

Отчёт о проделанной работе с использованием оборудования ИВЦ НГУ

1. Аннотация

На ресурсах ИВЦ методом DFT (с использованием программного пакета Gaussian 16) были рассчитаны геометрия и электронное строение высоковалентных комплексов марганца – ключевых интермедиатов процессов биомиметической селективной окислительной функционализации алифатических С-Н связей сложных органических соединений на уровне теории B3LYP-D3/def2-TZVPP. Найдены профили потенциальной энергии реакции селективного окисления капроновой кислоты, координированной к марганцевому центру, что позволило сделать заключение о механизме реакции.

На ресурсах ИВЦ методом DFT (с использованием программного пакета Gaussian 16) были рассчитаны геометрия и электронное строение комплексов железа(V) – ключевых интермедиатов процессов окислительной функционализации алифатических и ароматических С-Н связей органических молекул на уровне теории B3LYP-D3/def2-TZVPP. Установлена взаимосвязь между наличием электронодонорных заместителей и спиновым состоянием этих интермедиатов. Установлена природа влияния сильных брэнстедовских кислот на увеличение активности и селективности оксо-комплексов железа(V) в реакциях селективного С-Н окисления.

2. Темы работы

1. «Катализаторы на основе комплексов Ru и Mn для селективных процессов окислительного гидроксирования бензильных С-Н групп органических соединений».
2. «Каталитические системы для окислительной функционализации сложных органических субстратов: взаимосвязь между реакционной способностью активных частиц и хемо- и региоселективностью окисления»

3. Состав коллектива

1. Брылякова Анна Александровна, к.х.н., н.с. ЛСиИНМ ФЕН НГУ и н.с. ИК СО РАН. Работает на оборудовании ИВЦ самостоятельно.

Не будут самостоятельно работать на оборудовании ИВЦ:

2. К.П. Брыляков, д.х.н., проф. РАН, проф. кафедры физической химии ФЕН НГУ
3. Е.П. Талзи, д.х.н., проф., г.н.с. ИК СО РАН
4. Лякин О. Ю., к.х.н., с.н.с. ИК СО РАН
5. Зима А. М., к.х.н., н.с. ИК СО РАН, ст. преп. ФЕН НГУ
6. Антонов А. А., к.х.н., н.с. ИК СО РАН, ст. преп. ФЕН НГУ
7. Сошников И. Е., к.х.н., н.с. ИК СО РАН, ст. преп. ФЕН НГУ
8. Бабушкин Д. Э., к.х.н., с.н.с. ИК СО РАН
9. Курганский В. И., м.н.с. ИК СО РАН, аспирант ФЕН НГУ
11. Лубов Д. П., м.н.с. ИК СО РАН, аспирант ФЕН НГУ
12. Шерстюк В. А., лаборант ИК СО РАН, аспирант ФЕН НГУ

Руководители работы:

Брыляков Константин Петрович, д.х.н., проф. РАН, проф. кафедры физической химии ФЕН НГУ, bryliakov@ioc.ac.ru

Талзи Евгений Павлович, д.х.н., проф., г.н.с. отдела МКР ИК СО РАН, talsi@catalysis.ru

4. Описание полученных результатов

Направление 1:

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

Методом B3LYP-D3/def2-TZVPP с использованием программного пакета Gaussian 16 были рассчитаны геометрия и электронное строение высококовалентных комплексов марганца – ключевых интермедиатов процессов биомиметической селективной окислительной функционализации алифатических C–H связей сложных органических соединений. Найдены поверхности потенциальной энергии реакции селективного окисления капроновой кислоты, координированной к марганцевому центру, по γ - и δ -положениям. ППЭ для реакции γ -лактонизации капроновой кислоты представлена на Рис. 1.

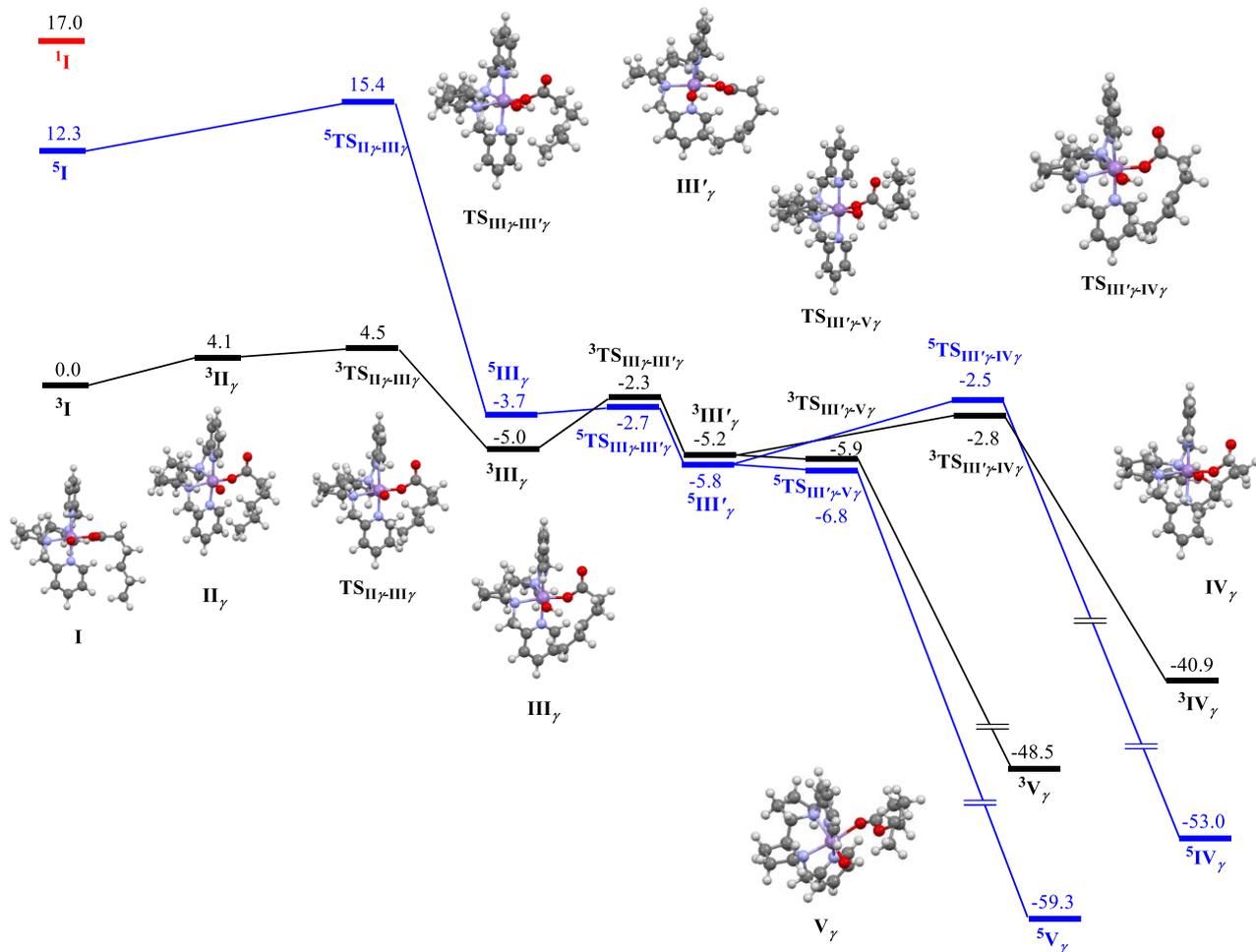


Рисунок 1. Триpletная (чёрным) и квинтетная (синим) ППЭ (приведены значения свободной энергии Гиббса, ккал/моль) для реакции γ -C–H отрыва/альтернативной рекомбинации в ходе окисления *n*-капроновой кислоты в присутствии каталитически активного комплекса (PDP)Mn.

Полученные результаты позволяют заключить, что внутримолекулярный отрыв γ -C–H атома водорода происходит на триpletной ППЭ и характеризуется энергией активации 4.5 ккал/моль. В то же время, дальнейшие реакции более выгодны на квинтетной ППЭ. Реакция повторного связывания с атомом кислорода (с образованием γ -гидроксикапроновой кислоты **IV**) имеет энергию активации 3.3 ккал/моль, в то время как реакция внутримолекулярной лактонизации протекает практически безактивационно. Таким образом, образование γ -лактона является предпочтительным маршрутом реакции как с кинетической, так и с термодинамической точек зрения.

Также было показано, что внутримолекулярный отрыв δ -C–H атома водорода координированной к марганцу капроновой кислоты характеризуется более высокой энергией активации (7.6 ккал/моль), чем для γ -C–H атома. Таким образом, γ -C–H активация является

кинетически предпочтительной. Полученные результаты вошли в статью, готовящуюся к отправке в редакцию:

V. I. Kurganskii, R. V. Ottenbacher, A. A. Bryliakova, A. A. Nefedov, K. P. Bryliakov, Mn Catalyzed Regio- and Stereoselective C(sp³)-H Lactonization of Fatty Acids with H₂O₂. *Manuscript in preparation.*

Направление 2:

«Каталитические системы для окислительной функционализации сложных органических субстратов: взаимосвязь между реакционной способностью активных частиц и хемо- и региоселективностью окисления»

На ресурсах ИВЦ методом DFT (с использованием программного пакета Gaussian 16) были рассчитаны геометрия и электронное строение комплексов железа(V) – ключевых интермедиатов процессов окислительной функционализации алифатических и ароматических C-H связей органических молекул на уровне теории B3LYP-D3/def2-TZVPP. Некоторые данные приведены на Рисунке 2.

Так, показано, что для активного комплекса (PDP)Fe^V=O(OAc) или его аналога с метокси-заместителями в пиридинных кольцах основным состоянием является низкоспиновое (*S* = 1/2), в то время как введение в структуру сильных электронодонорных заместителей NMe₂ приводит к тому, что основным становится высокоспиновое (*S* = 3/2). Эти результаты подтверждаются на практике результатами ЭПР-спектроскопических измерений.

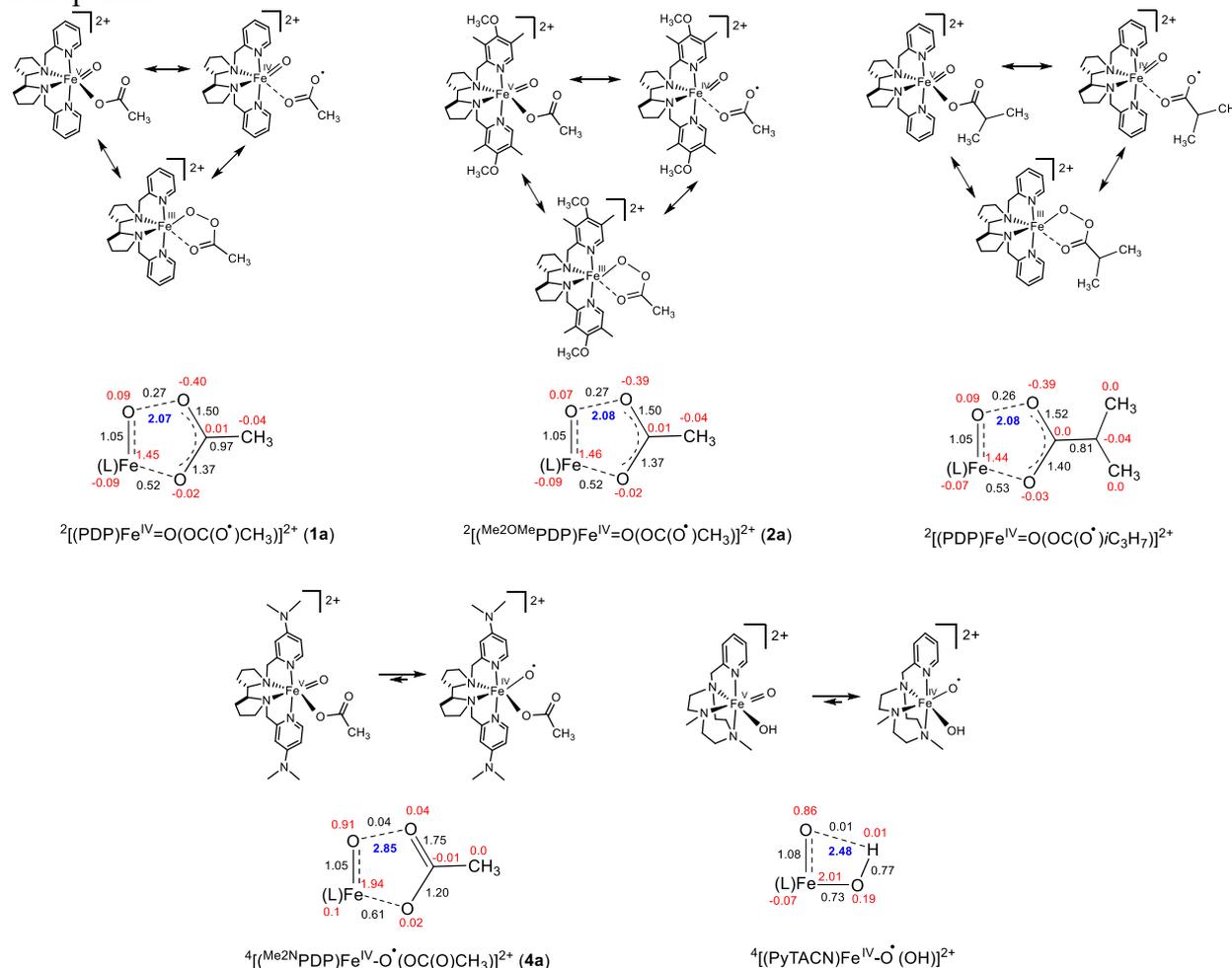


Рисунок 2. Избранные рассчитанные параметры: порядки связей (чёрным), спиновые плотности (красным), межатомные расстояния (синим) для различных Fe^V=O интермедиатов.

Полученные результаты вошли в опубликованную работу:

A. M. Zima, O. Y. Lyakin, A. A. Bryliakova, D. E. Babushkin, K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, Reactivity vs. Selectivity of Biomimetic Catalyst Systems of the Fe(PDP) Family through the Nature and Spin State of the Active Iron-Oxygen Species. *Chem. Rec.* **2022**, e202100334.

Установлена природа влияния сильных брэнстедовских кислот на увеличение активности и селективности оксо-комплексов железа(V) в реакциях селективного С-Н окисления. Показано, что сильные кислоты (моделью послужила хлорная кислота) способны протонировать активную частицу $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ по терминальному $\text{Fe}=\text{O}$ фрагменту. При этом, с одной стороны, протонирование приводит к стабилизации (в энергетическом смысле) активной частицы, что в соответствии с принципом Хэммонда-Леффлера приводит к наблюдаемому на практике повышению селективности С-Н окисления и энантиоселективности С=С эпоксицирования. С другой стороны, протонирование приводит также к повышению констант скорости реакции активной частицы $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ с алмаданом. Этот эффект предварительно объясняется повышением электрофильности активной частицы вследствие присоединения протона.

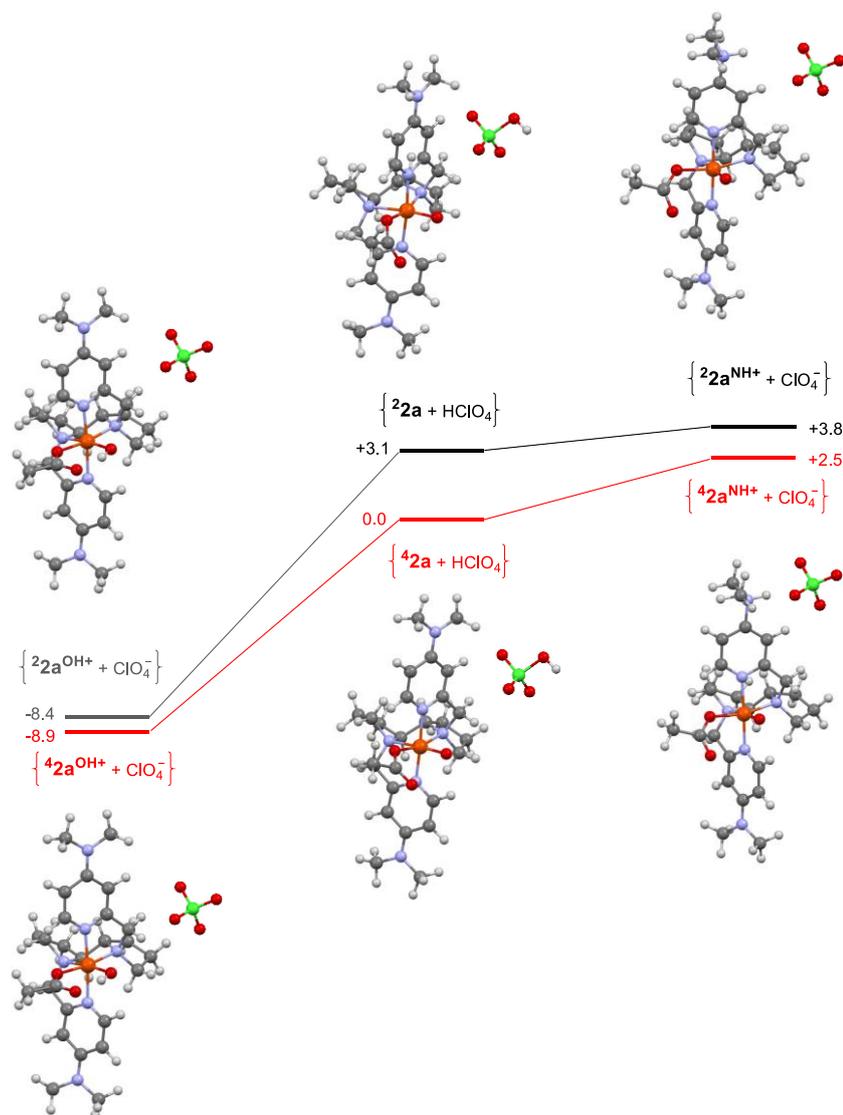


Рисунок 3. Оптимизированная геометрия и изменение свободной энергии (ккал/моль) непротонированных интермедиатов $\{2\mathbf{a} + \text{HClO}_4\}$, протонированных на лиганде ($\{2\mathbf{a}^{\text{NH}^+} + \text{ClO}_4^-\}$) и на терминальном атоме кислорода ($\{2\mathbf{a}^{\text{OH}^+} + \text{ClO}_4^-\}$) на квартетной ($S = 3/2$, красным) и дублетной ($S = 1/2$, чёрным) ППЭ. С серый, Н светло-серый, N фиолетовый, О красный, Cl зелёный, Fe оранжевый.

Полученные результаты вошли в опубликованную работу:

Zima A.M. , Lyakin O.Y. , Bryliakova A.A. , Babushkin D.E. , Bryliakov K.P. , Talsi E.P. Effect of Brønsted Acid on the Reactivity and Selectivity of the Oxoiron(V) Intermediates in C-H and C=C Oxidation Reactions. *Catalysts*. **2022**. V.12. N9. 949:1-14. DOI: 10.3390/catal12090949

5. Перечень опубликованных работ, содержащих полученные с использованием оборудования ИВЦ результаты:

1. A. M. Zima, O. Y. Lyakin, A. A. Bryliakova, D. E. Babushkin, K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, Reactivity vs. Selectivity of Biomimetic Catalyst Systems of the Fe(PDP) Family through the Nature and Spin State of the Active Iron-Oxygen Species. *Chem. Rec.* **2022**, e202100334. DOI: 10.1002/tcr.202100334 (Q1, IF = 7).
2. Zima A.M. , Lyakin O.Y. , Bryliakova A.A. , Babushkin D.E. , Bryliakov K.P. , Talsi E.P. Effect of Brønsted Acid on the Reactivity and Selectivity of the Oxoiron(V) Intermediates in C-H and C=C Oxidation Reactions. *Catalysts*. **2022**. V.12. N9. 949:1-14. DOI: 10.3390/catal12090949 (Q2, IF = 3.8)
3. Bryliakov K.P. Direct Regio- and Stereoselective Heterofunctionalizations of C(sp³)–H Groups in the Presence of Mn Complexes. В сборнике тезисов The XXIII International Conference on Organic Synthesis (23-ICOS), Shanghai, 2023.2023. OL24 (Устный доклад).
4. R. V. Ottenbacher, A. A. Bryliakova, D. P. Lubov, V. I. Kurganskii, K. P. Bryliakov. Alternative Rebound Mechanism in Biomimetic Selective C(sp³)–H Heterofunctionalizations. В сборнике тезисов XV International Symposium on Activation of Dioxygen and Homogeneous Oxidation Catalysis (ADHOC 2024), Venice, 30 June – 3 July, 2024, OC-03 (устный доклад), p. 38.