

Тема работы:

Катализаторы на основе комплексов Ru и Mn для селективных процессов окислительного гидроксирования бензильных С-Н групп органических соединений

Исполнитель:

Брылякова Анна Александровна, к.х.н., н.с. ЛСиИНМ ФЕН НГУ.

Информация о грантах:

1. РФФ № 20-13-00032 (2020-2022 г.) «Катализаторы на основе комплексов Ru и Mn для селективных процессов окислительного гидроксирования бензильных С-Н групп органических соединений», рук. К.П. Брыляков, г.н.с., зав. лаб. ЛСиИНМ ФЕН НГУ.

2. РФФ № 17-13-01117 (2017-2019 г. и 2020-2021 г.) «Новые каталитические системы для хемо- и стереоселективного окисления С-Н и С=С групп в сложных органических соединениях на основе комплексов железа, марганца и палладия», рук. Е.П. Талзи, г.н.с., ОМКР ИК СО РАН.

Отчётный период:

30.07.2020-30.07.2022

Основные результаты

1. Изучен механизм (в части рекомбинации С-центрированного радикала) асимметричного бензильного С-Н окисления (на примере кумола и *n*-замещённых кумолов) пероксидом водорода в присутствии добавок карбоновых кислот.

Установлено, что при окислении кумола пероксидом водорода в среде ацетонитрила в присутствии каталитических количеств (0.1 % мольн.) бис(пиридилметил)амино марганцевых комплексов и добавки уксусной кислоты, основными продуктами являются кумиловый спирт и кумилацетат. Соотношение спирт/ацетат незначительно снижалось с повышением температуры проведения реакции (от -20 °С до +20 °С), а концентрация добавленной уксусной кислоты не оказывала на него влияния. В то же время, соотношение спирт/сложный эфир менялось при замене уксусной кислоты на другие карбоновые кислоты, возрастая с ростом стерической нагруженности карбоновой кислоты (от 5.1 для АсОН до 44.4 для 2-этилмасляной кислоты в случае комплекса).

С помощью метода меченых атомов (¹⁶O/¹⁸O) было установлено, что атом кислорода кумилового спирта приходит из молекулы H₂O₂, а атом кислорода сложноэфирной группы кумилацетата – из уксусной кислоты (Рис. 3), что позволило подтвердить гипотезу о реализации особого механизма С-Н окисления в присутствии негемовых комплексов марганца, названного нами «альтернативным рекомбинационным механизмом» (Рис. 1).

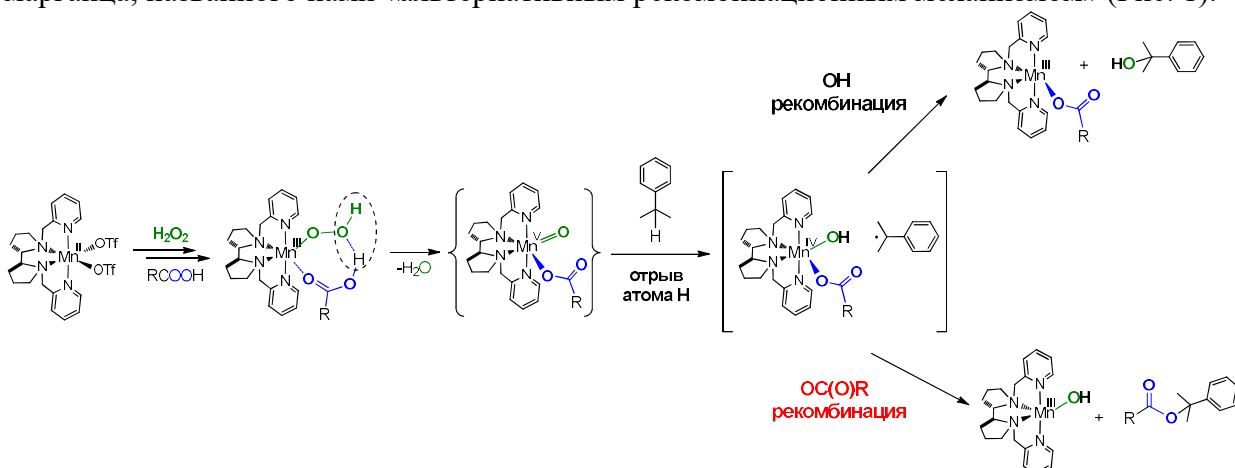


Рис. 1.

Показано, что снижение стерической нагруженности комплекса марганца, карбоновой кислоты и субстрата позволяет повысить вероятность альтернативной рекомбинации настолько, что сложный эфир становится преобладающим продуктом реакции.

Смоделировано электронное строение предполагаемых активных частиц, ответственных за перенос атома кислорода на субстрат. Использование метода DFT (B3LYP/def2-TZVPP (для Mn)/6-311G(d) (для остальных атомов)) позволило предсказать триплетное ($S = 1$) основное состояние для оксомарганцевых(V) интермедиатов $[(PDP)Mn^V(O)(AcO)]^{2+}$ и $[(TPA^*)Mn^V(O)(AcO)]^{2+}$ (Рис. 2). Рассчитанная длина связи Mn-O (0.167 нм) очень близка к измеренной методом EXAFS длине связи комплекса $[Mn^V H_3buea(O)]$ (0.168 нм; Borovik et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2015**, *112*, 5319–5324), для которого также было установлено триплетное основное состояние ($S = 1$).

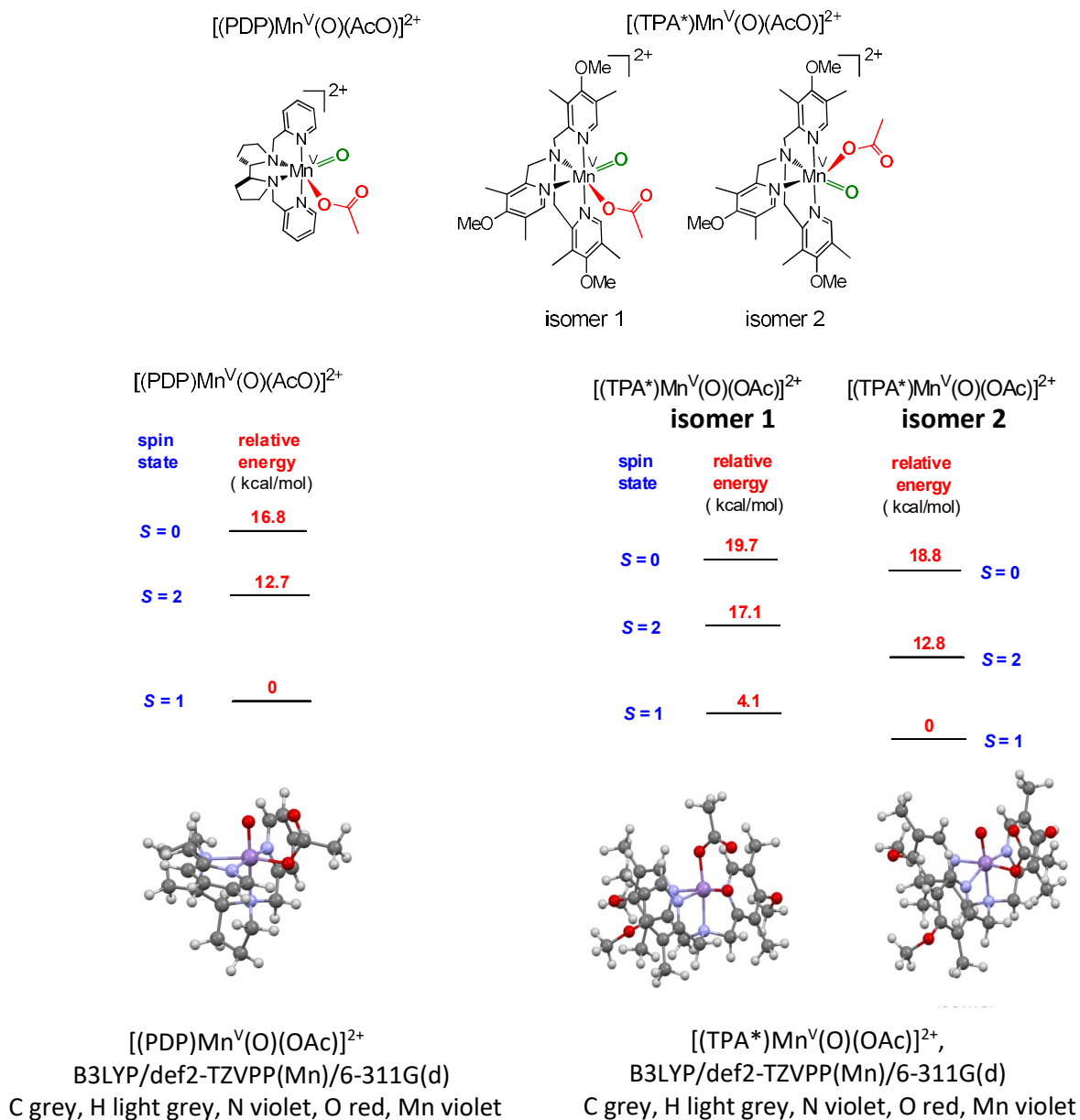


Рис. 2.

Детальный анализ спиновых плотностей, длин связей и частичных зарядов (Рис. 3) позволяет заключить, что строение активных «перманганильных» частиц наиболее близко может быть представлено в виде суперпозиции структур $[(L)Mn^V=O(OAc)]^{2+}$, $[(L)Mn^{IV}-O \cdot(OAc)]^{2+}$ и $[(L)Mn^{III}(OOAc)]^{2+}$.

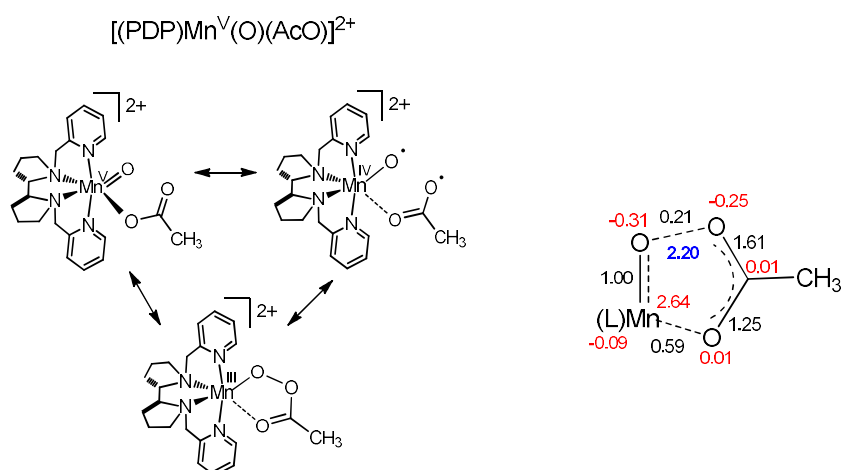


Рис. 3. Длины связей даны чёрным цветом, спиновые плотности – красным, межатомные (O-O) расстояния – синим.

2. Выполнено комплексное исследование механизма C-H окисления каталитическими системами на основе комплексов Pd с использованием комбинации масс-спектрометрических и каталитических экспериментов, а также квантово-химических расчетов (DFT, B2PLYP/def2-TZVPP, здесь и далее – с использованием пакета программ Gaussian 16). Расчёты показывают, что ключевым активным интермедиатом в изученных каталитических системах на основе комплексов палладия является палладий-окисильная частица $[(TPA)Pd(III)-O^*(OAc)]^+$ (порядок связи O-Pd 0.87, $S = 1$, на Рис. 4 обведена рамкой). Масс-спектрометрические исследования подтверждают образование в газовой фазе промежуточной частицы состава $[(TPA)Pd(III)-O^*(OTf)]^+$, которая образуется при захвате трифлат-аниона частицей $[(TPA)Pd(III)-O^*(OAc)]^+$, существующей в растворе. Показано, что активная частица способна обмениваться атомом кислорода с водой, зафиксировано включение изотопной метки 18-O в кумиловый спирт при добавлении в каталитическую систему изотопно-меченой воды. Предложен каталитический цикл для данной системы.

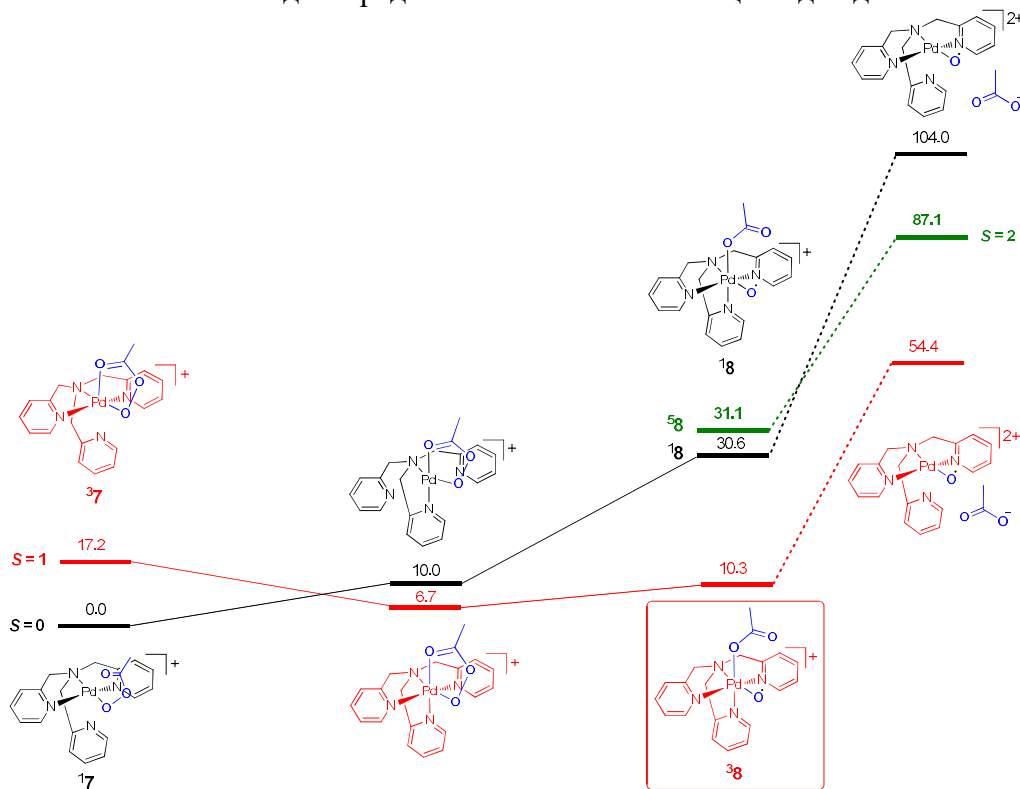


Рис. 4.

3. Методом DFT (B3LYP/ def2-TZVPP (для Mn)/6-311G(d) (для остальных атомов)) систематически исследовано электронное строение «перферрильных» комплексов $[LFe^V=O(OAc)]^{2+}$, являющихся активными центрами процессов каталитического окисления C=C и C-H групп. Показано, что в действительности строение данных частиц может быть наиболее корректно представлено в виде суперпозиции структур $[(L)Fe^V=O(OAc)]^{2+}$, $[(L)Fe^{IV}-O\cdot(OAc)]^{2+}$ и $[(L)Fe^{III}(OOAc)]^{2+}$ (Рис. 5). Показано, что полученные результаты имеют предсказательную силу: так, DFT расчёты предсказывают, что с ростом электронодонорной способности заместителей в пиридинных кольцах (H \rightarrow OMe \rightarrow NMe₂) существование низкоспиновых ($S = 1/2$) «перферрильных» частиц становится невыгодным, а более энергетически выгодным становится существование высокоспиновых ($S = 3/2$) частиц (Рис. 5). Это полностью совпадает с полученными ранее экспериментальными данными (Talsi et al., *ChemCatChem* **2019**, *11*, 5345–5352).

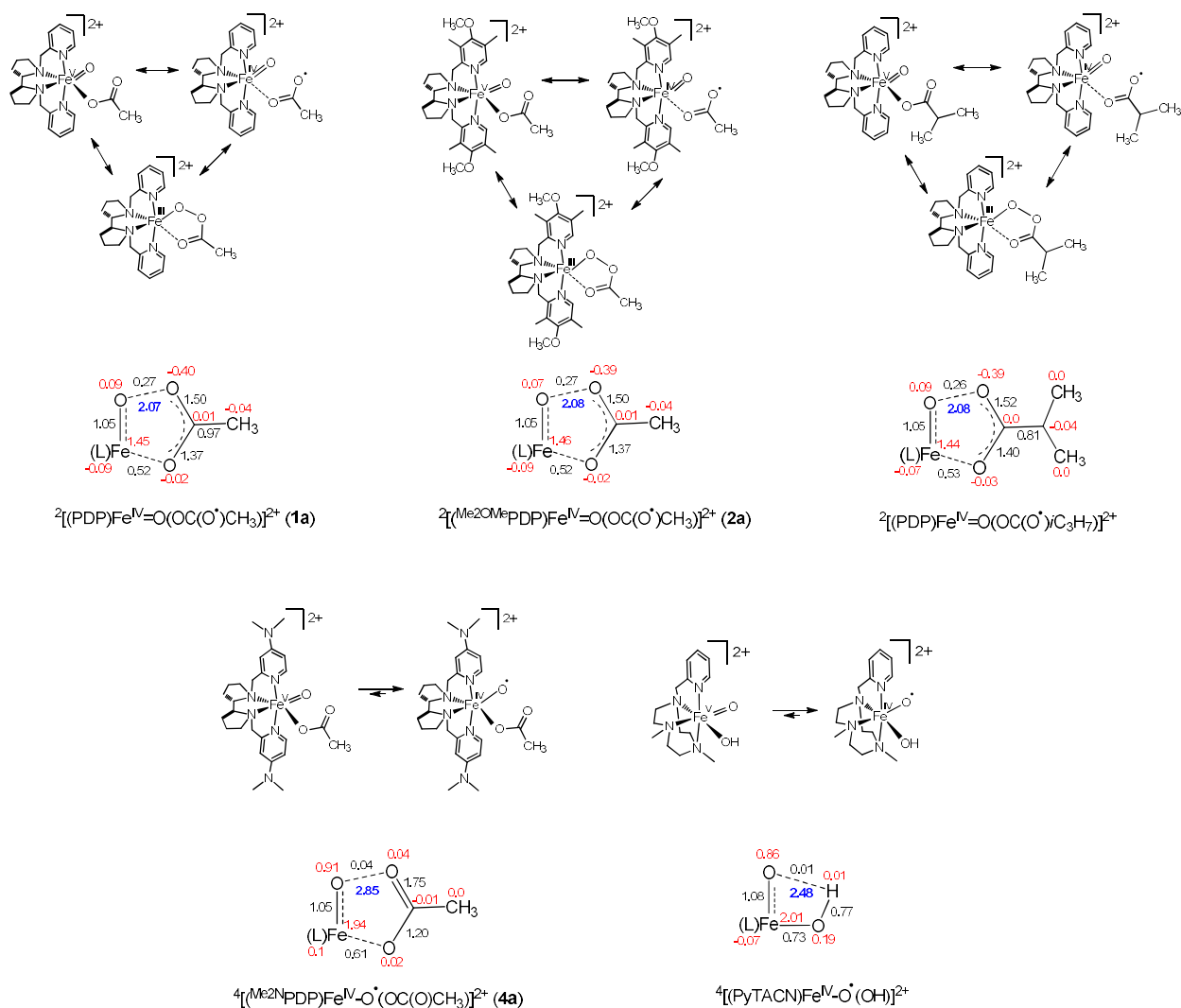


Рис. 5. Длины связей даны чёрным цветом, спиновые плотности – красным, межатомные (O-O) расстояния – синим.

Эффект от использования кластера в достижении целей работы:

Использование кластера имело ключевое значение для моделирования высококовалентных оксидных комплексов марганца, палладия, железа, установления их геометрии, электронного строения, спинового состояния, иных свойств, которые невозможно было бы установить экспериментальными методами. Так, например, с помощью DFT расчётов на уровне теории B2PLYP/def2-TZVPP был выявлен интересный пример кажущегося нарушения одного из принципов координационной химии - «охо-wall»

(установленного Бальхаузенем и Греем запрета на существование терминальных оксо-комплексов «поздних» переходных металлов, в частности палладия). Показано, что природа «обходит» запрет на образование терминальных оксо-комплексов палладия путём образования триплетных оксильных состояний типа $[(\text{TPA})\text{Pd}^{\text{III}}-\text{O}^{\cdot}(\text{OAc})]^+$, в которых спиновая плотность, эквивалентная двум неспаренным электронам, сосредоточена преимущественно на фрагменте Pd–O.

Перечень публикаций, содержащих результаты работы.

Статьи в рецензируемых научных журналах:

1. Roman V. Ottenbacher, **Anna A. Bryliakova**, Mikhail V. Shashkov, Evgenii P. Talsi, and Konstantin P. Bryliakov. To Rebound or...Rebound? Evidence for the “Alternative Rebound” Mechanism in C–H Oxidations by the Systems Nonheme Mn Complex/H₂O₂/Carboxylic Acid. *ACS Catalysis*, **2021**, *11*, 5517–5524. DOI: 10.1021/acscatal.1c00811 (**Q1**, **IF = 13.700**)
2. Lubov D.P., **Bryliakova A.A.**, Samsonenko D.G., Sheven D.G., Talsi E.P., Bryliakov K.P. Palladium-Aminopyridine Catalyzed C–H Oxygenation: Probing the Nature of Metal Based Oxidant. *ChemCatChem* **2021**, *13*, 5109-5120. DOI: 10.1002/cctc.202101345. (**Q1**, **IF = 5.497**)
3. A. M. Zima, O. Y. Lyakin, **A. A. Bryliakova**, D. E. Babushkin, K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, Reactivity vs. Selectivity of Biomimetic Catalyst Systems of the Fe(PDP) Family through the Nature and Spin State of the Active Iron-Oxygen Species. *Chem. Rec.* **2022**, e202100334. DOI: 10.1002/tcr.202100334. (**Q1**, **IF = 6.771**)

Тезисы конференций:

4. Roman Ottenbacher, **Anna Bryliakova**, Vladimir Kurganskiy, Konstantin P. Bryliakov, Mn Catalyzed Bioinspired Oxidation of Aliphatic C-H Groups: Chemo-, Regio-, Stereoselectivity, and Mechanism // XXII International Symposium on Homogeneous Catalysis (postponed from September 2020 to July 2022), Lisbon 24-29, 2022. Invited Lecture.
5. Лубов Д. П., **Брылякова А. А.**, Талзи Е. П., Брыляков К. П. Бензильное C–H окисление арилалканов пероксикарбоновыми кислотами, катализируемое аминопиридиновыми комплексами палладия (II) // IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», 20-25 сентября 2021, Казань. Стендовый доклад.