

КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

«Каталитические системы на основе аминопиридиновых комплексов марганца(II) для энантиоселективного эпексидирования олефинов пероксидом водорода»

Оттенбахер Роман Викторович

Введение

Процессы стереоселективного эпексидирования олефинов занимают важное место в органическом синтезе, поскольку хиральные эпексиды являются ценными строительными блоками при получении сложных молекул высокой оптической чистоты, в частности, биологически активных веществ. Поэтому разработка высокоактивных, селективных и недорогих катализаторов и каталитических систем, применимых к широкому кругу субстратов, является весьма актуальной задачей.

Комплексы марганца привлекают значительное внимание как катализаторы селективного и стереоселективного окисления углеводородов с середины 1980-х годов, особенно после ярких достижений групп Якобсена и Кацуки, открывших в 1990 г. высокостереоселективные катализаторы эпексидирования нефункционализированных олефинов на основе хиральных саленовых комплексов Mn(II). Несмотря на успех данных систем, последние имеют ряд существенных недостатков, в частности используют экологически небезопасные окислители (хлорная известь, иодозоарены, метаклорпербензойная кислота), выдерживают небольшое число каталитических циклов (20-50) из-за быстрого разложения катализатора. В последние годы под давлением постоянно ужесточающихся экологических ограничений в химической индустрии существенно возросла потребность в разработке новых высокоселективных и экологически безопасных каталитических процессов.

Это, в частности, привело к возвращению интереса к катализаторам на основе комплексов марганца; публикуемые в настоящее время работы в основном сосредоточены на проблеме поиска оптимального строения хиральных лигандов, обеспечивающих высокую каталитическую эффективность, стереоселективность и экологическую безопасность подобных каталитических систем.

Цель работы

Целью данного проекта является поиск новых каталитических систем энантиоселективного эпексидирования олефинов пероксидом водорода на основе хиральных комплексов марганца. Для реализации поставленной цели определены следующие основные задачи.

Основные задачи

1. Синтезировать ряд комплексов марганца(II) с хиральными тетрадентатными аминопиридиновыми лигандами.

- Исследовать каталитические свойства полученных комплексов в реакциях энантиоселективного эпоксидирования различных классов олефинов пероксидом водорода.
- Изучить природу активных центров в данных каталитических системах.

Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)

I этап. Планируется синтез следующих комплексов марганца(II) с хиральными тетрадентатными лигандами на основе 2,2'-бипирролидина (рис. 1):

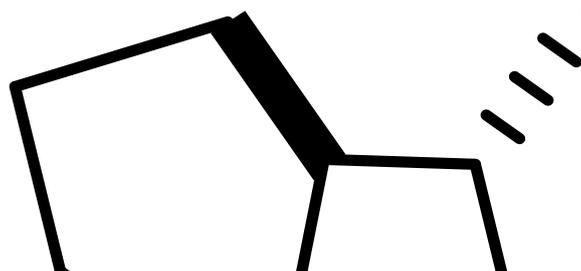


Рис. 1. Аминопиридиновые комплексы марганца(II).

Полученные комплексы будут охарактеризованы методами элементного анализа и/или РСА.

II этап. Будут изучены каталитические свойства полученных комплексов марганца(II) в реакциях энантиоселективного эпоксидирования ряда олефинов, таких как (рис. 2): 1) нефункционализированные олефины (стирол, α -метилстирол, *цис*- β -метилстирол, *транс*- β -метилстирол, ряд *para*-замещенных (-Cl, -F, CH₃, -CF₃) стиролов, инден, 1,2-дигидронафталин, *транс*-стильбен, 1-фенил-1-циклогексен, 3-бромциклогексен); 2) α,β -ненасыщенные кетоны (халкон и его *para*-замещенные аналоги, бензилиденацетон и его аналоги, изофорон); 3) эфиры α,β -ненасыщенных карбоновых кислот (ряд производных коричной кислоты); 4) прекурсор биологически активного соединения 6-циано-2,2-диметилхромен. В качестве окислителя будет использоваться пероксид водорода – доступный и экологически безопасный реагент. Для всех реакций будут определены такие характеристики каталитического процесса, как конверсия субстрата, селективность по целевому продукту, энантиомерный избыток (ЭИ).

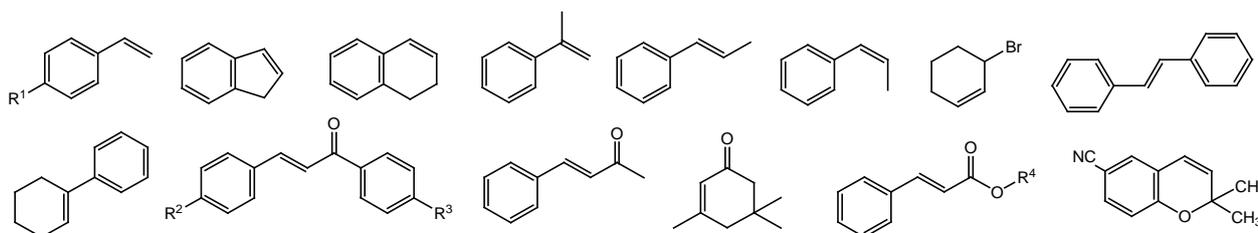


Рис. 2. Субстраты, которые будут использоваться в каталитических экспериментах.

III этап. Для установления природы активных центров и механизма каталитического действия изучаемых каталитических систем будет исследовано влияние количества добавки

карбоновой кислоты на конверсию и энантиоселективность реакции эпоксидирования, а также влияние строения карбоновой кислоты на энантиоселективность (в качестве добавок будет испытан ряд различных карбоновых кислот, различающихся по стерическим и кислотным свойствам). Будут проведены реакции конкурентного окисления с участием *para*-замещенных стиролов и *para*-замещенных халконов, построены соответствующие корреляции Гаммета. Будет измерена величина КИЭ (k_H/k_D) для реакции каталитического C-H окисления циклогексана/ d_{12} -циклогексана. Будут проведены эксперименты с добавлением изотопно-меченной воды ($H_2^{18}O$) при окислении ряда модельных субстратов (стирол, адамантан, 1,2-*цис*-диметилциклогексан) и определены величины включения меченого кислорода ^{18}O в продукты реакции.

Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование

В 2003 году Стак и сотр. обнаружили, что комплекс марганца(II) с аминопиридиновым лигандом на основе *цис*-1,2-диаминоциклогексана является высокоэффективным катализатором в реакциях эпоксидирования терминальных и электроно-дефицитных алкенов надуксусной кислотой [1].

Впоследствии нами было показано, что комплекс (*S,S*)-Mn-pdp (рис. 1, $R^1 = R^2 = H$) способен катализировать реакции энантиоселективного эпоксидирования олефинов не только надуксусной кислотой, но и пероксидом водорода с высокими выходами (до 100%) и энантиоселективностями (до 89 % *ЭИ*) [2]. Комплекс с 2,2'-бипирролидиновым лигандным остовом позволяет достигать более высоких значений конверсии и *ЭИ* по сравнению с найденным Стаком комплексом, содержащим *цис*-1,2-диаминоциклогексановый фрагмент. Было продемонстрировано, для энантиоселективного эпоксидирования олефинов в присутствии аминопиридиновых комплексов марганца(II) в качестве окислителя может использоваться экологически безопасный H_2O_2 (дающий воду в качестве единственного побочного продукта), причём катализатор способен выполнять до 1000 циклов.

В распоряжении имеется всё необходимое оборудование: спектрометры ЯМР Bruker Avance 400 MHz и Avance 250 MHz, спектрометр ЭПР Bruker ER-200D, монокристалльный рентгеновский дифрактометр Bruker Apex Duo, жидкостный хроматограф Shimadzu LC-20 с набором из 4 хиральных колонок, газовый хроматограф Agilent 6890N, ГХ-МС Saturn 2000, технические и аналитические весы (Radwag XA 110/X), общелабораторное оборудование.

Использованная литература

[1] Murphy, A., Dubois, G., Stack, T. D. P. «Efficient Epoxidation of Electron-Deficient Olefins with a Cationic Manganese Complex» // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – V. 125. – N. 18. – P. 5250-5251.

[2] 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.