

Итоговый отчёт по проекту
«Строение и реакционная способность комплексов железа в каталитических системах для селективного окисления олефинов пероксидом водорода»
Дубан Эдуард Анатольевич

Введение:

Большинство известных к настоящему времени каталитических систем на основе негемовых комплексов железа и пероксида водорода ведут неселективное радикальное окисление органических соединений. В литературе описаны только две каталитические системы $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BPMEN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (**1**/ H_2O_2) и $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPA})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (**2**/ H_2O_2), где TPA - трис-(2-пиридилметил)амин, а BPMEN - N,N'-бис-(2-пиридилметил)-1,2-диаминоэтан, которые способны селективно эпоксидировать олефины (Структуры комплексов **1** и **2** представлены на рисунке 1). Причём система **2**/ H_2O_2 - единственная на

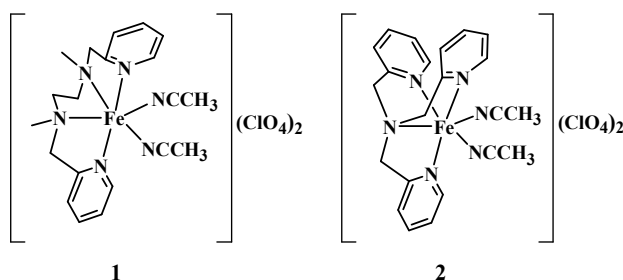


Рисунок 1

настоящий момент каталитическая система на основе комплекса железа, эпоксилирующая олефины с селективностью, достаточной, по крайней мере, для препаративного использования. На данный момент механизм окисления органических субстратов данными каталитическими системами не ясен.

Активными интермедиатами окисления олефинов каталитическими системами **1**/ H_2O_2 и **2**/ H_2O_2 являются металл-кислородные частицы, но природа этих частиц до начала наших исследований не была установлена. В каталитической системе **1**/ H_2O_2 ранее был обнаружен и надёжно охарактеризован физическими методами гидропероксокомплекс $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPA})(\text{OON})\text{CH}_3\text{CN}](\text{ClO}_4)_2$ (**3**). Однако это не означает, что именно этот комплекс является ключевым интермедиатом окисления или его ближайшим предшественником. В исследуемой системе могут существовать и другие интермедиаты, например, биядерный гидропероксокомплекс $[(\text{OH})(\text{TPA})\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPA})(\text{OON})](\text{ClO}_4)_3$ (**4**).

Что касается наиболее эффективной и селективной каталитической системы **2**/ H_2O_2 , то до наших исследований в этой системе не были обнаружены какие-либо интермедиаты.

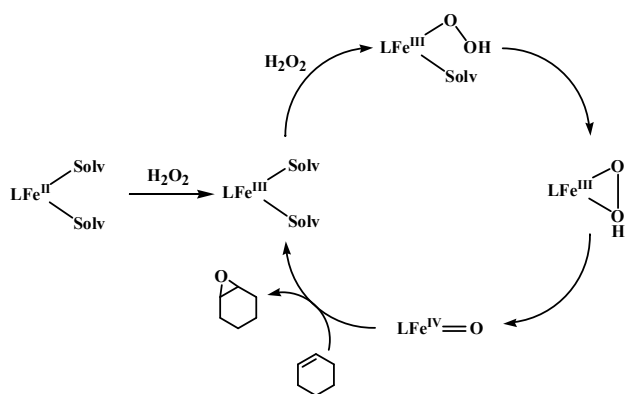


Рисунок 2

В качестве возможных активных частиц селективного окисления органических молекул каталитическими системами **1**/ H_2O_2 и **2**/ H_2O_2 в литературе в последнее время рассматриваются гидропероксо- и оксо-комплексы железа $\text{LFe}^{\text{III}}(\text{OOH})$ и $\text{LFe}^{\text{IV}}=\text{O}$ соответственно (Рисунок 2). Причём, если для комплекса с лигандом $\text{L} = \text{TPA}$ частица $\text{LFe}^{\text{IV}}=\text{O}$ недавно была обнаружена и показано, что она способна эпоксидировать олефины, то для случая $\text{L} = \text{BPMEN}$ частицы $(\text{BPMEN})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ наблюдать не удалось.

Сравнительно недавно в работах исследовательских групп E. N. Jacobsen и L. Que было обнаружено, что добавки уксусной кислоты AcOH значительно увеличивают активность и селективность этих каталитических систем. Было высказано предположение, что этот эффект обусловлен образованием in situ надуксусной кислоты AcOOH, которая в присутствии железа более эффективно эпоксидирует олефины, чем H_2O_2 .

Основная цель нашей работы состояла в обнаружении и исследовании интермедиатов $LFe^{III}(OOH)$ и $LFe^{IV}=O$ в каталитических системах $1/H_2O_2$, $1/CH_3COOH$, $2/H_2O_2$ и $2/CH_3COOH$ и выяснении их роли в каталитическом селективном окислении.

Каталитические системы $1/CH_3CO_3H$ и $1/H_2O_2/CH_3COOH$.

Спектр 1H ЯМР, записанный через 10 минут после начала реакции **1** с двумя эквив.

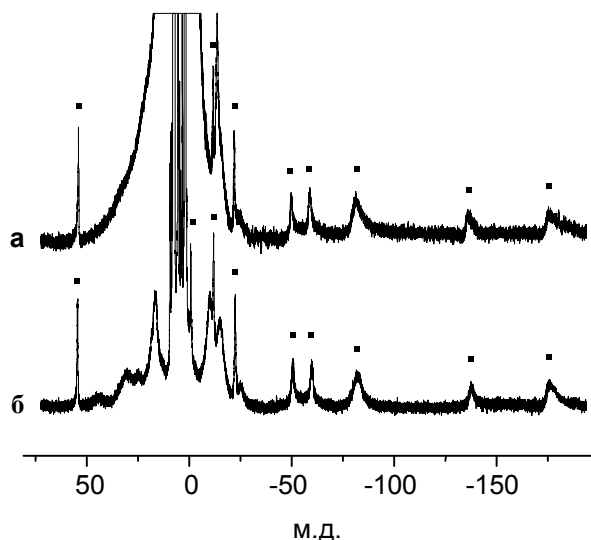


Рисунок 3

CH_3CO_3H в смеси 1:1 CD_2Cl_2/CD_3CN при $-50\text{ }^\circ C$, содержит широкие сигналы димеров $Fe(III)-O-Fe(III)$ и более узкие сигналы, отмеченные точками, которые принадлежат моноядерному оксокомплексу железа(IV) $[(BPMEN)Fe^{IV}=O(S)]^{2+}$ (**3**), где S молекула растворителя (Рис. 1а). Комплекс **3** может быть также получен в реакции **1** с одним эквив. иодозобензола в смеси 1:1 CD_2Cl_2/CD_3CN при $-50\text{ }^\circ C$ (Рис. 1б). Сигналы 1H ЯМР парамагнитного комплекса **3** наблюдаются в основном в области отрицательных химических сдвигов, что характерно для низкоспиновых ($S = 1$) моноядерных комплексов $[LFe(IV)=O]^{2+}$. Число сигналов 1H ЯМР комплекса **3** согласуется с числом химически неэквивалентных протонов

$BPMEN$. Интенсивности сигналов соответствуют превращению 30% исходного комплекса **1** в **3**. Комплекс **3** устойчив в смеси 1:1 CD_2Cl_2/CD_3CN при $-50\text{ }^\circ C$ и распадается при более высоких температурах (время полураспада ($\tau_{1/2}$) 15 мин при $-10\text{ }^\circ C$). Добавление 5 эквив. циклогексена к раствору, содержащему **3** при $-50\text{ }^\circ C$, приводит к быстрому (в течение нескольких минут) исчезновению сигналов ЯМР комплекса **3**, которое сопровождается появлением сигналов ЯМР 1,2-эпоксидциклогексана. Таким образом, комплекс **3** является ключевым интермедиатом эпоксициклирования олефинов каталитической системой $1/CH_3COOH$.

Тот же самый комплекс **3** наблюдается методом 1H ЯМР при добавлении H_2O_2 к системе $1/CH_3COOH$ ($[1] = [H_2O_2] = [CH_3COOH] = 0.05\text{ M}$, 1:1 CD_2Cl_2/CD_3CN , $-50\text{ }^\circ C$). Концентрация **3** в этом случае близка к таковой для системы $1/CH_3CO_3H$ ($[1] = [CH_3CO_3H] = 0.05\text{ M}$, 1:1 CD_2Cl_2/CD_3CN , $-50\text{ }^\circ C$). Следовательно, комплекс **3** является активной частицей эпоксициклирования циклогексена как системой $1/CH_3CO_3H$, так и системой $1/H_2O_2/CH_3COOH$.

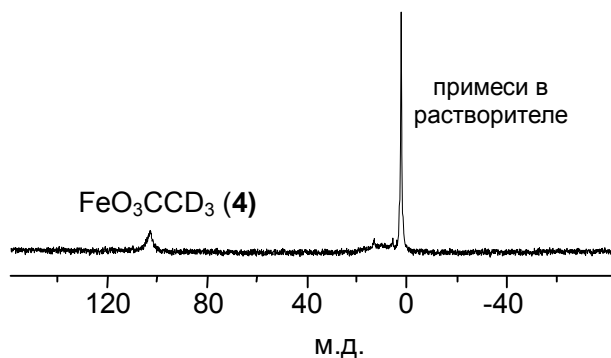


Рисунок 4

Очевидно, что предшественником оксокомплекса **3** является ацилпероксокомплекс $[(BPMEN)Fe^{III}(O_3CCH_3)]^{2+}$ (**4**). Мы предприняли поиск комплекса **4** методом 2H ЯМР, используя дейтерированную надуксусную кислоту CD_3CO_3H вместо обычной. Спектр 2H ЯМР, записанный через 10 мин. после добавления 1.5 эквив. CD_3CO_3H к раствору **1** в смеси 1:1 CH_2Cl_2/CH_3CN при $-50\text{ }^\circ C$, содержит сигнал

102.7 м.д. ($\Delta\nu_{1/2} = 230$ Гц) (Рис. 4). Такой же сигнал наблюдался при добавлении 1 эквив. H_2O_2 к образцу, содержащему **1** и 1 эквив. CD_3COOD в смеси 1:1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ при -50°C ($[\mathbf{1}] = 0.05$ М). Этот сигнал исчезал при нагреве образца ($\tau_{1/2} = 10$ мин при -30°C). Для высокоспинового комплекса $(\text{TPP})\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOCDCD}_3$ (TPP = дианион тетра-пара-толилпорфирина) сигнал CD_2 -группы имеет хим.сдвиг 180 м.д., сигнал CD_3 -группы – химсдвиг 4 м.д. На основании этих данных наблюдаемый сигнал 102.7 м.д. можно отнести к лигандам OOCDCD_3 или O_3CCD_3 в составе высокоспинового комплекса Fe^{III} . Для того чтобы исключить отнесение сигнала 102.7 м.д. к OOCDCD_3 , дейтерированная уксусная кислота CD_3COOD была добавлена к раствору **1** в смеси 1:1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ при -50°C ($[\mathbf{1}] = 0.05$ М). В этом случае сигналов ^2H ЯМР возле 100 м.д. не наблюдалось. Таким образом, сигнал 102.7 м.д. принадлежит O_3CCD_3 группе высокоспинового ацилпероксокомплекса **4**. Максимальная концентрация **4** не превышала 10% исходной концентрации **1**.

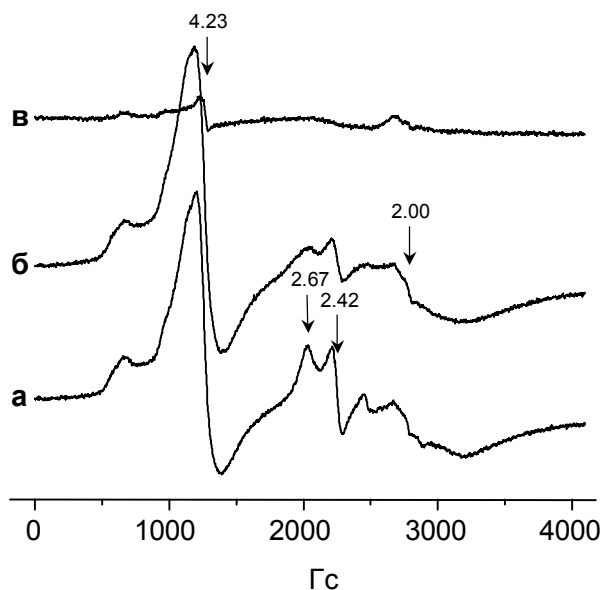


Рисунок 5

(Рис.5 в).

Заманчиво отнести сигнал $g = 4.23$ ($\Delta H = 260$ Гс) к ацилпероксокомплексу **4**. Однако и другие частицы, например высокоспиновый гидроксокомплекс железа(III) $[(\text{BPMEN})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})]^{2+}$, могут иметь сигнал в этой области спектра. Поэтому трудно надёжно определить вклад комплекса **4** в наблюдаемый сигнал $g = 4.23$ ($\Delta H = 260$ Гс). Происхождение широкого сигнала возле $g = 2$ также пока неясно.

Аксиальный сигнал ($g_1 = g_2 = 2.42$, $g_3 = 2.67$) принадлежит очень неустойчивому комплексу **5** ($\tau_{1/2} = 10$ мин. при -60°C). Такой же сигнал наблюдался в каталитической системе $\mathbf{1}/\text{H}_2\text{O}_2$, наряду с ромбическими спектрами низкоспиновых гидропероксо комплексов $[(\text{BPMEN})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH})\text{S}]^{2+}$ (см. ниже). Главные значения g -тензора комплекса **5** (2.42, 2.42, 2.67) значительно отличались от таковых для низкоспинового гидроксокомплекса $[(\text{BPMEN})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})\text{S}]^2$ (g 1.91, 2.19, 2.39) и низкоспинового гидропероксокомплекса $[(\text{BPMEN})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (g 1.970, 2.128, 2.195). Ранее в работе Wiegardt К. с соавторами методами Мёсбауэровской и ЭПР спектроскопии были идентифицированы комплексы железа, возникающие при фотоокислении комплекса *транс*- $[(\text{suclam})\text{Fe}(\text{N}_3)_2]\text{ClO}_4$ (suclam = 1,4,8,11-тетраазациклотетрадецен) в ацетонитриле. Основным продуктом фотолиза в жидком растворе при комнатной температуре являлся (μ -нитридо) биядерный комплекс ($\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{IV})$) с антиферромагнитно связанными $\text{Fe}(\text{III})$ ($S = 3/2$) и $\text{Fe}(\text{IV})$ ($S = 1$), суммарный спин $S = 1/2$. ЭПР спектр этого комплекса ($g_1 = 2.04$, $g_2 = 2.06$, $g_3 = 2.20$) в общих чертах напоминает спектр ЭПР комплекса **5**. Анизотропия спектров ЭПР обоих комплексов близка к аксиальной. Для обоих комплексов все

величины g больше $g_e = 2.0024$. Таким образом, **5** можно отнести к смешанному биядерному комплексу $Fe_2(III,IV)$. Образование димеров $Fe^{III}-O-Fe^{III}$ очень характерно для исследуемых каталитических систем. Поэтому существование биядерных комплексов $[(BPMEN)Fe^{III}-O-Fe^{IV}=O(BPMEN)(S)]^{3+}$ (**5**) вполне вероятно, наряду с моноядерными комплексами $[(BPMEN)Fe^{IV}=O(S)]^{2+}$ (**3**).

Интермедиат **5** ($\tau_{1/2} = 10$ мин. при -60 °C) значительно менее устойчив, чем **3** ($\tau_{1/2} = 15$ мин. при -10 °C), и, вследствие низкой концентрации, вряд ли может конкурировать с **3** в реакции эпоксицирования циклогексена при комнатной температуре.

Каталитические системы $2/CH_3CO_3H$ и $2/H_2O_2/CH_3COOH$. По аналогии с каталитическими системами на основе BPMEN естественно предположить, что активные частицы каталитических систем $2/CH_3CO_3H$ и $2/H_2O_2/CH_3COOH$ представляют собой моноядерный оксокомплекс железа(IV) $[(TPA)Fe^{IV}=O(S)]^{2+}$ (**6**). В полном соответствии с этим предположением сигналы **6** наблюдались в спектрах 1H ЯМР каталитических систем $2/CH_3CO_3H$ и $2/H_2O_2/CH_3COOH$ в смеси 1:1 CD_2Cl_2/CD_3CN при -50 °C. Остальные парамагнитно сдвинутые сигналы принадлежали биядерным комплексам $Fe^{III}-O-Fe^{III}$. Комплекс **6** устойчив при -50 °C и быстро, в течение нескольких минут исчезает при добавлении 5 эквив. циклогексена при этой температуре. Исчезновение **6** сопровождается ростом сигналов 1H ЯМР 1,2-эпоксициклогексана. Добавление новых порций CH_3CO_3H или H_2O_2/CH_3COOH восстанавливает концентрацию **6**. Таким образом, оксокомплекс железа(IV) $[(TPA)Fe^{IV}=O(S)]^{2+}$ (**6**) является активной частицей эпоксицирования олефинов каталитическими системами $2/CH_3CO_3H$ и $2/H_2O_2/CH_3COOH$.

Каталитические системы $1/H_2O_2$ и $2/H_2O_2$.

Исходный комплекс **1** стабилен на воздухе в растворе CD_3CN (Рис.6 а). Добавление 3-4 эквивалентов H_2O_2 к 0.03 М раствору **1** в CD_3CN при 20 °C приводит к полному превращению **1** в высокоспиновый μ -оксо димерный комплекс $[(OH)(BPMEN)Fe^{III}-O-Fe^{III}(BPMEN)(H_2O)](ClO_4)_3$ (**7**). Таким образом, основная часть железа существует в каталитической системе $1/H_2O_2$ в виде μ -оксо димерного комплекса **7** с предполагаемой структурой $[(OH)(BPMEN)Fe^{III}-O-Fe^{III}(BPMEN)(H_2O)](ClO_4)_3$.

Для того чтобы наблюдать очень неустойчивые гидропероксоинтермедиаты $[Fe^{III}(BPMEN)(OOH)S](ClO_4)_2$ (**8**), в качестве растворителя использовалась смесь $CH_2Cl_2/CH_3CN = 2:1$ вместо CH_3CN . Добавки CH_2Cl_2 позволяли снизить температуру реакционного раствора до -70 °C без замерзания и способствовали

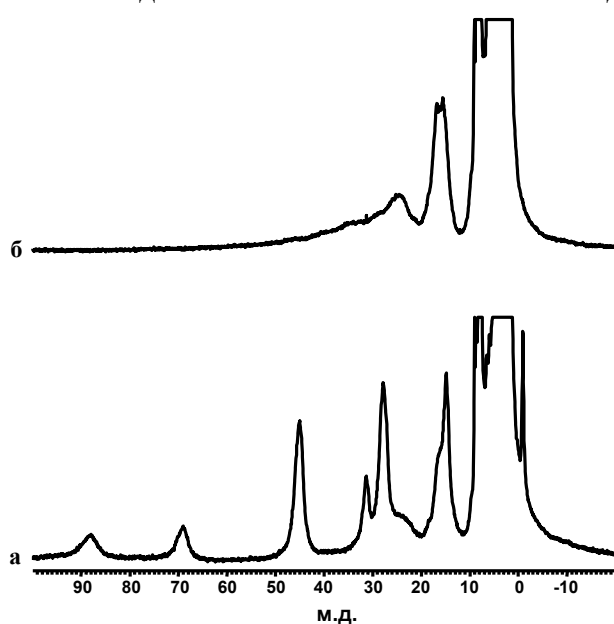
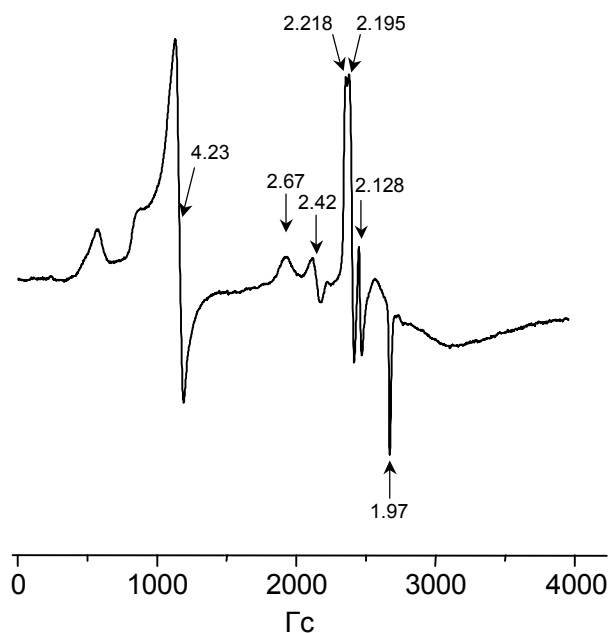


Рисунок 6

лучшему качеству спектров ЭПР замороженных растворов при -196 °C (более узкие сигналы). Последний эффект связан с лучшим стеклованием замороженного раствора.



Спектр ЭПР, записанный через 1 мин. после начала реакции между **1** и 1.5 эквив. H_2O_2 в смеси 2:1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ при -60°C , содержал аксиально анизотропный сигнал комплекса **5** ($g_1 = 2.67$, $g_2 = g_3 = 2.42$) с предполагаемым строением $[(\text{BPMEN})\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{BPMEN})(\text{S})]^{3+}$, и характерные сигналы низкоспиновых гидропероксокомплексов железа(III): $[(\text{BPMEN})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ (**8-CH₃CN**) ($g_1 = 2.218$, $g_2 = 2.178$, $g_3 = 1.967$) и $[(\text{BPMEN})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (**8-H₂O**) ($g_1 = 2.195$, $g_2 = 2.128$, $g_3 = 1.970$) (Рис. 7). В присутствии 10 эквив. циклогексена скорость гибели комплекса **5** при -60°C увеличивалась по крайней мере в 5 раз, в то время как скорость распада комплексов **8-CH₃CN** и **8-H₂O** оставалась неизменной. Активность комплекса **5** по отношению к

циклогексену согласуется с предположением, что комплекс **5** содержит активную группировку $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$. Концентрация интермедиатов **5** и **8** не превышала 5% от концентрации исходного комплекса **1**. Подобные данные были получены и для каталитической системы **2**/ H_2O_2 .

Хорошо известно, что для железа(III) наиболее термодинамически устойчивыми и распространёнными структурами являются биядерные комплексы с оксо-мостиком $\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})$. Естественно ожидать, поэтому, что **1** и **2** реагируют с H_2O_2 с образованием моноядерных гидропероксокомплексов только на начальной стадии реакции **1** и **2** с H_2O_2 , а затем в растворе преобладают оксо-мостиковые димерные частицы, и лиганд OOH входит в состав координационной сферы димерных частиц с образованием комплексов типа $\text{HOO}-\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Fe}^{\text{III}}$ (Рис 8). В этом случае гетеролитический распад OOH может приводить к образованию комплексов смешанной валентности типа **5**.

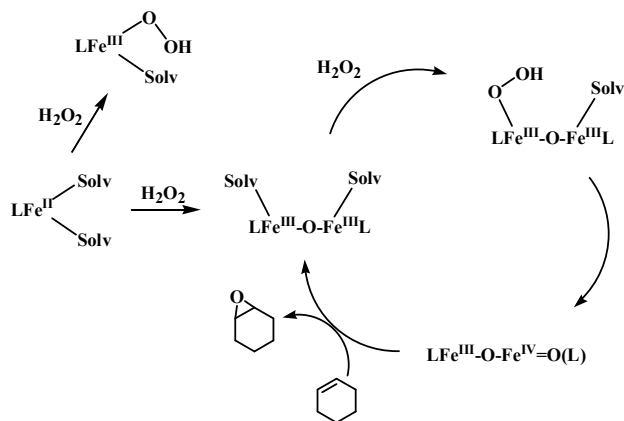


Рисунок 8

Ключевым интермедиатом каталитической системы **1**/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$ является комплекс **3**. Этот комплекс не был обнаружен в каталитической системе **1**/ H_2O_2 . Единственный интермедиат, наблюдаемый в каталитической системе **1**/ H_2O_2 , скорость гибели которого увеличивается в присутствии циклогексена, это комплекс **5**. Наличие различных интермедиатов в каталитических системах **1**/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$ и **1**/ H_2O_2 согласуется с различной активностью и селективностью этих каталитических систем в реакции эпексидирования олефинов. Однако, если ключевая роль моноядерного интермедиата

3 в каталитических системах **1**/ $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ и **1**/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$ не вызывает сомнения, то участие биядерного интермедиата **5** в эпексидировании олефинов каталитической системой **1**/ H_2O_2 требует дополнительного подтверждения. В литературе существуют противоречивые сведения об относительной реакционной способности биядерных и моноядерных комплексов железа.

Заключение.

Таким образом, в каталитических системах **1**/H₂O₂ и **2**/H₂O₂ не удаётся обнаружить моноядерные гидропероксокомплексы [(L)Fe^{IV}=O(S)]²⁺ в отличие от каталитических систем **1**/H₂O₂/CH₃COOH и **2**/H₂O₂/CH₃COOH. Следовательно, если частицы [(L)Fe^{IV}=O(S)]²⁺ и возникают в системах **1**/H₂O₂ и **2**/H₂O₂, то их концентрация значительно ниже, чем в системах **1**/H₂O₂/CH₃COOH и **2**/H₂O₂/CH₃COOH. Вполне вероятно, что в системах **1**/H₂O₂ и **2**/H₂O₂ более существенную роль в селективном окислении играют биядерные комплексы типа [(L)Fe^{III}-O-Fe^{IV}=O(L)]³⁺. Однако необходимы дополнительные исследования для проверки этого предположения. К счастью, для наиболее активных и селективных каталитических систем **1**/H₂O₂/CH₃COOH и **2**/H₂O₂/CH₃COOH ситуация более определённая. Селективное эпоксирирование олефинов в этих системах ведут оксокомплексы [(L)Fe^{IV}=O(S)]²⁺. Добавки CH₃COOH обеспечивают эффективное образование частиц [(L)Fe^{IV}=O(S)]²⁺ в результате распада ацилпероксокомплексов [(L)Fe^{III}-O₃CCH₃]²⁺ и тем самым увеличивают активность и селективность каталитических систем **1**/H₂O₂/CH₃COOH и **2**/H₂O₂/CH₃COOH по сравнению с системами **1**/H₂O₂ и **2**/H₂O₂.

По результатам работы была опубликована статья:

Eduard A. Duban, Konstantin P. Bryliakov, Evgenii P. Talsi
The Active Intermediates of Non-Heme-Iron-Based Systems for Catalytic Alkene Epoxidation with H₂O₂/CH₃COOH.
European. J. Inorg. Chem., 2007, Issue 6, 852-857.