

КАТАЛІТИЧНЕ ЕНАНТІОСЕЛЕКТИВНЕ ОКИСНЕННЯ ОРГАНІЧНИХ СУЛЬФІДІВ В ПРИСУТНОСТІ КОМПЛЕКСІВ Mn^{II}

Лищенко Ю. Л.^{1,2}, Сотнік С. О.^{1,2}, Потаурай А. С.², Волочнюк Д. М.², Рябухін С. В.², Колотілов С. В.^{1,2}

¹Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України, Київ, Україна

²ТОВ «Науково-Виробниче Підприємство «СНАМІН», Київ, Україна
yuliy1908@gmail.com

Комплекси металів з полідентатними азотовмісними лігандами активно досліджуються як каталізатори широкого спектру органічних реакцій. Такі системи мають добру перспективу застосування для каталітичного окиснення органічних сульфідів до хіральних сульфоксидів, які широко використовуються в органічному синтезі та медичній хімії.

В роботі оптимізовано спосіб одержання енантімерно чистих сульфоксидів у присутності нового комплексу $Mn^{II}(L1)$ з лігандом L1, що містить похідну валіну (Рис. 1а), а також описаного раніше комплексу $Mn^{II}(L2)$ з лігандом L2, що відрізняється конфігурацією асиметричних центрів (Рис. 1б) [1], завдяки чому стало можливим одержання хіральних сульфоксидів в більш м'яких умовах порівняно з описаними в літературі – при охолодженні до $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (замість $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) і використанні 30 % водного розчину H_2O_2 (замість більш небезпечного 45 % розчину).

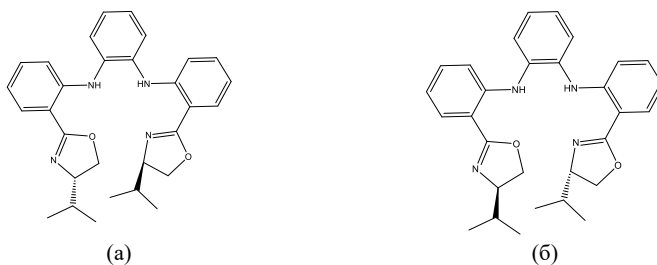


Рис. 1. Структурні формули лігандів L1 (а) L2 (б)

Шляхом окиснення ароматичних сульфідів – тіоанізолу, о-бромтіоанізолу, 3-(метилтіо)тіофену – перекисом водню в присутності $Mn^{II}(L2)$ одержано відповідні хіральні сульфоксиди з енантімерним надлишком до 98 % в масштабі до 1,2 г. На прикладі 3-(метилтіо)тіофену показано, що використання ізомерів $Mn^{II}(L1)$ та $Mn^{II}(L2)$ веде до утворення *S*- та *R*-ізомерів сульфоксиду з високою оптичною чистотою.

Перевагою розробленого способу є більш висока температура процесу, яка може досягатися при використанні "звичайної" льодо-соляної бані, та зниження концентрації вихідного перекису водню, завдяки чому робота стає більш безпечною. Вказані зміни способу стали можливими завдяки підбору концентрації каталізатору, перекису водню і допоміжного реагенту (адамтантанкарбонова кислота), додаванню перекису водню в дві стадії та використанню хлористого метилену як розчинника.

Розроблений спосіб має перспективу застосування для асиметричного селективного перетворення органічних сульфідів в сульфоксиди.

1. W. Dai, J. Li, B. Chen, G. Li, Ying Lv, L. Wang, S. Gao; Org. Lett. 2013, 15, 22, 5658–5661.