

На правах рукописи



ЗИМА Александра Михайловна

**Активные частицы каталитических систем на основе
негемовых комплексов железа для процессов селективного
C=C и C–H окисления пероксидом водорода и
пероксикарбоновыми кислотами**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Талзи Евгений Павлович

Официальные оппоненты: **Терентьев Александр Олегович**,
доктор химических наук, чл.-корр. РАН,
профессор, ФГБУН Институт
органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук,
заведующий лабораторией;

Приходченко Петр Валерьевич,
доктор химических наук,
ФГБУН Институт общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова Российской
академии наук,
заведующий лабораторией

Ведущая организация: ФГБУН Институт «Международный
томографический центр» Сибирского
отделения Российской академии наук

Защита состоится "19" июня 2019 г. в 16:00 часов на заседании диссертационного совета Д 003.012.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», адрес сайта <http://catalysis.ru>.

Автореферат разослан

"19" апреля 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н., доцент

Алексей Анатольевич Ведягин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Способность ферментативных систем осуществлять хемо-, регио- и стереоселективное окисление органических субстратов в мягких условиях стимулировала поиск синтетических систем, реализующих подобные превращения. В последние 20 лет достигнут значительный прогресс в использовании каталитических систем $(L)Fe^{II}/H_2O_2/RCOOH$ и $(L)Fe^{III}/H_2O_2/RCOOH$ (L = тетрадентатный N -донорный лиганд) для регио- и стереоселективного окисления $C-H$ и $C=C$ связей органических молекул. Предполагается, что активными частицами окисления в таких системах являются оксокомплексы железа(V) $((L)Fe^V=O)$. Поэтому понимание факторов, определяющих активность и селективность интермедиатов $(L)Fe^V=O$, важно для рационального поиска новых эффективных и селективных каталитических систем.

К началу нашего исследования в литературе имелось только несколько примеров наблюдения интермедиатов $(L)Fe^V=O$. Причем наиболее надежно эти частицы были идентифицированы в малоактивных, модельных системах. Исходя из этого, особый интерес представляет обнаружение частиц $(L)Fe^V=O$ в каталитических системах, пригодных для препаративного применения, изучение их свойств в реакциях с различными органическими субстратами и исследование факторов, влияющих на их активность и селективность.

Целью данной работы являлось изучение железо-кислородных интермедиатов, образующихся в каталитических системах $(L)Fe^{II}/H_2O_2/RCOOH$ и $(L)Fe^{III}/H_2O_2/RCOOH$ для селективного $C=C$ эпоксицирования и окислительного $C-H$ гидроксигирования алканов и аренов, и выявление факторов, влияющих на их реакционную способность.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Методом спектроскопии ЭПР при низких температурах ($-85\text{ }^{\circ}\text{C}$... $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$) детектировались оксокомплексы железа(V), ведущие селективное окисление органических субстратов каталитическими системами $(L)Fe^{III}(\mu-$

$\text{OH})_2\text{Fe}^{\text{III}}(L)$ /карбоновая кислота/окислитель, где L – тетрадентатный N -донорный аминопиридиновый лиганд. Проводилась оценка реакционной способности оксокомплексов железа(V) путем определения константы скорости второго порядка обнаруженных интермедиатов в $\text{C}=\text{C}$ эпоксидировании и $\text{C}-\text{H}$ гидроксильровании алканов и аренов при температурах $-85\text{ }^\circ\text{C} \dots -70\text{ }^\circ\text{C}$.

2. В системах комплекс железа/карбоновая кислота/окислитель изучалось влияние природы карбоновой кислоты и окислителя на электронную структуру и свойства железо-кислородных интермедиатов, ответственных за селективное окисление органических субстратов.

3. Полученные данные о природе и свойствах железо-кислородных интермедиатов сопоставлялись с каталитическими свойствами соответствующих каталитических систем в окислении органических субстратов для поиска корреляций между электронным строением наблюдаемых интермедиатов и регио- и стереоселективностью окисления.

Научная новизна. Впервые обнаружены низкоспиновые ($g_1 = 2.07$, $g_2 = 2.01$, $g_3 = 1.96$) и высокоспиновые (g_1 , $g_2 = 3.96$, $g_3 = 1.96$) железо-кислородные интермедиаты, нестабильные при низких температурах ($-85\text{ }^\circ\text{C} \dots -40\text{ }^\circ\text{C}$), и образующиеся в каталитических системах $(L)\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2\text{Fe}^{\text{III}}(L)$ /карбоновая кислота/окислитель, L – аминопиридиновый лиганд. Данные интермедиаты ответственны за селективное окисление органических субстратов рассматриваемыми каталитическими системами и, вероятно, представляют собой оксокомплексы железа(V).

Обнаруженные частицы непосредственно осуществляют $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ окисление при низких температурах. Измерены соответствующие константы скорости второго порядка. Высокая реакционная способность обнаруженных частиц подтверждает их ключевую роль в селективном окислении.

Показано, что природа карбоновой кислоты и окислителя влияет на электронное строение обнаруженных интермедиатов и их реакционную

способность в процессах C=C и C–H окисления. Установлена взаимосвязь между электронным строением наблюдаемых активных частиц и регио- и стереоселективностью соответствующих каталитических систем.

Практическая значимость. Каталитические системы на основе комплексов железа с лигандом PDP и пероксида водорода в качестве окислителя являются в настоящий момент наиболее активными и селективными каталитическими системами для регио- и стереоселективного окисления сложных органических молекул. Однако до наших исследований не было прямых экспериментальных данных о природе активных частиц данных каталитических систем. В диссертации впервые методом ЭПР обнаружены активные частицы ряда родственных каталитических систем, в которых комплексы железа содержали электронодонорные заместители в пиридиновых кольцах PDP-лигандов. Выявлены факторы, отвечающие за стабильность и реакционную способность обнаруженных активных частиц. Показано, что наибольшую энантиоселективность в эпоксидировании α,β -ненасыщенных кетонов проявляют каталитические системы, в которых наблюдаются высокоспиновые железо-кислородные интермедиаты. Показана возможность применения рассматриваемых систем в окислении ароматических соединений.

Методы исследования. Основным методом, использовавшимся в настоящей работе для обнаружения активных частиц и изучения их реакционной способности, являлась спектроскопия ЭПР. Для определения выходов продуктов окисления в каталитических системах использовались методы ГХ, ЖХ, ГХ-МС и ЯМР. Установление строения используемых катализаторов осуществлялось на основе методов РСА, ЯМР и элементного анализа.

Положения, выносимые на защиту:

1. Обнаружение при низких температурах ($-85\text{ }^{\circ}\text{C}$... $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) железо-кислородных интермедиатов, ответственных за селективное окисление органических субстратов каталитическими системами $(L)\text{Fe}^{\text{III}}(\mu-$

$\text{OH})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})$ /карбоновая кислота/окислитель, где $(\text{L})\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})$ – димерные комплексы железа(III) с N-гетероциклическими аминопиридиновыми лигандами, содержащими электронодонорные заместители в различных положениях пиридиновых колец.

2. Отнесение обнаруженных интермедиатов к оксокомплексам железа(V).
3. Влияние природы используемой карбоновой кислоты и окислителя на электронную структуру обнаруженных интермедиатов.
4. Измерение констант скорости второго порядка реакции обнаруженных интермедиатов в реакциях C=C и C–H окисления.
5. Установление взаимосвязи между природой обнаруженных интермедиатов и каталитическими свойствами соответствующих каталитических систем.

Личный вклад автора. Автором синтезированы органические лиганды и ряд комплексов железа, проведены спектроскопические эксперименты ЭПР в отсутствие и в присутствии субстратов, а также основная часть каталитических исследований по окислению субстратов. Кроме этого, автор участвовал в постановке задач и разработке подходов к их решению, в обсуждении полученных результатов, обработке и подготовке материала к публикациям по теме диссертационной работы. Рентгеноструктурный анализ проводился к.х.н. Самсоненко Д.Г. (ИНХ СО РАН); анализ продуктов окисления ряда субстратов методом ГХ-МС – к.х.н. Шашковым М.В. (ИК СО РАН); элементный анализ синтезированных соединений – сотрудниками Лаборатории микроанализа НИОХ СО РАН (зав. лаб. к.х.н. Тихова В.Д.).

Достоверность результатов. Результаты диссертационной работы, ее научные положения и выводы являются достоверными и обоснованными. Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы с использованием ряда современных физико-химических методов, согласованности экспериментальных данных с данными других исследователей. Основные результаты работы опубликованы в зарубежных рецензируемых изданиях,

входящих в международные системы Scopus и Web of Science и представлялись на всероссийских и международных конференциях.

Апробация работы. Результаты, изложенные в диссертационной работе, многократно докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях. Наиболее важные результаты были лично представлены автором в 4 докладах: 12th European Congress on Catalysis «Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources» (2015, Казань, Россия), X International Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions” (MCR-X) (2016, Светлогорск, Россия), 13th European Congress on Catalysis «A bridge to the future» (2017, Флоренция, Италия), 21st International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHC XXI) (2018, Амстердам, Нидерланды).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 7 статей в зарубежных рецензируемых изданиях, входящих в международные системы Scopus и Web of Science, и 4 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка сокращений, списка обозначений исследуемых в работе комплексов, списка использованной литературы и приложения. Работа изложена на 155 страницах, содержит 57 рисунков и 23 таблицы. Библиографический список цитируемой литературы включает 217 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены положения, выносимые на защиту, новизна работы и ее практическая значимость.

Первая глава содержит литературный обзор и состоит из четырех основных разделов. В первом разделе обсуждаются железосодержащие ферменты, способные осуществлять селективное окисление органических веществ. Во втором – синтетические модели негемовых железосодержащих оксигеназ. В третьем разделе изложены имеющиеся в литературе результаты

исследований их механизма каталитического действия, рассмотрены основные типы частиц, обнаруженные в системах на основе комплексов железа, и среди них выделены основные кандидаты на роль ключевых интермедиатов процессов окисления. Четвертый раздел литературного обзора посвящен практическому применению каталитических систем в препаративном окислении сложных органических субстратов. В заключении выделены те задачи, которые предстояло решить в ходе работы над диссертацией.

Вторая глава включает описание использованных при выполнении работы реактивов и растворителей, экспериментальные методики синтеза лигандов и комплексов железа на их основе. Описаны условия регистрации спектров ЯМР и ЭПР, приведены методики приготовления образцов для измерения методом ЭПР, а также процедуры каталитического C=C эпексидирования, C–H гидроксилирования алканов и аренов при различных температурах.

Третья глава содержит результаты экспериментальных исследований и их обсуждение и состоит из двух разделов. В первом разделе приведены результаты исследования методом ЭПР каталитических систем на основе комплексов железа **3-5** (рисунок 1), в которых в качестве окислителя использовались H_2O_2 и $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, а в качестве каталитической добавки карбоновые кислоты (АА и ЕНА, рисунок 2).

Значения g -факторов обнаруженного в системе **4**/ H_2O_2 / CH_3COOH интермедиата **4a** ($S = 1/2$, $g_1 = 2.071$, $g_2 = 2.008$, $g_3 = 1.960$, рисунок 3б) близки к значениям, приведенным в работе [1] для известного комплекса железа(V) с макроциклическим лигандом ТМС ($g_1 = 2.053$, $g_2 = 2.010$, $g_3 = 1.971$). Поэтому можно предположить, что и в нашей системе образуется оксокомплекс железа(V) $[(\text{PDP}^*)\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)]^{2+}$ (**4a**). Распад комплекса **4a** описывается кинетикой первого порядка. Период полураспада частицы при -80°C составил $\tau_{1/2} = 2$ мин. Максимальная концентрация частицы **4a** не

превышает 1% от суммарного содержания железа в системе. Частицы аналогичного типа были также обнаружены в системах **3(5)**/H₂O₂/AA.

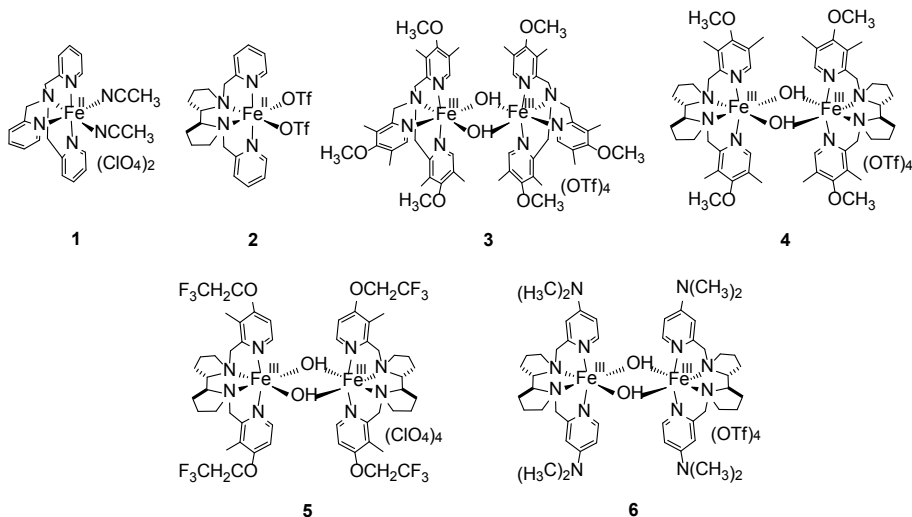


Рисунок 1 – Строение комплексов железа, использованных в работе

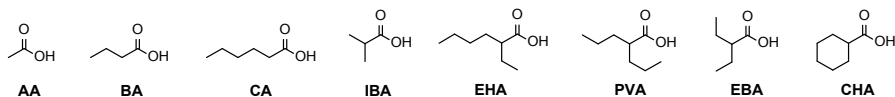


Рисунок 2 – Структуры и аббревиатуры карбоновых кислот, использованных в работе

В этом разделе также рассмотрено влияние структуры добавленной карбоновой кислоты (RCOOH) на природу активных частиц. Проведено сопоставление интермедиатов, обнаруженных в каталитических системах **2**/H₂O₂/AA и **2**/H₂O₂/ЕНА. На рисунке 4б (синяя линия) представлен спектр ЭПР системы **2**/H₂O₂/ЕНА = 1:3:10, который содержит сигналы двух низкоспиновых (*S* = 1/2) комплексов железа **2a**^{ЕНА} и **2b**^{ЕНА} (верхний индекс ЕНА здесь и далее обозначает тип карбоновой кислоты, используемой в эксперименте). **2b**^{ЕНА} стабилен даже при комнатной температуре и имеет ромбический спектр ЭПР (*g*₁ = 2,75, *g*₂ = 2,41, *g*₃ = 1,64). **2b**^{ЕНА} был отнесен к низкоспиновому комплексу железа(III) с предлагаемой структурой [(PDP)Fe^{III}(OC(O)R)(RCOOH)]²⁺.

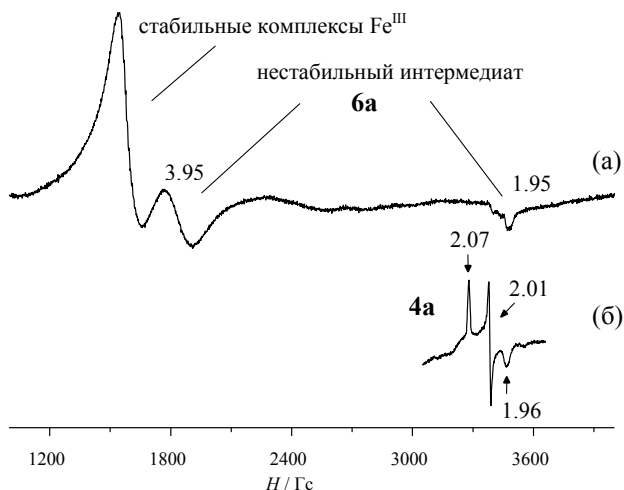


Рисунок 3 – Спектры ЭПР частиц **4a** и **6a**

Частица **2a^{ЕНА}** очень неустойчива и распадается при $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ с периодом полураспада $\tau_{1/2} = 4$ мин. Добавление 0,5 экв. (0,02 М) циклогексена существенно ускоряло распад **2a^{ЕНА}** ($\tau_{1/2} < 0,5$ мин при $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$). Спектр ЭПР **2a^{ЕНА}** практически идентичен спектру **4a^{АА}**. Поэтому электронная структура частицы **2a^{ЕНА}** должна быть аналогична электронной структуре **4a^{АА}**. Спектр ЭПР частицы **2a^{ЕНА}** резко отличается от спектра ЭПР частицы **2a^{АА}**, наблюдаемой в системе $2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH} = 1:3:10$ (рисунок 4a). Частица **2a^{АА}** распадается с $\tau_{1/2} = 5$ мин при $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$. Далее исследовалось влияние широкого ряда карбоновых кислот (рисунок 2) на параметры ЭПР активных частиц, образующихся в каталитических системах $2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{RCOOH}$. В присутствии таких кислот, как ЕНА, ЕВА и РВА методом ЭПР наблюдались неустойчивые частицы типа **2a^{ЕНА}** ($g_1 = 2.069$, $g_2 = 2.007$, $g_3 = 1.961-1.963$, рисунок 4б). Спектры ЭПР этих частиц резко отличаются от спектров ЭПР интермедиатов, наблюдаемых при использовании в качестве каталитической добавки неразветвленных карбоновых кислот, таких как АА, ВА, СА (рисунок 2), для которых наблюдались только активные частицы типа **2a^{АА}** (с большой анизотропией g-фактора $g_1 \sim 2.7$, $g_2 \sim 2.4$, $g_3 \sim 1.7$).

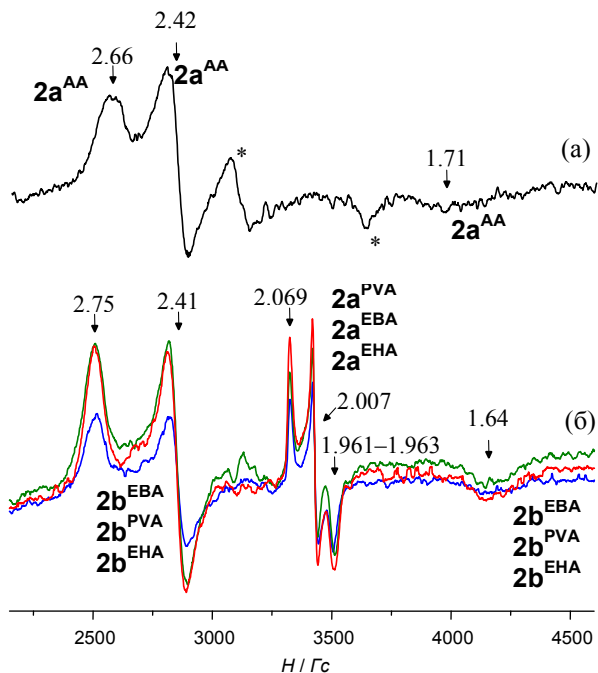


Рисунок 4 – (а) Спектры ЭПР ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) образца $2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$ ($[\text{2}]:[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1:3:10$, $[\text{2}] = 0.04\text{ M}$), замороженного сразу после смешения реагентов в течение 1 мин при $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$, после выдерживания образца при $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 мин. Сигналы, обозначенные звездочками, принадлежат гидроксокомплексу железа $[(\text{PDP})\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ ($g_1 = 2.44$, $g_2 = 2.21$, $g_3 = 1.89$). (б) Спектры ЭПР ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) образцов $2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{RCOOH}$ ($[\text{2}]:[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{RCOOH}] = 1:3:10$, $[\text{2}] = 0.04\text{ M}$), замороженных сразу после смешения реагентов в течение 2.5 мин при $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ (PVA – красная линия; EBA – зеленая линия; ENA – синяя линия). В качестве растворителя использовалась смесь $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ ($v/v = 1.8:1$)

В отличие от каталитических систем $2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{RCOOH}$, системы $4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{RCOOH}$ содержат только интермедиаты с малой анизотропией g -фактора, независимо от используемых карбоновых кислот (рисунок 5). Параметры ЭПР этих интермедиатов были практически идентичными; однако максимальные концентрации наблюдаемых частиц, образующихся в аналогичных условиях, различны для разных кислот (рисунок 5).

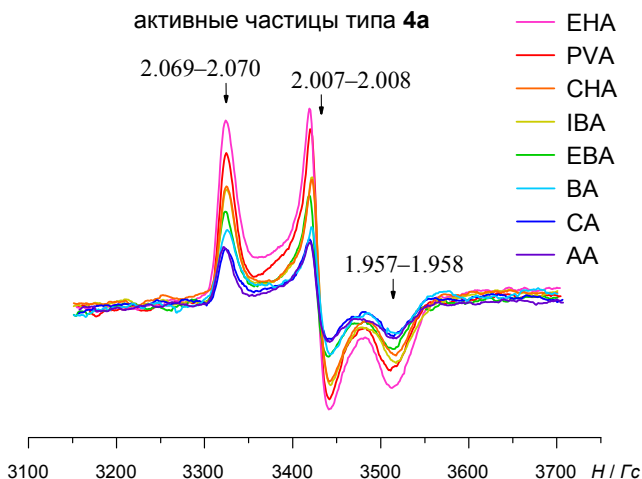


Рисунок 5 – Спектры ЭПР ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) образцов $4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{RCOOH}$ ($[\text{Fe}]:[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{RCOOH}] = 1:3:10$, $[4] = 0.04\text{ M}$), замороженных сразу после смешения реагентов в течение 1.5 мин при $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ в смеси растворителей 1.8:1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ и выдерживания образцов при $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение нескольких минут для достижения максимума концентрации активных частиц

Во втором разделе приведены результаты по обнаружению и исследованию высокоспиновых железо-кислородных интермедиатов. Обнаружено, что в каталитических системах на основе комплекса **6** наблюдаются только высокоспиновые комплексы железа. В том числе в высокоспиновом состоянии находятся активные частицы этих каталитических систем, предположительно оксокомплексы железа(V). В спектре ЭПР каталитической системы **6**/ H_2O_2 /AA наблюдается сигнал нового комплекса **6a**^{AA} с g -факторами $g_1, g_2 = 3,96$ и $g_3 = 1,96$ (рисунок 3а). Максимальная концентрация **6a**^{AA} не превышает 3% от общей концентрации железа. Комплекс **6a**^{AA} неустойчив и распадается с константой скорости первого порядка $k_1 = (2,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}\text{ c}^{-1}$ при $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. В присутствии 3 экв. циклогексена распад **6a**^{AA} значительно ускорялся ($k_{\text{набл.}} = (7 \pm 2) \cdot 10^{-3}\text{ c}^{-1}$ при $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$), что свидетельствует о прямой реакции **6a**^{AA} с циклогексеном. При замене AA на EHA в качестве добавки, наблюдался интермедиат **6a**^{EHA} со

спектром ЭПР, практически идентичным спектру **6a^{AA}**. Реакционная способность **6a^{AA}** по отношению к циклогексену ясно показывает, что интермедиат содержит окисляющий фрагмент ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{--OOH}$ или $\text{Fe}^{\text{V}}\text{=O}$). Спектры ЭПР **6a^{AA}** и **6a^{ЕНА}** отличаются от спектров известных частиц $\text{Fe}^{\text{III}}\text{--OOH}$ и $\text{Fe}^{\text{III}}\text{--OOR}$. Кроме того, до сих пор прямая реакция интермедиатов $\text{Fe}^{\text{III}}\text{--OOH}$ и $\text{Fe}^{\text{III}}\text{--OOR}$ с циклогексеном не наблюдалась. Таким образом, частицы **6a^{AA}** и **6a^{ЕНА}** не являются гидропероксо- или алкилпероксокомплексами железа. Спектр ЭПР частицы **6a^{AA}** соответствует спектру, который следует ожидать, для высокоспиновых комплексов железа(V) ($S = 3/2$, $g_1, g_2 \sim 4$ и $g_3 \sim 2$, [2]). Поэтому **6a^{AA}** и **6a^{ЕНА}** были отнесены к высокоспиновым комплексам железа(V).

В четвертой главе, состоящей из пяти разделов, обсуждается реакционная способность обнаруженных оксокомплексов железа(V) в C=C окислении. В первом разделе для изучения реакционной способности частиц, обнаруженных в каталитических системах **3**/ $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ и **4**/ $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$, были сопоставлены периоды полураспада интермедиатов **3a** и **4a** в присутствии и в отсутствие различных субстратов при низкой температуре. Установлено, что добавление таких электрононасыщенных алкенов как циклогексен или *цис*- β -метилстирол ($[\text{алкен}]/[\text{Fe}] = 0.5$) к растворам, содержащим частицы **3a** и **4a** (**3**/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH} = 1:6:20$, **[3]** = 0.02 M; **4**/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH} = 1:6:20$, **[4]** = 0.02 M), приводит к уменьшению периода полураспада **3a** и **4a** с 4-5 мин до <0.5 мин при температуре -85°C . Таким образом, данные частицы способны быстро окислять электрононасыщенные алкены даже при очень низких температурах (-85°C), а значит, частицы **3a** и **4a** могут быть отнесены к оксокомплексам железа(V), исходя из их чрезвычайно высокой реакционной способности в реакциях окисления алкенов и значений *g*-факторов, близких к таковым для описанных модельных оксокомплексов железа(V).

Во втором разделе продемонстрирована возможность окисления таких субстратов как циклогексен и октен-1 каталитическими системами **3(4)**/ H_2O_2 /AA и показано, что системы на основе комплекса **4** демонстрируют большие конверсии, чем системы на основе комплекса **3**.

В третьем разделе обсуждается использование каталитических систем **2**/ H_2O_2 /RCOOH с различными карбоновыми кислотами в энантиоселективном эпоксирировании халкона. Системы, содержащие активные частицы с малой анизотропией g-фактора (RCOOH = EHA, EBA, PVA), продемонстрировали заметно более высокую энантиоселективность, чем содержащие неразветвленные кислоты (RCOOH = AA, BA, CA, IBA, CHA). Системы **4**/ H_2O_2 /RCOOH демонстрируют энантиоселективность, которая хорошо коррелирует с наблюдаемыми максимальными концентрациями интермедиатов типа **4a** в этих системах.

В четвертом разделе показано, что природа активных частиц каталитических систем на основе комплексов железа с лигандами семейства PDP зависит от типа используемого окислителя (H_2O_2 , R_1OOH , $\text{R}_1 = t\text{-Bu}$ или Cm ; $\text{R}_2\text{C}(\text{O})\text{OOH}$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$ и $3\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$). На основе результатов ЭПР-спектроскопических измерений, данных по энантиоселективности эпоксирирования халкона и стереоселективности окисления Z-стильбена, корреляций Гаммета и метода меченых атомов ^{18}O предложены следующие основные детали механизма $\text{C}=\text{C}$ эпоксирирования с участием различных окислителей: (1) перенос кислорода от $[(\text{L})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOR}_1)(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ к субстрату с образованием ациклического, предположительно радикального интермедиата для систем **2(4)**/ R_1OOH , (2) в системах **2(4)**/ H_2O_2 /RCOOH и **2(4)**/ R_1OOH /RCOOH интермедиат $[(\text{L})\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}(\text{OC}(\text{O})\text{R})]^{2+}$ осуществляет эпоксирирование с образованием ациклического, предположительно катионного интермедиата, и (3) при эпоксирировании системой **2(4)**/ $\text{R}_2\text{C}(\text{O})\text{OOH}$ /RCOOH осуществляется согласованный перенос кислорода от ацилпероксокомплекса железа(III) $[(\text{L})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOC}(\text{O})\text{R}_2)]^{2+}$ к субстрату.

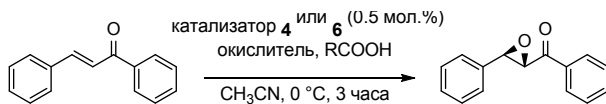
В пятом разделе приведены данные, полученные при сравнении каталитических систем, содержащих высокоспиновые ($S = 3/2$) и низкоспиновые ($S = 1/2$) оксокомплексы железа(V) в асимметрическом эпоксирировании халкона. Показано, что системы, в которых наблюдаются высокоспиновые активные частицы, демонстрируют более высокую энантиоселективность (Э.И.) в эпоксирировании халкона (таблица 1).

Прямые исследования реакционной способности показали, что высокоспиновые интермедиаты менее реакционноспособны в эпоксирировании циклогексана, чем низкоспиновые. Пониженная реакционная способность высокоспиновых интермедиатов хорошо согласуется с более высокой энантиоселективностью соответствующих каталитических систем в эпоксирировании халкона.

В пятой главе, состоящей из двух разделов, рассмотрена реакционная способность интермедиатов Fe(V)=O по отношению к алканам. В первом разделе показано, что в присутствии циклогексана распад $4a^{AA}$ существенно ускоряется и описывается константой скорости $k_2 = (2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Для такого субстрата как циклооктан было получено значение $k_2 = (1,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, которое на порядок больше соответствующего значения для циклогексана. Распад $4a^{AA}$ в присутствии соединений с более слабыми C–H связями (энергия диссоциации связи составляет 87 ккал/моль для этилбензола и 84,8 ккал/моль для кумола) при -70°C был слишком быстрым для надежных измерений скорости методом ЭПР ($k_2 > 0,1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$).

Неожиданно было обнаружено, что в каталитических системах $3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{AA}$ и $3/\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}/\text{AA}$ в спектре ЭПР наблюдаются сигналы единственного нестабильного интермедиата $3a^{AA}$ ($g = 2.076$, $g_2 = 2.011$, $g_3 = 1.964$), в то время как каталитические системы $3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ЕНА}$ и $3/\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}/\text{ЕНА}$ демонстрируют спектры ЭПР двух нестабильных частиц $3a_1^{\text{ЕНА}}$ ($g_1 = 2.071$, $g_2 = 2.004$, $g_3 = 1.963$) и $3a_2^{\text{ЕНА}}$ ($g_1 = 2.076$, $g_2 = 2.011$, $g_3 = 1.964$) (рисунок 6).

Таблица 1 – Асимметрическое эпоксидирование халкона различными окислителями, катализируемое комплексами **4** и **6**^a



№	катализатор	окислитель	добавка	выход эпоксида (%) ^б	Э.И.(%) ^в
1	4	H ₂ O ₂	АА	75	63
2	4	H ₂ O ₂	ЕНА	89	82
3	4	CH ₃ CO ₃ H	–	54	67
4	4	CH ₃ CO ₃ H	АА	49	67
5	4	CH ₃ CO ₃ H	ЕНА	53	67
6	6	H ₂ O ₂	АА	20	86
7	6	H ₂ O ₂	ЕНА	33	94
8	6	CH ₃ CO ₃ H	–	99	83
9	6	CH ₃ CO ₃ H	АА	99	83
10	6	CH ₃ CO ₃ H	ЕНА	99	84

^a При 0 °С, халкон (100 мкмоль), окислитель, H₂O₂ (200 мкмоль), CH₃CO₃H, (110 мкмоль), добавка карбоновой кислоты (55 мкмоль), загрузка катализатора 0.5 мол.%, окислитель добавлялся шприцевым насосом в течение 30 минут, смесь перемешивалась в течение дополнительных 2,5 часов с последующим анализом методом ЖХ. ^б Выход эпоксида рассчитан по субстрату. ^в Абсолютная конфигурация преобладающего изомера эпоксида халкона (2*R*,3*S*).

Оценка реакционной способности частиц **3a**^{АА}, **3a**^{ЕНА} и **3a**^{ЕНА} в окислении алканов показала, что в отличие от частиц **4a**^{АА} и **4a**^{ЕНА}, константа скорости для распада частицы **3a**^{АА} при –70 °С не изменялась при добавлении 50 экв. циклогексана. По-видимому, оксокомплексы железа **4a**^{АА} и **4a**^{ЕНА} являются более реакционноспособными, чем **3a**^{АА}. Оцененная константа скорости $k_2 = (3.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ для реакции **3a**^{ЕНА} с циклогексаном при –70 °С была близка к таковой для **4a**^{ЕНА} ($k_2 = (2.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$). Реакционная

способность $3a_1^{EHA}$ по отношению к циклогексану при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ не была измерена из-за быстрого превращения $3a_1^{EHA}$ в $3a_2^{EHA}$.

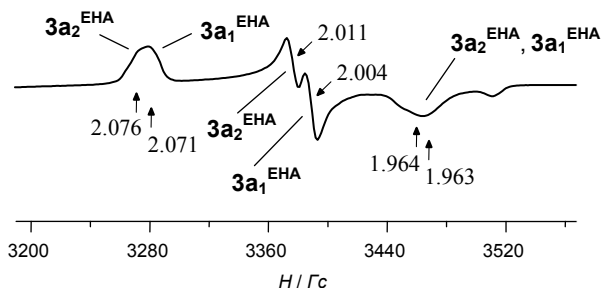


Рисунок 6 – ЭПР спектры ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) образца $3/\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}/\text{EHA}$ ($[\text{Fe}]:[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]:[\text{EHA}] = 1:3:10$, $[\text{Fe}] = 0.04\text{ M}$), замороженного сразу после смешения реагентов в течение 2 мин при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Растворитель – $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ ($v/v = 1.8:1$)

Во втором разделе показано, что каталитические системы на основе мономерных комплексов железа **1**, **2** и димерных комплексов железа **3**, **4** и различных окислителей (H_2O_2 , $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, *m*-CPBA) способны к хемо-, регио- и стереоселективному C–H окислению алканов. На основании данных спектроскопии ЭПР и каталитических экспериментов высказаны предположения о природе активных интермедиатов этих каталитических систем. Для всех изученных катализаторов при использовании в качестве окислителя H_2O_2 или $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ основными активными частицами окисления алканов являются высоковалентные оксокомплексы железа с формальной степенью окисления +5.

Иная картина наблюдается при использовании тех же каталитических систем в стереоселективном C=C эпоксицировании. Здесь вклад ацилпероксокомплексов железа $[(L)\text{Fe}^{\text{III}}\text{OOC}(\text{O})\text{R}]^{2+}$ в эпоксицирование является значительным и, возможно, преобладающим в системах $(L)\text{Fe}/\text{RCO}_3\text{H}$. Очевидно, что реакционная способность ацилпероксокомплексов железа в окислении C–H связей алканов является недостаточной; поэтому эти ацилпероксокомплексы успевают превратиться в

оксокомплексы железа, которые и являются фактическими интермедиатами окисления С–Н связей. Единственным исключением являются каталитические системы, в которых в качестве окислителя используется *m*-СРВА; для них ацилпероксокомплексы железа(III) могут вносить существенный вклад в окисление, особенно в случае комплексов **1** и **3**. Исследования прямой реакционной способности подтверждают ключевую роль оксокомплексов железа с предлагаемыми структурами ($\text{RCOOH} = \text{ЕНА}$) $[(\text{PDP}^*)^{+}\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)]^{2+}$, $[(\text{PDP}^*)^{+}\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{OC}(\text{O})\text{R})]^{2+}$ и $[(\text{TPA}^*)^{+}\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{OC}(\text{O})\text{R})]^{2+}$ в каталитическом окислении циклогексана.

Шестая глава состоит из двух разделов. В первом разделе изложены результаты по изучению реакционной способности интермедиатов $4\mathbf{a}^{\text{AA}}$ и $4\mathbf{a}^{\text{ЕНА}}$ в окислении замещенных бензолов при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Добавление хлорбензола к растворам, содержащим $4\mathbf{a}^{\text{AA}}$ или $4\mathbf{a}^{\text{ЕНА}}$ при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, приводило к почти немедленному (в течение 30 с) падению концентрации $4\mathbf{a}^{\text{AA}}$ и $4\mathbf{a}^{\text{ЕНА}}$ (в 50 раз для $4\mathbf{a}^{\text{AA}}$ и в 12 раз для $4\mathbf{a}^{\text{ЕНА}}$), что позволило оценить константу скорости второго порядка k_2 для реакции $4\mathbf{a}^{\text{AA}}$ и $4\mathbf{a}^{\text{ЕНА}}$ с хлорбензолом при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (6 и $2\text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$, соответственно). При замене хлорбензола бензолом или толуолом измерить k_2 не удалось в силу быстрой реакции с субстратом. Для более электронодефицитных субстратов (ацетофенон или нитробензол) значения k_2 могут быть определены. Например, распад частицы $4\mathbf{a}^{\text{ЕНА}}$ в образце $4/\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}/\text{ЕНА}$ при температуре $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответствует кинетике первого порядка с константой скорости $k_1 = (1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}\text{ с}^{-1}$, представленной на рисунке 7а. В присутствии ацетофенона ($0,08\text{ М}$) распад $4\mathbf{a}^{\text{ЕНА}}$ существенно ускоряется (рисунок 7б) и описывается бимолекулярной константой скорости $k_2 = 0,16 \pm 0,02\text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$.

Анализ констант скорости k_2 для реакций $4\mathbf{a}^{\text{AA}}$ и $4\mathbf{a}^{\text{ЕНА}}$ с различными замещенными бензолами показывает, что чем более электрононасыщенным является замещенный бензол, тем большее значение k_2 наблюдается при взаимодействии частицы с субстратом. Реакционная способность $4\mathbf{a}^{\text{AA}}$ в

отношении замещенных бензолов несколько выше, чем реакционная способность **4a**^{ЕНА}.

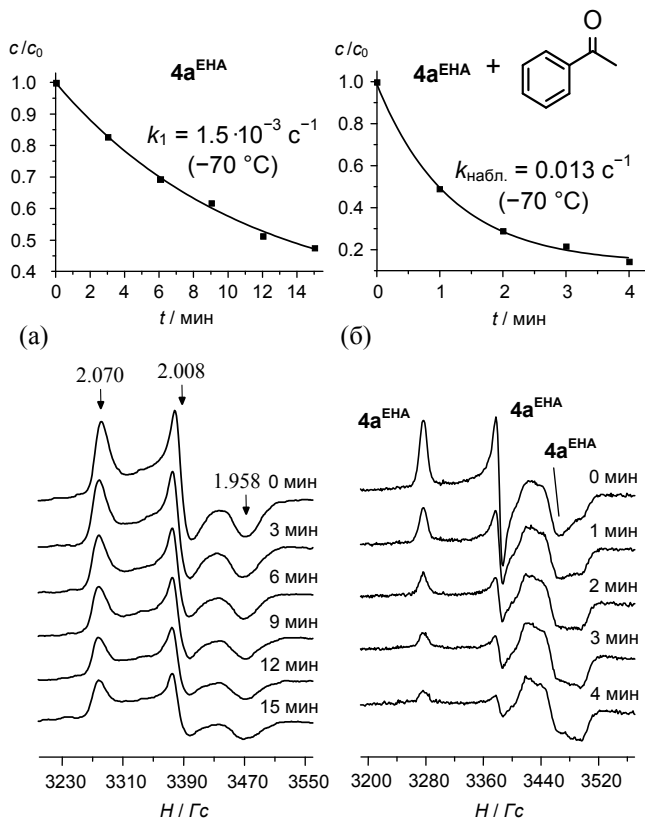


Рисунок 7 – спектры ЭПР ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) (а) образца **4**/ $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ /ЕНА ($[\text{Fe}]:[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]:[\text{ЕНА}] = 1:3:10$, $[\text{Fe}] = 0.04 \text{ M}$), замороженного сразу после смешения реагентов в течение 2 мин при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ в смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ ($v/v = 1.8:1$), и выдерживания образца при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение различного времени, (б) образца «а» с добавлением ацетофенона (0.08 M). Относительные концентрации частиц **4a**^{ЕНА} (c/c_0) от времени приведены выше

Наблюдаемое различие в реакционной способности **4a**^{АА} и **4a**^{ЕНА} для ацетофенона при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($k_2 = 0,25$ и $0,16 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$, соответственно) соответствует разнице в энергии активации только 0.2 ккал/моль . Несколько более низкая реакционная способность **4a**^{ЕНА} может быть вызвана

стерическими затруднениями из-за большего размера фрагмента ЕНА по сравнению с фрагментом АА в $4a^{AA}$.

Для того чтобы получить дополнительные аргументы в пользу ключевой роли интермедиата $4a^{AA}$ в гидроксировании бензола, было проведено сравнение выхода фенола, образующегося в системе $4/CH_3CO_3H/AA/C_6H_6$ при температуре $-70\text{ }^{\circ}C$ ($[Fe] = 0,04\text{ М}$, $[CH_3CO_3H] = 0,4\text{ М}$, $[AA] = 0,4\text{ М}$, $[C_6H_6] = 1,2\text{ М}$) с выходом, ожидаемым из кинетических данных для $4a^{AA}$. Близкие значения ожидаемого и экспериментального выхода фенола подтверждают ключевую роль частицы $4a^{AA}$ в гидроксировании бензола каталитической системой $4/CH_3CO_3H/AA$.

Во втором разделе показано, что комплекс **4** катализирует ароматическое гидроксирование с использованием пероксида водорода или надуксусной кислоты в качестве окислителя в ацетонитриле, осуществляя до 36,5 оборотов на атом железа. Для окисления моно- и диалкилбензолов пероксидом водорода была зафиксирована высокая селективность по отношению к продуктам ароматического окисления (до 91%).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методом ЭПР в каталитических системах $(L)Fe^{III}(\mu-OH)_2Fe^{III}(L)/RCO_2H/H_2O_2(RCO_3H)$ впервые обнаружены нестабильные железо-кислородные интермедиаты, где L – N -гетероциклические аминопиридиновые лиганды, содержащие электронодонорные заместители в различных положениях пиридиновых колец. Значения g -факторов трех обнаруженных частиц в системах на основе комплексов с лигандами PDP^{Me_2OMe} , PDP^{MeCF_3} , TPA^{Me_2OMe} ($g_1 = 2.07$, $g_2 = 2.01$, $g_3 = 1.96$) близки к таковым для известных низкоспиновых оксокомплексов железа(V). Интермедиаты, обнаруженные в системах на основе комплекса с лигандом PDP^{NMe_2} , имеют спектр ЭПР ($g_1, g_2 = 3.96$, $g_3 = 1.96$), характерный для высокоспиновых ($S = 3/2$) комплексов железа и, вероятно, являются высокоспиновыми аналогами низкоспиновых перферрильных интермедиатов.

2. В зависимости от природы добавленной карбоновой кислоты в системах $\text{Fe(PDP)/H}_2\text{O}_2/\text{RCOOH}$ наблюдаются два типа низкоспиновых активных частиц с малой ($g_1 = 2.07$, $g_2 = 2.01$, $g_3 = 1.96$) и большой ($g_1 = 2.7$, $g_2 = 2.4$, $g_3 = 1.7$) анизотропией g -фактора. Первый тип частиц наблюдается при использовании разветвленных карбоновых кислот с третичным α -углеродным атомом, второй тип – при использовании неразветвленных карбоновых кислот. Предложено объяснение значительного изменения электронного строения данных перферрильных частиц при малых изменениях их структуры.

3. Показано, что обнаруженные интермедиаты способны при низких температурах (от -70°C до -85°C) непосредственно вести реакции эпоксицирования и C–H гидроксирования различных органических соединений, что свидетельствует об их ключевой роли в реакциях селективного каталитического окисления. Измерены константы скорости (k_2) взаимодействия оксокомплексов железа(V) с рядом алканов и аренов. В ряду замещенных аренов k_2 для процесса C–H гидроксирования аренов возрастает с ростом электронодонорных свойств заместителей, что согласуется с механизмом электрофильного ароматического замещения.

4. Показано, что при использовании в качестве окислителя пероксида водорода активными частицами процессов эпоксицирования являются оксокомплексы железа(V), причем наибольшую энантиоселективность демонстрируют системы, в которых наблюдаются высокоспиновые перферрильные интермедиаты. Установлено, что при использовании в качестве окислителя пероксикарбоновых кислот основной вклад в эпоксицирование халкона и *Z*-стильбена вносят ацилпероксокомплексы железа(III). На основе результатов ЭПР-спектроскопических измерений, данных по стереоселективности эпоксицирования, корреляций Гаммета, метода меченых атомов ^{18}O предложены механизмы эпоксицирования с использованием различных окислителей.

5. Установлены корреляции между электронным строением наблюдаемых перферрильных интермедиатов и регио- и стереоселективностью соответствующих каталитических систем в реакциях С–Н окисления. Показано, что при использовании H_2O_2 и $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ в качестве окислителей активными частицами окисления являются оксокомплексы железа(V), а при использовании *m*-CPBA существенный вклад в окисление могут вносить ацилпероксокомплексы железа(III).

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Lyakin, O.Y., Zima, A.M., Samsonenko, D.G., Bryliakov, K.P., Talsi, E.P. EPR Spectroscopic detection of the elusive $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ intermediates in bioinspired catalyst systems based on dinuclear aminopyridine ferric complexes, H_2O_2 and CH_3COOH // ACS Catal. – 2015. – V. 5. – P. 2702–2707.
2. Zima, A.M., Lyakin, O.Y., Ottenbacher, R.V., Bryliakov, K.P., Talsi, E.P. Dramatic effect of carboxylic acid on the electronic structure of the active species in $\text{Fe}(\text{PDP})$ -catalyzed asymmetric epoxidation // ACS Catal. – 2016. – V. 6. – P. 5399–5404.
3. Zima, A.M., Lyakin, O.Y., Ottenbacher, R.V., Bryliakov, K.P., Talsi, E.P. Iron-catalyzed enantioselective epoxidations with various oxidants: Evidence for different active species and epoxidation mechanisms // ACS Catal. – 2017. – V. 7. – P. 60–69.
4. Tkachenko, N.V., Ottenbacher, R.V., Lyakin, O.Y., Zima, A.M., Samsonenko, D.G., Talsi, E.P., Bryliakov, K.P. Highly efficient aromatic C–H oxidation with H_2O_2 in the presence of iron complexes of the PDP Family // ChemCatChem. – 2018. – V. 10. – P. 4052–4057.
5. Zima, A.M., Lyakin, O.Y., Bryliakov, K.P., Talsi, E.P. On the nature of the active intermediates in iron-catalyzed oxidation of cycloalkanes with hydrogen peroxide and peracids // Molecular Catalysis. – 2018. – V. 455. – P. 6–13.
6. Lyakin, O.Y., Zima, A.M., Tkachenko, N.V., Bryliakov, K.P., Talsi, E.P. Direct evaluation of the reactivity of nonheme iron(V)–oxo intermediates toward arenes //

ACS Catal. – 2018. – V. 8. – P. 5255–5260.

7. Zima, A.M., Lyakin, O.Y., Bryliakov, K.P., Talsi, E.P. Direct reactivity studies of non-heme iron-oxo intermediates toward alkane oxidation // Catalysis Communications. – 2018. – V. 108. – P. 77–81.

8. Lyakin, O.Y., Zima, A.M., Bryliakov, K.P., Talsi, E.P. EPR Spectroscopic Study of the Active Species of Iron-catalyzed Enantioselective Epoxidation // XII European Congress on Catalysis "Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources" – Kazan. – 2015. – P. 1856.

9. Zima, A.M., Lyakin, O.Y., Ottenbacher, R.V., Bryliakov, K.P., Talsi, E.P. Bioinspired nonheme iron catalysts for oxidation: Remarkable effect of carboxylic acid additive on the electronic structure of the active oxoferryl species // X International Conference "Mechanisms of Catalytic Reactions" (MCR-X) – Svetlogorsk. – 2016. – P. 76.

10. Zima, A.M., Lyakin, O.Y., Bryliakov, K.P., Talsi, E.P. Oxoiron(V) intermediates that oxygenate C=C and C-H groups // 13th European Congress on Catalysis "A bridge to the future" – Florence (Italy). – 2017.

11. Zima, A.M., Lyakin, O.Y., Bryliakov, K.P., Talsi, E.P. Direct reactivity studies of the arene C-H bond oxidation by iron(V)-oxo intermediates // 21st International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHC XXI) – Amsterdam (Netherlands). – 2018. – P. 191.

Список цитируемой литературы

1. Van Heuvelen, K. M., Fiedler, A. T., Shan, X., De Hont, R. F., Meier, K. K., Bominaar, E. L., Münck, E., Que, Jr., L. One-electron oxidation of an oxoiron(IV) complex to form an $[O=Fe^V=NR]^+$ center // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2012. – V. 109. – N. 30. – P. 11933–11938.

2. Scepaniak, J. J., Vogel, C. S., Khusniyarov, M. M., Heinemann, F. W., Meyer, K., Smith, J. M. Synthesis, Structure, and Reactivity of an Iron(V) Nitride // Science. – 2011. – V. 331. – N. 6020. – P. 1049–1052.

ЗИМА Александра Михайловна

**Активные частицы каталитических систем на основе негемовых
комплексов железа для процессов селективного C=C и C–H окисления
пероксидом водорода и пероксикарбоновыми кислотами**

Автореф. дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 15.04.2019. Заказ № 27.

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<http://catalysis.ru>