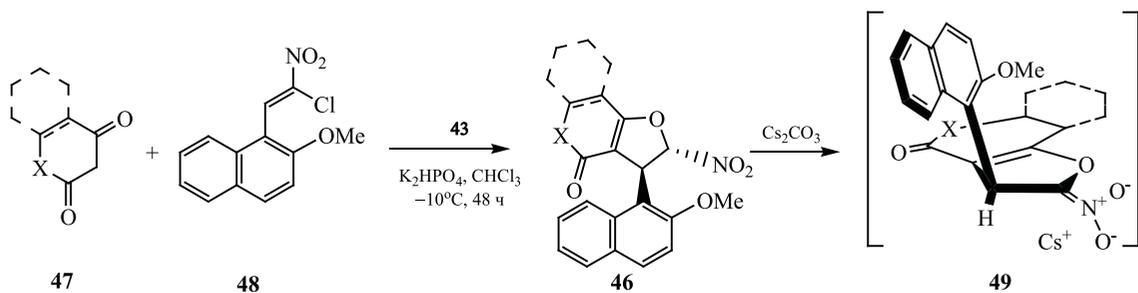


$$G_{\text{rot}}(78-132^\circ\text{C}) = 110-153 \text{ кДж/моль}$$

$$t_{1/2} = 12 \text{ сут}-1 \text{ млн лет}$$

R¹ = H, Br; R² = H, Br; R³ = H, Br, MeO; R⁴ = Br, Cl, I, CO₂Me, NO₂, CF₃, P(O)Ph₂, Me; R⁵ = H; R⁵ + R⁵ = CH₂OCH₂.

Схема 18.



$$G_{\text{rot}}^{\ddagger}(78-131^\circ\text{C}) = 122-135 \text{ кДж/моль}$$

$$t_{1/2}(25^\circ\text{C}) = 4-900 \text{ лет}$$

X = CH₂, O, NMe.

Схема 19.

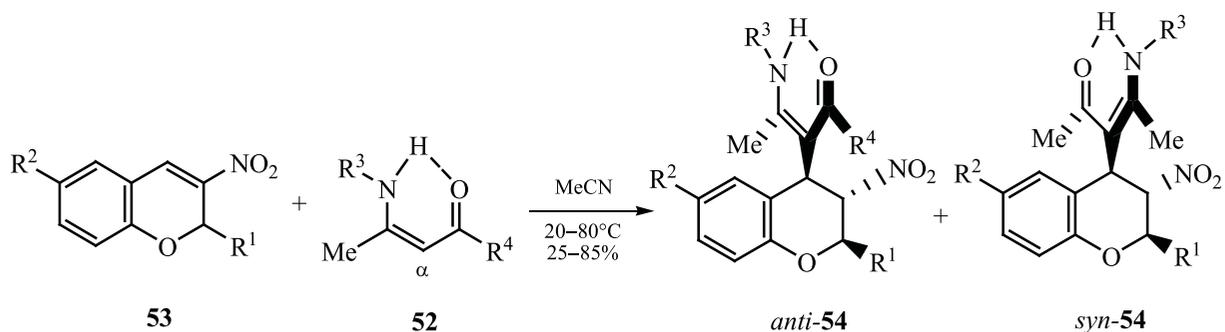
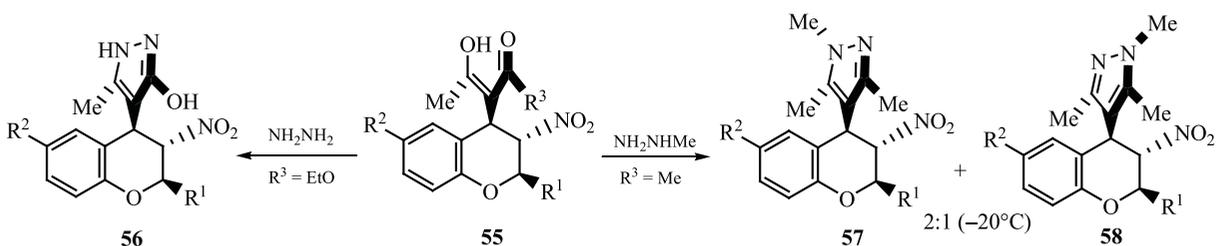


Схема 20.



циклогексан-1,3- ($X = CH_2$), дигидропиран-2,4- ($X = O$), хромен-2,4- ($X = O$) и хиолин-2,4-дио-на ($X = NCH_3$) **47** с производным винилнафталина **48**, окисляют $[PhI(OAc)_2]$. Использование Cs_2CO_3 при этом в качестве основания эффективнее, чем третичных аминов (Et_3N , DMAP). Предполагается, что окисление соединений **48** проходит через стадии образования вначале нитроната **49**, затем двух конформеров **50**. Поскольку существование *син*-изомера **50a** менее предпочтительно из-за стерического эффекта более объемного, чем метокси-группа, нафталинового кольца, равновесие практически смещено в сторону *анти*-изомера **50b**. Это и обеспечивает преимущественное наведение (*aS*)-аксиальной хиральности при последующем элиминировании в гетероцикл **51**. Направление элиминирования с образованием (*aR*)-аналога менее предпочтительно (схема 18) [96].

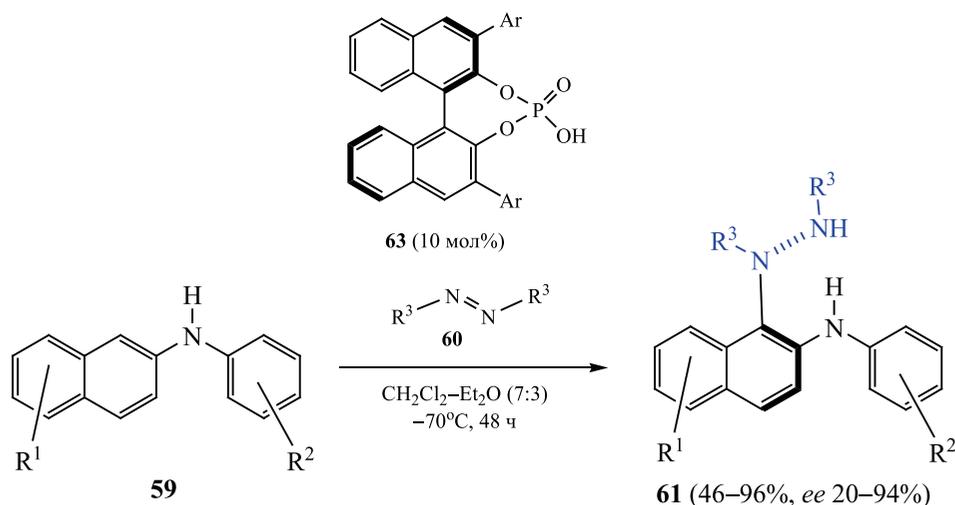
Енамины **52** ацетоуксусного эфира или ацетилацетона α -углеродным атомом присоединяются по активированной двойной связи 2-R-3-нитро-2H-хроменов **53** ($R = CF_3, CCl_3, Ph$) с образованием *транс,транс*-2,3,4-тризамещенных хроменов **54** (схема 19). В случае енаминов ацетилацетона ($R^4 = Me$) полученные аддукты пред-

ставляют собой смеси сопоставимых количеств конфигурационно-стабильных атропоизомеров, возникновение которых связано с затрудненным вращением вокруг связи $C_{sp^3}-C_{sp^2}$ (*анти/син*-изомеры **54** получены в соотношении 3:2 при $R^3 = H$ или 2:3 при $R^3 = Alk$). В то же время реакция с енаминами ацетоуксусного эфира ($R^4 = OEt$) дает практически один *анти*-атропоизомер **54** [97].

Реакцией 2-замещенных 3-нитро-2H-хроменов с ацетоуксусным эфиром или ацетилацетоном получены аддукты **55**. При обработке этих соединений гидразином или метилгидразином образуются 2-R-3-нитро-4-(пиразол-4-ил)хромены **56–58** с *all-trans*-конfigurацией заместителей при пирановом цикле (схема 20) [98, 99].

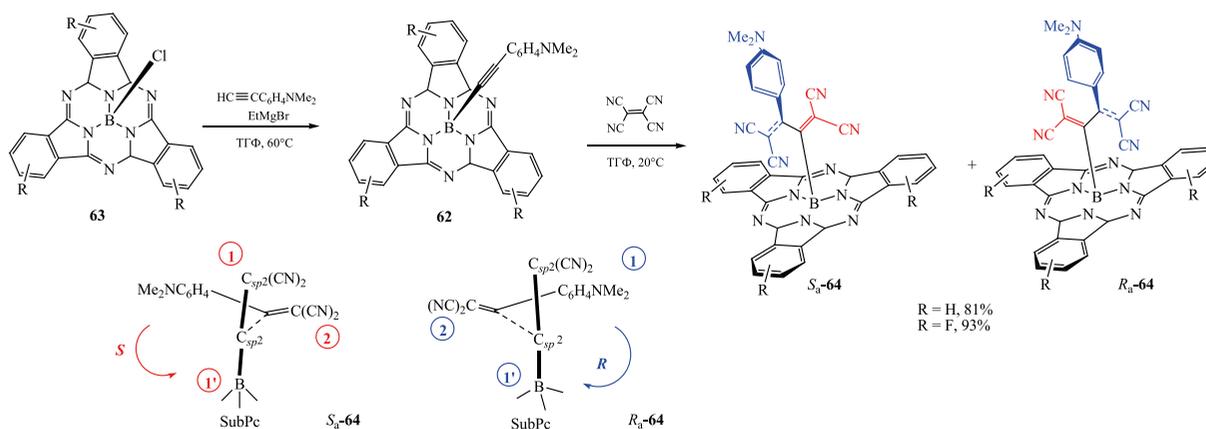
3.3. Новые молекулы, атропоизомерные по связи $C_{sp^2}-N_{sp^3}$. В катализируемой ариловыми эфирами фосфорной кислоты (CPAs) **63** асимметричной реакции аминирования *N*-арил-2-нафтиламинов **59** азодикарбоксилатами **60** получены аксиально-хиральные арилгидразины **61** с выходами 85–95% ($R^3 = Boc$, *ee* \approx 94%) (схема 21). В случае заместителей $R^3 = EtO_2C$, *i*-PrO₂C, Cbz у атомов азота в азодикарбоксилате **65** выходы также высокие (93–96%), но снижается энантиоселек-

Схема 21.



$\text{R}^1 = \text{H, Me, F, Br, MeO, винил, MeCC, Ph, HOCH}_2, \text{циклопропил, TBSOCH}_2;$
 $\text{R}^2 = \text{H, Me, OMe; R}^3 = \text{Boc, CO}_2\text{Et, Cbz; Ar} = \text{9-фенантрил.}$

Схема 22.



тивность (*ee* 20–23% при $\text{R}^3 = \text{EtO}_2\text{C, } i\text{-PrO}_2\text{C}$; *ee* 67% при $\text{R}^3 = \text{Cbz}$). После оптимизации условий реакции хиральная 2,6-ди(9-фенантрил)динафто-фосфорная кислота ($\text{Ar} = \text{9-фенантрил}$) признана лучшим катализатором. В случае $\text{R}^2 = p\text{-CN}$ реакция аминирования не идет [100].

3.4. Атропоизомерные по связи $\text{C}_{sp^2}\text{--C}_{sp^2}$ борсодержащие соединения. Наряду с атропоизомерными по связи $\text{V}_{sp^3}\text{--Ar}$ соединениями [101], известны также представители, в которых есть торможение вращения по связи $\text{C}_{sp^2}\text{--C}_{sp^2}$. Гетероцикл **62**, полученный при взаимодействии фенилацетилена с субфталоцианином **63** ($\text{H}_{12}\text{SubPc}$) или ($\text{F}_{12}\text{SubPc}$), где периферические атомы фталоцианиновых ароматических колец представляют

собой Н или F], легко вступает в реакцию с тетрацианоэтиленом в ТГФ с образованием двух атропоизомерных конъюгатов $\text{R}_a\text{-64}$ и $\text{S}_a\text{-64}$ с хорошим выходом (схема 22). По данным РСА, в обоих изомерах фрагмент ТСВД (тетрацианобутадиен) – не плоский, и торсионный угол (φ) между четырьмя атомами углерода остова бутадиена, близок к 85° . Вследствие такой геометрии двух дициановинильных (DCV) фрагментов образуются два атропоизомера $\text{R}_a\text{-64}$ и $\text{S}_a\text{-64}$ (схема 22) [102].

2.5. Молекулы с двумя аксиально-хиральными фрагментами. Известно несколько примеров синтеза соединений с двумя аксиально-хиральными фрагментами через металлизацию амидов ароматических карбоновых кислот [103, 104].

Схема 23.

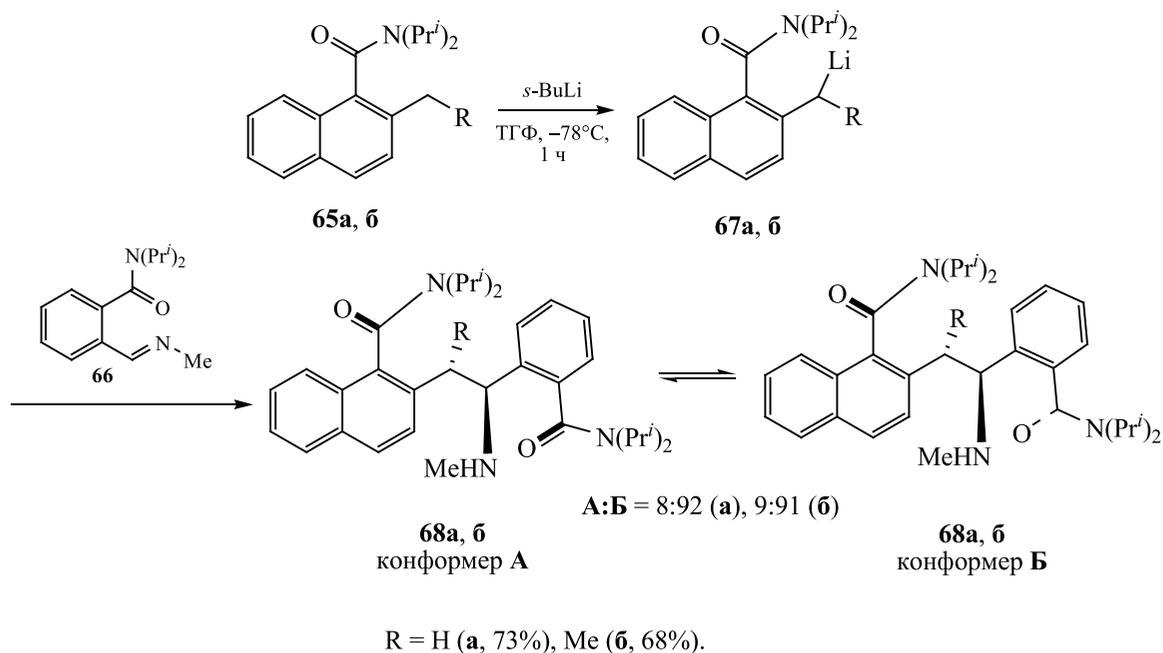
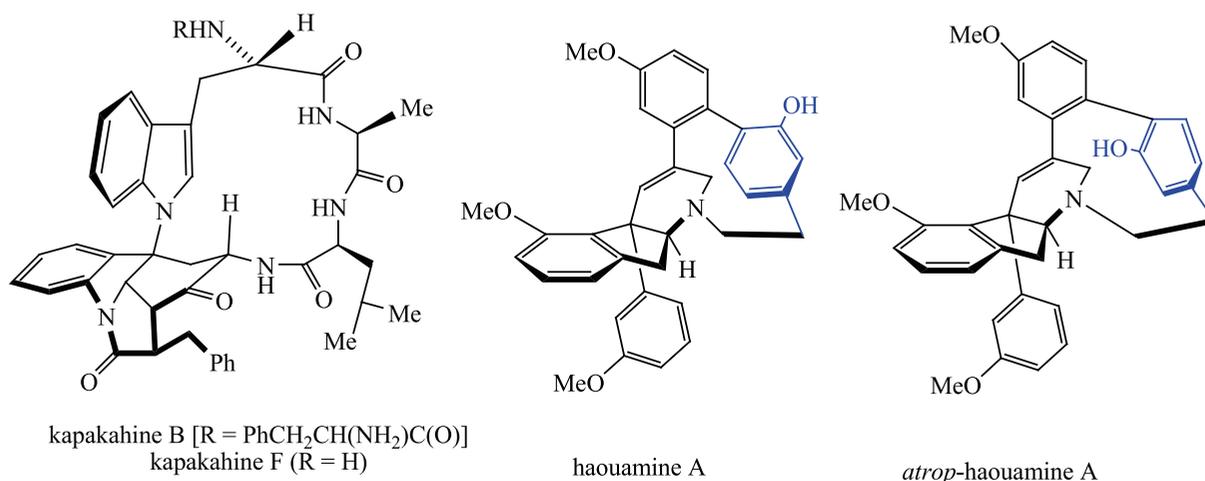


Схема 24.



Литирование 2-алкилнафтилкарбамидов **65a, б** и последующее добавление основания Шиффа **66** к продукту металлирования **67** приводит к соединениям **68**, в которых индуцируются две оси и два центра хиральности (в случае нафтиламида **65a** один, в случае амида **65б** два центра). Авторы обозначили их как «конформер А» и «конформер Б», их соотношение колеблется около 1:9 (схема 23) [104].

3.6. Атропоизомерия в циклофанах. Из-за стерического препятствия, создаваемого в некоторых частях молекулы вращению фрагмента относительно плоскости цикла, возникает атропоизомерия [105–107]. Например, в алкалоидах kapakahine B и F [108], complestatin и isocomplestatin [109], haouamine A (схема 24), а также в гликопептидных антибиотиках наблюдается ограничение вращения некоторых фрагментов [110].

При получении алкалоида haouamine A и его изомера atrop-haouamine A из соединения **69** образуются легко разделяемые атропоизомерные предшественники **70** и **71** с хорошим общим выходом (схема 25).

Реакция макроциклизации индана **69** проходит в три этапа. Сначала индан **69** обрабатывают иодидом натрия при комнатной температуре, после

Схема 25.

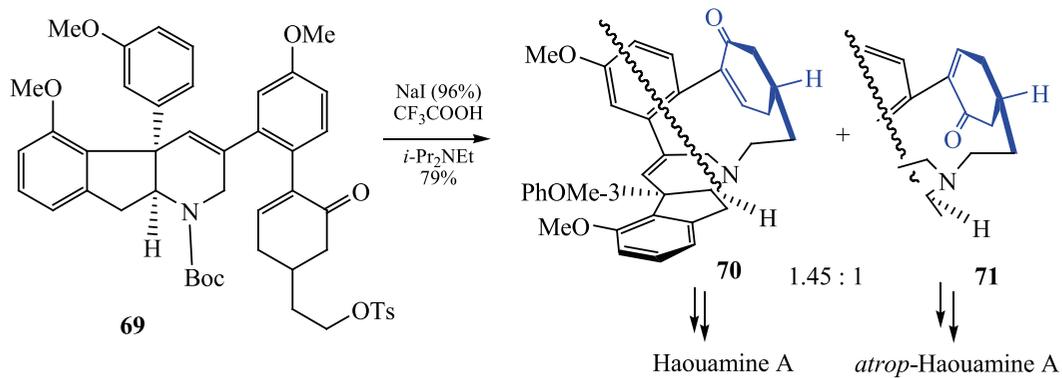


Схема 26.

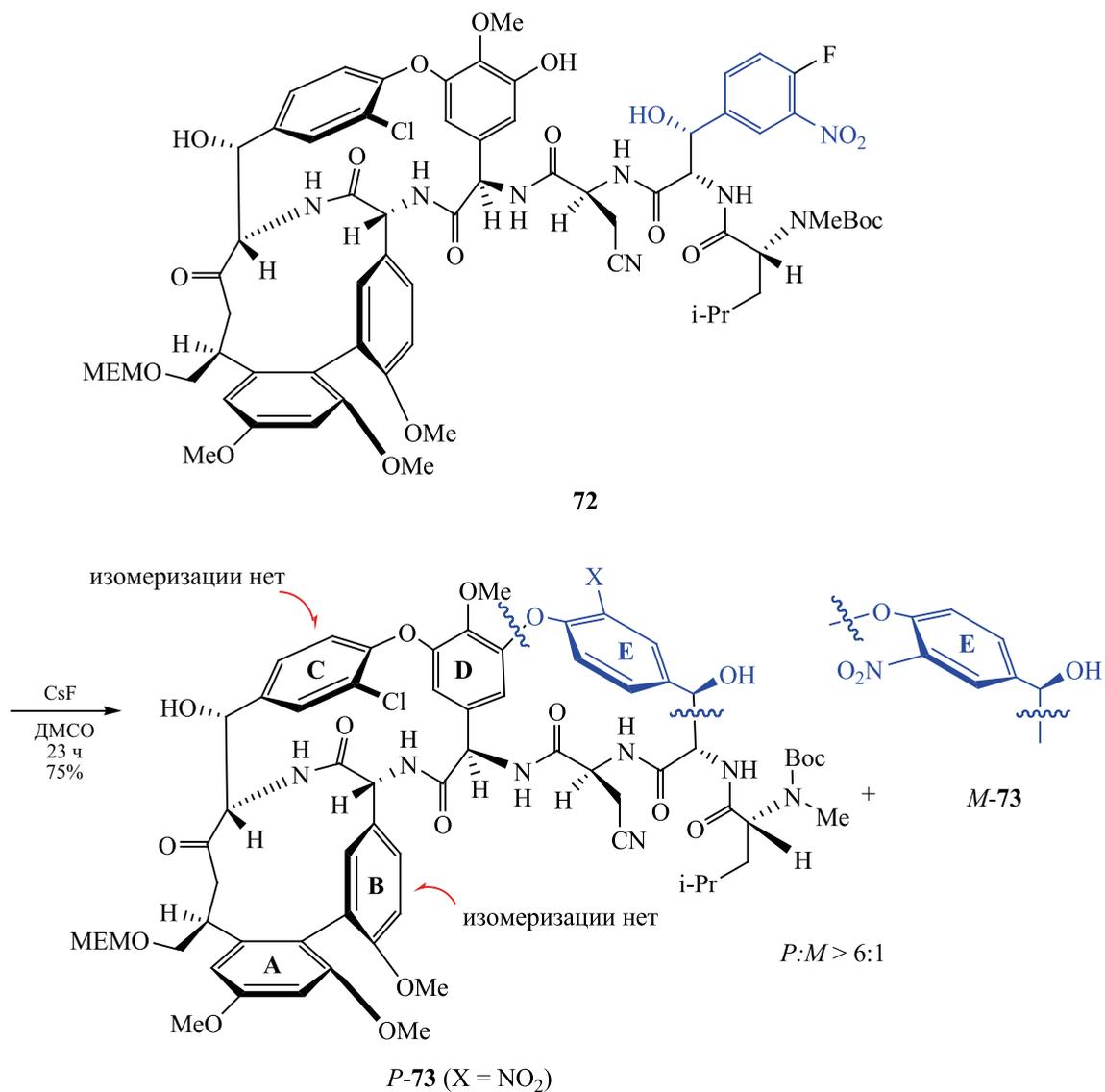
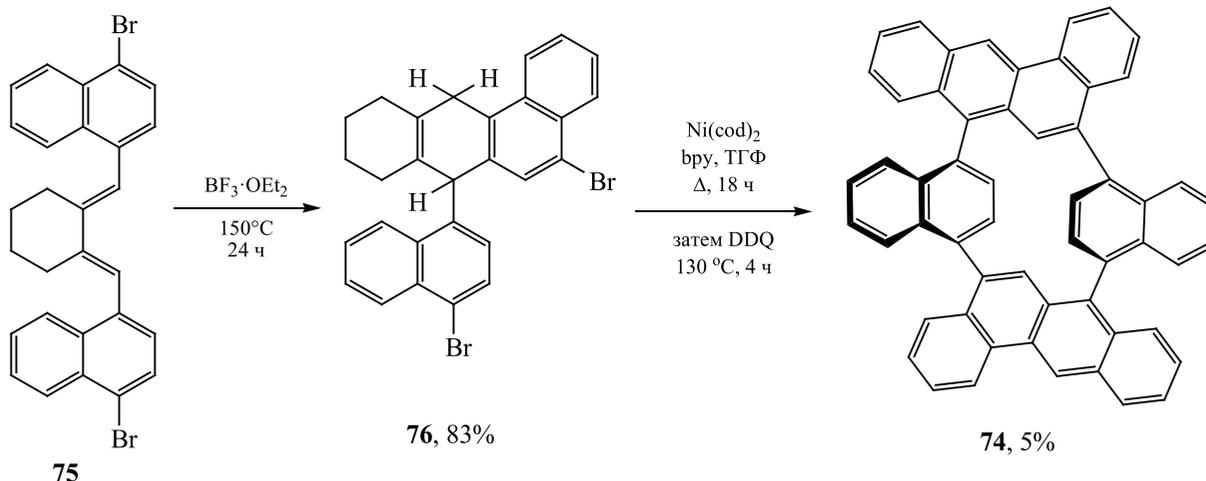


Схема 27.



чего Вос-защитную группу удаляют действием CF_3COOH при 5°C , затем выдерживают в кипящем ацетонитриле в течение 24–26 ч [111]. Полученные соединения **70** и **71** превращают в алкалоиды *haouamine A* и *atrop-haouamine A* (схема 25).

Антибиотик ванкомицин привлекает внимание исследователей в течение нескольких десятилетий [112–114]. Ранее было показано, что применение избытка CsF (6 экв.) эффективно для создания новой C–O-связи между атомом ароматического углерода и атомом кислорода фенольного звена соединения **72** для получения третьего макроциклического фрагмента [114]. В образующейся равновесной смеси макроциклов **73** ($\text{X} = \text{NO}_2$) преобладает *P*-изомер (DE-атропоизомер) (схема 26). Проведение последующих реакций введения атома хлора вместо нитрогруппы ($\text{X} = \text{Cl}$) через стадии восстановления нитрогруппы до аминогруппы (H_2 , Pd/C), диазотирования полученного амина действием *t*-BuONO в присутствии HBF_4 и замещения диазогруппы на хлор при взаимодействии с $\text{CuCl}_2\text{--CuCl}$ не влияют на DE-атропоизомерию.

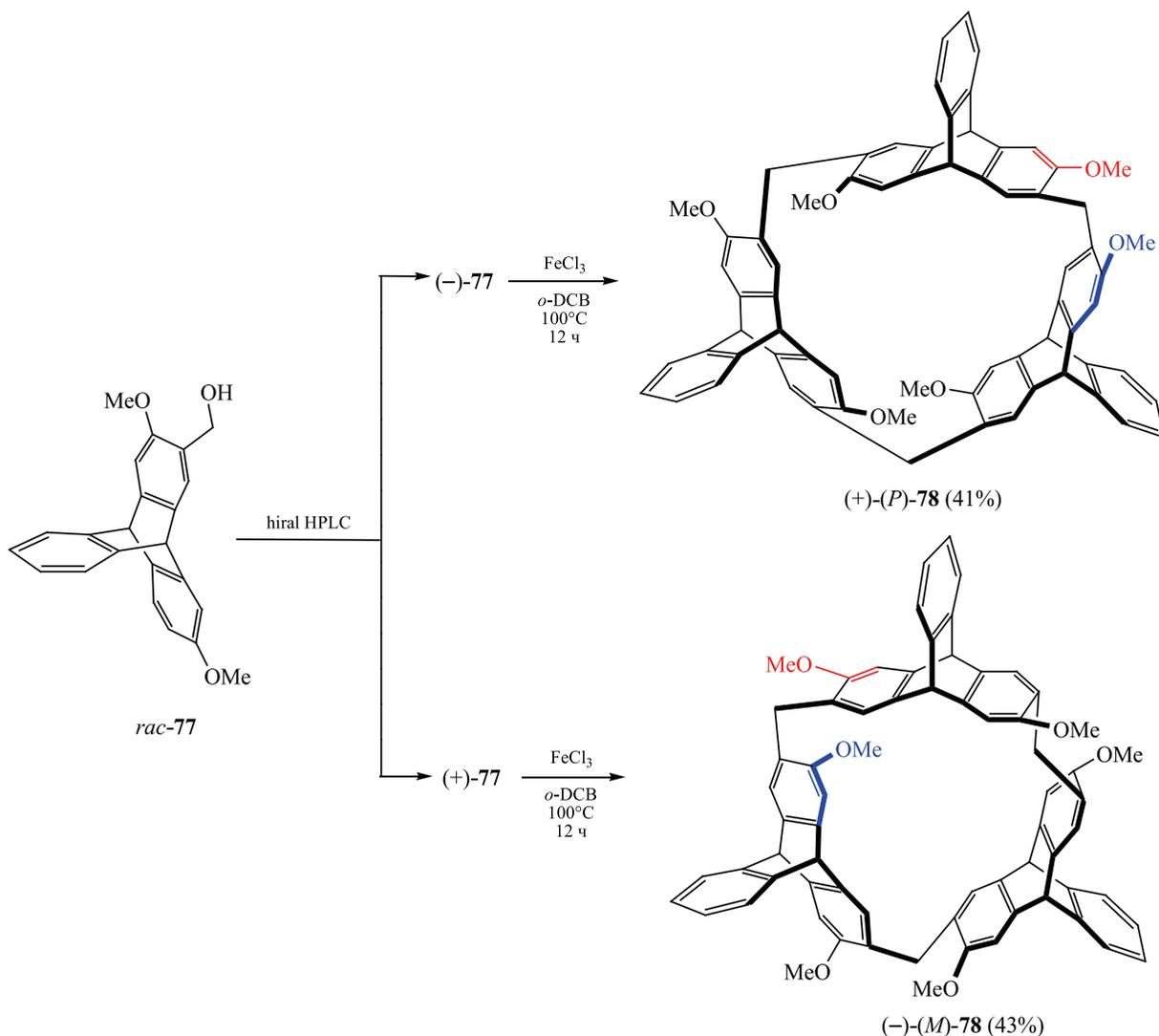
Наряду с успешными подходами в некоторых случаях при получении циклических представителей атропоизомерных молекул из-за специфичности используемых исходных соединений наблюдается низкий выход целевого продукта реакции. Первая реакция в схеме синтеза соединения **74** – внутримолекулярная реакция Фриделя–Крафтса 1,2-ди(нафтилметилен)циклогексана **75** – протекает в жестких условиях при катализе трифторидом бора. Последующая катализируемая комплек-

сом $\text{Ni}(\text{cod})_2$ конденсация двух молекул дибромиды **76** происходит при кипении в ТГФ. Продукт конденсации окисляется 2,3-дихлор-5,6-дицианохиноном при 130°C до соединения **74**. Продуктивность последней стадии в этой схеме низкая, происходит почти 20-кратная потеря атомов, макроцикл **74** получен с выходом 5% (схема 27) [115].

Энантиомеры диметокситриптицена **77** выделяют хроматографированием рацемата на хиральных ВЭЖХ-колонках. Индивидуальные изомеры (+)-**77** и (–)-**77** при нагревании в *орто*-дихлорбензоле в присутствии 0.1 экв. FeCl_3 конденсируется в продукты циклотримеризации – (*O*-метил) $_6$ -2,6-гелиц[6]арены (+)-*P*-**78** (41%) и (–)-*M*-**78** (43%) (схема 28) [116].

Смесь атропоизомерных производных пиридоксазепана и пиридоксазоцина **79** ($n = 0, 1$) получают нагреванием замещенных 2-хлорпиридинов **80** с гидридом натрия в ТГФ. В спектрах ЯМР гетероциклов при $n = 0$ последствия атропоизомерии выражены слабо и пики метиленовых протонов ди(трифторметил)бензильного фрагмента соединения **79** регистрируются в виде синглета. При удлинении цепи насыщенного гетероциклического кольца эффекты торможения взаимопревращения преобладающего (*aR,3S*)-конформера и минорного (*aS,3S*)-аналога в спектрах ЯМР становятся более заметными. Кипячение этих конформеров в течение 2 ч в толуоле не приводит к изменению соотношения [схема 29, реакция (1)] [117]. При взаимодействии мезилатов **81** с гидридом натрия в кипящем ТГФ получают атропоизомерные гетеро-

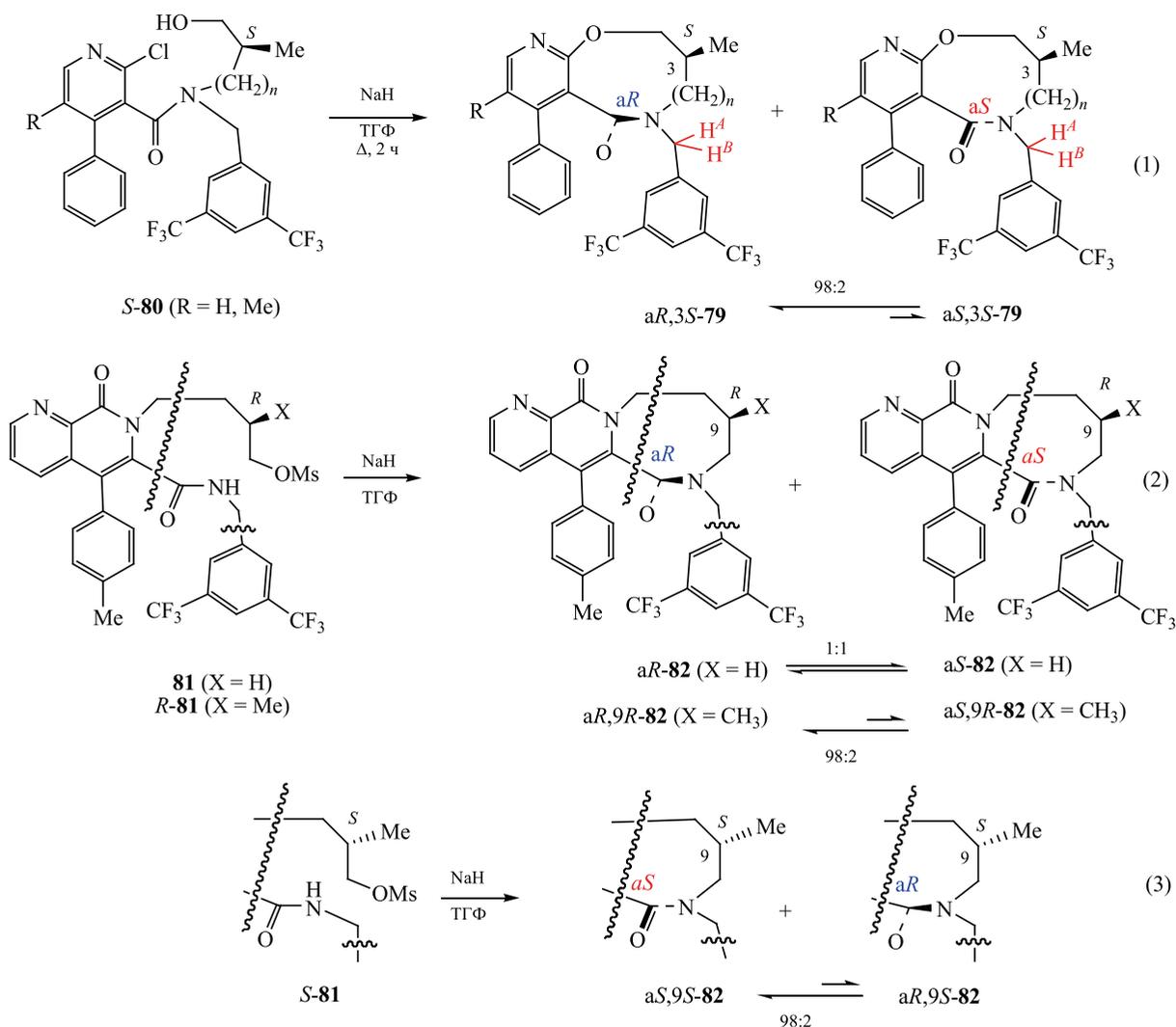
Схема 28.



циклы **82**. Равновесное соотношение конформеров в случае заместителя $X = \text{CH}_3$ смещено в сторону гетероцикла (*aR,9R*)-**82** [схема 29, реакция (2)]. Для проведения биологического скрининга кипячением из энантиомера *S*-**81** аналогично получают атропоизомеры (*aS,9S*)-**82** и минорный (*aR,9S*)-**82** [схема 29, реакция (3)]. Во всех случаях энантиомеры выделены кристаллизацией из этанола или с помощью хиральной ВЭЖХ (время полупревращения в зависимости от температуры среды $37\text{--}50^\circ\text{C}$ составляет от 60 до 15 ч). Исследование биологической активности показали, что *in vitro* ингибирующая активность некоторых клеточных процессов у (*aR,9R*)-изомера в 750 раз выше, чем у (*aS,9S*)-энантиомера [118, 119].

Реакцией [2+2+2]-циклоприсоединения диена **83** с симметричными и несимметричными ацетиленами **84** в присутствии $\text{CrCo}(\text{CO})_2$ при освещении электрической лампой синтезируют аллоколхицин ($R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{CO}_2\text{Me}$) и его аналоги **85**. Карбоциклы представляют собой смесь быстро превращающихся друг в друга атропоизомеров. В случае несимметричных замещенных ацетиленов получены два неразделимых продукта реакции. После удаления *para*-метоксибензильной группы (PMB) в случае метилового эфира гептиновой кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ **84** были получены изомеры **85**, **86** с метоксикарбонильной группой ($R^1 = \text{C}_4\text{H}_9$, $R^2 = \text{CO}_2\text{Me}$) при углеродном атоме C^{10} (33%) и бутильной группой ($R^1 = \text{CO}_2\text{Me}$, $R^2 = \text{C}_4\text{H}_9$) при этом же атоме C^{10} (49%). В случае

Схема 29.



2-фенилпропаргилового эфира $\text{PhC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ **84** удалось выделить только один изомер (62%). Нагреванием метанольного раствора колхицина **87** и свежеприготовленного MeONa получали аллоколхициновую кислоту **85** ($\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{COOH}$) (схема 30) [120, 121].

Окислением 1,5-бензотиазепин-4-она **88** действием *m*-хлорпербензойной кислотой (*m*-CPBA) получена смесь диастереомерных *S*-оксидов **89a** ($aS^*,1S^*$) и **89b** ($aS^*,1R^*$) (анализ на нехиральном адсорбенте показал равновесное соотношение $\approx 5:1$). Удалось разделить все энантиомеры **89aa**, **89ab**, **89ba** и **89bb** этой диастереомерной пары. Окисление при -78°C привело к аналогичному результату: был получен изомер **89a** в качестве ос-

новного продукта реакции (схема 31) [122]. Кроме гетероциклов **89**, в реакционной смеси содержится до 4% пары аксиально-хиральных *aR*- и *aS*-изомерных сульфонов, продуктов окисления до SO_2 .

Известен довольно большой ряд парациклофанов, состоящих из двух бензольных колец, *para*-положения которых связаны звеньями CH_2CH_2 , вращение вокруг углерод-углеродной связи в таких соединениях практически отсутствует. Область их применения достаточно широка, поэтому разработка новых подходов для получения функционализированных производных также привлекает внимание специалистов, работающих в области синтетической органической химии [123–127].

Схема 30.

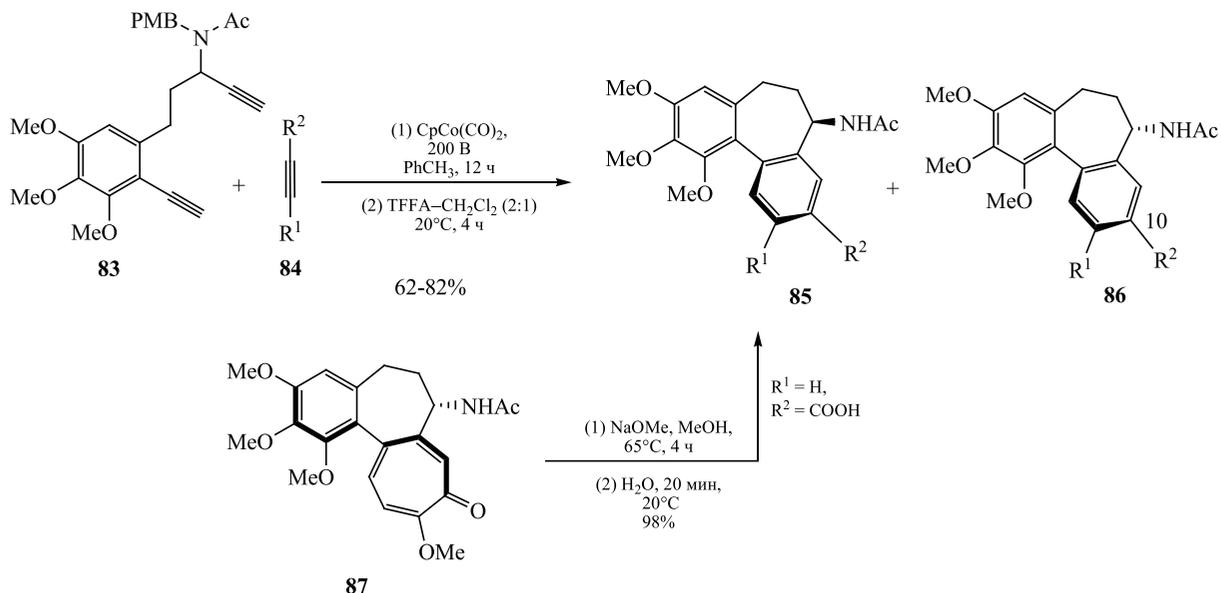
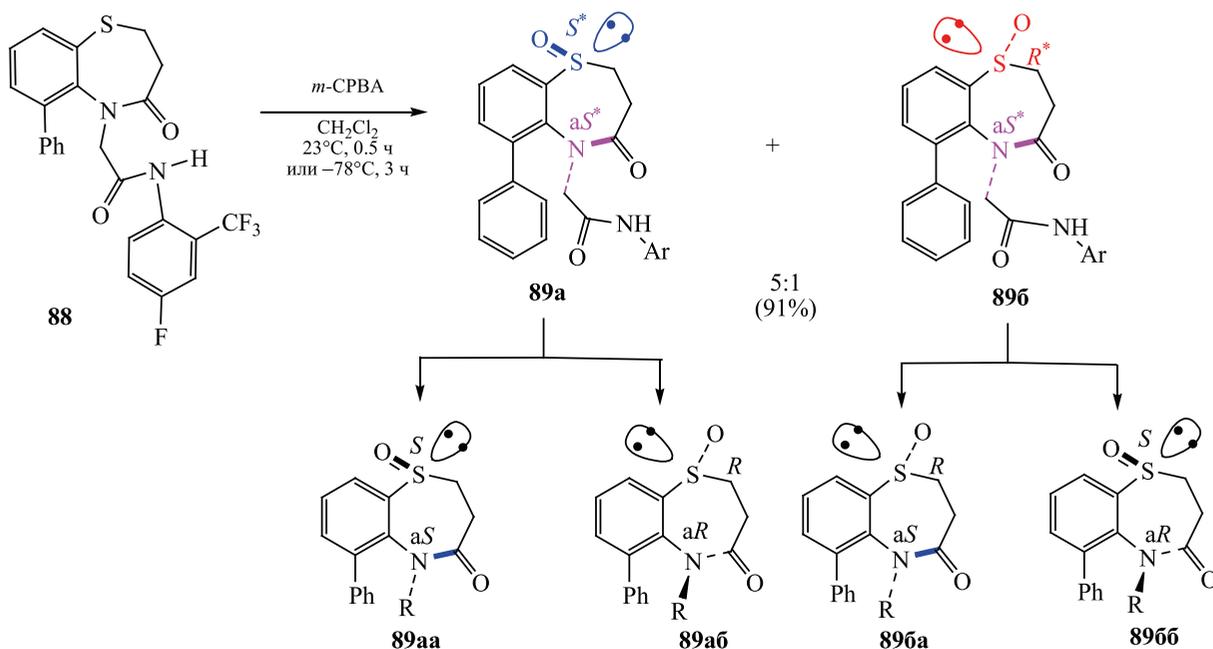


Схема 31.



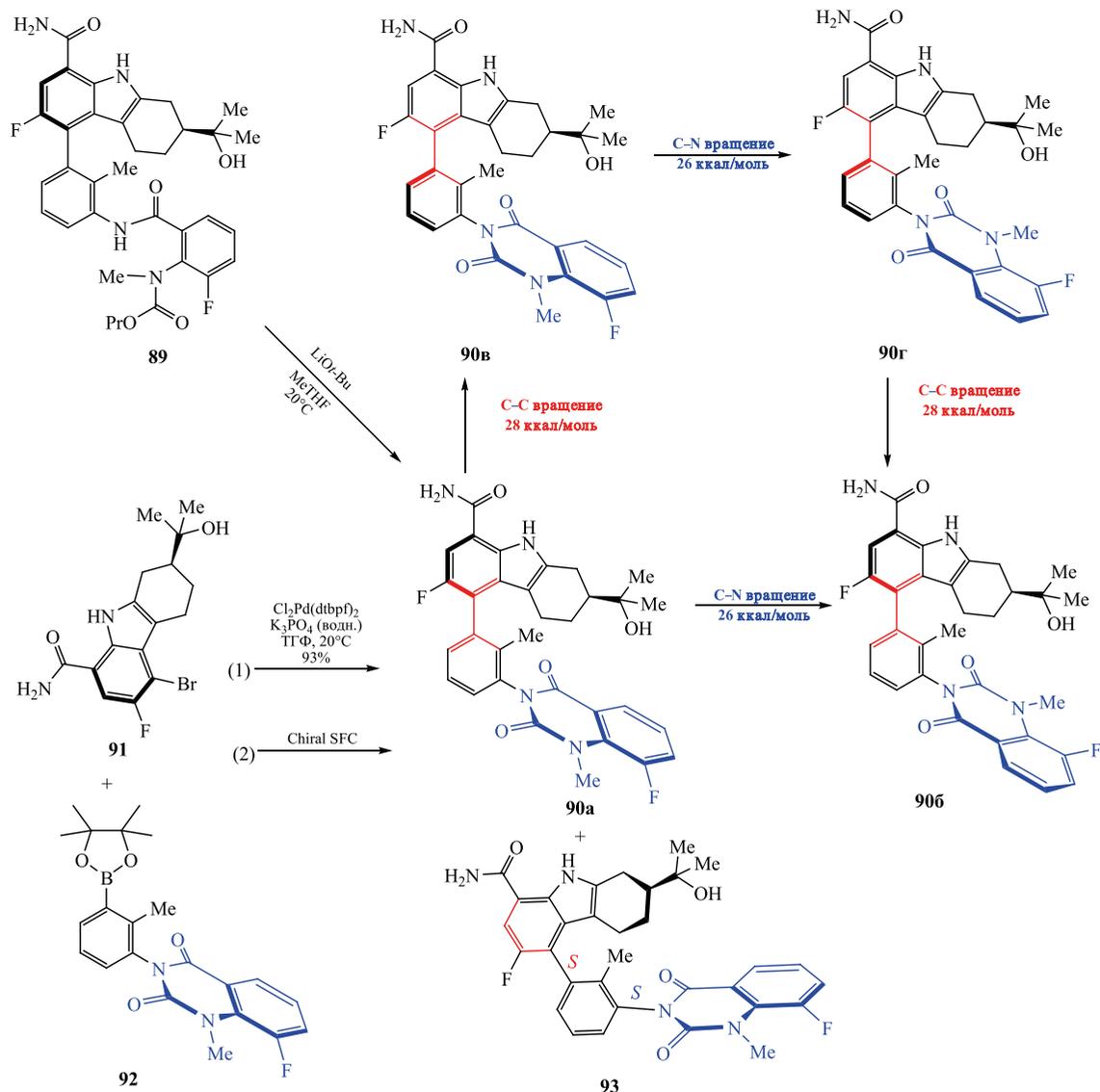
4. НОВЫЕ ПРИМЕРЫ ВЛИЯНИЯ СТЕРЕОИЗОМЕРИИ НА СТРУКТУРУ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ

При получении асимметричных представителей гетеро-, карбо- и ациклических молекул часто используются аксиально- или планарно-хиральные лиганды комплексов металлов, гелицены, аминные основания, карбоновые кислоты, фосфор-, сероорганические соединения [128–133].

Стереизомерия в исходных субстратах в большинстве случаев также определяет направление реакций конденсации, циклизации, присоединения или замещения под действием кислот, оснований, комплексов металлов или радикалообразующих реагентов.

4.1. Эффект аксиальной хиральности в реакции внутримолекулярной конденсации. Циклоконденсация амида **89** под действием 1 экв.

Схема 32.



KOt-Bu в ТГФ приводит к диастереомерам **90a** и **90b** с низкой диастереоселективностью (dr 6:1 при $R = \text{Pr}$, dr 1:1.5 при $R = \text{Ph}$) (схема 32). Использование каталитических количеств LiOt-Bu в диоксане способствует повышению диастереоселективности до 40:1. Атропоизомер **90b** отсутствует и через 24 ч при низких температурах ($<10^\circ\text{C}$). При повышении температуры до 35°C происходит небольшая изомеризация. Растворитель практически не влияет на изомеризацию, корреляция между концентрацией и скоростью изомеризации отсутствует. Соединение **90a** ($5R,3S$ -изомер) ранее был получен реакцией тетрагидрокарбазола **91** и соединения **92** в присутствии комплекса дихлори-

да палладия с 1,1'-бис(ди-*трет*-бутилфосфино) ферроценом (dtbpf) (стадия 1). Выделяли хроматографированием на хиральном адсорбенте в виде одного стабильного атропоизомера с выходом 54% из смеси, содержащей ($5S,3S$)-аналог **93** (стадия 2) [134–136] (схема 32).

4.2. Атропоизомерные молекулы в реакциях циклоприсоединения. Реакции циклоприсоединения широко используются в синтетической органической химии для получения различных карбо- и гетероциклических соединений [137–141]. Эффективным методом при образовании новых связей углерод–углерод или углерод–гетероатом служит [3+2]-циклоприсоединение дипольных

Схема 33.

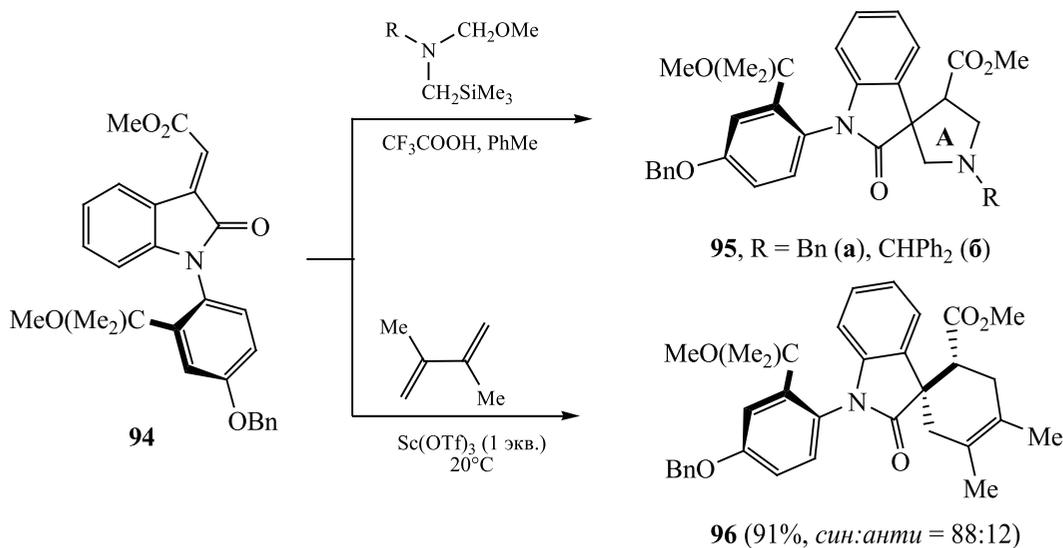
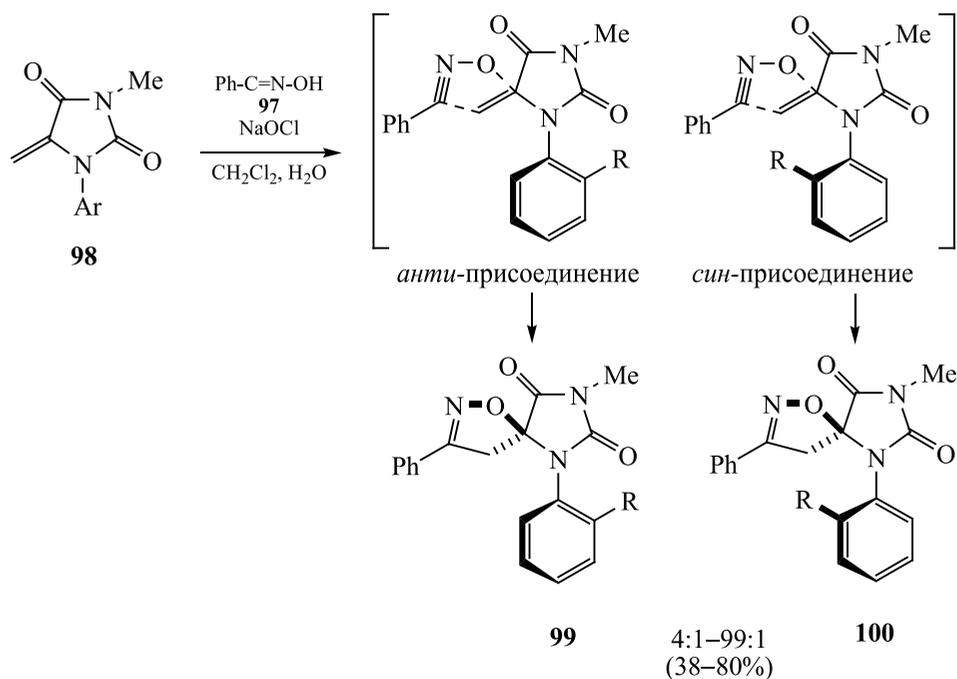


Схема 34.



R = H, Me, NO₂, Ph, *t*-Bu, 1-Naphth.

частиц к диполярфилам [142–148], в том числе и протекающие с атропоизомерной индукцией.

В реакции циклоприсоединения 3-метилен-индолон **94** с *in situ* генерируемым из *N*-бензил-*N*-метоксиметил-*N*-триметилсилилметиламина [149] азометинилидом (R = CHPh), в смеси трифторуксусная кислота–толуол получено про-

изводное пирролидина **95a** с количественным выходом, но с низкой диастереоселективностью (*dr* 65:35, схема 33). Усиление стерического затруднения при группе R = CHPh₂ азометинилида не влияет на стереоселективность реакции (**95b** *dr* 66:34). В реакции Дильса–Альдера индолон **94** с избытком 2,3-диметил-1,3-бутадиена в присут-

Схема 35.

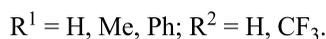
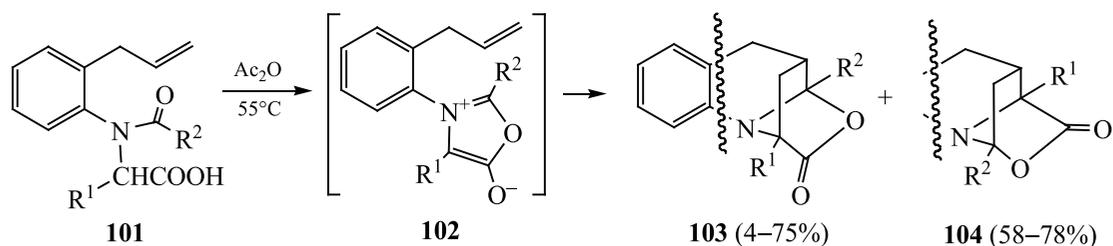
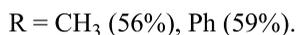
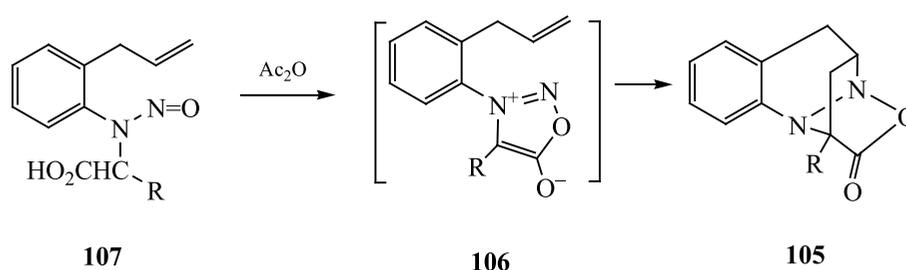


Схема 36.



ствии $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ образуется аддукт **96** (соотношение *син:анти* = 88:12) (схема 33) [150].

Заслуживают внимания эффекты атропоизомерной индукции при взаимодействии смеси энантиомеров аксиально-хирального дипольрофила с активной дипольной молекулой. Так, бензонитрооксид, генерируемый из *N*-фенилгидроксиимина **97** действием гипохлорита натрия, вступает в реакцию [3+2]-циклоприсоединения с *N*-арил-5-метилиденимидазол-2,4-дионом **98** с образованием имидазолизоксазол-спиросочлененных соединений **99** и **100**, во всех случаях *анти*-изомеры преобладают (схема 34). Существует некоторая зависимость соотношения *анти*- и *син*-аддитивных продуктов от природы заместителя R в арильной группе гидантоина **98**. Наибольший вклад в атропоизомерную индукцию при циклоприсоединении вносят 2-нитро-, 2-фенильная и 2-*трет*-бутильная группы в арильном фрагменте, благоприятствующие предпочтительному *анти*-[3+2]-циклоприсоединению [151, 152].

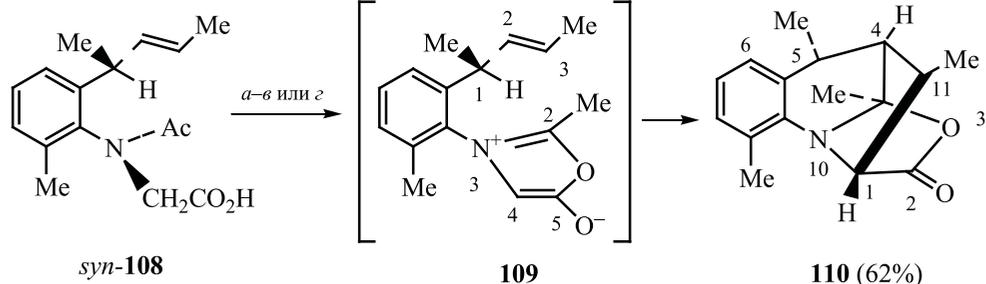
Впервые на реакции циклоприсоединения мюнхнонов, генерируемых из *N*-ацил-*N*-(2-аллилфенил)глицинов, обратил внимание А. Падва с коллегами [153–155]. Молекула аллилфенилгли-

цина **101** представляет собой смесь двух атропоизомеров. Тем не менее, это не влияет на структуру продуктов трансформации мюнхнона **102**, генерируемого при нагревании соединения **101** в уксусном или трифторуксусном ангидридах при 55°C . Обусловлено это тем, что стереоцентр на α -углеродном атоме аминокислоты при образовании мюнхнона теряется. Последующая вторая стадия – внутримолекулярное [3+2]-циклоприсоединение мюнхнона к олефиновой группе – приводит к смеси региоизомеров оксазолохинолинов **103**, **104** (схема 35).

При образовании единственных оксадиазоло[3,2-*a*]цинолинов **105** [156, 157] при внутримолекулярном дипольном циклоприсоединении сиднонов **106**, на стадии их генерирования из атропоизомеров нитрозоаминокислот **107** при обработке их уксусным ангидридом, стереоцентр при α -углеродном атоме аминокислоты также исчезает (схема 36).

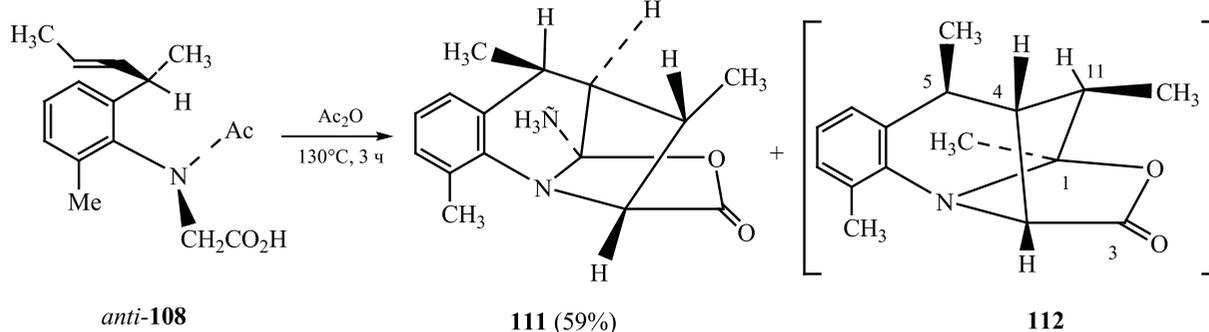
В более поздних работах были исследованы атропоизомеры, у которых кроме оси хиральности существует центр хиральности при *орто*-алкенильном заместителе. В таких системах в случае аналогов, у которых при втором *орто*-положении

Схема 37.



a, Ac₂O, 130°C, 2 ч; *b*, изопропенилацетат, кипячение, 6 ч; *в*, EtO₂CCl, Et₃N, PhH, кипячение, 3 ч; *г*, дициклогексилкарбодиимид.

Схема 38.



нет метильного заместителя, взаимопревращение изомеров происходит при низких температурах [158, 159]. При появлении метильной группы при втором *орто*-углеродном атоме ароматического кольца взаимные переходы этих изомеров становятся практически невозможными и при более жестких условиях реакции. Устойчивые атропоизомерные производные глицина могут быть выделены в чистом виде. При нагревании изомера кислоты *syn*-**108** с ангидридами карбоновых кислот, алкилкарбодиимидом или изопропенилацетатом, в качестве главного продукта реакции внутримолекулярного циклоприсоединения мюнхнона **109**, генерируемого в этих условиях, образуется гетероцикл **110** (схема 37) [160].

Метаноксазолохинолин **111** образуется из изомера *anti*-**108** в качестве основного продукта реакции (содержание неиндивидуализированного предполагаемого изомера, **112** по данным ЯМР ¹H, достигает ≈12%) (схема 38).

Эффекты атропоизомерии 2-(2-циклопентен-1-ил)аналогов не менее драматичны. При нагревании смеси атропоизомеров соединений **113a**,

б в Ac₂O *анти*-изомер исчезает из реакционной смеси с образованием гетероциклов **114a, б**. В отличие от аналога **115** мюнхон **116**, полученный из *син*-изомеров, не вступает в реакцию циклоприсоединения, поэтому кислоты *syn*-**113a, б** после обработки реакционной смеси водой возвращаются без изменений. Кипячение индивидуальных образцов *syn*-**113a, б** кислоты в уксусном ангидриде с увеличением времени реакции до 10 ч приводит к появлению минорных гетероциклов **117a, б** (схема 39). Основными продуктами циклоприсоединения и в этом случае являются изомеры **114a, б** [161, 162].

Наблюдаемое в спектрах ЯМР некоторых амидов динамическое равновесие удвоенных сигналов протонов и атомов углерода обусловлено ротацией по оси атом азота—ацильный фрагмент [163, 164]. В редких случаях торможение вращения по этой связи достаточно жесткое, что может отразиться на структуре продуктов реакции. Есть пример влияния этой изомерии на направление внутримолекулярного [3+2]-циклоприсоединения. Было показано, что при нагревании амида *E*-**118** образуется трицикл **119** с хорошим выходом. В то

Схема 39.

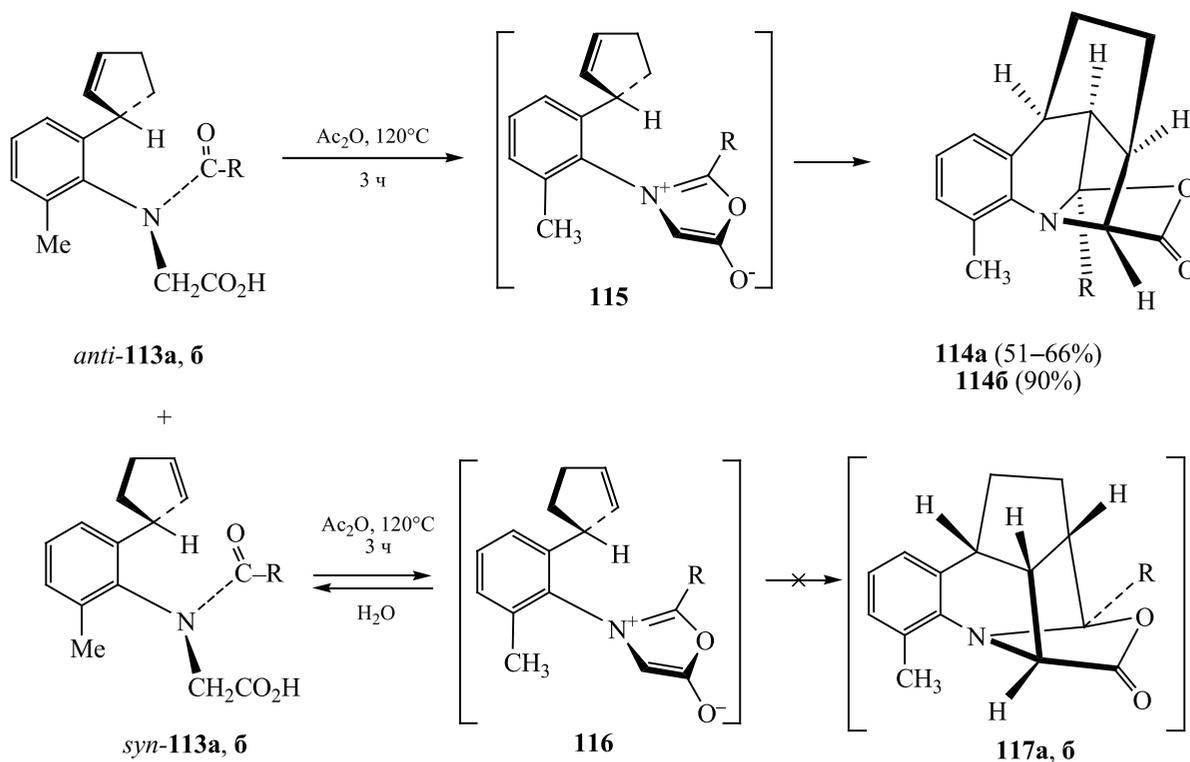
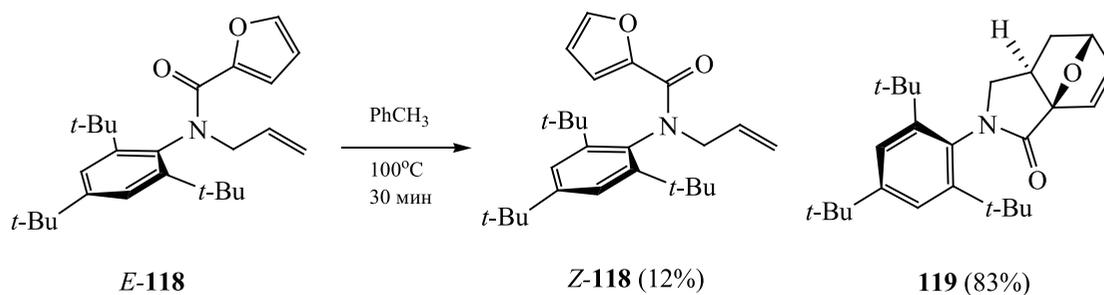
R = 4-NO₂C₆H₄ (а), CH₃ (б).

Схема 40.



же время при аналогичных условиях продукт внутримолекулярной циклизации не может быть получен из *транс*-ротамера *Z*-118 (схема 40) [165].

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, синтез и изучение свойств стереоизомерных молекул является одним из важнейших направлений исследований в области органической химии. В подавляющем большинстве известных случаев конформационные особенности полученных соединений зависят от комбинации различных структурных, кинетических, термодинамических факторов, условий реакции

и природы растворителя. В этой области достигнуты определенные успехи в разработке методов получения некоторых ранее известных, а также новых представителей стереоизомерных соединений, изучена биологическая активность, в том числе изомеров, имеющих незначительное время полупревращения. В представленном обзоре проанализированы современные стратегии конструирования и выделения новых стереоизомерных металлоорганических комплексов, приведены примеры индукции их хиральности в структуре продукта катализируемой ими реакции, новые подходы к синтезу атропоизомерных гетероци-

клов, карбоаналогов и циклофанов. Рассмотрены реакции переноса аксиальной изомерии исходного субстрата в центр хиральности в структуре аддукта меж(внутри)молекулярного циклоприсоединения, циклоконденсации и других типов циклизации. Предполагается, что обнаруженные необычные превращения таких соединений, новые разработки по индукции аксиальной хиральности могут быть полезны в асимметрическом синтезе природных и биологически активных соединений, а также лигандов.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках программы «Разработка, направленный синтез и исследование биологической активности функционализированных бензоконденсированных гетероциклов, полигетеромоно-, бициклических N,N-, N,O-, S,O-содержащих систем и производных урацила» правительственного задания (тема № АААА-А19-119011790021-4).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковальская С.С., Козлов Н.Г., Дикусар Е.А. // ЖОРХ. 2009. Т. 45. Вып. 2. С. 197; *Koval'skaya S.S., Kozlov N.G., Dikumar E.A.* // Russ. J. Org. Chem. 2009. Vol. 45. N 2. P. 185. doi 10.1134/S1070428009020067
2. Колодяжный О.И. // ЖОХ. 2017. Т. 87. Вып. 3. С. 416; *Kolodiazhnyi O. I.* // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 3. P. 425. doi 10.1134/S1070363217030112
3. Li Z.-M., Li Y.-W., Cao X.-P., Chow H.-F., Kuck D. // J. Org. Chem. 2018. Vol. 83. N 7. P. 3433. doi 10.1021/acs.joc.8b00375
4. Harris T., dos Passos Gomes G., Ayad S., Clark R.J., Lobodin V.V., Tuscan M., Hanson K., Alabugin I.V. // Chem. 2017. Vol. 3. N 4. P. 629. doi 10.1016/j.chempr.2017.07.011
5. Гатауллин Р.Р., Лухачёва Н.А., Супоницкий К.Ю., Абдрахманов И.Б. // ЖОРХ. 2007. Т. 43. Вып. 9. С. 1316; *Gataullin R.R., Likhacheva N.A., Suponitskii K.Yu., Abdrakhmanov I.B.* // Russ. J. Org. Chem. 2007. Vol. 43. N 9. P. 1310. doi 10.1134/S1070428007090096
6. Ranasinghe P., Olivares C., Champion W., Jr., Lee C. // Science J. Chem. 2019. Vol. 7. N 2. P. 39. doi 10.11648/j.sjc.20190702.12
7. Yang C., Zhou D., Shen Z., Wilson D.M., Renner M., Miner J.N., Girardet J.-L., Lee C.A. // Drug. Metab. Dispos. 2019. Vol. 47. N 2. P. 104. doi 10.1124/dmd.118.084905
8. Гатауллин Р. Р. // ЖОРХ. 2019. Т. 55. Вып. 9. С. 1321; *Gataullin R.R.* // Russ. J. Org. Chem. 2019. Vol. 55. N 9. P. 1247. doi 10.1134/S107042801909001X
9. Sebastian R., Ayyavu T., Perumal R. // J. Heterocycl. Chem. 2016. Vol. 53. N 3. P. 993. doi 10.1002/jhet.2308
10. Bringmann G., Gulder T., Gulder T.A.M., Breuning M. // Chem. Rev. 2011. Vol. 111. N 2. P. 563. doi 10.1021/cr100155e
11. Kozłowski M.C., Morgan B.J., Linton E.C. // Chem. Soc. Rev. 2009. Vol. 38. N 11. P. 3193. doi 10.1039/B821092F
12. Hamad Elgazwy A.-S.S. // J. Heterocycl. Chem. 2006. Vol. 43. N 5. P. 1151. doi 10.1002/jhet.5570430503
13. Glunz P.W. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2018. Vol. 28. N 2. P. 53. doi 10.1016/j.bmcl.2017.11.050
14. Zimmer R., Dekaris V., Knauer M., Schefzig L., Reissig H.-U. // Synth. Commun. 2009. Vol. 39. N 6. P. 1012. doi 10.1080/00397910802455080
15. Siegel J.S. // Synlett. 2018. Vol. 29. N 16. P. 2120. doi 10.1055/s-0037-1610998
16. Kumarasamy E., Raghunathan R., Sibi M.P., Sivaguru J. // Chem. Rev. 2015. Vol. 115. N 20. P. 11239. doi 10.1021/acs.chemrev.5b00136
17. Clayden J., Moran W.A., Edwards P.J., LaPlante S.R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. Vol. 48. N 35. P. 6398. doi 10.1002/anie.200901719
18. LaPlante S.R., Fader L.D., Fandrick H.R., Fandrick D.R., Huckle O., Kemper R., Miller S.P.F., Edwards P.J. // J. Med. Chem. 2011. Vol. 54. N 20. P. 7005. doi 10.1021/jm200584g
19. LaPlante S.R., Edwards P.J., Fader L.D., Jakalian A., Huckle O. // ChemMedChem. 2011. Vol. 6. N 3. P. 505. doi 10.1002/cmdc.201000485
20. Clayden J., Johnson P., Pink J.H., Helliwell M. // J. Org. Chem. 2000. Vol. 65. N 21. P. 7033. doi 10.1021/jo0007074
21. Ates A., Curran D.P. // J. Am. Chem. Soc. 2001. Vol. 123. N 21. P. 5130. doi 10.1021/ja010467p
22. Ahmed A., Bragg R.A., Clayden J., Lal L.W., McCarthy C., Pink J.H., Westlund N., Yasin S.A. // Tetrahedron. 1998. Vol. 54. N 43. P. 13277. doi 10.1016/S0040-4020(98)00814-X
23. Thayumanavan S., Beak P., Curran D.P. // Tetrahedron Lett. 1996. Vol. 37. N 17. P. 2899. doi 10.1016/0040-4039(96)00439-X
24. Clayden J., Johnson P., Pink J.H. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 2001. P. 371. doi 10.1039/B008678I
25. Clayden J., Lai L.W., Helliwell M. // Tetrahedron. 2004. Vol. 60. N 20. P. 4399. doi 10.1016/j.tet.2004.01.101
26. Clayden J., Lund A., Vallverdoff L., Helliwell M. // Nature. 2004. Vol. 431. P. 966. doi 10.1038/nature02933

27. Hirata T., Takahashi I., Suzuki Y., Yoshida H., Hasegawa H., Kitagawa O. // *J. Org. Chem.* 2016. Vol. 81. N 1. P. 318. doi 10.1021/acs.joc.5b02387
28. Fugard A.J., Lahdenperä A.S.K., Tan J.S.J., Mekareeya A., Paton R.S., Smith M.D. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. Vol. 58. N 9. 2795. doi 10.1002/anie.201814362
29. Barrett K.T., Miller S.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135. N 8. 2963. doi 10.1021/ja400082x
30. Di Iorio N., Champavert F., Erice A., Righi P., Mazzanti A., Bencivenni G. // *Tetrahedron.* 2016. Vol. 72, N 34. P. 5191. doi 10.1016/j.tet.2016.02.052
31. Hasegawa F., Yasukawa Y., Kawamura K., Tsuchikawa H., Murata M. // *Asian J. Org. Chem.* 2018. Vol. 7. N 8. P. 1648. doi 10.1002/ajoc.201800247
32. Kinoshita S., Kamikawa K. // *Tetrahedron.* 2016. Vol. 72. N 34. P. 5202. doi 10.1016/j.tet.2015.11.053
33. Brandes S., Bella M., Kjærsgaard A., Jørgensen K.A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. Vol. 45. N 7. P. 1147. doi 10.1002/anie.200503042
34. Crawford J.M., Stone E.A., Metrano A.J., Miller S.J., Sigman M.S. // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. Vol. 140. N 3. P. 868. doi 10.1021/jacs.7b11303
35. Diener M.E., Metrano A.J., Kusano S., Miller S.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137. N 38. P. 12369. doi 10.1021/jacs.5b07726
36. Li S.-L., Yang C., Wu Q., Zheng H.-L., Li X., Cheng J.-P. // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. Vol. 140. N 40. P. 12836. doi 10.1021/jacs.8b06014
37. Shirakawa S., Liu K., Maruoka K. // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134. N 2. P. 916. doi 10.1021/ja211069f
38. He C., Hou M., Zhu Z., Gu Z. // *ACS Catal.* 2017. Vol. 7. N 8. P. 5316. doi 10.1021/acscatal.7b01855
39. Fan V., Zhang X., Li C., Z. Gu Z. // *ACS Catal.* 2019. Vol. 9. N 3. P. 2286. doi 10.1021/acscatal.8b04789
40. Reznikov A.N., Klimochkin Yu.N. // *Synthesis.* 2020. Vol. 52. N 6. P. 781. doi 10.1055/s-0039-1690044
41. Mudi P.K., Mahato R.K., Joshi M., Paul S., Choudhury A.R., Biswas B. // *J. Mol. Struct.* 2020. Vol. 1200. P. 127083. doi 10.1016/j.molstruc.2019.127083
42. Francos J., Elorriaga D., Crochet P., Cadierno V. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. Vol. 387. P. 199. doi 10.1016/j.ccr.2019.02.014
43. Liu X., Hamon J.-R. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. Vol. 389. P. 94. doi 10.1016/j.ccr.2019.03.010
44. Nardis S., Mandoj F., Stefanelli M., Paolesse R. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. Vol. 388. P. 360. doi 10.1016/j.ccr.2019.02.034
45. Sabuzi F., Pomarico G., Floris B., Valentini F., Galloni P., Conte V. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. Vol. 385. P. 100. doi 10.1016/j.ccr.2019.01.013
46. Baumgartner J., Bergman R.G., Kayser B., Klupinski T.P., Park Y.K., Völlhardt K.P.C., West M.J., Zhu B. // *Synthesis.* 2019. Vol. 51. N 11. P. 2409. doi 10.1055/s-0037-1611736
47. Nguyen Q.T., Lam Q.H., Thi P.N.P., Nguyen V.T. // *Sci. J. Chem.* 2019. Vol. 7. N 2. P. 49. doi 10.11648/j.sjc.20190702.13
48. Yoshino T., Matsunaga S. // *Synlett.* 2019. Vol. 30. N 12. P. 1384. doi 10.1055/s-0037-1611814
49. Akinyele O.F., Akinnusi T.O., Ajayeoba T.A., Ayeni A.O., Durosinmi L.M. // *Sci. J. Chem.* 2019. Vol. 7. N 3. P. 67. doi 10.11648/j.sjc.20190703.13
50. Ehnbohm A., Ghosh S.K., Lewis K.G., Gladysz J.A. // *Chem. Soc. Rev.* 2016. Vol. 45. N 24. P. 6799. doi 10.1039/C6CS00604C
51. Распопова Е.А., Морозов А.Н., Буланов А.О., Попов Л.Д., Щербаков И.Н., Левченков С.И., Коган В.А. // *ЖОХ.* 2012. Т. 82. Вып. 8. С. 1396; Rasporova E.A., Morozov A.N., Bulanov A.O., Popov L.D., Shcherbakov I.N., Levchenkov S.I., Kogan V.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2012. Vol. 82. N 8. P. 1457. doi 10.1134/S1070363212080233
52. Попов Л.Д., Зайченко Н.И., Венедиктова О.В., Валова Т.М., Баращевский В.А., Шуенок А.И., Кольцова Л.С., Левченков С.И., Коган В.А. // *ЖОХ.* 2014. Т. 84. Вып. 5. С. 843; Popov L.D., Zaichenko N.L., Venidiktova O.V., Valova T.M., Barachevskii V.A., Shienok A.I., Kol'tsova L.S., Levchenkov S.I., Kogan V.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2014. Vol. 84. N 5. P. 934. doi 10.1134/S1070363214050259
53. Curtis N.F., Coles M.P. // *Polyhedron.* 2017. Vol. 127. P. 369. doi 10.1016/j.poly.2017.02.014
54. Криушкина М.А., Борисов А.В., Пахомов Г.Л., Шапошников Г.П. // *ЖОХ.* 2010. Т. 80. Вып. 12. С. 2034; Kriushkina M.A., Borisov A.V., Pakhomov G.L., Shaposhnikov G.P. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2010. Vol. 80. N 12. P. 2495. doi 10.1134/S1070363210120169
55. Feldman J., Vo G.D., McLaren C.D., Gehret T.C., Park K.-H., Meth J.S., Marshall W.J., Buriak J., Bryman L.M., Dobbs K.D., Scholz T.H., Zane S.G. // *Organometallics.* 2015. Vol. 34. N 15. P. 3665. doi 10.1021/acs.organomet.5b00198
56. Canac Y., Chauvin R. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010. N 16. P. 2325. doi 10.1002/ejic.201000190
57. Lovett D.M., Thierer L.M., Santos E.E.P., Hardie R.L., Dougherty W.G., Piro N.A., Kassel W.S., Cromer B.M., Coughlin E.B., Zubris D.L. // *J. Organometal. Chem.* 2018. Vol. 863. P. 44. doi 10.1016/j.jorganchem.2018.03.012
58. Howarth A.J., Davies D.L., Lelj F., Wolf M.O., Patrick B.O. // *Dalton Trans.* 2012. Vol. 41. N 34. P. 10150. doi 10.1039/C2DT31120H
59. Njogu R.E.N., Fodran P., Njenga L.W., Kariuki D.K., Yusuf A.O., Scheblykin I., Wendt O.F., Wallentin C.-J. // *Synlett.* 2019. Vol. 30. N 7. P. 792. doi 10.1055/s-0037-1611716

60. *Marchi E., Sinisi R., Bergamini G., Tragni M., Monari M., Bandini M., Ceroni P.* // *Chem. Eur. J.* 2012. Vol. 18. N 28. P. 8765. doi 10.1002/chem.201200709
61. *Yang X., VenkatRamani S., Beto C.C., Del Castillo T.J., Ghiviriga I., Abboud K.A., Veige A.S.* // *Organometallics*. 2017. Vol. 36. N 7. P. 1352. doi 10.1021/acs.organomet.7b00067
62. *Liulkovich L.S., Pukhovskaya S.G., Ivanova Yu.B., Gladkov L.L., Kruk M.M.* // *J. Appl. Spectrosc.* 2020. Vol. 86. N 6. P. 1014. doi 10.1007/s10812-020-00933-3.
63. *Wang H., Li J., Scheidt W.R.* // *J. Porph. Phthal.* 2018. Vol. 22. N 11. P. 981. doi 10.1142/S1088424618500943
64. *Белых Д.В., Худаева И.С., Буравлев Е.В., Чукичева И.Ю., Шевченко О.Г., Кучин А.В.* // *ЖОРХ*. 2017. Т. 53. Вып. 4. С. 603; *Belykh D.V., Khudyayeva I.S., Buravlev E.V., Chukicheva I.Yu., Shevchenko O.G., Kutchin A.V.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2017. Vol. 53. N 4. P. 610. doi 10.1134/S1070428017040182
65. *Белых Д.В., Тарабукина И.С., Груздев И.В., Кучин А.В.* // *ЖОРХ*. 2009. Т. 45. Вып. 3. С. 461; *Belykh D.V., Tarabukina I.S., Gruzdev I.V., Kutchin A.V.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2009. Vol. 45. N 3. P. 452. doi 10.1134/S1070428009030191
66. *Гусева Г.Б., Дудина Н.А., Антина Е.В., Вьюгин А.И., Семейкин А.С.* // *ЖОХ*. 2008. Т. 78. Вып. 6. С. 987; *Guseva G.B., Dudina N.A., Antina E.V., V'yugin A.I., Semeikin A.S.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2008. Vol. 78. N 6. P. 1215. doi 10.1134/S1070363208060200
67. *Симонов О.Р., Зайцева С.В., Койфман О.И.* // *ЖОХ*. 2008. Т. 78. Вып. 6. С. 1033; *Simonov O.R., Zaitseva S.V., Koifman O.I.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2008. Vol. 78. N 6. P. 1260. doi 10.1134/S1070363208060285
68. *Иванова Ю.Б., Толдина О.В., Шейнин В.Б., Мамардашвили Н.Ж.* // *ЖОРХ*. 2007. Т. 43. Вып. 9. С. 1401; *Ivanova Yu.B., Toldina O.V., Sheinin V.B., Mamardashvili N.Zh.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2007. Vol. 43. N 9. P. 1397. doi 10.1134/S1070428007090230
69. *Amaravathi M., Rajitha B., Rao M.K., Sitadevi P.* // *J. Heterocycl. Chem.* 2007. Vol. 44. N 4. P. 821. doi 10.1002/jhet.5570440411
70. *Wang Y.-Q., Pan Y., Gao W.-Q., Wu Y., Liu C.-H., Zhu Y.-Y.* // *Tetrahedron*. 2019. Vol. 75. N 28. P. 3809. doi 10.1016/j.tet.2019.04.023
71. *Bosque R., Crespo M., Escola A., Font-Bardia M.* // *J. Organometallic Chem.* 2018. Vol. 854, P. 122. doi 10.1016/j.jorganchem.2017.11.020.
72. *Bukhryakov K.V., Schrock R.R., Hoveyda A.H., Tsay C., Müller P.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. Vol. 140. N 8. P. 2797. doi 10.1021/jacs.8b00499
73. *Xu W.-R., Wang X.-R., Chow H.-F., Kuck D.* // *Synthesis*. 2019. Vol. 51. N 10. P. 2116. doi 10.1055/s-0037-1612122
74. *Ohyama J., Hitomi Y., Higuchi Y., Tanaka T.* // *Top. Catal.* 2009. Vol. 52. N 6–7. P. 852. doi 10.1007/s11244-009-9229-x
75. *Sun W., Gu H., Lin X.* // *J. Org. Chem.* 2018. Vol. 83. N 7. P. 4034. doi 10.1021/acs.joc.8b00422
76. *Zhao Z.-B., Shi L., Li Y., Meng F.-J., Zhou Y.-G.* // *Org. Biomol. Chem.* 2019. Vol. 17. N 26. P. 6364. doi 10.1039/C9OB01158G
77. *Jiang X., Beiger J.J., Hartwig J.F.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. Vol. 139. P. 87. doi 10.1021/jacs.6b11692
78. *Rae J., Frey J., Jerhaoui S., Choppin S., Wencel-Delord J., Colobert F.* // *ACS Catal.* 2018. Vol. 8. N 4. P. 2805. doi 10.1021/acscatal.7b04343
79. *Liu Z., Qiu P., Li J., Chen G., Chen Y., Liu H., She Z.* // *Tetrahedron*. 2018. Vol. 74. N 7. P. 746. doi 10.1016/j.tet.2017.12.057
80. *Hou J.-Q., Wang B.-L., Han C., Xu J., Wang Z., He Q.-W., Zhang P.-L., Zhao S.-M., Pei X., Wang H.* // *Org. Biomol. Chem.* 2018. Vol. 16. N 44. P. 8513. doi 10.1039/C8OB02433B.
81. *Guo T., Yuan B.-H., Liu W.-J.* // *Org. Biomol. Chem.* 2018. Vol. 16. N 1. P. 57. doi 10.1039/C7OB02891A
82. *Kanase Y., Kitada T., Tabata H., Makino K., Oshitari T., Ohashi H., Yoshinaga T., Natsugari H., Takahashi H.* // *Bioorg. Med. Chem.* 2018. Vol. 26. N 9. P. 2508. doi 10.1016/j.bmc.2018.04.013
83. *He X.-L., Zhao H.-R., Song X., Jiang B., Du W., Chen Y.-C.* // *ACS Catal.* 2019. Vol. 9. N 5. P. 4374. doi 10.1021/acscatal.9b00767
84. *Li X., Parkin S.R., Lehmler H.-J.* // *Environ Sci. Pollut. Res.* 2018. Vol. 25. N 17. P. 16402. doi 10.1007/s11356-017-9259-z
85. *Wang H., Wang L., Li Y., Zhang X., Tang P.* // *Chin. J. Chem.* 2019. Vol. 37. N 3. P. 255. doi 10.1002/cjoc.201800557
86. *Moulton B.E., Lynam J.M., Duhme-Klair A.-K., Zheng W., Lin Z., Fairlamb I.J.S.* // *Org. Biomol. Chem.* 2010. Vol. 8. N 23. P. 5398. doi https://doi.org/10.1039/C0OB00264J
87. *Muller C., Pidko E.A., Totev D., Lutz M., Spek A.L., van Santena R.A., Vogta D.* // *Dalton Trans.* 2007. P. 5372. doi 10.1039/B715197G
88. *Blug M., Guibert C., Le Goff X.-F., Mézailles N., Le Floch P.* // *Chem. Commun.* 2008. N 2. P. 201. doi 10.1039/b814886d
89. *Zhao L., Guo Z., Chen Y., Hu T., Wu D., Zhu Y.-F., Rowbottom M., Gross T.D., Tucci F.C., Struthers R.S., Xie Q., Chen C.* // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2008. Vol. 18. N 11. P. 3344. doi 10.1016/j.bmcl.2008.04.029
90. *Guo Z., Chen Y., Huang C.Q., Gross T.D., Pontillo J., Rowbottom M.W., Saunders J., Struthers S., Tucci F.C., Xie Q., Wade W., Zhu Y.-F., Wu D., Chen C.* // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2005. Vol. 15. N 10. P. 2519. doi 10.1016/j.bmcl.2005.03.057

91. *Boiadjev S.E., Lightner D.A.* // *Monatsh. Chem.* 2002. Vol. 133. N 11. P. 1469. doi 10.1007/s00706-002-0512-9
92. *Zheng S.-C., Wang Q., Zhu J.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. Vol. 58. N 27. P. 9215. doi 10.1002/anie.201903589
93. *Eto M., Yamaguchi K., Watanabe A., Harano K.* // *Tetrahedron.* 2014. Vol. 70. N 9. P. 1811. doi 10.1016/j.tet.2014.01.031
94. *Ito F., Moriguchi T., Yoshitake Y., Eto M., Yahara S., Harano K.* // *Chem. Pharm. Bull.* 2003. Vol. 51. N 6. P. 688. doi 10.1248/cpb.51.688
95. *Kitamura T., Harano K., Hizano T.* // *Chem. Pharm. Bull.* 1992. Vol. 40. N 9. P. 2255. doi 10.1248/cpb.40.2255
96. *Raut V.S., Jean M., Vanthuyne N., Roussel C., Constantieux T., Bressy C., Bugaut X., Bonne D., Rodriguez J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. Vol. 139. N 6. P. 2140. doi 10.1021/jacs.6b11079
97. *Коротаев В.Ю., Барков А.Ю., Ежикова М.А., Кодесс М.И., Сосновских В.Я.* // *ХГС.* 2015. Т. 51. № 6. С. 531; *Korotaev V.Yu., Barkov A.Yu., Ezhikova M.A., Kodess M.I., Sosnovskikh V.Ya.* // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2015. Vol. 51. N 6. P. 531. doi 10.1007/s10593-015-1733-2
98. *Коротаев В.Ю., Сосновских В.Я., Кутяшев И.Б., Кодесс М.И.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2006. № 11. 1945; *Korotaev V.Yu., Sosnovskikh V.Ya., Kutyashev I.B., Kodess M.I.* // *Russ. Chem. Bull.* 2006. Vol. 55. N 11. P. 2020. doi 10.1007/s11172-006-0546-y
99. *Коротаев В.Ю., Кутяшев И.Б., Ежикова М.А., Кодесс М.И., Сосновских В.Я.* // *ХГС.* 2015. Т. 51. № 8. С. 704; *Korotaev V.Yu., Kutyashev I.B., Barkov A.Yu., Ezhikova M.A., Kodess M.I., Sosnovskikh V.Ya.* // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2015. Vol. 51. N 8. P. 704. doi 10.1007/s10593-015-1762-x
100. *Bai H.-Y., Tan F.-X., Liu T.-Q., Zhu G.-D., Tian J.-M., Ding T.-M., Chen Z.-M., Zhang S.-Y.* // *Nat. Commun.* 2019. Vol. 10. N 3063. P. 1. doi 10.1038/s41467-019-10858-x
101. *Birepinte M., Robert F., Pinet S., Chabaud L., Pucheault M.* // *Org. Biomol. Chem.* 2020. Vol. 18. N 16. P. 3007. doi 10.1039/d0ob00421a
102. *Winterfeld K.A., Lavarda G., Guilleme J., Sekita M., Guldi D.M., Torres T., Bottari G.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. Vol. 139. N 15. P. 5520. doi 10.1021/jacs.7b01460
103. *Clayden J., Lund A., Youssef L.H.* // *Org. Lett.* 2011. Vol. 3. N 15. P. 4133. doi 10.1021/ol10167457
104. *Clayden J., Westlund N., Frampton C.S., Helliwell M.* // *Org. Biomol. Chem.* 2006. Vol. 4. N 3. P. 455. doi 10.1039/B514561A
105. *Kitajima M., Yamaguchi Y., Yanagisawa T., Kogure N., Ogata J., Kikura-Hanajiri R., Takayama H.* // *Tetrahedron.* 2019. Vol. 75. N 27. P. 3733. doi 10.1016/j.tet.2019.05.045
106. *Tabata H.* // *Yakugaku Zasshi.* 2013. Vol. 133. N 8. P. 857. doi 10.1248/yakushi.13-00169
107. *Burke E.W.D., Morris G.A., Vincent M.A., Hillier I.H., Clayden J.* // *Org. Biomol. Chem.* 2012. Vol. 10. N 4. P. 716. doi 10.1039/c1ob06490h
108. *Newhouse T., Lewis C.A., Baran P.S.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131. N 18. P. 6360. doi 10.1021/ja901573x
109. *Shinohara T., Deng H., Snapper M.L., Hoveyda A.H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. N 20. P. 7334. doi 10.1021/ja0517901
110. *Williams D.H., Bardsley B.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999. Vol. 38. N 9. P. 1172. doi 10.1002/(SI-CL)1521-3773(19990503)38:9<1172
111. *Burns N.Z., Krylova I.N., Hannoush R.N., Baran P.S.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131. N 26. P. 9172. doi 10.1021/ja903745s
112. *Pang Y., Wan N., Shi L., Wang C., Sun Z., Xiao R., Wang S.* // *Anal. Chim. Acta.* 2019. Vol. 1077. P. 288. doi 10.1016/j.aca.2019.05.059
113. *Okano A., Isley N.A., Boger D.L.* // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* 2017. Vol. 114. N 26. P. E5052. doi 10.1073/pnas.1704125114
114. *Boger D.L., Miyazaki S., Kim S.H., Wu J.H., Loiseleur O., Castle S.L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121. N 13. P. 3226. doi 10.1021/ja990189i
115. *Thakellapalli H., Farajidizaji B., Li S., Heller J.C., Zhang Y., Akhmedov N.G., Milsman C., Petersen J.L., Wang K.K.* // *J. Org. Chem.* 2018. Vol. 83. N 4. P. 2455. doi 10.1021/acs.joc.7b03081
116. *Wang J.-Q., Li J., Zhang G.-W., Chen C.-F.* // *J. Org. Chem.* 2018. Vol. 83. N 19. P. 11532. doi 10.1021/acs.joc.8b01437
117. *Ishichi Y., Ikeura Y., Natsugari H.* // *Tetrahedron.* 2004. Vol. 60. N 20. P. 4481. doi 10.1016/j.tet.2004.01.097
118. *Ikeura Y., Ishimaru T., Doi T., Kawada M., Fujishima A., Natsugari H.* // *Chem. Commun.* 1998. N 19. P. 2141. doi 10.1039/A805333B
119. *Natsugari H., Ikeura Y., Kamo I., Ishimaru T., Ishichi Y., Fujishima A., Tanaka T., Kasahara F., Kawada M., Doi T.* // *J. Med. Chem.* 1999. Vol. 42. N 19. P. 3982. doi 10.1021/jm990220r
120. *Paymode D.J., Ramana C.V.* // *ACS Omega.* 2017. Vol. 2. N 9. P. 5591. doi 10.1021/acsomega.7b00980
121. *Shchegravina E.S., Svirshchevskaya E.V., Schmalz H.-G., Fedorov A.Yu.* // *Synthesis.* 2019. Vol. 51. N 7. P. 1611. doi 10.1055/s-0037-1610673
122. *Tabata H., Yoneda T., Oshitari T., Takahashi H., Nat-*

- sugari H.* // J. Org. Chem. 2013. Vol. 78. N 12. P. 6264. doi 10.1021/jo401020y
123. *Brown C.J., Farthing A.C.* // Nature. 1949. Vol. 164. P. 915. doi 10.1038/164915b0.
124. *Xie E., Huang S., Lin X.* // Org. Lett. 2019. Vol. 21. N 10. P. 3682. doi 10.1021/acs.orglett.9b01127
125. *Mitra N.K., Meudom R., Gorden J.D., Merner B.L.* // Org. Lett. 2015. Vol. 17. N 11. P. 2700. doi 10.1021/acs.orglett.5b01102
126. *Wang Y., Yuan H., Lu H., Zheng W.H.* // Org. Lett. 2018. Vol. 20. N 9. P. 2555. doi 10.1021/acs.orglett.8b00711
127. *Jayasundera K.P., Engels T.G.W., Lun D.J., Mungalpara M.N., Plieger P.G., Rowlands G.J.* // Org. Biomol. Chem. 2017. Vol. 15. N 42. P. 8975. doi 10.1039/c7ob02393f
128. *Milhau L., Guiry P.J.* // Top. Organomet. Chem. 2012. Vol. 38. P. 95. doi 10.1007/3418_2011_9
129. *Giuliano M.W., Miller S.J.* // Top. Curr. Chem. 2015. Vol. 372. P. 157. doi 10.1007/128_2015_653
130. *Cunillera A., Godard C., Ruiz A.* // Top. Organomet. Chem. 2018. Vol. 61. P. 99. doi 10.1007/3418_2017_176
131. *Zhao K., Duan L., Xu S., Jiang J., Fu Y., Gu Z.* // Chem. 2018. Vol. 4. N 3. P. 599. doi 10.1016/j.chempr.2018.01.017
132. *Gataullin R.R., Mescheryakova E.S., Sultanov R.M., Fatykhov A.A., Khalilov L.M.* // Synthesis. 2019. Vol. 51. N 18. P. 3485. doi 10.1055/s-0039-1689971
133. *Wada Y., Matsumoto A., Asano K., Matsubara S.* // RSC Adv. 2019. Vol. 9. N 54. P. 31654. doi 10.1039/c9ra05532k
134. *Watterson S.H., De Lucca G.V., Shi Q., Langevine C.M., Liu Q., Batt D.G., Bertrand M.B., Gong H., Dai J., Yip S., Li P., Sun D., Wu D.-R., Wang C., Zhang Y., Traeger S.C., Pattoli M.A., Skala S., Cheng L., Obermeier M.T., Vickery R., Discenza L.N., D'Arienzo C.J., Zhang Y., Heimrich E., Gillooly K.M., Taylor T.L., Pulicichio C., McIntyre K.W., Galella M.A., Tebben A.J., Muckelbauer J.K., Chang C., Rampulla R., Mathur A., Salter-Cid L., Barrish J.C., Carter P.H., Fura A., Burke J.R., Tino J.A.* // J. Med. Chem. 2016. Vol. 59. N 19. P. 9173. doi 10.1021/acs.jmedchem.6b01088
135. *Wisniewski S.R., Carrasquillo-Flores R., Lora Gonzalez F., Ramirez A., Casey M., Soumeillant M.C., Razler T.M., Mack B.* // Org. Proc. Res. Dev. 2018. Vol. 22. N 10. P. 1426. doi 10.1021/acs.oprd.8b00246
136. *Gonzalez F.L., Wisniewski S.R., Katipally K., Stevens J.M., Rosso V., Mack B., Razler T.M.* // Org. Proc. Res. Dev. 2019. Vol. 23. N 6. P. 1143. doi 10.1021/acs.oprd.8b00398.
137. *Дьяконов В.А., Кадикова Г.Н., Халилов Л.М., Джемилев У.М.* // ЖОрХ. 2018. Т. 54. Вып. 6. С. 833; *D'yakonov V.A., Kadikova G.N., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M.* // Russ. J. Org. Chem. 2018. Vol. 54. N 6. P. 832. doi 10.1134/S1070428018060027
138. *Amador A.G., Sherbrook E.M., Lu Z., Yoon T.P.* // Synthesis. 2018. Vol. 50. N 3. P. 539. doi 10.1055/s-0036-1591500
139. *Шевелев С.А., Старосотников А.М.* // ХГС. 2013. № 1. С. 102; *Shevelev S.A., Starosotnikov A.M.* // Chem. Heterocycl. Compd. 2013. Vol. 49. N 1. P. 92. doi 10.1007/s10593-013-1233-1
140. *Chang X.-P., Zheng Y., Cui G., Fanga W.-H., Thiel W.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. Vol. 18. N 35. P. 24713. doi 10.1039/c6cp04919b
141. *Anderson L.L.* // Asian J. Org. Chem. 2016. Vol. 5. N 1. P. 9. doi 10.1002/ajoc.201500211
142. *Jovanović J.P., Bogdanović G.A., Damljanović I.* // Synlett. 2017. Vol. 28. N 5. P. 664. doi 10.1055/s-0036-1588678
143. *Великородов А.В., Имашева А.К., Куанчалиева А.К., Поддубный О.Ю.* // ЖОрХ. 2010. Т. 46. Вып. 7. С. 975; *Velikorodov A.V., Imasheva N.M., Kuanchaliev A.A., Poddubnyi O.Yu.* // Russ. J. Org. Chem. 2010. Vol. 46. N 7. P. 971. doi 10.1134/S1070428010070031
144. *Носачев С.Б., Поддубный О.Ю., Великородов А.В., Тырков А.Г.* // ЖОрХ. 2010. Т. 46. Вып. 5. С. 683; *Nosachev S.B., Poddubnyi O.Yu., Velikorodov A.V., Tyrkov A.G.* // Russ. J. Org. Chem. 2010. Vol. 46. N 5. P. 674. doi 10.1134/S1070428010050131
145. *Великородов А.В., Поддубный О.Ю., Кривошеев О.О., Титова О.Л.* // ЖОрХ. 2011. Т. 47. Вып. 3. С. 409; *Velikorodov A.V., Poddubnyi O.Yu., Krivosheev O.O., Titova O.L.* // Russ. J. Org. Chem. 2011. Vol. 47. N 3. P. 402. doi 10.1134/S1070428011030122
146. *Великородов А.В., Поддубный О.Ю., Куанчалиева А.К., Кривошеев О.О.* // ЖОрХ. 2010. Т. 46. Вып. 12. С. 1816; *Velikorodov A.V., Poddubnyi O.Yu., Kuanchaliev A.A., Krivosheev O.O.* // Russ. J. Org. Chem. 2010. Vol. 46. N 12. P. 1826. doi 10.1134/S1070428010120067
147. *Великородов А.В., Поддубный О.Ю., Ионова В.А., Титова О.Л.* // ЖОрХ. 2011. Т. 47. Вып. 10. С. 1566; *Velikorodov A.V., Poddubnyi O.Yu., Ionova V.A., Titova O.L.* // Russ. J. Org. Chem. 2011. Vol. 47. N 10. P. 1596. doi 10.1134/S1070428011100265
148. *Wang K.-K., Li Y.-L., Wang Z.-Y., Ma X., Mei Y.-L., Zhang S.-S., Chen R.* // J. Heterocycl. Chem. 2020. Vol. 57. N 3. P. 1456. doi 10.1002/jhet.3878
149. *Carey J.S.* // J. Org. Chem. 2001. Vol. 66. N 7. P. 2526. doi 10.1021/jo001797f
150. *Nakazaki A., Mori A., Kobayashi S., Nishikawa T.* // Tetrahedron Lett. 2012. Vol. 53. N 52. P. 7131. doi 10.1016/j.tetlet.2012.10.092

151. *Said A.M., Savage G.P.* // J. Org. Chem. 2011. Vol. 76. N 16. P. 6946. doi 10.1021/jo2011818
152. *Harding S.L., Savage G.P.* // Org. Biomol. Chem. 2012. Vol. 10. N 24. P. 4759. doi 10.1039/c2ob25271f
153. *Padwa A., Gingrich H.L., Lim R.* // Tetrahedron Lett. 1980. Vol. 21. N 36. P. 3419. doi 10.1016/S0040-4039(00)78704-1
154. *Padwa A., Gingrich H.L., Lim R.* // J. Org. Chem. 1982. Vol. 47. N 12. P. 2447. doi 10.1021/jo00133a041
155. *Padwa A., R.Lim, MacDonald J.G.* // J. Org. Chem. 1985. Vol. 50. N 20. P. 3816. doi 10.1021/jo00220a027
156. *Meier H., Heimgartner H.* // Helv. Chim. Acta. 1977. Vol. 60. N 3. P. 1087. doi 10.1002/hlca.19770600333
157. *Meier H., Heimgartner H., Schmid H.* // Helv. Chim. Acta. 1986. Vol. 69. N 4. P. 927. doi 10.1002/hlca.19860690421
158. *Мазгарова Г.Г., Фатыхов А.А., Гатауллин Р.Р.* // ЖОрХ. 2014. Т. 50. Вып. 8. С. 1172; *Mazgarova G.G., Fatykhov A.A., Gataullin R.R.* // Russ. J. Org. Chem. 2014. Vol. 50. N 8. P. 1155. doi 10.1134/S1070428014080144
159. *Мазгарова Г.Г., Фатыхов А.А., Гатауллин Р.Р.* // ЖОрХ. 2014. Т. 50. Вып. 9. С. 1361; *Mazgarova G.G., Fatykhov A.A., Gataullin R.R.* // Russ. J. Org. Chem. 2014. Vol. 50. N 9. P. 1346. doi 10.1134/S1070428014090188
160. *Bizhanova G.G., Suponitsky K.Yu., Vakhitova Yu.V., Gataullin R.R.* // Tetrahedron. 2017. Vol. 73. N 2. P. 109. doi 10.1016/j.tet.2016.11.038
161. *Гатауллин Р.Р., Ибатуллина З.А., Мещерякова Е.С., Фатыхов А.А., Халилов Л.М.* // ЖОрХ. 2017. Т. 53. Вып. 5. С. 688; *Gataullin R.R., Ibatullina Z.A., Mesheryakova E.S., Fatykhov A.A., Khalilov L.M.* // Russ. J. Org. Chem. 2017. Vol. 53. N 5. P. 697. doi 10.1134/S1070428017050098
162. *Александрова Л.А., Фатыхов А.А., Гатауллина А.Р., Кантор Е.А., Гатауллин Р.Р.* // ЖОрХ. 2018. Т. 54. Вып. 10. С. 1507; *Alexandrova L.A., Fatykhov A.A., Gataullina A.R., Kantor E.A., Gataullin R.R.* // Russ. J. Org. Chem. 2018. Vol. 54. N 10. P. 1519. doi 10.1134/S1070428018100147
163. *Складчиков Д.А., Буранбаева Р.С., Фатыхов А.А., Иванов С.П., Гатауллин Р.Р.* // ЖОрХ. 2012. Т. 48. Вып. 12. С. 1579; *Skladchikov D.A., Buranbaeva R.S., Fatykhov A.A., Ivanov S.P., Gataullin R.R.* // Russ. J. Org. Chem. 2012. Vol. 48. N 12. P. 1550. doi 10.1134/S1070428012120093
164. *Складчиков Д.А., Супоницуй К.Ю., Абдрахманов И.Б., Гатауллин Р.Р.* // ЖОрХ. 2012. Т. 48. Вып. 7. С. 962; *Skladchikov D.A., Suponitskii K.Yu., Abdrakhmanov I.B., Gataullin R.R.* // Russ. J. Org. Chem. 2012. Vol. 48. N 7. P. 957. doi 10.1134/S1070428012070123
165. *Nakamura M., Takahashi I., Yamada S., Dobashi Y., Kitagawa O.* // Tetrahedron Lett. 2011. Vol. 52. N 1. P. 53. doi 10.1016/j.tetlet.2010.10.139

Axial-Chiral Metal Complexes, Carbo,- and Heterocycles: Modern Synthesis Strategies, Examples of Atropoisomerism Influence on the Reaction Product Structure

A. R. Gataullina^a and R. R. Gataullin^{b,*}

^a Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, 450062 Russia

^b Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa, 450054 Russia

*e-mail: gataullin@anrb.ru

Received May 12, 2020; revised May 12, 2020; accepted May 22, 2020

This review summarizes the data on the synthesis of new axially chiral or other types of complexes of platinum, iridium, molybdenum, porphyrin derivatives, subphthalocyanine-tetracyanobutadiene conjugates with unique photophysical properties, small carbo(hetero)cyclic and acyclic molecules, phosphabarrelenes. Approaches to the synthesis of some atropisomeric representatives of macrocycles and cyclophanes are considered. New examples of cyclizations are presented, the occurrence of chiral sites in which is controlled by stereoisomerism or axial chirality, which exist in the substrate molecules when they react with electrophilic, nucleophilic, radical-forming reagents, metal complexes, and enter into inter- or intramolecular cycloaddition reactions. Attention is also paid to the atroposelective conversion of münchnones generated from *ortho*-(alkenyl)phenyl substituted *N*-acylglycines, in which the rotation along the N–Ar bond is hindered.

Keywords: axial-chiral metal complexes, cyclophanes, atropisomer, metallodimer, intramolecular cycloaddition of münchnones