

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный
исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук»

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

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Талзи Евгений Павлович

Новосибирск – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	2
ГЛАВА 1. ЖЕЛЕЗО-КИСЛОРОДНЫЕ ИНТЕРМЕДИАТЫ В СЕЛЕКТИВНОМ ОКИСЛЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)	10
1.1 Железосодержащие ферменты-оксигеназы	10
1.2 Химические системы, моделирующие каталитические свойства ферментов-оксигеназ	14
1.2.1 Реакции окислительного гидроксирования алканов	15
1.2.2 Реакции эпоксидирования	19
1.2.3 Реакции окисления ароматических соединений	21
1.2.4 Синтетические катализаторы с лигандами, моделирующими (N,N,O)-фасиальную триаду ферментов	22
1.2.5 Механизмы действия каталитических систем на основе комплексов железа	24
1.3 Железо-кислородные интермедиаты в химических системах	25
1.3.1 Гидропероксокомплексы железа(III)	25
1.3.2 Моноядерные оксокомплексы железа(IV)	29
1.3.3 Оксокомплексы железа(V)	32
1.4 Практическая значимость каталитических систем на основе комплексов железа	40
1.5 Заключение и постановка задачи	44
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	46
2.1 Исходные вещества	46
2.2 Синтез органических лигандов	46
2.3 Синтез комплексов железа	49
2.4 Регистрация спектров ЯМР	53
2.5 Приготовление образцов для исследований методом спектроскопии ЭПР	53
2.6 Регистрация спектров ЭПР	54
2.7 Проведение элементного анализа	55
2.8 Анализ продуктов окисления	55
2.9 Методики каталитического эпоксидирования	55
2.9.1 Эпоксидирование циклогексена и октена-1 при температуре 25 °С	55

2.9.2 Эпоксидирование циклогексена при температуре $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$	56
2.9.3 Методики каталитического эпоксидирования халкона, бензалиденацетона и 2,2-диметил-2 <i>H</i> -хромен-6-карбонитрила различными окислителями.....	57
ГЛАВА 3. ОБНАРУЖЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ОКСОКОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(V), ОТВЕТСТВЕННЫХ ЗА СЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СИСТЕМАМИ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА С ТЕТРАДЕНТАТНЫМИ N_4 -ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ	61
3.1 Низкоспиновые оксокомплексы железа(V) ($g_1 = 2.07, g_2 = 2.01, g_3 = 1.96$).....	61
3.1.1 Системы на основе комплекса 14	61
3.1.2 Системы на основе комплекса 13	66
3.1.3 Системы на основе комплекса 15	68
3.1.4 Влияние строения каталитической добавки (карбоновой кислоты) на природу железокислородных интермедиатов, наблюдаемых в каталитических системах 2(14)/H₂O₂/RCOOH	69
3.2 Высокоспиновые оксокомплексы железа(V) ($g_1, g_2 = 3.96, g_3 = 1.96$).....	75
3.2.1 Системы 16/H₂O₂/AA и 16/H₂O₂/ЕНА	75
3.2.2 Системы 16/CH₃CO₃H/AA	78
3.3 Заключение.....	79
ГЛАВА 4. ОКСОКОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА(V) С=C ЭПОКСИДИРОВАНИИ	80
4.1 Прямая оценка методом ЭПР константы скорости второго порядка реакции оксокомплексов железа(V) 13a и 14a с алкенами	80
4.2 Эпоксидирование олефинов каталитическими системами на основе комплексов железа 13 и 14	81
4.2.1 Каталитические исследования при температуре $25\text{ }^{\circ}\text{C}$	81
4.2.2 Каталитические исследования при температуре $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$	83
4.2.3 Предполагаемый механизм действия каталитических систем 13(14)/CH₃COOH/H₂O₂	84
4.3 Влияние природы карбоновой кислоты на энантиоселективность эпоксидирования	84
4.4 Влияние природы окислителя на механизм эпоксидирования	87
4.4.1 Каталитические системы на основе комплекса 2 и алкилпероксидов (<i>трет</i> -бутилгидропероксид, кумилгидропероксид) и пероксида водорода.....	87

4.4.2 Каталитические системы на основе комплекса 14 и пероксидов (<i>трет-</i> бутилгидропероксид, кумилгидропероксид и пероксид водорода).....	96
4.4.3 Каталитические системы на основе комплексов 2, 14 и надкислот.....	97
4.5 Энантиоселективное эпокси́дирование олефинов каталитическими системами на основе комплексов железа 14 и 16	102
4.6 Заключение.....	104
ГЛАВА 5. ОКСОКОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА(V) В ОКИСЛЕНИИ АЛКАНОВ	106
5.1 Прямая оценка методом ЭПР константы скорости второго порядка реакции оксокомплексов железа(V) с алканами	106
5.2 Окисление циклогексана и адамантана каталитическими системами на основе комплексов железа семейств Fe(PDP) и Fe(TPA).....	109
5.2.1 Влияние природы карбоновой кислоты на селективность окисления.....	109
5.2.2 Влияние природы окислителя на механизм окисления	116
5.3 Заключение.....	120
ГЛАВА 6. ОКСОКОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА(V) В ОКИСЛЕНИИ АРЕНОВ	122
6.1 Прямая оценка методом ЭПР константы скорости второго порядка реакции оксокомплексов железа(V) с аренами	122
6.2 Селективное окисление аренов каталитическими системами на основе комплекса железа 14	126
6.3 Заключение.....	128
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	132
СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ ИССЛЕДУЕМЫХ В РАБОТЕ КОМПЛЕКСОВ	133
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	134
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	153
БЛАГОДАРНОСТИ	155

ВВЕДЕНИЕ

Окисление органических соединений – это основной метод получения ценных химических продуктов из органического сырья. Однако селективное каталитическое окисление неактивированных C=C и C–H связей в углеводородах представляет собой трудную задачу. В настоящее время в тонком органическом синтезе для окисления неактивированных C=C и C–H связей часто используются стехиометрические количества таких токсичных окислителей, как KMnO_4 и CrO_3 . В биологических системах роль соединений, осуществляющих подобные превращения в мягких условиях, выполняют природные ферменты-оксигеназы. В активный центр большинства оксигеназ входит комплекс железа, окислителем является молекулярный кислород, роль активных частиц окисления выполняют высоковалентные оксокомплексы железа, содержащие фрагменты $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ или $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$. В химических системах наиболее часто используемым окислителем является пероксид водорода, который представляет собой доступный, безопасный реактив с высоким содержанием активного кислорода (47 %). Создание синтетических каталитических систем $(L)\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$, приближающихся по своей эффективности и селективности к ферментативным системам – важная задача современной химии. Можно полагать, что использование таких систем для избирательного окисления определенных функциональных групп сложных органических соединений на поздних стадиях синтеза позволит упростить получение ряда ценных биологически активных препаратов.

Интерес к изучению и использованию каталитических систем $(L)\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$ в селективном окислении сложных органических молекул заметно вырос после открытия в 2007 году американскими исследователями White и Chen каталитической системы, которая позволила с высокой регио- и стереоселективностью окислять неактивированные sp^3 и метиленовые C–H группы в сложных органических молекулах и природных продуктах [1–5]. В прошедшее с этого открытия десятилетие значительные усилия исследователей были направлены на изучение механизма окисления органических субстратов каталитическими системами $(L)\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{RCOOH}$, где L – тетраденатный аминопиридиновый лиганд. На сегодняшний день очевидно, что роль селективного окислителя в этих системах играют оксокомплексы железа. Однако сложность определения *in situ* строения и реакционной способности металл-кислородных интермедиатов является основным препятствием на пути детального исследования механизма окисления органических субстратов каталитическими системами $(L)\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{RCOOH}$.

Не менее трудной задачей, чем селективное окисление алифатических C–H групп сложных органических молекул является селективное окисление ароматических соединений. На сегодняшний день известны примеры селективного гидроксирования ароматических субстратов, катализируемого синтетическими негемовыми комплексами железа. Однако,

несмотря на то, что получены косвенные свидетельства в пользу участия оксокомплексов железа в ароматическом гидроксировании [6–9], успешных примеров прямого исследования реакционной способности негемовых оксокомплексов железа по отношению к окислению аренов описано не было.

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 $C=C$ эпоксирирования и окислительного $C-H$ гидроксирования 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 ($-85\text{ }^\circ\text{C} \dots -70\text{ }^\circ\text{C}$) детектировались оксокомплексы железа(V), ведущие селективное окисление органических субстратов каталитическими системами $(L)Fe^{III}(\mu-OH)_2Fe^{III}(L)/\text{карбоновая кислота/окислитель}$, где L – тетрадентатный N -донорный аминопиридиновый лиганд. Проводилась оценка реакционной способности оксокомплексов железа(V) путем определения константы скорости второго порядка обнаруженных интермедиатов в $C=C$ эпоксирировании и $C-H$ гидроксировании алканов и аренов при температурах $-85\text{ }^\circ\text{C} \dots -70\text{ }^\circ\text{C}$.
2. В каталитических 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 C=C и C–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 прямых экспериментальных данных о природе активных частиц данных каталитических систем до наших исследований не было. 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 $(L)\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2\text{Fe}^{\text{III}}(L)$ /карбоновая кислота/окислитель, где $(L)\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2\text{Fe}^{\text{III}}(L)$ – 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 обсуждении постановки 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 и обоснованность 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 список ВАК и

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

Апробация работы. Результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на 20 всероссийских и международных конференциях, наиболее важные из которых 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 список ВАК и международные системы Scopus и Web of Science и 20 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.

ГЛАВА 1. ЖЕЛЕЗО-КИСЛОРОДНЫЕ ИНТЕРМЕДИАТЫ В СЕЛЕКТИВНОМ ОКИСЛЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

1.1 Железосодержащие ферменты-оксигеназы

Одним из наиболее экологически и экономически приемлемых способов функционализации углеводов является их окисление молекулярным кислородом. Такой процесс выгоден с точки зрения термодинамики и происходит с выделением большого количества энергии. Однако атмосферный кислород в триплетном состоянии довольно инертен к взаимодействию с большинством органических молекул в силу запрета по спину [10]. Для активации молекулярного кислорода и проведения селективной оксофункционализации углеводов природа использует ферменты-оксигеназы, содержащие атомы переходных металлов [11, 12]. Специфичность и эффективность биологических ферментов зависит от строения и свойств их активных центров [13].

Железосодержащие ферменты, участвующие в окислении, в зависимости от структуры активного центра делятся на два основных типа – гемовые и негемовые оксигеназы. В качестве примера ферментов, содержащих структурный фрагмент гема, можно привести цитохром P450, который интенсивно изучается в последние 40 лет и достаточно хорошо охарактеризован [14, 15]. Цитохром P450 (рисунок 1) содержит порфириновый комплекс железа (гем) и может выполнять различные функции, такие как гидроксילирование алканов и эпоксирирование алкенов. Цитохром P450 относится к наиболее распространенным ферментам, способным осуществлять селективное окисление неактивированных C–H связей в мягких условиях.

Для гемовых ферментов, таких как цитохром P450, активной частицей является так называемое Соединение I (CpdI, рисунок 1), которое формально является комплексом $Fe^V=O$, но лучше всего описывается как комплекс, содержащий фрагмент $Fe^{IV}=O$ и порфириновый π -катионный радикал в качестве лиганда [14–19].

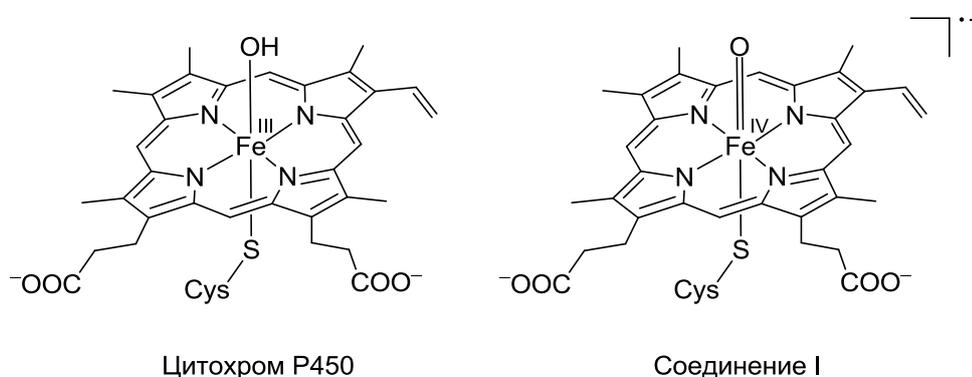


Рисунок 1 – Активный центр цитохрома P450

К негемовым оксигеназам относятся мономерные и димерные железосодержащие ферменты, в которых атом железа координирован атомами азота и кислорода аминокислотных

фрагментов белка. Негемовые ферменты способны катализировать более широкий спектр реакций окисгенирования, чем гемсодержащие ферменты [10]. К числу таких реакций относятся гидроксигирование алифатических С–Н связей, эпоксидирование двойных С=С связей, *цис*-дигидроксигирование двойных связей в бензольном кольце [20, 21].

Окисление неактивированных С–Н связей представляет собой один из наиболее общих и фундаментальных процессов в живой природе и в химическом синтезе. Поиск модельных химических систем, способных подобно ферментам осуществлять селективное окисление органических молекул, привлекает внимание исследователей с семидесятых годов прошлого века [5, 22]. Негемовые железосодержащие ферменты, такие как метанмонооксигеназы и диоксигеназы Риске, катализируют селективное окисление С–Н связей в алканах в мягких условиях с участием металл-кислородных частиц. Генерация подобных частиц в синтетических системах – важная задача окислительного катализа [23, 24].

В последние 15 лет были получены данные рентгеноструктурного анализа для многих негемовых железосодержащих ферментов. В активном центре негемовых оксигеназ атом железа связан с имидазольными и карбоксилатными фрагментами аминокислот полипептидной цепи (рисунок 2) [13, 25]. Такие ферменты могут быть классифицированы в зависимости от их структурных характеристик и реакционной способности по нескольким группам: диоксигеназы Риске, α -кетоглутаратзависимые ферменты, птерин-зависимые гидроксиглазы и др.

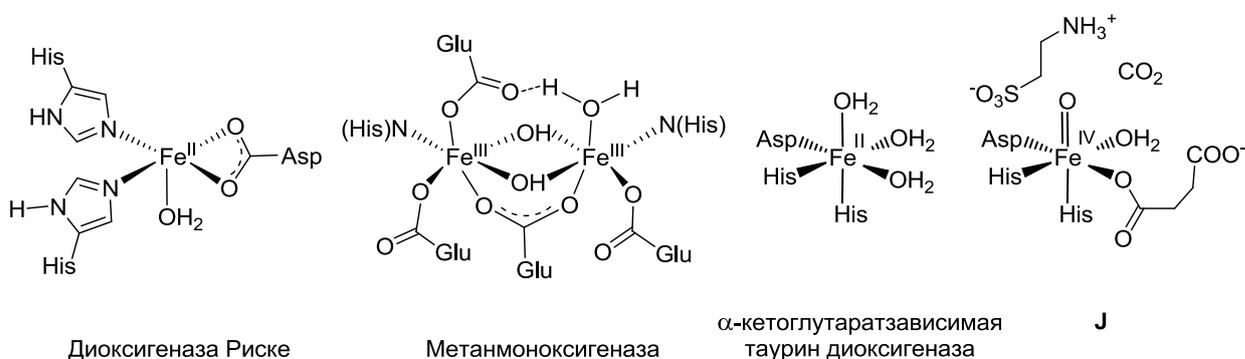


Рисунок 2 – Активные центры негемовых оксигеназ

Диоксигеназы Риске [25, 26], впервые обнаруженные в почвенных бактериях, способны катализировать *цис*-дигидроксигирование двойной связи в ароматических углеводородах, осуществлять реакции гидроксигирования и эпоксидирования [27]. Осуществляемые ими превращения протекают стерео- и энантиоселективно, а *цис*-дигидроксигирование аренов не известно в синтетической органической химии.

Предполагаемый механизм активации кислорода диоксигеназами Риске похож на механизм, предложенный для гемовых оксигеназ [14–19]. Однако в отличие от гемовых ферментов, диоксигеназы Риске успешно катализируют аэробное стереоспецифическое *цис*-дигидроксигирование ароматических углеводородов (природного или искусственного

происхождения), причем включение обоих атомов кислорода происходит из одной и той же молекулы кислорода O_2 [26]. Одним из наиболее характерных представителей класса диксигеназ Риске является нафталин-1,2-диоксигеназа (NDO), которая катализирует превращение нафталина в *цис*-(1*R*,2*S*)-1,2-дигидро-1,2-нафталиндиол. Моноядерный железный центр NDO состоит из центрального атома железа, связанного с двумя молекулами гистидина (His) и одной бидентатно-координированной молекулой аспартата (Asp) (рисунок 2) [28, 29], что характерного для многих негемовых железосодержащих ферментов, активирующих кислород [25, 30, 31]. Такая конфигурация координированного железа получила название 2-гистидин-1-карбоксилат(N,N,O)-фасиальной триады [25]. На противоположной грани октаэдра три координационных места центрального атома остаются вакантными для присоединения других лигандов – субстрата, кофактора и O_2 , в результате чего происходит их активация с последующим осуществлением каталитической реакции. Из кристаллической структуры NDO видно, что под действием молекулярного кислорода в отсутствие субстрата, кислород связывается с железом по вакантным боковым координационным местам (расстояния Fe–O составляют 2,2 и 2,3 Å) [32]. Асимметрия связанного диоксо-фрагмента предполагает возможность отнесения молекулы к гидропероксокомплексу железа(III) ($Fe^{III}-OOH$) [20]. Один из предложенных механизмов действия NDO предполагает, что разрыв связи O–O в гидропероксокомплексе железа(III) приводит к образованию интермедиата $HO-Fe^V=O$, который как раз и отвечает за *цис*-дигидроксилирование субстратов (рисунок 3) [13, 20, 33].

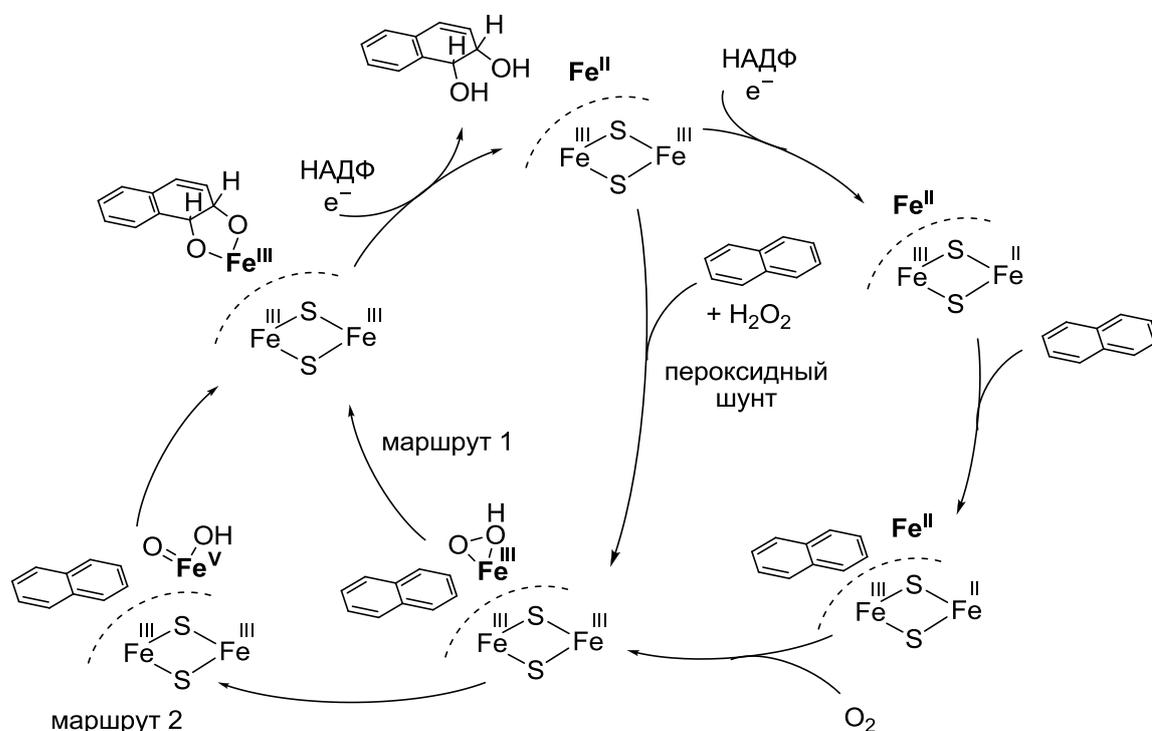


Рисунок 3 – Механизм каталитического действия NDO

В пользу механизма с участием оксокомплексов железа в дигидроксилировании нафталина и индена свидетельствует наблюдение включения атомов кислорода из добавленной H_2^{18}O в продукты (3% [33] и 85% [34], соответственно). Хорошо известно, что частицы $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ не способны обмениваться своими атомами кислорода с кислородом из молекулы H_2O , тогда как для частиц, содержащих фрагмент $\text{Fe}=\text{O}$, эта реакция быстро протекает в мягких условиях [20]. Вопрос о том, взаимодействует ли комплекс $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ непосредственно с субстратом или он предварительно переходит в комплекс $\text{HO-Fe}^{\text{V}}=\text{O}$, остается открытым [35]. Исследование реакции NDO с тестовыми образцами таких бициклических субстратов, как норкаран и бициклогексан, показали, что реакции моноокисления норкарана и бициклогексана с NDO происходят с участием радикалов, образованных из молекул субстрата. Эти данные свидетельствуют в пользу превращения первоначально образовавшихся частиц $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ в интермедиат $\text{HO-Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ еще до реакции с субстратом. Взаимодействие $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ с субстратом, скорее всего, протекает по согласованному механизму через нерадикальные (катионные) интермедиаты [34, 36].

Можно видеть, что механизмы, предложенные для окисления органических субстратов цитохромом P450 и диоксигеназами Риске, довольно схожи. Как и для цитохрома P450, активный окислитель в случае негемовых ферментов может генерироваться путем механизма «пероксидного шунта» (рисунок 3) [33] и осуществляет различные процессы окисления (гидроксилирование алифатических связей C–H, эпоксилирование, сульфоксилирование и т.д.). В обеих каталитических системах гетеролитическое расщепление связи O–O в гидропероксокомплексе железа(III) приводит к образованию частиц с формальной степенью окисления железа +5 ($\text{HO-Fe}^{\text{V}}=\text{O}$). При этом в случае цитохрома P450 оба окислительных эквивалента делокализованы на порфириновом фрагменте комплекса, а в случае диоксигеназы Риске предполагается, что они размещаются на металле. Однако до настоящего времени частица $\text{HO-Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ в диоксигеназах Риске не обнаружена.

Многокомпонентная растворимая метанмонооксигеназа, обнаруженная в метанотрофных микроорганизмах, которые в качестве единственного источника углерода и энергии используют метан, также относится к типу железосодержащих негемовых оксигеназ [37, 38]. Метанмонооксигеназа представляет собой биядерный комплекс железа и способна в мягких условиях окислять свыше 50 различных углеводородов, в числе которых линейные алканы, циклические и ароматические углеводороды, алкены по связям C–H (гидроксилирование) и C=C (эпоксилирование) и метан, который отличается наименьшей реакционной способностью к окислению. В активном центре метанмонооксигеназы (рисунок 2) два атома железа связаны с белком четырьмя глутаминовыми (Glu) и двумя гистидиновыми

(His) остатками. Оба атома железа находятся в искаженном октаэдрическом окружении и неэквивалентны [27].

Fe(II)- и α -кетоглутаратзависимые ферменты являются крупнейшим подсемейством негемовых ферментов, содержащих железо. Это подсемейство катализирует большое количество окислительных превращений (гидроксилирование, дегидрирование, эпоксилирование, замыкание кольца и др.) [39]. Наиболее широко известным и изученным представителем семейства α -кетоглутаратзависимых ферментов является α -кетоглутаратзависимая таурин диоксигеназа (TauD) (таурин = 2-аминоэтан-1-сульфоная кислота). Как и для большинства негемовых ферментов, содержащих железо [25, 30, 31], Fe(II) центр TauD координирован тремя аминокислотными лигандами, двумя гистидинами и одним аспаратом или глутаматом (рисунок 2) [39, 40]. Для этих ферментов окислительная трансформация субстратов сочетается с декарбоксилированием кофактора α -кетоглутаратзависимого фермента до диоксида углерода и сукцината [10, 20, 28, 39, 40]. Активная частица оксигеназы TauD, ответственной за гидроксилирование таурина, представляет собой интермедиат **J** [39] (рисунок 2). Данные Мессбауэровской и ЭПР-спектроскопии подтверждают, что **J** представляет собой высокоспиновый ($S = 2$) оксокомплекс железа(IV) [41]. При использовании 1,1- $[^2\text{H}]_2$ -таурина в качестве субстрата для окисления интермедиатом **J** был измерен КИЭ, который составил $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \approx 37$, что соответствует нормальному КИЭ. Поэтому резонно предположить, что интермедиат **J** отвечает за разрыв связи C-1- $[^{1,2}\text{H}]$ [42]. Наличие фрагмента $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ в **J** также подтверждается данными КР-спектроскопии [43]. Кроме того, по данным рентгеновской абсорбционной спектроскопии в составе интермедиата **J** содержится очень короткая связь Fe–O (1.62 Å), характерная для группы $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ [44].

Таким образом, высоковалентные оксокомплексы железа могут выступать в качестве активных окислителей как в случае гемовых ферментов, таких как цитохром P450 (в виде фрагмента $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ и порфиринового π -катионный радикала в качестве лиганда), так и негемовых. В случае таких ферментов как диоксигеназы Риске предполагается, что активными интермедиатами являются частицы, содержащие железо в формальной степени окисления +5 ($\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$), как и в случае цитохрома P450.

1.2 Химические системы, моделирующие каталитические свойства ферментов-оксигеназ

Разработка катализаторов для селективного окисления углеводородов привлекает растущее внимание исследователей во всем мире. Способность ферментативных систем проводить хемо-, регио- и стереоселективное окисление органических субстратов в мягких условиях вдохновила исследователей на поиск синтетических каталитических систем на основе комплексов железа, способных проводить аналогичные превращения. Для создания новых

каталитических систем, способных катализировать окисление неактивированных С–Н и С=С связей, был предложен многообещающий подход, который заключается в моделировании каталитических свойств природных ферментов синтетическими металлокомплексами. Некоторые такие химические системы являются перспективными катализаторами селективного окисления ряда органических соединений.

За последние 20 лет синтезировано и изучено большое число комплексов железа с органическими лигандами, проявившими себя в качестве эффективных функциональных моделей природных негемовых оксигеназ. Достигнут значительный прогресс в области изучения каталитических систем $(L)Fe^{II}/H_2O_2/RCOOH$ и $(L)Fe^{III}/H_2O_2/RCOOH$ (где L – полидентатный лиганд), способных осуществлять регио- и стереоселективное окисление С–Н и С=С связей [1, 2, 46–55]. Большинство эффективных и селективных катализаторов на основе комплексов железа, разработанных к настоящему времени, содержат в своем составе тетрадентатные N -донорные лиганды и имеют два свободных координационных места в *цис*-положении у атома железа, доступных для связывания и активации пероксида (комплексы **1-4**, рисунок 4). Синтетические комплексы железа могут найти практическое применение в качестве гомогенных катализаторов для стереоспецифичного гидроксирования и эпоксирирования пероксидом водорода в процессах тонкого органического синтеза и фармацевтической химии [56, 57]. Для всех препаративно применимых каталитических систем $(L)Fe^{II}, (L)Fe^{III}/H_2O_2/RCOOH$ предполагается, что активными окислительными интермедиатами являются частицы $Fe^V=O$ [1, 48–55]. В нескольких случаях активные окисляющие частицы обнаружены спектроскопически, и их роль в процессах окисления алкенов, алканов и аренов подтверждена прямыми измерениями [47]. Очевидно, что детальное понимание факторов, контролирующей активность и селективность интермедиатов $Fe^V=O$, будет способствовать рациональному поиску новых, более эффективных и селективных катализаторов.

1.2.1 Реакции окислительного гидроксирования алканов

С середины 90-х начали появляться первые сообщения об окислении С–Н связи химическими аналогами ферментов-оксигеназ. Que с соавторами показали, что комплексы железа(III) на основе лиганда ТРА $[(TRA)Fe^{III}Cl_2](ClO_4)$ и $[(TRA)Fe^{III}Br_2](ClO_4)$ (рисунок 5) способны окислять циклогексан с помощью *трет*-бутилгидропероксида [58, 59]. Биядерный комплекс железа(III) $[Fe_2(TRA)_2O](ClO_4)_4$ катализирует окисление циклогексана с участием H_2O_2 , что приводит к образованию смеси 1:2 циклогексанола и циклогексанона [60]. В 1993 году Fontecave и коллеги опубликовали серию статей, посвященную димерным комплексам типа $[Fe_2O(L)_4X_n](ClO_4)_m$ (где $L = bpu, L_1$ или *phen*, рисунок 5), способным окислять алканы с помощью ТВНР [61]. В большинстве случаев катализаторы этого типа демонстрировали более высокие количества оборотов при окислении алкилгидропероксидами [62]. В 1997 году Que и

коллеги сообщили о стереоспецифическом окислении алканов (таких как *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклогексаны) системами на основе негемового комплекса железа [(ТРА)Fe(CH₃CN)₂](ClO₄)₂ (**1**) [63]. Последний продемонстрировал превышающее 99% сохранение стереоконфигурации, что значительно выше, чем 50–70%, зафиксированные ранее для бипиридиновых и фенантролиновых комплексов железа. Que с соавторами сравнили каталитическую активность нескольких комплексов железа(II) с родственными лигандами ТРА, L₂ – L₈ (рисунок 5) [64, 65].

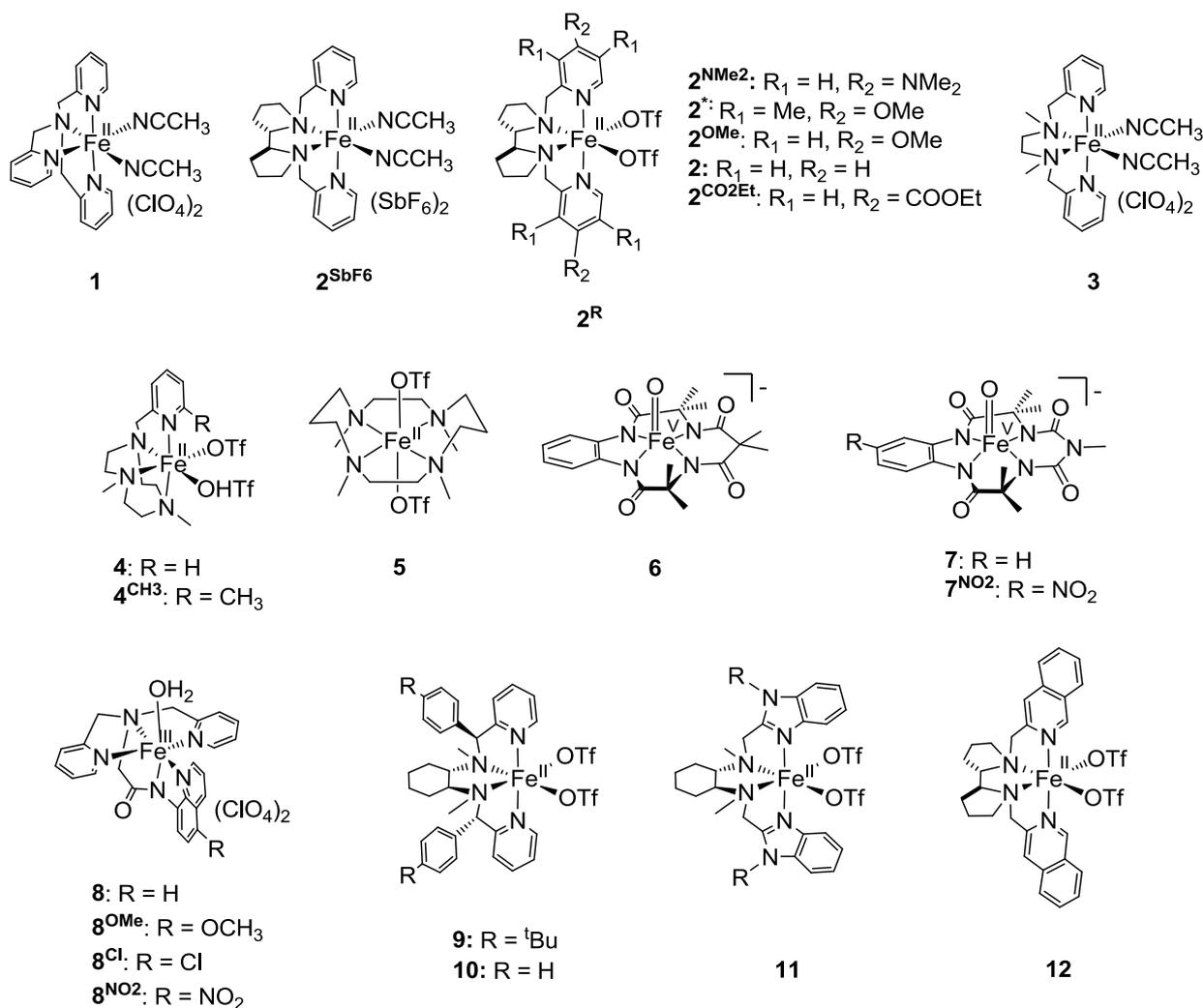


Рисунок 4 – Аминопиридиновые комплексы железа

В частности, введение заместителей в положение 5 лигандов семейства ТРА приводило к большей эффективности полученного катализатора по сравнению с исходным комплексом **1** в окислении циклогексана, в то время как введение более одного заместителя в положение 6 уменьшало его эффективность, а наличие трех метильных заместителей в пиридиновых кольцах лиганда приводило к увеличению соотношения спирт/кетон (А/К) до 14 [64, 65].

Здесь следует отметить, что помимо окислителей на основе комплексов металлов, в процесс окисления также могут быть вовлечены свободные радикалы, образующиеся при разложении пероксида водорода [22, 66, 67].

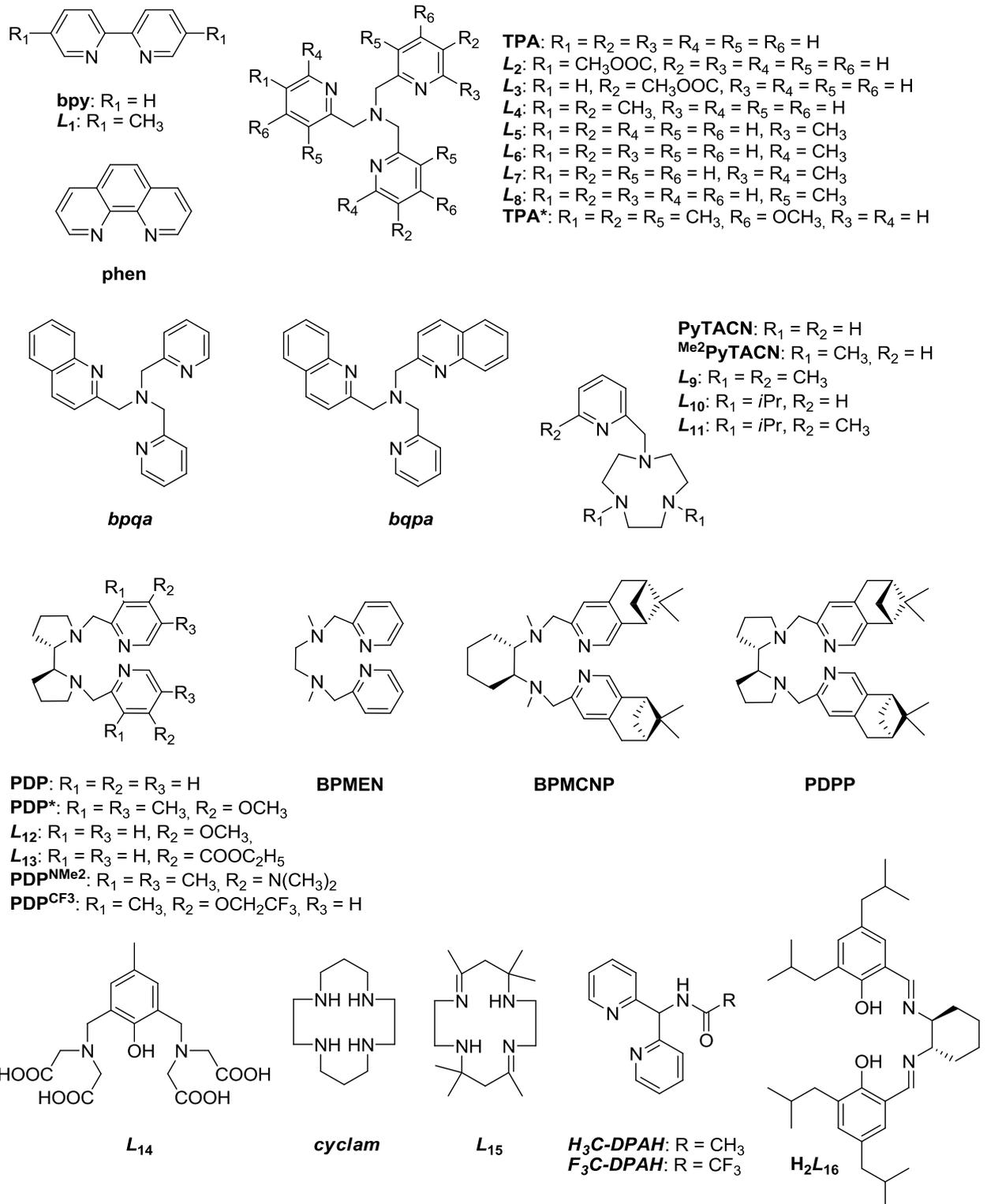


Рисунок 5 – Структуры полидентатных лигандов

В частности, при окислении циклогексана отношение А/К близкое к 1, указывает на протекание окисления с участием свободных радикалов [68]. В случае же протекания процесса с

преимущественным участием металл-кислородной частицы, спирт должен быть основным продуктом окисления наряду со следами кетона, возникающего путем дальнейшего окисления спирта [66]). Дополнительным свидетельством в пользу механизма окисления с участием металл-кислородных частиц является сохранение конфигурации при гидроксировании *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклогексанов, поскольку свободнорадикальное окисление приводит к получению смеси эпимерных спиртов [69]. В дальнейшем при оценке вклада того или иного механизма в процесс окисления, в основном будет использоваться величина отношения А/К.

Que и коллеги, исследовали комплексы $[(\text{TPA})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ и $[(\text{L}_3)\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ и предположили, что в зависимости от природы растворителя (CH_3CN или ацетон) возможно образование различных интермедиатов ($\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)$ и $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\bullet\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)$) [70]. Costas и Que с сотрудниками синтезировали серию катализаторов $[(^{\text{Me}2}\text{PyTACN})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ (**4**, рисунок 4), один из которых оказался высокоспецифичным при окислении *цис*-1,2-диметилциклогексана (сохранение конфигурации 94%); А/К соотношение при окислении циклогексана для этого комплекса составило 15 [49, 71]. Существенное улучшение эффективности каталитических систем на основе комплексов железа и пероксида водорода было достигнуто Chen и White, которые синтезировали комплекс железа(II) $[(\text{PDP})\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$ (**2^{SbF6}**, рисунок 4) и систематически изучили его реакционную способность в процессах гидроксирования связей С–Н широкого ряда субстратов с различными стерическими и электронными свойствами в приемлемых для препаративного использования каталитических условиях [1, 3]. Chen и White использовали большую концентрацию катализатора (до 15 мол. %) и 1-2 экв. пероксида водорода, выход продуктов составлял до 90% (кетонов в случае вторичных алканов и спиртов в случае третичных алканов). В качестве примера можно привести окисление антималярийного препарата (+)-артемизинина (рисунок 6).

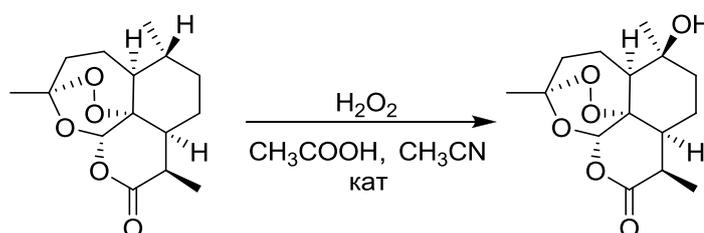


Рисунок 6 – Реакция гидроксирования (+)-артемизинина

Под действием раствора пероксида водорода (3.6 экв.), уксусной кислоты (1.5 экв.) и катализатора **2^{SbF6}** (15 мол. %) в ацетонитриле за 30 минут при комнатной температуре субстрат каталитически превращается в (+)-10 β -гидроксиартемизинин с выходом 54% (рисунок 6) и полным сохранением стереоконфигурации [1]. При использовании каталитической системы на основе другого комплекса железа(II) $[(\text{BPMEN})\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$ наблюдается только 23% гидроксированного продукта. Это же превращение можно осуществить с выходом 47%

ферментативно, используя бактерии *Cunninghamella echinulata*. Как видно из приведенных данных, комплекс 2^{SbF_6} дает более высокие выходы продуктов, чем ферментативная система. Еще одним преимуществом данной химической системы является более короткое время реакции и возможность использования более высоких концентраций реагентов по сравнению с биологической системой. Комплекс 2^{SbF_6} достаточно чувствителен к изменению локального химического окружения в молекуле субстрата, что позволяет предсказывать направление протекания реакции в зависимости от электронных и стерических эффектов [3]. Наибольшая хемоселективность наблюдается для окисления С–Н связей у вторичного атома углерода. Известно, что стерическая доступность С–Н связей в соединениях закономерно уменьшается от первичных атомов углерода к третичным. С другой стороны, С–Н связи с терминальным атомом углерода являются наименее выгодными относительно электронных эффектов, в то время как связи атомов водорода с вторичным атомом углерода отвечают обоим этим требованиям. Вторичные атомы углерода наиболее распространены в циклических системах, и использование каталитических систем дает возможность их селективной функционализации. Так, Costas с сотрудниками синтезировали серию комплексов железа типа $[(L)\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ (где $L = \text{BPMEN}, \text{BPMCN}, \text{PDPP}$, рисунок 5) и протестировали их в окислении алканов в практически применимых каталитических условиях (1 мол. % катализатора, 1,2 экв. пероксида водорода по отношению к субстрату, 50 мол. % каталитической добавки – AcOH) [50].

1.2.2 Реакции эпоксидирования

В 1970-х и 1980-х годах опубликовано несколько примеров использования солей [72, 73] и комплексов железа (таких как ацетилацетонат [74, 75]) в качестве катализаторов эпоксидирования олефинов пероксидом водорода. Первый пример синтетической системы на основе комплекса железа, способной эпоксидировать олефины пероксидом водорода и которая может рассматриваться как функциональная модель природных негемовых ферментов, опубликован Que с соавторами в 1986 году [76]. Синтезированный комплекс $(\text{Me}_4\text{N})[\text{Fe}_2(\text{L}_{14})(\text{OAc})_2]$ (рисунок 5) катализировал эпоксидирование нескольких алкенов; наблюдаемое соотношение *цис/транс* эпоксидов стильбена составляло 5:95, что свидетельствует о присутствии в системе метал-кислородных интермедиатов. В 1991 году Valentine с соавторами исследовали комплексы железа(II) $[(\text{cyclam})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ и $[(\text{L}_{15})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ (рисунок 5). Показано, что они являются катализаторами окисления циклогексена в среде ацетонитрила или метанола с образованием в качестве основного продукта эпоксида. При этом число оборотов для эпоксида достигало 20, а количество продуктов аллильного окисления было незначительным [77]. В 1999 году Chen и Que сообщили о нескольких примерах комплексов железа, способных катализировать как эпоксидирование, так и *цис*-дигидроксилирование олефинов [78]. Примечательно, что комплексы железа с двумя *цис*-лабильными

координационными местами ($[(L_7)Fe(CH_3CN)_2](ClO_4)_2$, **1**) давали смесь эпоксида и *цис*-диола с преимущественным образованием диола, тогда как катализаторы $[(BPMEN)Fe(CH_3CN)_2](ClO_4)_2$ (**3**, рисунок 4) и $[(BPMEN)Fe(OTf)_2]$ преимущественно приводили к образованию эпоксида. В последующих исследованиях было систематически изучено окисление нескольких алкенов пероксидом водорода, катализируемое комплексами железа с такими лигандами как BPMEN и $L_4 - L_7$ [1, 3, 79]. Jacobsen и коллеги показали, что каталитическая система **3**/ H_2O_2 / CH_3COOH позволяет получать эпоксы различных олефинов с высоким выходом (60–90%) с использованием только 1,5-кратного избытка H_2O_2 и только 3,0 мол. % загрузки катализатора **3** [48]. Эта система была первой демонстрацией возможности препаративного использования комплекса железа в качестве катализатора эпоксирирования олефинов пероксидом водорода. Позже Que и коллеги обнаружили влияние уксусной кислоты на повышение селективности образования эпоксида в реакции окисления циклооктена и 1-октена пероксидом водорода, катализируемой несколькими мономерными комплексами железа (включая $[(TPA)Fe(OTf)_2]$, $[(BPMEN)Fe(OTf)_2]$) [78, 80]. Rybak-Akimova и коллеги изучили серию димерных комплексов железа на основе лиганда BPMEN и различных добавок (HF , HCl , $AcOH$, AcO^- , F^-) [81], а также мономерные комплексы железа с тетра- и пентадентатными лигандами на основе пиридинсодержащих макроциклов, в сочетании с координирующими (HCl) и плохо координирующими ($TfOH$) кислотными добавками [82]. В то время как комплекс $[(R,R)\text{-PDP}Fe(OTf)_2]$ катализировал окисление ряда алкенов с преимущественным образованием эпоксида, другие два комплекса давали преимущественно 1,2-*цис*-диолы. В настоящее время наиболее высокую каталитическую активность в реакциях эпоксирирования как простых, так и сложных субстратов пероксидом водорода продемонстрировал комплекс $[(PDP)Fe(OTf)_2]$ (**2**, рисунок 4) [52]. В реакции эпоксирирования *цис*- β -метилстирола (рисунок 7) в отсутствие уксусной кислоты с использованием 1 мол. % комплекса **2** и 1.6 экв. H_2O_2 в ацетонитриле при температуре $-30^\circ C$ в течение 30 минут происходит образование эпоксида с выходом 20% и энантиомерным избытком (Э.И.) 46%. При добавлении в каталитическую систему 3 мол. % уксусной кислоты выход продукта увеличивается до 87 %, а Э.И. – до 62%. В эксперименте с 140 мол. % CH_3COOH заметного увеличения селективности окисления относительно предыдущего опыта не происходит (выход эпоксида составляет 82%, Э.И. – 60%).

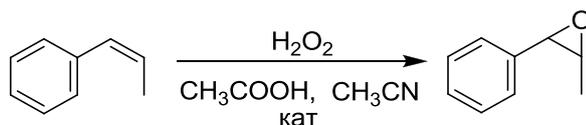


Рисунок 7 – Реакция эпоксирирования *цис*- β -метилстирола

Наилучшие результаты в процессах эпоксирирования сложных органических субстратов достигнуты с использованием пространственно затрудненных карбоновых кислот, содержащих

заместители в α -положении. При эпоксирировании халкона с использованием каталитической системы на основе комплекса железа **2** (2 мол. %), пероксида водорода (1.6 экв.) и 2-этилгексановой кислоты (3 мол. %) при температуре $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 минут был получен продукт с выходом 99% и 98% Э.И. (рисунок 8). На сегодняшний день это наиболее высокие значения, демонстрирующие исключительную селективность некоторых комплексов железа.

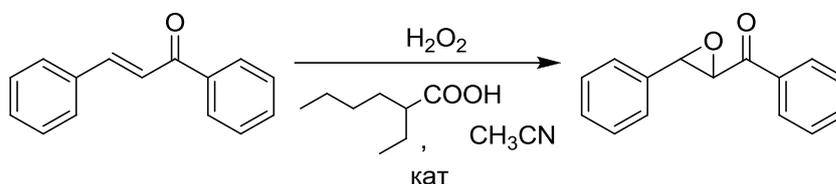


Рисунок 8 – Реакция эпоксирирования халкона

Брыляков и Талзи с коллегами сообщили об энантиоселективном эпоксирировании различных субстратов 30%-ным водным раствором пероксида водорода в каталитической системе на основе комплекса **2** [54]. При загрузке катализатора 1 мол.% халкон эпоксирировался пероксидом водорода (взятым в 2-кратном избытке) с выходом 13% и энантиоселективностью 61% Э.И.. Добавление карбоновой кислоты (1,1 экв.) существенно улучшало эффективность и энантиоселективность [54]. Наилучшие результаты достигнуты с 2-этилгексановой кислотой, которая позволяла получить эпоксид халкона с выходом 98% и 86% Э.И..

1.2.3 Реакции окисления ароматических соединений

В живых системах каталитическое ароматическое окисление С–Н группы в основном производится железосодержащими оксигеназами [83], такими как цитохром P450, толуол-4-монооксигеназа и метанмонооксигеназа. Высокая каталитическая эффективность и селективность вышеупомянутых ферментов в ароматическом С–Н гидроксигировании стимулирует поиск синтетических комплексов железа, имитирующих реакционную способность природных железосодержащих оксигеназ.

В последние годы проведен ряд исследований, направленных на понимание механизма ароматического гидроксигирования, катализируемого синтетическими комплексами железа. В большинстве таких работ активные частицы ароматического С–Н окисления не удалось обнаружить прямыми спектроскопическими методами из-за их низкой концентрации и чрезвычайно высокой реакционной способности. Для обоснования гипотезы об участии оксокомплексов железа в ароматическом гидроксигировании авторы применили различные косвенные методы, такие как исследования с использованием изотопных меток (дейтерированные субстраты и H_2^{18}O), использование спиновых ловушек для анализа возможного участия свободных радикалов в окислении, сравнение хемо- и региоселективности в окислении алкилзамещенных аренов и расчеты DFT [84, 85]. В нескольких случаях

предшественники активных частиц – комплексы железа(III) детектировались методами ЭПР и оптической спектроскопии в УФ–видимой области [8, 86].

В 2005 году Que и Nam с коллегами обнаружили, что обработка аминопиридиновых комплексов железа **1** и **3** пероксибензойной кислотой и H_2O_2 /бензойной кислотой, соответственно, приводит к образованию высоковалентных оксокомплексов железа, способных гидроксिलировать собственные ароматические кольца катализатора путем внутримолекулярного процесса оксопереноса, с образованием соответствующих салицилатных комплексов железа(III) [6, 9]. Независимо полученный комплекс $(\text{TPA})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ не вступал в реакцию с бензойной кислотой. На этом основании высказано предположение, что частицы $(\text{TPA})\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ осуществляют внутримолекулярное гидроксילирование ароматического кольца в каталитических системах **1**/пероксобензойная кислота [9]. В 2010 году Rybak-Akimova и Makhlynets представили достаточно убедительные, хотя и косвенные аргументы в пользу ключевой роли частиц $(\text{BPMEN})\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ в ароматическом C–H гидроксילировании ряда замещенных бензолов каталитической системой **3**/ H_2O_2 , прямыми экспериментами показано, что частица $(\text{BPMEN})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ инертна по отношению к ароматическим углеводородам [8].

1.2.4 Синтетические катализаторы с лигандами, моделирующими (N,N,O)-фасиальную триаду ферментов

Как было отмечено ранее, синтетические негемовые каталитические системы на основе комплексов железа с тетрадентатными N-донорными лигандами являются одними из наиболее эффективных и селективных из известных на сегодняшний день систем. Основным их структурным отличием от соответствующих мономерных негемовых ферментов является наличие карбоксилатного донорного лиганда в координационной сфере ферментов. Чтобы более точно имитировать структуру негемовых ферментов железа, были изучены синтетические катализаторы с тридентатными лигандами N,N,O (комплексы на основе лигандов $\text{H}_3\text{C-DPAH}$ и $\text{F}_3\text{C-DPAH}$, рисунок 5) [87, 88]. Комплексные соединения $[(\text{H}_3\text{C-DPAH})_2\text{Fe}]^{2+}$ и $[(\text{F}_3\text{C-DPAH})_2\text{Fe}]^{2+}$ способны активировать H_2O_2 , обеспечивая окисление олефиновых субстратов в *цис*-диол с высокой селективностью (диол:эпоксид от 7:1 до >100:1) [87]. Конверсия пероксида водорода в *цис*-диол составила 50–80%, однако большой избыток олефина (олефин: H_2O_2 :железо = 1000:10:1), необходимый для достижения высокой конверсии пероксида водорода, серьезно ограничивает синтетическую значимость этих катализаторов.

Тем не менее, данные о механизме, полученные с помощью комплексов $[(\text{H}_3\text{C-DPAH})_2\text{Fe}]^{2+}$ и $[(\text{F}_3\text{C-DPAH})_2\text{Fe}]^{2+}$, оказались полезными для поиска более эффективных катализаторов. В отличие от каталитических систем на основе комплексов железа с тетрадентатными N-донорными лигандами, в которых в качестве активных частиц выступают интермедиаты $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$, в обсуждаемых системах предполагается, что окислитель $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{OH})_2$

способен осуществлять *цис*-гидроксилирование олефинов каталитическими системами $[(L)_2Fe]^{2+}/H_2O_2$ (где $L = H_3C-DPAH$ или $F_3C-DPAH$). Основным отличием последних от интермедиатов $HO-Fe^V=O$ является очень небольшое количество образующихся эпоксидов и низкая степень аллильного окисления циклогексена, что указывает на довольно низкую реакционную способность окислителя в отщеплении атома водорода [88, 89]. Авторы пришли к выводу, что образование интермедиата $Fe^{IV}(OH)_2$ более вероятно для каталитических систем $[(L)_2Fe]^{2+}/H_2O_2$, чем $Fe^{IV}=O$. Однако для достоверного определения степени окисления железа(IV) необходимы дополнительные доказательства.

До настоящего времени предполагаемый интермедиат $Fe^{IV}(OH)_2$ не был выделен или обнаружен в каталитических системах $[(L)_2Fe]^{2+}/H_2O_2$. Vanse и Sorokin с сотрудниками на основании результатов своих исследований предположили, что контактная пара содержащихся в клетке частиц $[Fe^{IV}=O + \cdot OH]$, формально несущая два окислительных эквивалента сверх железа(III), может быть ответственной за окисление ароматических соединений [90]. Чтобы разобраться в роли интермедиатов $Fe^{IV}=O$ в процессах окисления, катализируемых негемовыми комплексами железа, Rybak-Akimova и коллеги приготовили комплекс железа(II) с пиридинсодержащим макроциклическим лигандом [40], который продемонстрировал умеренную каталитическую эффективность (до 12 оборотов катализатора) при эпоксидировании олефинов пероксидом водорода. Авторы пришли к выводу, что оксокомплекс железа(IV) кинетически способен окислять выбранные субстраты: время окисления циклооктена оксокомплексом железа(IV) в каталитических условиях (около 100 с) было сопоставимо с типичным временем каталитического эпоксидирования пероксидом водорода (5 минут) [40]. Низкая активность рассмотренной каталитической системы связана с меньшей окислительной способностью интермедиата $Fe^{IV}=O$ по сравнению с $Fe^V=O$. Однако необходимы дальнейшие исследования, чтобы подтвердить ключевую роль интермедиата $Fe^{IV}=O$ в данной каталитической системе.

Можно видеть, что природа активных окисляющих частиц в каталитических системах на основе комплексов железа и пероксида водорода чувствительна к природе лигандов. Во многом так же, как в природных ферментативных системах, интермедиаты $Fe^V=O$ и $Fe^{IV}=O$ могут быть основными окислителями в зависимости от структуры железного катализатора. Сравнение окислительной способности низкоспиновых негемовых интермедиатов $Fe^{IV}=O$ и $Fe^V=O$ с одним и тем же окружением лиганда показало, что последний является значительно более реакционноспособным, чем первый [16, 20, 102-104].

Каталитические системы, содержащие относительно слабые окислители $Fe^{IV}=O$ или $Fe^{IV}-OH$, могут использоваться для селективных превращений органических субстратов [87, 88]. Однако до сих пор нет надежных данных в пользу участия $Fe^{IV}=O$ или $Fe^{IV}-OH$ в

окислении органических субстратов синтетическими каталитическими системами. Как правило, предполагается, что оксокомплексы железа(V) являются активными частицами селективного окисления в каталитических системах на основе негемовых комплексов железа и пероксида водорода. Ситуация может отличаться при использовании других окислителей (например, PhIO). Для гемовых систем аддукт $[(P)Fe^{III}(OIPh)]^+$ (P = лиганд порфирина) может существовать в равновесии с $[(P^{**})Fe^{IV}=O]^+$ и PhI. Этот аддукт сам по себе может рассматриваться как окислитель [91, 92]. Сообщалось, что серия хиральных комплексов железа(III) с лигандом H_2L_{16} (рисунок 5) катализирует энантиоселективное окисление алкиларилсульфидов йодозиларенами в качестве терминальных окислителей (до 84% Э.И. при низкой загрузке катализатора (1,0–0,1 мол. %) [93, 94]. При этом активный интермедиат $[(L)Fe^{III}(OIPh)]^+$ был обнаружен методом 1H ЯМР; его ключевая роль в энантиоселективных реакциях сульфоксидирования подтверждена исследованиями механизма с различными йодозиларенами: наблюдаемая хемо- и энантиоселективность зависела от стереоэлектронных свойств используемого йодозиларена, что свидетельствует о присутствии йодозиларенов в структуре активных частиц [93, 94]. Nam и соавторы сообщили, что йодозилареновые негемовые комплексы железа(III) являются высокорекционноспособными окислителями, способными активировать сильные C–H связи алканов; реакционная способность таких интермедиатов значительно выше, чем у соответствующего оксокомплекса железа(IV) [95].

1.2.5 Механизмы действия каталитических систем на основе комплексов железа

С момента обнаружения первых комплексов железа, моделирующих каталитическое действие ферментативных систем, значительные усилия направляются на выяснение механизма окисления. Изучение активных частиц таких каталитических систем важно не только для рационального поиска новых эффективных катализаторов, но и для понимания механизма каталитического окисления, протекающего в природных системах. Установлено, что в ряде систем на основе синтетических комплексов металлов, интермедиаты, отвечающие за активацию кислорода, могут быть более стабильными, чем их биологические аналоги и поэтому более удобны для спектроскопического исследования. Основная окисляющая частица в процессах с участием гемовых ферментов, использующих в качестве окислителя пероксид водорода, представляет собой высоковалентный оксокомплекс железа(IV), содержащий катион-радикал порфирина в качестве лиганда [27] (рисунок 1). Однако механизм действия ряда негемовых оксигеназ, таких как оксигеназа Rieske, и их синтетических аналогов до их пор остается дискуссионным. Ранее на основании серии каталитических экспериментов было высказано предположение, что ключевыми интермедиатами ряда негемовых химических систем являются оксокомплексы железа(V) [80, 96–98].

Было предпринято детальное кинетическое исследование механизма селективного окисления алканов и алкенов пероксидом водорода каталитическими системами на основе моноядерных комплексов железа с амино-*N*-гетероциклическими лигандами, такими как ВРМЕН и ТРА [27]. В системах на основе этих комплексов при низких температурах охарактеризованы гидропероксокомплекс железа(III) и оксокомплекс железа(IV). При исследовании каталитических систем на основе комплексов **1** и **3** впервые с использованием метода ЭПР обнаружены железо-кислородные частицы, которые непосредственно осуществляют эпоксирирование С=C связей. Высказано предположение, что эти частицы являются оксокомплексами железа(V) [99–101]. Более того, ряд химических каталитических систем продемонстрировал перспективные для практического применения свойства в различных реакциях окисления. На сегодняшний день комплексы железа **1–4** (рисунок 4) с *N*₄-донорными лигандами считаются лучшими функциональными моделями природных негемовых оксигеназ. Некоторые каталитические системы на основе подобных комплексов способны осуществлять такие сложные реакции, как стереоспецифическое гидроксирование неактивированных алифатических С–Н групп, а также стереоспецифическое (*цис*)-дигидроксирование и (стереоселективное) эпоксирирование олефинов пероксидом водорода [1, 3, 23, 46, 48–53, 56, 101–103].

1.3 Железо-кислородные интермедиаты в химических системах

1.3.1 Гидропероксокомплексы железа(III)

К настоящему времени охарактеризованы десятки гидропероксокомплексов железа(III) с полидентатными *N*-донорными лигандами, такими как ТРА, N₄Py, Вn-ТРЕН, ТМС [20, 104, 105] (рисунок 5 и рисунок 9). Для изучения частиц Fe^{III}(OOH) применяют различные физико-химические методы, такие как ЭПР, массбауэровскую и оптическую спектроскопии, масс-спектрометрию с ионизацией электрораспылением (ESI-MS) и резонансную спектроскопию комбинационного рассеяния. Получают гидропероксокомплексы железа(III) Fe^{III}(OOH), как правило, взаимодействием исходного мономерного комплекса железа(II) с пероксидом водорода при низких температурах [63, 106].

Наиболее изученным среди гидропероксокомплексов железа(III) является активированный блеомицин (ABLM) [20, 28, 107–109]. Блеомицины (BLM) представляют собой природные гликопептидные антибиотики с противораковой активностью (достигается путем расщепления ДНК), выделенные из *Streptomyces* более 50 лет назад [110]. Атом железа в комплексе с BLM связан с пятью атомами азота. Масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением показала, что ABLM представляет собой комплекс [(BLM)Fe^{III}(OOH)]⁺

[110], который дает сигнал в спектре ЭПР со следующими параметрами $S = 1/2$, $g_1 = 2,26$, $g_2 = 2,17$, $g_3 = 1,94$ [111], что свидетельствует о наличии низкоспинового центра железа(III).

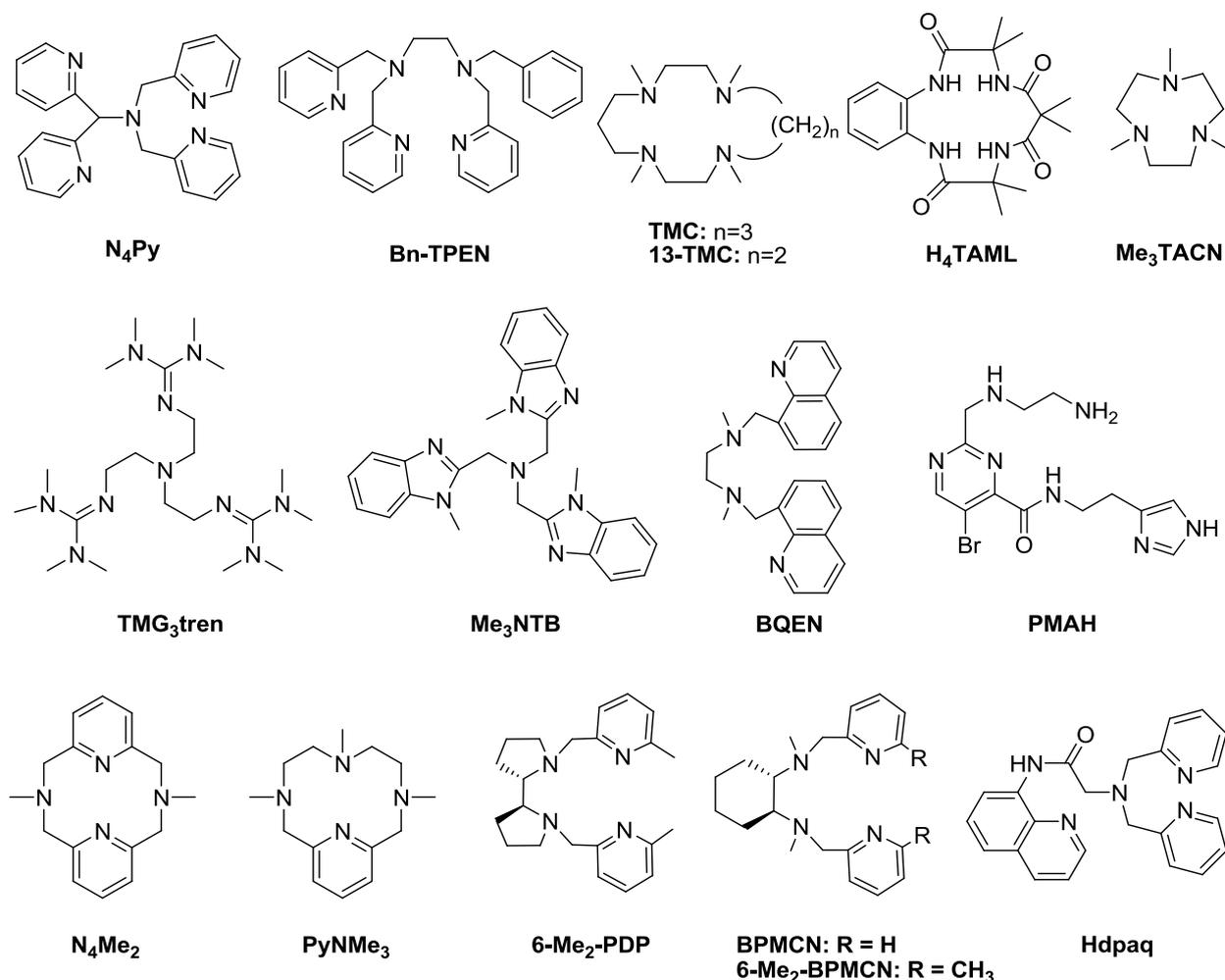


Рисунок 9 – Структуры полидентатных лигандов (продолжение)

Поскольку данных о кристаллической структуре ABLM не получено, формулировка структуры ABLM основана на спектроскопических [109–114] и рентгеновских исследованиях комплексов BLM с другими металлами (например, [(BLM)Co^{III}(OOH)]⁺) [115]. ABLM принято считать октаэдрическим комплексом железа(III) с пятью координационными центрами, занятыми *N*-донорными атомами лиганда BLM [110, 112, 114]. Шестой аксиальный координационный центр ABLM занят свободной гидропероксо-группой [110, 116, 117]. Цитотоксичность BLM связана с окислительным расщеплением/повреждением ДНК активированным блеомицином [20, 28, 107–109]. Химическая реакционная способность ABLM напоминает химическую реакционную способность P450, включая отщепление атома Н от неактивированных связей С–Н, гидроксирование, эпоксирирование, *N*-деалкилирование. Это сходство может указывать на сходные активные окисляющие частицы.

До настоящего времени ни один гипотетический высоковалентный интермедиат [(BLM)Fe^V=O]²⁺, близкий интермедиату Срд I P450, не был обнаружен в результате распада

ABLM [110, 115]. Поэтому остается сомнение в том, действительно является ли $[(\text{BLM})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH})]^+$ активной частицей, ответственной за отрыв атома H, или этот процесс осуществляет высоковалентный интермедиат $[(\text{BLM})\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}]^{2+}$, генерируемый из $[(\text{BLM})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH})]^+$ посредством гетеролитического разрыва связи O–O [109, 118]. На данный момент гипотеза о прямой реакции $[(\text{BLM})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH})]^+$ с ДНК в основном поддерживается экспериментальными и теоретическими исследованиями Solomon с соавторами [118, 119], которые показали, что реакция ABLM + ДНК протекает значительно быстрее, имеет другой кинетический изотопный эффект, и имеет более низкую Аррениусовскую энергию активации, чем распад ABLM [118].

Исследования ABLM [111] и его синтетической модели $[(\text{PMA})\text{FeOOH}]^+$ (рисунок 9) [120] были дополнены исследованиями более простых синтетических негемовых алкилпероксо- и гидропероксо комплексов железа $[(\text{bpy})_2\text{Fe}^{\text{III}}\text{OO}t\text{-Bu}(\text{CH}_3\text{OH})]^{2+}$ [121], $[(\text{TPA})\text{Fe}^{\text{III}}\text{OO}t\text{-Bu}(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ [122] и $[(\text{N}_4\text{Py})\text{Fe}^{\text{III}}\text{OOH}]^{2+}$ [123] (рисунок 9). Хотя эти частицы менее стабильны, чем ABLM (время полураспада которого составляет 2 мин при 4 °C [111]), и их следует генерировать и изучать при температурах около –40 °C [121–123], они достаточно хорошо охарактеризованы методами оптической спектроскопии в УФ-видимой области, ЭПР, ESI-MS и ИК спектроскопии. Дальнейшие исследования нескольких научных групп показали, что низкоспиновые гидропероксо- и алкилпероксокомплексы железа(III) с полидентатными *N*-донорными лигандами демонстрируют характерные спектры ЭПР с *g*-факторами, попадающими в довольно узкий диапазон ($g_1 = 2,13\text{--}2,26$, $g_2 = 2,11\text{--}2,18$, $g_3 = 1,94\text{--}1,98$) [20].

В отличие от гидропероксокомплексов железа(III), высоковалентные частицы $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ и $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ в течение длительного времени не обнаруживались прямыми экспериментальными методами. Поэтому предположение о том, что гидропероксокомплексы железа(III) сами по себе могут быть ключевыми интермедиатами процессов окисления, было довольно распространено в литературе [124]. Однако, гидропероксокомплексы $[(\text{bpy})_2\text{Fe}^{\text{III}}\text{OO}t\text{-Bu}(\text{CH}_3\text{OH})]^{2+}$ и $[(\text{phen})_2\text{Fe}^{\text{III}}\text{OO}t\text{-Bu}(\text{CH}_3\text{OH})]^{2+}$ оказались нереакционноспособными по отношению к циклогексану, циклогексену и тиоанизолу в стехиометрических условиях при –20 °C [121].

В 1997 г. было обнаружено, что каталитическая система $1/\text{H}_2\text{O}_2$ способна осуществлять хемоселективное и стереоспецифическое гидрокселирование алканов пероксидом водорода [63]. Это был первый пример каталитической системы на основе негемового комплекса железа с реакционной способностью, характерной для окисления с участием металл-кислородных частиц, а не свободных радикалов. В этой системе методами оптической спектроскопии в УФ-видимой области, ЭПР и резонансного комбинационного рассеяния при низких температурах (–40...–50 °C) были охарактеризованы низкоспиновые интермедиаты строения $[(\text{TPA})\text{Fe}^{\text{III}}\text{OOH}(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ [63, 125]. Так, гидропероксокомплекс с ТРА-лигандом

$[(\text{TPA})\text{Fe}^{\text{III}}\text{OOH}(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ представляет собой низкоспиновый комплекс с ромбической анизотропией g -фактора $g_1 = 2.19$, $g_2 = 2.15$, $g_3 = 1.97$ и максимумом поглощения при $\lambda = 538$ нм. Данный комплекс был получен в результате реакции исходного вещества **1** с 10 экв. H_2O_2 в CH_3CN при -40 °С (выход 70%) [63]. Моноядерные негемовые гидропероксокомплексы железа(III) неустойчивы при комнатной температуре и претерпевают гомолитический разрыв связи O–O с образованием OH-радикалов и высоковалентных оксокомплексов. На основе прямых исследований реакционной способности был сделан вывод о том, что $[(\text{TPA})\text{Fe}^{\text{III}}\text{OOH}(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ не может быть непосредственно вовлечен в окисление органических субстратов [126].

Вывод о том, что низкоспиновые гидропероксокомплексы железа(III) являются слабыми окислителями, был впоследствии подтвержден на более широком спектре железосодержащих интермедиатов типа $[(L)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH})]^{2+}$ (где $L = \text{TPA}, \text{N}_4\text{Py}, \text{Bn-TPEN}$) и органических субстратов (тиоанизол, циклогексен, 2-фенилпропиональдегид) [106]. В частности, низкоспиновые интермедиаты $[(L)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH})]^{2+}$ ($L = \text{TPA}, \text{N}_4\text{Py}, \text{Bn-TPEN}$) не способны к алифатическому гидроксильрованию субстратов с C–H связями, такими же сильными, как в циклогексене, то есть с энергией диссоциации связи C–H (BDE) выше 80 ккал·моль⁻¹. В последнее время обнаружен и охарактеризован методами ESI-MS, ЭПР, XAS/EXAFS и КР высокоспиновый гидропероксокомплекс железа(III) $[(\text{TMC})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH})]^{2+}$ [104]. Nam, Shaik и соавторы получили экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что высокоспиновый гидропероксокомплекс $[(\text{TMC})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH})]^{2+}$ способен окислять тиоанизолы, в отличие от низкоспинового [127]. Не так давно проведено сравнение реакционной способности высокоспиновых комплексов $[(\text{TMC})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH})]^{2+}$ с низкоспиновыми $[(\text{N}_4\text{Py})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH})]^{2+}$ по отношению к такому субстрату, как ксантен [128]. При этом гидропероксокомплекс $[(\text{TMC})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH})]^{2+}$ оказался более реакционноспособным, чем $[(\text{N}_4\text{Py})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH})]^{2+}$. Авторы пришли к выводу, что высокоспиновые и низкоспиновые гидропероксокомплексы железа(III) могут непосредственно отрывать атом водорода в группе C–H со слабой связью [128].

Однако ни один из упомянутых синтетических гидропероксокомплексов железа(III) не способен непосредственно активировать относительно прочные C–H связи. Ключевая роль частиц $\text{Fe}^{\text{III}}\text{–OOH}$ в активации сильных связей C–H является сомнительной; в частности, предположение, что ABLM непосредственно осуществляет отщепление H от относительно сильной связи C–H в молекуле ДНК (92 ккал·моль⁻¹), остается спорным. При добавлении 3 экв. гидроксида тетраметиламмония, высокоспиновый гидропероксокомплекс железа(III) $[(\text{TMC})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH})]^{2+}$ превращается в высокоспиновый пероксокомплекс $[(\text{TMC})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OO})]^+$, подтверждая, что гидропероксокомплекс железа(III) и пероксокомплекс железа(III) способны взаимопревращаться в ходе кислотно-основных процессов [104]. Ранее сообщалось о

взаимопревращении такого типа для комплекса железа(III) с лигандом Vn-TPEN [104,105]. Пероксокомплекс $[(\text{TMC})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OO})]^+$ был охарактеризован различными методами спектроскопии и РСА [104]. Он проявляет заметную реакционную способность в нуклеофильных реакциях (деформирование 2-фенилпропиональдегида (2-PPA) при 15 °С) и инертен в электрофильных реакциях (окисление ксантена и 9,10-дигидроантрацена (ДНА)). Напротив, гидропероксокомплекс $[(\text{TMC})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OON})]^{2+}$ быстро реагирует с 2-PPA уже при – 40 °С и окисляет ксантен и ДНК [104].

Ранее более высокая реакционная способность гидропероксокомплексов железа(III) по сравнению с пероксокомплексами железа(III) объяснялась наличием концевой атома Н в группе –ООН [129]. Тем не менее, гидропероксокомплексы железа(III) и пероксокомплекс железа(III), как правило, гораздо менее реакционноспособны, чем высоковалентные оксокомплексы железа, что свидетельствует против прямого участия гидропероксо- и пероксокомплексов железа(III) в окислении органических субстратов с относительно сильными связями С–Н. Показано, что гидропероксокомплексы железа(III) не реагируют с альдегидами, то есть не проявляют нуклеофильной активности [106]. По данным оптической спектроскопии в УФ-видимой области, они также не вступают в реакции электрофильного окисления сульфидов и эпоксицирования С=C связей. Из этого следует, что, гидропероксокомплексы железа(III) не могут выступать в качестве ключевых интермедиатов каталитического эпоксицирования С=C связями системами на основе негемовых комплексов железа с амино-N-гетероциклическими лигандами.

1.3.2 Моноядерные оксокомплексы железа(IV)

Важный вклад в установление механизмов окисления, катализируемого негемовыми комплексами железа, внесли работы Que с коллегами, которые показали, что атом кислорода ^{18}O из добавленной изотопно-меченой воды H_2^{18}O включается в продукты реакции, возникающие в каталитических системах **1**/ H_2O_2 /субстрат и **2**/ H_2O_2 /субстрат (где субстрат содержит С=C и С–Н связи) [65]. Результаты этих экспериментов свидетельствуют о том, что в исследуемых системах частицы $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ или $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ скорее являются активными интермедиатами окисления, чем $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OON}$, поскольку для $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OON}$ не характерен обмен атомов кислорода ООН-группы с атомом кислорода воды [65, 130]. В последующее десятилетие значительные усилия различных исследовательских групп были направлены на поиск и исследование различными спектроскопическими методами интермедиатов $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ и $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ в каталитических системах на основе негемовых комплексов железа и различных окислителей. В результате был синтезирован и детально исследован широкий ряд оксокомплексов железа(IV) [102, 131–134].

Для идентификации оксокомплексов железа(IV) применяли следующие физико-химические методы: ЯМР, мессбауэровскую спектроскопию, ESI-MS, EXAFS, оптическую

спектроскопию в УФ-видимой области и КР. Для нескольких наиболее устойчивых комплексов получена кристаллическая структура. Оксокомплексы железа(IV) получают взаимодействием комплексов железа(II) с такими окислителями, как йодозобензол (Ph-I=O), надкислоты ($\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, *m*-CPBA) и *трет*-бутилгидропероксид (*t*-Bu-OOH), при различных температурах ($-80\dots+25\text{ }^\circ\text{C}$) [102, 106, 135].

Впервые кристаллической структура была установлена для низкоспинового ($S = 1$) негемового оксокомплекса комплекса $[(\text{TMC})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$. Комплекс $[(\text{TMC})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{CH}_3\text{CN})](\text{OTf})_2$ получен с выходом, близким к количественному, при смешении $[(\text{TMC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OTf})_2]$ (5, рисунок 4) с 1 экв. PhIO или 3 экв. H_2O_2 в ацетонитриле при $-40\text{ }^\circ\text{C}$ за 2 мин (выход 90%). Полученный оксокомплекс довольно устойчив в течение месяца при $-40\text{ }^\circ\text{C}$ и распадается с $\tau_{1/2} = 10\text{ ч}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$ [136]. Позднее получен ряд синтетических негемовых оксокомплексов железа(IV), которые охарактеризованы различными спектроскопическими методами, включая, в некоторых случаях, рентгеновский структурный анализ. Большая часть из более чем 30 обнаруженных частиц $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ были низкоспиновыми ($S = 1$), либо в твердом состоянии, либо в растворе [137, 138], и только 5 соединений имели основное высокоспиновое ($S = 2$) состояние [139–143]. При взаимодействии 1 с 1 экв. $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ или *m*-CPBA в CH_3CN при $-40\text{ }^\circ\text{C}$ с почти количественным выходом был получен зеленый комплекс $[(\text{TPA})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ (максимум поглощения при $\lambda = 724\text{ нм}$). Синтезированный комплекс стабилен в течение нескольких дней при $-40\text{ }^\circ\text{C}$, однако быстро распадается при комнатной температуре с образованием стабильного соединения $[(\text{TPA})\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OAc})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPA})]^{3+}$ [144]. Первый высокоспиновый оксокомплекс железа(IV) с триподальным азотистым лигандом TMG_3tren (рисунок 9) синтезирован Que с сотрудниками. $[(\text{TMG}_3\text{tren})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})]^{2+}$ получен по реакции взаимодействия $[(\text{TMG}_3\text{tren})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OTf})_2]$ с 1 экв. 2-(*трет*-бутилсульфонил)иодозилбензола (ArIO). По данным рентгеноструктурного анализа продукт имеет ожидаемую геометрию тригональной бипирамиды [139]. Период полураспада комплекса $[(\text{TMG}_3\text{tren})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})]^{2+}$ составляет 30 с при $25\text{ }^\circ\text{C}$, что на 3 порядка ниже соответствующих значений для низкоспиновых оксокомплексов железа(IV) [140].

До настоящего времени существующие теоретические модели предсказывали, что высоковалентные оксокомплексы железа являются более активными окислителями в высокоспиновом состоянии, чем в низкоспиновом состоянии [143, 145]. Однако в тоже время отсутствуют прямые экспериментальные доказательства более высокой реакционной способности состояния $S = 2$ для частиц $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$. Кроме того, в отличие от высокоспиновых ($S = 2$) оксокомплексов железа(IV) в негемовых железосодержащих ферментах [20, 28, 41–44], большинство их синтетических негемовых аналогов являются низкоспиновыми ($S = 1$). Для изучения реакционной способности обычно сначала генерируют оксокомплекс железа(IV) по

реакции комплекса железа(II) с окислителем, а затем к полученной частице добавляют субстрат. Показано, что оксокомплексы железа(IV) реагируют с такими субстратами как PPh_3 , тиоанизолы, N,N -диалкиланилины, ароматические соединения, алкены, спирты и алканы [102, 133, 134]. Низкоспиновый комплекс ($S = 1$) $[(\text{Me}_3\text{NTB})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{OTf})]^+$ (рисунок 9) способен окислять циклогексан ($\text{BDE} = 99,5 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$) при $-40 \text{ }^\circ\text{C}$. На основе расчетов методом DFT авторы объяснили беспрецедентную высокую реакционную способность этого интермедиата наличием низколежащего возбужденного состояния $S = 2$ [146]. Однако, для другого оксокомплекса железа(IV) ($S = 1$) комплекса – $[(^{\text{Me}_2}\text{PyTACN})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (рисунок 5), способного окислять C–H связи циклогексана при комнатной температуре, $S = 1$ и $S = 2$ спиновые состояния хорошо разделены, что исключает гипотезу участия обоих состояний в окислении циклогексана [147]. Предполагается, что высокая реакционная способность $[(^{\text{Me}_2}\text{PyTACN})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ обусловлена соответствующим стерическим влиянием лиганда на фрагмент $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ [148]. Общепринято, что гидроксирование алканов гемовыми комплексами $(\text{P}^+)\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ происходит по рекомбинационному механизму («rebound mechanism», рисунок 10) [16, 149]. Экспериментальный анализ продуктов, образующихся при окислении C–H связей различных субстратов синтетическими негемовыми комплексами $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$, и теоретические расчеты показывают, что выход из клетки радикала субстрата (рисунок 10), полученного путем отщепления атома водорода от алкана, более вероятен, чем процесс рекомбинации OH и CR_3 в клетке [150].

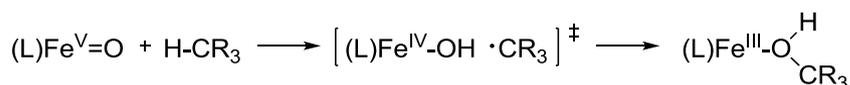


Рисунок 10 – Рекомбинационный механизм для гидроксирования алканов

Описаны интересные примеры усиления каталитической активности частиц $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ [151]. В частности, димерный комплекс $[(\text{HO})(\text{TPA}^*)\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{TPA}^*)]^{2+}$ с высокоспиновыми центрами Fe^{IV} ($S = 2$) и Fe^{III} ($S = 5/2$) в 1000 раз более активен в отношении гидроксирования ДНК, чем димерный комплекс $[(\text{HO})(\text{TPA}^*)\text{Fe}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{TPA}^*)]^{2+}$ с низкоспиновыми центрами Fe^{IV} ($S = 1$), и в 200 раз более активен, чем низкоспиновый комплекс $[(\text{TPA}^*)\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ [151]. Это усиление частично приписано изменению спинового состояния (от низкоспинового к высокоспиновому) при образовании димерного активного комплекса.

Несмотря на существенный прогресс в получении и идентификации синтетических интермедиатов $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$, до сих пор нет примеров их ключевой роли в практическом окислении, катализируемом негемовыми комплексами железа. Напротив, для всех перспективных каталитических систем (**1–4**/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$) независимо синтезированные

оксокомплексы железа(IV) не проявляют достаточных окислительных свойств, что свидетельствует о наличии в этих системах других, более реакционноспособных и селективных интермедиатов (например, $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$). Так обработка **1** *мета*-хлорпероксибензойной кислотой (*m*-CPBA) приводит к гидроксированию ароматического кольца в самом комплексе с образованием соответствующего салицилатного комплекса железа(III) $[(\text{TPA})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{5-Cl-салицилат})]^+$ [9]. При этом оксокомплекс железа(IV) $[(\text{TPA})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$, независимо приготовленный по реакции **1** с $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, оказался инертным в отношении гидроксирования ароматического кольца. Поэтому высказано предположение, что в гидроксировании ароматического кольца участвуют более активные частицы (предположительно, $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$) [9]. Позднее тот же подход был использован для выяснения роли интермедиата $[(\text{TPA})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ в эпоксировании C=C связей каталитической системой **1**/ H_2O_2 . Показано, что $[(\text{TPA})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ реагирует с 200 экв. циклооктена или *цис*-2-гептена с образованием эпоксидов с выходом менее 10%. Такие низкие выходы продуктов эпоксирования наблюдались и при добавлении избытка уксусной кислоты. Однако, использование каталитической системы на основе исходного комплекса $[(\text{TPA})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OTf})_2]$ с пероксидом водорода и субстратом в присутствии уксусной кислоты ($[(\text{TPA})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OTf})_2]/\text{H}_2\text{O}_2/\text{субстрат} = 1/300/200$) приводило к получению эпоксида с выходом до 89%. Следовательно, оксокомплекс $[(\text{TPA})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ не может являться ключевым интермедиатом каталитического эпоксирования C=C связей системами на основе комплекса $[(\text{TPA})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OTf})_2]$ [96]. Последующие прямые исследования реакционной способности низкоспиновых ($S = 1$) интермедиатов $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ $[(\text{BPMEN})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ [100], $[(\text{BQEN})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ (рисунок 9) [7] и $[(^{\text{Me}_2}\text{PyTACN})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ [148], образующихся в каталитических системах комплекс/ $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ или комплекс/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$, также свидетельствовали об участии другого, более активного и селективного окислителя (предположительно $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$) в каталитическом окислении органических субстратов этими каталитическими системами. Таким образом, оксокомплексы железа(IV) не могут выступать в качестве активных частиц окисления, катализируемого негемовыми комплексами железа с аминопиридиновыми лигандами.

1.3.3 Оксокомплексы железа(V)

Первый пример негемового катализатора на основе комплекса железа(II) **1**, способного к стереоспецифическому окислению неактивированных C–H связей пероксидом водорода в качестве окислителя, представлен в 1997 году [63]. Система **1**/ H_2O_2 способна окислять *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклогексан, давая третичные спирты с сохранением стереоконфигурации >99%. Высокая стереоспецифичность гидроксирования свидетельствует об участии в

процессах окисления металл-кислородной частицы, а не свободных радикалов. В последующих детальном кинетических исследованиях было подтверждено, что мономерные комплексы железа **1** и **3** реагируют с H_2O_2 с образованием металл-кислородных соединений в качестве интермедиатов [65, 79]. Металл-кислородная природа окислителя подтверждена данными, полученными при окислении различных алканов и алкенов в каталитических системах $\mathbf{1}/\text{H}_2\text{O}_2$ и $\mathbf{3}/\text{H}_2\text{O}_2$: т.е. высоким соотношением циклогексанол/циклогексанон ($A/K = 5-8$) и относительно высоким первичным кинетическим изотопным эффектом при окислении циклогексана ($k_H/k_D > 3$), высокой региоселективностью при окислении адамантана ($3/2 > 15$), высокой стереоспецифичностью при гидроксировании 1,2-*цис*-диметилциклогексана ($> 94\%$) и высокой селективностью в эпоксирировании и *цис*-дигидроксирировании олефинов. Эксперименты с участием изотопно-меченых субстратов показали, что атом кислорода попадает в кислородсодержащие продукты из H_2O_2 и H_2O , а не из O_2 . Предполагается, что в каталитических системах $\mathbf{1}/\text{H}_2\text{O}_2$ и $\mathbf{3}/\text{H}_2\text{O}_2$ окисление органических субстратов осуществляют оксокомплексы железа(V) [65, 79].

В 2007 году был синтезирован и охарактеризован первый негемовый оксокомплекс железа(V) [152]. Оксокомплекс железа(V) $[(\text{TAML})\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}]^-$ (**6**, рисунок 4) с макроциклическим N_4 -донорным лигандом TAML^{4-} (рисунок 9) образуется с почти количественным выходом при взаимодействии $[\text{Ph}_4\text{P}][(\text{TAML})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]$ (1-2 мМ) с 2-5 экв. *m*-CPBA в *n*-бутиронитриле при температуре -60°C , и его структура подтверждена методами Мессбауэровской, спектроскопии ЭПР, EXAFS и ESI-MS. Время полураспада **6** составляет около 10 ч при -60°C и 30 мин при -40°C . Комплекс **6** находится в низкоспиновом состоянии ($S = 1/2$) и атом железа в нем имеет электронную конфигурацию d^3 . По данным спектроскопии ЭПР **6** имеет сигнал с ромбической анизотропией *g*-фактора ($g_1 = 1.99$, $g_2 = 1.97$, $g_3 = 1.74$). Nam и коллеги провели исследования механизма гидроксирования алканов с участием комплекса железа(V) **6** и получили экспериментальные и теоретические доказательства, позволяющие предположить, что гидроксирование с участием **6** происходит по рекомбинационному механизму [153]. При температуре -40°C **6** способен окислять тиоанизол, алкены и этилбензол с образованием соответственно сульфоксида, эпоксидов и смеси 1-фенилэтанола с ацетофеноном. При окислении этилбензола/этилбензола- d_{10} частицей **6** при 0°C было измерено значение кинетического изотопного эффекта (КИЭ = 11). Значения k_2 , определенные для окисления циклогексана, циклооктана, толуола, этилбензола и кумола частицей **6** при 0°C линейно коррелируют со значениями энергий BDE(C-H) субстратов. Эти результаты показывают, что отрыв атома H от C субстрата является лимитирующей стадией. Окисление этилбензола в инертной атмосфере аргона в присутствии изотопно-меченой воды (H_2^{18}O) приводит к получению 1-фенилэтанола, содержащего 50% ^{18}O . Из полученных данных следует, что

источником атома ^{18}O в гидроксированном субстрате выступает оксокомплекс железа(V), способный обменивать свой атом кислорода с водой. При проведении этой реакции в присутствии кислорода воздуха образуются 1-фенилэтанол (выход 40%), ацетофенон (выход 80%) и стирол (выход 7%), причем около 15% 1-фенилэтанола содержит ^{18}O . Результаты проведенных исследований свидетельствуют о возможности радикального протекания реакции в присутствии кислорода воздуха [153].

Позднее был проведен количественный синтез стабильного при комнатной температуре родственного оксокомплекса железа(V) **7** (рисунок 4), который способен окислять C–H-группы ряда субстратов с BDE C–H до $99 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ (циклогексан) [154]. При добавлении к раствору **7** (10^{-4} M) избытка циклогексана (1000 экв.) в CH_3CN при 25°C , методами ГХ и ГХ-МС в качестве продуктов окисления были обнаружены циклогексанол и циклогексанон. Исходя из концентрации **7** установлено, что выход продуктов реакции составляет 42% (из расчета на **7**) с отношением А/К = 9:1. Показано, что **7** инертен по отношению к бензолу (BDE(C–H) = $112 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$). Субстраты с более низкими значениями энергии BDE, такие как кумол ($84,5 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$), этилбензол ($86 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$), толуол ($90 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$) и 2,3-диметилбутан ($96,5 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$), реагировали с **7** быстрее, чем циклогексан ($99,3 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$) [154]. При этом константа скорости второго порядка уменьшается с увеличением BDE(C–H); были получены следующие значения k_2 ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$): 0,79 для кумола, 0,28 для этилбензола, 0,14 для толуола, 0,035 для 2,3-диметилбутана и 0,023 для циклогексана. Значительный кинетический изотопный эффект (КИЭ = 9), который наблюдался при окислении толуола/толуола- d_8 , подтверждает отрыв атома водорода от связи C–H частицей **7**. Полученный в результате комплекс железа(III) подвергается быстрому диспропорционированию с образованием **7** и $\text{Fe}^{\text{IV}}(\mu\text{-оксо})\text{Fe}^{\text{IV}}$, который обнаружен методами ^1H ЯМР и оптической спектроскопии в УФ-видимой области. Наличие реакции диспропорционирования ограничивало выход продуктов окисления (менее 50% для всех исследованных субстратов) [154].

Кинетическое исследование методом оптической спектроскопии в УФ-видимой области показало, что **7** реагирует с алкенами с образованием димерного комплекса с мостиковым атомом кислорода, который затем медленно превращается в исходный комплекс железа(III). Константа скорости псевдопервого порядка ($k_{\text{набл}}$) линейно коррелирует с концентрацией алкена, а константа скорости второго порядка k_2 может быть рассчитана по наклону соответствующей прямой линии. Скорости эпексидирования электрононасыщенных алкенов намного выше, чем электронодефицитных, (например, k_2 для окисления 4-метоксистирола была в 7000 раз выше, чем для *транс*-метилциннамата (216 и $0,03 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Полученные результаты указывают на то, что **7** имеет электрофильную природу. Влияние заместителей в субстрате на реакционную способность **7** по отношению к алкенам было изучено с использованием ряда

para-замещенных стиролов. Как и следовало ожидать, стирол с электронодонорным заместителем (OCH₃) показал значительно большее значение k_2 , чем стирол с электроноакцепторным заместителем CN (216 и 72 M⁻¹s⁻¹). Чтобы установить, что атом кислорода в алкен включается именно из частицы Fe^V=O, были проведены эксперименты с изотопом ¹⁸O. Для эпоксирирования брали два разных алкена (*транс*-метилциннамат и циклооктен), используя смесь Fe^V=¹⁶O и Fe^V=¹⁸O (соотношение 68:32). В полученных эпоксидах содержалось 30% включения изотопа ¹⁸O, что подтверждает участие в процессе эпоксирирования оксокомплекса железа(V) [155].

DFT расчеты для **6** предсказывают, что самое низкое возбужденное состояние $S = 3/2$ находится на 1900 см⁻¹ выше триплетного состояния [152]. На основании этих данных, активные частицы [(TPA)Fe^V=O(OC(O)CH₃)]²⁺ (**1a**, рисунок 11, $g_1 = 2.71$, $g_2 = 2.42$, $g_3 = 1.53$) и [(BPMEN)Fe^V=O(OC(O)CH₃)]²⁺ (**3a**, рисунок 11, $g_1 = 2.69$, $g_2 = 2.42$, $g_3 = 1.70$), образующиеся в каталитических системах **1(3)/m**-CPBA, **1(3)/CH₃CO₃H** и **3/H₂O₂** предварительно отнесены к оксокомплексам железа(V) [99]. Будучи очень нестабильными, **1a** и **3a** реагировали с циклогексеном при -70 °C с образованием оксида циклогексена. Кинетические измерения продемонстрировали связь между скоростью распада **3a** и скоростью образования эпоксида циклогексена в каталитической системе **3/H₂O₂** [99].

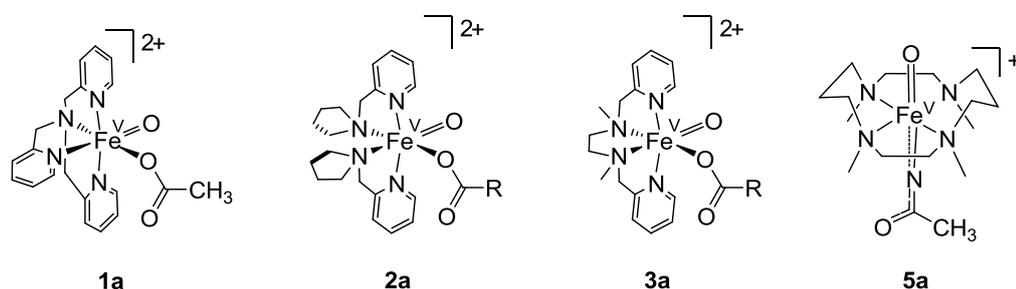


Рисунок 11 – Структуры интермедиатов оксокомплексов железа(V)

Затем были проведены систематические спектроскопические исследования реакционной способности каталитических систем на основе комплексов **1** и **3** и различных окислителей. Только системы **3/H₂O₂**, **1(3)/H₂O₂/CH₃COOH**, **1(3)/CH₃CO₃H**, **1(3)/m**-CPBA и **3/t**-BuOOH/CH₃COOH, демонстрирующие ромбические спектры ЭПР интермедиатов **1a** и **3a**, были способны эпоксирировать циклогексен, в то время как системы **1/H₂O₂**, **1(3)/PhIO**, **1(3)/t**-BuOOH и **1/t**-BuOOH/CH₃COOH, не содержащие интермедиатов **1a** и **3a** по данным ЭПР, оказались не способны селективно эпоксирировать олефины [100]. Кроме того, был проведен мониторинг оксокомплексов железа в системах **3/PhIO** и **3/H₂O₂** ([BPMEN)Fe^{IV}=O]²⁺ и **3a**, соответственно) с помощью методов ¹H ЯМР и ЭПР-спектроскопии. Прямые кинетические измерения показали, что предполагаемый интермедиат Fe^V=O демонстрирует гораздо более высокую реакционную способность и отличную селективность в эпоксирировании циклогексена по сравнению с

комплексом $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$: последний реагировал с циклогексеном на порядок медленнее и давал аллильные продукты окисления [100].

Каталитическая система $\mathbf{3}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$ известна как первый пример системы на основе негемового комплекса железа, которая потенциально полезна для препаративного эпоксицирования олефинов [48]. Другим важным результатом стал синтез и исследование катализатора $\mathbf{2}^{\text{SbF}_6}$. Открытая Chen и White каталитическая система $\mathbf{2}^{\text{SbF}_6}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$ оказалась способна осуществлять региоселективное и стереоспецифическое окисление алифатических C–H-групп в сложных органических молекулах с селективностью в некоторых случаях, близкой к ферментативным реакциям [1, 3]. Недостатком данной системы является высокая загрузка катализатора (15–25 мол.%). Комплекс $\mathbf{4}^{\text{CH}_3}$ (рисунок 4), синтезированный Costas и сотрудниками, способен осуществлять каталитические превращения при более низких нагрузках катализатора (1–3 мол.%) и демонстрирует высокую селективность окисления метиленовых групп по сравнению с $\mathbf{2}^{\text{SbF}_6}$ [51]. Более того, хиральная природа лиганда PDP позволила провести хемо- и энантиоселективное эпоксицирование халкона системой $\mathbf{2}^{\text{SbF}_6}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$ с энантиомерным избытком до 86% [54].

Примечательно, что выход эпоксицирования был улучшен добавлением карбоновой кислоты, и энантиоселективность эпоксицирования монотонно возрастала при увеличении стерической затрудненности карбоновой кислоты. По-видимому, роль добавки карбоновой кислоты двойственная: она способствует активации молекулы пероксида водорода и влияет на энантиоселективность эпоксицирования; молекула кислоты включается в активные частицы на стадиях, определяющих энантиоселективность, предположительно действуя в качестве вспомогательного лиганда [54]. В каталитической системе $\mathbf{2}^{\text{SbF}_6}/\text{H}_2\text{O}_2$ оксокомплекс железа $[(\text{PDP})\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}(\text{OCOCH}_3)]^{2+}$ ($\mathbf{2a}$, рисунок 11, [54]) с ромбическим спектром ЭПР ($g_1 = 2,66$, $g_2 = 2,42$, $g_3 = 1,71$) даже более реакционноспособен, чем $\mathbf{3a}$, для кинетических измерений которого требовались очень низкие температуры (–85 ... –80 °C). Неудивительно, что такие интермедиаты до недавнего времени не были обнаружены методом ЭПР. Подобный интермедиат $\mathbf{1a}$ на основе данных каталитических и экспериментов с изотопной меткой ^{18}O ранее был предложен для каталитической системы $\mathbf{1}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$ [96].

В 2011 году активная частица $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}(\text{OH})$ впервые была обнаружена в каталитической системе $\mathbf{4}/\text{H}_2\text{O}_2$ (рисунок 4). Ее строение согласуется с данными VT-MS спектроскопии [47]. Наличие $\text{Fe}=\text{O}$ группы подтверждено экспериментами с изотопной меткой (^{18}O), а реакционная способность интермедиата подтверждена *in situ* наблюдением реакции с циклооктеном [47]. Эта же система была впоследствии изучена методом ЭПР-спектроскопии, и было обнаружено, что активная частица представляет собой низкоспиновый ($S = 1/2$) комплекс ($g_1 = 2,66$, $g_2 = 2,43$, $g_3 = 1,74$) [156]. В экспериментах VT-MS структура наблюдаемого молекулярного иона была

определена как $[(^{\text{Me}2}\text{PyTACN})\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}(\text{OH})(\text{OTf})]^+$ ($m/z = 486$), в то время как в растворе она лучше всего описывается как $[(^{\text{Me}2}\text{PyTACN})\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}(\text{OH})]^{2+}$ [156]. Возможность образования интермедиатов $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ в последнее время подтверждается данными масс-спектрометрии. Помимо вышеупомянутых интермедиатов $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$, масс-спектрометрические данные подтверждают образование оксокомплексов железа(V) в каталитической системе $[(\text{N}_4\text{Me}_2)\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)/\text{оксон}$ (пероксомоносульфат калия). Слабый пик при $m/z = 356,09$, в значительной степени совпадающий с результатами моделирования для $[(\text{N}_4\text{Me}_2)\text{O}=\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}]^+$, наблюдался при комнатной температуре [157]. Авторы предположили, что высокоалентные частицы $\text{HO}-\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ и/или $\text{O}=\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ могут участвовать в *цис*-дигидроксилировании оксоном в каталитических системах на основе комплекса $[(\text{N}_4\text{Me}_2)\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$. Систему на основе **8** (рисунок 4), способную катализировать селективное гидроксилирование неактивированных C–H связей пероксидом водорода, изучали методом ESI-MS. По данным ионизационной масс-спектрометрии, сигналы, соответствующие частицам $[(\text{dpaq})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH})]^+$ и $\{[(\text{dpaq})\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}](\text{ClO}_4)\}^+$ ($m/z = 553$), обнаружены при 0 °C [158]. Предполагается, что последний интермедиат выступает в качестве основной окисляющей частицы в каталитической системе **8**/ H_2O_2 [158]. Одноэлектронное окисление комплекса ($S = 1$) $[(\text{TMC})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{NCCH}_3)]^{2+}$ с использованием 3 экв. *t*-BuOOH в качестве окислителя и в присутствии 1-2 экв. сильного основания (*t*-BuOK или NBU_4OH) в CH_3CN при температуре –44 °C приводит к получению метастабильного интермедиата с предполагаемой структурой $[(\text{TMC})\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}(\text{NC}(\text{O})\text{CH}_3)]^+$ (**5a**, рисунок 11) [159]. В результате образуется оранжевый комплекс с выходом около 50%. Полученный комплекс был охарактеризован с помощью ЭПР и мессбауэровской спектроскопии, оптической спектроскопии в УФ-видимой области и КР. **5a** относительно стабилен при –44 °C и его период полураспада составляет около одного часа. Атом железа в комплексе **5a** находится в низкоспиновом состоянии ($S = 1/2$). Описываемый комплекс имеет сигнал ЭПР с ромбической анизотропией *g*-фактора ($g_1 = 2.053$, $g_2 = 2.010$, $g_3 = 1.971$). Синтез и установление строения комплекса **5a** показывает возможность стабилизации центра Fe(V) нейтральным *N*-донорным лигандом. Спектр ЭПР **5a** ($g_1 = 2,05$, $g_2 = 2,01$, $g_3 = 1,97$) заметно отличается от спектра **6** с анионным лигандом TAML ($g_1 = 1,99$, $g_2 = 1,97$, $g_3 = 1,74$) [138], по-видимому, из-за существенно различной природы лигандов. Используя макроциклический лиганд семейства TAML с NO_2 -заместителем в ароматическом кольце, Sen Gupta и коллеги синтезировали комплекс **7**^{NO2} (рисунок 4), содержащий $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ группу, и охарактеризовали его методами оптической спектроскопии в УФ-видимой области, ЭПР и мессбауэровской спектроскопии [154]. Этот комплекс в сочетании с использованием *m*-CPBA в качестве окислителя катализировал окисление групп 3° C–H в субстратах, содержащих ароматические кольца, азотсодержащие гетероциклы, и в субстратах, чувствительных к кислотам. Показана

высокая селективность системы $7^{\text{NO}_2}/m\text{-CPBA}$ в отношении окисления ряда алканов с энергиями диссоциации связей C–H до 99,5 ккал·моль⁻¹ (циклогексан). Очевидным практическим недостатком каталитической системы $7^{\text{NO}_2}/m\text{-CPBA}$ является использование дорогого окислителя, дающего токсичные отходы. Полученные значения g -факторов для **7** были близки к соответствующим значениям для комплекса **6**. На основании DFT расчетов для оксокомплексов железа было предсказано высокоспиновое состояние ($S = 3/2$). Относительная энергия низкоспинового и высокоспинового состояний может сильно зависеть от ближайшего координационного окружения центрального атома железа [170]. В 2014 году Oloo и коллеги в каталитической системе $[(\text{TPA}^*)\text{Fe}(\text{OTf})_2]/\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$ в ацетонитриле при -40°C обнаружили интермедиат со значениями g -факторов $g_1 = 2,58$, $g_2 = 2,38$ и $g_3 = 1,72$ [160]. В отличие от **1**, комплекс $[(\text{TPA}^*)\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ содержит лиганд TPA^* с донорными заместителями в пиридиновых кольцах. Значения g -факторов для обнаруженного интермедиата были аналогичны таковым для комплексов **2a** и **3a**. На основании данных ЭПР, Мессбауэровской, резонансной рамановской и ESI-MS спектроскопии этот интермедиат был отнесен к низкоспиновому комплексу железа(III) со строением $[(\text{TPA}^*)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOC}(\text{O})\text{CH}_3)]^{2+}$ [160]. На первый взгляд эти данные свидетельствуют в пользу аналогичного строения интермедиатов **1a**, **2a** и **3a**. Однако, **2a** и **3a** могут наблюдаться в каталитических системах **2**/ H_2O_2 и **3**/ H_2O_2 , не содержащих добавок CH_3COOH [54, 99], и, таким образом, не могут быть ацилпероксокомплексами железа(III). Кроме того, распад **1a** и **3a** ускоряется в присутствии циклогексена -70°C [99], тогда как присутствие циклогексена в реакционном растворе не влияет на скорость распада комплекса $[(\text{TPA}^*)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOC}(\text{O})\text{CH}_3)]^{2+}$ при -40°C [160]. Следовательно, несмотря на сходство их спектров ЭПР, $[(\text{TPA}^*)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOC}(\text{O})\text{CH}_3)]^{2+}$ и **1a** – **3a** представляют собой различные частицы. На этом этапе отнесение интермедиатов **1a** – **3a** к частицам $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ представляется более оправданным, хотя и остается по-прежнему дискуссионным, поскольку спектры ЭПР с такой большой анизотропией g -фактора ранее наблюдались только для низкоспиновых комплексов железа(III). Chen и коллеги предприняли поиск активных частиц $(L)\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ или $(L^+)\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ с использованием комплекса железа(III) $[(\text{Me}_3\text{TACN})(\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl-acac})\text{Cl}]^+$ (рисунок 9; Cl-acac = 3-хлорацетилацетонат) в качестве катализатора и оксона в качестве окислителя. Данные экспериментов с изотопной меткой ^{18}O , ESI-MS, спектроскопии ЭПР и DFT исследования указывают на то, что активной частицей в этом случае выступает $[(\text{Me}_3\text{TACN})\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}(\text{Cl-acac})^+]$ [161]. Важно проверить это предположение, поскольку строение частиц $(L^+)\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ надежно установлено только в каталитических системах на основе гемовых комплексов железа или их аналогов [15–17, 134, 162]. В последние несколько лет количество экспериментальных данных, подтверждающих образование интермедиатов $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$, значительно увеличилось. Эти интермедиаты выступают в

качестве активных частиц наиболее активных и селективных каталитических систем на основе негемовых комплексов железа с тетрадентатными *N*-донорными лигандами и пероксида водорода.

К настоящему времени установлено, что гидропероксокомплексы железа(III) и оксокомплексы железа(IV) не могут быть ключевыми интермедиатами процессов окисления алкенов. Механизмы, принятые в литературе для описания реакций окисления алкенов пероксидом водорода в присутствии комплексов железа с аминопиридиновыми лигандами представлены на рисунках 12 (механизм «с участием воды» и «без участия воды») и 13 («с участием карбоновой кислоты»). На основании ряда косвенных, но достаточно весомых экспериментальных аргументов, предполагается, что ключевыми интермедиатами селективного окисления являются оксокомплексы железа(V), образующиеся в результате гетеролитического разрыва связи O–O в гидропероксокомплексе железа(III) (рисунок 12) [96]. Обнаружение этих комплексов и изучение их реакционной способности в эпоксирировании алкенов представляет собой важную и интересную научную задачу.

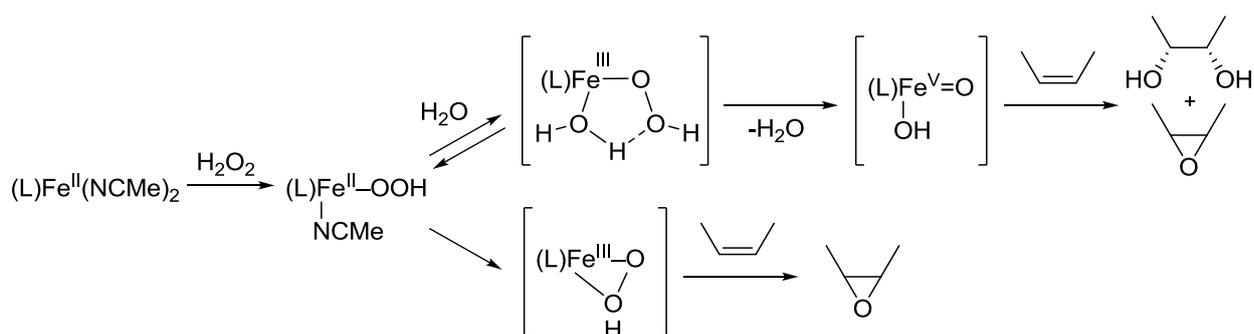


Рисунок 12 – Предполагаемый механизм окисления алкенов негемовыми комплексами железа с добавлением и без добавления воды

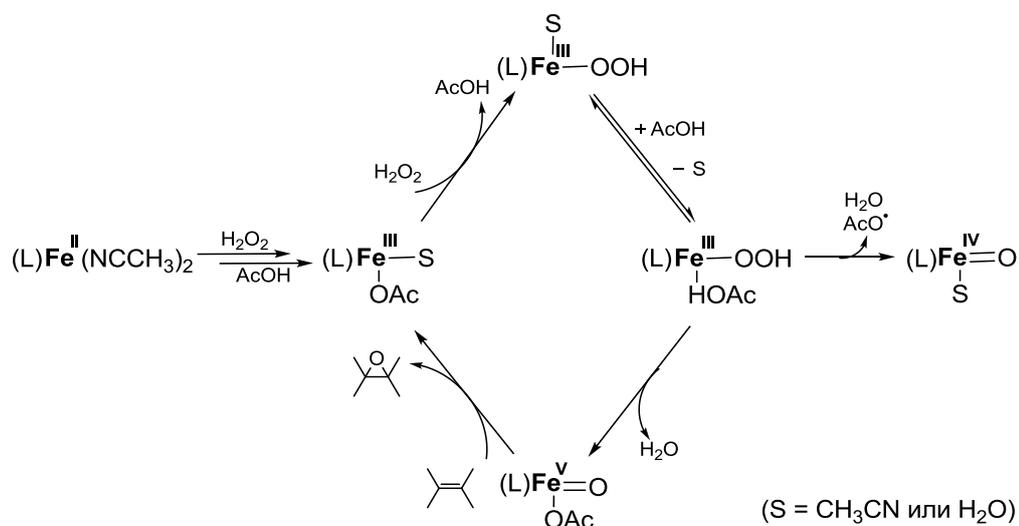


Рисунок 13 – Предполагаемый механизм окисления алкенов негемовыми комплексами железа с добавлением кислоты

1.4 Практическая значимость каталитических систем на основе комплексов железа

Несмотря на большое количество исследований по окислению, катализируемому комплексами железа, практически приемлемые выходы достигнуты только при стереоспецифическом окислении системами на основе катализаторов **2**^{SbF₆} и **4** [1, 3, 49–51], а позднее – с [(BPMCN)Fe^{II}(OTf)₂] и [(PDPP)Fe^{II}(OTf)₂] (рисунок 9) [46, 50, 51]. В частности, Chen и White сообщили, что комплекс **2**^{SbF₆} способен катализировать окисление различных алифатических субстратов с предсказуемо высокой селективностью (до >99%) [1, 3]. Еще один пример практического окисления – (+)-артемизинин, который был превращен в его C-10-гидроксилированное производное с выходом 54% [1, 163]. Однако существенным недостатком системы **2**^{SbF₆}/H₂O₂/CH₃COOH, используемой для окисления (+)-артемизинина, является ее низкая эффективность, необходима загрузка катализатора 15–25 мол.%. Катализаторы **4**, [(BPMCN)Fe^{II}(OTf)₂] и [(PDPP)Fe^{II}(OTf)₂], в отличие от катализатора **2**^{SbF₆} продемонстрировали высокую селективность по отношению к окислению метиленовых центров (2° C–H-групп) сложных органических молекул по сравнению с 3° C–H-группами [46, 51]. Такая избирательность, скорее всего, связана с более стерически затрудненными металлоцентрами катализаторов [(BPMCN)Fe^{II}(OTf)₂] и [(PDPP)Fe^{II}(OTf)₂] [46, 51].

Nitomi и коллеги синтезировали комплекс железа **8**, который под действием пероксида водорода по данным ESI-MS генерировал частицы Fe^V=O [158]. Для изучения стабильности и селективности **8** дополнительно синтезирован ряд его замещенных аналогов с заместителями OCH₃, Cl и NO₂ в пятом положении хинолинового фрагмента (рисунок 4) [164]. При изучении влияния заместителей на каталитическое эпоксирирование в системах **14**^R/H₂O₂, в качестве субстрата был использован (2*E*)-3,7-диметил-2,6-октадиен-1-ил 4-метоксибензоата, содержащий две C=C связи с различным электронным окружением. Обнаружено, что эпоксирирование происходит преимущественно по C=C связи, находящейся в положении 6. Показано, что региоселективность уменьшается в ряду OCH₃>Cl>H>NO₂. Таким образом, комплекс с наиболее электроноакцепторным заместителем NO₂ является наиболее электрофильным и дает наиболее реакционноспособную частицу Fe^V=O, которая проявляет меньшую региоселективность в эпоксирировании двух связей C=C [164]. К сожалению, не получено прямых количественных кинетических данных о реакционной способности оксокомплексов железа(V), образующихся в системах **14**^R/H₂O₂.

Окисление терпеновых олефинов пероксидом водорода в присутствии **3** было изучено Vermejo и коллегами, которые показали, что эту каталитическую систему можно использовать для синтеза некоторых лактонов из трициклических эфиров [165]. Costas и сотрудники использовали каталитическую систему [(BPMCN)Fe^{II}(OTf)₂]/H₂O₂ для селективного окисления вторичных C–H-групп алканов (строение лиганда BPMCN представлено на рисунке 9).

Эффективное и селективное окисление достигалось при использовании низких загрузок катализатора (1–3%). Комплексы железа семейства $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PyTACN})$, содержащие различные группы в 4-м и 6-м положениях пиридинового кольца и различные алкильные заместители в *N*-4 и *N*-7 положениях триазациклонанового кольца, являются эффективными катализаторами селективного окисления алкенов (эпоксилирования и *цис*-дигидроксилирования) пероксидом водорода. Из всего семейства синтезированных комплексов, комплекс **4** оказался наиболее эффективным и селективным катализатором *цис*-дигидроксилирования, поэтому каталитические системы на его основе могут быть интересны для синтетических приложений [53]. Комплекс железа с лигандом N_4Me_2 $[(\text{N}_4\text{Me}_2)\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2]^+$, является эффективным катализатором *цис*-дигидроксилирования различных типов алкенов таким окислителем как оксон. Так, в масштабированном эксперименте по дигидроксилированию метилциннамата (9,7 г) оксоном (1 экв.) получен *цис*-диольный продукт (8,4 г) с выходом 84% и конверсией субстрата 85% [157].

Que и коллеги предложили первый железосодержащий катализатор с лигандом 6- Me_2 -BPMCN (рисунок 9), способный катализировать энантиоселективное *цис*-дигидроксилирование олефинов пероксидом водорода [166]. Позже, эта же группа исследователей сообщила о хиральном лиганде 6- Me_2 -PDP (рисунок 9) и соответствующем комплексе железа, который катализировал окисление *транс*-2-гептена до соответствующего *цис*-диольного продукта с Э.И. 97% [167]. Примечательно, что в отличие от *цис*- β -топологии катализатора $[(6\text{-Me}_2\text{-BPMCN})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ [166], катализатор $[(6\text{-Me}_2\text{-PDP})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ имеет более распространенную *цис*- α -топологию [167], что обеспечивает более высокий контроль стереоконфигурации. Однако необходимость в большом избытке субстрата и окислителя (катализатор/субстрат/ H_2O_2 = 1:500:10) и низкая каталитическая эффективность (не превышающая 8–11 оборотов) серьезно ограничивает практическое применение этих каталитических систем.

Beller и коллеги сообщили о полученном *in situ* (из FeCl_2 , 2 экв. 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты и 2 экв. пирролидина в *трет*-амиловом спирте), катализаторе, способном осуществлять эпоксилирование арилалкенов пероксидом водорода [168]. Это первая практически значимая каталитическая система на основе комплексов железа для энантиоселективного эпоксилирования $\text{C}=\text{C}$ связей пероксидом водорода, осуществляющая до 10–20 оборотов и дающая эпоксиды с выходом до 98% и Э.И. до 97%. На основе исследования механизма действия данной системы, авторы предположили, что в качестве активной частицы в ней выступают высоковалентные оксокомплексы железа $\text{Fe}=\text{O}$.

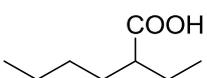
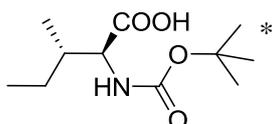
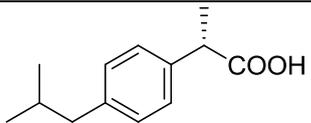
Sun и сотрудники синтезировали комплексы **9–11** (рисунок 4) и обнаружили беспрецедентную активность и энантиоселективность каталитической системы **11**/ H_2O_2 / CH_3COOH /субстрат = 1:60:150:50 в эпоксилировании различных ди- и тризамещенных

енонов (до 98% Э.И.) [55, 169]. Авторы предположили, что эпокси́дирование в той системе преимущественно осуществляют оксокомплексы железа(V) [55]. В 2011 году Sun с коллегами изучили эпокси́дирование халкона каталитическими системами **9**/CH₃CO₃H и **9**/H₂O₂/CH₃COOH. Эпокси́дирование *para*-замещенных халконов CH₃CO₃H и H₂O₂/CH₃COOH показало существенные различия в значениях энантиомерного избытка (Э.И.): в первом случае величины Э.И. были заметно ниже, что может свидетельствовать об участии различных эпокси́дирующих частиц в системах **9**/CH₃CO₃H и **9**/H₂O₂/CH₃COOH [169].

В 2012 году коллективом нашей лаборатории исследовалось энантиоселективное эпокси́дирование олефинов каталитической системой **2**/RCOOH/H₂O₂. Было впервые обнаружено изменение энантиоселективности эпокси́дирования при изменении природы сокатализатора RCOOH. Замена уксусной кислоты на 2-этилгексановую кислоту приводила к увеличению энантиоселективности эпокси́дирования халкона с 71 до 86 % Э.И. [54].

Costas и коллеги синтезировали комплексы **9** и **12** (рисунок 4), которые способны селективно эпокси́дировать С=C связи пероксидом водорода в присутствии различных карбоновых кислот, в том числе роль карбоновой кислоты в качестве сокатализатора может играть защищенная аминокислота [52]. В таблице 1 представлены результаты, полученные авторами при проведении эксперимента по эпокси́дированию *cis*-β-метилстирола (рисунок 7) с использованием комплекса железа **2** (2 мол. %), H₂O₂ (1.6 экв.) и ряда кислот (3 мол. %) [52, 170].

Таблица 1 – Влияние строения кислоты на реакцию эпокси́дирования *cis*-β-метилстирола с использованием каталитической системы на основе комплекса **3** (2 мол. %), H₂O₂ (1.6 экв.) и кислоты (3 мол. %) при температуре –30 °С в течение 30 мин

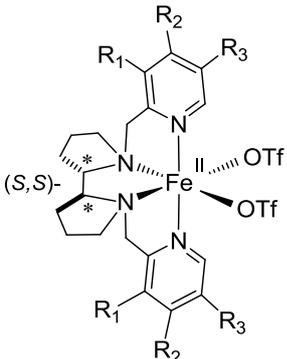
Кислота	CF ₃ COOH			
Выход (%)	13	86	96	97
Э.И. (%)	36	80	80	86

* – 1.8 экв. H₂O₂.

Катализаторы осуществляли до 50 оборотов и требовали 1,6-кратного избытка окислителя (H₂O₂). Видно, что 2-этилгексановая кислота, замещенная в α-положении к карбоксильной группе, показывает более высокие результаты в окислении субстрата, чем уксусная и трифторуксусная кислоты. Наибольших значений выходов (96 и 97%) и Э.И. (80 и 86%) в окислении *cis*-β-метилстирола удалось достичь с использованием защищенной аминокислоты и *S*-ибупрофена, соответственно. Кроме того, эти же авторы провели исследование влияния

заместителей в структуре amino-*N*-гетероциклических лигандов на их каталитические свойства [52]. В работе был получен ряд лигандов с различными заместителями в пиридиновом кольце и приведена сравнительная характеристика комплексов железа с этими лигандами в реакции эпексидирования *цис*- β -метилстирола.

Таблица 2 – Влияние строения катализатора на реакцию эпексидирования *цис*- β -метилстирола с использованием каталитической системы на основе комплекса железа (1 мол. %), H₂O₂ (1.6 экв.) и уксусной кислоты (140 мол. %) при температуре –30 °С в течение 30 мин

	№	R ₁ = R ₃	R ₂	Конверсия (выход, %)	Э.И. (%)
	2^{NMe2}	–H	–N(CH ₃) ₂	100 (82)	60
	2*	–CH ₃	–OCH ₃	97 (81)	40
	2^{OMe}	–H	–OCH ₃	64 (37)	39
	2	–H	–H	61 (38)	21
	2^{CO2Et}	–H	–CO ₂ C ₂ H ₅	44 (22)	19

При использовании в качестве катализатора комплекса с незамещенным PDP-лигандом **2** (1 мол. %) в системе с уксусной кислотой (140 мол. %) и H₂O₂ (1.6 экв.) в качестве окислителя, наблюдаемый выход эпексида и Э.И. составляют 38% и 21%, соответственно (таблица 2). Показано, что наличие в пиридиновом кольце акцепторного заместителя, например, сложноэфирной группы (комплекс **2^{CO2Et}**, таблица 2) ведет к уменьшению выхода продукта и его энантиомерного избытка. Напротив, наилучшая регио- и стереоселективность наблюдается для комплексов железа с электронодонорными заместителями в пиридиновом кольце. Так, использование катализаторов **2^{OMe}** и **2*** (таблица 2), содержащих сильные донорные метоксигруппы, приводит к получению основного продукта окисления с выходами 37% и 81% (Э.И. составляет 39% и 40%) в тех же условиях, соответственно. Этот эффект был объяснен ослаблением электрофильности интермедиатов – оксокомплексов железа(V) при введении электронодонорных заместителей, что приводит к более высокой стереоселективности [52]. Тонкая регулировка электронных свойств лиганда, по-видимому, оказывает сильное влияние на энантиоселективность катализаторов на основе негемовых комплексов железа; в дополнение к этому есть возможность изменения стерических свойств добавленной карбоновой кислоты (при этом показано, что использование 2-этилгексановой кислоты является наиболее эффективным) [52, 54]. Приведенные результаты по окислению олефинов различными катализаторами на основе комплексов железа с amino-*N*-гетероциклическими лигандами позволяют заключить, что регио- и стереоселективность эпексидирования зависит от электронодонорных свойств

пиридинового фрагмента лиганда. Наилучшие результаты показали катализаторы с донорными заместителями, которые продемонстрировали наибольшую энантиоселективность в эпоксирировании олефинов, высокую эффективность и энантиоселективность даже при очень низкой загрузке (3 мол.%) карбоновой кислоты, используемой в качестве каталитической добавки [52, 170, 171]. Однако представления о механизме действия исследуемых каталитических систем были недостаточны, поскольку частицы, ответственные за окисление углеводородов каталитическими системами **9(12)**/H₂O₂/RCOOH, к началу работы над диссертацией не были обнаружены и идентифицированы. На основе кинетических исследований авторы предлагали в качестве наиболее вероятных претендентов на роль активных частиц каталитических систем **9(12)**/H₂O₂/RCOOH оксокомплексы железа(V) [(L)Fe^V=O(OC(O)R)]²⁺ [52].

1.5 Заключение и постановка задачи

В настоящее время значительные усилия ряда исследовательских групп направлены на изучение селективного окисления органических субстратов с помощью экологически чистых окислителей H₂O₂ и O₂ в присутствии синтетических комплексов железа. Некоторые из обнаруженных каталитических систем уже можно использовать для препаративного получения ряда ценных химических соединений. В последние десятилетия активно развиваются экспериментальные и теоретические исследования активных частиц каталитических систем на основе негемовых комплексов железа. В результате выдвинуто обоснованное предположение об участии перферрильных интермедиатов (синтетических аналогов Соединения I в каталитическом цикле цитохрома P450) в качестве основных кислородсодержащих интермедиатов в селективном окислении алкенов, алканов и аренов каталитическими системами (L)Fe/H₂O₂/RCOOH. В каталитических системах на основе комплексов железа с тетраденатными аминопиридиновыми лигандами спектроскопически были обнаружены различные низко- и высокоспиновые интермедиаты Fe^{III}-OOH, Fe^{IV}=O и Fe^V=O, и исследована их реакционная способность в реакциях эпоксирирования олефинов и гидроксистрирования алканов пероксидом водорода в присутствии или в отсутствие карбоновых кислот. В нескольких случаях высоковалентные оксокомплексы железа(V), стабилизированные определенными полиденатными N₄-донорными лигандами, были достаточно надежно охарактеризованы рядом физических методов. Однако эти частицы были относительно стабильны и не способны осуществлять эффективное каталитическое окисление. До настоящего исследования практически не было примеров обнаружения и исследования оксокомплексов железа(V) *in situ* в реальных каталитических системах в силу их низкой устойчивости и высокой реакционной способности. Поэтому прямое обнаружение интермедиатов Fe^V=O в таких системах представляет собой трудную, но интересную и важную задачу.

Из анализа литературных данных следует, что механизм действия каталитических систем на основе комплексов железа, содержащих донорные заместители в пиридиновом кольце, представляет наибольший интерес, т.к. именно они демонстрируют наиболее высокую энантиоселективность в реакциях эпоксидирования. Исходя из этого, в настоящей работе для исследования были выбраны димерные комплексы железа(III) представленные на рисунке 14, содержащие донорные заместители в пиридиновых кольцах. В отличие от мономерных, они более стабильны в присутствии кислорода воздуха и могут быть получены с большими выходами.

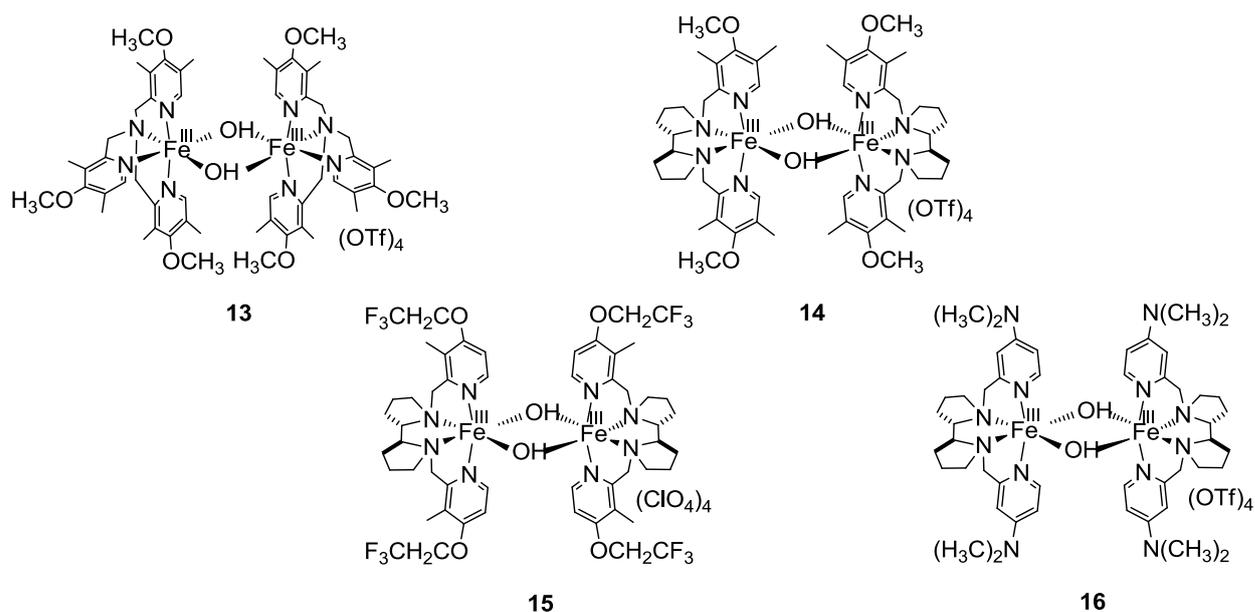


Рисунок 14 – Структура димерных комплексов железа(III), исследуемых в работе

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Исходные вещества

Все реагенты и растворители были приобретены в Aldrich, Acros Organics, Alfa Aesar и «Реахим» и использовались без дополнительной очистки, если не указано иное. Ацетонитрил (сорт 1) производства «Криохром» сушили над молекулярными ситами NaX (3 Å). Диэтиловый эфир (Et₂O) сушили над NaOH, затем над металлическим натрием, после чего перегоняли в токе сухого аргона. Бис(ацетилацетонат) меди(II) очищали перекристаллизацией из смеси этанола и хлористого метилена. Пероксид водорода (≈ 90 мас.%) для экспериментов ЭПР и экспериментов с изотопной меткой получали отгонкой воды из коммерческого водного раствора (30 мас.%) производства «Реахим» с последующей дистилляцией продукта при пониженном давлении. Точную концентрацию полученного реагента определяли иодометрическим титрованием в атмосфере Ar. Для ЭПР экспериментов и каталитических исследований использовали коммерчески доступную надуксусную кислоту (35 мас.%, раствор CH₃CO₃H в уксусной кислоте, Acros Organics), точную концентрацию которой в приготовленных растворах определяли иодометрическим титрованием в атмосфере Ar. Хлористый метилен (CH₂Cl₂) производства «Экос-1» сушили над P₂O₅, затем перегоняли в токе сухого аргона. Циклогексен и октен-1 производства «Aldrich» сушили над металлическим натрием, затем перегоняли в токе сухого аргона и хранили в инертной атмосфере. Бензол и толуол сушили над CaH₂, затем перегоняли над металлическим натрием.

Синтез бис(ацетонитрил)железа(II) трифторметансульфоната (трифлата) [Fe^{II}(CH₃CN)₂(CF₃SO₃)₂] проводили по методике [172] в атмосфере аргона. В колбу Шленка помещали 20 мл CH₃CN, 10 ммоль (0.558 г) порошка Fe и 25 ммоль (3.8 г) трифторметансульфонокислоты. Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 10 часов, после чего фильтровали; фильтрат выпаривали в вакууме до объема ~10 мл, затем раствор выдерживали при -20 °С в течение суток. Полученные светло-зеленые кристаллы отделяли фильтрованием, несколько раз промывали Et₂O, затем сушили в вакууме в течение восьми часов. Продукт [Fe^{II}(CH₃CN)₂(CF₃SO₃)₂] представлял собой белый порошок (3.27 г, выход 75%). Данные анализа элементного состава (рассчитано для C₆H₆F₆FeN₂O₆S₂): С 16.39% (16.53%); Н 1.47% (1.39%); N 6.37% (6.42%); S 14.59% (14.71%).

2.2 Синтез органических лигандов

1,1'-Бис(пиридин-2-ил)метил-2,2'-бипирролидин (PDP)

Хиральный аминопиридиновый лиганд PDP был синтезирован по уже описанной методике [1].

1,1'-Бис((4-метокси-3,5-диметилпиридин-2-ил)метил)-2,2'-бипирролидин (PDP*)

Синтез проводили по методике [173]. 2-(Хлорметил)-4-метокси-3,5-диметилпиридин гидрохлорид (0.600 г, 2.65 ммоль) растворяли в CH_2Cl_2 (9 мл). NaOH (0.318 г, 7.95 ммоль) и тригидрат 2,2'-бипирролидин 2,3-дигидроксисукцината (0.447 г, 1.30 ммоль) растворяли в воде (5 мл) и при перемешивании добавляли по каплям к ранее приготовленному раствору. Реакцию синтеза проводили 2 суток. Образовавшуюся смесь веществ экстрагировали CH_2Cl_2 (6×7 мл), смешивали CH_2Cl_2 -фазы и сушили над прокаленным Na_2SO_4 . Полученный после фильтрования раствор выпаривали сначала при пониженном давлении, затем в вакууме. В результате было получено оранжевое масло. Из масла продукт был извлечен смесью гексан/ацетон (соотношение $\sim 10:1$), затем очищен перекристаллизацией из этой же смеси. Продукт PDP* представлял собой белый кристаллический порошок (0.342 г, выход 60%). ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , 25 °С, рисунок 15): δ 8.14 (s, 1H, PyH, а), 4.05 (d, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 11.9$ Гц, Py- CH_2 , б), 3.75 (s, 3H, OCH_3 , в), 3.37 (d, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 11.6$ Гц, Py- CH_2 , б), 2.75 (m, 1H, д), 2.58 (m, 1H, д), 2.31 (s, 3H, Py- CH_3 , г), 2.23 (s, 3H, Py- CH_3 , г), 1.71 – 1.53 (m, 5H, д).

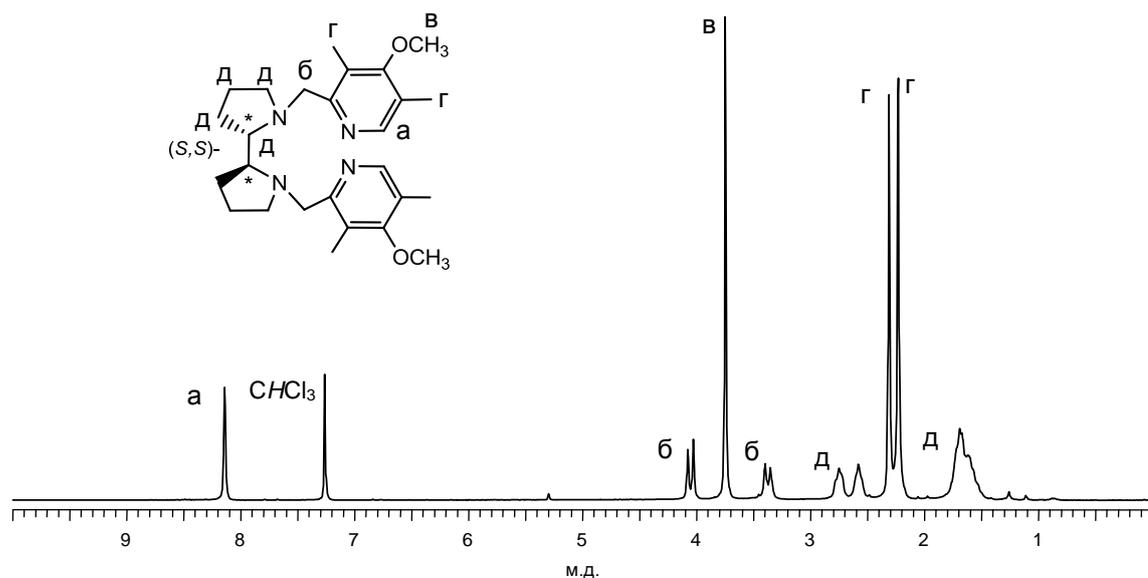


Рисунок 15 – ^1H ЯМР спектр лиганда PDP* (250 МГц, CDCl_3 , 25 °С)

1,1'-Бис((4-аминпиридин-2-ил)метил)-2,2'-бипирролидин (PDP^{NMe2})

Хиральный аминопиридиновый лиганд PDP^{NMe2} был синтезирован по ранее описанной методике [52].

1,1'-Бис((4-(2,2,2-трифторэтокси)-3-метилпиридин-2-ил)метил)-2,2'-бипирролидин (PDP^{CF3})

Хиральный аминопиридиновый лиганд PDP^{CF3} был синтезирован по ранее описанной методике [174].

Трис(пиридил-2-метил)амин (ТРА)

Триподальный аминопиридиновый лиганд ТРА был синтезирован по разработанной ранее методике [175].

2-Хлорометил-3,5-диметил-4-метоксипиридин

К раствору 2-хлорометил-3,5-диметил-4-метоксипиридин гидрохлорида (1.50 г, 6.75 ммоль) в воде (3 мл) добавляли заранее приготовленный раствор карбоната калия, полученный растворением 1.21 г (8.79 ммоль) K_2CO_3 в 1.5 мл H_2O . Полученную смесь перемешивали в течение 2-3 минут, после чего экстрагировали CH_2Cl_2 несколько раз. CH_2Cl_2 -фазы объединяли и сушили над прокаленным Na_2SO_4 . Полученный после фильтрования раствор выпаривали сначала при пониженном давлении, затем продукт сушили в вакууме. Полученное вещество представляло собой красную жидкость (1.18 г, выход 94%), затвердевающую при охлаждении до 5 °С. 1H ЯМР (250 МГц, $CDCl_3$, 25 °С): δ 8.21 (s, 1H, PyH), 4.68 (s, 2H, CH_2Cl), 3.78 (s, 3H, OCH_3), 2.34 (s, 3H, Py- CH_3), 2.26 (s, 3H, Py- CH_3).

3,5-Диметил-4-метокси-2-фталимидометилпиридин

К раствору 2-хлорометил-3,5-диметил-4-метоксипиридина (1.18 г, 6.35 ммоль) в CH_3CN (20 мл) при перемешивании добавляли фталимид калия (1.19 г, 6.41 ммоль). Смесь интенсивно перемешивали в атмосфере аргона при 85 °С в течение 3 дней, после чего охлаждали до комнатной температуры и удаляли CH_3CN при пониженном давлении. Твердый остаток растворяли в H_2O (15 мл), затем продукт экстрагировали из водного раствора CH_2Cl_2 несколько раз. Органические фазы объединяли и сушили над прокаленным Na_2SO_4 . Раствор выпаривали сначала при пониженном давлении, затем продукт сушили в вакууме. Полученный продукт желтого цвета очищали путем перекристаллизации из минимального объема горячего метанола. В результате были выделены светло-желтые кристаллы (1.09 г, выход 58%). 1H ЯМР (250 МГц, $CDCl_3$, 25 °С): δ 8.05 (s, 1H, PyH), 7.88 (m, 2H, PhH), 7.72 (m, 2H, PhH), 4.92 (s, 2H, CH_2N), 3.75 (s, 3H, OCH_3), 2.32 (s, 3H, Py- CH_3), 2.18 (s, 3H, Py- CH_3).

2-Аминометил-3,5-диметил-4-метоксипиридин

К охлажденному до 0 °С раствору 3,5-диметил-4-метокси-2-фталимидометилпиридина (1.09 г, 3.68 ммоль) в CH_3OH (12 мл) при перемешивании в течение 1 мин добавляли раствор гидрата гидразина (0.41 мл, 8.49 ммоль) в CH_3OH (3 мл). Полученную смесь перемешивали при 60 °С в течение 3 часов, затем охлаждали до комнатной температуры и выпаривали раствор при пониженном давлении. Твердый остаток растворяли в 1.5 М водном растворе NaOH (15 мл), затем продукт экстрагировали из водного раствора CH_2Cl_2 несколько раз. CH_2Cl_2 -фазы объединяли и сушили над прокаленным Na_2SO_4 . Полученный после фильтрования раствор

выпаривали сначала при пониженном давлении, затем продукт сушили в вакууме. В результате был получен светло-желтый порошок (0.581 г, выход 95%). ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , 25 °С): δ 8.20 (s, 1H, PyH), 3.91 (s, 2H, CH_2NH_2), 3.75 (s, 3H, OCH_3), 2.24 (s, 3H, Py- CH_3), 2.20 (s, 3H, Py- CH_3).

Трис(3,5-диметил-4-метоксипиридил-2-метил)амин (ТРА*)

К раствору 2-аминометил-3,5-диметил-4-метоксипиридина (0.300 г, 1.80 ммоль) в CH_2Cl_2 (10 мл) при перемешивании добавляли 2-хлорометил-3,5-диметил-4-метоксипиридин гидрохлорид (0.859 г, 3.87 ммоль) и 1.11 М водный раствор NaOH (6.83 мл, 7.58 ммоль). Реакционную смесь интенсивно перемешивали при комнатной температуре в течение 3 дней, после чего измеренный pH раствора был равен 8. Отделяли CH_2Cl_2 -фазу, водный раствор экстрагировали CH_2Cl_2 (2×25 мл). Объединенные CH_2Cl_2 -фазы сушили над прокаленным Na_2SO_4 , выпаривали сначала при пониженном давлении, затем в вакууме. Выделенный продукт промывали охлажденным ацетоном (2×2 мл, при 5 °С), в результате получили светло-желтый мелкокристаллический порошок чистого лиганда (0.442 г, выход 53%). ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , 25 °С, рисунок 16): δ 8.19 (s, 1H, PyH), 3.75 (s, 2H, CH_2N), 3.66 (s, 3H, OCH_3), 2.23 (s, 3H, Py- CH_3), 1.62 (s, 3H, Py- CH_3).

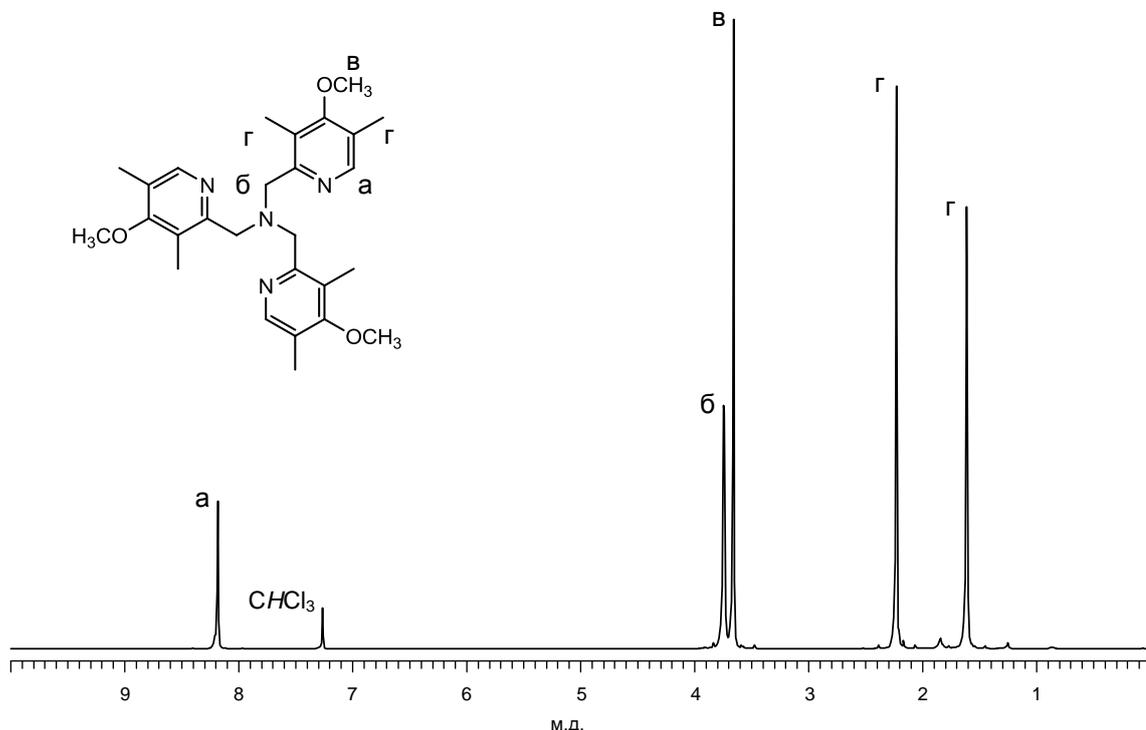


Рисунок 16 – ^1H ЯМР спектр лиганда ТРА* (250 МГц, CDCl_3 , 25 °С)

2.3 Синтез комплексов железа

$[(\text{TPA})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$ (1)

Комплекс был синтезирован по уже описанной методике [175].

$[(PDP)Fe^{II}(OTf)_2] (2)$

Комплекс был синтезирован по ранее описанной методике [167].

 $[(PDP^*)Fe^{III}(\mu-OH)_2Fe^{III}(PDP^*)](OTf)_4 (14)$

К суспензии PDP* (200 мг, 0.456 ммоль) в 1 мл CH_3CN при перемешивании медленно добавляли раствор $Fe^{II}(OTf)_2 \cdot 2CH_3CN$ (209 мг, 0.479 ммоль) в 1 мл CH_3CN . Полученный темно-красный раствор перемешивали в течение 2 суток, при этом цвет раствора постепенно менялся на оранжевый, за счет окисления железа(II) до железа(III) кислородом воздуха. Полученный раствор насыщали диэтиловым эфиром (≈ 10 мл), используя медленную диффузию паров эфира. Выпавший в осадок комплекс очищали перекристаллизацией при медленной диффузии паров диэтилового эфира в раствор комплекса при $5^\circ C$ в течение недели. Выделенный в результате комплекс представлял собой ярко-оранжевые пластинчатые кристаллы (270 мг, выход 73%). Данные анализа элементного состава (рассчитано для $C_{56}H_{78}F_{12}Fe_2N_8O_{18}S_4 \cdot CH_3CN$): C 41.96% (41.77%); H 4.92% (4.82%); N 7.59% (7.38%); S 7.73% (7.85%).

Строение комплекса подтверждено данными рентгеноструктурного анализа (рисунок 17).

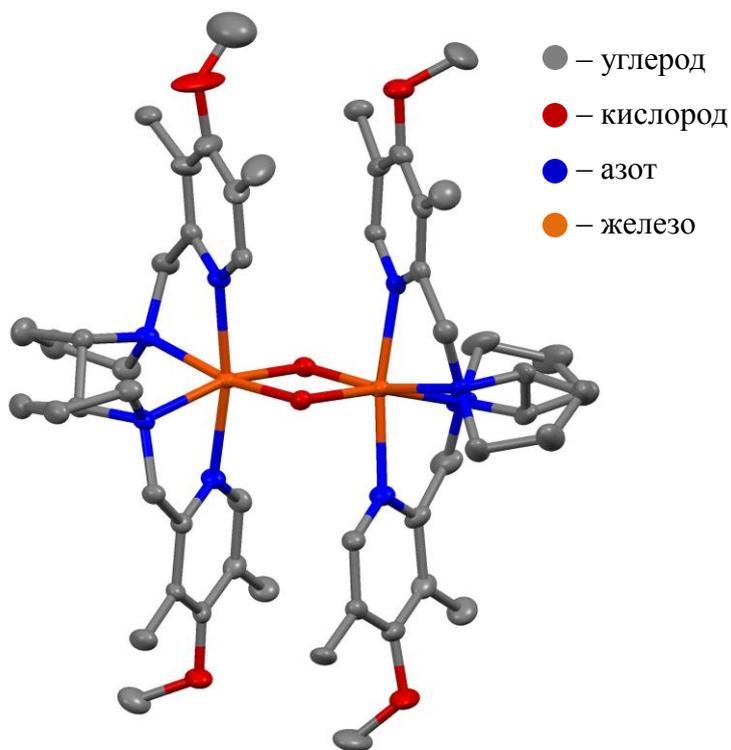
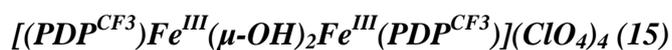


Рисунок 17 – Кристаллическая структура комплекса $[(PDP^*)Fe^{III}(\mu-OH)_2Fe^{III}(PDP^*)](OTf)_4 \cdot CH_3CN$. Термальные эллипсоиды изображены с вероятностью 50%. Атомы водорода, трифлат-анионы и CH_3CN опущены



К раствору (60 мг, 0.110 ммоль) в ацетонитриле (0.8 мл) медленно добавляли раствор $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (44 мг, 0.121 ммоль) в ацетонитриле (0.4 мл) при перемешивании. Перемешивали в течение 1 часа, полученную смесь сушили под вакуумом, затем растворяли в 1.0 мл смеси ацетон/ CH_3CN (5:1 v/v). Смесь очищали перекристаллизацией при медленной диффузии паров диэтилового эфира в раствор комплекса при 5 °С в течение недели. Выделенный в результате комплекс представлял собой темно-оранжевые пластинчатые кристаллы (49 мг, выход 55%).

Строение комплекса подтверждено данными рентгеноструктурного анализа (рисунок 18).

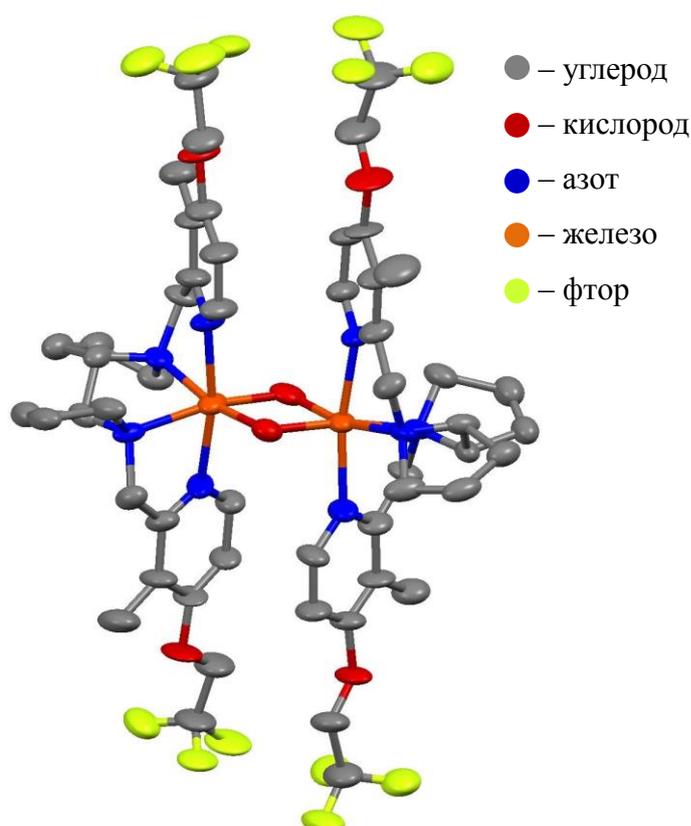


Рисунок 18 – Кристаллическая структура комплекса $[(PDP^{CF_3})Fe^{III}(\mu-OH)_2Fe^{III}(PDP^{CF_3})](ClO_4)_4$.

Термальные эллипсоиды изображены с вероятностью 70%. Атомы водорода и перхлорат-анионы опущены



К смеси PDP^{NMe_2} (150 мг, 0.367 ммоль) и 1 мл CH_3CN медленно добавляли $Fe^{II}(OTf)_2 \cdot 2CH_3CN$ (176 мг, 0.403 ммоль) в 1 мл CH_3CN при перемешивании. После перемешивания образующийся темно-красный раствор выдерживался в течение двух суток при комнатной температуре в заполненном воздухом закрытом сосуде (25 мл), при этом его цвет

изменялся до темно-фиолетового. Выделение образующегося комплекса проводилось путем диффузии паров диэтилового эфира при температуре 5 °С, процедура повторялась дважды. В результате был получен комплекс **16** (темно-фиолетовые кристаллы, 163 мг, выход 57%). Данные анализа элементного состава (рассчитано для $C_{52}H_{74}F_{12}Fe_2N_{12}O_{14}S_4$): С, 40.06% (39.33%); Н, 4.78% (4.63%); N, 10.78% (10.95%); S 8.23%, (8.09%).

Несколько попыток получить данные РСА для кристаллов **16** оказались безуспешными. Поэтому характеризацию строения комплекса **16** в растворе было решено проводить методом парамагнитной спектроскопии 1H ЯМР. Сравнение полученного ЯМР спектра мы проводили с уже известными для комплекса **14** данными (рисунок 19а), структура которого подтверждена методом РСА. 1H ЯМР спектр комплекса **16** в смеси CD_2Cl_2/CD_3CN (v/v = 1.5:1) при 20 °С (рисунок 19б) содержит два интенсивных сигнала при δ 33.3 и 32.7 с суммарной интегральной интенсивностью 12Н от двух NMe_2 -групп и четыре сигнала 1:1:1:1 при δ 70.7, 63.9; 55.4, 49.4 с суммарной интегральной интенсивностью 8Н от β -протонов бипирролидинового фрагмента. Кроме того, наблюдалось два сигнала при δ -3.2 и -9.4, которые соответствуют α -протонам (2Н) бипирролидинового фрагмента. Таким образом, данные ЯМР спектроскопии для комплекса **16** свидетельствуют о близкой структуре комплексов **16** и **14** в растворе, следовательно, для комплекса **16** должна быть характерна аналогичная димерная структура

$$[(PDP^{NMe_2})Fe^{III}(\mu-OH)_2Fe^{III}(PDP^{NMe_2})](OTf)_4.$$

$[(TPA^*)Fe^{III}(\mu-OH)_2Fe^{III}(TPA^*)](OTf)_4$ (**13**)

Комплекс синтезировали аналогично комплексу **14**, используя в качестве исходных веществ TPA^* (200 мг, 0.430 ммоль) и $Fe^{II}(OTf)_2 \cdot 2CH_3CN$ (187 мг, 0.452 ммоль). Полученный продукт представлял собой светло-коричневый мелкокристаллический порошок (284 мг, выход 79%). Данные анализа элементного состава (рассчитано для $C_{58}H_{74}F_{12}Fe_2N_8O_{20}S_4 \cdot CH_3CN$): С 42.09% (42.22%); Н 4.53% (4.62%); N 7.36% (7.12%); S 7.49% (7.61%).

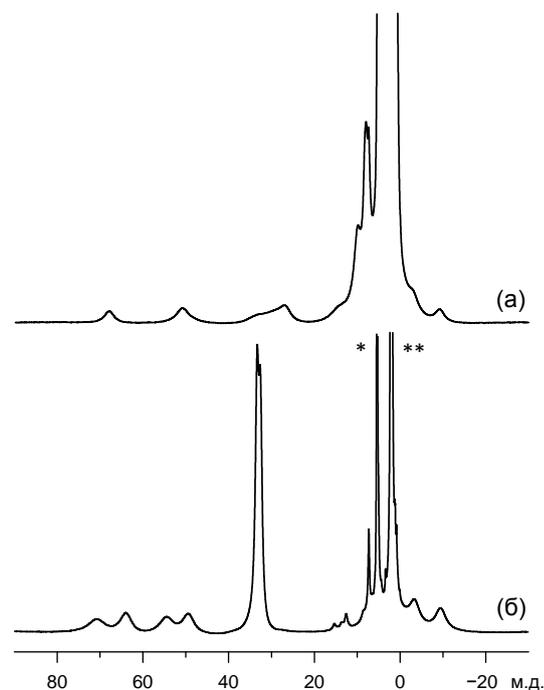


Рисунок 19 – 1H ЯМР спектр (а) комплекса **14** и (б) комплекса **16** (400 МГц, CD_2Cl_2/CD_3CN , v/v = 1.5:1, 20 °С). Сноской обозначены остаточные протоны растворителя (* $CDHCl_2$, ** CD_2HCN)

2.4 Регистрация спектров ЯМР

Спектры ^1H ЯМР органических веществ регистрировались на импульсном Фурье-ЯМР спектрометре «Bruker DPX-250» на частоте 250.13 МГц с использованием стандартных цилиндрических стеклянных ампул диаметром 5 мм. Параметры регистрации ^1H ЯМР спектров органических соединений: ширина развертки 5 кГц, частота накоплений 0.25 Гц, число накоплений 32-64, импульс длительностью 8.5 мкс. Для вычисления значений химических сдвигов ^1H ЯМР в качестве стандартных сигналов использовались сигналы остаточных протонов растворителя (CHCl_3 , $\delta = 7.26$). Погрешность измерения величин химических сдвигов в спектрах ЯМР составляла ± 0.01 м. д. Регистрация спектров ЯМР выполнялась с помощью программы «XWINNMR», обработка – с помощью программы «1D WINNMR».

Спектры ^1H ЯМР парамагнитных димерных комплексов железа(III) регистрировались на импульсном Фурье-ЯМР спектрометре «Bruker Avance 400» на частоте 250.13 МГц с использованием стандартных цилиндрических стеклянных ампул диаметром 5 мм. Параметры регистрации ^1H ЯМР спектров: ширина развертки 70 кГц, частота накоплений 2 Гц, число накоплений 512-1024, импульс длительностью 11 мкс. Для вычисления значений химических сдвигов ^1H ЯМР в качестве стандартных сигналов использовались сигналы остаточных протонов растворителя (CD_2HCN , $\delta = 1,96$). Погрешность измерения величин химических сдвигов в спектрах ЯМР составляла ± 0.01 м. д. Регистрация спектров ЯМР выполнялась с помощью программы «XWINNMR», обработка – с помощью программы «1D WINNMR».

2.5 Приготовление образцов для исследований методом спектроскопии ЭПР

В тонкостенную кварцевую ампулу диаметром 3 мм, содержащую 0.08 мл раствора комплекса железа в смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$, добавляли карбоновую кислоту при комнатной температуре. Затем ампулу помещали в сосуд Дьюара с этиловым спиртом, охлажденным жидким азотом до $-80\dots-65$ °С. Температуру бани поддерживали постоянной в узком интервале (1–2 °С). К охлажденному раствору комплекса железа медленно прибавляли при перемешивании раствор окислителя (H_2O_2 , *t*-BuOOH, CmOOH, $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ или *m*-CPBA) в смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (50 мкл) в соотношении 1.8:1 по объему с помощью микрошприца, соединенного с тонким полиэтиленовым капилляром. Полученный раствор в ампуле перемешивали в течение нескольких (1–3) минут с помощью полиэтиленового капилляра при $-80\dots-65$ °С для равномерного охлаждения образца. Затем ампулу со смесью замораживали путем погружения в жидкий азот и помещали в резонатор спектрометра ЭПР при -196 °С. После регистрации спектра образец выдерживали необходимое время при требуемой температуре в термостате, снова замораживали для остановки реакции и помещали в резонатор для регистрации очередного спектра. Повторением описанных операций получали набор кинетических данных.

Для измерения реакционной способности интермедиатов **1a**, **13a–16a** по отношению к окислению различных субстратов (эпоксидование С=C связей, гидроксирование С–Н связей алканов и аренов), раствор субстрата в смеси CH₂Cl₂/CH₃CN (1.8:1) в конце стеклянного капилляра, соединенного с микрошприцом, замораживали погружением в жидкий азот. Затем капилляр быстро (1–3 с) опускали в ампулу ЭПР, содержащую замороженный раствор предварительно сгенерированных интермедиатов, после чего ампулу с капилляром внутри помещали в термостат при –90 °С. Через 10–15 с растворитель в ампуле таял, что давало возможность добавить раствор субстрата и осторожно перемешать реагенты с помощью стеклянного капилляра за время, меньшее 1 минуты. После этого стеклянный капилляр убирали и наблюдали скорости распада интермедиатов при требуемой температуре. Собственная скорость распада интермедиатов в отсутствии субстрата и в холостых экспериментах с добавлением смеси 1.8:1 CH₂Cl₂/CH₃CN без субстрата с помощью капилляра совпадали.

2.6 Регистрация спектров ЭПР

Спектры ЭПР (–196 °С) регистрировали в кварцевых ампулах с диаметром 3 мм на:

а) спектрометре Bruker ER-200D на частоте 9.3–9.4 ГГц, с частотой модуляции 100 кГц, амплитудой модуляции 5 Гс. Образец помещался в центр первого отделения двойного резонатора. В центре второго отделения двойного резонатора находился кристалл периклаза (MgO) с примесями ионов Cr³⁺ ($g = 1.9798$), сигналы которых использовались в качестве стандарта для определения значений g -факторов сигналов исследуемых образцов. Спектры ЭПР регистрировались с помощью программы «ER 200D», обрабатывались – «EPR_CAD». Симулированные спектры ЭПР были построены с использованием расширенной версии программы «EPR1» [176], при этом принималось, что индивидуальная линия имеет гауссову

форму $f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$, где σ – параметр ширины линии в Гс.

б) на спектрометре CMS 8400 EPR на частоте 9.4–9.5 ГГц, с частотой модуляции 100 кГц, амплитудой модуляции 5 Гс. Спектры ЭПР регистрировались и обрабатывались с помощью программы «EPRCommander v3» для спектрометра CMS 8400 EPR.

Измерения проводились в кварцевом сосуде Дьюара, заполненном жидким азотом. Концентрация парамагнитных частиц в исследуемом образце измерялась сравнением двойных интегралов спектра исследуемого образца и спектра эталона, записанных при одинаковых значениях параметров настройки спектрометра. В качестве эталона для измерения концентрации низкоспиновых частиц использовался раствор бис(ацетилацетоната) меди(II) в смеси CH₂Cl₂/CH₃CN (2:1 по объему), а для измерения концентрации высокоспиновых частиц – раствор трис(ацетилацетоната) хрома(III) в смеси CH₂Cl₂/CH₃CN (2:1 по объему). Абсолютная погрешность измерений g -фактора составляла $\pm 0,001$.

2.7 Проведение элементного анализа

Элементный анализ был выполнен с использованием элементного анализатора CHNS Euro EA3000 от EuroVector, представленные данные представляют собой среднее из 3 измерений.

2.8 Анализ продуктов окисления

Выходы продуктов окисления циклогексена, циклогексана, адамантана и бензола были определены с использованием газового хроматографа Agilent 6890N с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой DB-WAX [30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм, газ-носитель He] с погрешностью измерения 2%. Для идентификации продуктов реакций окисления измеряли времена удерживания аутентичных соединений. Концентрацию продуктов определяли с использованием 1,4-диоксана в качестве внутреннего стандарта. После окончания каталитической реакции газохроматографический анализ проводили 2 раза. Для дальнейших расчетов использовали среднее значение, вычисленное из результатов двух измерений.

Кинетический изотопный эффект для окисления бензола/бензола- d_6 , циклогексана/циклогексана- d_{12} , включение метки ^{18}O в продукты окисления алканов и стирола, выходы продуктов окисления в экспериментах с октен-1, замещенными бензолами и при конкурентном каталитическом эпоксирировании *para*-замещенных халконов были определены с использованием газового хроматографа Agilent 7890 с масс-спектрометрическим детектором Agilent 7000B GC/MS Triple Quad detector (EI – 70 eV), капиллярной колонкой ZB-WAX [30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм, газ-носитель He] с погрешностью измерения 5%.

Выходы продуктов окисления халкона, бензалиденацетона и 2,2-диметил-2*H*-хромен-6-карбонитрила были определены путем хроматографического разделения энантиомеров соответствующих эпоксидов с использованием хиральных колонок на хроматографе Shimadzu LC 20 по описанным ранее методикам [54, 177].

2.9 Методики каталитического эпоксирирования

2.9.1 Эпоксирирование циклогексена и октена-1 при температуре 25 °C

2.9.1.1 Циклогексен ([Fe]:[H₂O₂]:[C₆H₁₀] = 1:10:300)

Для проведения каталитического эпоксирирования циклогексена при комнатной температуре в герметичный сосуд помещали комплекс железа(III), циклогексен, ацетонитрил и, если необходимо, уксусную кислоту. К полученному раствору (1.1 мл) при интенсивном перемешивании в течение 25 мин со скоростью 4 мкл/с добавляли с помощью инфузионного шприцевого насоса «НИШ-01Р» раствор пероксида водорода в ацетонитриле (0.1 мл, 0.32 М). Затем перемешивали смесь еще 5 мин. Конечные концентрации реагентов составляли 1.35×10^{-3} М димерного комплекса железа(III), 0.027 М H₂O₂ и 0.81 М циклогексена. Добавляли внутренний стандарт (1,4-диоксан), тщательно перемешивали и проводили анализ методом

газовой хроматографии. Продукты реакций окисления идентифицировали путем сравнения времен их удерживания с временами удерживания аутентичных соединений. Каждую каталитическую реакцию проводили три раза, полученные значения выходов продуктов усредняли.

2.9.1.2 Циклогексен ($[Fe]:[H_2O_2]:[C_6H_{10}] = 1:102:100$)

Раствор пероксида водорода в ацетонитриле (0.1 мл, 3.3 М) добавляли к раствору (1.1 мл), содержащему комплекс железа, циклогексен и уксусную кислоту, при интенсивном перемешивании в течение 25 мин. Для равномерного добавления использовали инфузионный шприцевой насос «НИШ-01Р». Смесь перемешивали еще 5 мин. Конечные концентрации реагентов составляли 1.35×10^{-3} М димерного комплекса железа(III), 0.275 М H_2O_2 и 0.27 М циклогексена. Добавляли внутренний стандарт (1,4-диоксан), тщательно перемешивали и проводили анализ методом газовой хроматографии. Продукты реакций окисления идентифицировали путем сравнения с временами удерживания аутентичных соединений. Каждую каталитическую реакцию проводили два раза, полученные значения выходов продуктов усредняли.

2.9.1.3 Октен-1 ($[Fe]:[H_2O_2]:[C_8H_{16}] = 1:10:200$)

Раствор пероксида водорода в ацетонитриле (0.1 мл, 0.32 М) добавляли к раствору (1.1 мл), содержащему комплекс железа(III), октен-1 и уксусную кислоту, при интенсивном перемешивании в течение 25 мин с помощью инфузионного шприцевого насоса «НИШ-01Р». Смесь перемешивали смесь еще 5 мин после смешения всех реагентов. Конечные концентрации реагентов составляли 1.35×10^{-3} М димерного комплекса железа(III), 0.027 М H_2O_2 и 0.54 М октена-1. Добавляли внутренний стандарт (1,4-диоксан), тщательно перемешивали и проводили анализ методом ГХ-МС. Каждую каталитическую реакцию проводили два раза, полученные значения выходов продуктов усредняли.

2.9.2 Эпоксидирование циклогексена при температуре $-85\text{ }^\circ\text{C}$

В герметичную емкость объемом 15 мл помещали комплекс железа(III), циклогексен и уксусную кислоту в CH_2Cl_2/CH_3CN (1.8:1 по объему, 0.5 мл). Емкость с раствором помещали в сосуд Дьюара с этиловым спиртом, охлажденным с помощью жидкого азота до $-85\text{ }^\circ\text{C}$. Температуру термостата поддерживали постоянной в пределах $1\text{ }^\circ\text{C}$. 0.1 мл охлажденного раствора (1.2 М) H_2O_2 в CH_2Cl_2/CH_3CN (1.8:1 по объему) прибавляли с помощью микрошприца при интенсивном перемешивании к раствору комплекса, субстрата и кислоты в течение 1 мин. Конечные концентрации реагентов составляли 20 мМ Fe, 0.2 М H_2O_2 , 0.4 М CH_3COOH и 0.6 М циклогексена. Реакционную смесь перемешивали в течение 15 мин при $-85\text{ }^\circ\text{C}$, после чего добавляли 0.3 мл охлажденного до $-85\text{ }^\circ\text{C}$ раствора трифенилфосфина (0.8 М) в CH_2Cl_2 , затем

полученную смесь медленно нагревали до комнатной температуры. Добавляли 1,4-диоксан (внутренний стандарт). Продукты реакции детектировали методом ГХ. Каталитическую реакцию проводили трижды. Полученные значения выходов продуктов вычисляли усреднением результатов трех экспериментов.

2.9.3 Методики каталитического эпоксицирования халкона, бензалиденацетона и 2,2-диметил-2Н-хромен-6-карбонитрила различными окислителями

Субстрат (100 мкмоль) и карбоновую кислоту (55 мкмоль) добавляли к раствору комплекса **2** (1 мкмоль, 0,7 мг), комплекса **14** (0,5 мкмоль, 0,8 мг) или комплекса **16** (0,5 мкмоль, 0,8 мг) в CH_3CN (400 мкл), и смесь термостатировали при 0 °С. Затем 100 мкл раствора окислителя в CH_3CN добавляли с помощью шприцевого насоса в течение 30 минут при перемешивании. Полученную смесь перемешивали в течение 2,5 ч при 0 °С. Затем реакцию останавливали насыщенным водным раствором Na_2CO_3 и продукты окисления экстрагировали пентаном (3 × 2 мл). Растворитель осторожно удаляли в потоке воздуха, остаток растворяли в 1 мл CCl_4 и сушили над безводным Na_2SO_4 . Смесь фильтровали и фильтрат анализировали методом ^1H ЯМР-спектроскопии, как описано ранее [48, 177]. Для измерения энантиомерного избытка эпоксидов собирали 20 мкл раствора CCl_4 и растворитель осторожно удаляли в потоке воздуха. Затем остаток растворяли в изопропанолем и анализировали методом ЖХ, как описано ранее [48]. Экспериментальная погрешность измерений энантиоселективности не превышала ± 1% Э.И.

2.9.4 Методики получения корреляций Гаммета (конкурентное каталитическое эпоксицирование пара-замещенных халконов различными окислителями)

(а) Каталитическая система **2**/ H_2O_2 /ЕНА. К раствору катализатора **2** (1 мкмоль) и ЕНА (220 мкмоль) в $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (400 мкл /400 мкл) добавляли халкон (100 мкмоль) и пара-замещенный халкон (100 мкмоль). Полученную смесь термостатировали при 0 °С. Затем 150 мкмоль окислителя H_2O_2 в CH_3CN (100 мкл) вводили с помощью шприцевого насоса в течение 30 минут при перемешивании. Полученную смесь перемешивали в течение 2,5 ч при 0 °С. Затем добавляли внутренний стандарт (1,4-диоксан) и смесь анализировали методом ГХ-МС.

(б) Каталитическая система **2**/*t*-BuOOH/ЕНА. К раствору катализатора **2** (1 мкмоль) и ЕНА (220 мкмоль) в $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (400 мкл /400 мкл) добавляли халкон (100 мкмоль) и пара-замещенный халкон (100 мкмоль). Полученную смесь термостатировали при 0 °С. Затем 110 мкмоль окислителя *t*-BuOOH медленно добавляли одной порцией при перемешивании. Полученную смесь перемешивали в течение 3 ч при 0 °С. Затем добавляли внутренний стандарт (1,4-диоксан) и смесь анализировали методом ГХ-МС.

(в) Каталитическая система **2**/*t*-BuOOH. К раствору катализатора **2** (2 мкмоль) в CH₃CN (3000 мкл) добавляли халкон (100 мкмоль) и *para*-замещенный халкон (100 мкмоль). Полученную смесь термостатировали при 0 °С. Затем 110 мкмоль окислителя *t*-BuOOH медленно добавляли одной порцией при перемешивании. Полученную смесь перемешивали в течение 3 ч при 0 °С. Затем добавляли внутренний стандарт (1,4-диоксан) и смесь анализировали методом ГХ-МС.

(г) Каталитическая система **2**/*m*-CPBA. К раствору катализатора **2** (1 мкмоль) в CH₃CN/CH₂Cl₂ (400 мкл /400 мкл) добавляли халкон (100 мкмоль) и *para*-замещенный халкон (100 мкмоль). Полученную смесь термостатировали при 0 °С. Затем 150 мкмоль окислителя *m*-CPBA медленно добавляли одной порцией при перемешивании. Полученную смесь перемешивали в течение 3 ч при 0 °С. Затем добавляли внутренний стандарт (1,4-диоксан) и смесь анализировали методом ГХ-МС.

2.9.5 Методики экспериментов с изотопно меченым атомом ¹⁸O

К раствору катализатора **2** (2 мкмоль) в сухом CH₃CN (400 мкл) добавляли *цис*-β-метилстирол (100 мкмоль) и H₂¹⁸O (400 мкмоль в экспериментах с *t*-BuOOH или 1.0 ммоль в экспериментах с H₂O₂ и *m*-CPBA). Полученную смесь термостатировали при 0 °С. Затем добавляли окислитель одной порцией (*m*-CPBA) или вводили с помощью шприцевого насоса (*t*-BuOOH, H₂O₂) в течение 30 минут при перемешивании. Полученную смесь перемешивали в течение 2,5 ч при 0 °С. Затем добавляли внутренний стандарт (1,4-диоксан) и смесь анализировали методом ГХ-МС.

2.9.6 Методика эпексидирования надуксусной кислотой по Прилежаеву

К смеси CH₃CN (400 мкл) и CH₂Cl₂ (400 мкл) добавляли *цис*-стильбен (100 мкмоль), смесь термостатировали при 0 °С. Затем добавляли окислитель CH₃CO₃H (125 мкмоль) одной порцией. Полученную смесь перемешивали в течение 48 ч при 0 °С, затем нагревали до комнатной температуры и останавливали реакцию насыщенным водным раствором NaHCO₃. Продукты окисления экстрагировали пентаном (3 × 2 мл). Растворитель осторожно удаляли в потоке воздуха, остаток растворяли в 1 мл CDCl₃ и сушили над безводным CaSO₄. Смесь фильтровали и фильтрат анализировали методом ¹H ЯМР-спектроскопии, как описано ранее [54, 177].

2.10 Методики каталитического окисления алифатических C–H групп

2.10.1 Окисление циклогексана

К раствору комплекса железа в CH₃CN (400 мкл) добавляли циклогексан (100 мкл) и карбоновую кислоту (110 мкмоль). Полученную смесь термостатировали при 0 °С. Затем 100 мкл раствора окислителя в CH₃CN вводили с помощью шприцевого насоса в течение 30

минут при перемешивании. Полученную смесь перемешивали в течение 2.5 ч при 0 °С. Затем добавляли внутренний стандарт (1,4-диоксан) и смесь анализировали методом ГХ. Каждую каталитическую реакцию проводили по три раза, полученные значения выходов продуктов усредняли.

2.10.2 Измерение кинетического изотопного эффекта (k_H/k_D)

К раствору комплекса железа в CH_3CN (400 мкл) добавляли циклогексан (100 мкл), циклогексан- d_{12} (100 мкл), и карбоновую кислоту (110 мкмоль). Полученную смесь термостатировали при 0 °С. Затем 100 мкл раствора окислителя в CH_3CN вводили с помощью шприцевого насоса в течение 30 минут при перемешивании. Полученную смесь перемешивали в течение 2.5 ч при 0 °С. Затем добавляли внутренний стандарт (1,4-диоксан) и смесь анализировали методом ГХ-МС. Каждую каталитическую реакцию проводили три раза, полученные значения выходов продуктов и k_H/k_D усредняли.

2.11 Методики окисления ароматических субстратов

2.11.1 Окисление бензола при низкой температуре (–70 °С)

0.1 мл 2.4 М раствора $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ охладили до –70 °С и добавляли к интенсивно перемешиваемому, помещенному в термостат раствору (0.5 мл), содержащему комплекс железа **14** (24 мкмоль Fe), уксусную кислоту (7 мкл) и бензол (64 мкл). В качестве растворителя использовалась смесь $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (1.5:1 по объему). Итоговые концентрации реагентов: 40 мМ Fe, 0.4 М H_2O_2 , 0.4 М CH_3COOH и 1.2 М бензола (1:10:10:30). После перемешивания в течение 10 мин к реакционной смеси было добавлено 100 мг трифенилфосфина в CH_2Cl_2 (0.3 мл), охлажденного до –70 °С. Полученную смесь медленно нагрели до комнатной температуры. Затем для разрушения фенолятного комплекса железа добавляли концентрированную HCl (25 мкл) и интенсивно перемешивали в течение 10 мин. После этого добавляли NaHCO_3 (100 мг) и смесь интенсивно перемешивали в течение 10 мин. Затем добавляли внутренний стандарт (1,4-диоксан) и смесь анализировали методом ГХ. Продукты реакций окисления идентифицировали путем сравнения с временами удерживания аутентичных соединений. Каждую каталитическую реакцию проводили три раза, полученные значения выходов продуктов усредняли.

2.11.2. Окисление бензола при температурах –30...25 °С

К раствору комплекса **14** (1 мкмоль Fe) в CH_3CN (400 мкл) добавляли бензол (100 мкмоль) и карбоновую кислоту (30–300 мкмоль). Полученную смесь термостатировали при требуемой температуре (–30 или 20 °С). Затем 100 мкл раствора окислителя ($\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, 100 мкмоль или H_2O_2 , 200 мкмоль) в CH_3CN вводили с помощью шприцевого насоса в течение 30 минут при перемешивании. Полученную смесь перемешивали в течение 2.5 ч при требуемой

температуре, после чего добавляли 30 мг трифенилфосфина (в случае, если использовался окислитель $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$). Затем для разрушения фенолятного комплекса железа добавляли 2 М HCl (50 мкл) и интенсивно перемешивали в течение 5 мин. После этого добавляли NaHCO_3 (100 мг) и смесь интенсивно перемешивали в течение 15 мин. Затем добавляли внутренний стандарт (1,4-диоксан) и смесь анализировали методом ГХ. Продукты реакций окисления идентифицировали путем сравнения с временами удерживания аутентичных соединений. Каждую каталитическую реакцию проводили по два раза, полученные значения выходов продуктов усредняли.

2.11.3 Окисление моно- и диалкилбензолов при 0 °С

К раствору комплекса **14** (1.24 мкмоль Fe) в CH_3CN (400 мкл) добавляли субстрат (100 мкмоль) и карбоновую кислоту (100 мкмоль). Полученную смесь термостатировали при 0 °С. Затем 100 мкл раствора окислителя (H_2O_2 , 400 мкмоль) в CH_3CN вводили с помощью шприцевого насоса в течение 60 минут при перемешивании. Полученную смесь перемешивали в течение 1.5 ч при 0 °С. Затем добавляли внутренний стандарт (1,4-диоксан) и смесь анализировали методом ГХ-МС. Каждую каталитическую реакцию проводили два раза, полученные значения выходов продуктов усредняли.

2.11.4 Измерение кинетического изотопного эффекта ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$)

К раствору комплекса **14** (1 мкмоль Fe) в CH_3CN (400 мкл) добавляли бензол (100 мкмоль), бензол- d_6 (100 мкмоль) и карбоновую кислоту (100 мкмоль). Полученную смесь термостатировали при 0 °С. Затем 100 мкл раствора окислителя (H_2O_2 , 200 мкмоль или $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, 100 мкмоль) в CH_3CN вводили с помощью шприцевого насоса в течение 30 минут при перемешивании. Полученную смесь перемешивали в течение 2.5 ч при требуемой температуре, после чего добавляли 30 мг трифенилфосфина (в случае, если использовался окислитель $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$). Затем для разрушения фенолятного комплекса железа добавляли 2 М HCl (50 мкл) и интенсивно перемешивали в течение 5 мин. После этого добавляли NaHCO_3 (100 мг) и смесь интенсивно перемешивали в течение 15 мин. Затем добавляли внутренний стандарт (1,4-диоксан) и смесь анализировали методом ГХ-МС. Каждую каталитическую реакцию проводили два раза, полученные значения выходов продуктов и $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ усредняли. Кинетический изотопный эффект рассчитывали как $KIE = k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = \ln(1 - (\text{конверсия } \text{C}_6\text{H}_6)/100) / \ln(1 - (\text{конверсия } \text{C}_6\text{D}_6)/100)$.

**ГЛАВА 3. ОБНАРУЖЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ОКСОКОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(V),
ОТВЕТСТВЕННЫХ ЗА СЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ
КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СИСТЕМАМИ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА С
ТЕТРАДЕНТАТНЫМИ N_4 -ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ**

3.1 Низкоспиновые оксокомплексы железа(V) ($g_1 = 2.07$, $g_2 = 2.01$, $g_3 = 1.96$)

3.1.1 Системы на основе комплекса **14**

Исходный димерный комплекс **14** не дает ЭПР сигналов [178]. После добавления 20 экв. CH_3COOH к раствору **14** в $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN} = 1.8:1$ при комнатной температуре в спектре ЭПР (-196°C) наблюдаются 2 основных сигнала (рисунок 20). Наиболее интенсивный сигнал с $g = 7.6$ и $g = 4.3$ характерен для стабильных высокоспиновых ($S = 5/2$) комплексов железа(III).

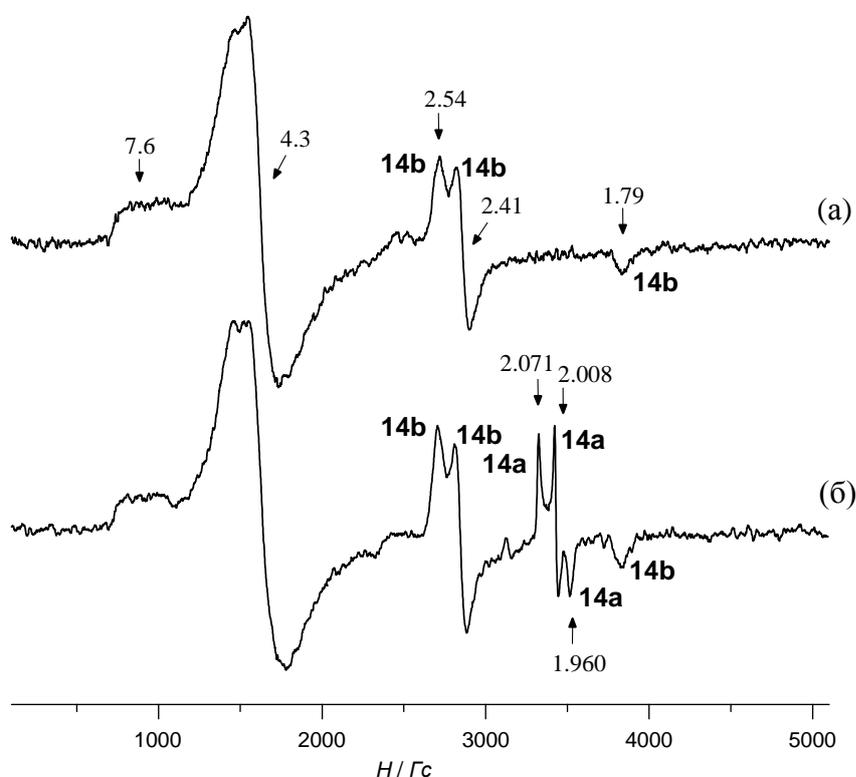


Рисунок 20 – спектр ЭПР ($1.8:1 \text{ CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$, -196°C) (а) образца **14**/ CH_3COOH ($[\text{CH}_3\text{COOH}]/[\mathbf{14}] = 20$, $[\mathbf{14}] = 0.02 \text{ M}$), замороженного через 1 мин после смешения реагентов при комнатной температуре и (б) образца, замороженного сразу после добавления 6 экв. H_2O_2 в течение 1 мин к образцу «а» при -75°C

Природа этих комплексов неизвестна, но вследствие высокой стабильности при комнатной температуре они не могут претендовать на роль активных частиц, ведущих селективное окисление. Второй сигнал с ромбической анизотропией g -фактора ($g_1 = 2.54$, $g_2 = 2.41$, $g_3 = 1.79$) был предположительно отнесен к низкоспиновому ($S = 1/2$) комплексу железа(III) $[(\text{PDP}^*)\text{Fe}^{\text{III}}(\eta^2\text{-OC(O)CH}_3)]^{2+}$ (**14b**). Частица **14b** стабильна при низких температурах, ее

период полураспада при комнатной температуре составляет около 30 мин. После добавления к образцу 6 экв. H_2O_2 в течение 1 минуты при $-75\text{ }^\circ\text{C}$ в спектре ЭПР был зафиксирован сигнал интермедиата **14a** (рисунок 20). Моделированный спектр частиц **14a** и **14b** (рисунок 21а) хорошо описывает экспериментальный спектр (рисунок 21б).

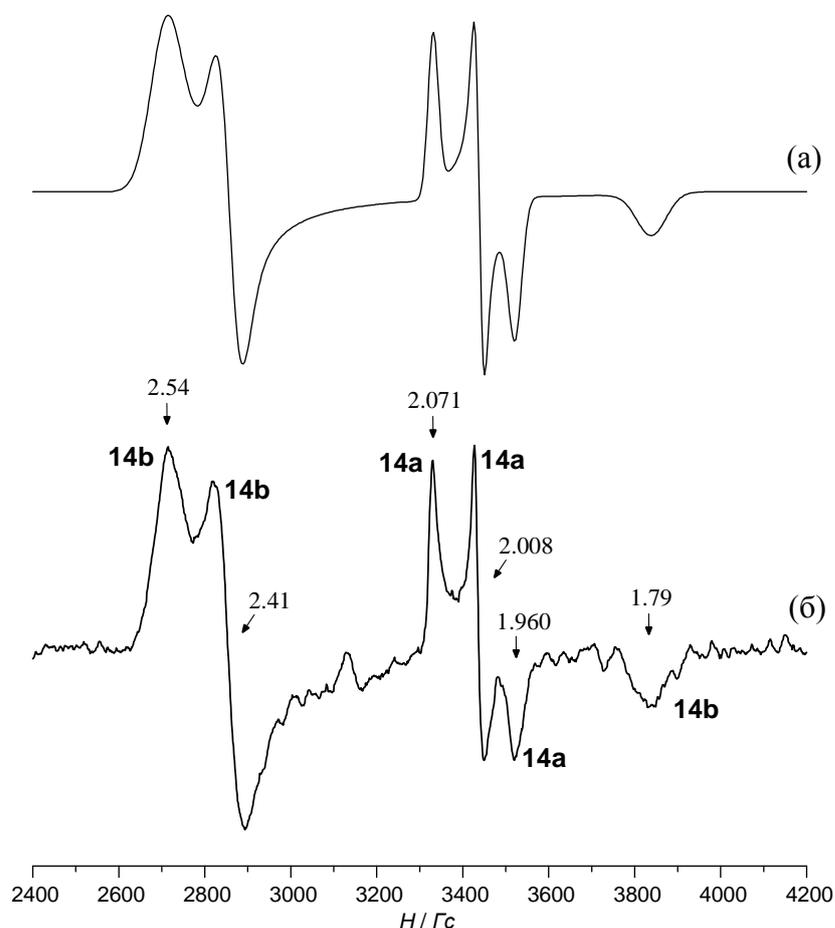


Рисунок 21 – (а) Суперпозиция моделированных спектров ЭПР частиц **14a** и **14b**. $[\mathbf{14b}]:[\mathbf{14a}] = 6:15$; гауссова форма линий; ширина линий **14a** $\Delta H_1 = 12.0$ Гс, $\Delta H_2 = 9.5$ Гс, $\Delta H_3 = 15.5$ Гс; ширина линий **14b** $\Delta H_1 = 37$ Гс, $\Delta H_2 = 24$ Гс, $\Delta H_3 = 34$ Гс. (б) спектр ЭПР (1.8:1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$, $-196\text{ }^\circ\text{C}$) образца **14**/ CH_3COOH ($[\text{CH}_3\text{COOH}]/[\mathbf{14}] = 20$, $[\mathbf{14}] = 0.02$ М), замороженного сразу после добавления 6 экв. H_2O_2 в течение 1 мин при $-75\text{ }^\circ\text{C}$

Значения g -факторов обнаруженного низкоспинового комплекса **14a** ($S = 1/2$, $g_1 = 2.071$, $g_2 = 2.008$, $g_3 = 1.960$) близки к значениям, приведенным в работе [159] для известного комплекса железа(V) с макроциклическим лигандом ТМС **5a** ($g_1 = 2.053$, $g_2 = 2.010$, $g_3 = 1.971$, рисунок 4, таблица 3). Очень близкие значения g -факторов дают возможность предположить, что и в нашей системе возникает оксокомплекс железа(V) $[(\text{PDP}^*)\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)]^{2+}$ **14a**.

Интермедиат **14a** значительно менее стабилен, чем частица **14b**. Распад комплекса **14a** описывается кинетикой первого порядка. Период полураспада частицы при $-80\text{ }^\circ\text{C}$ составил $\tau_{1/2} = 2$ мин, а при $-85\text{ }^\circ\text{C}$ – 4 мин (рисунок 23).

Таблица 3 – ЭПР параметры для железо-кислородных интермедиатов, образующихся в каталитических системах на основе комплексов железа с аминопиридиновыми лигандами

№	частица	g_1	g_2	g_3	ссылка
1	2a ^{AA a}	2.66	2.42	1.71	[54]
2	2a ^{ЕНА}	2.069	2.007	1.961	[179]
3	3a	2.69	2.42	1.70	[100, 156]
4	4a	2.66	2.43	1.74	[156]
5	5a	2.053	2.010	1.971	[159]
6	[(TPA*)Fe ^V =O(OC(O)CH ₃)] ²⁺ (13a ^{AA})	2.076	2.011	1.964	[180]
7	[(TPA*)Fe ^V =O(OC(O)R)] ²⁺ (13a ₁ ^{ЕНА}) ^б	2.071	2.004	1.963	[180]
8	[(TPA*)Fe ^V =O(OC(O)R)] ²⁺ (13a ₂ ^{ЕНА})	2.076	2.011	1.964	[180]
9	[(PDP*)Fe ^V =O(OC(O)CH ₃)] ²⁺ (14a ^{AA})	2.071	2.008	1.960	[178]
10	[(PDP*)Fe ^V =O(OC(O)R)] ²⁺ (14a ^{ЕНА})	2.071	2.008	1.960	[180]
11	[(PDP*)Fe ^{III} (κ ² -OOC(O)CH ₃)] ²⁺ (14c)	2.52	2.41	1.80	[181]
12	[(PDP*)Fe ^{III} (κ ² -OOC(O)R')] ²⁺ (14c') ^в	2.52	2.41	1.80	[181]
13	[(PDP*)Fe ^V =O(OC(O)R)] ²⁺ (15a ^{AA})	2.071	2.008	1.960	[182]
14	[(PDP ^{NMe2})Fe ^V =O(OC(O)CH ₃)] ²⁺ (16a ^{AA})	3.96	3.96	1.96	^д
15	[(PyNMe ₃)Fe ^V =O(OC(O)CH ₃)] ²⁺ (17a ^{AA}) ^з	2.07	2.01	1.95	[183]

^а Верхний индекс AA означает, что в качестве каталитической добавки использовалась уксусная кислота, а ЕНА – 2-этилгексановая кислота.

^б RCOOH = 2-этилгексановая кислота.

^в R' = 3-Cl-C₆H₄.

^з см. рисунок 22.

^д статья находится на рецензии в Inorg. Chem. Front.

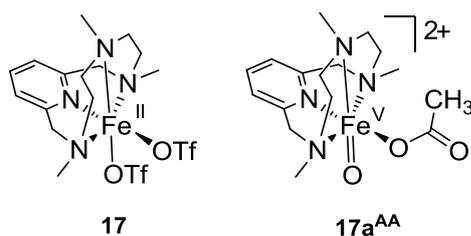


Рисунок 22 – Структура комплекса железа **17** и образующейся из него частицы **17a**^{AA}

Максимальная концентрация частицы **14a** не превышает 1% от суммарного содержания железа в системе.

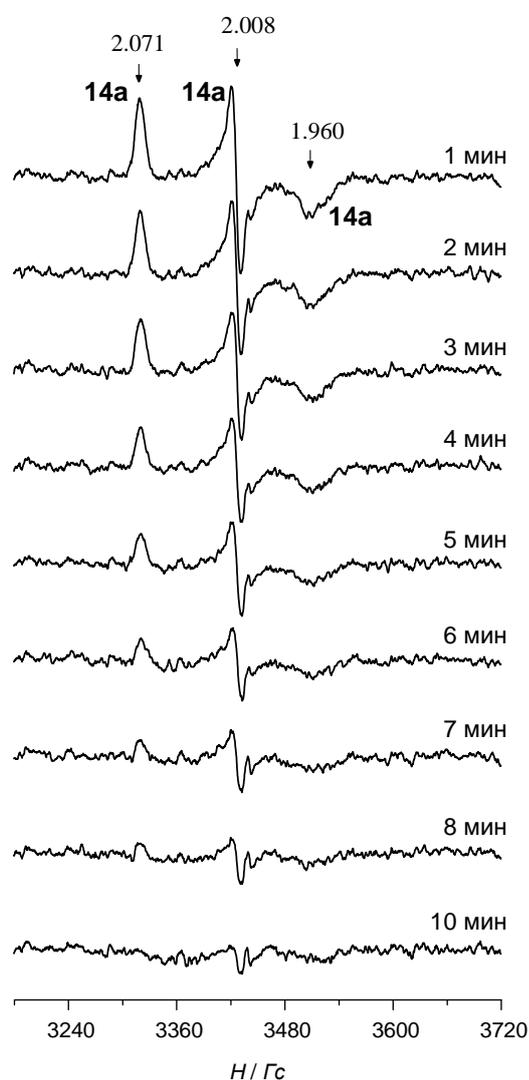
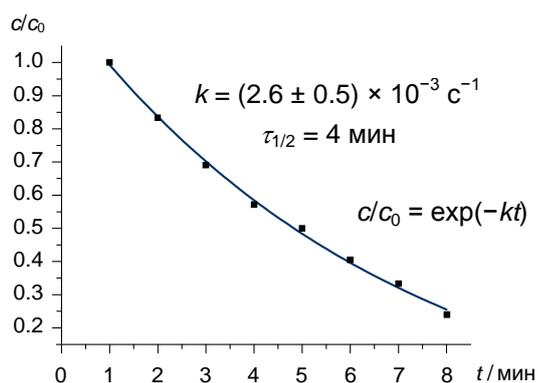


Рисунок 23 – Спектры ЭПР (1.8:1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$, $-196 \text{ }^\circ\text{C}$) образца **14**/ H_2O_2 / CH_3COOH ($[\mathbf{14}]:[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1:6:20$, $[\mathbf{14}] = 0.02 \text{ M}$), замороженного сразу после смешения реагентов в течение 1 мин при $-75 \text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживания при $-85 \text{ }^\circ\text{C}$ различное время. На графике показана зависимость относительной концентрации **14a** (c/c_0) от времени, рассчитанная из экспериментальных данных распада **14a**

Исследование влияния количества CH_3COOH в системе на концентрацию активной частицы представлено на рисунке 24. Показано, что при увеличении количества кислоты от 3 до 20 экв. наблюдается рост концентрации частицы **14a**. Однако добавление 40 экв. кислоты не приводит к заметным изменениям в спектре относительно 20 экв.

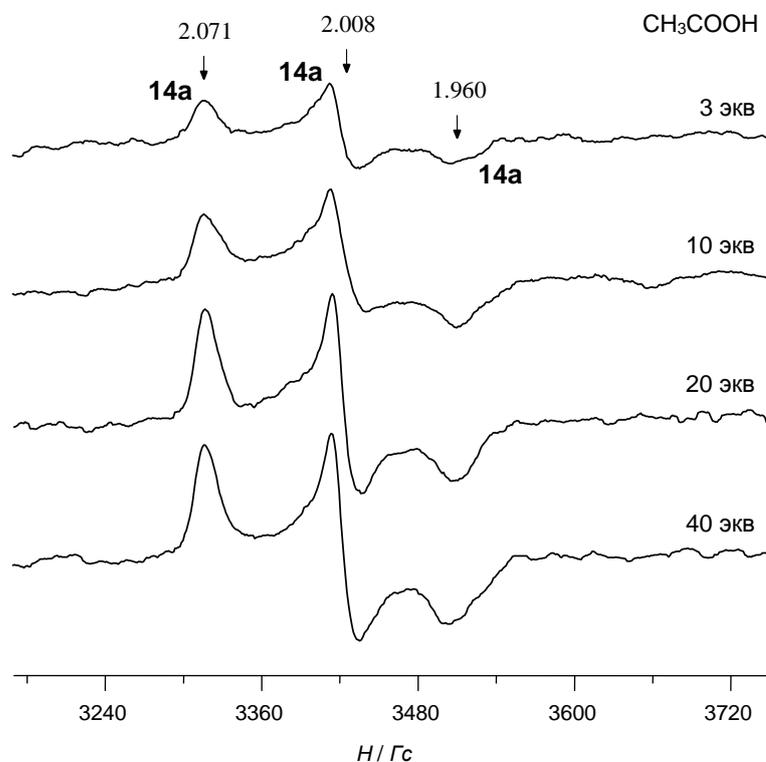


Рисунок 24 – Спектры ЭПР (1.8:1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$, $-196\text{ }^\circ\text{C}$) образцов **14**/ H_2O_2 / CH_3COOH , содержащих различное количество CH_3COOH ($[\text{Fe}]:[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:3$, $[\text{Fe}] = 0.04\text{ M}$), замороженных через 1.5 мин после смешения реагентов при $-75\text{ }^\circ\text{C}$

Спектр ЭПР частицы **14a** имеет низкую анизотропию g -тензора ($g_{\text{макс}} - g_{\text{мин}} = 0.1$) и характеризуется небольшой шириной линий ($\Delta H_{1/2} = 15\text{--}40\text{ Гс}$) по сравнению со спектром ЭПР частицы **14b** (рисунок 20б). Известно, что для парамагнитных комплексов металлов характерна большая анизотропия g -фактора и более широкие сигналы ЭПР, чем для органических радикалов. Можно предположить, что комплексы железа, у которых неспаренный электрон преимущественно делокализован на лиганде, будут демонстрировать спектр ЭПР с меньшей анизотропией g -фактора, чем комплексы с неспаренным электроном, локализованным на металле. Так, ЭПР параметры описанного в литературе комплекса с предполагаемой структурой $[(\text{TBP}_8\text{Cz}^+) \text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]$ (TBP_8Cz – октакис(4-*трет*-бутилфенил)триазакоррол, $g_1 = 2.09$, $g_2 = 2.05$, $g_3 = 2.02$, $g_{\text{макс}} - g_{\text{мин}} = 0.07$) с антиферромагнитным взаимодействием между $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ ($S = 1$) и TBP_8Cz^+ ($S = 1/2$) имеют значительно меньшую анизотропию g -фактора, чем низкоспиновый ($S = 1/2$) комплекс $[(\text{TBP}_8\text{Cz})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Py})]$ ($g_1 = 2.39$, $g_2 = 2.20$, $g_3 = 1.90$, $g_{\text{макс}} - g_{\text{мин}} = 0.49$) [162]. Таким образом, аналогично гемовым системам, обнаруженный в нашей системе интермедиат **14a**,

скорее всего, имеет структуру $[(L^*)Fe^{IV}=O(OC(O)CH_3)]^{2+}$, где атом железа находится в формальной степени окисления +4 и антиферромагнитно связан с катион-радикалом лиганда. Неспаренный электрон преимущественно делокализован по пиридиновым кольцам лиганда, содержащим донорные заместители.

3.1.2 Системы на основе комплекса **13**

Исходный димерный комплекс **13**, как и комплекс **14**, не имел сигналов ЭПР [178]. После добавления 50 экв. уксусной кислоты к 0.05 М раствору комплекса **13** в смеси $CH_2Cl_2/CH_3CN = 1.2:1$ при комнатной температуре и замораживания образца при $-196\text{ }^\circ\text{C}$ в спектре ЭПР наблюдаются сигнал новой низкоспиновой ($S = 1/2$) частицы **13b** и сигнал высокоспиновых комплексов железа(III) ($g = 4.3$) (рисунок 25).

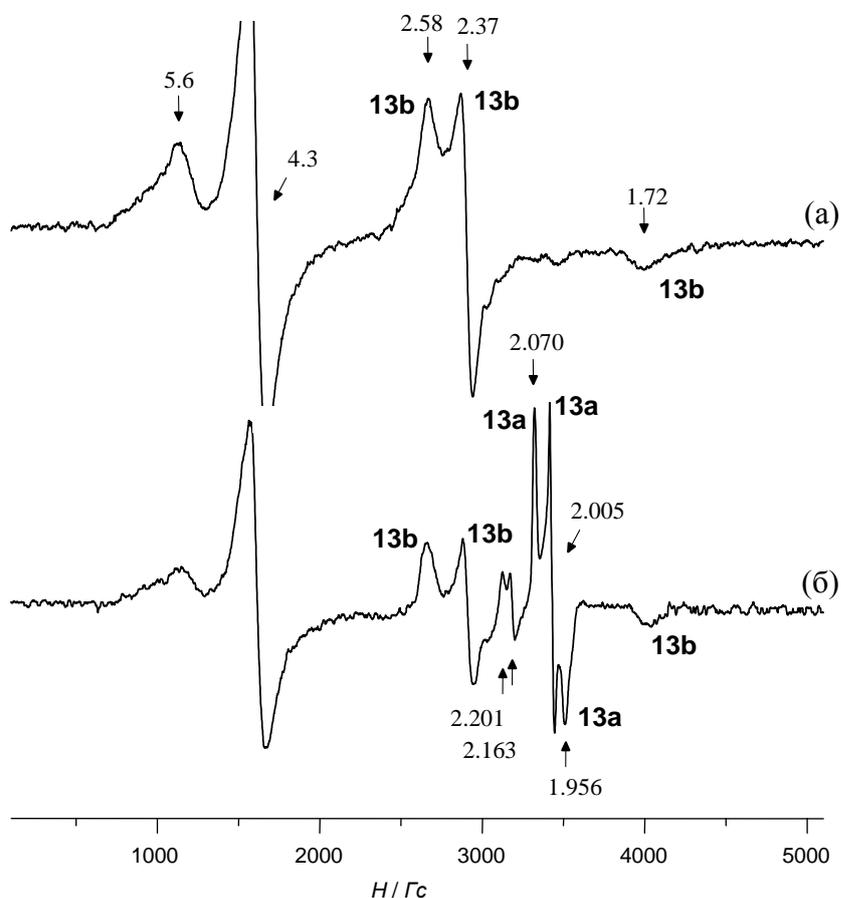


Рисунок 25 – Спектр ЭПР ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) образца (а) **13**/ CH_3COOH ($[CH_3COOH]/[13] = 50$, $[13] = 0.05\text{ М}$, $1.2:1\text{ }CH_2Cl_2/CH_3CN$), замороженного через 1 мин после смешения реагентов при комнатной температуре, и (б) **13**/ H_2O_2/CH_3COOH ($[13]:[H_2O_2]:[CH_3COOH] = 1:6:20$, $[13] = 0.02\text{ М}$, $1.8:1\text{ }CH_2Cl_2/CH_3CN$), замороженного сразу после смешения реагентов в течение 1.5 мин при $-80\text{ }^\circ\text{C}$

Значения g -факторов обнаруженного комплекса **13b** ($g_1 = 2.58$, $g_2 = 2.37$ и $g_3 = 1.72$) близки к ЭПР параметрам частицы $[(TPA)Fe^{III}(acac)]^{2+}$ ($g_1 = 2.57$, $g_2 = 2.35$ и $g_3 = 1.71$), на основании чего **13b** был отнесен к ацилоксocomплексу железа(III) $[(TPA^*)Fe^{III}(\kappa^2-OC(O)CH_3)]^{2+}$

[184]. Также как и **14b**, частица **13b** стабильна при низкой температуре, но исчезает при нагревании до комнатной температуры с периодом полураспада $\tau_{1/2} = 2$ мин.

В спектре ЭПР образца **13**/ H_2O_2 / $\text{CH}_3\text{COOH} = 1:6:20$, полученного смешением реагентов с последующим добавлением H_2O_2 при -80°C за 1.5 мин наблюдаются сигналы трех низкоспиновых ($S = 1/2$) комплексов (рисунок 25 и рисунок 26).

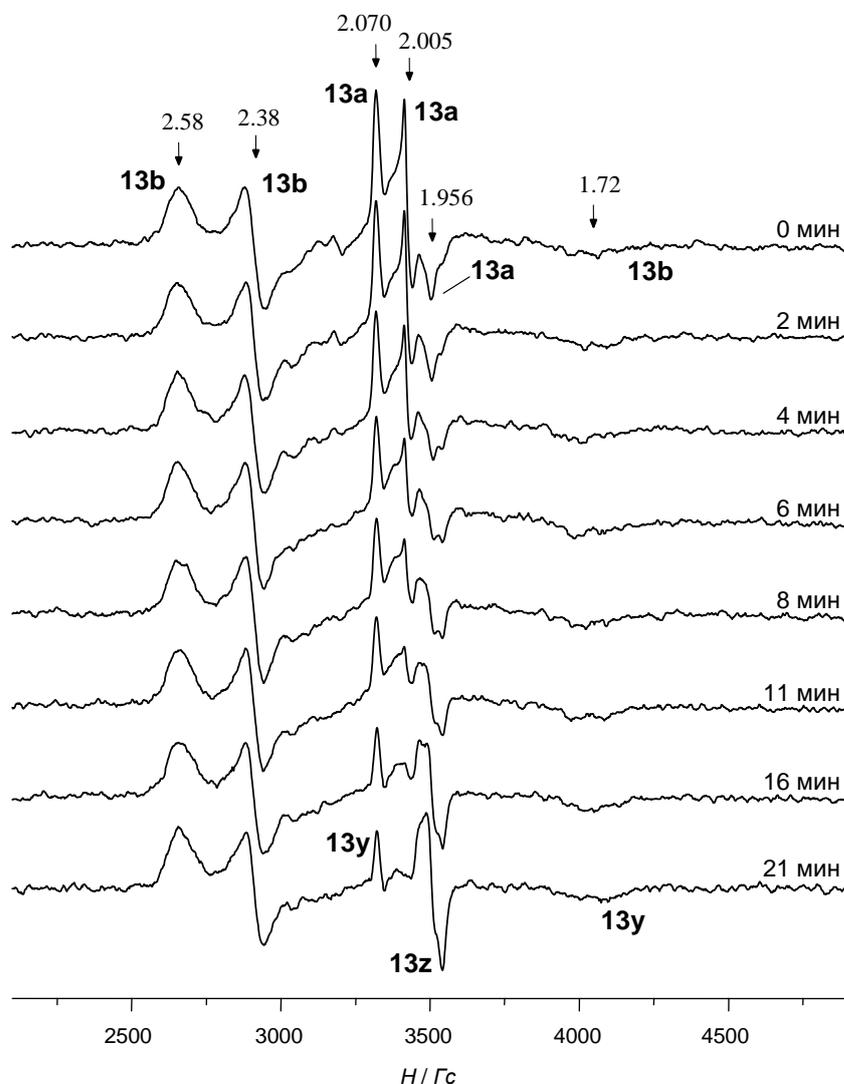


Рисунок 26 – Спектры ЭПР (1.8:1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$, -196°C) образца **13**/ H_2O_2 / CH_3COOH ($[\mathbf{13}]:[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1:6:20$, $[\mathbf{13}] = 0.02 \text{ M}$), замороженного сразу после смешения реагентов в течение 2.5 мин при -80°C и выдерживания при -85°C различное время. На графике показана зависимость относительной концентрации **13a** (c/c_0) от времени, рассчитанная из экспериментальных данных распада **13a**

Кроме уже описанного сигнала интермедиата **13b**, в спектре присутствуют малоинтенсивные сигналы с $g_1 = 2.201$ и $g_2 = 2.163$, которые, согласно литературным данным, соответствуют гидропероксокомплексу железа(III) $[(\text{TPA}^*)\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OOH}(\text{S})]^{2+}$ ($\text{S} = \text{CH}_3\text{CN}$, CH_3COOH или H_2O) [63, 100]. Сигнал с ромбической анизотропией g -фактора $g_1 = 2.070$, $g_2 = 2.005$ и $g_3 = 1.956$

принадлежит чрезвычайно нестабильному интермедиату **13a**. ЭПР параметры обнаруженной частицы (таблица 3) очень близки к значениям для интермедиата **14a** ($g_{\perp} = 2.071$, $g_{\parallel} = 2.008$ и $g_3 = 1.960$), что дает возможность отнести **13a** к оксокомплексу железа(V) $[(\text{TPA}^*)\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)]^{2+}$ (**13a**). Период полураспада частицы **13a** при -85 °C составляет $\tau_{1/2} = 5$ мин (рисунок 26), что довольно близко к полученным нами значениям для **14a** ($\tau_{1/2} = 2$ мин при -80 °C и 4 мин при -85 °C). Максимальная концентрация интермедиата **13a**, которая достигается в системе, составляет приблизительно 2-3% от суммарной концентрации железа. Стоит отметить, что без добавления уксусной кислоты, данная частица в системе не образуется.

В пяти последних спектрах, изображенных на рисунке 26, появляются сигналы двух побочных частиц **13y** ($g_{\perp} = 2.07$, $g_{\parallel} = 1.73$) и **13z** ($g_1 = 1.983$, $g_2 = 1.966$ и $g_3 = 1.945$). Эти сигналы перекрываются с сигналами интермедиата **13a** при $g_1 = 2.070$ и $g_3 = 1.956$. Количество частиц **13y** и **13z** быстро растет при нагревании образца (рисунок 27). Комплексы с похожим на спектр **13y** спектром ЭПР ($g_{\perp} = 2.058$, $g_{\parallel} = 1.697$) уже были описаны в каталитической системе $[(\text{TPA})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$ при -60 °C [100]. Частицы **13y** и **13z** стабильны при комнатной температуре и, следовательно, не могут являться ключевыми интермедиатами эпексидирования.

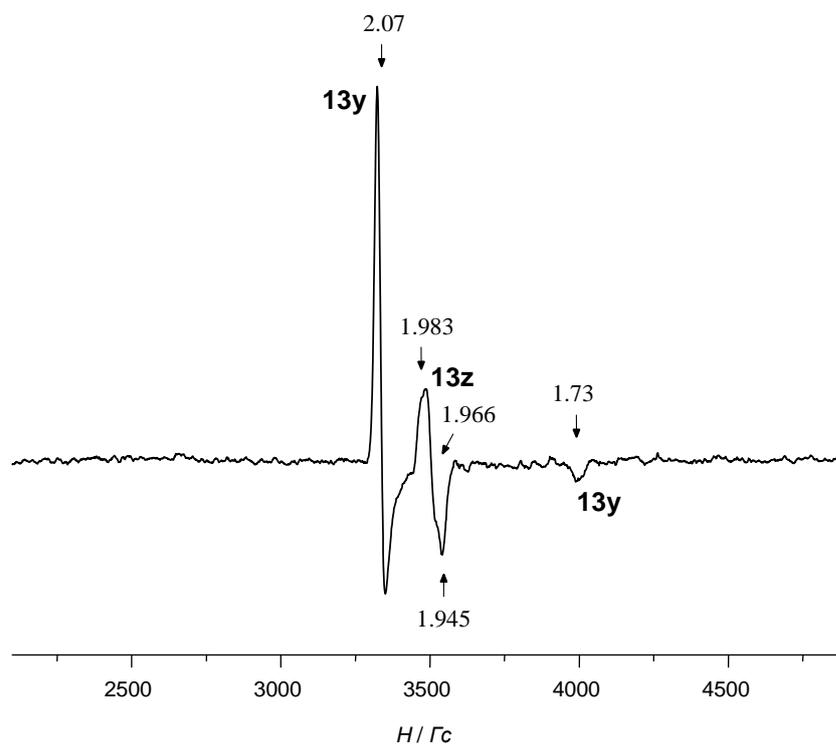


Рисунок 27 – Спектр ЭПР (-196 °C) образца на рисунке 26, замороженного через 10 мин после выдерживания при комнатной температуре

3.1.3 Системы на основе комплекса **15**

В системах **15**/ H_2O_2 / AcOH и **15**/ $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ / AcOH (рисунок 28) наблюдалось образование интермедиатов $[(\text{PDP}^{\text{CF}_3})\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)]^{2+}$, **15a**, имеющих сигналы ЭПР, характерные для

оксокомплексов железа(V) ($g_1 = 2,071$, $g_2 = 2,008$, $g_3 = 1,960$, таблица 3), [185]. Наблюдаемая константа скорости псевдо-первого порядка распада интермедиата **15a** при $-85\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 28) резко возрастала при добавлении 0,02 М бензола (рисунок 29), что дает возможность оценить константу скорости второго порядка для прямой реакции бензола с **15a** ($k_2 \sim 5\text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$) в соответствии с ранее разработанным подходом.

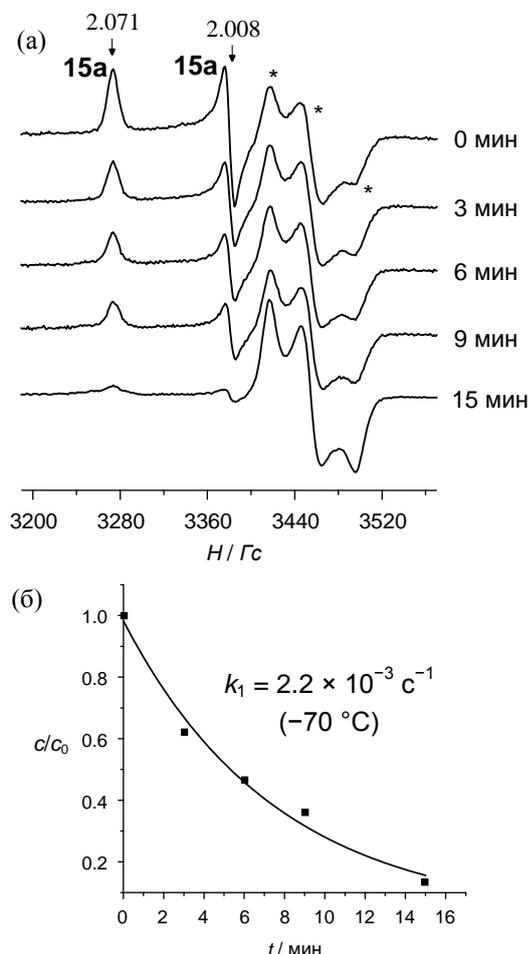


Рисунок 28 – (а) Спектр ЭПР ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) образца **15**/ $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ /AA ($[\text{Fe}]:[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]:[\text{AA}] = 1:3:10$, $[\text{Fe}] = 0.04\text{ M}$), замороженного сразу после смешения реагентов в течение 5 мин при $-70\text{ }^\circ\text{C}$ в смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ ($v/v = 1.8:1$) и выдерживания образца при $-70\text{ }^\circ\text{C}$ различное время. (б) Относительная концентрация **15a** (c/c_0) в зависимости от времени, рассчитанного из его распада по спектрам ЭПР. Звездочками обозначены сигналы неизвестного комплекса железа, увеличивающиеся с распадом **15a**.

Сигнал **15a** при $g_3 = 1.960$ перекрывается с сигналами этого комплекса

3.1.4 Влияние строения каталитической добавки (карбоновой кислоты) на природу железокислородных интермедиатов, наблюдаемых в каталитических системах **2(14)**/ H_2O_2 / RCOOH

Предыдущие исследования, выполненные в нашей лаборатории [99], показали, что в каталитических системах **2**/ H_2O_2 и **2**/ H_2O_2 / CH_3COOH наблюдаются чрезвычайно неустойчивые интермедиаты **2a** и **2a^{AA}**, имеющие спектры ЭПР: $g_1 = 2,65\text{--}2,66$, $g_2 = 2,42$, $g_3 = 1,71\text{--}1,73$

(верхний индекс AA (рисунок 30) здесь и далее означает, что в качестве каталитической добавки использовалась уксусная кислота). Интермедиаты **2a** и **2a^{AA}** распались даже при $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течении 5-10 минут. Кинетика этого распада исследовалась методом спектроскопии ЭПР [54].

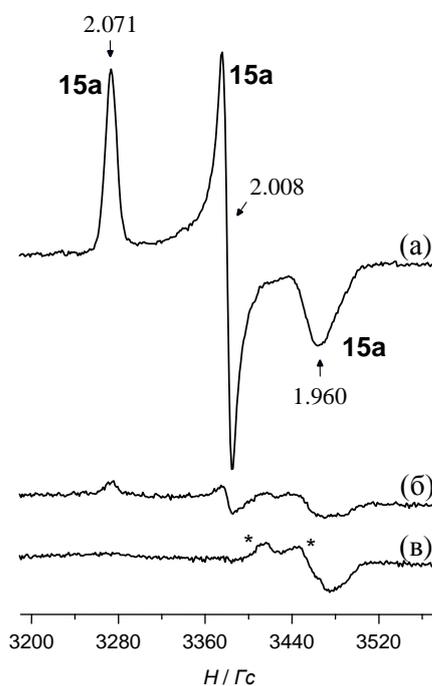


Рисунок 29 – Спектры ЭПР ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) (а) образца **15**/ $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ /**AA** ($[\text{Fe}]:[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]:[\text{AA}] = 1:3:10$, $[\text{Fe}] = 0.04\text{ M}$), замороженного сразу после смешения реагентов в течение 1 мин при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$; (б) образец «а», замороженный через 0.5 мин после добавления бензола (0.02 M) при $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$; в) образец «а», замороженный через 2 мин после добавления бензола (0.02 M) при $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$. В качестве растворителя использовалась смесь $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ ($v/v = 1.8:1$). Звездочка обозначает сигналы неизвестного комплекса железа

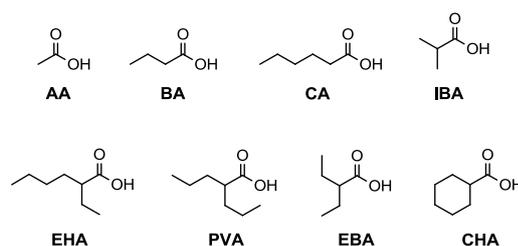


Рисунок 30 – Структуры и аббревиатуры карбоновых кислот, используемые в работе

В каталитических системах **3**/ H_2O_2 и **3**/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$ активные интермедиаты **3a^{AA}** и **3a** имеют аналогичные спектры ЭПР ($g_1 = 2,67-2,69$, $g_2 = 2,42$, $g_3 = 1,70-1,72$) [99, 100]. Эти частицы несколько более стабильны, чем **2a**, что позволяет наблюдать кинетику их распада при температурах до $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Показано, что **3a** реагирует с циклогексеном при этой температуре с получением соответствующего эпоксида [99].

В работах [54, 100] установлено, что образование частиц **2a**, **2a^{AA}**, **3a** и **3a^{AA}** происходит ступенчато. На первой стадии образуется гидропероксокомплекс $[(PDP)Fe^{III}(OOH)]^{2+}$. Присутствие уксусной кислоты необходимо для превращения $[(PDP)Fe^{III}(OOH)]^{2+}$ в частицу **2a^{AA}** в заметной концентрации. Поэтому не удивительно, что выход эпоксида циклогексена, для каталитической системы **2**/ H_2O_2 / CH_3COOH / C_6H_{10} был намного выше, чем для системы **2**/ H_2O_2 / C_6H_{10} [54].

На основании результатов выполненных исследований интермедиаты **2a**, **2a^{AA}**, **3a** и **3a^{AA}** были предположительно отнесены к оксокомплексам железа(V) [47, 54, 99, 100, 156]. Однако спектры ЭПР этих частиц резко отличались от таковых для ранее описанных оксокомплексов железа(V) (таблица 3) [152, 159, 160, 186]. Поэтому точная структура интермедиатов **2a**, **2a^{AA}**, **3a** и **3a^{AA}** остается неизвестной.

В настоящей работе показано, что введение электронно-донорных заместителей в пиридиновые кольца PDP-лиганда способно значительно изменять спектры ЭПР активных частиц, образующихся из соответствующего замещенного комплекса. Так, интермедиат **14a^{AA}** демонстрирует малую анизотропию g -фактора, которая сильно отличается от анизотропии **2a^{AA}**, но похожа на таковую для **5a** [99]. В каталитической системе **17**/ CH_3CO_3H (рисунок 22) был обнаружен интермедиат со спектром ЭПР ($g_1 = 2,07$, $g_2 = 2,01$, $g_3 = 1,95$), очень близким к частице **14a^{AA}** с параметрами ($g_1 = 2,071$, $g_2 = 2,008$, $g_3 = 1,960$) [183]. Этот интермедиат способен к гидроксильрованию сильных связей C–N с сохранением конфигурации, поэтому он был отнесен к оксокомплексам железа(V). Логично отнести частицу **14a^{AA}**, демонстрирующую почти идентичный спектр ЭПР, к аналогичному типу оксокомплексов железа.

До сих пор рассматривалось только влияние донорных свойств аминопиридинового лиганда на анизотропию спектров ЭПР активных железосодержащих частиц. В то же время, структура добавленной карбоновой кислоты (RCOOH) сильно влияет на энантиоселективность эпоксидирования халкона каталитической системой **14**/ H_2O_2 /RCOOH [52]. Интересно было изучить влияние природы карбоновой кислоты на природу возникающих в системе **14**/ H_2O_2 /RCOOH активных частиц.

В работе [52] было обнаружено, что замена в каталитической системе **2**/ H_2O_2 /RCOOH/халкон уксусной кислоты (AA, рисунок 30) на 2-этилгексановую (ЕНА, рисунок 30) приводит к значительному увеличению энантиоселективности эпоксидирования халкона. Поэтому на первом этапе мы сопоставили интермедиаты, возникающие в каталитических системах **2**/ H_2O_2 /AA и **2**/ H_2O_2 /ЕНА. На рисунке 31а представлен спектр ЭПР ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) системы **2**/ H_2O_2 /ЕНА = 1:3:10, замороженной сразу после смешения реагентов в течение 2,5 мин при $-65\text{ }^\circ\text{C}$, который содержит сигналы двух низкоспиновых ($S = 1/2$) комплексов железа **2a^{ЕНА}** и **2b^{ЕНА}**. **2b^{ЕНА}** стабилен даже при комнатной температуре (рисунок 31б) и имеет ромбический

анизотропный спектр ЭПР ($g_1 = 2,75$, $g_2 = 2,41$, $g_3 = 1,64$). $2b^{EHA}$ был отнесен к низкоспиновому комплексу железа(III) с предлагаемой структурой $[(PDP)Fe^{III}(OC(O)R)(RCOOH)]^{2+}$.

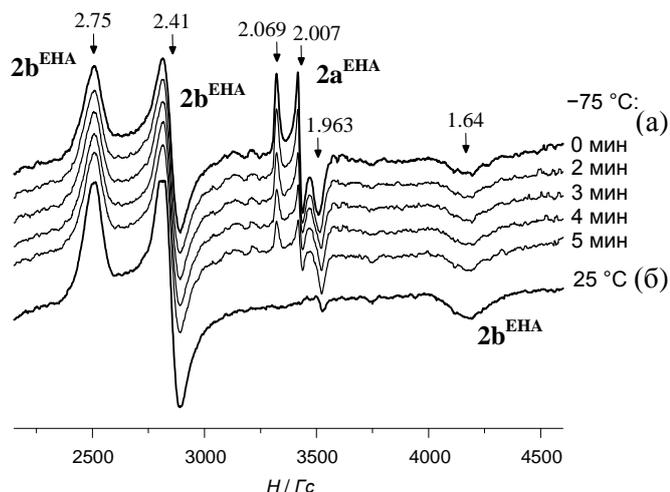


Рисунок 31 – (а) Спектры ЭПР ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) образца $2/H_2O_2/EHA$ ($[2]:[H_2O_2]:[EHA] = 1:3:10$, $[2] = 0.04\text{ M}$), замороженного сразу после смешения реагентов в течение 2.5 мин при $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ в смеси растворителей 1.8:1 CH_2Cl_2/CH_3CN и выдерживания образца при $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ различное время. (б) Спектр ЭПР ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) образца «а» после его выдерживания при комнатной температуре в течение 2 мин

Частица $2a^{EHA}$ очень неустойчива и распадается при $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ с периодом полураспада $\tau_{1/2} = 4$ мин (рисунок 31а). Максимальная концентрация $2a^{EHA}$ не превышала 2% от общей концентрации железа. Добавление 0,5 экв. (0,02 M) циклогексена существенно ускорило распад $2a^{EHA}$ ($\tau_{1/2} < 0,5$ мин при $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$). Спектр ЭПР $2a^{EHA}$ практически идентичен спектру $14a^{AA}$. Разумно предположить, что электронная структура активной частицы каталитической системы $2/H_2O_2/EHA$, $2a^{EHA}$, должна быть аналогична электронной структуре $14a^{AA}$.

Спектр ЭПР частицы $2a^{EHA}$ резко отличается от спектра ЭПР частицы $2a^{AA}$, наблюдаемой в системе $2/H_2O_2/CH_3COOH = 1:3:10$ (рисунок 32а, таблица 3). Частица $2a^{AA}$ распадается с $\tau_{1/2} = 5$ мин при $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$, после чего происходит образование и накопление стабильного комплекса $2b^{AA}$. ЭПР параметры $2b^{AA}$ ($g_1 = 2,78$, $g_2 \approx 2,41$, $g_3 = 1,62$) очень близки к параметрам $2b^{EHA}$ ($g_1 = 2,75$, $g_2 = 2,41$, $g_3 = 1,64$), что позволяет отнести его к ацилоксocomплексу железа(III).

Далее исследовалось влияние широкого ряда карбоновых кислот (рисунок 30) на ЭПР параметры активных частиц, образующихся в каталитических системах $2/H_2O_2/RCOOH$. В присутствии таких кислот, как EHA, EBA и PVA методом ЭПР наблюдались неустойчивые ($\tau_{1/2} = 4-5$ мин при $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$) частицы типа $2a^{EHA}$ ($g_1 = 2.069$, $g_2 = 2.007$, $g_3 = 1.961-1.963$, рисунок 32б). Во всех этих системах также присутствовали сигналы стабильных комплексов типа $2b^{EHA}$ ($g_1 = 2,75$, $g_2 = 2,41$, $g_3 = 1,64$).

Ситуация резко отличается от рассмотренной выше для неразветвленных карбоновых кислот, таких как АА, ВА, СА (рисунок 30), для которых наблюдались только активные частицы типа $2a^{AA}$ (с большой анизотропией g -фактора). Наблюдаемая максимальная концентрация интермедиатов типа $2a^{AA}$ не превышала 3% от общей концентрации железа.

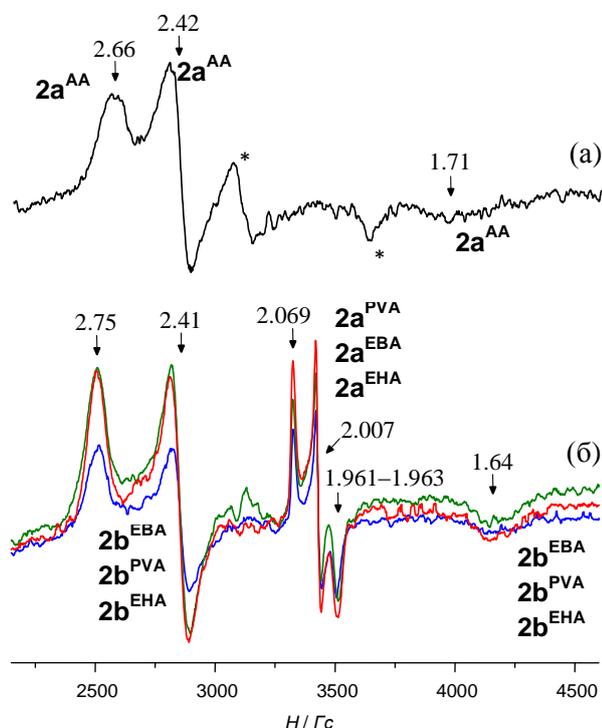


Рисунок 32 – (а) Спектры ЭПР ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) образца $2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$ ($[\mathbf{2}]:[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1:3:10$, $[\mathbf{2}] = 0.04\text{ M}$), замороженного сразу после смешения реагентов в течение 1 мин при $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ в смеси растворителей 1.8:1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ и выдерживания образца при $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 мин. Сигналы, обозначенные звездочками, принадлежат гидроксокомплексу железа $[(\text{PDP})\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ ($g_1 = 2.44$, $g_2 = 2.21$, $g_3 = 1.89$, [54]). (б) Спектры ЭПР ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) образцов $2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{RCOOH}$ ($[\mathbf{2}]:[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{RCOOH}] = 1:3:10$, $[\mathbf{2}] = 0.04\text{ M}$), замороженных сразу после смешения реагентов в течение 2.5 мин при $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ в смеси растворителей 1.8:1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{RCOOH} = \text{PVA}$, красная линия; EBA , зеленая линия; EHA , синяя линия)

Можно заключить, что электронная/спиновая структура активных частиц, действующих в каталитических системах $2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{RCOOH}$, в решающей степени зависит от структуры заместителя R в карбоновой кислоте. Использование карбоновых кислот с первичными и вторичными углеродными атомами углерода приводит к получению интермедиатов с большей анизотропией g -фактора, тогда как использование карбоновых кислот с третичным α -углеродом (например, EHA , EBA , PVA) может способствовать образованию интермедиатов с малой анизотропией g -фактора. Следует отметить, что несмотря на разветвление при α -углеродном

атоме, кислоты с короткими алкильными группами (IBA) или циклической структурой (CHA) не способны образовывать интермедиаты с малой анизотропией g -фактора.

В отличие от каталитических систем $2/H_2O_2/RCOON$, системы $14/H_2O_2/RCOON$ содержат только интермедиаты с малой анизотропией g -фактора ($14a^{AA}$, $14a^{BA}$, $14a^{CA}$, $14a^{IBA}$, $14a^{CHA}$, $14a^{EBA}$, $14a^{PVA}$, $14a^{ENA}$), независимо от используемых карбоновых кислот (рисунок 33). ЭПР параметры этих интермедиатов были практически идентичными; однако максимальные концентрации наблюдаемых частиц, образующихся в аналогичных условиях, различны для разных кислот (рисунок 33).

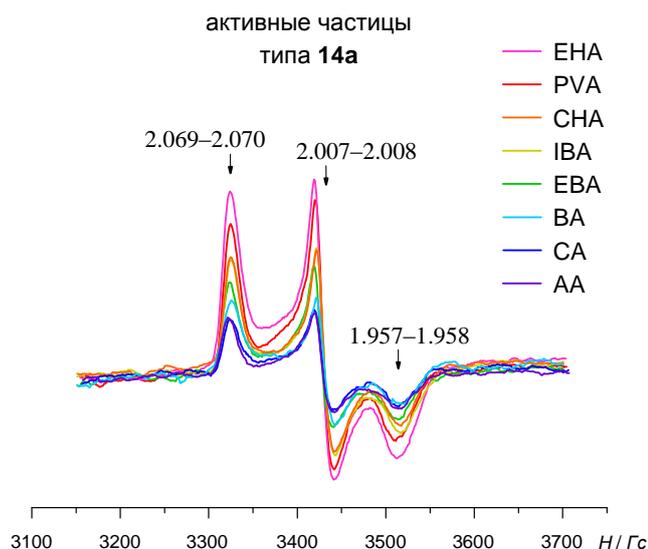


Рисунок 33 – Спектры ЭПР ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) образцов $14/H_2O_2/RCOON$ ($[Fe]:[H_2O_2]:[RCOON] = 1:3:10$, $[14] = 0.04\text{ M}$), замороженных сразу после смешения реагентов в течение 1.5 мин при $-75\text{ }^\circ\text{C}$ в смеси растворителей 1.8:1 CH_2Cl_2/CH_3CN и выдерживания образцов при $-85\text{ }^\circ\text{C}$ в течение нескольких минут для достижения максимума концентрации активных частиц

Остановимся теперь на электронном строении предполагаемых активных частиц эпоксидирования. Для интермедиата $14a^{AA}$ с малой анизотропией g -фактора ранее было предложено строение $[(PDP^*)^+Fe^{IV}=O(OC(O)CH_3)]^{2+}$, с антиферромагнитной связью между центром $Fe^{IV}=O$ ($S = 1$) и катионом-радикалом на лиганде ($S = 1/2$) (рисунок 34). Последующие теоретические работы Shaik с сотрудниками показали возможность взаимопревращения интермедиата $S = 1/2$ $(L)Fe^{IV}=O(^+OC(O)CH_3)$ ($L = TPA^*$) в его электронный изомер $(L)Fe^V=O(OC(O)CH_3)$ [186]. Мы предположили, что интермедиаты типа $2a^{ENA}$ с малой анизотропией g -фактора имеют электронное строение $[(PDP)Fe^{IV}=O(^+OC(O)R)]^{2+}$, а интермедиаты $2a^{AA}$ с большой анизотропией g -фактора – электронное строение $[(PDP)Fe^V=O(OC(O)R)]^{2+}$ (рисунок 34). Легкость перехода между двумя типами интермедиатов

в результате лишь замены уксусной кислоты на 2-этилгексановую согласуется с близкой структурой интермедиатов с малой и большой анизотропией g -фактора.

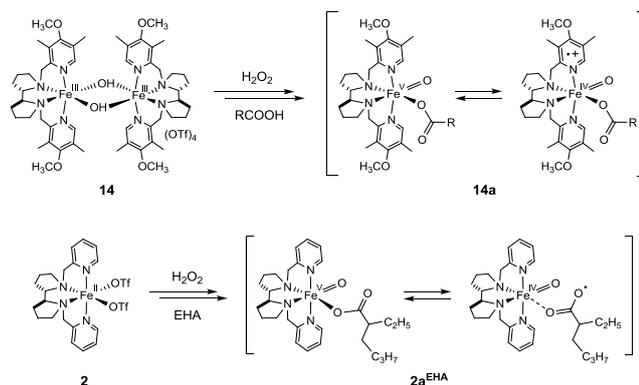


Рисунок 34 – Предполагаемый механизм образования активных частиц типов $2a^{EHA}$ и $14a$ с малой анизотропией g -фактора

3.2 Высокоспиновые оксокомплексы железа(V) ($g_1, g_2 = 3.96, g_3 = 1.96$)

До последнего времени нам и другим авторам удавалось наблюдать только низкоспиновые оксокомплексы железа(V). В ходе работы над диссертацией обнаружено, что в каталитических системах на основе комплекса **16** наблюдаются только высокоспиновые комплексы железа. В том числе в высокоспиновом состоянии находятся активные частицы этих каталитических систем, предположительно оксокомплексы железа(V).

3.2.1 Системы $16/H_2O_2/AA$ и $16/H_2O_2/EHA$

Димерный комплекс **16** не содержит ЭПР сигналов в растворе. Добавление уксусной кислоты (10 экв.) к раствору **16** при комнатной температуре приводит к появлению нового стабильного комплекса трехвалентного железа $16b^{AA}$ с сигналом ЭПР при $g = 4.3$, характерным для моноядерных высокоспиновых ($S = 5/2$) комплексов железа(III) с ромбической анизотропией g -фактора (рисунок 35а). Добавление 10 экв. ЕНА к раствору **16** приводит к появлению ЭПР сигнала комплекса $16b^{EHA}$, аналогичного сигналу $16b^{AA}$ (рисунок 35б).

Ранее было показано, что реакция димерного комплекса **14** с АА или ЕНА ($[RCOOH]/[Fe] < 10$) приводит к образованию низкоспиновых ($S = 1/2$) моноядерных комплексов железа $2b^{AA}$ и $2b^{EHA}$ с ромбически анизотропным спектром ЭПР ($g_1 = 2.54, g_2 = 2.41, g_3 = 1.79$) и строением $[(PDP^*)Fe^{III}(\kappa^2-OC(O)R)]^{2+}$ ($RCOOH = AA$ или ЕНА). Аналогично, $16b^{AA}$ и $16b^{EHA}$ представляют собой высокоспиновые комплексы $[(PDP^{NMe_2})Fe^{III}(\kappa^2-OC(O)R)]^{2+}$ ($RCOOH = AA$ или ЕНА).

После добавления 3 экв. H_2O_2 к образцу, содержащему $16b^{AA}$, и перемешивания реагентов в течение 1,5 мин при $-70^\circ C$, в спектре ЭПР наблюдается сигнал нового комплекса $16a^{AA}$ с g -факторами $g_1, g_2 = 3.96$ и $g_3 = 1.96$.

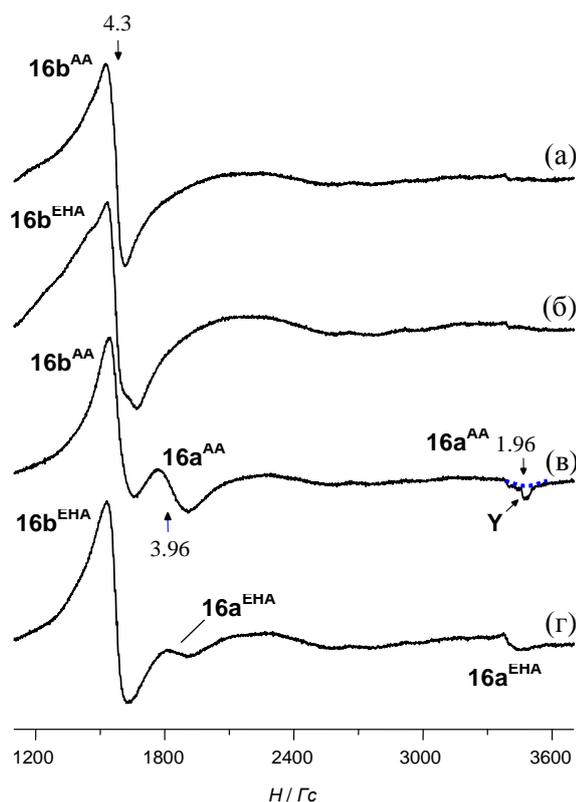


Рисунок 35 – Спектры ЭПР ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) образцов (а) **16/AA** ($[\text{Fe}]:[\text{AA}] = 1:10$), замороженного сразу после смешения реагентов в течение 10 мин при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, (б) **16/EHA** ($[\text{Fe}]:[\text{EHA}] = 1:10$), замороженного сразу после смешения реагентов в течение 10 мин при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, (в) «а», замороженного сразу после добавления H_2O_2 в течение 1.5 мин при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}] = 3:1$), (г) «б», замороженного сразу после добавления H_2O_2 в течение 1.5 мин при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}] = 3:1$). Во всех образцах $[\text{Fe}] = 0.04\text{ M}$. В качестве растворителя использовалась смесь $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (1.8:1 v/v). **Y** обозначает сигналы ($g_{\perp} = 1.96$, $g_{\parallel} = 1.98$) неизвестного достаточно стабильного комплекса железа. Синяя пунктирная линия обозначает сигнал **16a^{AA}** при $g_3 = 1.96$

Относительно широкий сигнал **16a^{AA}** при $g_3 = 1,96$ перекрывается с более узким сигналом ($g_{\perp} = 1,96$, $g_{\parallel} = 1,98$) от низкоспинового комплекса железа(III), обозначенного **Y**, неустановленного строения (рисунок 35в). Максимальная концентрация **16a^{AA}** не превышает 3% от общей концентрации железа. Комплекс **16a^{AA}** неустойчив и распадается с константой скорости первого порядка $k_1 = (2,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}\text{ c}^{-1}$ при $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рисунок 36а).

В присутствии 3 экв. циклогексена распад **16a^{AA}** значительно ускорился ($k_{\text{набл.}} = (7 \pm 2) \cdot 10^{-3}\text{ c}^{-1}$ при $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, рисунок 36в), что свидетельствует о прямой реакции **16a^{AA}** с циклогексеном.

При замене AA на EHA в качестве добавки, наблюдался интермедиат **16a^{EHA}** со спектром ЭПР, практически идентичным спектру **16a^{AA}** (рисунок 35г). Максимальная концентрация **16a^{EHA}** была намного ниже, чем концентрация **16a^{AA}**, что осложняло оценку влияния циклогексена на скорость распада **16a^{EHA}**.

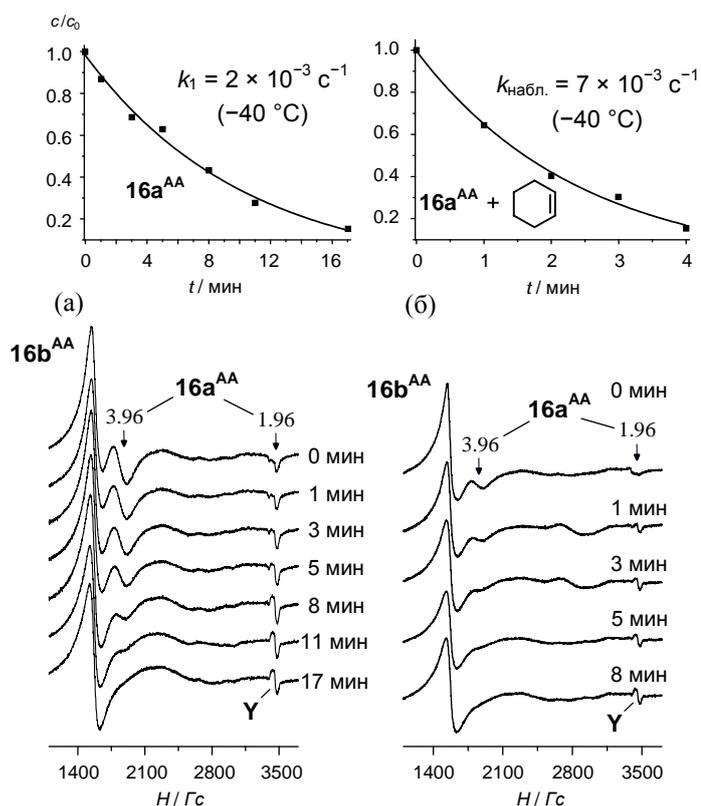


Рисунок 36 – Спектры ЭПР ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) (а) образца **16**/ H_2O_2 / AA ($[\text{Fe}]:[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{AA}] = 1:3:10$, $[\text{Fe}] = 0.04\text{ M}$), замороженного сразу после смешения реагентов в течение 2 мин при $-70\text{ }^\circ\text{C}$ в смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ ($v/v = 1.8:1$) и выдерживания образца при $-40\text{ }^\circ\text{C}$ в течение различного времени, (б) такого же образца в смеси с циклогексеном (0.12 M). Относительная концентрация **16a**^{AA} (c/c_0) от времени, рассчитанного из распада частицы по сигналу при $g_1 = 3.96$ в спектре ЭПР представлена выше. **Y** обозначает сигналы ($g_{\parallel} = 1.98$, $g_{\perp} = 1.96$) неизвестного относительно стабильного комплекса железа

Реакционная способность **16a**^{AA} по отношению к циклогексену ясно показывает, что интермедиат содержит окисляющий фрагмент ($\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OOH}$ или $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$). Структура, содержащая фрагмент $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$, может быть исключена из рассмотрения, так как комплексы $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ не дают сигналов ЭПР [102]. ЭПР спектры **16a**^{AA} и **16a**^{ЕНА} ($g_{\text{eff}} \sim 4$ и 2) отличаются от спектров ЭПР известных высокоспиновых ($S = 5/2$) комплексов железа(III) (L) $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OOH}$ и (L) $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^t\text{Bu}$. Интермедиаты (L) $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^t\text{Bu}$ ($L = L_6$ и L_7 , рисунок 5) демонстрируют изотропный сигнал ЭПР при $g = 4.3$, характерный для высокоспинового железа(III) [184]. Интермедиат **5a** (рисунок 4) демонстрирует сигнал ЭПР при $g_{\text{eff}} = 6.8$, 5.2 и 1.96 , что указывает на его высокоспиновую ($S = 5/2$) природу [104]. Спектры этого типа также наблюдались для высокоспиновых ($S = 5/2$) интермедиатов $[\text{L}_{17}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OO}^t\text{Bu})]^{2+}$ и $[\text{L}_{17}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH})]^{2+}$ [187, 188], и $[\text{L}_{18}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH})]^{2+}$ [189] (рисунок 37).

Таким образом, спектры ЭПР **16a**^{AA} и **16a**^{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 $\mathbf{16a}^{\text{AA}}$ и $\mathbf{16a}^{\text{ЕНА}}$ не являются гидропероксо- или алкилпероксокомплексами железа.

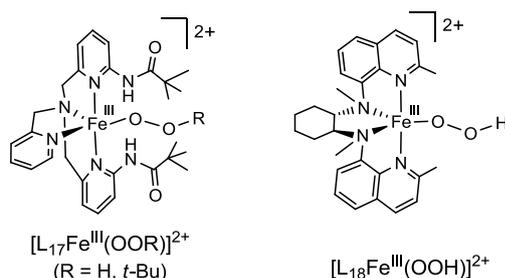


Рисунок 37 – Высокоспиновые ($S = 5/2$) гидропероксо- и алкилпероксокомплексы железа

На сегодняшний день не известны примеры высокоспиновых комплексов ($S = 3/2$) $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$. Однако Meyer, Smith и сотрудники предсказали, что высокоспиновые комплексы железа(V) должны содержать в спектре ЭПР сигналы при $g \sim 4$ и при $g \sim 2$ [190]. Поэтому мы считаем, что отнесение $\mathbf{16a}^{\text{AA}}$ и $\mathbf{16a}^{\text{ЕНА}}$ к высокоспиновым комплексам железа(V) вполне оправданно.

3.2.2 Системы $\mathbf{16}/\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}/\text{AA}$

Спектры ЭПР каталитических систем $\mathbf{16}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{AA}$ и $\mathbf{16}/\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}/\text{AA}$, зарегистрированные через 2 мин после смешивания реагентов при -70°C , содержат сигналы одного и того же типа $\mathbf{16a}^{\text{AA}}$ ($g_{\parallel} = 3,96$, $g_{\perp} = 1,96$) (верхние спектры на рисунке 38).

Сравнение спектров ЭПР образцов $\mathbf{16}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{AA}$ и $\mathbf{16}/\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}/\text{AA}$, записанных через 15 минут после выдерживания образцов при -40°C , показывает, что в системе $\mathbf{16}/\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}/\text{AA}$ (нижние спектры на рисунке 38) исходный комплекс $\mathbf{16b}^{\text{AA}}$ превращается в комплекс с неустановленным строением \mathbf{Y} ($g_{\parallel} = 1,98$, $g_{\perp} = 1,96$), который может быть связан с деградацией катализатора в каталитических условиях.

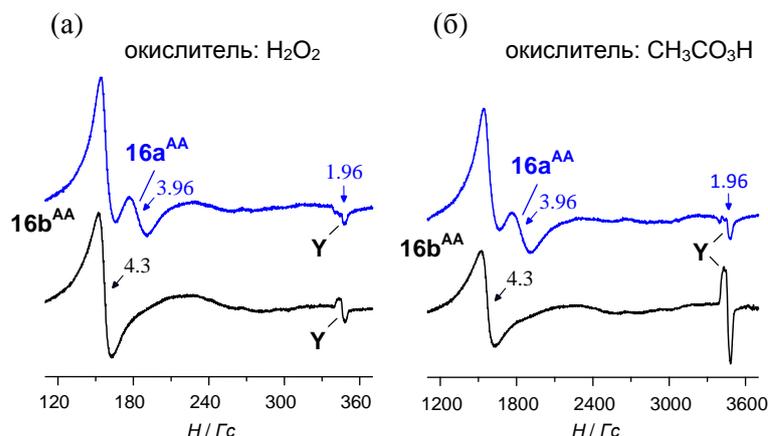


Рисунок 38 – Спектры ЭПР (-196°C) образцов $\mathbf{16}/\text{окислитель}/\text{AA}$, замороженного сразу после смешения реагентов в течение 2 мин при -70°C (синие спектры), и выдерживания образцов при -40°C в течение 15 мин (черные спектры). Окислители: H_2O_2 (а), $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ (б). Условия: $[\text{Fe}]:[\text{окислитель}]:[\text{AA}] = 1:3:10$, $[\text{Fe}] = 0.04 \text{ M}$, растворитель $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (1.8:1 v/v)

3.3 Заключение

Методом спектроскопии ЭПР впервые обнаружены новые железо-кислородные интермедиаты, образующиеся в каталитических системах на основе четырех димерных комплексов железа с аминопиридиновыми лигандами семейства PDP и TPA, содержащими различные электронодонорные заместители в пиридиновых кольцах. В каталитических системах на основе комплексов $\text{Fe}(\text{PDP}^*)$ и $\text{Fe}(\text{TPA}^*)$ с заместителями 4-OMe, 2,6-Me₂ и комплекса $\text{Fe}(\text{PDP}^{\text{CF}_3})$ с заместителями 4-OCH₂CF₃, 3-Me наблюдались интермедиаты с параметрами ЭПР ($g_1 = 2.07$, $g_2 = 2.01$, $g_3 = 1.96$), близкими к параметрам ЭПР ряда известных низкоспиновых оксокомплексов железа(V). Эти интермедиаты были отнесены к низкоспиновым оксокомплексам типа $[(L)\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}(\text{OC}(\text{O})\text{R})]^{2+}$. В каталитических системах на основе комплекса $\text{Fe}(\text{PDP}^{\text{NMe}_2})$ с заместителем 4-NMe₂ наблюдались интермедиаты с параметрами ЭПР (g_1 , $g_2 = 3.96$, $g_3 = 1.96$), характерными для высокоспиновых комплексов железа. Эти интермедиаты были отнесены к высокоспиновым аналогам низкоспиновых оксокомплексов железа. Обнаруженные интермедиаты реагировали с олефинами при низкой температуре с образованием эпоксидов, что свидетельствует об их ключевой роли в процессах селективного окисления. Дальнейшие исследования реакционной способности обнаруженных интермедиатов по отношению к окислению C=C связей и C-H связей алканов и аренов приведено в последующих главах диссертации.

Установлено также, что в зависимости от природы добавленной карбоновой кислоты в каталитических системах $\text{Fe}(\text{PDP})/\text{H}_2\text{O}_2/\text{RCOOH}$ наблюдаются различные типы интермедиатов. Использование неразветвленных кислот (уксусная, масляная, капроновая) приводит к образованию интермедиатов с большой анизотропией g -фактора ($g_1 \approx 2.7$, $g_2 \approx 2.4$, $g_3 \approx 1.7$), в то время как в присутствии разветвленных карбоновых кислот с третичным α -углеродным атомом (2-этилгексановой, 2-этилмасляной, вальпроевой) образуются интермедиаты с малой анизотропией g -фактора ($g_1 \approx 2.07$, $g_2 \approx 2.01$, $g_3 \approx 1.96$). Оба типа интермедиатов имеют формальную степень окисления железа +5, однако предполагается, что последние имеют строение $[(\text{PDP}^{*+})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{OC}(\text{O})\text{R})]^{2+}$, а первые $[(\text{PDP})\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}(\text{OC}(\text{O})\text{R})]^{2+}$. Данная гипотеза требует дальнейшего подтверждения.

ГЛАВА 4. ОКСОКОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА(V) С=C ЭПОКСИДИРОВАНИИ

4.1 Прямая оценка методом ЭПР константы скорости второго порядка реакции оксокомплексов железа(V) **13a** и **14a** с алкенами

Для изучения реакционной способности частиц, обнаруженных в каталитических системах **13**/CH₃COOH/H₂O₂ и **14**/CH₃COOH/H₂O₂ по отношению к алкенам, была использована методика, описанная в экспериментальной части. Были сопоставлены периоды полураспада интермедиатов **13a** и **14a** в присутствии и в отсутствие различных субстратов при низкой температуре. Было установлено, что добавление таких электрононасыщенных алкенов как циклогексен или *цис*- β -метилстирол ([алкен]/[Fe] = 0.5) к растворам, содержащим частицы **13a** и **14a** (**13**/H₂O₂/CH₃COOH = 1:6:20, [**13**] = 0.02 М; **14**/H₂O₂/CH₃COOH = 1:6:20, [**14**] = 0.02 М) приводит к уменьшению периода полураспада **13a** и **14a** с 4-5 мин до <0.5 мин при температуре –85 °С. Однако добавление электронодефицитных алкенов (1-ацетил-1-циклогексена и циклогексен-1-карбонитрила, [алкен]/[Fe] = 10) не приводит к видимым изменениям периода полураспада **13a** и **14a** при этой температуре. Для октена-1 в качестве субстрата удалось измерить бимолекулярную константу скорости его реакции с интермедиатом **13a**. В условиях реакции псевдо-первого порядка в данной системе имеет место линейная зависимость наблюдаемой константы скорости гибели **13a** от концентрации октена-1 (рисунок 39).

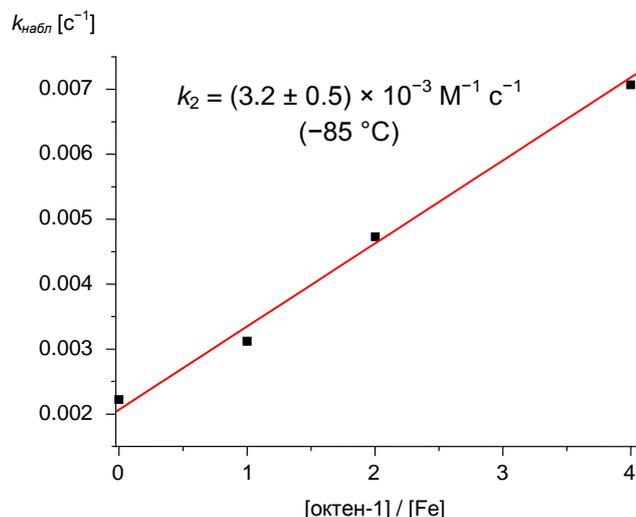


Рисунок 39 – График зависимости наблюдаемой скорости распада **13a** ($k_{\text{набл}}$) от отношения [октен-1]/[Fe] для определения бимолекулярной константы скорости ([Fe] = 0.04 М)

Полученное значение бимолекулярной константы скорости взаимодействия с субстратом при температуре –85 °С составило $k_2 = (3.2 \pm 0.5) \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$. Интермедиат **14a** реагирует с октеном-1 настолько быстро, что измерить константу скорости взаимодействия с субстратом не удастся. Таким образом, исследования реакционной способности обнаруженных частиц

показали, что данные частицы способны быстро окислять электрононасыщенные алкены даже при очень низких температурах (-85°C).

Частицы **13a** и **14a** могут быть отнесены к оксокомплексам железа(V), исходя из их чрезвычайно высокой реакционной способности в реакциях окисления алкенов и значений g -факторов, близких к описанным модельным оксокомплексам железа(V).

4.2 Эпоксидирование олефинов каталитическими системами на основе комплексов железа **13** и **14**

4.2.1 Каталитические исследования при температуре 25°C

4.2.1.1 Циклогексен

В таблице 4 представлены выходы продуктов окисления циклогексена, катализируемого димерными комплексами железа(III) в зависимости от количества уксусной кислоты.

Таблица 4 – Окисление циклогексена с помощью H_2O_2 , катализируемое димерными комплексами **13** и **14** в условиях избытка субстрата ^a

№	катализатор	CH_3COOH (экв) ^b	эпоксид ^c	енон ^c	енол ^c	селективность эпоксидирования (%)
1	13	–	23	37	43	22
2		10	62	24	22	57
3		100	67	13	11	74
4	14	–	31	25	31	36
5		10	96	13	18	76
6		100	96	12	12	80

^a H_2O_2 добавляли с помощью шприцевого насоса в течение 25 мин при комнатной температуре, затем перемешивали еще 5 мин. $[\text{Fe}]:[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{C}_6\text{H}_{10}] = 1:10:300$. $[\text{Fe}] = 2.7 \times 10^{-3}$ М. ^b Относительно количества железа. ^c Выход продуктов (%), выраженный отношением числа молей полученного продукта к числу молей H_2O_2 . Эпоксид означает циклогексеноксид, енон – 2-циклогексен-1-он, енол – 2-циклогексен-1-ол.

Выходы 1,2-циклогексендиола, наблюдаемые во всех экспериментах, составили менее 1%. Из таблицы 4 видно, что суммарный выход эпоксида, енола и енона превышает 100% от исходного количества H_2O_2 . Данный результат показывает, что в случае циклогексена, енол и енон могут образовываться по радикально-цепному автокаталитическому механизму окисления с участием кислорода в качестве окислителя [156]. Эпоксид в свою очередь может образовываться путем селективного окисления с участием металл-кислородной частицы, содержащей металл в высокой степени окисления.

Таким образом, по соотношению выходов эпоксида и продуктов аллильного окисления циклогексена можно судить о преимущественном направлении процесса. Из таблицы 4 видно, что наибольшие выходы эпоксида и наименьшие выходы продуктов аллильного окисления алкена наблюдаются в системах с комплексом **14**. Данный комплекс также демонстрирует бóльшую селективность образования эпоксида в процессе окисления циклогексена пероксидом водорода, по сравнению с комплексом **13**. Образование эпоксида, как основного продукта, в экспериментах с обоими комплексами, позволяет предположить, что частицы **13a** и **14a** являются ключевыми интермедиатами каталитического эпоксидирования алкенов. Присутствие уксусной кислоты в каталитической системе приводит к заметному снижению выходов енола и енона. При этом в случае обоих комплексов наблюдается рост выхода эпоксида.

Также были проведены каталитические эксперименты по окислению циклогексена в условиях избытка H_2O_2 (таблица 5). Видно, что комплексы **13** и **14** показывают заметно бóльшую селективность по эпоксиду, чем в экспериментах с избытком субстрата. Полученные результаты еще раз подтверждают преимущественное протекание процесса с участием высоковалентной металл-кислородной частицы (вклад кислорода воздуха не зависит от условий проведения реакции, поскольку его количество одинаково во всех экспериментах).

Таблица 5 – Окисление циклогексена с помощью H_2O_2 , катализируемое димерными комплексами **13** и **14** в условиях избытка H_2O_2 ^a

№	катализатор	CH_3COOH (экв) ^b	эпоксид ^c	енон ^c	енол ^c	селективность эпоксидирования (%)
1	13	10	24	1.7	2.4	85
2		100	36	1.2	1.8	92
3	14	10	65	0.8	1.0	97
4		100	87	0.5	0.7	99

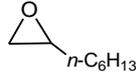
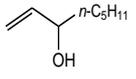
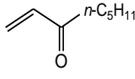
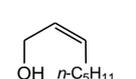
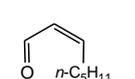
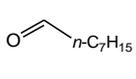
^a H_2O_2 добавляли с помощью шприцевого насоса в течение 25 мин при комнатной температуре, затем перемешивали еще 5 мин. $[\text{Fe}]:[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{C}_6\text{H}_{10}] = 1:102:100$. $[\text{Fe}] = 2.7 \times 10^{-3}$ М. ^b Относительно количества железа. ^c Выход продуктов (%), выраженный отношением числа молей полученного продукта к числу молей циклогексена. Эпоксид означает циклогексеноксид, енон – 2-циклогексен-1-он, енол – 2-циклогексен-1-ол.

Также как и в предыдущем эксперименте, при увеличении концентрации CH_3COOH происходит увеличение выхода эпоксида, что согласуется с данными экспериментов ЭПР о зависимости концентрации активных частиц **13a** и **14a** от количества уксусной кислоты (рисунок 24).

4.2.1.2 Октен-1

Результаты каталитических экспериментов по окислению октена-1 представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Окисление октена-1 с помощью H_2O_2 , катализируемое димерными комплексами железа(III) в условиях избытка субстрата ^a

кат.	AcOH (экв.) ^b							селективность (%) ^c
13	–	36	27	18	25	23	5	27
	10	59	17	7	14	12	4	52
	100	67	14	4	12	8	4	61
14	–	42	23	15	19	15	4	36
	10	76	16	8	13	10	3	60
	100	85	9	2	8	5	2	77

^a H_2O_2 добавляли с помощью шприцевого насоса в течение 25 мин при комнатной температуре, затем перемешивали еще 5 мин. $[Fe]:[H_2O_2]:[C_8H_{16}] = 1:10:200$. $[Fe] = 2.7 \times 10^{-3}$ М. Выходы продуктов (%) рассчитаны как отношение числа молей полученного продукта к числу молей H_2O_2 . ^b Относительно количества железа. ^c Селективность эпоксицирования.

Основным продуктом окисления, также как и в случае оксигенирования циклогексена, является эпоксид. При увеличении количества добавленной уксусной кислоты происходит увеличение выхода по эпоксиду. В отсутствие добавки кислоты наблюдается образование значительных количеств продуктов аллильного окисления.

4.2.2 Каталитические исследования при температуре -85 °С

Для установления состава продуктов окисления циклогексена частицами **13a** и **14a** в условиях ЭПР экспериментов были проведены каталитические исследования по окислению субстрата в присутствии комплексов **13** и **14** при температуре -85 °С. Методика проведения экспериментов описана в экспериментальной части. Добавление охлажденного раствора трифенилфосфина (Ph_3P), который является сильным восстановителем, после окончания реакции необходимо для разрушения высоковалентных оксокомплексов железа и удаления избыточного количества окислителя, который не успел прореагировать при -85 °С. В результате проведения реакции, в течение 15 мин, был получен циклогексеноксид с селективностью более чем 99% при числе оборотов катализатора 4.5 и 5.3 (число оборотов = количество молей продукта на моль железа) для катализаторов **13** и **14**, соответственно. Суммарное количество других продуктов окисления циклогексена составило менее 1%

относительно эпоксида. Следовательно, активные частицы **13a** и **14a** способны эпоксилировать алкены с очень высокой селективностью.

4.2.3 Предполагаемый механизм действия каталитических систем **13(14)/CH₃COOH/H₂O₂**

На основании проведенных ЭПР экспериментов и каталитических исследований был предложен механизм действия изученных нами систем для селективного С=C эпоксирирования (рисунок 40). На первой стадии под действием карбоновой кислоты происходит превращение димерного комплекса железа(III) (**13** или **14**) в мономерный ацилоксосоединение железа(III) (**13b** или **14b**), достаточно стабильный при комнатной температуре по данным наших экспериментов. Увеличение селективности по эпоксида, которое наблюдалось в каталитических экспериментах при повышении концентрации кислоты, может объясняться смещением равновесия в сторону образования ацилоксосоединения на первой стадии процесса (рисунок 40). Далее, образовавшийся комплекс (**13b** или **14b**) взаимодействует с H₂O₂, генерируя высоко реакционноспособный даже при низких температурах интермедиат (**13a** или **14a**), который образуется при гетеролитическом разрыве связи O–O в гидропероксидном комплексе железа(III). Для активных интермедиатов **13a** и **14a** в равновесии находятся формы оксокомплекса железа(V) и оксокомплекса железа(IV) с катион-радикалом лиганда.

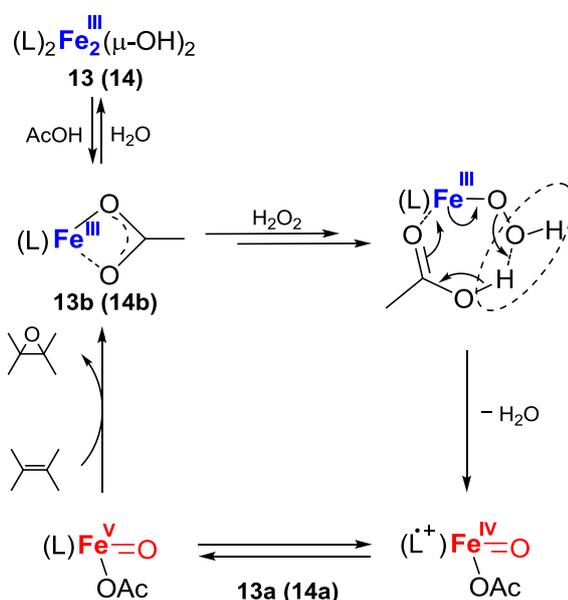


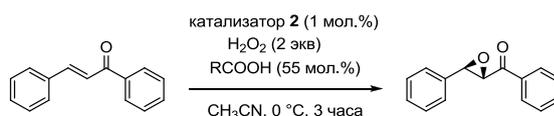
Рисунок 40 – Предполагаемый механизм С=C эпоксирирования каталитическими системами **13(14)/H₂O₂/CH₃COOH**

4.3 Влияние природы карбоновой кислоты на энантиоселективность эпоксирирования

Каталитические системы **2/H₂O₂/RCOOH** с различными карбоновыми кислотами испытывали при эпоксирировании халкона (таблица 7). Системы, содержащие активные частицы с малой анизотропией g-фактора (т. е. системы, где RCOOH = ЕНА, ЕВА, РВА),

продemonстрировали заметно более высокую энантиоселективность, чем содержащие неразветвленные кислоты ($\text{RCOOH} = \text{AA}, \text{BA}, \text{CA}, \text{IBA}, \text{CHA}$) с отношением скоростей образования энантиомеров от 4.26 (с AA) до 11.50 (с PVA). Эпокси́дирование бензилиденацетона в присутствии того же набора карбоновых кислот также продемонстрировало большую энантиоселективность в присутствии разветвленных карбоновых кислот (таблица 8).

Таблица 7 – Влияние структуры карбоновой кислоты на асимметрическое эпокси́дирование халкона пероксидом водорода, катализируемое комплексом **2**^a



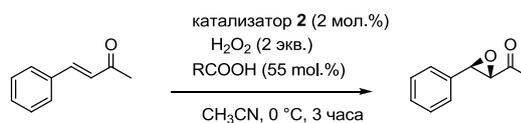
№	карбоновая кислота ^b	конверсия (%) / выход эпокси́да (%) ^e	Э.И. (%) ^c
1	AA	77 / 75	62
2	BA	65 / 63	64
3	CA	68 / 65	64
4	IBA	85 / 85	73
5	CHA	91 / 90	73
6	EBA	89 / 89	82
7	ENA	90 / 89	82
8	PVA	92 / 92	83

^a При 0 °C, [субстрат]:[H₂O₂]:[карбоновая кислота] = 100 мкмоль : 200 мкмоль : 55 мкмоль, загрузка катализатора 1 мол.%, окислитель добавлялся шприцевым насосом в течение 30 минут, смесь перемешивалась в течение дополнительных 2,5 часов с последующим анализом методом ЖХ. ^b Обозначения сокращений карбоновых кислот указаны на рисунке 30 стр. 70. ^c Конверсия и выход эпокси́да рассчитаны по субстрату. ^d Абсолютная конфигурация преобладающего изомера эпокси́да халкона (2*R*,3*S*).

Системы **14**/H₂O₂/RCOOH, демонстрируют энантиоселективность, которая хорошо коррелирует с наблюдаемыми максимальными концентрациями интермедиатов типа **14a** в этих системах (таблица 9).

Каталитические системы **2**/H₂O₂/(RCOOH = ENA, EBA, PVA), содержащие интермедиаты типа **2a**^{ENA} демонстрируют значительно более высокие энантиоселективности эпокси́дирования (таблицы 7 и 8) по сравнению с системами **2**/H₂O₂/(AA, BA, CA), содержащими интермедиаты типа **2a**^{AA}.

Таблица 8 – Влияние структуры карбоновой кислоты на асимметрическое эпоксидирование бензилиденацетона пероксидом водорода, катализируемое комплексом **2**^a

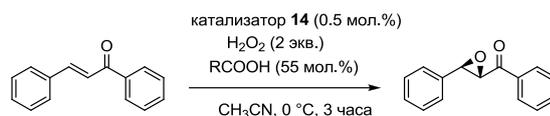


№	карбоновая кислота ^b	конверсия (%) /		Э.И. (%) ^c
		выход эпоксида (%) ^e		
1	AA	50 / 39		23
2	BA	69 / 53		27
3	CA	67 / 50		28
4	IBA	72 / 59		37
5	CHA	83 / 71		39
6	EBA	79 / 68		51
7	ENA	81 / 70		53
8	PVA	86 / 75		58

^a При 0 °С, [субстрат]:[H₂O₂]:[карбоновая кислота] = 100 мкмоль : 200 мкмоль : 55 мкмоль, загрузка катализатора 2 мол.%, окислитель добавлялся шприцевым насосом в течение 30 минут, смесь перемешивалась в течение дополнительных 2,5 часов с последующим анализом методом ЖХ. ^b Обозначения сокращений карбоновых кислот указаны на рисунке 30 стр. 70. ^c Конверсия и выход эпоксида рассчитаны по субстрату. ^e Абсолютная конфигурация преобладающего изомера эпоксида бензилиденацетона не определялась.

Данный факт может быть обусловлен дополнительной стабилизацией активных частиц посредством делокализации неспаренного электрона на карбоксильном фрагменте, что приводит к более высокой энантиоселективности. Предполагается, что этот эффект стабилизации может быть более значительным, чем стерический эффект, вызванный карбоксильными фрагментами. Действительно, использование ЕВА и СНА, имеющих близкие стерические свойства, приводит к заметно различной энантиоселективности эпоксидирования в каталитических системах **2**/H₂O₂/RCOOH (Э.И.(ЕВА)/Э.И.(СНА) составляет 1.1 для халкона и 1.3 для бензилиденацетона), что объясняется разной природой наблюдаемых активных частиц, **2a**^{ЕВА} (малая анизотропия *g*-фактора) и **2a**^{СНА} (большая анизотропия *g*-фактора). В то же время для каталитических систем **14**/H₂O₂/ЕВА и **14**/H₂O₂/СНА этот стабилизирующий эффект не может быть значительным, поскольку сам лиганд PDP* способствует образованию интермедиатов с малой анизотропией *g*-фактора. В этом случае наблюдаемая разница энантиоселективности была намного меньше (например, Э.И.(ЕВА)/Э.И.(СНА) составляет 1.0).

Таблица 9 – Асимметрическое эпокси́дирование халкона пероксидом водорода, катализируемое комплексом **14**: энантиоселективность в зависимости от концентрации активных частиц **14a**^{RCOOH a}



№	карбоновая кислота ^b	конверсия (%) / выход эпоксида (%) ^c	Э.И. ^e	концентрация активных частиц ^d
1	AA	74 / 73	69	1.0
2	CA	48 / 46	70	1.0
3	BA	61 / 59	70	1.4
4	IBA	92 / 92	78	2.2
5	CHA	72 / 71	78	2.2
6	EBA	54 / 54	81	2.0
7	PVA	69 / 69	82	2.6
8	EHA	73 / 73	83	3.0

^a При 0 °C, [субстрат]:[H₂O₂]:[карбоновая кислота] = 100 мкмоль : 200 мкмоль : 55 мкмоль, загрузка катализатора 2 мол.%, окислитель добавлялся шприцевым насосом в течение 30 минут, смесь перемешивалась в течение дополнительных 2,5 часов с последующим анализом методом ЖХ. ^b Обозначения сокращений карбоновых кислот указаны на рисунке 30 стр. 70. ^c Конверсия и выход эпоксида рассчитаны по субстрату. ^e Абсолютная конфигурация преобладающего изомера эпоксида халкона (2*R*,3*S*). ^d Максимальная концентрация активных частиц, рассчитанная из спектров ЭПР, в % от общей концентрации железа в образце.

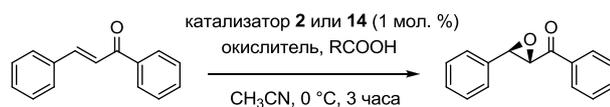
4.4 Влияние природы окислителя на механизм эпокси́дирования

4.4.1 Каталитические системы на основе комплекса **2** и алкилпероксидов (*трет*-бутилгидропероксид, кумилгидропероксид) и пероксида водорода

Каталитическая система **2**/*t*-BuOOH демонстрирует низкий выход (17%) и умеренную энантиоселективность (Э.И. 52%) при асимметрическом эпокси́дировании халкона при 0 °C (таблица 11, эксп. 1). Добавление уксусной кислоты (AA) или 2-этилгексановой кислоты (EHA) значительно улучшает выход и энантиоселективность этой системы до Э.И. 64% и 81% соответственно (таблица 10, эксп. 2 и 3).

Спектр ЭПР (-196 °C) системы **2**/*t*-BuOOH содержит слабые сигналы *трет*-бутилпероксокомплекса [(PDP)Fe^{III}(OO*t*-Bu)(CH₃CN)]²⁺ ($g_{\parallel} = 2,19$, $g_{\perp} = 2,14$, $g_3 = 1,96$) и радикала *t*-BuOO[•] ($g_{\parallel} = 2,030$, $g_{\perp} = 2,005$) (рисунок 41a) [181].

Таблица 10 – Асимметрическое эпоксидирование халкона различными окислителями, катализируемое комплексами **2** и **14**^a



№	катализатор	окислитель	добавка (экв.) ^b	конверсия (%) / выход эпоксида (%) ^c	Э.И. (%) ^z
1	2	<i>t</i> -BuOOH	–	17 / 17	52
2	2	<i>t</i> -BuOOH	AA	70 / 70	64
3	2	<i>t</i> -BuOOH	ЕНА	76 / 76	81
4	2	H ₂ O ₂	AA	77 / 75	63
5	2	H ₂ O ₂	ЕНА	90 / 89	82
6	2	CmOOH	–	22 / 22	56
7	2	CmOOH	AA	43 / 42	65
8	2	CmOOH	ЕНА	44 / 44	80
9	14	<i>t</i> -BuOOH	–	7 / 7	72
10	14	<i>t</i> -BuOOH	AA	73 / 73	71
11	14	<i>t</i> -BuOOH	ЕНА	78 / 78	82
12	14	H ₂ O ₂	AA	74 / 73	70
13	14	H ₂ O ₂	ЕНА	73 / 73	83
14	14	CmOOH	–	6 / 4	67
15	14	CmOOH	AA	47 / 47	72
16	14	CmOOH	ЕНА	53 / 53	83
17	2	CH ₃ CO ₃ H	–	54 / 54	67
18	2	CH ₃ CO ₃ H	AA	49 / 49	67
19	2	CH ₃ CO ₃ H	ЕНА (55)	53 / 53	67
20	2	CH ₃ CO ₃ H	ЕНА (330)	57 / 57	67
21	2	<i>m</i> -CPBA	–	48 / 48	51
22	2	<i>m</i> -CPBA	AA	39 / 39	52
23	2	<i>m</i> -CPBA	ЕНА	46 / 46	52
24	14	CH ₃ CO ₃ H	–	41 / 41	65
25	14	CH ₃ CO ₃ H	AA	52 / 52	64
26	14	CH ₃ CO ₃ H	ЕНА	69 / 69	62

27	14	<i>m</i> -CPBA	–	28 / 28	59
28	14	<i>m</i> -CPBA	AA	41 / 41	62
29	14	<i>m</i> -CPBA	ЕНА	38 / 38	63

^a При 0 °С, халкон (100 мкмоль), окислитель, H₂O₂ (200 мкмоль), *t*-BuOOH, CmOOH, CH₃CO₃H, *m*-CPBA (110 мкмоль), загрузка катализатора 1 мол.%, окислитель добавлялся шприцевым насосом в течение 30 минут, смесь перемешивалась в течение дополнительных 2,5 часов с последующим анализом методом ЖХ. ^b Если не отмечено дополнительно, загрузка карбоновой кислоты составляла 55 мкмоль. ^c Конверсия и выход эпоксида рассчитаны по субстрату. ^d Абсолютная конфигурация преобладающего изомера эпоксида халкона (2*R*,3*S*).

Спектр ЭПР системы **2**/*t*-BuOOH/ЕНА содержит интенсивные сигналы стабильного при 20 °С комплекса [(PDP)Fe^{III}(OC(O)R)(RCOOH)]²⁺ (**2b**) ($g_1 = 2.75$, $g_2 = 2.41$, $g_3 = 1.64$), и более слабые сигналы радикалов *t*-BuOO[•] и комплекса железа **2a**^{ЕНА} ($g_1 = 2.069$, $g_2 = 2.007$, $g_3 = 1.963$) (рисунок 41б). **2a**^{ЕНА} ранее наблюдался в каталитической системе **2**/H₂O₂/ЕНА и был отнесен к частице [(PDP)Fe^V=O(OC(O)R)]²⁺ (RCOOH = ЕНА, рисунок 41в) [179]. **2a**^{ЕНА} реагирует с циклогексеном при –85 °С с образованием соответствующего эпоксида. Можно заметить, что в каталитических системах **2**/H₂O₂/ЕНА и **2**/*t*-BuOOH/ЕНА образуется один и тот же интермедиат [(PDP)Fe^V=O(OC(O)R)]²⁺ (**2a**^{ЕНА}) (рисунок 41б,в).

Если этот интермедиат является общим типом переносчиков кислорода в этих каталитических системах, то можно ожидать идентичной энантиоселективности эпоксидирования олефинов в каталитических системах **2**/H₂O₂/ЕНА и **2**/*t*-BuOOH/ЕНА. В соответствии с этим предположением энантиоселективность эпоксидирования халкона была одинаковой (в пределах экспериментальной погрешности ± 1% Э.И.) для систем **2**/H₂O₂/ЕНА, **2**/*t*-BuOOH/ЕНА и **2**/CmOOH/ЕНА (Э.И. 81 ± 1%: таблица 10, эксп. 3, 5, 8). Такая же картина была обнаружена для эпоксидирования бензилиденацетона системами **2**/H₂O₂/AA и **2**/*t*-BuOOH/AA и системами **2**/H₂O₂/ЕНА и **2**/*t*-BuOOH/ЕНА.

Каталитические системы **2**/*t*-BuOOH/AA и **2**/H₂O₂/AA содержат в спектре ЭПР сигналы одного и того же интермедиата **2a**^{AA} с большой анизотропией *g*-фактора ($g_1 = 2,66$, $g_2 = 2,42$, $g_3 = 1,71$). Системы **2**/H₂O₂/AA, **2**/*t*-BuOOH/AA и **2**/CmOOH/AA продемонстрировали в катализе идентичные энантиоселективности эпоксидирования халкона (Э.И. 64 ± 1%, таблица 10, эксп. 2, 4, 7), что согласуется с наблюдением об общем интермедиате типа **2a**^{AA}. Такая же картина обнаружена для эпоксидирования бензилиденацетона и 2,2-диметил-2*H*-хромен-6-карбонитрила (см. Приложение).

Действующим интермедиатом каталитической системы **2**/*t*-BuOOH является алкилпероксокомплекс [(PDP)Fe^{III}(OO*t*-Bu)(CH₃CN)]²⁺. Для другой близкой системы **2**/CmOOH наблюдаемые активные частицы (предположительно, [(PDP)Fe^{III}(OOCm)(CH₃CN)]²⁺)

демонстрируют очень похожие, но не идентичные параметры ЭПР ($g_1 = 2.18$, $g_2 = 2.13$, $g_3 = 1.96$).

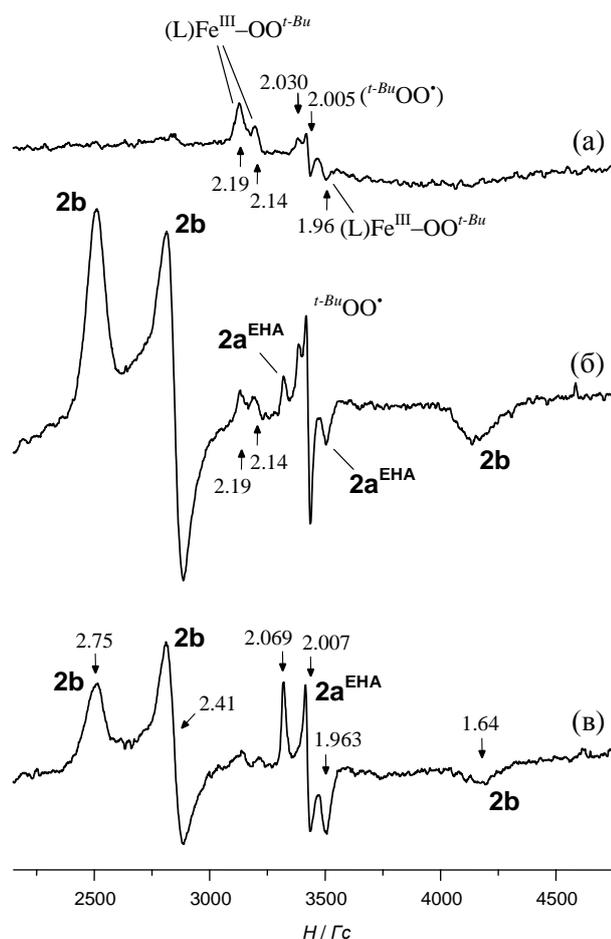


Рисунок 41 – Спектры ЭПР ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) образцов (а) **2**/*t*-BuOOH ($[\mathbf{2}]:[t\text{-BuOOH}] = 1:3$, $[\mathbf{2}] = 0.04\text{ M}$), замороженного сразу после смешения реагентов в течение 3 мин при $-60\text{ }^\circ\text{C}$; (б) **2**/*t*-BuOOH/EHA ($[\mathbf{2}]:[t\text{-BuOOH}]:[\text{EHA}] = 1:3:10$, $[\mathbf{2}] = 0.04\text{ M}$), замороженного сразу после смешения реагентов в течение 3 мин при $-60\text{ }^\circ\text{C}$; (в) **2**/ H_2O_2 /EHA ($[\mathbf{2}]:[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{EHA}] = 1:3:10$, $[\mathbf{2}] = 0.04\text{ M}$), замороженного сразу после смешения реагентов в течение 2.5 мин при $-65\text{ }^\circ\text{C}$. В качестве растворителя использовалась смесь 1.8:1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$. Сигнал **2a**^{EHA} при $g_2 = 2.007$ в (б) перекрывается с сигналом радикала *t*-BuOO•

Можно предположить, что эта небольшая разница в параметрах отражает незначительное структурное различие и может привести к умеренно разной энантиоселективности. Экспериментальные данные согласуются с этим предположением: каталитические системы **2**/*t*-BuOOH и **2**/StOOH демонстрируют Э.И. 52% и 56% в эпоксирировании халкона (таблица 10, эксп. 1 и 6).

Ранее независимые доказательства сходства/различия активных частиц в каталитических системах на основе аминопиридиновых комплексов Mn с различными окислителями были получены путем изучения стереоселективности эпоксирирования *Z*-стильбена [191]. Поэтому ожидается, что для структурно аналогичных катализаторов на основе комплексов железа,

эксп. 6 и 9). Последние значения очень близки к таковым для каталитической системы $2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ЕНА}$ (*цис:транс* = 65, таблица 11, эксп. 3). В свою очередь, в каталитических системах $2/t\text{-BuOOH}/\text{АА}$ и $2/\text{СmOOH}/\text{АА}$ были обнаружены отношения *цис:транс* продуктов 61 и 48 (таблица 11, эксп. 5 и 8), которые близки к значению 49 для системы $2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{АА}$ (таблица 11, эксп. 2). Эти данные соответствуют гипотезе об общих активных частицах каталитических систем $2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{RCOOH}$ и $2/\text{R}_1\text{OOH}/\text{RCOOH}$ ($\text{RCOOH} = \text{АА}$ или ЕНА , $\text{R}_1 = \text{трет-бутил}$ или кумил).

На основе приведенных выше спектров ЭПР, данных энантио- и *цис/транс*-селективности могут быть предложены следующие механизмы для эпоксицирования каталитическими системами $2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{RCOOH}$ и $2/\text{R}_1\text{OOH}/\text{RCOOH}$ (рисунок 42).

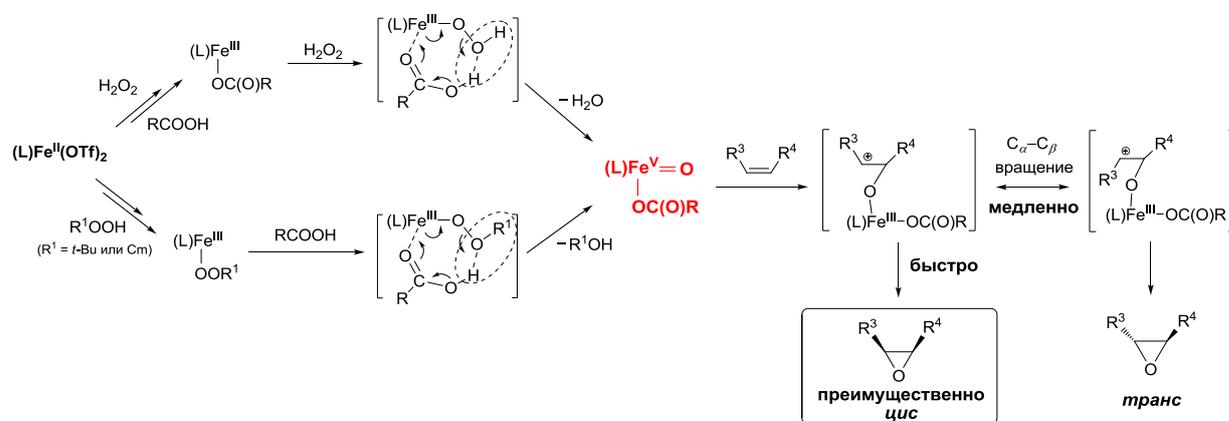


Рисунок 42 – Предлагаемая последовательность превращений для асимметрического эпоксицирования олефинов каталитическими системами $2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{RCOOH}$ и $2/\text{R}^1\text{OOH}/\text{RCOOH}$ ($\text{R}^1 = \text{трет-бутил}$ или кумил)

Предполагается, что реакция протекает через ациклический интермедиат, способный вращаться вокруг одинарной связи $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$. Этот механизм аналогичен предложенному для эпоксицирования схожими каталитическими системами на основе аминопиридиновых комплексов марганца $(\text{L})\text{Mn}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{АА}$ [191, 192]. В последнем случае наблюдалась линейная корреляция между относительными скоростями эпоксицирования *пара*-замещенных халконов и параметром Гаммета-Брауна σ_{p}^+ и на основании этого предполагалось, что реакция протекает через карбокатионный ациклический интермедиат [191, 192].

Такая же линейная корреляция наблюдалась для эпоксицирования *пара*-замещенных халконов системой $2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ЕНА}$ ($\rho^+ -2,83$, рисунок 43а), что указывает на переходное состояние с дефицитом электронов.

Для эпоксицирования *пара*-замещенных халконов системой $2/t\text{-BuOOH}/\text{ЕНА}$ был обнаружен близкий наклон $\rho^+ = -2.84$ (рисунок 43б), что свидетельствует об общем механизме

эпокси́дирования с участием идентичных активных частиц при использовании в качестве окислителя пероксида водорода и *трет*-бутилгидропероксида.

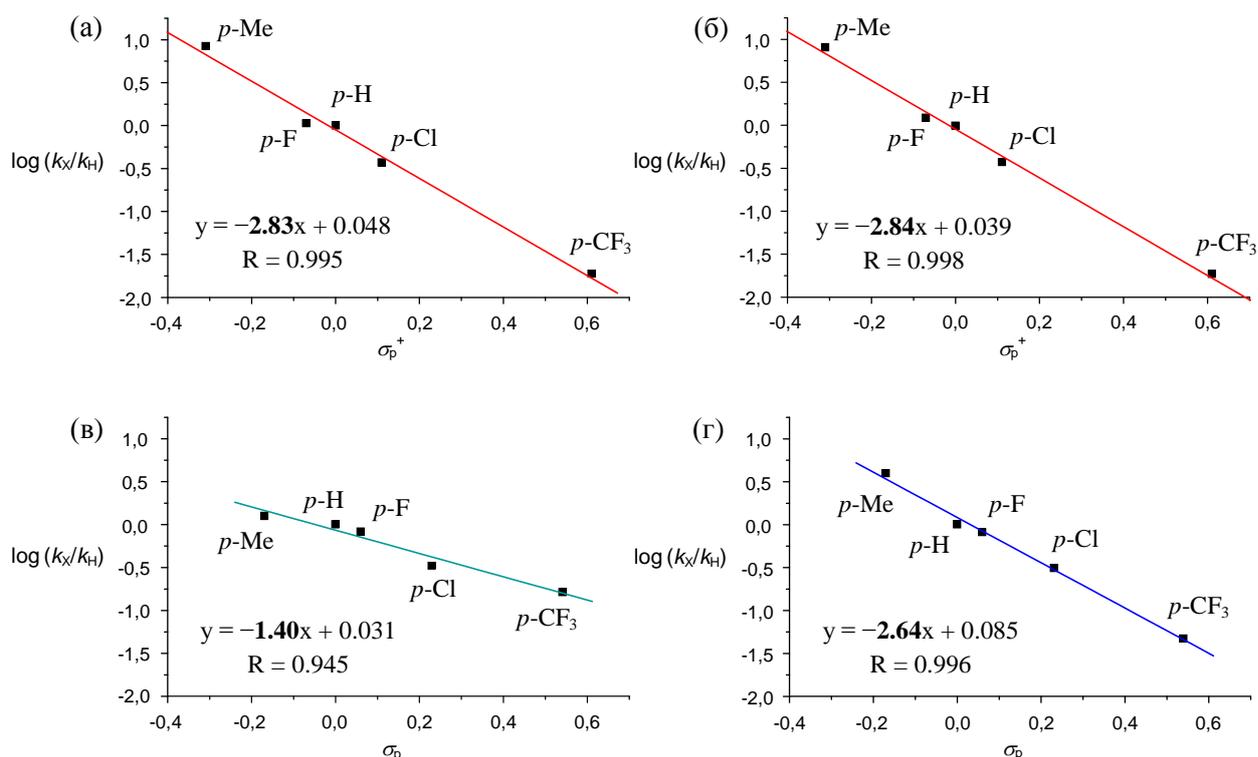


Рисунок 43 – Корреляции Гаммета для окисления *пара*-замещенных халконов каталитическими системами (а) $2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ЕНА}$, (б) $2/t\text{-BuOOH}/\text{ЕНА}$, (в) $2/t\text{-BuOOH}$, (г) $2/m\text{-CPBA}$

Полученные значения ρ^+ несколько выше, чем обычные значения для эпокси́дирования олефинов электрофильными оксокомплексами металлов (которые в основном лежат в диапазоне от $-0,5$ до $-2,1$) [191–200]. В то же время эти значения не настолько велики, как в случае, когда окисление протекает через стадию переноса электрона ($\rho^+ = -3 - -7$) [201–203].

Эпокси́дирование каталитической системой $2/\text{R}_1\text{OOH}$ ($\text{R}_1 = \textit{трет}$ -бутил и кумил) продемонстрировало существенно меньшую селективность *цис:транс* (таблица 11, эксп. 4 и 7) по сравнению с эпокси́дированием каталитической системой $2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{карбоновая кислота}$. Предполагается, что активной частицей системы $2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{карбоновая кислота}$ является оксокомплекс железа(V), тогда как в системе $2/\text{R}_1\text{OOH}$ реализуется другой механизм эпокси́дирования. Ранее обсуждались два типа механизмов эпокси́дирования с участием алкилгидропероксидов в качестве окислителя: согласованный перенос кислорода и радикальное эпокси́дирование [191, 204]. Для эпокси́дирования стильбена системой $(L)\text{Mn}^{\text{II}}/\text{R}_1\text{OOH}$ (L – аминопиридиновый лиганд) предполагается образование радикального ациклического интермедиата. В этом случае соотношение эпоксидов *цис/транс*-стильбена находилось в интервале 1.5–2.0, что было в 6–8 раз ниже, чем для эпокси́дирования каталитической системой $(L)\text{Mn}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$ или $(L)\text{Mn}^{\text{II}}/\text{R}_1\text{OOH}/\text{карбоновая кислота}$ (12–13) [191]. Каталитические системы на

основе железа $2/R_1OOH$ также демонстрируют соотношения эпоксидов *цис/транс*-стильбена (5-10, таблица 11, эксп. 4 и 7) в несколько раз ниже, чем каталитические системы $2/H_2O_2$ или $2/R_1OOH$ /карбоновая кислота (48-65, таблица 11, эксп. 2, 3, 5, 6, 8 и 9), что может указывать на аналогичную смену механизма при переходе от систем, содержащих карбоновую кислоту, к системам без нее. Соотношение Гаммета $\lg(k_X/k_H)$ для эпоксицирования *пара*-замещенных халконов системой $2/t-BuOOH$ хорошо коррелирует с σ_p , демонстрируя значение $\rho = -1.40$ (рисунок 43в). Корреляция величины $\lg(k_X/k_H)$ с величиной σ_p (а не σ_p^+) свидетельствует в пользу различного механизма окисления стильбена системой $2/R_1OOH$ и системами $2/H_2O_2$ и $2/R_1OOH/RCOOH$. В первом случае реакция, по-видимому, протекает без образования положительного заряда на субстрате, низкое значение *цис/транс* селективности (таблица 11, эксп. 4, 7) согласуется с образованием ациклического переходного состояния, способного вращаться вокруг одинарной связи $C_\alpha-C_\beta$. Можно предположить, что эпоксицирование каталитическими системами $2/R_1OOH$ протекает через радикальный механизм, аналогичный предложенному для родственных аминопиридиновых комплексов марганца (рисунок 44) [191].

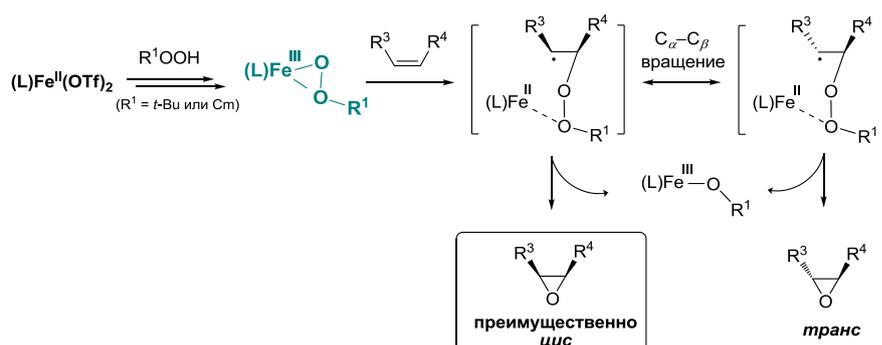
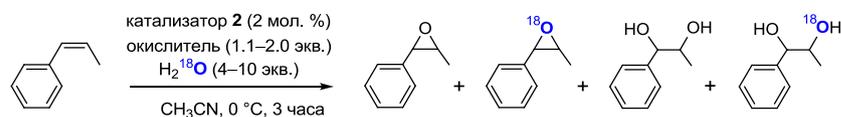


Рисунок 44 – Предлагаемая последовательность превращений для асимметрического эпоксицирования олефинов каталитическими системами типа 2 /алкилгидропероксид

Дополнительные аргументы в пользу различия механизмов окисления *цис*-стильбена системой $2/R_1OOH$ и системами $2/H_2O_2$ и $2/R_1OOH/RCOOH$ были получены с помощью экспериментов с изотопной меткой ^{18}O . Использовалась методика, ранее разработанная для этих целей для каталитических систем на основе комплексов марганца с лигандом PDP, катализирующих асимметрическое эпоксицирование олефинов различными окислителями [191]. Эпоксицирование *Z*- β -метилстирола системой $2/H_2^{16}O_2/H_2^{18}O$ приводило к включению 15% ^{18}O в эпоксид (таблица 12, эксп. 1), что характерно для каталитических систем, в которых окисление ведут оксокомплексы высоковалентного железа, например частицы типа $[(L)Fe^V=O(OH)]^{2+}$, которые способны обменивать свой атом кислорода на атом кислорода изотопно меченой воды [47]. Напротив, эпоксицирование каталитической системой $2/t-BuOOH/H_2^{18}O$ продемонстрировало значительно меньшее включение ^{18}O (4%, таблица 12, эксп.

2), что указывает на то, что основной путь эпексидирования не связан с $[(\text{PDP})\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}(\text{OH})]^{2+}$, и происходит, по-видимому, с участием другого активного окислителя.

Таблица 12 – Результаты экспериментов с изотопной меткой для окисления *Z*- β -метилстирола, катализируемого комплексом **2**^a



№	окислитель	эпоксид (TON)	эпоксид- ¹⁸ O (%)	диол (TON)	диол- ¹⁶ O ¹⁶ O (%) / диол- ¹⁶ O ¹⁸ O (%)
1	H ₂ O ₂	35	15	7	32 / 68 ^б
2	<i>t</i> -BuOOH	14	4	–	–
3	<i>m</i> -CPBA	14	0	0.5	53 / 47 ^б

^a При 0 °C, *Z*- β -метилстирол (100 мкмоль), окислитель, H₂O₂ (200 мкмоль), *t*-BuOOH, *m*-CPBA (110 мкмоль), H₂¹⁸O, содержащая 97% ¹⁸O (400 мкмоль для окисления с *t*-BuOOH и 1000 мкмоль для H₂O₂ и *m*-CPBA), загрузка катализатора 2 мол.%, H₂O₂ и *t*-BuOOH добавились шприцевым насосом в течение 30 минут, *m*-CPBA добавлялась одной порцией, смесь перемешивалась в течение дополнительных 2,5 часов с последующим анализом методом ГХ-МС. ^б *транс*-диол.

Отметим, что ранее охарактеризованные низкоспиновые алкилпероксокомплексы железа(III) считались слабыми окислителями в реакциях электрофильного окисления [205–207]. Интересно, что каталитические системы **2**/R₁OOH и **14**/R₁OOH демонстрируют умеренную активность, а также от умеренной до хорошей энантиоселективности при окислении олефинов при 0 °C (таблица 10, эксп. 1, 6, 2, 14) в сочетании со стереоселективностью (таблица 11, эксп. 4 и 5). Эти данные свидетельствуют в пользу электрофильного характера активных частиц, которые вряд ли представляют собой оксокомплексы железа, поскольку демонстрируют незначительное включение ¹⁸O в продукт окисления. К сожалению, непосредственный мониторинг реакции взаимодействия частиц $[(\text{PDP})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OO}t\text{-Bu})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ с циклогексеном и *Z*-стильбеном *in situ* методом ЭПР при –50 °C не выявил какого-либо влияния добавок олефина (*Z*- β -метилстирола или циклогексена) на скорость распада алкилпероксокомплекса ([олефин]:[Fe] = 20). Даже добавление десяти эквивалентов более легко окисляемого субстрата – тиоанизола не оказывало заметного влияния на скорость гибели вышеуказанного алкилпероксокомплекса при –50 °C. Такой результат согласуется с известными примерами низкой окислительной способности алкилпероксокомплексов железа [205–207], но, к сожалению, не дает желаемого прямого спектроскопического подтверждения радикального механизма, представленного на рисунке 44.

4.4.2 Каталитические системы на основе комплекса **14** и пероксидов (*трет-бутилгидропероксид, кумилгидропероксид и пероксид водорода*)

С учетом предположений о механизме эпоксирирования системами на основе комплекса **2**, аналогичное исследование было выполнено для каталитических систем на основе комплекса **14**. Каталитические данные согласуются с гипотезой об участии одних и тех же активных частиц в энантиоселективном эпоксирировании олефинов каталитическими системами **14**/H₂O₂/RCOOH и **14**/R₁OOH/RCOOH (R₁ = *t*-Bu, Cm). Каталитические системы **14**/*t*-BuOOH/EHA, **14**/CmOOH/EHA и **14**/H₂O₂/EHA показали высокие и идентичные энантиоселективности эпоксирирования халкона (Э.И. 82-83%, таблица 10, эксп. 11, 13, 16). Энантиоселективность эпоксирирования каталитическими системами **14**/*t*-BuOOH/AA, **14**/CmOOH/AA и **14**/H₂O₂/AA с учетом экспериментальной погрешности также совпадает (Э.И. 71 ± 1%, таблица 10, эксп. 10, 12, 15). Поэтому, по аналогии с системами **2**/H₂O₂/RCOOH и **2**/R₁OOH/RCOOH, можно ожидать, что и в каталитических системах **14**/H₂O₂/RCOOH и **14**/R₁OOH/RCOOH окисление ведет один и тот же интермедиат (предположительно, [(PDP*)Fe^V=O(OC(O)R)]²⁺).

Было установлено, что в каталитических системах **14**/H₂O₂/AA и **14**/H₂O₂/EHA образуются активные частицы **14a**^{AA} и **14a**^{EHA} со спектрами ЭПР, идентичными спектрам **2a**^{EHA}. К сожалению, методом ЭПР в каталитических системах **14**/*t*-BuOOH/AA и **14**/*t*-BuOOH/EHA (при -80 °C) не удалось обнаружить частиц типа **14a**^{AA} и **14a**^{EHA}. Наблюдались только *трет*-бутилпероксорадикалы, а также стабильные комплексы железа **14b** и **14b'** (см. далее). Таким образом, прямого спектроскопического подтверждения участию одних и тех же активных частиц в эпоксирировании олефинов каталитическими системами **14**/H₂O₂/RCOOH и **14**/R₁OOH/RCOOH получено не было.

Можно ожидать, что в отсутствие добавленной карбоновой кислоты активные частицы для каталитических систем **14**/*t*-BuOOH и **14**/CmOOH будут различными: [(PDP*)Fe^{III}(OO*t*-Bu)(CH₃CN)]²⁺ и [(PDP*)Fe^{III}(OOCm)(CH₃CN)]²⁺, соответственно. Поэтому каталитические системы **14**/*t*-BuOOH и **14**/CmOOH должны проявлять различную энантиоселективность. Действительно, в реакциях эпоксирирования халкона наблюдалось Э.И. 72% для **14**/*t*-BuOOH и Э.И. 67% для **14**/CmOOH (таблица 10, эксп. 9 и 14), эта небольшая разница в энантиоселективности может отражать незначительную разницу в структурах активных частиц.

Ранее было обнаружено, что энантиоселективность окисления халкона в системе **2**/H₂O₂/EHA существенно выше, чем в системе **2**/H₂O₂/AA [54]. Эта тенденция была воспроизведена в настоящей работе для эпоксирирования различных субстратов системами **2**(**14**)/H₂O₂/EHA и **2**(**14**)/H₂O₂/AA (халкон: таблица 10, эксп. 5 и 4, 13 и 12, бензалиденацетон и 2,2-диметил-2*H*-хромен-6-карбонитрил см. в Приложении). Полученные данные согласуются с

обнаруженной способностью карбоновых кислот с третичным α -углеродным атомом (ЕНА) усиливать стереоселективность предполагаемых активных частиц $[(L)Fe^V=O(OC(O)R)]^{2+}$ [54, 191].

В целом результаты исследования каталитических систем на основе комплекса **14** и пероксидов согласуются результатами, полученными при исследовании каталитических систем на основе комплекса **2**. В частности, эпоксирирование алкилгидропероксидами в каталитических системах **2(14)/*t*-BuOOH** и **2(14)/CmOOH**, скорее всего, ведут алкилпероксокомплексы железа $[(L)Fe^{III}(OOR^1)(CH_3CN)]^{2+}$, добавление карбоновой кислоты способствует преимущественному образованию оксокомплексов железа(V) $[(L)Fe^V=O(OC(O)R)]^{2+}$, которые являются наиболее вероятными эпоксирирующими агентами каталитических систем **2(14)/H₂O₂/RCOOH** и **2(14)/R₁OOH/RCOOH**.

4.4.3 Каталитические системы на основе комплексов **2**, **14** и надкислот

Каталитические системы **2/CH₃CO₃H**, **2/CH₃CO₃H/AA** и **2/CH₃CO₃H/ЕНА** демонстрируют идентичные энантиоселективности в эпоксирировании халкона (Э.И. 67%, таблица 10, эксп. 17-19). Энантиоселективность каталитической системы **2/CH₃CO₃H/ЕНА** не изменяется при 6-кратном увеличении концентрации ЕНА (таблица 10, эксп. 19 и 20). Системы **2/*m*-CPBA**, **2/*m*-CPBA/AA** и **2/*m*-CPBA/ЕНА** также показывают одинаковую энантиоселективность в эпоксирировании халкона (Э.И. 51-52%, таблица 10, эксп. 21-23). Вышеуказанные энантиоселективности заметно отличаются от значения Э.И. 67% для эпоксирирования надуксусной кислотой CH₃CO₃H и от тех значений, которые наблюдаются в системах **2/H₂O₂/ЕНА** и **2/H₂O₂/AA** (Э.И. 82% и 63%, соответственно, таблица 10, эксп. 4 и 5).

Аналогичная картина была обнаружена для катализатора **14**. Системы **14/CH₃CO₃H**, **14/CH₃CO₃H/AA** и **14/CH₃CO₃H/ЕНА** демонстрируют близкую энантиоселективность (Э.И. 62-65%, таблица 10, эксп. 24-26), также как системы **2/*m*-CPBA**, **2/*m*-CPBA/AA** и **2/*m*-CPBA/ЕНА** (Э.И. 59-63%, таблица 10, эксп. 27-29). При этом вышеуказанные энантиоселективности заметно отличаются от наблюдаемых в системах **14/H₂O₂/ЕНА** и **14/H₂O₂/AA** (Э.И. 83% и 70% соответственно, таблица 10, эксп. 13 и 12).

Стереоселективность эпоксирирования *Z*-стильбена в каталитических системах на основе комплекса **2** и различных окислителей также сильно отличалась. Для тех систем, в которых, как предполагается, присутствуют частицы $[(L)Fe^V=O(OC(O)R)]^{2+}$, соотношение *цис/транс* находилось в диапазоне 48-65 (таблица 11, эксп. 2, 3, 5, 6, 8, 9). Напротив, при эпоксирировании с использованием *m*-CPBA соотношение *цис/транс* было только 33-37 (таблица 11, эксп. 10-12), что лишь немногим выше, чем в случае некатализируемого эпоксирирования по Прилежаеву *m*-CPBA (таблица 11, эксп. 13), которое, как известно, протекает по согласованному механизму [208, 209]. В свою очередь, для эпоксирирования

каталитическими системами $2/\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, $2/\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}/\text{AA}$ и $2/\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}/\text{ЕНА}$, соотношение *цис/транс* находилось в диапазоне 81-83 (таблица 11, эксп. 14-16), независимо от присутствия добавленной карбоновой кислоты и ее структуры. Для сравнения, некатализируемое эпоксирирование *Z*-стильбена по Прилежаеву с $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ (таблица 11, эксп. 17) показало соотношение *цис/транс* равное 50.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что для эпоксирирования каталитическими системами **2(14)**/надкислота и **2(14)**/надкислота/карбоновая кислота характерны существенные отличия в механизме окисления по сравнению с системой **2(14)**/ H_2O_2 /карбоновая кислота, а именно: (1) различные величины энантиоселективности, (2) независимость от присутствия и природы добавленной карбоновой кислоты в случае использования в качестве окислителя надкислот и (3) различная стереоселективность эпоксирирования *Z*-стильбена. Логично объяснить эту разницу наличием различных механизмов переноса кислорода, осуществляемых различными активными частицами.

Ранее независимость энантиоселективности эпоксирирования халкона от природы RCOOH наблюдалась для структурно подобной каталитической системы на основе марганца и объяснялась наличием различных интермедиатов в каталитических системах на основе надкислот и пероксида водорода ($[(L)\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OOC}(\text{O})\text{R}^2)]^{2+}$ и $[(L)\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}(\text{OC}(\text{O})\text{R})]^{2+}$ соответственно) [191]. Точно так же можно ожидать, что в каталитических системах **2(14)**/ $\text{R}_2\text{CO}_3\text{H}/\text{RCOOH}$ и **2(14)**/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{RCOOH}$ преобладают различные активные частицы, а именно $[(L)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOC}(\text{O})\text{R}^2)]^{2+}$ и $[(L)\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}(\text{OC}(\text{O})\text{R})]^{2+}$, соответственно.

Прямой метод обнаружения ацилпероксокомплексов железа(III) является наблюдение изменений в спектре ЭПР исходного комплекса железа(III) при добавлении надкислоты к реакционному раствору при низкой температуре. Системы $2/\text{R}_2\text{CO}_3\text{H}$, $2/\text{R}_2\text{CO}_3\text{H}/\text{AA}$ и $2/\text{R}_2\text{CO}_3\text{H}/\text{ЕНА}$ не подходят для таких экспериментов, так как в их исходных растворах существуют комплексы железа, не имеющие сигналов в спектрах ЭПР до добавления $\text{R}_2\text{CO}_3\text{H}$. В системе **14**/ $\text{R}_2\text{CO}_3\text{H}$ исходный димерный комплекс **14** не содержит сигналов ЭПР в спектре и, следовательно, эта система также неприемлема для обнаружения ацилпероксокомплекса железа(III).

Ситуация оказалась более удачной для систем **14**/ $\text{R}_2\text{CO}_3\text{H}/\text{ЕНА}$ и **14**/ $\text{R}_2\text{CO}_3\text{H}/\text{AA}$. Когда к комплексу **14** при комнатной температуре была добавлена кислота ЕНА в смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ 1,8:1, в реакционной смеси образовались два типа моноядерных комплексов железа **14b'** и **14b**. Комплекс **14b'** ($g_1 = 2.54$, $g_2 = 2.41$, $g_3 = 1.79$) наблюдался при относительно малых соотношениях $[\text{ЕНА}]/[\text{Fe}]$, а комплекс **14b** ($g_1 = 2.79$, $g_2 = 2.41$, $g_3 = 1.62$) преобладал при высоких соотношениях $[\text{ЕНА}]/[\text{Fe}]$. Скорее всего, **14b'** представляет собой комплекс $[(\text{PDP}^*)\text{Fe}^{\text{III}}(\kappa^2\text{-OC}(\text{O})\text{R})]^{2+}$. Подобный ему комплекс $[(\text{TPA})\text{Fe}^{\text{III}}(\kappa^2\text{-асас})]^{2+}$ демонстрирует

аналогичный спектр ЭПР ($g_1 = 2.57$, $g_2 = 2.35$, $g_3 = 1.71$) [184]. Увеличение концентрации карбоновой кислоты может способствовать образованию комплекса железа с двумя карбоксильными лигандами, так что **14b** можно условно отнести к комплексу $[(PDP^*)Fe^{III}(OC(O)R)(RCOOH)]^{2+}$.

Добавление 3 экв. надуксусной кислоты к образцу **14**/ЕНА = 1:10 (рисунок 45а) и перемешивание реагентов в течение 2 мин при -70 °С приводит к уменьшению сигналов частиц

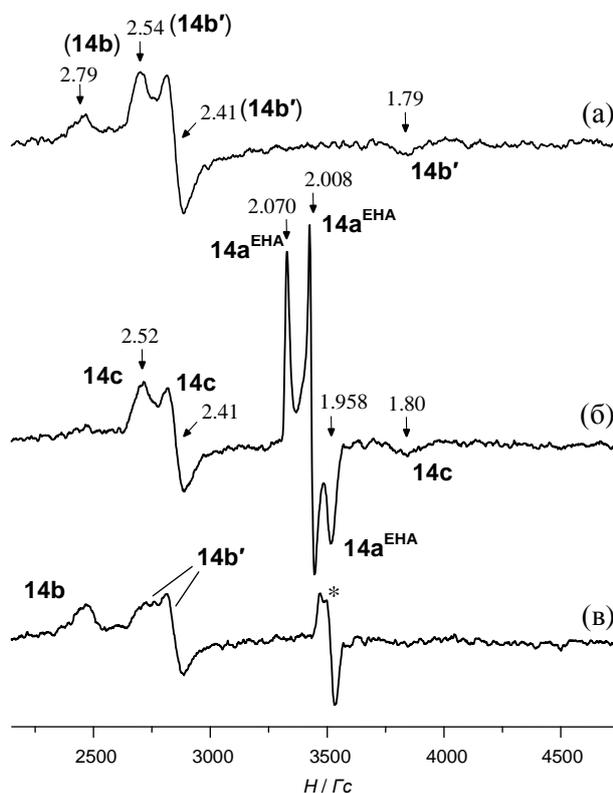


Рисунок 45 – Спектры ЭПР (-196 °С) образцов (а) **14**/ЕНА ($[ЕНА]/[Fe] = 10$, $[Fe] = 0.04$ М), замороженного сразу после смешения реагентов в течение 2 мин при комнатной температуре; (б) **14**/ CH_3CO_3H /ЕНА ($[Fe]:[CH_3CO_3H]:[ЕНА] = 1:3:10$, $[Fe] = 0.04$ М), замороженного сразу после добавления к образцу «а» раствора CH_3CO_3H в течение 2 мин при -70 °С; (в) замороженного сразу после выдерживания образца «б» в течение 2 мин при комнатной температуре. В качестве растворителя использовалась смесь 1.8:1 CH_2Cl_2/CH_3CN . Сигналы, обозначенные звездочкой, относятся к неидентифицированным стабильным комплексам железа

14b' и **14b** и появление ромбически анизотропного спектра ($g_1 = 2.070$, $g_2 = 2.008$, $g_3 = 1.958$), характерного для интермедиата **14a**^{ЕНА} с предлагаемой структурой $[(PDP^*)Fe^V=O(OC(O)R)]^{2+}$ (рисунок 45б). В то же время комплексы **14b'** и **14b** частично превращаются в новый комплекс **14c**. ЭПР параметры **14c** ($g_1 = 2.52$, $g_2 = 2.41$, $g_3 = 1.80$) аналогичны, но не идентичны значениям **14b'** ($g_1 = 2.54$, $g_2 = 2.41$, $g_3 = 1.79$). Нагревание образца, спектр которого приведен на рисунке 45б, до комнатной температуры приводит к исчезновению сигналов **14c** и **14a**^{ЕНА} в спектре и появлению сигналов **14b'** и **14b** (рисунок 45в). По-видимому, взаимодействие **14b'** и **14b** с

надуксусной кислотой приводит к замещению лигандов $\kappa^2\text{-OOC(O)R}$ и $\text{RCOOH} = \text{ЕНА}$ лигандами $\kappa^2\text{-OOC(O)CH}_3$, с образованием ацилпероксокомплекса типа $[(\text{PDP}^*)\text{Fe}^{\text{III}}(\kappa^2\text{-OOC(O)CH}_3)]^{2+}$ (**14c**). Спектр ЭПР **14c** аналогичен спектру ЭПР подобного ацилпероксокомплекса $[(\text{TPA}^*)\text{Fe}^{\text{III}}(\kappa^2\text{-OOC(O)CH}_3)]^{2+}$ ($g_1 = 2.58, g_2 = 2.38, g_3 = 1.72$) [160]. В отличие от каталитической системы **14**/ $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ /ЕНА, демонстрирующей сигналы ЭПР интермедиатов **14c** и **14a**^{ЕНА}, каталитическая система **14**/ H_2O_2 /ЕНА содержит сигналы интермедиата **14a**^{ЕНА}, а также **14b'** и **14b**. Аналогичная картина наблюдалась для каталитических систем **14**/ H_2O_2 /АА и **14**/ $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ /АА. В первой системе обнаружен только интермедиат **14a**^{АА}, в то время как последняя содержит сигналы ЭПР нестабильных интермедиатов **14c** и **14a**^{АА}.

Иная картина наблюдалась при исследовании активных частиц, возникающих в каталитических системах **14**/*m*-СРВА/ЕНА и **14**/*m*-СРВА/АА. Оксокомплекс железа(V) **14a**^{АА} не наблюдался в системе **14**/*m*-СРВА/АА (рисунок 45б и рисунок 46б).

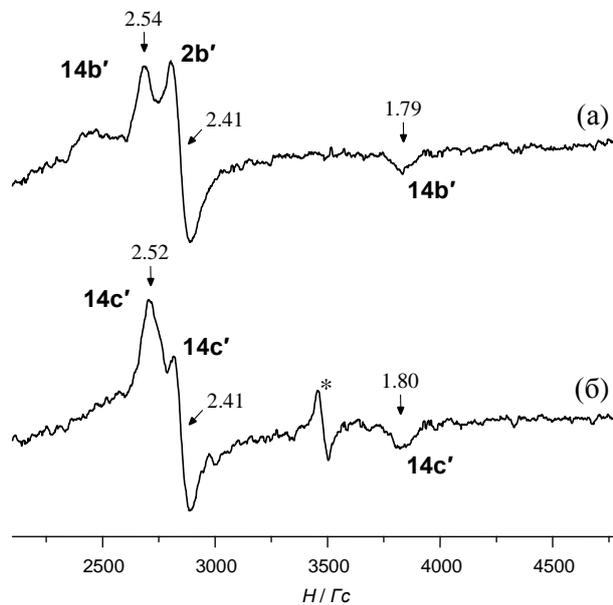


Рисунок 46 – Спектры ЭПР ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) образцов (а) **14**/АА ($[\text{АА}]/[\text{Fe}] = 10, [\text{Fe}] = 0.04\text{ M}$), замороженного сразу поле смешения реагентов в течение 2 мин при комнатной температуре; (б) **14**/*m*-СРВА/АА ($[\text{Fe}]:[m\text{-СРВА}]:[\text{АА}] = 1:3:10, [\text{Fe}] = 0.04\text{ M}$), замороженного сразу после добавления к образцу «а» раствора *m*-СРВА в течение 2 мин при $-70\text{ }^\circ\text{C}$. В качестве растворителя использовалась смесь 1.8:1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$

Было обнаружено только образование интермедиата **14c'** со спектром ЭПР, почти идентичным спектру **14c** (рисунок 46б). Комплекс **2c'**, который может быть отнесен к частицам со структурой $[(\text{PDP}^*)\text{Fe}^{\text{III}}(\kappa^2\text{-OOC(O)R}_2)]^{2+}$ ($\text{R}_2 = 3\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$), является неустойчивым и распадается при температуре $-60\text{ }^\circ\text{C}$ со временем полураспада 10 мин.

Аналогичная картина наблюдалась для каталитической системы **14**/*m*-СРВА/ЕНА. В этой системе **2c'** снова был единственным наблюдаемым интермедиатом, а оксокомплекс железа(V)

14a^{ЕНА} не обнаруживался методом ЭПР. Таким образом, каталитические системы **14/m**-CPBA/AA и **14/m**-CPBA/ЕНА, способные осуществлять энантиоселективное эпокси́дирование халкона (таблица 10, эксп. 28 и 29), в качестве потенциального кандидата на роль активных переносчиков кислорода содержат только ацилпероксокомплексы железа **2c'**.

Совсем недавно Nam, Latour, Sarangi и коллеги синтезировали и спектроскопически охарактеризовали серию высокоспиновых мономерных негемовых ацилпероксокомплексов железа(III), содержащих в своем составе *N,N,N,N*-тетраметилированный лиганд *cyclam*. Эти комплексы оказались активными в реакциях эпокси́дирования C=C связей и реакциях гидроксильирования C–H связей [210]. На основе этих исследований авторы пришли к выводу, что мономерные высокоспиновые ацилпероксокомплексы железа(III) являются сильными окислителями, способными окислять углеводороды быстрее, чем превращаться в оксокомплексы железа путем расщепления O–O связи. Принимая во внимание наши данные, как высокоспиновые, так и низкоспиновые негемовые ацилпероксокомплексы железа(III) можно рассматривать как возможные активные частицы энантиоселективного эпокси́дирования олефинов.

Относительно высокие *цис/транс*-соотношения в эпокси́дировании *Z*-стильбена каталитическими системами на основе комплекса **2** и *m*-CPBA (33-37, таблица 11, эксп. 10-12) аналогичны *цис/транс*-соотношениям для некатализированной реакции Прилежаева (30, таблица 11, эксп. 13), что может служить доказательством согласованного механизма эпокси́дирования с участием ацилпероксокомплекса железа(III). Эпокси́дирование *Z*-β-метилстирола каталитической системой **2/m**-CPBA в присутствии воды, обогащенной изотопом ¹⁸O, показывает нулевое включение метки ¹⁸O в эпоксид (таблица 12, эксп. 3), что свидетельствует о механизме эпокси́дирования, отличном от такового с участием оксокомплексов железа(V).

Возможный механизм эпокси́дирования таким окислителем как *m*-CPBA представлен на рисунке 47. На этом рисунке «S» обозначает вспомогательный лиганд (растворитель или добавка карбоновой кислоты). Согласно каталитическим результатам лиганд «S» оказывает незначительное влияние на энантиоселективность эпокси́дирования (таблица 10) и стереоселективность (таблица 11).

Что касается «эпокси́дирования «надуксусной кислотой», по нашим данным присутствие остаточного H₂O₂ в растворах CH₃CO₃H может приводить к существованию двух типов активных частиц, [(L)Fe^{III}(κ₂-OOC(O)CH₃)]²⁺ и [(L)Fe^V=O(OC(O)CH₃)]²⁺, которые могут влиять на результат эпокси́дирования.

Отсутствие влияния добавок карбоновых кислот на энантиоселективность эпокси́дирования халкона (таблица 10, эксп. 17-19 и 24-26) указывает на преимущественное

энантиоселективное эпокси́дирование халкона ацилпероксокомплексом железа(III) при 0 °С в системах с надуксусной кислотой (рисунок 47), несмотря на обнаружение оксокомплексов железа(V) в этих системах при –70 °С.

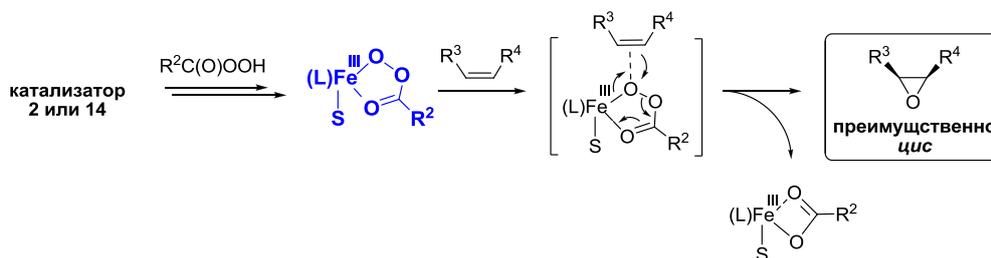


Рисунок 47 – Предлагаемая последовательность превращений для асимметрического эпокси́дирования олефинов пероксокарбонными кислотами в присутствии аминопиридиновых комплексов железа **2** или **14**. «*S*» обозначает координированную молекулу растворителя или карбоновой кислоты

В принципе, возможен баланс между механизмами, с участием этих двух эпокси́дирующих агентов, который может зависеть от доли $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ и H_2O_2 в смеси, а также от их относительной реакционной способности. Поэтому результаты эпокси́дирования системами, содержащими надуксусную кислоту, следует интерпретировать с учетом представленных данных.

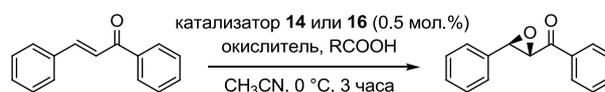
4.5 Энантиоселективное эпокси́дирование олефинов каталитическими системами на основе комплексов железа **14** и **16**

Проведено сравнение каталитических систем, содержащих интермедиаты $S = 1/2$ (**14a^{AA}** и **14a^{EHA}**) и $S = 3/2$ (**16a^{AA}** и **16a^{EHA}**), в асимметрическом эпокси́дировании халкона (таблица 13). Система **16**/ H_2O_2 /AA оказалась значительно более энантиоселективной, чем **14**/ H_2O_2 /AA (Э.И. 86 и 63%, таблица 13, эксп. 6 и 1), и система **16**/ H_2O_2 /EHA более энантиоселективна, чем **14**/ H_2O_2 /EHA (Э.И. 94 и 82 %, таблица 13, эксп. 7 и 2). Чтобы быть более энантиоселективным, интермедиат **16a^{AA}**, который ведет окисление в системе **16**/ H_2O_2 /AA, должен быть менее реакционноспособным, чем **14a^{AA}**, обнаруженный в системе **14**/ H_2O_2 /AA. Действительно, **14a^{AA}** быстро реагирует с циклогексеном даже при –85 °С, когда **16a^{AA}** демонстрирует сравнимую реакционную способность только при –40 °С. Эти данные показывают, что предполагаемый высокоспиновый интермедиат $S = 3/2$ **16a^{AA}** менее реакционноспособен, но более энантиоселективен в окислении халкона, чем его низкоспиновый аналог ($S = 1/2$) **14a^{AA}**.

Каталитические системы **16**/ $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, **16**/ $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ /AA и **16**/ $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ /EHA показывают практически идентичные значения энантиоселективностей (Э.И. 83–84%, таблица 13, эксп. 8-10). Такая же картина наблюдалась для систем **14**/ $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, **14**/ $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ /AA и **14**/ $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ /EHA (Э.И. 67%, таблица 13, эксп. 3-5). В обоих случаях наличие и природа

добавки (либо АА, либо ЕНА) не влияет на выход эпоксида и Э.И., что позволяет предположить, что активные частицы, переносящие кислород, не содержат фрагментов карбоновых кислот.

Таблица 13 – Асимметричное эпоксидование халкона различными окислителями, катализируемое комплексами **14** и **16**^a



№	катализатор	окислитель	добавка	выход эпоксида (%) ^б	Э.И. (%) ^в
1	14	H ₂ O ₂	АА	75	63
2	14	H ₂ O ₂	ЕНА	89	82
3	14	CH ₃ CO ₃ H	–	54	67
4	14	CH ₃ CO ₃ H	АА	49	67
5	14	CH ₃ CO ₃ H	ЕНА	53	67
6	16	H ₂ O ₂	АА	20	86
7	16	H ₂ O ₂	ЕНА	33	94
8	16	CH ₃ CO ₃ H	–	99	83
9	16	CH ₃ CO ₃ H	АА	99	83
10	16	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*).

Напротив, системы **16**/H₂O₂/АА и **16**/H₂O₂/ЕНА, **14**/H₂O₂/АА и **14**/H₂O₂/ЕНА показали существенно различную энантиоселективность (Э.И. 86 и 94%, таблица 13, эксп. 6 и 7; Э.И. 63 и 82%, эксп. 1 и 2), для различных карбоновых кислот.

Ранее мы предполагали, что окисляющими агентами в каталитических системах **14**/CH₃CO₃H/RCOOH являются ацилпероксокомплексы железа(III), в то время как оксокомплексы железа(V) осуществляют окисление в системах **14**/H₂O₂/RCOOH [181]. В первом случае κ^2 -координированный ацилпероксо- фрагмент блокирует центральный атом железа от координации карбоновой кислоты, и, следовательно, энантиоселективность эпоксибования халкона оказывается нечувствительна к природе добавки карбоновой кислоты. В последнем случае анион карбоновой кислоты включается в структуру активного

интермедиата $[(L)Fe^V=O(OC(O)R)]^{2+}$, и, следовательно, природа карбоновой кислоты влияет на энантиоселективность. При этом можно также предположить, что эпокси́дирование халкона каталитическими системами **16**/CH₃CO₃H/AA и **16**/CH₃CO₃H/ЕНА преимущественно осуществляет ацилпероксокомплекс железа(III) ($S = 5/2$) $[(PDP^{NMe_2})Fe^{III}(\kappa^2-OOC(O)CH_3)]^{2+}$ (**16c**). К сожалению, прямое обнаружение **16c** с помощью спектроскопии ЭПР, скорее всего, невозможно, поскольку предполагаемые высокоспиновые частицы **16c** должны иметь сигнал ЭПР при $g = 4.3$, который перекрывается с интенсивным сигналом от стабильного комплекса $[(PDP^{NMe_2})Fe^{III}(\kappa^2-OC(O)CH_3)]^{2+}$ (**16b^{AA}**), который имеет наибольшую концентрацию среди ЭПР активных комплексов железа, присутствующих в реакционном растворе (рисунок 35а,в).

4.6 Заключение

Установлена высокая реакционная способность обнаруженных железо-кислородных интермедиатов в реакциях эпокси́дирования таких электрононасыщенных субстратов, как циклогексен, *цис*- β -метилстирол и октен-1 при температуре -85°C , и сделан вывод, что они являются активными частицами селективного эпокси́дирования в изученных системах. Близкие значения g -факторов обнаруженных частиц и известного комплекса, содержащего фрагмент $Fe^V=O$, а также их высокая реакционная способность по отношению к олефинам позволили выдвинуть предположение о том, что обнаруженные частицы являются оксокомплексами железа(V). Предложен механизм C=C эпокси́дирования рассмотренными каталитическими системами.

Проведено сравнение каталитических систем, содержащих высокоспиновые ($S = 3/2$) и низкоспиновые ($S = 1/2$) оксокомплексы железа в асимметрическом эпокси́дировании халкона. Показано, что системы, в которых наблюдаются высокоспиновые активные частицы, демонстрируют более высокую энантиоселективность (Э.И.) в эпокси́дировании халкона. Прямые исследования реакционной способности показали, что высокоспиновые интермедиаты менее реакционноспособны в эпокси́дировании циклогексена, чем низкоспиновые. Пониженная реакционная способность высокоспиновых интермедиатов хорошо согласуется с более высокой энантиоселективностью соответствующих каталитических систем в эпокси́дировании халкона.

Как уже было показано в предыдущей главе, электронная структура наблюдаемых низкоспиновых интермедиатов зависит от природы карбоновой кислоты. В зависимости от типа интермедиата (с большой или с малой анизотропией g -фактора) наблюдается различная энантиоселективность в эпокси́дировании халкона и бензалиденацетона соответствующими каталитическими системами. Интермедиаты с малой анизотропией g -фактора демонстрируют более высокую энантиоселективность и могут быть отнесены к оксокомплексам типа $[(PDP)Fe^{IV}=O(^*OC(O)R)]^{2+}$ или $[(PDP)^*Fe^{IV}=O(^*OC(O)R)]^{2+}$. Их более высокая

энантиоселективность может быть обусловлена дополнительной стабилизацией неспаренного электрона посредством делокализации на лиганде или карбоксильном фрагменте. Электронная структура железокислородных интермедиатов с большой анизотропией g -фактора пока остается дискуссионной.

Природа активных частиц каталитических систем на основе комплексов железа с лигандами семейства PDP зависит от типа используемого окислителя (H_2O_2 , R_1OOH , $\text{R}_1 = t\text{-Bu}$ и 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 полученных данных можно выделить следующие основные детали механизма эпоксирирования с участием различных окислителей: (1) перенос кислорода от $[(L)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOR}_1)(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ к олефину с образованием ациклического, предположительно радикального интермедиата для систем **2(14)**/ R_1OOH , (2) в системах **2(14)**/ H_2O_2 / RCOOH и **2(14)**/ R_1OOH / RCOOH интермедиат $[(L)\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}(\text{OC}(\text{O})\text{R})]^{2+}$ осуществляет эпоксирирование с образованием ациклического, предположительно катионного интермедиата, и (3) при эпоксирировании каталитической системой **2(14)**/ $\text{R}_2\text{C}(\text{O})\text{OOH}$ / RCOOH осуществляется согласованный перенос кислорода от ацилпероксокомплекса железа(III) $[(L)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOC}(\text{O})\text{R}_2)]^{2+}$ к олефину.

ГЛАВА 5. ОКСОКОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА(V) В ОКИСЛЕНИИ АЛКАНОВ

5.1 Прямая оценка методом ЭПР константы скорости второго порядка реакции оксокомплексов железа(V) с алканами

Каталитические системы **14**/CH₃CO₃H/AA, **14**/CH₃CO₃H/EHA, **14**/H₂O₂/AA и **14**/H₂O₂/EHA демонстрируют практически одинаковые спектры ЭПР интермедиатов **14a**^{AA} ($g_1 = 2.071$, $g_2 = 2.007$, $g_3 = 1.960$) и **14a**^{EHA} ($g_1 = 2.070$, $g_2 = 2.007$, $g_3 = 1.958$). Интермедиат **14a**^{AA} был отнесен к оксокомплексу железа [(PDP*)⁺Fe^{IV}=O(OC(O)CH₃)]²⁺ (см. Главу 4). Установлено, что **14a**^{AA} быстро реагирует с рядом алкенов при -85 °С (Глава 4). Интересно было исследовать реакционную способность **14a**^{AA} по отношению к алканам. Наиболее удобной системой для таких исследований была система **14**/CH₃CO₃H/AA, в которой сразу после смешения реагентов при -70 °С наблюдалась максимальная начальная концентрация **14a**^{AA} (10% от исходной концентрации железа в образце). Интенсивный сигнал ЭПР интермедиата **14a**^{AA} позволял с достаточной точностью измерять константу скорости гибели **14a**^{AA} при -70 °С и влияние добавок различных алканов на эту константу скорости.

Гибель частицы **14a**^{AA} при -70 °С подчиняется кинетике первого порядка с константой скорости $k_1 = (1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ (рисунок 48). В присутствии циклогексана распад **14a**^{AA} существенно ускоряется и описывается эффективной константой скорости $k_{\text{набл(Н)}} = k_1 + k_2[\text{C}_6\text{H}_{12}]$, где $k_2 = (2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ (рисунок 49) [180]. При использовании циклогексана-d₁₂ вместо циклогексана для образца **14**/CH₃CO₃H/AA/C₆D₁₂ ([Fe]:[CH₃CO₃H]:[AA]:[C₆D₁₂] = 1:3:10:50, [Fe] = 0,04 М), было получено значение $k_{\text{набл(D)}} = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, что дает значение кинетического изотопного эффекта $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \approx 8$ при -70 °С. Этот результат хорошо соответствует значению, определенному из каталитических данных для системы **14**/CH₃CO₃H/AA при 0 °С (КИЭ = 4), с учетом различных температур. Для сравнения в литературе для окисления циклогексана оксокомплексом **4a** (рисунок 4) получено значение КИЭ = 5 при -40 °С [183].

Циклооктан имеет более слабую С–Н связь, чем циклогексан (BDE = 95,7 ккал/моль для C₈H₁₆ и 99,5 ккал/моль для C₆H₁₂) [211]. Можно ожидать, что значение k_2 для окисления циклооктана комплексом **14a**^{AA} будет больше, чем для циклогексана. Действительно, для циклооктана было получено значение $k_2 = (1,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$, которое на порядок больше соответствующего значения для циклогексана, $k_2 = (2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$. Распад **14a**^{AA} в присутствии соединений с более слабыми С–Н связями (этилбензол, BDE = 87 ккал/моль и кумол, BDE = 84,8 ккал/моль) [211] при -70 °С был слишком быстрым для надежных измерений скорости методом ЭПР ($k_2 > 0,1 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$).

Гибель $14a^{AA}$ при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ в каталитической системе $14/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ЕНА}$ ($[\text{Fe}]:[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{ЕНА}] = 1:3:10$, $[\text{Fe}] = 0,04\text{ M}$) подчиняется кинетике первого порядка с константой скорости $k_1 = (3,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}\text{ c}^{-1}$.

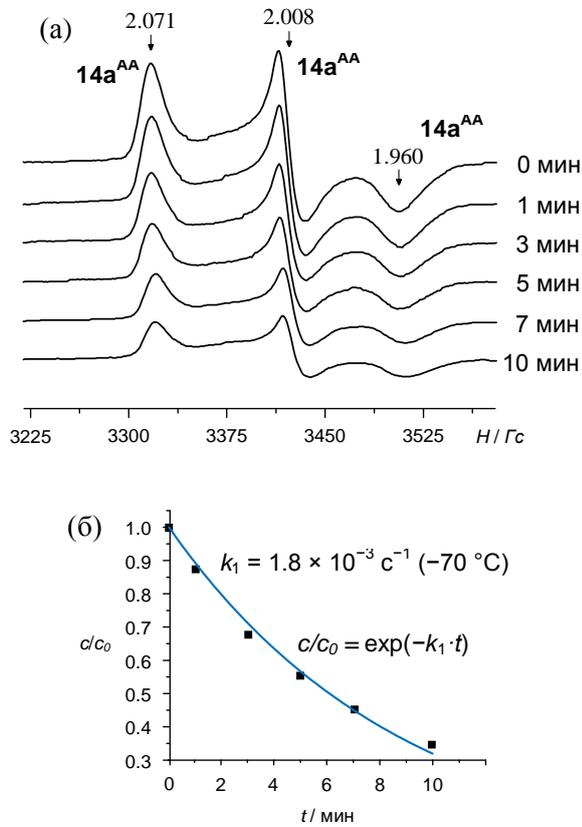


Рисунок 48 – (а) Спектр ЭПР ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) образца $14/\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}/\text{AA}$ ($[\text{Fe}]:[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]:[\text{AA}] = 1:3:10$, $[\text{Fe}] = 0.04\text{ M}$), замороженного сразу после смешения реагентов в течение 2 мин при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ в смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ ($v/v = 1.8:1$), и выдерживания образца при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ различное время. (б) Относительная концентрация $14a^{AA}$ (c/c_0) от времени, рассчитанная из данных ЭПР по уменьшению сигнала частицы

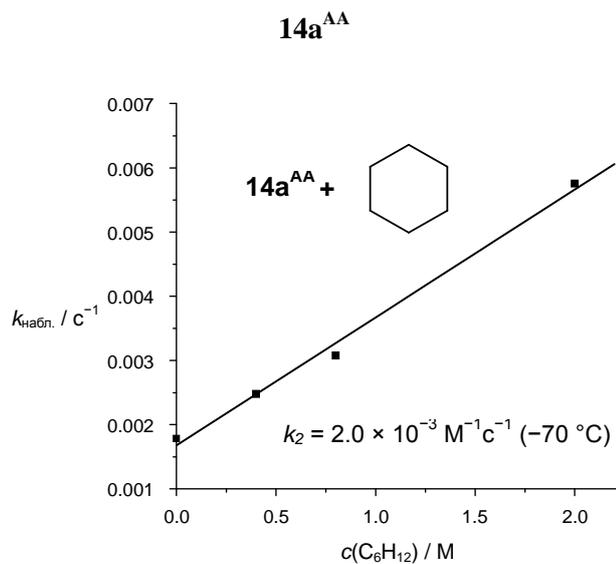


Рисунок 49 – Кинетические данные для реакции $14a^{AA}$ с циклогексаном при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$

В присутствии циклогексана распад $14a^{EHA}$ при $-70\text{ }^\circ\text{C}$ описывается эффективной константой скорости $k_{набл} = k_1 + k_2[C_6H_{12}]$, где $k_2 = (2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Видно, что реакционная способность $14a^{EHA}$ по отношению к циклогексану лишь немного выше, чем реакционная способность $14a^{AA}$ (таблица 14).

Таблица 14 – Кинетические данные для неустойчивых комплексов железа $S = 1/2$, образующихся в каталитических системах на основе комплексов железа с N_4 -донорными аминопиридиновыми лигандами

частицы	$k_1 (\text{с}^{-1})^a$	$k_2 \text{ с } C_6H_{12} (\text{M}^{-1}\text{с}^{-1})^b$
$14a^{AA}$	1.8×10^{-3}	2×10^{-3}
$14a^{EHA}$	3.3×10^{-3}	2.6×10^{-3}
$13a^{AA}$	4×10^{-3}	– ^c
$13a_1^{EHA}$	2×10^{-3}	– ^c
$13a_2^{EHA}$	1×10^{-3}	3×10^{-3}
$4a^{AA}$	$7 \times 10^{-3}^d$	3.8^d

^a Константа скорости распада частицы при $-70\text{ }^\circ\text{C}$. ^b Константа скорости второго порядка для реакции с циклогексаном при $-70\text{ }^\circ\text{C}$. ^c Реакция с циклогексаном при $-70\text{ }^\circ\text{C}$ не наблюдается. ^d Константа не определена в силу быстрого превращения $13a_1^{EHA}$ в $13a_2^{EHA}$. ^e При $-35\text{ }^\circ\text{C}$.

Неожиданно было обнаружено, что в каталитических системах $13/H_2O_2/AA$ и $13/CH_3CO_3H/AA$ в спектре ЭПР наблюдаются сигналы единственного нестабильного интермедиата $13a^{AA}$ ($g_1 = 2.076$, $g_2 = 2.011$, $g_3 = 1.964$) (рисунок 50а), в то время как каталитические системы $13/H_2O_2/EHA$ и $13/CH_3CO_3H/EHA$ демонстрируют спектры ЭПР двух нестабильных частиц $13a_1^{EHA}$ ($g_1 = 2.071$, $g_2 = 2.004$, $g_3 = 1.963$) и $13a_2^{EHA}$ ($g_1 = 2.076$, $g_2 = 2.011$, $g_3 = 1.964$) (рисунок 50б). В первый момент времени после смешения реагентов при $-70\text{ }^\circ\text{C}$, концентрация $13a_1^{EHA}$ была больше, чем концентрация $13a_2^{EHA}$; затем, $13a_1^{EHA}$ быстро превращался в $13a_2^{EHA}$. Параметры ЭПР $13a_1^{EHA}$ и $13a_2^{EHA}$ характерны для оксокомплексов железа(V).

Недавно два типа интермедиатов были зафиксированы методом УФ спектроскопии в системе $1/H_2O_2/AA$ [212]. Один из этих интермедиатов имел спектр ЭПР, аналогичный спектру ЭПР частицы $13a_2^{EHA}$. Заключение о существовании другого менее устойчивого интермедиата сделано на основании наблюдения соответствующей полосы в УФ спектре. Высказано предположение о существовании равновесия между двумя таутомерными формами $[(\text{TPA})\text{Fe}^{IV}=\text{O}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)]^{2+}$ и $[(\text{TPA})\text{Fe}^V=\text{O}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)]^{2+}$ [212]. По аналогии $13a_1^{EHA}$ может быть отнесен к $[(\text{TPA}^*)\text{Fe}^{IV}=\text{O}(\text{OC}(\text{O})\text{R})]^{2+}$, в то время как $13a_2^{EHA}$ к $[(\text{TPA}^*)\text{Fe}^V=\text{O}(\text{OC}(\text{O})\text{R})]^{2+}$ или $[(\text{TPA}^*)\text{Fe}^{IV}=\text{O}(\text{OC}(\text{O})\text{R})]^{2+}$ ($\text{RCOON} = \text{EHA}$). Очевидно, что необходимы дальнейшие исследования для проверки данной гипотезы.

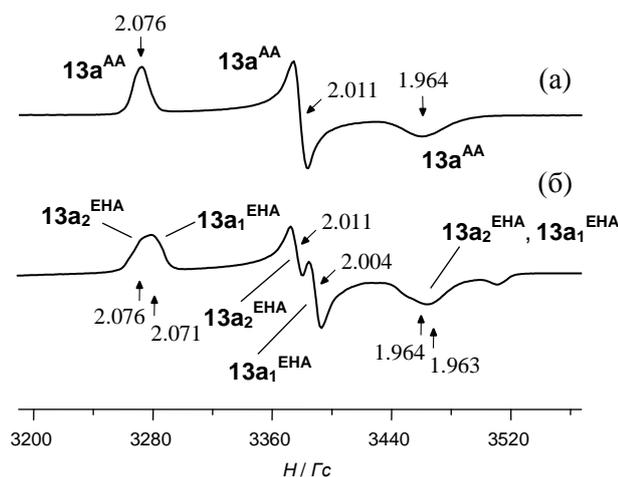


Рисунок 50 – Спектры ЭПР ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) образцов (а) $\mathbf{13}/\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}/\text{AA}$ и (б) $\mathbf{13}/\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}/\text{EHA}$ ($[\text{Fe}]:[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]:[\text{RCOOH}] = 1:3:10$, $[\text{Fe}] = 0.04\text{ M}$), замороженных сразу после 2 мин после смешения реагентов при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. В качестве растворителя использовалась смесь $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ ($v/v = 1.8:1$)

Очень интересно оценить реакционную способность частиц $\mathbf{13a}^{\text{AA}}$, $\mathbf{13a}_1^{\text{EHA}}$ и $\mathbf{13a}_2^{\text{EHA}}$ в окислении алканов. В отличие от частиц $\mathbf{14a}^{\text{AA}}$ и $\mathbf{14a}^{\text{EHA}}$, константа скорости первого порядка для распада частицы $\mathbf{13a}^{\text{AA}}$ при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (таблица 14) не изменялась при добавлении 50 экв. циклогексана при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. По-видимому, оксокомплексы железа $\mathbf{14a}^{\text{AA}}$ и $\mathbf{14a}^{\text{EHA}}$ являются более реакционноспособными, чем $\mathbf{13a}^{\text{AA}}$. Оцененная константа скорости второго порядка $k_2 = (3.0 \pm 0.5) \times 10^{-3}\text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ для реакции $\mathbf{13a}_2^{\text{EHA}}$ с циклогексаном при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ была близка к таковой для $\mathbf{14a}^{\text{EHA}}$ ($k_2 = (2.6 \pm 0.5) \times 10^{-3}\text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$, таблица 14). Реакционная способность $\mathbf{13a}_1^{\text{EHA}}$ по отношению к циклогексану при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ не была измерена из-за быстрого превращения $\mathbf{13a}_1^{\text{EHA}}$ в $\mathbf{13a}_2^{\text{EHA}}$.

5.2 Окисление циклогексана и адамантана каталитическими системами на основе комплексов железа семейств $\text{Fe}(\text{PDP})$ и $\text{Fe}(\text{TPA})$

5.2.1 Влияние природы карбоновой кислоты на селективность окисления

5.2.1.1 Каталитические системы $\mathbf{1}, \mathbf{2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{RCOOH}$ в хемоселективном окислении циклогексана

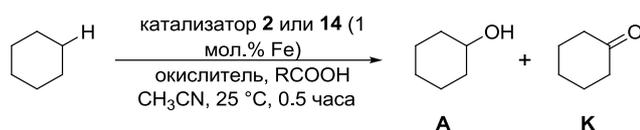
Каталитические системы $\mathbf{2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{AA}$ и $\mathbf{2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{EHA}$ содержат интермедиаты $\mathbf{2a}^{\text{AA}}$ и $\mathbf{2a}^{\text{EHA}}$ с резко отличающимися спектрами ЭПР, что отражает разницу их электронного строения. Хотя структура $\mathbf{2a}^{\text{AA}}$ остается дискуссионной, интересно сопоставить каталитические системы с $g_{\text{max}} 2.7$ и $g_{\text{max}} 2.07$ в хемоселективном окислении циклогексана.

Циклогексан является одним из наиболее широко используемых «тестовых субстратов» для каталитического окисления С–Н связей, так как отношение продуктов окисления (соотношение циклогексанол/циклогексанон, А/К) позволяет различить механизм свободно-радикального окисления и механизм с участием металл-кислородных частиц. В первом случае

отношение А/К близко к 1, тогда как для второго механизма отношение А/К может быть намного больше 1 (в избытке субстрата).

Было обнаружено, что каталитические системы $2/H_2O_2/AA$ и $2/H_2O_2/EHA$, содержащие различные активные частицы $2a^{AA}$ и $2a^{EHA}$, обеспечивают аналогичные выходы продуктов окисления циклогексана и то же отношение А/К = 4,5, что является типичным для окисления металл-кислородными частицами (таблица 15, эксп. 2 и 3) [20, 183, 213].

Таблица 15 – Окисление циклогексана различными окислителями, катализируемое комплексами **2** и **14**



№	катализатор	окислитель	добавка	выход спирта (%) ^a	соотношение А/К
1	2	H ₂ O ₂	–	44	3.5
2	2	H ₂ O ₂	AA	66	4.5
3	2	H ₂ O ₂	EHA	62	4.5
4	2	CH ₃ CO ₃ H	–	56	2.7
5	2	CH ₃ CO ₃ H	AA	43	2.8
6	2	CH ₃ CO ₃ H	EHA	60	2.8
7	2	<i>m</i> -CPBA	–	18	0.6
8	2	<i>m</i> -CPBA	AA	16	0.6
9	2	<i>m</i> -CPBA	EHA	12	0.5
10	14	H ₂ O ₂	–	38	3.4
11	14	H ₂ O ₂	AA	68	4.3
12	14	H ₂ O ₂	EHA	60	4.7
13	14	CH ₃ CO ₃ H	–	55	3.0
14	14	CH ₃ CO ₃ H	AA	64	3.7
15	14	CH ₃ CO ₃ H	EHA	62	3.7
16	14	<i>m</i> -CPBA	–	15	0.7
17	14	<i>m</i> -CPBA	AA	14	0.5
18	14	<i>m</i> -CPBA	EHA	18	0.7
19	Fe(OTf) ₂	H ₂ O ₂	–	0.2	1.7
20	Fe(OTf) ₂	H ₂ O ₂	AA	0.1	1.7
21	Fe(OTf) ₂	CH ₃ CO ₃ H	–	1.0	1.2

22	Fe(OTf) ₂	CH ₃ CO ₃ H	AA	0.8	1.1
23	Fe(OTf) ₂	<i>m</i> -CPBA	–	0.6	1.2
24	Fe(OTf) ₂	<i>m</i> -CPBA	AA	0.4	1.1

Условия реакции: циклогексан (1000 мкмоль), окислители, H₂O₂, CH₃CO₃H, *m*-CPBA (11 мкмоль), добавка, RCOOH (110 мкмоль), загрузка катализатора или Fe(OTf)₂ 1 мкмоль железа, T = 25 °C, окислитель добавлялся шприцевым насосом в течение 25 минут, смесь перемешивалась в течение дополнительных 5 мин с последующим анализом методом ГХ. ^a Рассчитан по окислителю.

В то же время системы **2**/H₂O₂/AA и **2**/H₂O₂/ЕНА показали различные выходы и энантиоселективность при эпоксирировании халкона (Э.И. 63 и 82%, соответственно) [54, 179]. Таким образом, энантиоселективность С=С эпоксирирования более чувствительна к электронной структуре интермедиата, чем хемоселективность окисления циклогексана.

Каталитические системы **14**/H₂O₂/AA и **14**/H₂O₂/ЕНА содержат интермедиаты **14a**^{AA} и **14a**^{ЕНА} с очень близкими спектрами ЭПР. Селективности окисления циклогексана системами **14**/H₂O₂/AA и **14**/H₂O₂/ЕНА также были близки (А/К = 4.3 для первой системы и 4.7 для второй, таблица 15, эксп. 11 и 12). Можно видеть, что каталитические системы на основе комплексов **2** и **14** с лигандами PDP и PDP* демонстрируют близкие отношения А/К (4.3-4.7) при окислении циклогексана пероксидом водорода независимо от природы карбоновой кислоты, используемой в качестве добавки.

Следует отметить, что при окислении циклогексана пероксидом водорода в присутствии простой соли железа (Fe(OTf)₂·2CH₃CN) наблюдались незначительные выходы циклогексанола (≤0.1 TON на атом железа) и низкие отношения А/К (1.1–1.7, таблица 15, эксп. 19-24). Комплексы железа с аминопиридиновыми лигандами позволяют достичь значительно более высоких выходов циклогексанола при окислении циклогексана пероксидом водорода (6.0–6.8 TON на один атом железа, таблица 15, эксп. 2, 3, 11, 12) чем трифлат железа(II) (0.01–0.02 TON, таблица 15, эксп. 19, 20), что демонстрирует ключевую роль полидентатных *N*-донорных лигандов в стабилизации высоковалентных оксокомплексов железа. Вышеперечисленные каталитические системы на основе комплексов **2** и **14** демонстрируют большие значения отношения А/К со значениями в диапазоне 4.3–4.7 по сравнению со значениями А/К = 1.7 для трифлата железа(II).

5.2.1.2 Каталитические системы **1**(**13**)/H₂O₂/RCOOH в хемоселективном окислении циклогексана

Каталитические системы **1**(**13**)/H₂O₂/RCOOH демонстрируют меньшие конверсии, чем системы **2**(**14**)/H₂O₂/RCOOH (10-32% и 38-68%, таблица 15 и таблица 16, эксп. 1-3, 10-12). Системы **1**/H₂O₂/AA и **1**/H₂O₂/ЕНА содержат интермедиаты **1a**^{AA} (рисунок 51a) и **1a**^{ЕНА} с

практически идентичными спектрами ЭПР. Поэтому неудивительно, что отношения А/К для этих систем близки (5.3 и 4.9, таблица 16, эксп. 2 и 3).

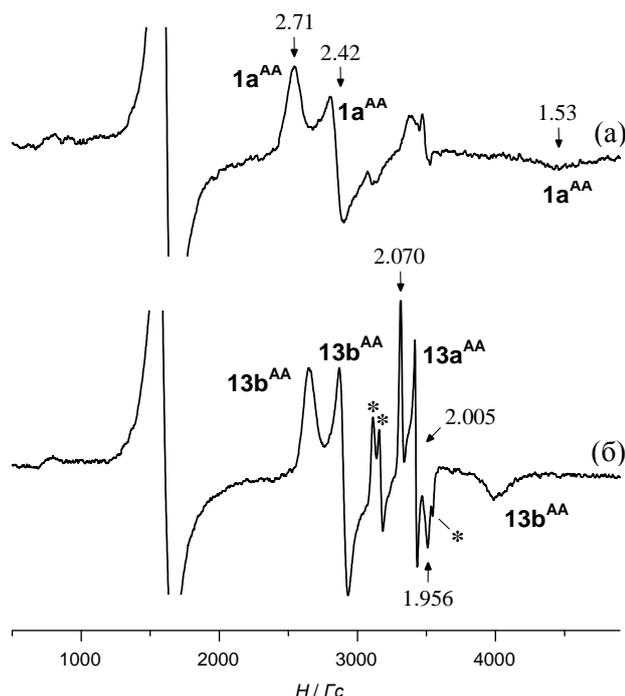


Рисунок 51 – Спектры ЭПР ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) образцов (а) $1/\text{H}_2\text{O}_2/\text{AA}$ ($[\mathbf{1}]:[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{AA}] = 1:3:10$), замороженного сразу после смешения реагентов в течение 2 мин при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ и (б) $13/\text{H}_2\text{O}_2/\text{AA}$ ($[\mathbf{13}]:[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{AA}] = 1:3:10$), замороженного сразу после смешения реагентов в течение 2 мин при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. $[\text{Fe}] = 0.04\text{ M}$ в обоих образцах. Звездочки обозначают сигналы $[(\text{TPA}^*)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH})(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)]^{2+}$. 13b^{AA} соответствует $[(\text{TPA}^*)\text{Fe}^{\text{III}}(\kappa^2\text{-OC}(\text{O})\text{CH}_3)]^{2+}$

В системе $13/\text{H}_2\text{O}_2/\text{AA}$ наблюдается спектр ЭПР интермедиата 13a^{AA} ($g_1 = 2,070$, $g_2 = 2,005$, $g_3 = 1,956$, рисунок 51б), исчезающий с периодом полураспада ($\tau_{1/2} = 5$ минут при $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$). В каталитической системе $13/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ЕНА}$ было обнаружено два интермедиата, $13\text{a}_1^{\text{ЕНА}}$ ($g_1 = 2,069$, $g_2 = 2,004$, $g_3 = 1,960$), который превращается в другую частицу $13\text{a}_2^{\text{ЕНА}}$ ($g_1 = 2,074$, $g_2 = 2,011$, $g_3 = 1,961$) (рисунок 52) в течение 15-20 мин при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. $13\text{a}_2^{\text{ЕНА}}$ распадается с $\tau_{1/2}$ в течение 5 мин при $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Близкое сходство спектров ЭПР $13\text{a}_1^{\text{ЕНА}}$ и $13\text{a}_2^{\text{ЕНА}}$ предполагает их близкие структуры. В предыдущем разделе рассмотрены некоторые варианты возможного строения $13\text{a}_1^{\text{ЕНА}}$ и $13\text{a}_2^{\text{ЕНА}}$.

Система $13/\text{H}_2\text{O}_2/\text{AA}$, содержащая интермедиат 13a^{AA} , демонстрирует отношение А/К, равное 6.7 в окислении циклогексана (таблица 16, эксп. 11). Величины отношения А/К близки для систем с интермедиатами, у которых $g_{\text{max}} 2.7$ и $g_{\text{max}} 2.07$ (6.7 и 7, таблица 16, эксп. 11 и 12). Таким образом, хемоселективность окисления циклогексана пероксидом водорода (отношение А/К) близка для каталитических систем, в которых наблюдаются интермедиаты $g_{\text{max}} 2.7$ и $g_{\text{max}} 2.07$.

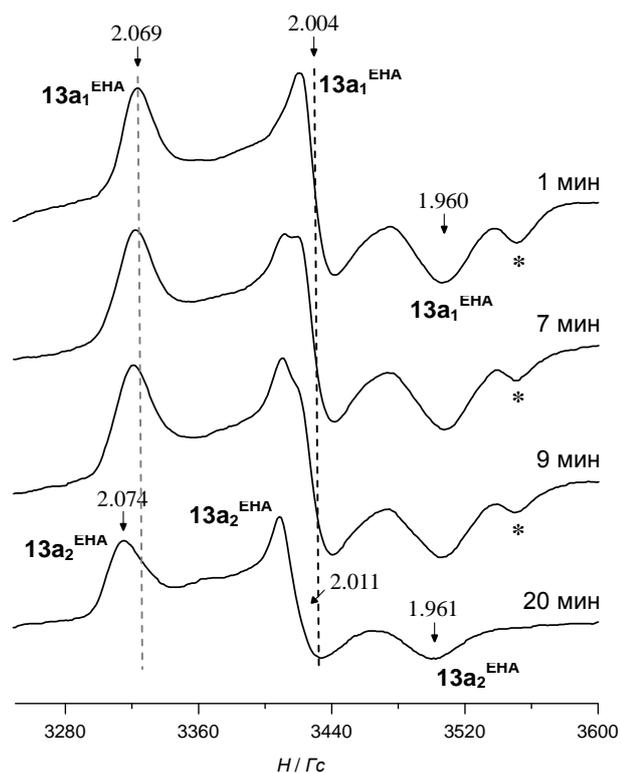
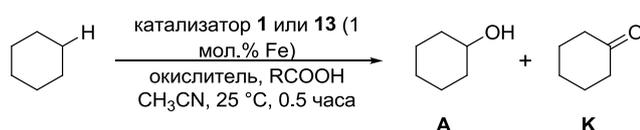


Рисунок 52 – Спектры ЭПР ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) образца **13**/ H_2O_2 /ЕНА ($[\text{Fe}]:[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{ЕНА}] = 1:3:10$, $[\text{Fe}] = 0.04\text{ M}$), замороженного сразу после смешения реагентов в течение 2 мин при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, и выдерживания образца в течение различного времени при одной температуре. Звездочкой обозначены сигналы гидропероксокомплекса железа $[(\text{TPA}^*)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OON})(\text{OC}(\text{O})\text{R})]^{2+}$

Таблица 16 – Окисление циклогексана различными окислителями, катализируемое комплексами **1** и **13**



№	катализатор	окислитель	добавка	выход спирта (%) ^a	соотношение А/К
1	1	H_2O_2	–	10	3.5
2	1	H_2O_2	АА	20	5.3
3	1	H_2O_2	ЕНА	11	4.9
4	1	$\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$	–	6	2.8
5	1	$\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$	АА	5	2.4
6	1	$\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$	ЕНА	9	4.6
7	1	<i>m</i> -CPBA	–	22	2.1
8	1	<i>m</i> -CPBA	АА	19	2.0
9	1	<i>m</i> -CPBA	ЕНА	29	3.2
10	13	H_2O_2	–	10	4.1
11	13	H_2O_2	АА	28	6.7

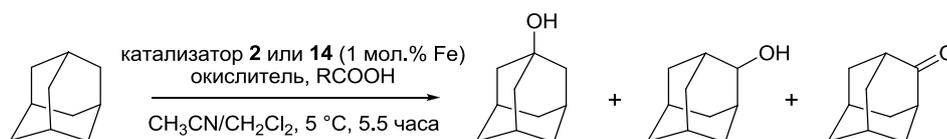
12	13	H ₂ O ₂	ЕНА	32	7.0
13	13	CH ₃ CO ₃ H	–	4	2.1
14	13	CH ₃ CO ₃ H	АА	4	2.5
15	13	CH ₃ CO ₃ H	ЕНА	5	4.1
16	13	<i>m</i> -CPBA	–	14	2.8
17	13	<i>m</i> -CPBA	АА	16	4.4
18	13	<i>m</i> -CPBA	ЕНА	9	4.1

Условия реакции: циклогексан (1000 мкмоль), окислители, H₂O₂, CH₃CO₃H, *m*-CPBA (11 мкмоль), добавка, RCOOH (110 мкмоль), загрузка катализатора 1 мкмоль железа, T = 25 °C, окислитель добавлялся шприцевым насосом в течение 25 минут, смесь перемешивалась в течение дополнительных 5 мин с последующим анализом методом ГХ. ^a Рассчитан по окислителю.

5.2.1.3 Каталитические системы **2(14)/H₂O₂/RCOOH** в региоселективном окислении адамантана

Окисление адамантана в изученных каталитических системах дает 1-адамантанол в качестве основного продукта, и побочные продукты – 2-адамантанол и 2-адамантанон. Региоселективности (отношения 3°/2°) для систем **2/H₂O₂/АА** и **2/H₂O₂/ЕНА** схожи (41 и 38, таблица 17, эксп. 1 и 2). Каталитические системы, в которых наблюдаются интермедиаты **2a^{АА}** (g_{\max} 2.7) и **2a^{ЕНА}** (g_{\max} 2.07), демонстрируют близкие региоселективности при окислении адамантана, несмотря на резкое различие спектров ЭПР. Каталитические системы **14/H₂O₂/АА** и **14/H₂O₂/ЕНА**, содержащие интермедиаты **14a^{АА}** (g_{\max} 2.07) и **14a^{ЕНА}** (g_{\max} 2.07), демонстрируют отношения 3°/2°, равные 40 и 41 (таблица 17, эксп. 7 и 8), которые практически идентичны таковым для **2/H₂O₂/АА** и **2/H₂O₂/ЕНА**. Таким образом, региоселективность окисления адамантана нечувствительна к природе наблюдаемых интермедиатов (g_{\max} 2.7 и g_{\max} 2.07).

Таблица 17 – Региоселективное окисление адамантана, катализируемое комплексами **2** и **14**



№	катализатор	окислитель	добавка	конверсия (%) ^a = TON	1-ол : 2-ол : 2-он	3°/2° ^b
1	2	H ₂ O ₂	АА	57.4	53.6 : 2.4 : 1.5	41
2	2	H ₂ O ₂	ЕНА	56.6	52.5 : 2.0 : 2.1	38
3	2	CH ₃ CO ₃ H	АА	42.3	39.3 : 0.8 : 2.2	39
4	2	CH ₃ CO ₃ H	ЕНА	49.6	46.0 : 0.9 : 2.7	38
5	2	<i>m</i> -CPBA	АА	8.9	8.0 : 0.8 : 0.1	27
6	2	<i>m</i> -CPBA	ЕНА	16.5	14.4 : 1.7 : 0.4	20
7	14	H ₂ O ₂	АА	45.5	42.3 : 2.1 : 1.1	40

8	14	H ₂ O ₂	ЕНА	52.5	48.9 : 2.1 : 1.5	41
9	14	CH ₃ CO ₃ H	АА	67.1	62.0 : 1.0 : 4.1	36
10	14	CH ₃ CO ₃ H	ЕНА	63.5	58.3 : 0.9 : 4.3	34
11	14	<i>m</i> -CPBA	АА	7.4	6.2 : 0.9 : 0.3	15
12	14	<i>m</i> -CPBA	ЕНА	7.1	5.8 : 1.0 : 0.3	13
13	Fe(OTf) ₂	H ₂ O ₂	АА	0.7	0.4 : 0.2 : 0.2	3
14	Fe(OTf) ₂	CH ₃ CO ₃ H	–	1.8	1.2 : 0.4 : 0.2	6
15	Fe(OTf) ₂	CH ₃ CO ₃ H	АА	1.2	0.8 : 0.3 : 0.1	7

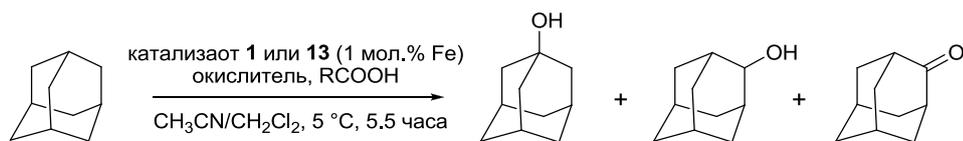
Условия реакции: адамантан (1000 мкмоль), окислители, H₂O₂ (200 мкмоль), CH₃CO₃H, *m*-CPBA (120 мкмоль), добавка, RCOOH (110 мкмоль), загрузка катализатора или Fe(OTf)₂·2CH₃CN 1 мкмоль железа, T = 5 °C, окислитель добавлялся шприцевым насосом в течение 30 минут, смесь перемешивалась в течение дополнительных 5 часов с последующим анализом методом ГХ. ^a Конверсия рассчитана по субстрату. ^б $3^\circ/2^\circ = 3 \times [1\text{-адамантанол}] / ([2\text{-адамантанол}] + [2\text{-адамантанон}])$.

5.2.1.4 Каталитические системы **1(13)/H₂O₂/RCOOH** в региоселективном окислении адамантана

Система **1/H₂O₂/АА**, содержащая интермедиат **1a^{АА}** (g_{\max} 2.7), демонстрирует практически идентичную региоселективность окисления адамантана (отношение $3^\circ/2^\circ$), как и система **13/H₂O₂/АА**, содержащая интермедиат **13a^{АА}** (g_{\max} 2.07) (18 и 17, таблица 18, эксп. 1 и 7). То же самое справедливо для каталитических систем **1/H₂O₂/ЕНА** и **13/H₂O₂/ЕНА**, в которых присутствуют интермедиаты **1a^{ЕНА}** (g_{\max} 2.7) и **13a^{ЕНА}** (g_{\max} 2.07) (12 и 11, таблица 18, эксп. 2 и 8). Следовательно, региоселективности окисления адамантана каталитическими системами на основе комплексов железа с лигандами типа ТРА и PDP практически идентичны для систем с интермедиатами g_{\max} 2.7 и g_{\max} 2.07.

Обобщая результаты окисления циклогексана и адамантана каталитическими системами **2(14)/H₂O₂/RCOOH** и **1(13)/H₂O₂/RCOOH** (RCOOH = АА и ЕНА), можно сделать вывод, что хемоселективность окисления циклогексана (отношение А/К) и региоселективность окисления адамантана (отношение $3^\circ/2^\circ$) аналогичны для каталитических систем, содержащих интермедиаты g_{\max} 2.7 и g_{\max} 2.07. Частицы с g_{\max} 2.07 с предполагаемой структурой Fe^V=O непосредственно реагируют с циклогексаном при низкой температуре [180, 183]. Напротив, до настоящего времени прямая реакционная способность интермедиатов g_{\max} 2.7 по отношению к циклогексану не обнаружена. Природа интермедиатов g_{\max} 2.7 в настоящее время является дискуссионной. Тем не менее близкая хемо- и региоселективность каталитических систем, в которых наблюдаются интермедиаты g_{\max} 2.7 и g_{\max} 2.07, в окислении алканов свидетельствует о близком строении соответствующих частиц.

Таблица 18 – Региоселективное окисление адамантана различными окислителями, катализируемое комплексами **1** и **13**



№	катализатор	окислитель	карбоновая кислота	конверсия(%) ^a = TON	1-ол:2-ол:2-он	3°/2° ^b
1	1	H ₂ O ₂	АА	9.9	8.5 : 1.1 : 0.3	18
2	1	H ₂ O ₂	ЕНА	11.3	9.1 : 1.9 : 0.3	12
3	1	CH ₃ CO ₃ H	АА	33.2	30.0 : 1.6 : 1.6	28
4	1	CH ₃ CO ₃ H	ЕНА	33.5	29.2 : 2.6 : 1.5	21
5	1	<i>m</i> -CPBA	АА	3.3	2.8 : 0.4 : 0.1	17
6	1	<i>m</i> -CPBA	ЕНА	4.5	3.5 : 0.9 : 0.1	11
7	13	H ₂ O ₂	АА	7.4	6.2 : 0.8 : 0.4	17
8	13	H ₂ O ₂	ЕНА	5.7	4.2 : 1.2 : 0.3	11
9	13	CH ₃ CO ₃ H	АА	31.3	28.0 : 0.8 : 2.5	25
10	13	CH ₃ CO ₃ H	ЕНА	34.5	28.9 : 3.3 : 2.3	15
11	13	<i>m</i> -CPBA	АА	8.1	7.1 : 0.8 : 0.2	19
12	13	<i>m</i> -CPBA	ЕНА	11.9	9.4 : 2.3 : 0.2	11

Условия реакции: адамантан (1000 мкмоль), окислители, H₂O₂ (200 мкмоль), CH₃CO₃H, *m*-CPBA (120 мкмоль), добавка, RCOOH (110 мкмоль), загрузка катализатора 1 мкмоль железа, T = 5 °C, окислитель добавлялся шприцевым насосом в течение 30 минут, смесь перемешивалась в течение дополнительных 5 часов с последующим анализом методом ГХ. ^a Конверсия рассчитана по субстрату. ^b 3°/2°=3×[1-адамantanол]/([2-адамantanол]+[2-адамantanон]).

5.2.2 Влияние природы окислителя на механизм окисления

5.2.2.1 Каталитические системы **2**(**14**)/R²CO₃H/RCOOH (R² = CH₃, 3-Cl-C₆H₄) в

хемоселективном окислении циклогексана

Анализ спектров ЭПР каталитических систем **14**/*m*-CPBA/АА и **14**/*m*-CPBA/ЕНА при –70 °C показывает, что в этих системах присутствует только один тип частиц, потенциально активных в окислении, а именно ацилпероксокомплекс [(PDP*)Fe^{III}(OOC(O)C₆H₄-3-Cl)]²⁺ (**14c'**) (g₁ = 2,52, g₂ = 2,41, g₃ = 1,80) [181]. Эти системы были протестированы в окислении циклогексана при 25 °C. Для систем **14**/*m*-CPBA/АА и **14**/*m*-CPBA/ЕНА отношения А/К были низкими (0.5-0.7, таблица 15, эксп. 17 и 18). Более того, выход продуктов окисления для систем **14**/*m*-CPBA/АА и **14**/*m*-CPBA/ЕНА был в 5 раз меньше, чем для систем **14**/H₂O₂/АА и **14**/H₂O₂/ЕНА (таблица 15, эксп. 17 и 11, 18 и 12). Каталитические системы **2**/*m*-CPBA, **2**/*m*-

CPBA/AA и **2**/*m*-CPBA/EHA также демонстрируют низкие выходы циклогексанола (12-18%) и отношения А/К (0.5-0.6) в окислении циклогексана (таблица 15, эксп. 7-9).

Значительно меньший выход продуктов окисления в сочетании с низкими отношениями А/К для систем на основе *m*-CPBA может быть связан с более низкой реакционной способностью ацилпероксикомплекса **14c'** по сравнению с оксокомплексами железа. Это приводит к более низкой скорости окисления и к преимущественному окислению значительно более слабой С–Н связи первоначально образовавшегося циклогексанола (BDE = 92,4 ккал/моль), несмотря на значительное преобладание циклогексана (BDE = 99,5 ккал/моль) [211].

С другой стороны, снижение выхода продуктов окисления в каталитических системах **2(14)**/*m*-CPBA и **2(14)**/*m*-CPBA/RCOOH (таблица 15, эксп. 7-9 и 16-18) может быть вызвано внутримолекулярным гидроксированием OOC(O)R₂-фрагмента ацилпероксикомплексов [(L)Fe^{III}(OOC(O)R₂)] с получением неактивного комплекса [(L)Fe^{III}(5-Cl-салицилат)]⁺. Такое гидроксирование было ранее обнаружено Que и сотрудниками для структурно родственных железо-аминопириновых комплексов [9].

Для ацилпероксикомплексов [(L)Fe^{III}(OOC(O)CH₃)]²⁺ внутримолекулярное гидроксирование ацилпероксогруппы не наблюдается. В результате каталитические системы **2(14)**/CH₃CO₃H/RCOOH показывают относительно высокие выходы циклогексанола (таблица 15, эксп. 4-6 и 13-15), сравнимые с выходами, типичными для каталитических систем **2(14)**/H₂O₂/RCOOH (таблица 15, эксп. 1-3 и 10-12). Отношение А/К для окисления с системой **14**/CH₃CO₃H/AA было несколько ниже, чем для системы **14**/H₂O₂/AA (3.7 и 4.3, таблица 15, эксп. 14 и 11). Аналогичная тенденция наблюдалась для систем **14**/CH₃CO₃H/EHA и **14**/H₂O₂/EHA (3.7 и 4,7, таблица 15, эксп. 15 и 12). Добавление Ph₃P после завершения реакций не влияет на соотношение А/К, что свидетельствует об отсутствии образования алкилгидропероксида в ходе окисления циклогексана исследуемыми каталитическими системами, и свидетельствует в пользу того, что в С–Н окислении участвуют металл-кислородные частицы.

Каталитические системы **2**/CH₃CO₃H/RCOOH (RCOOH = AA или EHA) также имеют более низкое отношение А/К, чем каталитические системы **2**/H₂O₂/RCOOH (2.8 и 4.5, таблица 15, эксп. 5, 6 и 2, 3). Это указывает на то, что в системах **2(14)**/CH₃CO₃H/RCOOH и **2(14)**/H₂O₂/RCOOH могут действовать разные интермедиаты: два типа частиц [(L)Fe^{III}(OOC(O)CH₃)]²⁺ и [(L)Fe^V=O(OC(O)CH₃)]²⁺ в системах на основе CH₃CO₃H и только один интермедиат [(L)Fe^V=O(OC(O)R)]²⁺ в системах на основе H₂O₂. Относительно небольшое уменьшение отношения А/К при переходе от H₂O₂ к CH₃CO₃H в качестве окислителя указывает на то, что вклад ацилпероксикомплекса в окисление циклогексана надуксусной кислотой не

столь значителен, как в случае *m*-CPBA в качестве окислителя. Учитывая более низкую реакционную способность ацилпероксокомплексов железа по сравнению с оксокомплексами, участие ацилпероксокомплексов в окислении, скорее всего, способствуют окислению первоначально образовавшегося циклогексанола до циклогексанона, что снижает наблюдаемое соотношение А/К.

Представленные данные показывают, что в системах **2**/*m*-CPBA и **14**/*m*-CPBA ацилпероксокомплексы трехвалентного железа могут играть ключевую роль в окислении циклогексана. При использовании $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ в качестве окислителя вклад ацилпероксокомплексов должен быть менее существенным из-за присутствия более реакционноспособных оксокомплексов железа. Когда в качестве окислителя используется H_2O_2 , основными окислителями являются оксокомплексы железа.

Недавно Nam и коллеги показали, что ацилпероксокомплекс железа(III) $[(13\text{-TMC})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOC}(\text{O})\text{R})]^{2+}$ (рисунок 9), полученный при взаимодействии комплекса железа $[(13\text{-TMC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$ с надкислотами, является активным окислителем, способным непосредственно гидроксировать циклогексан при $-40\text{ }^\circ\text{C}$ без участия высоковалентных оксокомплексов железа [210]. Поэтому вполне уместно высказать предположение, что ацилпероксокомплексы железа(III), возникающие в каталитических системах **2**(**14**)/*m*-CPBA/RCOOH и **2**(**14**)/ $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ /RCOOH, являются активными частицами окисления.

5.2.2.2 Каталитические системы **1**(**13**)/ $\text{R}^2\text{CO}_3\text{H}$ /RCOOH ($\text{R}^2 = \text{CH}_3, 3\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$) в хемоселективном окислении циклогексана

Существенное различие между каталитическими системами на основе комплексов **2**, **14** (лиганды типа PDP) и **1**, **13** (лиганды типа TPA) было обнаружено при использовании *m*-CPBA в качестве окислителя. Для каталитической системы **13**/*m*-CPBA/ЕНА наблюдается гораздо более высокое отношение $\text{A/K} = 4.1$ (таблица 16, эксп. 15) по сравнению с отношением $\text{A/K} = 0.5$ для каталитической системы **14**/*m*-CPBA/ЕНА (таблица 15, эксп. 9), демонстрирующей только сигналы ацилпероксокомплекса железа(III) **14c'** в спектре ЭПР. Поскольку большое значение A/K связано с участием оксокомплексов железа в окислении, в системе **13**/*m*-CPBA/ЕНА должны наблюдаться соответствующие сигналы ЭПР. В полном соответствии с этим прогнозом интенсивные спектры ЭПР интермедиатов **13a**₁^{ЕНА} и **13a**₂^{ЕНА} наблюдались в каталитической системе **13**/*m*-CPBA/ЕНА при $-70\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 53).

Как и система **13**/ H_2O_2 /AA ($\text{A/K} = 6,7$, таблица 16, эксп. 11), система **13**/*m*-CPBA/AA демонстрирует довольно высокое отношение $\text{A/K} = 4,4$ (таблица 16, эксп. 17) Поэтому можно ожидать участия оксокомплексов железа в окислении. Действительно, спектр ЭПР оксокомплекса железа **13a**^{AA} наблюдается в каталитической системе **13**/*m*-CPBA/AA.

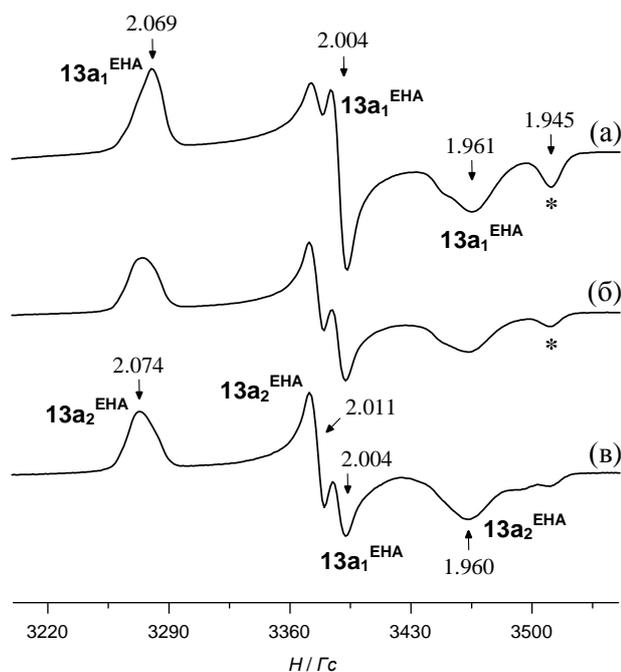


Рисунок 53 – Спектры ЭПР ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) образца **13**/*m*-CPBA/EHA ($[\text{Fe}]:[m\text{-CPBA}]:[\text{EHA}] = 1:3:10$, $[\text{Fe}] = 0.04\text{ M}$), замороженного сразу после (а) смешения реагентов в течение 1 мин при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, (б) выдерживания образца «а» при этой же температуре в течение 6 мин, (в) 18 мин. Звездочка обозначает сигнал от гидропероксокомплекса железа $[(\text{TPA}^*)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH})(\text{OC}(\text{O})\text{R})]^{2+}$

Другое различие между каталитическими системами на основе комплексов железа с лигандами типа PDP- и TPA наблюдалось в случае использования $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ в качестве окислителя. Каталитические системы **14**/ $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ /AA и **14**/ $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ /EHA демонстрируют идентичные отношения А/К = 3,7 (таблица 15, эксп. 14 и 15). Таким образом, активные частицы каталитических систем **14**/ $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ /AA и **14**/ $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ /EHA должны быть аналогичными. Напротив, каталитические системы **13**/ $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ /AA и **13**/ $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ /EHA демонстрируют разные отношения А/К (2.5 и 4.1, таблица 16, эксп. 14 и 15). Поэтому можно ожидать участия различных интермедиатов в окислении циклогексана в этих системах.

Данные спектроскопии ЭПР, полученные для катализаторов **13** и **14**, согласуются с этим прогнозом. В каталитических системах **14**/ $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ /AA и **14**/ $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ /EHA наблюдаются интермедиаты **14a**^{AA} и **14a**^{EHA} с идентичными спектрами ЭПР. Напротив, в каталитических системах **13**/ $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ /AA и **13**/ $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ /EHA образуются различные интермедиаты: **13a**^{AA} в первой системе и два интермедиата **13a**^{EHA} и **13a**^{EHA} – во второй (рисунок 50). Константа скорости распада **13a**^{EHA} при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($k = 0,001\text{ c}^{-1}$) увеличивается в пять раз при добавлении 50 экв. циклогексана, что подтверждает наличие прямой реакции **13a**^{EHA} с циклогексаном при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Напротив, добавление 50 экв. циклогексана не оказывало заметного влияния на скорость самораспада **13a**^{AA} при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($k = 0,004\text{ c}^{-1}$).

Следует отметить, что конверсии в каталитических системах **1(13)**/ $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ / RCOOH были в 2-5 раз меньше, чем в каталитических системах **1(13)**/ H_2O_2 / RCOOH (таблица 16, эксп. 4-6, 13-15 и 1-3, 10-12). Это может быть вызвано быстрой деградацией катализатора в системах с использованием $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ в качестве окислителя. Причины этой деградации до сих пор не выяснены.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что характер активных комплексов железа (оксокомплексов или ацилпероксокомплексов), участвующих в окислении циклогексана, зависит от природы катализатора (**1**, **2**, **13**, **14**), окислителя (H_2O_2 , $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, *m*-CPBA) и карбоновой кислоты (AA, EHA). В случае H_2O_2 и $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ в качестве окислителя оксокомплекс железа является основной активной частицей, осуществляющей окисление циклогексана во всех изученных каталитических системах. Для комплексов **2**, **14** и *m*-CPBA в качестве окислителя вклад ацилпероксокомплексов железа в окисление циклогексана и/или циклогексанола может быть значительным (рисунок 54).

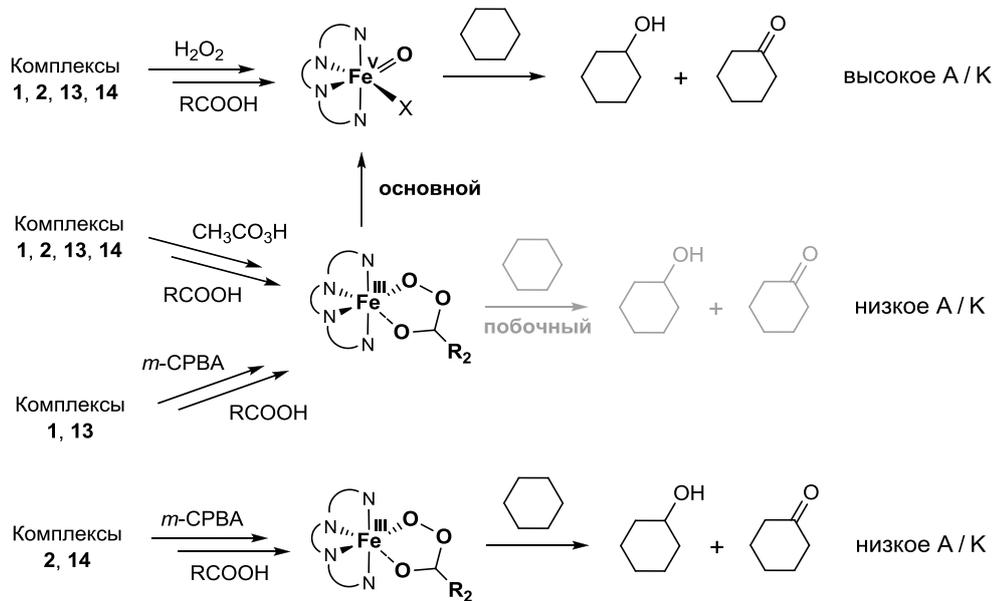


Рисунок 54 – Предлагаемые маршруты превращения для каталитических систем железа комплекс/окислитель/ RCOOH (RCOOH = EHA или A, $\text{R}^2\text{CO}_3\text{H}$ = $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ или *m*-CPBA)

5.3 Заключение

Каталитические системы на основе мономерных комплексов железа **1**, **2** и димерных комплексов железа **13**, **14** семейств Fe(PDP) и Fe(TPA) и различных окислителей (H_2O_2 , $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, *m*-CPBA) способны к хемо-, регио- и стереоселективному окислению C–H-группы 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 С=C эпоксицировании. Здесь вклад ацилпероксокомплексов железа $[(L)Fe^{III}OOC(O)R]^{2+}$ в эпоксицирование является значительным и, возможно, преобладающим в системах (L)Fe/RCO₃H (Глава 4). Очевидно, что реакционная способность ацилпероксокомплексов железа в окислении С–Н 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*-CPBA; для них ацилпероксокомплексы железа(III) могут вносить существенный вклад в окисление, особенно в случае комплексов **1** и **13**.

Исследования прямой реакционной способности подтверждают ключевую роль оксокомплексов железа с предлагаемыми структурами $[(PDP^*)^{+}Fe^{IV}=O(OC(O)CH_3)]^{2+}$, $[(PDP^*)^{+}Fe^{IV}=O(OC(O)R)]^{2+}$ и $[(TPA^*)^{+}Fe^{IV}=O(OC(O)R)]^{2+}$ (RCOOH = EHA) в каталитическом окислении циклогексана.

Интересно, что в системах **13**/H₂O₂/EHA, **13**/CH₃CO₃H/EHA и **13**/*m*-CPBA/EHA были обнаружены два типа оксокомплексов железа, **13a**₁^{EHA} и **13a**₂^{EHA}, имеющие близкие спектры ЭПР с малой анизотропией *g*-фактора (**13a**₁^{EHA}: $g_1 = 2,069$, $g_2 = 2,004$, $g_3 = 1,960$, **13a**₂^{EHA}: $g_1 = 2,074$, $g_2 = 2,011$, $g_3 = 1,961$). По всей видимости, эти частицы представляют собой оксокомплексы железа в формальной степени окисления +5. Однако конкретное строение этих частиц пока не установлено.

ГЛАВА 6. ОКСОКОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА(V) В ОКИСЛЕНИИ АРЕНОВ

6.1 Прямая оценка методом ЭПР константы скорости второго порядка реакции оксокомплексов железа(V) с аренами

В этой главе описаны результаты по реакционной способности интермедиатов $14a^{AA}$ и $14a^{EHA}$ в окислении замещенных бензолов при $-70\text{ }^\circ\text{C}$ [214]. Активные частицы $14a^{AA}$ и $14a^{EHA}$ демонстрируют практически идентичные спектры ЭПР (рисунок 55). Можно заключить, что замена уксусной кислоты на 2-этилгексановую кислоту не оказывает существенного влияния на электронную структуру рассматриваемых интермедиатов.

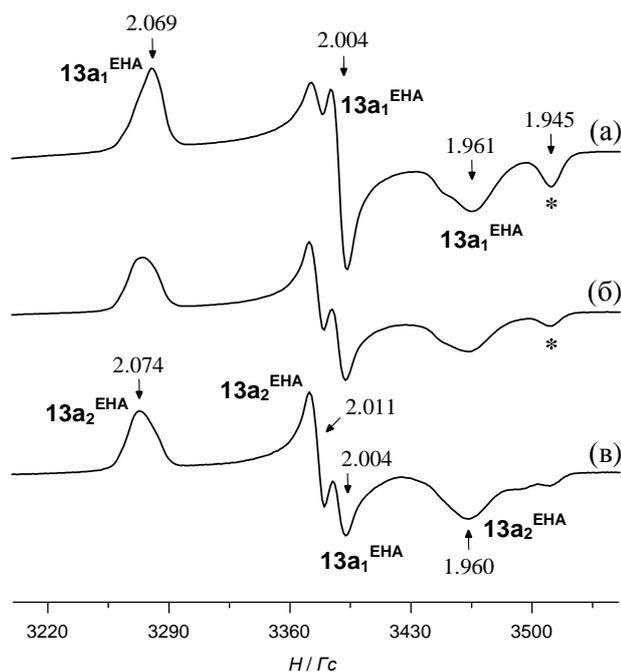


Рисунок 55 – Спектры ЭПР ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) образца $13/m\text{-CPBA/EHA}$ ($[\text{Fe}]:[m\text{-CPBA}]:[\text{EHA}] = 1:3:10$, $[\text{Fe}] = 0.04\text{ M}$), замороженного сразу после (а) смешения реагентов в течение 1 мин при $-70\text{ }^\circ\text{C}$, (б) выдерживания образца «а» при этой же температуре в течение 6 мин, (в) 18 мин. Звездочка обозначает сигнал от гидропероксокомплекса железа $[(\text{TPA}^*)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OON})(\text{OC}(\text{O})\text{R})]^{2+}$

Концентрации интермедиатов $14a^{AA}$ и $14a^{EHA}$, образующихся в каталитических системах $14/\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}/\text{AA}$ и $14/\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}/\text{EHA}$, не превышают 10% от общей концентрации железа. $14a^{AA}$ и $14a^{EHA}$ распадаются при $-70\text{ }^\circ\text{C}$ с константами скорости первого порядка $k_1 = (1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}\text{ c}^{-1}$ и $(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}\text{ c}^{-1}$ соответственно. Каталитические системы $14/\text{H}_2\text{O}_2/\text{AA}$ и $14/\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}/\text{AA}$ демонстрируют один и тот же интермедиат $14a^{AA}$ при $-70\text{ }^\circ\text{C}$. Однако в последней системе максимальная концентрация $14a^{AA}$ была на порядок больше. Причина этого различия пока неясна.

Ранее было показано, что гидроксирование бензола системой $3/\text{H}_2\text{O}_2$ характеризуется величиной КИЭ ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 0,8$) [8], что соответствует механизму электрофильного замещения к ароматическому кольцу [215, 216]. Электрофильный окислитель, ответственный за это

превращение, предположительно представляет собой оксокомплекс железа(V) [8]. Для каталитических систем **14**/H₂O₂/RCOOH и **14**/CH₃CO₃H/RCOOH ожидается аналогичный механизм гидроксирования ароматических колец; в соответствии с этим предположением, значение КИЭ, определенное для гидроксирования бензола каталитическими системами **14**/H₂O₂/AA и **14**/CH₃CO₃H/AA ($k_H/k_D = 0,9$) было близко к таковому для системы **3**/H₂O₂.

Реакционную способность **14a**^{AA} и **14a**^{ЕНА} по отношению к аренам определяли, сопоставляя скорости распада соответствующего интермедиата в присутствии и в отсутствие аренов. Точные константы скорости второго порядка k_2 могут быть получены только в том случае, если скорость распада **14a**^{AA} и **14a**^{ЕНА} в присутствии аренов не слишком велика для исследований методом ЭПР. В противном случае возможна только приблизительная оценка k_2 .

Электронно-дефицитные свойства замещенных бензолов могут быть качественно охарактеризованы константами Гаммета σ_m и σ_p или константами Брауна-Окамото σ_m^+ и σ_p^+ . Чем ниже значения σ и σ^+ , тем более электронообогаченным является замещенный бензол. Согласно значениям σ и σ^+ в таблице 19, дефицит электронов замещенных бензолов уменьшается в следующем порядке: нитробензол > ацетофенон > хлорбензол > бензол > толуол.

Таблица 19 – Константы скорости второго порядка для реакции интермедиатов **14a**^{AA} и **14a**^{ЕНА} с замещенными бензолами при $-70\text{ }^\circ\text{C}$ ^a

№	субстрат	σ_m	σ_p	σ_m^+	σ_p^+	k_2 (M ⁻¹ c ⁻¹)	
						14a ^{AA}	14a ^{ЕНА}
1	толуол	-0.07	-0.17	-0.07	-0.31	>10	>10
2	бензол	0	0	0	0	>10	>10
3	хлорбензол	0.37	0.23	0.40	0.11	~6	~2
4	ацетофенон	0.38	0.50	n/a ^б	n/a ^б	0.25	0.16
5	нитробензол	0.71	0.78	0.67	0.79	3.4×10^{-3}	$\leq 1 \times 10^{-3}$

^a Растворитель CH₃CN/CH₂Cl₂ (v/v = 1:1.8). ^б Данные не доступны.

Добавление хлорбензола (до его концентрации 0,02 М) к растворам, содержащим **14a**^{AA} или **14a**^{ЕНА} ($[\mathbf{14a}^{\text{AA}}] \approx [\mathbf{14a}^{\text{ЕНА}}] \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{M}$) при $-70\text{ }^\circ\text{C}$ приводило к почти немедленному (в течение 30 с) падению концентрации **14a**^{AA} и **14a**^{ЕНА} (в 50 раз для **14a**^{AA} и в 12 раз для **14a**^{ЕНА}). Это позволило оценить константу скорости второго порядка k_2 для реакции **14a**^{AA} и **14a**^{ЕНА} с хлорбензолом при $-70\text{ }^\circ\text{C}$ (6 и 2 M⁻¹c⁻¹, соответственно, таблица 19, эксп. 3). Бензол и толуол больше обогащены электронами, чем хлорбензол, поэтому **14a**^{AA} и **14a**^{ЕНА} должны быстрее реагировать с этими субстратами. Действительно, когда в аналогичных образцах хлорбензол заменяли бензолом или толуолом, даже следы частиц **14a**^{AA} и **14a**^{ЕНА} не наблюдались сразу

после смешивания реагентов в течение 30 с при температуре $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Таким образом, константы скорости второго порядка k_2 для реакции $\mathbf{14a}^{\text{AA}}$ и $\mathbf{14a}^{\text{ЕНА}}$ с бензолом и толуолом (0,02 М) при температуре $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ должны быть больше, чем $10\text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$.

Для более электронодефицитных субстратов (ацетофенон или нитробензол) значения k_2 могут быть определены более точно, так как скорость распада $\mathbf{14a}^{\text{AA}}$ и $\mathbf{14a}^{\text{ЕНА}}$ при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ в присутствии этих субстратов находится в пределах диапазона, подходящего для измерения кинетики с помощью метода спектроскопии ЭПР. Например, распад частицы $\mathbf{14a}^{\text{ЕНА}}$ в образце $\mathbf{14}/\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}/\text{ЕНА}$ ($[\text{Fe}]:[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]:[\text{карбоновая кислота}] = 1:3:10$, $[\text{Fe}] = 0,04\text{ М}$) 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 56а. В присутствии ацетофенона (0,08 М) распад $\mathbf{14a}^{\text{ЕНА}}$ существенно ускоряется (рисунок 56б) и описывается эффективной константой скорости $k_{\text{набл.}} = k_1 + k_2[\text{ацетофенон}]$, где $k_2 = 0,16 \pm 0,02\text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ (рисунок 57). Тот же подход использовался для оценки k_2 реакции $\mathbf{14a}^{\text{AA}}$ с ацетофеноном. В этом случае обнаружена несколько большая константа $k_2 = 0,25 \pm 0,03\text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ (таблица 19, эксп. 4).

Реакционная способность интермедиатов $\mathbf{14a}^{\text{AA}}$ и $\mathbf{14a}^{\text{ЕНА}}$ по отношению к нитробензолу ниже, чем по отношению к ацетофенону. Полученное значение для реакции $\mathbf{14a}^{\text{AA}}$ с нитробензолом составляет $k_2 = (3,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}\text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$, что более чем в 70 раз меньше соответствующего значения для ацетофенона (таблица 19, эксп. 4 и 5). Частица $\mathbf{14a}^{\text{ЕНА}}$ менее реакционноспособна по отношению к нитробензолу, чем $\mathbf{14a}^{\text{AA}}$, поэтому для $\mathbf{14a}^{\text{ЕНА}}$ значение k_2 можно оценить только приблизительно (таблица 19, эксп. 5).

Анализ констант скорости k_2 для реакций $\mathbf{14a}^{\text{AA}}$ и $\mathbf{14a}^{\text{ЕНА}}$ с различными замещенными бензолами показывает, что чем более электрононасыщенным является замещенный бензол, тем большее значение k_2 наблюдается при взаимодействии частицы с субстратом (таблица 19). Реакционная способность $\mathbf{14a}^{\text{AA}}$ в отношении замещенных бензолов несколько выше, чем реакционная способность $\mathbf{14a}^{\text{ЕНА}}$. Наблюдаемая разница в реакционной способности $\mathbf{14a}^{\text{AA}}$ и $\mathbf{14a}^{\text{ЕНА}}$ для ацетофенона при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($k_2 = 0,25$ и $0,16\text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$, соответственно) соответствует разнице в энергии активации только 0,2 ккал/моль. Неудивительно, что $\mathbf{14a}^{\text{AA}}$ и $\mathbf{14a}^{\text{ЕНА}}$ имеют идентичные спектры ЭПР. Несколько более низкая реакционная способность $\mathbf{14a}^{\text{ЕНА}}$ может быть вызвана более пространственно затрудненным фрагментом 2-этилгексановой кислоты по сравнению с фрагментом уксусной кислоты в $\mathbf{14a}^{\text{AA}}$.

Для того, чтобы получить дополнительные аргументы в пользу ключевой роли интермедиата $\mathbf{14a}^{\text{AA}}$ в гидроксировании бензола, было проведено сравнение выхода фенола, образующегося в системе $\mathbf{14}/\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}/\text{AA}/\text{C}_6\text{H}_6$ при температуре $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($[\text{Fe}] = 0,04\text{ М}$, $[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}] = 0,4\text{ М}$, $[\text{AA}] = 0,4\text{ М}$, $[\text{C}_6\text{H}_6] = 1,2\text{ М}$) с выходом, ожидаемым из кинетических данных для $\mathbf{14a}^{\text{AA}}$.

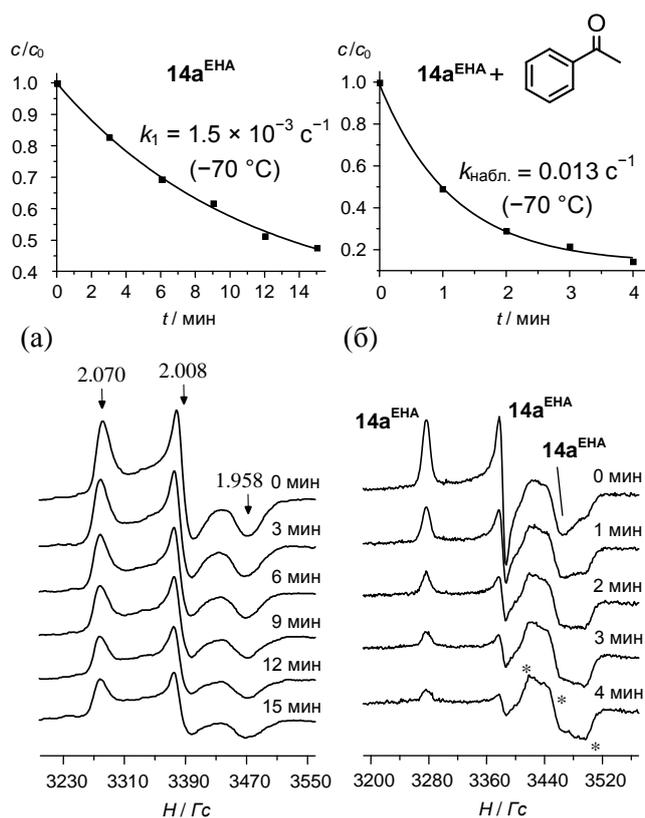


Рисунок 56 – Спектры ЭПР ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) (а) образца $14/\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}/\text{ЕНА}$ ($[\text{Fe}]:[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]:[\text{ЕНА}] = 1:3:10$, $[\text{Fe}] = 0.04\text{ M}$), замороженного сразу после смешения реагентов в течение 2 мин при $-70\text{ }^\circ\text{C}$ 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 $14a^{\text{EHA}}$ (c/c_0) от времени, рассчитанные из интенсивности (в мм) соответствующих сигналов ЭПР, приведены выше. Звездочка обозначает сигналы неизвестного комплекса железа, которые увеличиваются с течением времени при распаде $14a^{\text{EHA}}$ в присутствии ацетофенона

Средняя концентрация $14a^{\text{AA}}$ в этом интервале составляет около 10^{-3} M . В течение первых 10 минут после начала реакции в системе $14/\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}/\text{AA}$ скорость распада $14a^{\text{AA}}$ ($W_D = k_1[14a^{\text{AA}}]$) сравнима со скоростью образования W_F . В противном случае ($W_D \gg W_F$) $14a^{\text{AA}}$ не удалось бы наблюдать. Действительно, $14a^{\text{AA}}$ не наблюдается в системе $14/\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}/\text{AA}/\text{C}_6\text{H}_6$ при $-70\text{ }^\circ\text{C}$ в соответствии с высокой реакционной способностью $14a^{\text{AA}}$ по отношению к бензолу при этой температуре. Таким образом, через t секунд после начала реакции концентрация фенола, возникающего в системе $14/\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}/\text{AA}/\text{C}_6\text{H}_6$ при $-70\text{ }^\circ\text{C}$ может быть оценена из уравнения: $[\text{фенол}] = k_1[14a^{\text{AA}}]t$ (1). Подстановка в формулу (1) значений $k_1 = 1,8 \cdot 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ и $[14a^{\text{AA}}] \approx 10^{-3}\text{ M}$, полученных из ЭПР экспериментов, дает ожидаемую концентрацию фенола 10^{-3} M . Согласно данным ГХ-МС, наблюдаемая концентрация фенола через 10 минут после начала реакции составляет ($1,8 \cdot 10^{-3}\text{ M}$). Близкие значения ожидаемого и экспериментального выхода фенола подтверждают ключевую роль частицы $14a^{\text{AA}}$ в

гидроксилировании бензола каталитической системой **14**/CH₃CO₃H/AA. Спектры ЭПР каталитической системы **14**/CH₃CO₃H/AA в отсутствие фенола показывают, что концентрация **14a**^{AA} в течение первых 10 минут после смешивания реагентов при температуре –70 °С изменяется от 2·10⁻³ до 0,5·10⁻³ М.

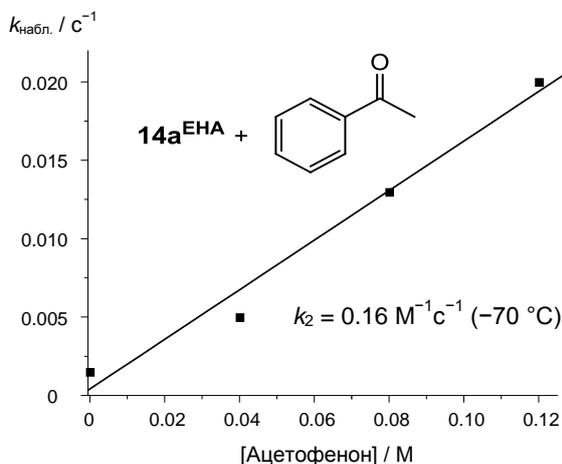


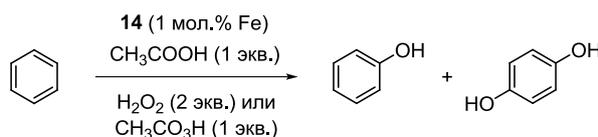
Рисунок 57 – Зависимость константы скорости $k_{\text{набл.}}$ от концентрации субстрата для реакции **14a**^{EHA} с ацетофеноном при –70 °С, Растворитель: CH₃CN/CH₂Cl₂ (v/v = 1:1.8)

6.2 Селективное окисление аренов каталитическими системами на основе комплекса железа 14

Приведенные выше данные, демонстрируют высокую активность оксокомплексов железа(V) **14a**^{AA} и **14a**^{EHA} в гидроксилировании бензола. Эти результаты стимулировали исследование окисления бензола в каталитических условиях, которые ранее использовались для эпоксилирования С=С связей. При использовании в качестве окислителя надуксусной кислоты обнаружено, что через 10 минут после начала реакции при –30 °С образовывался коричневый осадок соединений гидроксида железа(III), что указывает на полное разрушение исходного катализатора надуксусной кислотой. В результате выход фенола и его селективность оказались крайне низкими (таблица 20, эксп. 1 и 2).

Затем мы провели окисление бензола перекисью водорода, которая, как известно, является более мягким окислителем. Действительно, при использовании в качестве окислителя H₂O₂ образование гидроксидов железа(III) не наблюдалось. Были достигнуты в три раза большие выходы фенола (до 2.3 TON при –30 °С, таблица 20, эксп. 3-8) по сравнению с выходами для систем с CH₃CO₃H в качестве окислителя. Проведение реакции при +25 °С увеличивало конверсию бензола, но уменьшало выход фенола и селективность его образования (таблица 20).

Таблица 20 – Окисление бензола пероксидом водорода и надуксусной кислотой в системах на основе комплекса **14**^a



№	T (°C)	окислитель	добавка (мкмоль)	конверсия	выход фенола	выход гидрохинона	селективность (%) ^б
1	0	CH ₃ CO ₃ H	АА (100)	1.8	0.7	1.1	39
2	0	CH ₃ CO ₃ H	ЕНА (100)	1.2	0.5	0.7	42
3	0	H ₂ O ₂	АА (30)	2.4	1.6	0.8	67
4	0	H ₂ O ₂	АА (100)	2.4	1.5	0.9	63
5	0	H ₂ O ₂	АА (300)	2.4	1.5	0.9	63
6	0	H ₂ O ₂	ЕНА (100)	1.6	1.1	0.5	69
7	-30	H ₂ O ₂	АА (100)	2.6	2.3	0.3	88
8	-30	H ₂ O ₂	ЕНА (100)	2.3	1.7	0.6	74
9	25	H ₂ O ₂	АА (100)	4.0	1.0	3.0	25
10	25	H ₂ O ₂	ЕНА (100)	3.1	0.8	2.3	26

^a Бензол (100 мкмоль), окислитель, H₂O₂ (200 мкмоль), CH₃CO₃H (100 мкмоль), карбоновая кислота (30–300 мкмоль), загрузка катализатора 0.5 мол.%, растворитель CH₃CN, окислитель добавлялся шприцевым насосом в течение 30 минут, смесь перемешивалась в течение дополнительных 2,5 часов с последующим анализом методом ГХ. ^б Селективность образования фенола. Гидрохинон был единственным детектированным побочным продуктом. Конверсия и выходы продуктов рассчитаны по субстрату.

Таблица 21 – Окисление замещенных бензолов пероксидом водорода в системах на основе комплекса **14**^a



№	субстрат	конверсия	продукты ароматического окисления	продукты алифатического окисления	другие продукты	селективность ароматического окисления (%)
1	бензол	15.6	15.6	–	–	–
2	толуол	20.3	18.6	1.7	–	91

3	этилбензол	20.4	16.7	3.7	–	82
4	кумол	17.0	13.5	3.5	–	80
5	изобутилбензол	16.8	13.4	2.2	1.2	79
6	<i>o</i> -ксилол	32.2	28.6	2.4	1.2	88
7	<i>p</i> -ксилол	45.3	38.2	4.0	3.1	84
8	2-этилтолуол	27.0	17.9	9.1	–	66
9	3-этилтолуол	42.2	35.2	7.0	–	84
10	4-этилтолуол	26.5	31.1	5.1	0.3	85

^a При 0 °С, субстрат (100 мкмоль), окислитель, H₂O₂ (400 мкмоль), CH₃CO₂H (1000 мкмоль), загрузка катализатора 0.62 мол.%, растворитель CH₃CN, окислитель добавлялся шприцевым насосом в течение 30 минут, смесь перемешивалась в течение дополнительных 2,5 часов с последующим анализом методом ГХ-МС. Конверсия и выходы продуктов рассчитаны по субстрату.

Число оборотов катализатора, полученное нами для окисления бензола в каталитических системах на основе комплекса железа с использованием в качестве окислителя пероксида водорода, было в несколько раз ниже, чем число оборотов, полученное для комплексов железа с рядом других лигандов [84, 85, 217]. Тем не менее, в оптимизированных условиях была достигнута значительно более высокая эффективности каталитического окисления. В частности, катализатор **14** осуществлял 12.6 оборотов при окислении бензола (таблица 21, эксп. 1) и 13.7–36.5 оборотов при окислении моно- и диалкилбензолов пероксидом водорода в качестве окислителя, в присутствии 10 экв. уксусной кислоты в качестве добавки (таблица 21, эксп. 2-10). Во всех случаях была зафиксирована хорошая селективность относительно ароматического окисления: 79-91% для окисления моноалкилбензолов и 66-88% для диалкилбензолов. В последнем случае общий выход окисленных продуктов был выше, поскольку диалкилбензолы являются более электрононасыщенными, чем моноалкилбензолы.

6.3 Заключение

Комплекс железа семейства PDP [(PDP*)Fe^{III}(μ-OH)₂Fe^{III}(PDP*)](OTf)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%). Были оценены константы скорости второго порядка k_2 при –70 °С для реакции аренов с оксокомплексами железа(V), полученными в системах на основе изученных комплексов железа с надуксусной кислотой в качестве окислителя. Для более электрононасыщенных аренов наблюдались значительно более высокие значения k_2 , которые увеличивались в следующем ряду:

нитробензол < ацетофенон < хлорбензол < бензол < толуол. Это наблюдение, а также значительный аномальный кинетический изотопный эффект ($k_H/k_D = 0,9$) согласуются с механизмом электрофильного ароматического замещения при гидроксировании аренов. Близкие значения прогнозируемого и экспериментального выхода фенола подтверждают ключевую роль оксокомплексов железа(V) в ароматическом гидроксировании изученными каталитическими системами.

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 $Fe(PDP)/H_2O_2/RCOOH$ 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 эпоксирирования и C–H гидроксиривания 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 гидроксиривания 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 эпоксирирования 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 эпоксирирование халкона и Z -стильбена вносят ацилпероксикомплексы железа(III). На основе результатов ЭПР-спектроскопических измерений, данных по стереоселективности эпоксирирования, корреляций Гаммета, метода меченых атомов ^{18}O предложены механизмы эпоксирирования 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 СОКРАЩЕНИЙ

$3^\circ/2^\circ$ – мера селективности по отношению к окислению третичных С–Н связей по сравнению с вторичными. Для окисления адамантана: $3^\circ/2^\circ = 3 * [1\text{-адамантанол}] / ([2\text{-адамантанол}] + [2\text{-адамантанон}])$,

АА – уксусная кислота,

BDE («bond-dissociation energy») – энергия разрыва химической связи,

DFT («density functional theory») – теория функционала плотности,

ESI-MS – масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением,

m-CPBA – *мета*-хлорнадбензойная кислота,

OTf⁻ – трифторметансульфонат-анион,

PDP – (*S,S*)-1,1'-бис((пиридин-2-ил)метил)-2,2'-бипирролидин,

PDP* – (*S,S*)-1,1'-бис((3,5-диметил-4-метоксипиридин-2-ил)метил)-2,2'-бипирролидин,

PhIO – иодозобензол (C₆H₅IO),

TON («turnover number») – число оборотов, выполняемых катализатором (отношение числа прореагировавших молекул субстрата к числу молекул катализатора),

TPA – трис((пиридин-2-ил)метил)амин,

TPA* – трис((3,5-диметил-4-метоксипиридин-2-ил)метил)амин,

VT-MS – масс-спектрометрия с вариацией температуры,

А/К – мера селективности образования спирта (А) по отношению к кетону (К),

ГХ – газовая хроматография,

ГХ-МС – газовая хроматография с масс-спектрометрическим анализом продуктов,

ЕНА – 2-этилгексановая кислота,

ЖХ – жидкостная хроматография,

ИК – инфракрасная спектроскопия,

КИЭ (k_H/k_D) – кинетический изотопный эффект,

КР – спектроскопия комбинационного рассеяния,

РСА – рентгеноструктурный анализ,

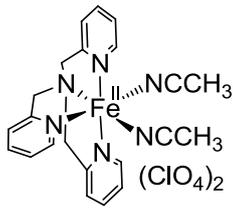
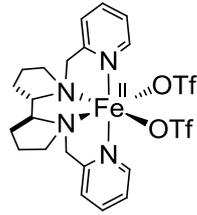
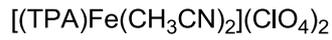
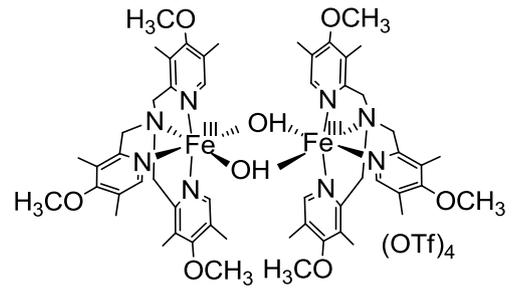
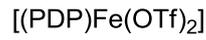
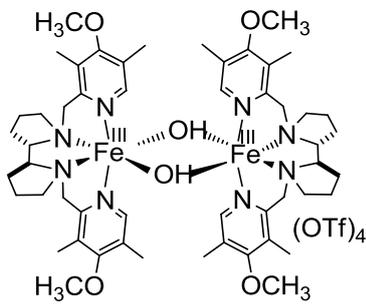
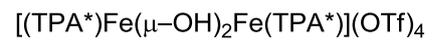
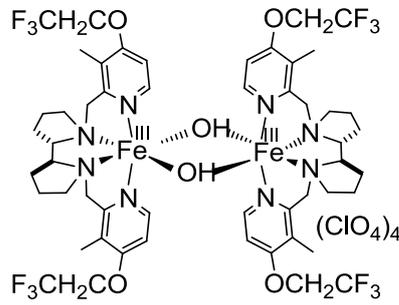
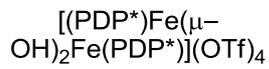
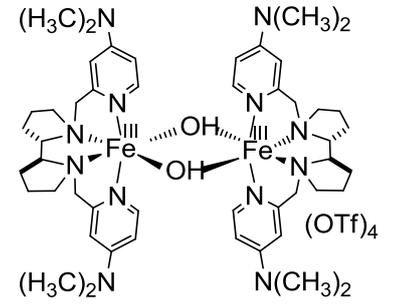
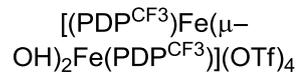
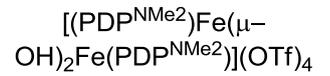
СтООН – кумилгидропероксид,

Э.И. – энантиомерный избыток, Э.И. = $|[R] - [S]| / ([R] + [S])$,

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс,

ЯМР – ядерный магнитный резонанс.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ ИССЛЕДУЕМЫХ В РАБОТЕ КОМПЛЕКСОВ

**1****2****13****14****15****16**

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen, M. S., White, M. C. A Predictably Selective Aliphatic C–H Oxidation Reaction for Complex Molecule Synthesis // *Science*. – 2007. – V. 318. – N. 5851. – P. 783–787.
2. Vermeulen, N. A., Chen, M. S., White, C. M. The Fe(PDP)-catalyzed aliphatic C–H oxidation: a slow addition protocol // *Tetrahedron*. – 2009. – V. 65. – N. 16. – P. 3078–3084.
3. Chen, M. S., White, M. C. Combined Effects on Selectivity in Fe-Catalyzed Methylene Oxidation // *Science*. – 2010. – V. 327. – N. 5965. – P. 566–571.
4. Bigi, M. A., Reed, S. A., White, M. C. Diverting non-haem iron catalysed aliphatic C–H hydroxylations towards desaturations // *Nat. Chem.* – 2011. – V. 3. – N. 3. – P. 216–222.
5. White, M. C. Adding Aliphatic C–H Bond Oxidations to Synthesis // *Science*. – 2012. – V. 335. – N. 6070. – P. 807–809.
6. Taktak, S., Flook, M., Foxman, B. M., Que, Jr., L., Rybak-Akimova, E. V. *ortho*-Hydroxylation of benzoic acids with hydrogen peroxide at a non-heme iron center // *Chem. Commun.* – 2005. – N. 42. – P. 5301–5303.
7. Yoon, J., Wilson, S. A., Jang, Y. K., Seo, M. S., Nehru, K., Hedman, B., Hodgson, K. O., Bill, E., Solomon, E. I., Nam, W. Reactive Intermediates in Oxygenation Reactions with Mononuclear Nonheme Iron Catalysts // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – V. 48. – N. 7. – P. 1257–1260.
8. Makhlynets, O. V., Rybak-Akimova, E. V. Aromatic Hydroxylation at a Non-Heme Iron Center: Observed Intermediates and Insights into the Nature of the Active Species // *Chem. - Eur. J.* – 2010. – V. 16. – N. 47. – P. 13995–14006.
9. Oh, N. Y., Seo, M. S., Lim, M. H., Consugar, M. B., Park, M. J., Rohde, J.-U., Han, J., Kim, K. M., Kim, J., Que, Jr., L., Nam, W. Self-hydroxylation of perbenzoic acids at a nonheme iron(II) center // *Chem. Commun.* – 2005. – N. 45. – P. 5644–5646.
10. Abu-Omar, M. M., Loaiza, A., Hontzeas, N. Reaction Mechanisms of Mononuclear Non-Heme Iron Oxygenases // *Chem. Rev.* – 2005. – V. 105. – N. 6. – P. 2227–2252.
11. Neidig, M. L., Solomon, E. I. Structure–function correlations in oxygen activating non-heme iron enzymes // *Chem. Commun.* – 2005. – N. 47. – P. 5843–5863.
12. Kryatov, S. V., Rybak-Akimova, E. V., Schindler, S. Kinetics and Mechanisms of Formation and Reactivity of Non-heme Iron Oxygen Intermediates // *Chem. Rev.* – 2005. – V. 105. – N. 6. – P. 2175–2226.
13. Bruijninx, P. C. A., van Koten, G., Klein Gebbink, R. J. M. Mononuclear non-heme iron enzymes with the 2-His-1-carboxylate facial triad: recent developments in enzymology and modeling studies // *Chem. Soc. Rev.* – 2008. – V. 37. – N. 12. – P. 2716–2744.
14. Denisov, I. G., Makris, T. M., Sligar, S. G., Schlichting, I. Structure and Chemistry of Cytochrome P450 // *Chem. Rev.* – 2005. – V. 105. – N. 6. – P. 2253–2278.

15. Ortiz de Montellano, P. R. Hydrocarbon Hydroxylation by Cytochrome P450 Enzymes // Chem. Rev. – 2010. – V. 110. – N. 2. – P. 932–948.
16. Groves, J. T. High-valent iron in chemical and biological oxidations // J. Inorg. Biochem. – 2006. – V. 100. – N. 4. – P. 434–447.
17. Meunier, B., de Visser, S. P., Shaik, S. Mechanism of Oxidation Reactions Catalyzed by Cytochrome P450 Enzymes // Chem. Rev. – 2004. – V. 104. – N. 9. – P. 3947–3980.
18. Costas, M. Selective C–H oxidation catalyzed by metalloporphyrins // Coord. Chem. Rev. – 2011. – V. 255. – N. 23. – P. 2912–2932.
19. Rittle, J., Green, M. T. Cytochrome P450 Compound I: Capture, Characterization, and C-H Bond Activation Kinetics // Science. – 2010. – V. 330. – N. 6006. – P. 933–937.
20. Costas, M., Mehn, M. P., Jensen, M. P., Que, Jr., L. Dioxygen Activation at Mononuclear Nonheme Iron Active Sites: Enzymes, Models, and Intermediates // Chem. Rev. – 2004. – V. 104. – N. 2. – P. 939–986.
21. Que, Jr., L., Ho, R. Y. N. Dioxygen Activation by Enzymes with Mononuclear Non-Heme Iron Active Sites // Chem. Rev. – 1996. – V. 96. – N. 7. – P. 2607–2624.
22. Sun, C.-L., Li, B.-J., Shi, Z.-J. Direct C–H Transformation via Iron Catalysis // Chem. Rev. – 2011. – V. 111. – N. 3. – P. 1293–1314.
23. Talsi, E. P., Bryliakov, K. P. Chemo- and stereoselective C–H oxidations and epoxidations/*cis*-dihydroxylations with H₂O₂, catalyzed by non-heme iron and manganese complexes // Coord. Chem. Rev. – 2012. – V. 256. – N. 13–14. – P. 1418–1434.
24. McMurray, L., O'Hara, F., Gaunt, M. J. Recent developments in natural product synthesis using metal-catalysed C–H bond functionalisation // Chem. Soc. Rev. – 2011. – V. 40. – N. 4. – P. 1885–1898.
25. Koehntop, K. D., Emerson, J. P., Que, Jr., L. The 2-His-1-carboxylate facial triad: a versatile platform for dioxygen activation by mononuclear non-heme iron(II) enzymes // J. Biol. Inorg. Chem. – 2005. – V. 10. – N. 2. – P. 87–93.
26. Wackett, L. P. Mechanism and applications of Rieske non-heme iron dioxygenases // Enzyme Microb. Technol. – 2002. – V. 31. – N. 5. – P. 577–587.
27. Лякин, О. Ю., Штейнман, А. А. Оксо-комплексы высоковалентного железа в катализе окислительных реакций // Кинетика И Катализ. – 2012. – V. 53. – N. 6. – P. 738–738.
28. Solomon, E. I., Brunold, T. C., Davis, M. I., Kemsley, J. N., Lee, S.-K., Lehnert, N., Neese, F., Skulan, A. J., Yang, Y.-S., Zhou, J. Geometric and Electronic Structure/Function Correlations in Non-Heme Iron Enzymes // Chem. Rev. – 2000. – V. 100. – N. 1. – P. 235–350.

29. Kauppi, B., Lee, K., Carredano, E., Parales, R. E., Gibson, D. T., Eklund, H., Ramaswamy, S. Structure of an aromatic-ring-hydroxylating dioxygenase–naphthalene 1,2-dioxygenase // *Structure*. – 1998. – V. 6. – N. 5. – P. 571–586.
30. Oldenburg, P., Quejr, L. Bio-inspired nonheme iron catalysts for olefin oxidation // *Catal. Today*. – 2006. – V. 117. – N. 1–3. – P. 15–21.
31. Hegg, E. L., Que, Jr., L. The 2-His-1-Carboxylate Facial Triad — An Emerging Structural Motif in Mononuclear Non-Heme Iron(II) Enzymes // *Eur. J. Biochem.* – 1997. – V. 250. – N. 3. – P. 625–629.
32. Karlsson, A. Crystal Structure of Naphthalene Dioxygenase: Side-on Binding of Dioxygen to Iron // *Science*. – 2003. – V. 299. – N. 5609. – P. 1039–1042.
33. Wolfe, M. D., Lipscomb, J. D. Hydrogen Peroxide-coupled *cis*-Diol Formation Catalyzed by Naphthalene 1,2-Dioxygenase // *J. Biol. Chem.* – 2003. – V. 278. – N. 2. – P. 829–835.
34. Wackett, L. P., Kwart, L. D., Gibson, D. T. Benzylic monooxygenation catalyzed by toluene dioxygenase from *Pseudomonas putida* // *Biochemistry*. – 1988. – V. 27. – N. 4. – P. 1360–1367.
35. Barry, S. M., Challis, G. L. Mechanism and Catalytic Diversity of Rieske Non-Heme Iron-Dependent Oxygenases // *ACS Catal.* – 2013. – V. 3. – N. 10. – P. 2362–2370.
36. Chakrabarty, S., Austin, R. N., Deng, D., Groves, J. T., Lipscomb, J. D. Radical Intermediates in Monooxygenase Reactions of Rieske Dioxygenases // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – N. 12. – P. 3514–3515.
37. Tinberg, C. E., Lippard, S. J. Dioxygen activation in soluble methane monooxygenase // *Acc. Chem. Res.* – 2011. – V. 44. – N. 4. – P. 280–288.
38. Baik, M.-H., Newcomb, M., Friesner, R. A., Lippard, S. J. Mechanistic Studies on the Hydroxylation of Methane by Methane Monooxygenase // *Chem. Rev.* – 2003. – V. 103. – N. 6. – P. 2385–2420.
39. Bollinger, J. M., Price, J. C., Hoffart, L. M., Barr, E. W., Krebs, C. Mechanism of Taurine: α -Ketoglutarate Dioxygenase (TauD) from *Escherichia coli* // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – V. 2005. – N. 21. – P. 4245–4254.
40. Ye, W., Ho, D. M., Friedle, S., Palluccio, T. D., Rybak-Akimova, E. V. Role of Fe(IV)-Oxo Intermediates in Stoichiometric and Catalytic Oxidations Mediated by Iron Pyridine-Azamacrocycles // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – N. 9. – P. 5006–5021.
41. Price, J. C., Barr, E. W., Tirupati, B., Bollinger, J. M., Krebs, C. The First Direct Characterization of a High-Valent Iron Intermediate in the Reaction of an α -Ketoglutarate-Dependent Dioxygenase: A High-Spin Fe(IV) Complex in Taurine/ α -Ketoglutarate Dioxygenase (TauD) from *Escherichia coli* [†] // *Biochemistry*. – 2003. – V. 42. – N. 24. – P. 7497–7508.
42. Price, J. C., Barr, E. W., Glass, T. E., Krebs, C., Bollinger, J. M. Evidence for Hydrogen Abstraction from C1 of Taurine by the High-Spin Fe(IV) Intermediate Detected during Oxygen

- Activation by Taurine: α -Ketoglutarate Dioxygenase (TauD) // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – N. 43. – P. 13008–13009.
43. Proshlyakov, D. A., Henshaw, T. F., Monterosso, G. R., Ryle, M. J., Hausinger, R. P. Direct Detection of Oxygen Intermediates in the Non-Heme Fe Enzyme Taurine/ α -Ketoglutarate Dioxygenase // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – N. 4. – P. 1022–1023.
44. Riggs-Gelasco, P. J., Price, J. C., Guyer, R. B., Brehm, J. H., Barr, E. W., Bollinger, J. M., Krebs, C. EXAFS Spectroscopic Evidence for an Fe=O Unit in the Fe(IV) Intermediate Observed during Oxygen Activation by Taurine: α -Ketoglutarate Dioxygenase // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – N. 26. – P. 8108–8109.
45. Company, A., Feng, Y., Güell, M., Ribas, X., Luis, J. M., Que, Jr., L., Costas, M. Olefin-Dependent Discrimination between Two Nonheme HO–Fe^V=O Tautomeric Species in Catalytic H₂O₂ Epoxidations // *Chem. - Eur. J.* – 2009. – V. 15. – N. 14. – P. 3359–3362.
46. Gómez, L., Canta, M., Font, D., Prat, I., Ribas, X., Costas, M. Regioselective Oxidation of Nonactivated Alkyl C–H Groups Using Highly Structured Non-Heme Iron Catalysts // *J. Org. Chem.* – 2013. – V. 78. – N. 4. – P. 1421–1433.
47. Prat, I., Mathieson, J. S., Güell, M., Ribas, X., Luis, J. M., Cronin, L., Costas, M. Observation of Fe(V)=O using variable-temperature mass spectrometry and its enzyme-like C–H and C=C oxidation reactions // *Nat. Chem.* – 2011. – V. 3. – N. 10. – P. 788–793.
48. White, M. C., Doyle, A. G., Jacobsen, E. N. A Synthetically Useful, Self-Assembling MMO Mimic System for Catalytic Alkene Epoxidation with Aqueous H₂O₂ // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123. – N. 29. – P. 7194–7195.
49. Company, A., Gómez, L., Fontrodona, X., Ribas, X., Costas, M. A Novel Platform for Modeling Oxidative Catalysis in Non-Heme Iron Oxygenases with Unprecedented Efficiency // *Chem. - Eur. J.* – 2008. – V. 14. – N. 19. – P. 5727–5731.
50. Gómez, L., Garcia-Bosch, I., Company, A., Benet-Buchholz, J., Polo, A., Sala, X., Ribas, X., Costas, M. Stereospecific C–H Oxidation with H₂O₂ Catalyzed by a Chemically Robust Site-Isolated Iron Catalyst // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – V. 48. – N. 31. – P. 5720–5723.
51. Prat, I., Gómez, L., Canta, M., Ribas, X., Costas, M. An Iron Catalyst for Oxidation of Alkyl C–H Bonds Showing Enhanced Selectivity for Methylenic Sites // *Chem. - Eur. J.* – 2013. – V. 19. – N. 6. – P. 1908–1913.
52. Cussó, O., Garcia-Bosch, I., Ribas, X., Lloret-Fillol, J., Costas, M. Asymmetric Epoxidation with H₂O₂ by Manipulating the Electronic Properties of Non-heme Iron Catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – N. 39. – P. 14871–14878.

53. Prat, I., Font, D., Company, A., Junge, K., Ribas, X., Beller, M., Costas, M. Fe(PyTACN)-Catalyzed *cis* -Dihydroxylation of Olefins with Hydrogen Peroxide // *Adv. Synth. Catal.* – 2013. – V. 355. – N. 5. – P. 947–956.
54. Lyakin, O. Y., Ottenbacher, R. V., Bryliakov, K. P., Talsi, E. P. Asymmetric Epoxidations with H₂O₂ on Fe and Mn Aminopyridine Catalysts: Probing the Nature of Active Species by Combined Electron Paramagnetic Resonance and Enantioselectivity Study // *ACS Catal.* – 2012. – V. 2. – N. 6. – P. 1196–1202.
55. Wang, B., Wang, S., Xia, C., Sun, W. Highly Enantioselective Epoxidation of Multisubstituted Enones Catalyzed by Non-Heme Iron Catalysts // *Chem. - Eur. J.* – 2012. – V. 18. – N. 24. – P. 7332–7335.
56. Que, Jr., L., Tolman, W. B. Biologically inspired oxidation catalysis // *Nature.* – 2008. – V. 455. – N. 7211. – P. 333–340.
57. De Faveri, G., Ilyashenko, G., Watkinson, M. Recent advances in catalytic asymmetric epoxidation using the environmentally benign oxidant hydrogen peroxide and its derivatives // *Chem Soc Rev.* – 2011. – V. 40. – N. 3. – P. 1722–1760.
58. Kojima, T., Leising, R. A., Yan, S., Que, Jr., L. Alkane functionalization at nonheme iron centers. Stoichiometric transfer of metal-bound ligands to alkane // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115. – N. 24. – P. 11328–11335.
59. Leising, R. A., Norman, R. E., Que, Jr., L. Alkane functionalization by nonporphyrin iron complexes: mechanistic insights // *Inorg. Chem.* – 1990. – V. 29. – N. 14. – P. 2553–2555.
60. Leising, R. A., Brennan, B. A., Que, Jr., L., Fox, B. G., Munck, E. Models for non-heme iron oxygenases: a high-valent iron-oxo intermediate // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – V. 113. – N. 10. – P. 3988–3990.
61. Ménage, S., Vincent, J. M., Lambeaux, C., Chottard, G., Grand, A., Fontecave, M. Alkane oxidation catalyzed by μ -oxo-bridged diferric complexes: a structure/reactivity correlation study // *Inorg. Chem.* – 1993. – V. 32. – N. 22. – P. 4766–4773.
62. Ménage, S., Vincent, J.-M., Lambeaux, C., Fontecave, M. Alkane oxidation catalyzed by μ -oxo bridged diferric complexes: an overall mechanism // *J. Mol. Catal. Chem.* – 1996. – V. 113. – N. 1. – P. 61–75.
63. Kim, C., Chen, K., Kim, J., Que, Jr., L. Stereospecific alkane hydroxylation with H₂O₂ catalyzed by an iron(II)-tris(2-pyridylmethyl)amine complex // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119. – N. 25. – P. 5964–5965.
64. Chen, K., Costas, M., Que, Jr., L. Spin state tuning of non-heme iron-catalyzed hydrocarbon oxidations: participation of Fe^{III}-OOH and Fe^V=O intermediates // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 2002. – N. 5. – P. 672–679.

65. Chen, K., Que, Jr., L. Stereospecific Alkane Hydroxylation by Non-Heme Iron Catalysts: Mechanistic Evidence for an $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ Active Species // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123. – N. 26. – P. 6327–6337.
66. Costas, M., Chen, K., Que, Jr., L. Biomimetic nonheme iron catalysts for alkane hydroxylation // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – V. 200–202. – P. 517–544.
67. Berkessel, A. *Advances in Inorganic Chemistry* / Berkessel, A. – Academic Press, 2006.
68. Tanase, S., Bowman, E. in: R. van Eldik, J. Reedijk (Eds.), *Advances in Inorganic Chemistry* / Tanase, S., Bowman, E. – Academic Press, 2006.
69. Ingold, K. U., MacFaul, P. A. in: B. Meunier (Ed.), *Biomimetic Oxidations Catalyzed by Transition Metal Complexes* / Ingold, K. U., MacFaul, P. A. – Imperial College Press: London, 2000.
70. Payeras, A. M. i, Ho, R. Y. N., Fujita, M., Que, Jr., L. The Reaction of $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpa})]$ with H_2O_2 in Acetonitrile and Acetone—Distinct Intermediates and Yet Similar Catalysis // *Chem. – Eur. J.* – 2004. – V. 10. – N. 20. – P. 4944–4953.
71. Company, A., Gómez, L., Güell, M., Ribas, X., Luis, J. M., Que, Jr., L., Costas, M. Alkane Hydroxylation by a Nonheme Iron Catalyst that Challenges the Heme Paradigm for Oxygenase Action // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – N. 51. – P. 15766–15767.
72. Sugimoto, H., Spencer, L., Sawyer, D. T. Ferric chloride-catalyzed activation of hydrogen peroxide for the demethylation of *N,N*-dimethylaniline, the epoxidation of olefins, and the oxidative cleavage of vicinal diols in acetonitrile: a reaction mimic for cytochrome P-450. // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* – 1987. – V. 84. – N. 7. – P. 1731–1733.
73. Sugimoto, H., Sawyer, D. T. Ferric chloride induced activation of hydrogen peroxide for the epoxidation of alkenes and monooxygenation of organic substrates in acetonitrile // *J. Org. Chem.* – 1985. – V. 50. – N. 10. – P. 1784–1786.
74. Yamamoto, T., Kimura, M. Novel stereochemical feature of epoxidation with hydrogen peroxide–tris(acetylacetonato)iron(III) system // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1977. – N. 24. – P. 948–949.
75. Tohma, M., Tomita, T., Kimura, M. Novel β -epoxidation of cholesterol and its analogs with ferric acetylacetonate and hydrogen peroxide // *Tetrahedron Lett.* – 1973. – V. 14. – N. 44. – P. 4359–4362.
76. Murch, B. P., Bradley, F. C., Que, Jr., L. A binuclear iron peroxide complex capable of olefin epoxidation // *J. Am. Chem. Soc.* – 1986. – V. 108. – N. 16. – P. 5027–5028.
77. Nam, W., Ho, R., Valentine, J. S. Iron-cyclam complexes as catalysts for the epoxidation of olefins by 30% aqueous hydrogen peroxide in acetonitrile and methanol // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – V. 113. – N. 18. – P. 7052–7054.
78. Chen, K., Que, Jr., L. *cis*-Dihydroxylation of Olefins by a Non-Heme Iron Catalyst: A Functional Model for Rieske Dioxygenases // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1999. – V. 38. – N. 15. – P. 2227–2229.

79. Chen, K., Costas, M., Kim, J., Tipton, A. K., Que, Jr., L. Olefin Cis-Dihydroxylation versus Epoxidation by Non-Heme Iron Catalysts: Two Faces of an Fe^{III}-OOH Coin // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – N. 12. – P. 3026–3035.
80. Mas-Ballesté, R., Costas, M., van den Berg, T., Que, Jr., L. Ligand Topology Effects on Olefin Oxidations by Bio-Inspired [Fe^{II}(N₂Py₂)] Catalysts // *Chem. - Eur. J.* – 2006. – V. 12. – N. 28. – P. 7489–7500.
81. Taktak, S., Kryatov, S. V., Haas, T. E., Rybak-Akimova, E. V. Diiron(III) oxo-bridged complexes with BPMEN and additional monodentate or bidentate ligands: Synthesis and reactivity in olefin epoxidation with H₂O₂ // *J. Mol. Catal. Chem.* – 2006. – V. 259. – N. 1–2. – P. 24–34.
82. Taktak, S., Ye, W., Herrera, A. M., Rybak-Akimova, E. V. Synthesis and Catalytic Properties in Olefin Epoxidation of Novel Iron(II) Complexes with Pyridine-Containing Macrocycles Bearing an Aminopropyl Pendant Arm // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46. – N. 7. – P. 2929–2942.
83. Ullrich, R., Hofrichter, M. Enzymatic hydroxylation of aromatic compounds // *Cell. Mol. Life Sci. CMLS.* – 2007. – V. 64. – N. 3. – P. 271–293.
84. Thibon, A., Bartoli, J.-F., Guillot, R., Sainton, J., Martinho, M., Mansuy, D., Banse, F. Non-heme iron polyazadentate complexes as catalysts for aromatic hydroxylation by H₂O₂: Particular efficiency of tetrakis(2-pyridylmethyl)ethylenediamine-iron(II) complexes // *J. Mol. Catal. Chem.* – 2008. – V. 287. – N. 1–2. – P. 115–120.
85. Raba, A., Cokoja, M., Herrmann, W. A., Kühn, F. E. Catalytic hydroxylation of benzene and toluene by an iron complex bearing a chelating di-pyridyl-di-NHC ligand // *Chem. Commun.* – 2014. – V. 50. – N. 78. – P. 11454–11457.
86. Kejriwal, A., Bandyopadhyay, P., Biswas, A. N. Aromatic hydroxylation using an oxo-bridged diiron(III) complex: a bio-inspired functional model of toluene monooxygenases // *Dalton Trans.* – 2015. – V. 44. – N. 39. – P. 17261–17267.
87. Oldenburg, P. D., Shteinman, A. A., Que, Jr., L. Iron-catalyzed olefin *cis*-dihydroxylation using a bio-inspired N,N,O-ligand // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – N. 45. – P. 15672–15673.
88. Oldenburg, P. D., Feng, Y., Pryjomska-Ray, I., Ness, D., Que, Jr., L. Olefin Cis-Dihydroxylation with Bio-Inspired Iron Catalysts. Evidence for an Fe^{II}/Fe^{IV} Catalytic Cycle // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – N. 50. – P. 17713–17723.
89. Fiedler, A. T., Que, Jr., L. Reactivities of Fe(IV) Complexes with Oxo, Hydroxo, and Alkylperoxo Ligands: An Experimental and Computational Study // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. – N. 23. – P. 11038–11047.
90. Thibon, A., Jollet, V., Ribal, C., Sénéchal-David, K., Billon, L., Sorokin, A. B., Banse, F. Hydroxylation of Aromatics with the Help of a Non-Haem FeOOH: A Mechanistic Study under Single-Turnover and Catalytic Conditions // *Chem. - Eur. J.* – 2012. – V. 18. – N. 9. – P. 2715–2724.

91. Nam, W., Choi, S. K., Lim, M. H., Rohde, J.-U., Kim, I., Kim, J., Kim, C., Que, Jr., L. Reversible Formation of Iodosylbenzene–Iron Porphyrin Intermediates in the Reaction of Oxoiron(IV) Porphyrin π -Cation Radicals and Iodobenzene // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2003. – V. 42. – N. 1. – P. 109–111.
92. Collman, J. P., Chien, A. S., Eberspacher, T. A., Brauman, J. I. Multiple Active Oxidants in Cytochrome P-450 Model Oxidations // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – N. 45. – P. 11098–11100.
93. Bryliakov, K. P., Talsi, E. P. Evidence for the Formation of an Iodosylbenzene(salen)iron Active Intermediate in a (Salen)iron(III)-Catalyzed Asymmetric Sulfide Oxidation // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43. – N. 39. – P. 5228–5230.
94. Bryliakov, K. P., Talsi, E. P. Iron-Catalyzed Oxidation of Thioethers by Iodosylarenes: Stereoselectivity and Reaction Mechanism // *Chem. – Eur. J.* – 2007. – V. 13. – N. 28. – P. 8045–8050.
95. Hong, S., Wang, B., Seo, M. S., Lee, Y.-M., Kim, M. J., Kim, H. R., Ogura, T., Garcia-Serres, R., Clémancey, M., Latour, J.-M., Nam, W. Highly Reactive Nonheme Iron(III) Iodosylarene Complexes in Alkane Hydroxylation and Sulfoxidation Reactions // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – V. 53. – N. 25. – P. 6388–6392.
96. Mas-Ballesté, R., Que, Jr., L. Iron-Catalyzed Olefin Epoxidation in the Presence of Acetic Acid: Insights into the Nature of the Metal-Based Oxidant // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – N. 51. – P. 15964–15972.
97. Bassan, A., Blomberg, M. R. A., Siegbahn, P. E. M., Que, Jr., L. Two Faces of a Biomimetic Non-Heme HO–Fe^V=O Oxidant: Olefin Epoxidation versus cis-Dihydroxylation // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2005. – V. 44. – N. 19. – P. 2939–2941.
98. Mas-Ballesté, R., Fujita, M., Hemmila, C., Que, Jr., L. Bio-inspired iron-catalyzed olefin oxidation. Additive effects on the cis-diol/epoxide ratio // *J. Mol. Catal. Chem.* – 2006. – V. 251. – N. 1–2. – P. 49–53.
99. Lyakin, O. Y., Bryliakov, K. P., Britovsek, G. J. P., Talsi, E. P. EPR Spectroscopic Trapping of the Active Species of Nonheme Iron-Catalyzed Oxidation // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – N. 31. – P. 10798–10799.
100. Lyakin, O. Y., Bryliakov, K. P., Talsi, E. P. EPR, ¹H and ²H NMR, and Reactivity Studies of the Iron–Oxygen Intermediates in Bioinspired Catalyst Systems // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – N. 12. – P. 5526–5538.
101. Bryliakov, K. P., Talsi, E. P. Active sites and mechanisms of bioinspired oxidation with H₂O₂, catalyzed by non-heme Fe and related Mn complexes // *Coord. Chem. Rev.* – 2014. – V. 276. – P. 73–96.

102. Que, Jr., L. The Road to Non-Heme Oxoferryls and Beyond // *Acc. Chem. Res.* – 2007. – V. 40. – N. 7. – P. 493–500.
103. Niwa, T., Nakada, M. A Non-Heme Iron(III) Complex with Porphyrin-like Properties That Catalyzes Asymmetric Epoxidation // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – N. 33. – P. 13538–13541.
104. Cho, J., Jeon, S., Wilson, S. A., Liu, L. V., Kang, E. A., Braymer, J. J., Lim, M. H., Hedman, B., Hodgson, K. O., Valentine, J. S., Solomon, E. I., Nam, W. Structure and reactivity of a mononuclear non-haem iron(III)–peroxo complex // *Nature*. – 2011. – V. 478. – N. 7370. – P. 502–505.
105. Martinho, M., Blain, G., Banse, F. Activation of dioxygen by a mononuclear non-heme iron complex: characterization of a FeIII(OOH) intermediate // *Dalton Trans.* – 2010. – V. 39. – N. 6. – P. 1630–1634.
106. Park, M. J., Lee, J., Suh, Y., Kim, J., Nam, W. Reactivities of Mononuclear Non-Heme Iron Intermediates Including Evidence that Iron(III)–Hydroperoxo Species Is a Sluggish Oxidant // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – N. 8. – P. 2630–2634.
107. Stubbe, J., Kozarich, J. W. Mechanisms of bleomycin-induced DNA degradation // *Chem. Rev.* – 1987. – V. 87. – N. 5. – P. 1107–1136.
108. Burger, R. M. Cleavage of Nucleic Acids by Bleomycin // *Chem. Rev.* – 1998. – V. 98. – N. 3. – P. 1153–1170.
109. Pitié, M., Pratviel, G. Activation of DNA Carbon–Hydrogen Bonds by Metal Complexes // *Chem. Rev.* – 2010. – V. 110. – N. 2. – P. 1018–1059.
110. Sam, J. W., Tang, X.-J., Peisach, J. Electrospray Mass Spectrometry of Iron Bleomycin: Demonstration That Activated Bleomycin Is a Ferric Peroxide Complex // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – V. 116. – N. 12. – P. 5250–5256.
111. Burger, R. M., Peisach, J., Horwitz, S. B. Activated bleomycin. A transient complex of drug, iron, and oxygen that degrades DNA. // *J. Biol. Chem.* – 1981. – V. 256. – N. 22. – P. 11636–11644.
112. Liu, L. V., Bell, C. B., Wong, S. D., Wilson, S. A., Kwak, Y., Chow, M. S., Zhao, J., Hodgson, K. O., Hedman, B., Solomon, E. I. Definition of the intermediates and mechanism of the anticancer drug bleomycin using nuclear resonance vibrational spectroscopy and related methods // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 2010. – V. 107. – N. 52. – P. 22419–22424.
113. Burger, R. M., Kent, T. A., Horwitz, S. B., Munck, E., Peisach, J. Mossbauer Study of Iron Bleomycin and Its Activation Intermediates // *J. Biol. Chem.* – 1983. – V. 258. – N. 3. – P. 1559–1564.
114. Takahashi, S., Sam, J. W., Peisach, J., Rousseau, D. L. Structural Characterization of Iron-Bleomycin by Resonance Raman Spectroscopy // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – V. 116. – N. 10. – P. 4408–4413.

115. Goodwin, K. D., Lewis, M. A., Long, E. C., Georgiadis, M. M. Crystal structure of DNA-bound Co(III)-bleomycin B₂: Insights on intercalation and minor groove binding // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 2008. – V. 105. – N. 13. – P. 5052–5056.
116. Rabow, L. E., Stubbe, J., Kozarich, J. W., McGall, G. H. Identification of the source of oxygen in the alkaline-labile product accompanying cytosine release during bleomycin-mediated oxidative degradation of d(CGCGCG) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – V. 112. – N. 8. – P. 3203–3208.
117. Veselov, A., Sun, H., Sienkiewicz, A., Taylor, H., Burger, R. M., Scholes, C. P. Iron Coordination of Activated Bleomycin Probed by Q- and X-Band ENDOR: Hyperfine Coupling to Activated ¹⁷O Oxygen, ¹⁴N, and Exchangeable ¹H // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – V. 117. – N. 28. – P. 7508–7512.
118. Chow, M. S., Liu, L. V., Solomon, E. I. Further insights into the mechanism of the reaction of activated bleomycin with DNA // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 2008. – V. 105. – N. 36. – P. 13241–13245.
119. Neese, F., Zaleski, J. M., Loeb Zaleski, K., Solomon, E. I. Electronic Structure of Activated Bleomycin: Oxygen Intermediates in Heme versus Non-Heme Iron // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – N. 47. – P. 11703–11724.
120. Guajardo, R. J., Hudson, S. E., Brown, S. J., Mascharak, P. K. [Fe(PMA)]ⁿ⁺ (n = 1,2): good models of iron-bleomycins and examples of mononuclear non-heme iron complexes with significant O₂-activation capabilities // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115. – N. 18. – P. 7971–7977.
121. Ménage, S., Wilkinson, E. C., Que, Jr., L., Fontecave, M. Formation of an Alkylperoxoiron(III) Complex during Oxidations Catalyzed by μ-Oxodiiron(III) Complexes // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1995. – V. 34. – N. 2. – P. 203–205.
122. Kim, J., Larka, E., Wilkinson, E. C., Que, Jr., L. An Alkylperoxoiron(III) Intermediate and Its Role in the Oxidation of Aliphatic C–H Bonds // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1995. – V. 34. – N. 18. – P. 2048–2051.
123. Lubben, M., Meetsma, A., Wilkinson, E. C., Feringa, B., Que, L. Nonheme Iron Centers in Oxygen Activation: Characterization of an Iron(III) Hydroperoxide Intermediate // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1995. – V. 34. – N. 13. – P. 1512–1514.
124. Neese, F., Solomon, E. I. Detailed Spectroscopic and Theoretical Studies on [Fe(EDTA)(O₂)]³⁻: Electronic Structure of the Side-on Ferric–Peroxide Bond and Its Relevance to Reactivity // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – V. 120. – N. 49. – P. 12829–12848.
125. Ho, R. Y. N., Roelfes, G., Feringa, B. L., Que, Jr., L. Raman Evidence for a Weakened O–O Bond in Mononuclear Low-Spin Iron(III)–Hydroperoxides // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121. – N. 1. – P. 264–265.

126. Lobanova, M. V., Bryliakov, K. P., Duban, E. A., Talsi, E. P. Stability of low-spin ferric hydroperoxo and alkylperoxo complexes with tris(2-pyridylmethyl)amine // *Mendeleev Commun.* – 2003. – V. 13. – N. 4. – P. 175–177.
127. Kim, Y. M., Cho, K.-B., Cho, J., Wang, B., Li, C., Shaik, S., Nam, W. A Mononuclear Non-Heme High-Spin Iron(III)–Hydroperoxo Complex as an Active Oxidant in Sulfoxidation Reactions // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – N. 24. – P. 8838–8841.
128. Liu, L. V., Hong, S., Cho, J., Nam, W., Solomon, E. I. Comparison of High-Spin and Low-Spin Nonheme Fe^{III}–OOH Complexes in O–O Bond Homolysis and H-Atom Abstraction Reactivities // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – N. 8. – P. 3286–3299.
129. Selke, M., Valentine, J. S. Switching on the Nucleophilic Reactivity of a Ferric Porphyrin Peroxo Complex // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – V. 120. – N. 11. – P. 2652–2653.
130. Dong, Y., Menage, S., Brennan, B. A., Elgren, T. E., Jang, H. G., Pearce, L. L., Que, Jr., L. Dioxygen binding to diferrous centers. Models for diiron-oxo proteins // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115. – N. 5. – P. 1851–1859.
131. Hohenberger, J., Ray, K., Meyer, K. The biology and chemistry of high-valent iron–oxo and iron–nitrido complexes // *Nat. Commun.* – 2012. – V. 3. – N. 1. – P. 1–13.
132. de Visser, S. P., Rohde, J.-U., Lee, Y.-M., Cho, J., Nam, W. Intrinsic properties and reactivities of mononuclear nonheme iron–oxygen complexes bearing the tetramethylcyclam ligand // *Coord. Chem. Rev.* – 2013. – V. 257. – N. 2. – P. 381–393.
133. McDonald, A. R., Que, Jr., L. High-valent nonheme iron-oxo complexes: Synthesis, structure, and spectroscopy // *Coord. Chem. Rev.* – 2013. – V. 257. – N. 2. – P. 414–428.
134. Nam, W. High-Valent Iron(IV)–Oxo Complexes of Heme and Non-Heme Ligands in Oxygenation Reactions // *Acc. Chem. Res.* – 2007. – V. 40. – N. 7. – P. 522–531.
135. Braymer, J. J., O'Neill, K. P., Rohde, J.-U., Lim, M. H. The Reaction of a High-Valent Nonheme Oxoiron(IV) Intermediate with Hydrogen Peroxide // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – N. 22. – P. 5376–5380.
136. Rohde, J.-U., In, J.-H., Lim, M. H., Brennessel, W. W., Bukowski, M. R., Stubna, A., Münck, E., Nam, W., Que, Jr., L. Crystallographic and spectroscopic characterization of a nonheme Fe(IV)=O complex // *Science.* – 2003. – V. 299. – N. 5609. – P. 1037–1039.
137. Kaizer, J., Klinker, E. J., Oh, N. Y., Rohde, J.-U., Song, W. J., Stubna, A., Kim, J., Münck, E., Nam, W., Que, Jr., L. Nonheme Fe^{IV}O Complexes That Can Oxidize the C–H Bonds of Cyclohexane at Room Temperature // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – N. 2. – P. 472–473.
138. Klinker, E. J., Kaizer, J., Brennessel, W. W., Woodrum, N. L., Cramer, C. J., Que, Jr., L. Structures of Nonheme Oxoiron(IV) Complexes from X-ray Crystallography, NMR Spectroscopy, and DFT Calculations // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2005. – V. 44. – N. 24. – P. 3690–3694.

139. England, J., Martinho, M., Farquhar, E. R., Frisch, J. R., Bominaar, E. L., Münck, E., Que, Jr., L. A Synthetic High-Spin Oxoiron(IV) Complex: Generation, Spectroscopic Characterization, and Reactivity // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – V. 48. – N. 20. – P. 3622–3626.
140. England, J., Guo, Y., Farquhar, E. R., Young Jr., V. G., Münck, E., Que, Jr., L. The Crystal Structure of a High-Spin Oxoiron(IV) Complex and Characterization of Its Self-Decay Pathway // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – N. 25. – P. 8635–8644.
141. Lacy, D. C., Gupta, R., Stone, K. L., Greaves, J., Ziller, J. W., Hendrich, M. P., Borovik, A. S. Formation, Structure, and EPR Detection of a High Spin Fe^{IV}-Oxo Species Derived from Either an Fe^{III}-Oxo or Fe^{III}-OH Complex // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – N. 35. – P. 12188–12190.
142. England, J., Guo, Y., Van Heuvelen, K. M., Cranswick, M. A., Rohde, G. T., Bominaar, E. L., Münck, E., Que, Jr., L. A More Reactive Trigonal-Bipyramidal High-Spin Oxoiron(IV) Complex with a *cis*-Labile Site // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – N. 31. – P. 11880–11883.
143. de Visser, S. P. Propene Activation by the Oxo-Iron Active Species of Taurine/ α -Ketoglutarate Dioxygenase (TauD) Enzyme. How Does the Catalysis Compare to Heme-Enzymes? // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – N. 30. – P. 9813–9824.
144. Lim, M. H., Rohde, J.-U., Stubna, A., Bukowski, M. R., Costas, M., Ho, R. Y. N., Münck, E., Nam, W., Que, Jr., L. An Fe^{IV}=O complex of a tetradentate tripodal nonheme ligand // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 2003. – V. 100. – N. 7. – P. 3665–3670.
145. Solomon, E. I., Wong, S. D., Liu, L. V., Decker, A., Chow, M. S. Peroxo and oxo intermediates in mononuclear nonheme iron enzymes and related active sites. // *Curr. Opin. Chem. Biol.* – 2009. – V. 13. – N. 1. – P. 99–113.
146. Seo, M. S., Kim, N. H., Cho, K.-B., So, J. E., Park, S. K., Clémancey, M., Garcia-Serres, R., Latour, J.-M., Shaik, S., Nam, W. A mononuclear nonheme iron(IV)-oxo complex which is more reactive than cytochrome P450 model compound I // *Chem. Sci.* – 2011. – V. 2. – N. 6. – P. 1039–1045.
147. Hirao, H., Que, Jr., L., Nam, W., Shaik, S. A Two-State Reactivity Rationale for Counterintuitive Axial Ligand Effects on the C–H Activation Reactivity of Nonheme Fe^{IV}=O Oxidants // *Chem. – Eur. J.* – 2008. – V. 14. – N. 6. – P. 1740–1756.
148. Company, A., Prat, I., Frisch, J. R., Mas-Ballesté, D. R., Güell, M., Juhász, G., Ribas, X., Münck, D. E., Luis, J. M., Que, Jr., L., Costas, M. Modeling the *cis*-Oxo-Labile Binding Site Motif of Non-Heme Iron Oxygenases: Water Exchange and Oxidation Reactivity of a Non-Heme Iron(IV)-Oxo Compound Bearing a Tripodal Tetradentate Ligand // *Chem. – Eur. J.* – 2011. – V. 17. – N. 5. – P. 1622–1634.

149. Groves, J. T., McGlusky, G. A., White, R. E., Coon, M. J. Aliphatic hydroxylation by highly purified liver microsomal cytochrome P-450. Evidence for a carbon radical intermediate // *Biochem Biophys Res Commun.* – 1978. – V. 81. – P. 154–160.
150. Cho, K.-B., Wu, X., Lee, Y.-M., Kwon, Y. H., Shaik, S., Nam, W. Evidence for an Alternative to the Oxygen Rebound Mechanism in C–H Bond Activation by Non-Heme Fe^{IV}O Complexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – N. 50. – P. 20222–20225.
151. Xue, G., De Hont, R., Münck, E., Que, Jr., L. Million-fold activation of the [Fe₂(μ-O)₂] diamond core for C-H bond cleavage // *Nat. Chem.* – 2010. – V. 2. – N. 5. – P. 400–405.
152. de Oliveira, F. T., Chanda, A., Banerjee, D., Shan, X., Mondal, S., Que, Jr., L., Bominaar, E. L., Münck, E., Collins, T. J. Chemical and Spectroscopic Evidence for an Fe^V-Oxo Complex // *Science.* – 2007. – V. 315. – N. 5813. – P. 835–838.
153. Kwon, E., Cho, K.-B., Hong, S., Nam, W. Mechanistic insight into the hydroxylation of alkanes by a nonheme iron(V)–oxo complex // *Chem Commun.* – 2014. – V. 50. – N. 42. – P. 5572–5575.
154. Ghosh, M., Singh, K. K., Panda, C., Weitz, A., Hendrich, M. P., Collins, T. J., Dhar, B. B., Sen Gupta, S. Formation of a Room Temperature Stable Fe^V(O) Complex: Reactivity Toward Unactivated C–H Bonds // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – N. 27. – P. 9524–9527.
155. Singh, K. K., Tiwari, M. k., Dhar, B. B., Vanka, K., Sen Gupta, S. Mechanism of Oxygen Atom Transfer from Fe^V(O) to Olefins at Room Temperature // *Inorg. Chem.* – 2015. – V. 54. – N. 13. – P. 6112–6121.
156. Lyakin, O. Y., Prat, I., Bryliakov, K. P., Costas, M., Talsi, E. P. EPR detection of Fe(V)=O active species in nonheme iron-catalyzed oxidations // *Catal. Commun.* – 2012. – V. 29. – P. 105–108.
157. Chow, T. W.-S., Wong, E. L.-M., Guo, Z., Liu, Y., Huang, J.-S., Che, C.-M. *cis*-Dihydroxylation of Alkenes with Oxone Catalyzed by Iron Complexes of a Macrocyclic Tetraaza Ligand and Reaction Mechanism by ESI-MS Spectrometry and DFT Calculations // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – N. 38. – P. 13229–13239.
158. Hitomi, Y., Arakawa, K., Funabiki, T., Kodera, M. An Iron(III)-Monoamidate Complex Catalyst for Selective Hydroxylation of Alkane C–H Bonds with Hydrogen Peroxide // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – N. 14. – P. 3448–3452.
159. 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 // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 2012. – V. 109. – N. 30. – P. 11933–11938.
160. Oloo, W. N., Meier, K. K., Wang, Y., Shaik, S., Münck, E., Que, Jr., L. Identification of a low-spin acylperoxoiron(III) intermediate in bio-inspired non-heme iron-catalysed oxidations // *Nat. Commun.* – 2014. – V. 5. – P. 1–9.

161. Tse, C.-W., Chow, T. W.-S., Guo, Z., Lee, H. K., Huang, J.-S., Che, C.-M. Nonheme Iron Mediated Oxidation of Light Alkanes with Oxone: Characterization of Reactive Oxoiron(IV) Ligand Cation Radical Intermediates by Spectroscopic Studies and DFT Calculations // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – V. 53. – N. 3. – P. 798–803.
162. McGown, A. J., Kerber, W. D., Fujii, H., Goldberg, D. P. Catalytic Reactivity of a *Meso*-N-Substituted Corrole and Evidence for a High-Valent Iron–Oxo Species // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – N. 23. – P. 8040–8048.
163. Gormisky, P. E., White, M. C. Catalyst-Controlled Aliphatic C–H Oxidations with a Predictive Model for Site-Selectivity // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – N. 38. – P. 14052–14055.
164. Hitomi, Y., Arakawa, K., Kodera, M. Electronic Tuning of Iron–Oxo-Mediated C–H Activation: Effect of Electron-Donating Ligand on Selectivity // *Chem. – Eur. J.* – 2013. – V. 19. – N. 43. – P. 14697–14701.
165. Clemente-Tejeda, D., López-Moreno, A., Bermejo, F. A. Non-heme iron catalysis in C=C, C–H, and CH₂ oxidation reactions. Oxidative transformations on terpenoids catalyzed by Fe(bpmen)(OTf)₂ // *Tetrahedron.* – 2013. – V. 69. – N. 14. – P. 2977–2986.
166. Costas, M., Tipton, A. K., Chen, K., Jo, D.-H., Que, Jr., L. Modeling Rieske Dioxygenases: The First Example of Iron-Catalyzed Asymmetric *cis*-Dihydroxylation of Olefins // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123. – N. 27. – P. 6722–6723.
167. Suzuki, K., Oldenburg, P. D., Que, Jr., L. Iron-Catalyzed Asymmetric Olefincis-Dihydroxylation with 97% Enantiomeric Excess // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – N. 10. – P. 1887–1889.
168. Gelalcha, F. G., Bitterlich, B., Anilkumar, G., Tse, M. K., Beller, M. Iron-Catalyzed Asymmetric Epoxidation of Aromatic Alkenes Using Hydrogen Peroxide // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – N. 38. – P. 7293–7296.
169. Wu, M., Miao, C.-X., Wang, S., Hu, X., Xia, C., Kühn, F. E., Sun, W. Chiral Bioinspired Non-Heme Iron Complexes for Enantioselective Epoxidation of α,β -Unsaturated Ketones // *Adv. Synth. Catal.* – 2011. – V. 353. – N. 16. – P. 3014–3022.
170. Cussó, O., Ribas, X., Lloret-Fillol, J., Costas, M. Synergistic Interplay of a Non-Heme Iron Catalyst and Amino Acid Coligands in H₂O₂ Activation for Asymmetric Epoxidation of α -Alkyl-Substituted Styrenes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – V. 54. – N. 9. – P. 2729–2733.
171. Cussó, O., Ribas, X., Costas, M. Biologically inspired non-heme iron-catalysts for asymmetric epoxidation; design principles and perspectives // *Chem. Commun.* – 2015. – V. 51. – N. 76. – P. 14285–14298.
172. Hagen, K. S. Iron(II) Triflate Salts as Convenient Substitutes for Perchlorate Salts: Crystal Structures of [Fe(H₂O)₆](CF₃SO₃)₂ and Fe(MeCN)₄(CF₃SO₃)₂ // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39. – N. 25. – P. 5867–5869.

173. Makhlynets, O. V., Oloo, W. N., Moroz, Y. S., Belaya, I. G., Palluccio, T. D., Filatov, A. S., Müller, P., Cranswick, M. A., Que, Jr., L., Rybak-Akimova, E. V. H₂O₂ activation with biomimetic non-haem iron complexes and AcOH: connecting the $g = 2.7$ EPR signal with a visible chromophore // *Chem Commun.* – 2014. – V. 50. – N. 6. – P. 645–648.
174. Talsi, E. P., Samsonenko, D. G., Bryliakov, K. P. Asymmetric Autoamplification in the Oxidative Kinetic Resolution of Secondary Benzylic Alcohols Catalyzed by Manganese Complexes // *ChemCatChem.* – 2017. – V. 9. – N. 13. – P. 2599–2607.
175. Лякин, О.Ю. Применение спектроскопии ЯМР и ЭПР для исследования строения и реакционной способности комплексов Fe и Zr – активных частиц гомогенного каталитического окисления и полимеризации: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.15 / Лякин Олег Юрьевич. - Н., 2010. - 157 с.
176. Shubin, A. A., Zhidomirov, G. M. Calculation of anisotropically broadened EPR spectra. Shape of the EPR spectrum of a nitroxide radical in the two-millimeter range // *J. Struct. Chem.* – 1989. – V. 30. – N. 3. – P. 414–417.
177. Ottenbacher, R. V., Bryliakov, K. P., Talsi, E. P. Non-Heme Manganese Complexes Catalyzed Asymmetric Epoxidation of Olefins by Peracetic Acid and Hydrogen Peroxide // *Adv. Synth. Catal.* – 2011. – V. 353. – N. 6. – P. 885–889.
178. Lyakin, O. Y., Zima, A. M., Samsonenko, D. G., Bryliakov, K. P., Talsi, E. P. EPR Spectroscopic Detection of the Elusive Fe^V=O Intermediates in Selective Catalytic Oxofunctionalizations of Hydrocarbons Mediated by Biomimetic Ferric Complexes // *ACS Catal.* – 2015. – V. 5. – N. 5. – P. 2702–2707.
179. 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 Fe(PDP)-Catalyzed Asymmetric Epoxidation // *ACS Catal.* – 2016. – V. 6. – N. 8. – P. 5399–5404.
180. Zima, A. M., Lyakin, O. Y., Bryliakov, K. P., Talsi, E. P. Direct reactivity studies of non-heme iron-oxo intermediates toward alkane oxidation // *Catal. Commun.* – 2018. – V. 108. – P. 77–81.
181. 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. – N. 1. – P. 60–69.
182. Tkachenko, N. V., Lyakin, O. Y., Samsonenko, D. G., Talsi, E. P., Bryliakov, K. P. Highly efficient asymmetric aerobic oxidative coupling of 2-naphthols in the presence of bioinspired iron aminopyridine complexes // *Catal. Commun.* – 2018. – V. 104. – P. 112–117.
183. Serrano-Plana, J., Oloo, W. N., Acosta-Rueda, L., Meier, K. K., Verdejo, B., García-España, E., Basallote, M. G., Münck, E., Que, Jr., L., Company, A., Costas, M. Trapping a Highly Reactive

- Nonheme Iron Intermediate That Oxygenates Strong C—H Bonds with Stereoretention // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137. – N. 50. – P. 15833–15842.
184. Zang, Y., Kim, J., Dong, Y., Wilkinson, E. C., Appelman, E. H., Que, Jr., L. Models for nonheme iron intermediates: structural basis for tuning the spin states of Fe(TPA) complexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119. – N. 18. – P. 4197–4205.
185. 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 H₂O₂ in the Presence of Iron Complexes of the PDP Family // *ChemCatChem.* – 2018. – V. 10. – N. 18. – P. 4052–4057.
186. Wang, Y., Janardanan, D., Usharani, D., Han, K., Que, Jr., L., Shaik, S. Nonheme Iron Oxidant Formed in the Presence of H₂O₂ and Acetic Acid Is the Cyclic Ferric Peracetate Complex, Not a Perferryloxo Complex // *ACS Catal.* – 2013. – V. 3. – N. 6. – P. 1334–1341.
187. Wada, A., Ogo, S., Watanabe, Y., Mukai, M., Kitagawa, T., Jitsukawa, K., Masuda, H., Einaga, H. Synthesis and Characterization of Novel Alkylperoxo Mononuclear Iron(III) Complexes with a Tripodal Pyridylamine Ligand: A Model for Peroxo Intermediates in Reactions Catalyzed by Non-Heme Iron Enzymes // *Inorg. Chem.* – 1999. – V. 38. – N. 16. – P. 3592–3593.
188. Wada, A., Ogo, S., Nagatomo, S., Kitagawa, T., Watanabe, Y., Jitsukawa, K., Masuda, H. Reactivity of Hydroperoxide Bound to a Mononuclear Non-Heme Iron Site // *Inorg. Chem.* – 2002. – V. 41. – N. 4. – P. 616–618.
189. Zang, C., Liu, Y., Xu, Z.-J., Tse, C.-W., Guan, X., Wei, J., Huang, J.-S., Che, C.-M. Highly Enantioselective Iron-Catalyzed *cis*-Dihydroxylation of Alkenes with Hydrogen Peroxide Oxidant via an Fe^{III}-OOH Reactive Intermediate // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – V. 55. – N. 35. – P. 10253–10257.
190. 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.
191. Ottenbacher, R. V., Samsonenko, D. G., Talsi, E. P., Bryliakov, K. P. Enantioselective Epoxidations of Olefins with Various Oxidants on Bioinspired Mn Complexes: Evidence for Different Mechanisms and Chiral Additive Amplification // *ACS Catal.* – 2016. – V. 6. – N. 2. – P. 979–988.
192. Ottenbacher, R. V., Samsonenko, D. G., Talsi, E. P., Bryliakov, K. P. Highly Enantioselective Bioinspired Epoxidation of Electron-Deficient Olefins with H₂O₂ on Aminopyridine Mn Catalysts // *ACS Catal.* – 2014. – V. 4. – N. 5. – P. 1599–1606.
193. Groves, J. T., Watanabe, Y. The mechanism of olefin epoxidation by oxo-iron porphyrins. Direct observation of an intermediate // *J. Am. Chem. Soc.* – 1986. – V. 108. – N. 3. – P. 507–508.

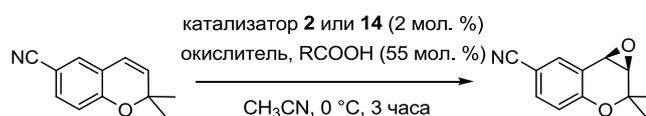
194. Traylor, T. G., Miksztal, A. R. Alkene epoxidations catalyzed by iron(III), manganese(III), and chromium(III) porphyrins. Effects of metal and porphyrin substituents on selectivity and regiochemistry of epoxidation // *J. Am. Chem. Soc.* – 1989. – V. 111. – N. 19. – P. 7443–7448.
195. Naruta, Y., Tani, F., Ishihara, N., Maruyama, K. Catalytic and asymmetric epoxidation of olefins with iron complexes of twin-coronet porphyrins. A mechanistic insight into the chiral induction of styrene derivatives // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – V. 113. – N. 18. – P. 6865–6872.
196. Samsel, E. G., Srinivasan, K., Kochi, J. K. Mechanism of the chromium-catalyzed epoxidation of olefins. Role of oxochromium(V) cations // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – V. 107. – N. 25. – P. 7606–7617.
197. Garrison, J. M., Ostovic, D., Bruice, T. C. Is a linear relationship between the free energies of activation and one-electron oxidation potential evidence for one-electron transfer being rate determining? Intermediates in the epoxidation of alkenes by cytochrome P-450 models. 4. Epoxidation of a series of alkenes by oxo(meso-tetrakis(2,6-dibromophenyl)porphinato)chromium(V) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1989. – V. 111. – N. 13. – P. 4960–4966.
198. Traylor, T. G., Xu, F. Model reactions related to cytochrome P-450. Effects of alkene structure on the rates of epoxide formation // *J. Am. Chem. Soc.* – 1988. – V. 110. – N. 6. – P. 1953–1958.
199. Song, W. J., Ryu, Y. O., Song, R., Nam, W. Oxoiron(IV) porphyrin pi-cation radical complexes with a chameleon behavior in cytochrome P450 model reactions // *J. Biol. Inorg. Chem.* – 2005. – V. 10. – N. 3. – P. 294–304.
200. Dhuri, S. N., Cho, K.-B., Lee, Y.-M., Shin, S. Y., Kim, J. H., Mandal, D., Shaik, S., Nam, W. Interplay of Experiment and Theory in Elucidating Mechanisms of Oxidation Reactions by a Nonheme Ru^{IV}O Complex // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137. – N. 26. – P. 8623–8632.
201. de Visser, S. P., Oh, K., Han, A.-R., Nam, W. Combined Experimental and Theoretical Study on Aromatic Hydroxylation by Mononuclear Nonheme Iron(IV)–Oxo Complexes // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46. – N. 11. – P. 4632–4641.
202. Nagano, S., Tanaka, M., Ishimori, K., Watanabe, Y., Morishima, I. Catalytic Roles of the Distal Site Asparagine–Histidine Couple in Peroxidases // *Biochemistry.* – 1996. – V. 35. – N. 45. – P. 14251–14258.
203. Regelsberger, G., Jakopitsch, C., Engleder, M., Rümer, F., Peschek, G. A., Obinger, C. Spectral and Kinetic Studies of the Oxidation of Monosubstituted Phenols and Anilines by Recombinant *Synechocystis* Catalase–Peroxidase Compound I // *Biochemistry.* – 1999. – V. 38. – N. 32. – P. 10480–10488.
204. Yonemitsu, M., Tanaka, Y., Iwamoto, M. Metal Ion-Planted MCM-41: 2. Catalytic Epoxidation of Stilbene and Its Derivatives with tert-Butyl Hydroperoxide on Mn-MCM-41 // *J. Catal.* – 1998. – V. 178. – N. 1. – P. 207–213.

205. Seo, M. S., Kamachi, T., Kouno, T., Murata, K., Park, M. J., Yoshizawa, K., Nam, W. Experimental and Theoretical Evidence for Nonheme Iron(III) Alkylperoxy Species as Sluggish Oxidants in Oxygenation Reactions // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – N. 13. – P. 2291–2294.
206. Stasser, J., Namuswe, F., Kasper, G. D., Jiang, Y., Krest, C. M., Green, M. T., Penner-Hahn, J., Goldberg, D. P. X-ray Absorption Spectroscopy and Reactivity of Thiolate-Ligated Fe^{III} -OOR Complexes // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – N. 20. – P. 9178–9190.
207. Sobolev, A. P., Babushkin, D. E., Talsi, E. P. Stability and reactivity of low-spin ferric hydroperoxy and alkylperoxy complexes with bipyridine and phenantroline ligands // *J. Mol. Catal. Chem.* – 2000. – V. 159. – N. 2. – P. 233–245.
208. Bach, R. D., Canepa, C., Winter, J. E., Blanchette, P. E. Mechanism of Acid-Catalyzed Epoxidation of Alkenes with Peroxy Acids // *J. Org. Chem.* – 1997. – V. 62. – N. 15. – P. 5191–5197.
209. Kim, C., Traylor, T. G., Perrin, C. L. MCPBA Epoxidation of Alkenes: Reinvestigation of Correlation between Rate and Ionization Potential // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – V. 120. – N. 37. – P. 9513–9516.
210. Wang, B., Lee, Y.-M., Clémancey, M., Seo, M. S., Sarangi, R., Latour, J.-M., Nam, W. Mononuclear Nonheme High-Spin Iron(III)-Acylperoxy Complexes in Olefin Epoxidation and Alkane Hydroxylation Reactions // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – V. 138. – N. 7. – P. 2426–2436.
211. Luo, Y.-R. Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds / Luo, Y.-R. – CRC Press: Boca Raton, 2003.
212. Oloo, W. N., Banerjee, R., Lipscomb, J. D., Que, Jr., L. Equilibrating $(\text{L})\text{Fe}^{\text{III}}$ -OOAc and $(\text{L})\text{Fe}^{\text{V}}(\text{O})$ Species in Hydrocarbon Oxidations by Bio-Inspired Nonheme Iron Catalysts Using H_2O_2 and AcOH // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 139. – N. 48. – P. 17313–17326.
213. 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 // *Mol. Catal.* – 2018. – V. 455. – P. 6–13.
214. 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. – N. 6. – P. 5255–5260.
215. Mitchell, K. H., Rogge, C. E., Gierahn, T., Fox, B. G. Insight into the mechanism of aromatic hydroxylation by toluene 4-monooxygenase by use of specifically deuterated toluene and p-xylene // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 2003. – V. 100. – N. 7. – P. 3784–3789.
216. Korzekwa, K. R., Swinney, D. C., Trager, W. F. Isotopically labeled chlorobenzenes as probes for the mechanism of cytochrome P-450 catalyzed aromatic hydroxylation // *Biochemistry.* – 1989. – V. 28. – N. 23. – P. 9019–9027.

217. Capocasa, G., Olivo, G., Barbieri, A., Lanzalunga, O., Stefano, S. D. Direct hydroxylation of benzene and aromatics with H₂O₂ catalyzed by a self-assembled iron complex: evidence for a metal-based mechanism // *Catal. Sci. Technol.* – 2017. – V. 7. – N. 23. – P. 5677–5686.

ПРИЛОЖЕНИЕ

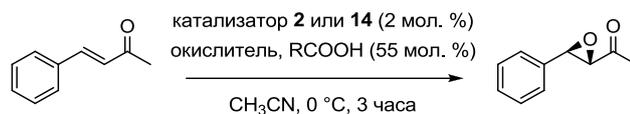
Таблица 22 – Асимметрическое эпоксидирование 2,2-диметил-2*H*-хромен-6-карбонитрила различными окислителями, катализируемое комплексами **2** и **14**^a



№	катализатор	окислитель	добавка	конверсия (%) /		Э.И. (%) ^a
				выход эпоксида (%) ^b		
1	2	H ₂ O ₂	AA	53 / 53	18	
2	2	H ₂ O ₂	ЕНА	88 / 88	30	
3	2	<i>t</i> -BuOOH	–	55 / 55	20	
4	2	<i>t</i> -BuOOH	AA	86 / 86	18	
5	2	<i>t</i> -BuOOH	ЕНА	100 / 100	36	
6	2	CH ₃ CO ₃ H	–	31 / 31	25	
7	2	CH ₃ CO ₃ H	AA	56 / 56	25	
8	2	CH ₃ CO ₃ H	ЕНА	61 / 61	28	
9	14	H ₂ O ₂	AA	42 / 42	48	
10	14	H ₂ O ₂	ЕНА	67 / 67	67	
11	14	<i>t</i> -BuOOH	–	2 / 2	58	
12	14	<i>t</i> -BuOOH	AA	60 / 60	52	
13	14	<i>t</i> -BuOOH	ЕНА	89 / 89	68	
14	14	CH ₃ CO ₃ H	–	22 / 22	63	
15	14	CH ₃ CO ₃ H	AA	56 / 56	61	
16	14	CH ₃ CO ₃ H	ЕНА	50 / 50	62	

^a При 0 °С, 2,2-диметил-2*H*-хромен-6-карбонитрил (100 мкмоль), окислитель, H₂O₂ (200 мкмоль), CH₃CO₃H, *m*-CPBA (110 мкмоль), добавка карбоновой кислоты (55 мкмоль), загрузка катализатора 2 мол.%, окислитель добавлялся шприцевым насосом в течение 30 минут, смесь перемешивалась в течение дополнительных 2,5 часов с последующим анализом методом ¹H ЯМР. ^b Конверсия и выходы продуктов рассчитаны по субстрату. ^c Абсолютная конфигурация преобладающего изомера эпоксида 2,2-диметил-2*H*-хромен-6-карбонитрила во всех случаях была *3R,4R*.

Таблица 23 – Асимметрическое эпоксидирование бензалиденацетона различными окислителями, катализируемое комплексами **2** и **14**^a



№	катализатор	окислитель	добавка	конверсия (%) / выход эпоксида (%) ^б	Э.И. (%) ^в
1	2	H ₂ O ₂	АА	50 / 39	24
2	2	H ₂ O ₂	ЕНА	81 / 70	53
3	2	<i>t</i> -BuOOH	–	13 / 9	28
4	2	<i>t</i> -BuOOH	АА	66 / 62	25
5	2	<i>t</i> -BuOOH	ЕНА	79 / 77	55
6	2	CH ₃ CO ₃ H	–	31 / 24	25
7	2	CH ₃ CO ₃ H	АА	28 / 21	28
8	2	CH ₃ CO ₃ H	ЕНА	35 / 25	29
9	2	<i>m</i> -CPBA	–	35 / 28	26
10	2	<i>m</i> -CPBA	АА	38 / 24	25
11	2	<i>m</i> -CPBA	ЕНА	45 / 29	27
12	14	H ₂ O ₂	АА	37 / 31	37
13	14	H ₂ O ₂	ЕНА	68 / 54	65
14	14	<i>t</i> -BuOOH	–	41 / 31	38
15	14	<i>t</i> -BuOOH	АА	78 / 73	37
16	14	<i>t</i> -BuOOH	ЕНА	87 / 84	65
17	14	CH ₃ CO ₃ H	–	43 / 40	34
18	14	CH ₃ CO ₃ H	АА	38 / 29	36
19	14	CH ₃ CO ₃ H	ЕНА	35 / 24	38
20	14	<i>m</i> -CPBA	–	35 / 23	29
21	14	<i>m</i> -CPBA	АА	53 / 31	37
22	14	<i>m</i> -CPBA	ЕНА	45 / 31	39

^a При 0 °C, бензалиденацетон (100 мкмоль), окислитель, H₂O₂ (200 мкмоль), CH₃CO₃H, *m*-CPBA (110 мкмоль), добавка карбоновой кислоты (55 мкмоль), загрузка катализатора 2 мол.%, окислитель добавлялся шприцевым насосом в течение 30 минут, смесь перемешивалась в течение дополнительных 2,5 часов с последующим анализом методом ¹H ЯМР. ^б Конверсия и выходы продуктов рассчитаны по субстрату. ^в Абсолютная конфигурация преобладающего изомера эпоксида бензалиденацетона не определялась.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю д.х.н., проф. Талзи Е.П. за неоценимую помощь в проведении исследований, анализе и обсуждении полученных результатов. Автор благодарит д.х.н. Брылякова К.П. за обсуждение результатов работы и ценные рекомендации; к.х.н. Лякина О.Ю. за помощь в освоении экспериментальной части работы и синтез ряда комплексов железа. Автор глубоко признателен всем сотрудникам Лаборатории исследования механизмов каталитических реакций ИК СО РАН за помощь, поддержку и доброжелательное отношение на протяжении всей работы; а также к.х.н. Самсоненко Д.Г. (ИНХ СО РАН) за проведение рентгеноструктурного анализа; к.х.н. Шашкову М.В. (ИК СО РАН) за анализ продуктов окисления ряда субстратов методом ГХ-МС и сотрудникам Лаборатории микроанализа НИОХ СО РАН (зав. лаб. к.х.н. Тихова В.Д.) за проведение элементного анализа синтезированных соединений.