

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
им. А.Н. НЕСМЕЯНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

на правах рукописи

ЕМЕЛЬЯНОВ МИХАИЛ АЛЕКСЕЕВИЧ

ХИРАЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Со(III) И Ni(II) КАК БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБОНАТОВ ИЗ CO₂ И ЭПОКСИДОВ

1.4.3 – Органическая химия

1.4.8 – Химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2024

Работа выполнена в лаборатории Асимметрического катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмейнова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Научные руководители:

Малеев Виктор Иванович, доктор химических наук, заведующий лабораторией Асимметрического катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмейнова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Ларионов Владимир Анатольевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории Асимметрического катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмейнова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Официальные оппоненты:

Сухоруков Алексей Юрьевич, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией Органических и металл-органических азот-кислородных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук.

Ганина Ольга Григорьевна, кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры органической химии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук».

Защита диссертации состоится «28» марта 2024 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета 24.1.161.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмейнова РАН по адресу: 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИНЭОС РАН (www.ineos.ac.ru)

Автореферат разослан «___» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.161.01
при ИНЭОС РАН, к.х.н.

В.А. Ольшевская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время, за счет деятельности человека и использования в промышленности природных ископаемых, в атмосферу выбрасывается огромное количество углекислого газа, который препятствует уходу тепла, что стало причиной парникового эффекта – одной из главных экологических проблем XXI века. Для решения данной проблемы была разработана “зеленая” концепция утилизации CO₂, одно из направлений которой – химическое связывание с эпоксидами, что приводит к получению коммерчески важных циклических карбонатов. “Зеленым” метод является за счет того, что данный подход удовлетворяет концепции атом-экономичности, так как нет побочных продуктов реакции и, самое главное, происходит утилизация CO₂. Органические карбонаты нашли свое применение в следующих отраслях промышленности: лакокрасочная промышленность, производство литий ионных батарей, парфюмерия, медицина, на их основе получают компакт-диски и т.д. Но самое важное их применение – в качестве экологичных растворителей, которые не оказывают на окружающую среду отрицательного влияния. Помимо этого, в рамках данной концепции с помощью реакции кинетического расщепления возможно получать и энантиомерно чистые или обогащенные циклические карбонаты и эпоксиды. Хиральные молекулы, в составе которых имеется фрагмент циклического карбоната со стереогенными центрами, а также энантиомерно чистые эпоксиды представляют большой интерес для фарминдустрии.

Степень разработанности темы исследования. В настоящее время разработано большое число каталитических систем для проведения реакции циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам, активирующих как углекислоту, так и эпоксид. Для активации оксиранового цикла в качестве катализатора обычно используют органокатализаторы на основе спиртов, аминов, (тио-)мочевин, четвертичных аммониевых и фосфониевых солей, либо комплексы переходных металлов, MOF и т.п. в качестве кислот Льюиса.

Необходимо отметить два серьезных недостатка большинства известных каталитических систем:

1. проведение реакции в жестких условиях (высокое давление CO₂ и/или высокая температура);
2. необходимость использования сокатализаторов, в качестве которых выступают четвертичные аммониевые соли (наиболее распространенные TBAI и TBAB), обеспечивающие присутствие нуклеофильного агента в реакционной среде.

Для проведения реакции в условиях кинетического расщепления в настоящее время разработано не так много каталитических систем (по сравнению с не стереоконтролируемым вариантом), где в качестве катализаторов используют комплексы Ir(III), Zn(II) и саленовые комплексы Co(II) и Al(III) как кислоты Льюиса, либо макроциклы как органокатализаторы. Наилучший фактор селективности (*s* = 76) был достигнут в реакции с оксидом пропилена, для других монозамещенных эпоксидов этот показатель не превышал 20. В случае проведения реакции с оксидом стирола *s*-фактор не превышал 5, и в настоящее время в литературе есть единственный пример, где удалось достичь фактора селективности равного 9.5. Для дигзамещенных эпоксидов на данный момент имеется считанное количество работ.

Цель работы: исследование механизма реакции циклоприсоединения углекислого газа к эпоксидам при использовании новых каталитических систем, на основе положительно заряженных стереохимически инертных октаэдрических комплексов Co(III), обладающих хиральностью как в лигандной сфере, так и на атоме металла, и последующее усовершенствование разработанных систем с целью проведения реакции кинетического расщепления монозамещенных эпоксидов с высокой эффективностью.

В соответствии с обозначенной целью в работе необходимо было последовательно решить следующие задачи:

1. Разработка высокоэффективной катализитической системы на основе октаэдрических комплексов Co(III) с хиральностью на металле, позволяющей проводить реакцию циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам быстро и в мягких условиях (1 атм. CO₂, 25 °C).
2. Синтез новых катализитических систем для реакции циклоприсоединения CO₂ на основе октаэдрических диастереомерных комплексов Co(III) с хиральными лигандами, отличающихся хиральностью на атоме металла. Их характеристизация и тестирование в реакции циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам;
3. Оптимизация условий реакции кинетического расщепления как моно- так и дизамещенных эпоксидов в присутствии диастереомерных комплексов Co(III);
4. Разработка новой катализитической системы на основе хирального комплекса Ni(II) с использованием хиральных и ахиральных бидентантных солигандов для проведения реакции кинетического расщепления монозамещенных эпоксидов.

Научная новизна работы включает следующие основные результаты:

В ходе работы был получен комплекс-катализатор нового поколения, в котором в отличие от ранее описанного октаэдрического комплекса кобальта(III), полученного из основания Шиффа (1S,2S)-циклогександиамина и 3,5-ди-третбутилсалицилового альдегида, вместо хирального диаминового фрагмента был использован ахиральный аналог – *o*-фенилендиамин. Таким образом, впервые был получен положительно заряженный октаэдрический комплекс Co(III) с двумя несимметричными тридентантными лигандами – основание Шиффа *o*-фенилендиамина и 3,5-ди-третбутилсалицилового альдегида. Структура данного комплекса с йодид-анионом была подтверждена с помощью метода РСА. Данный комплекс обладает хиральностью только на атоме металла и поэтому представляет собой рацемическую смесь А- и Δ-энантиомеров.

Использование 2 моль.% данного комплекса с йодидным противоанионом в качестве бифункционального катализатора позволило провести реакцию циклоприсоединения CO₂ к монозамещенным эпоксидам в мягких условиях (комнатная температура и 1 атм. CO₂), при этом выход конечных продуктов был высоким 51-95%. По сравнению с описанными в литературе катализитическими системами, которые позволяли проводить реакции при атмосферном давлении углекислого газа и высокой температуре, для представленной катализитической системы на основе нового комплекса Co(III) наблюдаются гораздо более высокие значения TON и TOF.

Для проведения кинетического расщепления эпоксидов при взаимодействии с CO₂ были синтезированы металлокомплексные катализитические системы на основе Co(III), хирального (1S,2S)-1,2-дифенилэтилендиамина и салицилового альдегида. В ходе работы впервые были выделены оба диастереомера для такого типа комплексов, имеющие противоположную (А- и Δ-формы) хиральность на атоме металла. Структуры и конфигурации стереогенных центров обоих диастереомеров были однозначно подтверждены с помощью метода РСА. При катализе реакции циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам А-диастереомер продемонстрировал катализитическую активность сравнимую с комплексом на основе *o*-фенилендиамина. Также, различие в каталитической активности и эффективности диастереомерных катализаторов было обнаружено при проведении реакции кинетического расщепления оксида халкона, где Δ-диастереомер оказался менее эффективным. В данной реакции диастереомерные катализаторы вели себя как псевдо-энантиомеры, давая циклический карбонат различной конфигурации в зависимости от конфигурации на атоме металла в комплексе.

Также были получены новые катализитические системы, представляющие собой комплексы Ni(II) с хиральным лигандом – основанием Шиффа (*S*- или *R*)-(2-аминометил)пирролидина и 3,5-ди-третбутилсалицилового альдегида. Данные комплексы являются одновременно и кислотой Льюиса, и в то же время имеют координированную с ионом металла NH группу, которая выступает как донор водородных связей. Структура комплекса с йодид анионом в качестве противоаниона была установлена с помощью метода РСА. При использовании хирального (*S*)-(2-аминоиметил)пирролидина или ахирального

пирокатехина в качестве сокатализаторов данные комплексы превращаются в высокоэффективную новую катализическую систему для кинетического расщепления эпоксидов реакцией с CO₂. Используя ¹H ЯМР-спектроскопию было показано, что в ходе реакции при взаимодействии комплекса с солигандом образуется новый тип комплекса, который и выступает в качестве «реального» катализатора.

Теоретическая и практическая значимость работы определяется высоким потенциалом использования полученных в этой работе комплексов Co(III) в качестве катализаторов реакции циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам, где выходы конечных продуктов достигали 95% при проведении реакции в мягких условиях: атмосферное давление углекислого газа и комнатная температура. Данные комплексы способны улавливать углекислый газ даже из его смеси с воздухом, в которой объемная концентрация CO₂ составляет всего 15%, что делает их пригодными для использования в промышленности. Реакции циклоприсоединения CO₂ к оксиду стирола с использованием данной смеси (20 атм.) в качестве источника углекислого газа проводились в присутствии рацемического комплекса на основе *o*-фенилендиамина (2 моль.%) при комнатной температуре, где выход циклического карбоната составил 92%. Тогда как, в случае катализа 2 моль.% L-комплекса на основе хирального (1*R*,2*R*)-дифенилэтилендиамина при 10 атм. данной смеси выход конечного продукта составил 75%. С помощью DFT расчётов было подтверждено различие в региоселективности встраивания молекулы CO₂ в зависимости от природы заместителя в оксирановом кольце.

Также была получена новая катализическая система на основе хирального комплекса Ni(II) для проведения реакции кинетического расщепления эпоксидов. В ходе оптимизации условий проведения реакции с целью повышения эффективности катализической системы были проверены различные растворители, давление углекислого газа, время и температура реакции, количество загрузки катализатора, а также было изучено влияние различных солигандов, способных координироваться с ионом металла комплекса, на эффективность катализической системы. С помощью ¹H ЯМР экспериментов было показано образование *in situ* новой катализической частицы при взаимодействии комплекса с сокатализатором, а также был предложен механизм реакции. В оптимальных условиях были проведены реакции с монозамещенными эпоксидами, и было показано отличие данной катализической системы от описанных в литературе – избирательность по отношению к заместителю в оксирановом цикле, так как самые высокие показатели *s*-фактора были достигнуты в случае проведения реакции с оксидом стирола (*s* = 8–12). На сегодняшний день это одно из лучших значений для данного субстрата.

Методология и методы диссертационного исследования основаны на анализе литературных данных по реакции циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам как в ахиральном, так и в стереоконтролируемом (реакция кинетического расщепления) варианте. Были выявлены существенные недостатки в разработанных катализических системах для реакции циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам, и для их устранения были предложены новые оригинальные катализические системы на основе положительно заряженных октаэдрических металл-темплатных комплексов Co(III), обладающих хиральностью на атоме металла. Для реакции кинетического расщепления были разработаны новые катализические системы на основе хиральных комплексов Ni(II) и (S)-(2-анилинометил)пирролидина, *L*-пролина и пирокатехина в качестве солигандов. Большинство полученных комплексов были охарактеризованы с помощью РСА и масс-спектрометрии высокого разрешения, комплексы кобальта были охарактеризованы с помощью ¹H и ¹³C ЯМР, диастереомерная природа комплексов на основе хирального (1*S*,2*S*)-дифенилэтилендиамина была подтверждена с помощью спектров КД. Циклические карбонаты были охарактеризованы с помощью ¹H ЯМР, а энантиомерная чистота продуктов была подтверждена с помощью хиральной ВЭЖХ.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Получение высокоэффективного катализатора нового поколения – бис-(3,5-дитретбутилсалицилиден-2-аминоанилино)кобальт(III) иодида с помощью модификации лигандного окружения путем замены диамина на ахиральный *o*-фенилендиамин.

Характеризация полученного комплекса и его тестирование в реакции циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам;

- Синтез новых катализитических систем для реакции циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам представляющих собой диастереомерные комплексы Co(III) бис-(салицилиден-2-амино-1,2-дифениленэтиленамин)кобальт(III) иодида с хиральными лигандами, отличающихся хиральностью на атоме металла. Их характеристика и тестирование в реакции циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам;
- Оптимизация условий реакции кинетического расщепления эпоксидов в присутствии диастереомерных комплексов Co(III);
- Разработка новой катализитической системы на основе хирального комплекса Ni(II) с использованием хиральных и ахиральных бидентантных солигандов для проведения реакции кинетического расщепления монозамещенных эпоксидов.

Личный вклад автора состоит в постановке задач диссертационного исследования, планировании и постановке экспериментов, анализе и обработке полученных экспериментальных данных и характеристизации новых соединений с помощью методов физико-химического метода исследования таких как: ¹H и ¹³C ЯМР, КД-спектроскопия и масс-спектрометрия высокого разрешения, а также данных полученных с помощью хиральной ВЭЖХ, и формулировке заключительных выводов на основе полученных в ходе работы результатов.

Благодарности автор выражает научным руководителям зав. лаб., д.х.н. В. И. Малееву и с.н.с., к.х.н. В. А. Ларионову, коллективу лаборатории Асимметрического катализа и лаборатории Ядерного магнитного резонанса ИНЭОС РАН. Отдельно также хочется поблагодарить к.х.н. А. Ф. Смольякова за рентгеноструктурные исследования, к.х.н. М. М. Ильина за анализ с помощью ВЭЖХ и ГХ на хиральных колонках и к.х.н. М. Г. Медведева и его коллегу А. А. Лисова за выполнение DFT расчётов.

Достоверность полученных данных обеспечивалась за счет использования реагентов высокой чистоты, проведения анализов на современных сертифицированных и откалиброванных приборах и использование комплекса физико-химических методов анализа для подтверждения строения полученных соединений (ЯМР спектроскопия, масс-спектрометрия, РСА, регистрация КД спектров, хиральная ВЭЖХ).

Апробация работы. По материалам диссертационного исследования было опубликовано 3 научные работы в иностранных журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в международных базах Scopus и Web of Science, а также было опубликовано 11 тезисов научных докладов. Основные результаты данной работы прошли апробацию на всероссийских и международных конференциях: XXVIII Международная научно-практическая конференция "Приоритетные направления развития науки и технологий" (г. Тула, Россия 2020), XXII Международная конференция «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2021), IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (г. Казань, Россия, 2021), XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (г. Туапсе, Россия, 2021); Всероссийский конгресс по химии гетероциклических соединений «КОСТ-2021» (г. Сочи, Россия, 2021); Всероссийская молодежная научная конференция «Актуальные проблемы органической химии» (п. Шерегеш, Россия, 2022); VI North Caucasus Organic Chemistry Symposium (Stavropol, Russia, 2022); Всероссийская научная конференции МАРКОВНИКОВСКИЕ ЧТЕНИЯ: ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ОТ МАРКОВНИКОВА ДО НАШИХ ДНЕЙ, Школа-конференция молодых ученых «Органическая химия: Традиции и Современность» (г. Сочи, Россия, 2021, 2022); XIX Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (г. Туапсе, Россия, 2022); 4th International symposium “Modern Trends in Organometallic Chemistry and Catalysis” dedicated to the 100th anniversary of the academician M. E. Vol’pin (Moscow, Russia, 2023).

Объем и структура работы. Диссертационная работа общим объемом 137 страниц состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части

и выводов и содержит 6 схем, 15 таблиц и 70 рисунков. Список литературы включает 138 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Так как CO₂ можно рассматривать как C1 строительный блок, пригодный для синтеза высоко маржинальных молекул, было предложено использовать химическое связывание, как способ его утилизации. Наиболее перспективным и зеленым методом утилизации считается циклоприсоединение CO₂ к эпоксидам, так как в ходе реакции образуются коммерчески важные циклические карбонаты, которые нашли свое применение во многих отраслях промышленности, но самое главное их применение – это использование в качестве зеленых растворителей.

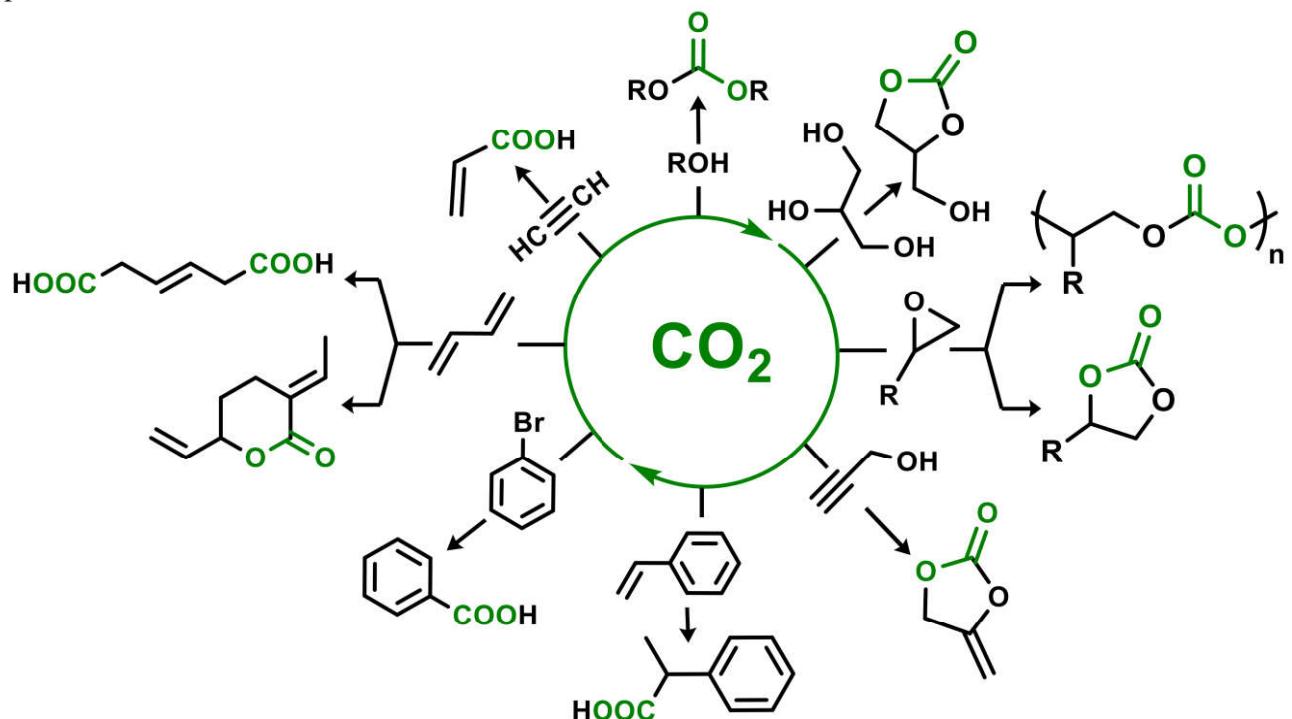


Рисунок 1. Примеры реакций с использованием углекислого газа в качестве С1 строительно-го блока.

Для реакции циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам разработано большое количество катализитических систем, но все они имеют ряд недостатков, самые критические из которых – использование нуклеофильного агента как сокатализатора, и проведение реакции при высоком давлении CO₂ и/или высокой температуре.

С помощью реакции кинетического расщепления эпоксидов под действием CO₂ в присутствии хиального катализатора возможно получать энантиомерно обогащенные циклические карбонаты, а молекулы, содержащие структурный фрагмент хиального циклического карбоната, проявляют как биологическую активность сами, так и являются строительными блоками для синтеза лекарственных препаратов (*Рис. 2*). Помимо этого, в результате реализации такого типа реакции должен оставаться непрореагировавшим один из энантиомеров эпоксида, который также представляет большой интерес для фарминдустрии, являясь универсальным строительным блоком в органическом синтезе.

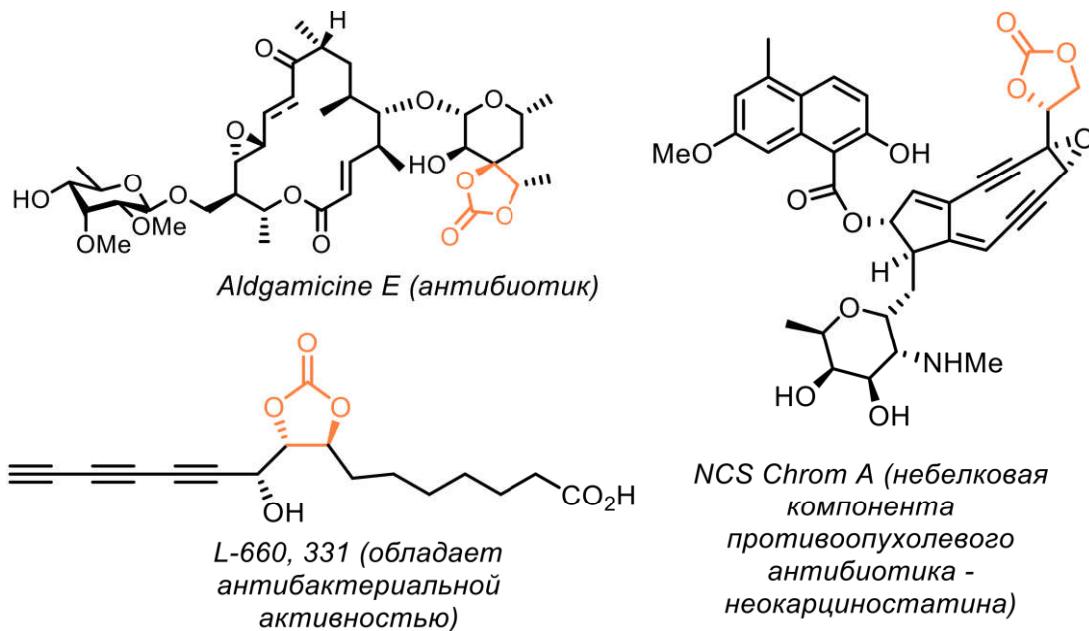


Рисунок 2. Примеры природных биологически активных молекул и прекурсоров в структуре которых имеется хиральный фрагмент циклического карбоната.

Глава 1. Рацемические комплексы Co(III) на основе *o*-фенилендиамина как бифункциональные катализаторы реакции циклоприсоединения CO₂ к монозамещенным эпоксидам

1.1. Синтез и характеристика рацемического комплекса Co(III)

Новый комплекс *rac*-1-Cl был получен путем взаимодействия основания Шиффа о-фенилендиамина и 3,5-дитретбутилсалицилового альдегида с солью кобальта Na₃[Co(CO₃)₃]·3H₂O, а комплексы *rac*-1-Br и *rac*-1-I были получены путем замены галогенид-аниона на бромид и йодид-анион с помощью межфазного обмена в гетерогенной системе CH₂Cl₂/насыщенный водный раствор NaBr или KI, соответственно (*Схема 1*).

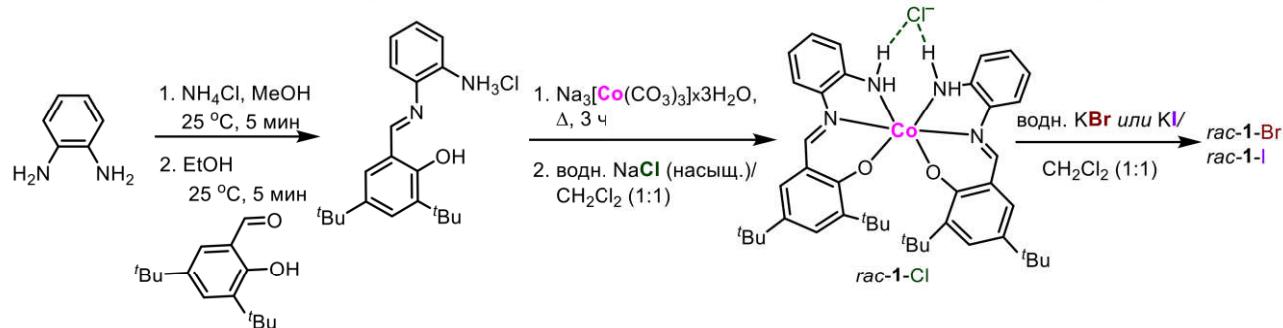


Схема 1. Синтез комплексов Co(III) *rac*-1.

Комpleксы были охарактеризованы набором физико-химических методов анализа. Данные октаэдрические комплексы стереохимически инертны и представляют собой рацемическую смесь за счет меридиональной хиральности, обусловленной расположением двух несимметричных тридентантных лигандов вокруг иона металла. Структура комплекса *rac*-1-I была подтверждена с помощью РСА, где в кристалле были обнаружены оба стереоизомера, отличающиеся хиральностью на атоме металла (Λ и Δ-энантиомеры). Также было показано, что во взаимодействие с анионом йода в равной степени вовлечены связи NH₂ групп двух лигандов, на что указывают почти равные расстояния NH···I⁻ (2,712 и 2,728 Å) в случае рацемата 1-I (Рис. 3).

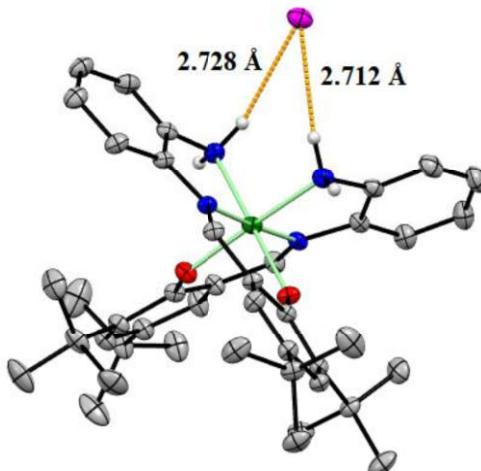


Рисунок 3. Структура Λ-формы комплекса Co(III) *rac-1-I*.

1.2. Оптимизация условий проведения реакции циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам на примере окиси стирола A1

Комплексы *rac-1* с разными противоанионами были протестированы в качестве бифункциональных катализаторов – доноров водородных связей в реакции циклоприсоединения CO₂ к окиси стирола **Э1** с образованием циклического карбоната **K1** (Табл. 1). На начальном этапе было исследовано влияние противоаниона на каталитическую активность новых комплексов. Ожидаемо, что наиболее активным оказался комплекс с более сильным нуклеофилом – йодид-анионом (Табл. 1, оп. 1-3). Повышение температуры реакции до 40 °C привело к увеличению конверсии исходного эпоксида **Э1** до 90%, как следствие, это привело и к увеличению показателей TON до 42 и TOF до 1,8 ч⁻¹ (Табл. 1, оп. 4). Небольшое понижение температуры до 20 °C привело к значительному снижению конверсии (Табл. 1, оп. 3 и 5). Высокий выход циклического карбоната **K1** (95%) был получен при повышении давления CO₂ до 10 атм., при этом значения TON составило 47,5, а TOF = 2,0 ч⁻¹ (Табл. 1, оп. 6). Важно отметить, что ни в одном эксперименте не наблюдалось образования поликарбоната, т.е. селективность катализа (по циклическому карбонату) была >99%.

Таблица 1. Подбор условий проведения реакции циклоприсоединения CO₂ к оксиду стирола **Э1**, катализируемой комплексами *rac-1*^a

		CO_2 (1 атм.) <i>rac-1</i> (2 моль. %) 25 °C, 24 ч		K1	
опыт	катализатор	T, °C	конв. ^б %	TON	TOF, ч ⁻¹
1	<i>rac-1-Cl</i>	25	следы	–	–
2	<i>rac-1-Br</i>	25	13	6.5	0.3
3	<i>rac-1-I</i>	25	79 (76)	38	1.6
4	<i>rac-1-I</i>	40	90 (84)	42	1.8
5	<i>rac-1-I</i>	20	53 (49)	24.5	1.0
6 ^в	<i>rac-1-I</i>	20	98 (95)	47.5	2.0

^aУсловия реакции: эпоксид **Э1** (0.35 ммоль, 1 экв.) и катализатор *rac-1* (2 моль. %) перемешивались при 25 °C и 1 атм. CO₂ в течении 24 ч. Каждый опыт был проделан как минимум дважды.

^бКонверсию определяли с помощью ¹H ЯМР спектроскопии. В скобках указан выход, который определяли с помощью ¹H ЯМР спектроскопии с использованием стандарта HMDSO – гексаметилдисилоксана. ^в10 атм.

В качестве демонстрации активности катализатора *rac*-**1-I** был проведен эксперимент, где использовали разбавленный воздухом CO₂ (содержание CO₂ в смеси 15 объем.%). При проведении реакции эпоксида **Э1** с данной смесью при атмосферном давлении выход циклического карбоната составил 13%, тогда как повышение давления до 20 атм. позволило увеличить выход до 92% (*Puc.* 4).

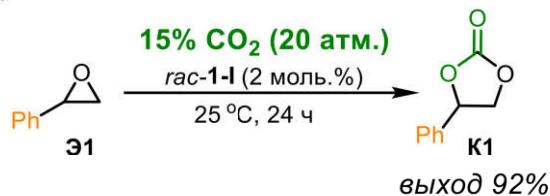
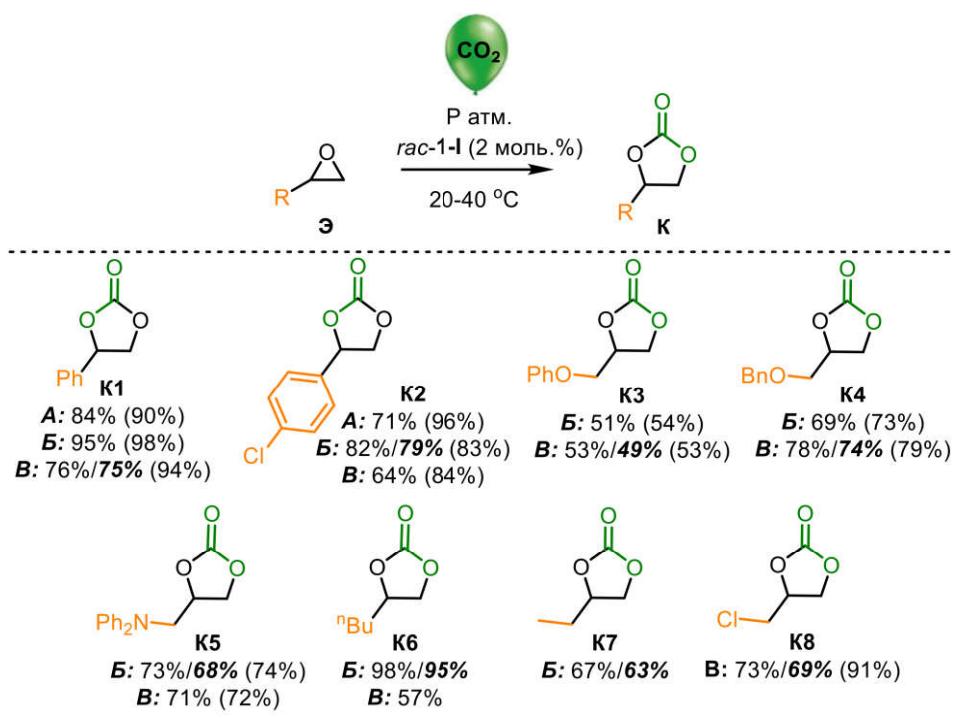


Рисунок 4. Каталит комплексом *rac*-**1-I** реакции окиси стирола **Э1** с CO₂, разбавленным воздухом (содержание CO₂ в смеси 15 объем.%).

Таким образом, разработанная нами каталитическая система способна улавливать углекислый газ даже из его смеси с воздухом, что приближено к промышленным условиям, где в смеси с углекислым газом присутствуют еще другие газы.

1.3. Оценка активности субстратов

Была проведена оценка новой каталитической системы по отношению к другим эпоксидам (*Puc.* 5). В зависимости от летучести и разной реакционной способности эпоксидов для проведения реакции были выбраны разные условия. Стоит отметить, что изменение давления углекислого газа оказывает существенное влияние только на выход арилзамещенных эпоксидов. В случае летучих эпоксидов, таких как гексен оксид, оксид пропилена и эпихлоргидрин, реакции проводились при 10 атм. CO₂, так как при атмосферном давлении углекислого газа часть эпоксида улетала, что приводило к снижению выходов циклического карбоната, что можно видеть на примере гексен оксида (*см. рис.* 5).



Метод A: 1 атм., 40 °C, 24 ч; *Метод Б:* 10 атм., 20 °C, 24 ч; *Метод В:* 25 °C, 48 ч.

Рисунок 5. Оценка реакции циклоприсоединения CO₂ к монозамещенным эпоксидам, катализируемой комплексом Co(III) *rac*-**1-I**. Представлены выходы, определенные с помощью ¹H ЯМР спектроскопии с использованием внутреннего стандарта HMDSO)/выделенные выходы.

В скобках указаны конверсии эпоксидов.

1.4. Исследование механизма катализа – участие водородных связей.

Для подтверждения того, что комплекс **rac-1-I** выступает в качестве донора водородных связей, был проведен ряд экспериментов с различными добавками, выступающими как в качестве акцепторов водородных связей, так и доноров водородных связей (Табл. 2). Было показано, что добавление 0,5 и 1 экв. воды и этанола не приводило к снижению активности катализитической системы, в то время как их избыток или добавление акцепторов водородных связей приводило к существенному снижению конверсии оксида стирола (см. табл. 2). Следует обратить внимание на эксперимент с добавлением пропилен карбоната, который показывает, что образующийся в ходе реакции циклический карбонат приводит к замедлению реакции при увеличении конверсии и возрастании концентрации продукта (Табл. 2, оп. 7 и 8).

Таблица 2. Циклоприсоединение CO₂ к эпоксиду **Э1** в присутствии различных добавок, катализируемое комплексом **rac-1-I**^a.

опыт	добавка (x экв.)	конв., % ^b
1	EtOH (0.5)	83
2	EtOH (1.0)	73
3	EtOH (5.0)	10
4	H ₂ O (0.5)	83
5	H ₂ O (1.0)	70
6	DMSO (1.0)	36
7	пропилен карбонат (0.5)	80
8	пропилен карбонат (1.0)	51

Условия реакции: эпоксид **Э1** (0.35 ммоль, 1 экв.), катализатор **rac-1-I** (2 моль. %), и добавка перемешивались при 25 °C и 1 атм. CO₂ в течении 24 ч. ^bКонверсию определяли с помощью ¹H ЯМР спектроскопии.

Затем были проведены ЯМР-эксперименты с эквимолярными растворами комплексов Co(III) (**rac-1-Cl** и **rac-1-I**) с эпоксидом **Э6** в CDCl₃ (Рис. 6). Добавление эквивалента **Э6** практически не повлияло на изменение спектра комплекса **rac-1-Cl** (Рис. 3, внизу).

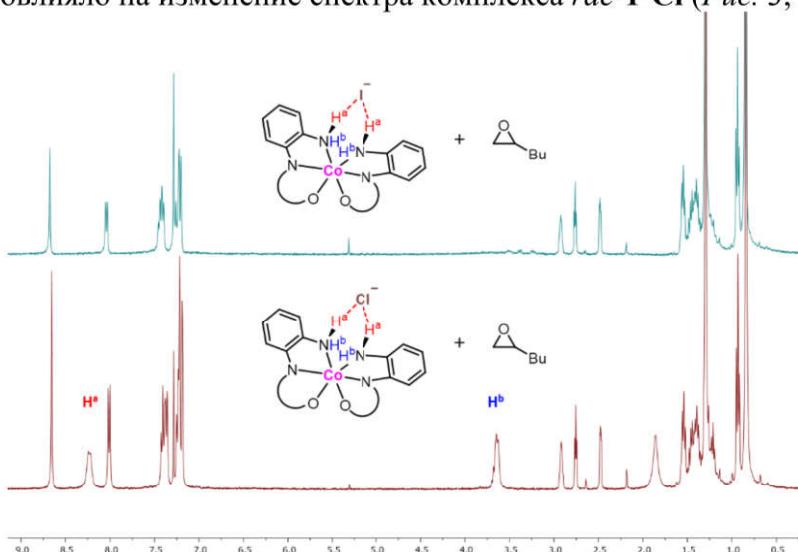


Рисунок 6. ¹H ЯМР [400 МГц] спектры **rac-1-Cl** и **rac-1-I** с **Э6** в CDCl₃ (1:1 молярное соотношение, 0.05 М).

Тогда как при добавлении одного эквивалента **Э6** к раствору комплекса **rac-1-I** в CDCl₃ в спектре ¹H ЯМР наблюдается исчезновение сигналов атомов водорода H^a и H^b аминогрупп

(Рис. 3, вверх), при сохранении сигналов оксирана. Этот результат подтверждает, что комплекс **rac-1-I** активирует молекулу эпоксида **Э6**, образуя с ней водородные связи за счёт координированных с ионом Co(III) NH₂ групп.

1.5. Механистические исследования

Для установления порядка по катализатору был проведен ряд экспериментов с различной концентрацией комплекса **rac-1-I** (0,5, 1, 2 или 3 моль.%) при постоянной концентрации эпоксида **Э1** и, поддерживая постоянным давление CO₂. На основе полученных данных было определено, что только одна молекула катализатора участвует в скорость-определяющей стадии реакции (RDS), т.е. порядок по катализатору является первым.

С помощью DFT-расчетов была определена скорость-определяющая стадия **TS1** (хотя для описанных катализитических систем в литературе RDS – **TS2** или **TS3**) и механизм реакции циклоприсоединения CO₂ к окиси стирола в присутствие рацемического комплекса **rac-1-I** (Рис. 7).

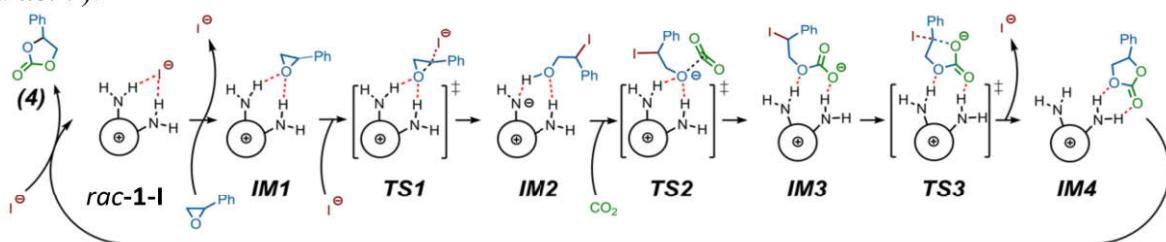


Рисунок 7. Механизм катализа циклоприсоединения CO₂ к окиси стирола металло-комплексными донорами водородных связей с иодид-анионом **rac-1-I**.

Глава 2. Хиральный комплекс Co(III) на основе (1*R*,2*R*)-дифенилэтилендиамина: синтез и катализ реакции циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам

2.1. Синтез и характеристика диастереомерных комплексов Co(III)

Для синтеза энантиомерно обогащенных циклических карбонатов по реакции кинетического расщепления были получены новые октаэдрические комплексы Co(III) с хиральными лигандами – основаниями Шиффа (1*R*,2*R*)-1,2-дифенилэтилендиамина и салицилового альдегида (Схема 2). Выбор такого диамина обусловлен наличием в его структуре двух стереоцентров и фенильных колец, которые будут обеспечивать дополнительное стерическое окружение реакционного центра – координированных с ионом металла NH₂-групп. Впервые были выделены в чистом виде оба диастереомера данного типа комплексов, которые образуются за счет меридионального расположения двух несимметричных хиральных лигандов и отличаются хиральностью на ионе металла (Λ и Δ -диастереомеры). С помощью РСА была определена/подтверждена абсолютная конфигурация всех стереоцентров двух диастереомеров **2**. Полученные комплексы были охарактеризованы с помощью КД-спектров и ¹H ЯМР спектроскопии, полученные данные также свидетельствуют об их диастереомерной природе (Рис. 8).

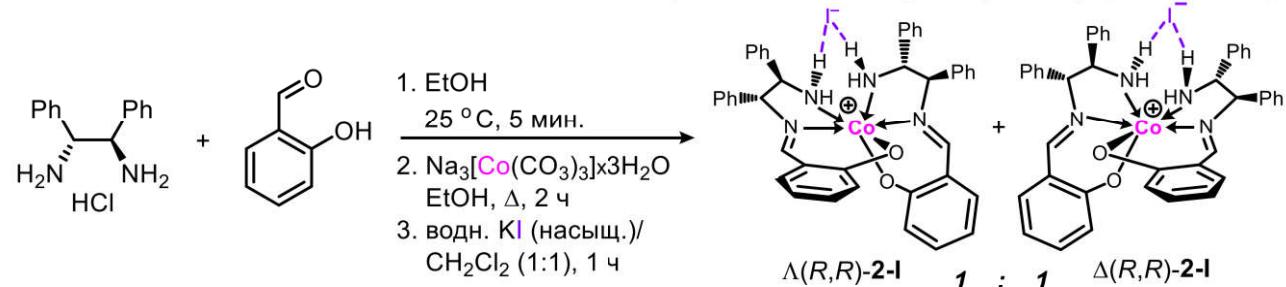


Схема 2. Синтез диастереомерных комплексов Co(III) **2-I**.

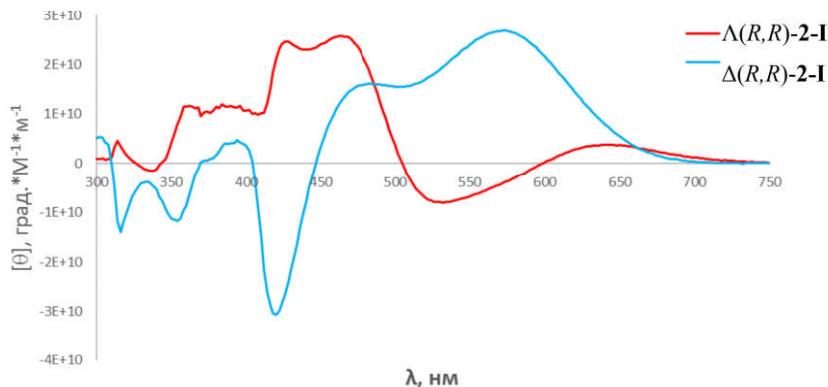
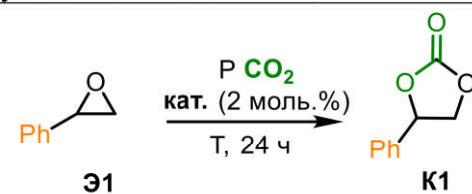


Рисунок 8. КД спектры комплексов $\Lambda(R,R)$ -**2-I** (красная кривая) и $\Delta(R,R)$ -**2-I** (голубая пунктирная кривая), записанные в CH_3OH ($c = 0.86 \times 10^{-3} \text{ M}$).

2.2. Сравнение активности диастереомерных комплексов **2** с ранее описанными комплексами в реакции циклоприсоединения CO_2 к оксиду стирола

Прежде чем перейти к реакции кинетического расщепления с комплексами **2**, была оценена их активность в реакции циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам. В качестве модельного субстрата для тестирования нового катализатора как бифункционального донора водородных связей был выбран эпоксид **Э1**. Под действием CO_2 в предельно мягких условиях, А-диастереомер комплекса **2-I** оказался в 2 раза активнее ранее описанного комплекса на основе хиального ($1S,2S$)-1,2-циклогександиамина и салицилового альдегида $\Delta(S,S)$ -**3-I** (см. рис. 9) и сопоставим по активности с комплексом *rac*-**1-I** (Табл. 3, оп. 1-3). Повышение давления и температуры проведения реакции оказали благоприятное влияние на конверсию и выход циклического карбоната (Табл. 3, оп. 4-6). Нужно отметить, что Δ -диастереомер в мягких условиях оказался неактивным, но катализирует реакцию при повышении температуры и давления углекислого газа (Табл. 3, оп. 7, 8).

Таблица 3. Подбор условий реакции фиксации CO_2 с оксидом стирола **Э1**, катализируемой комплексами **1-3^a**



опыт	катализатор	T, °C	P, атм.	конв., % ^b
1	$\Delta(S,S)$ - 3-I	25	1	30 (29)
2	<i>rac</i> - 1-I	25	1	79 (76)
3	$\Lambda(R,R)$ - 2-I	25	1	79 (74)
4	$\Lambda(R,R)$ - 2-I	40	1	98 (84)
5	$\Lambda(R,R)$ - 2-I	25	10	95 (83)
6	$\Lambda(R,R)$ - 2-I	40	10	>99 (99)
7	$\Lambda(R,R)$ - 2-I	25	1	следы
8	$\Lambda(R,R)$ - 2-I	60	10	97 (97)

^aУсловия реакции: эпоксид **Э1** (0.35 ммоль), катализатор (х моль.%) перемешивались при определенной температуре и давлении CO_2 в течении 24 ч. Каждый эксперимент был проделан дважды. ^bКонверсию определяли с помощью ^1H ЯМР спектроскопии реакционной смеси. Выходы, указанные в скобках, также были определены с помощью ^1H ЯМР спектроскопии с использованием стандарта (HMDSO - гексаметилдисилоксан).

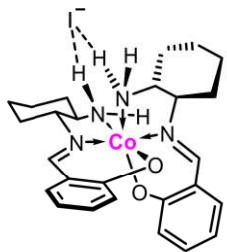


Рисунок 9. Структура комплекса $\Delta(S,S)$ -3-**I**.

Комплекс $\Lambda(R,R)$ -2-**I** был протестирован и в реакции с углекислотно-воздушной смесью (15 объем.% CO_2). В ходе реакции с эпоксидом Э1 при давлении данной смеси в 10 атм., комплекс $\Lambda(R,R)$ -2-**I** катализировал образование циклического карбоната с выходом 75% (Рис. 10). Таким образом новая катализитическая система на основе стереоизомерного комплекса оказалась сопоставима по активности с комплексом *rac*-1-**I** и также продемонстрировала возможность улавливания CO_2 даже из его смеси с другими газами.

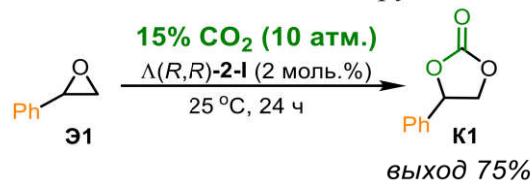
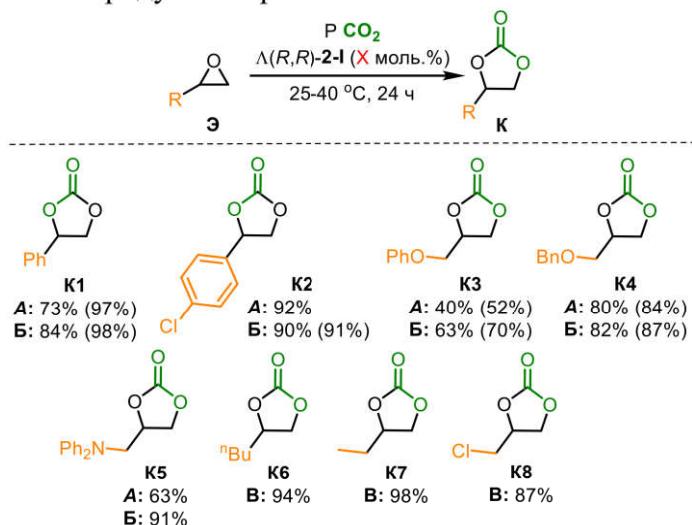


Рисунок 10. Катализ комплексом $\Lambda(R,R)$ -2-**I** реакции получения карбоната стирола путем взаимодействия эпоксида Э1 с разбавленным воздухом CO_2 (содержание CO_2 в данной смеси 15 объем.%).

2.3. Оценка катализитической активности диастереомерного комплекса $\Lambda(R,R)$ -2-**I** по отношению к другим эпоксидам

Была проведена оценка активности $\Lambda(R,R)$ -2-**I** в отношении других монозамещенных эпоксидов в оптимальных условиях (Рис. 11). В случае летучих эпоксидов реакцию по-прежнему проводили при 10 атм. CO_2 . Оксиды стирола и *n*-хлорстирола давали желаемые циклические карбонаты К1 и К2 с выходами в диапазоне 73–92%. В случае глицидиловых эфиров Э3 и Э4 комплекс оказался несколько менее активным: продукты К3 и К4 образовывались с выходами от 40 до 82%. При проведении реакции с эпоксидом Э5 в условиях метода *B*, соответствующий циклический карбонат образовывался с выходом 91%. В случае летучих эпоксидов конечные продукты образовывались также с высокими выходами (до 98%).



Метод А: 3 моль.% $\Lambda(R,R)$ -2-**I**, 1 атм. CO_2 , 25 °C, 24 ч; Метод Б: 2 моль.% $\Lambda(R,R)$ -2-**I**, 1 атм. CO_2 , 40 °C, 24 ч. Метод В: 2 моль.% $\Lambda(R,R)$ -2-**I**, 10 атм. CO_2 , 25 °C, 24 ч.

Рисунок 11. Проведение реакции циклоприсоединения CO_2 к монозамещенным эпоксидам, катализируемой комплексом Co(III) $\Lambda(R,R)$ -2-**I**. Выходы, определенные с помощью анализа ^1H ЯМР с внутренним стандартом HMDSO (в скобках указана конверсия).

2.4. Механистические исследования

Для комплекса $\Lambda(R,R)\text{-2-I}$ также был проведен ряд экспериментов с различными добавками, чтобы подтвердить образование водородных связей в катализе, на примере реакции циклоприсоединения CO_2 к эпоксиду **Э1** (Табл. 4). Было показано, что добавление 1 экв. этанола не приводило к снижению активности каталитической системы, в то время как его избыток или добавление воды и DMSO оказали негативное влияние на активность каталитической системы (см. табл. 4).

Таблица 4. Проведение реакции циклоприсоединения CO_2 к эпоксиду **Э1** в присутствии различных добавок, катализируемая комплексом $\Lambda(R,R)\text{-2-I}^a$

опыт	добавка (x эквивалент)	конверсия, ^b %
1	нет добавки	79
2	EtOH (1)	81
3	EtOH (5)	12
4	H_2O (1)	65
5	H_2O (5)	11
6	DMSO (1)	23

^aУсловия реакции: эпоксид **Э1** (0.35 ммоль.), катализатор $\Lambda(R,R)\text{-2-I}$ (2 моль.%) и определённое количество добавки перемешивались при 25 °C и 1 атм. CO_2 в течении 24 ч.

^bКонверсию определяли с помощью ^1H ЯМР спектроскопии реакционной смеси.

Также был проведен ряд экспериментов для определения порядка по катализатору. Как и в случае с рацемическим комплексом *rac*-**1-I**, в ходе катализа реакции циклоприсоединения CO_2 к оксиду стирола комплексом $\Lambda(R,R)\text{-2-I}$ порядок по катализатору оказался равным единице, это означает, что лишь одна молекула катализатора участвует в скорость определяющей стадии (RDS) – внутримолекулярной циклизации **TS3** (Рис. 12), что было также подтверждено DFT расчетами.

Было смоделировано два возможных пути протекания реакции: S_N2 атака нуклеофила по CH_2 -группе эпоксида либо по CHR-группе. На основании квантово-химических расчетов было показано, что в случае катализа комплексом $\Lambda(R,R)\text{-2-I}$ возможны оба варианта протекания реакции, но зависят они от заместителя в оксирановом кольце. Так, для арилзамещенных эпоксидов йодид анион сначала атакует эпоксид по α -атому углерода образуя β -алкоголят, а в случае алкил-замещенных эпоксидов, наоборот, атака нуклеофила приводит к образованию α -алкоголята (Рис. 12).

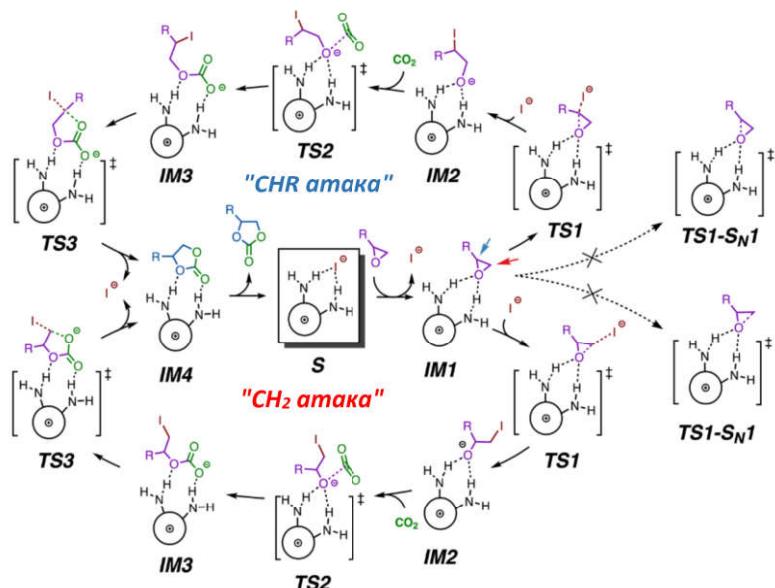


Рисунок 12. Два смоделированных пути протекания реакции: верхний катализитический цикл соответствует атаке йодид-аниона по CHR атому углерода, а нижний по CH₂ атому углерода.

2.5. Катализ кинетического расщепления эпоксидов комплексом $\Lambda(R,R)\text{-2-I}$

Затем, мы перешли к оценке эффективности $\Lambda(R,R)\text{-2-I}$, как более активного, в реакции кинетического расщепления монозамещенных эпоксидов (результаты на рис. 13). Стоит обратить внимание на то, что самый высокий показатель фактора селективности 1.6, удалось достичь при проведении реакции с бикоординирующимся эпоксидом **Э5** (Рис. 13).

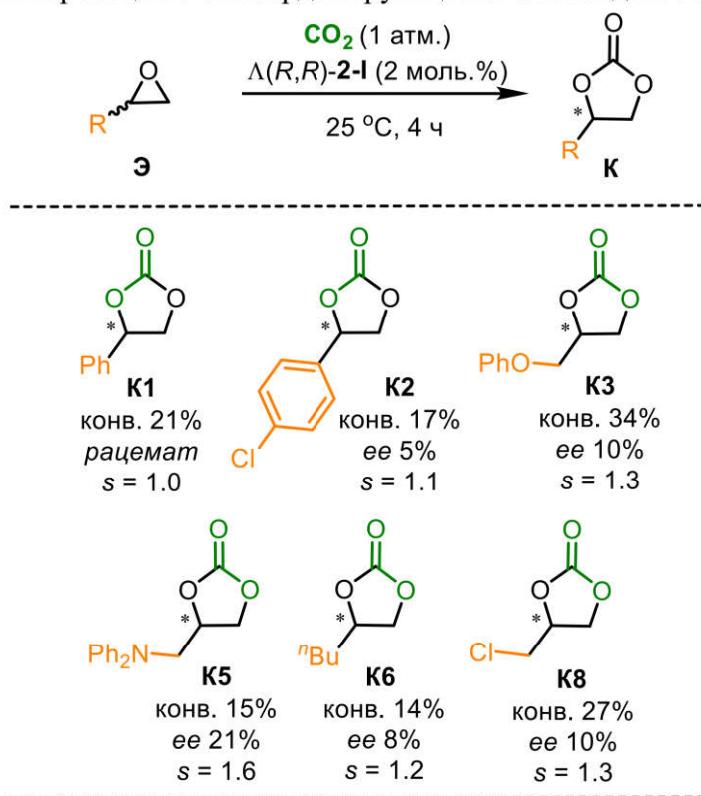


Рисунок 13. Кинетическое расщепление монозамещенных эпоксидов.

Так как наилучший результат был достигнут в случае бикоординирующегося эпоксида, а в случае арилзамещённых эпоксидов (например, оксида стирола **Э1**) конечный карбонат образовывался в рацемической форме, поэтому был выбран другой субстрат, сохранивший при этом ароматический заместитель при оксирановом кольце, но в то же время имеющий функциональную группу, являющуюся акцептором водородных связей – эпоксид халкона **Э9**.

Реакция проводилась при давлении CO_2 20 атм. и температуре 50 °C. В данном случае варьировались только растворители, и наилучшую энантиоселективность и s-фактор удалось достичь при проведении реакции в хлорбензоле. Как было показано ранее, на примере монозамещенных эпоксидов, один из диастереомеров, а именно Δ -форма, оказался менее эффективным, что мы можем наблюдать и в данной реакции, но самое интересное, что в катализе данной реакции обе диастереомерные формы ведут себя как *псевдо-энантиомеры*, т.е. дают разные энантиомеры продукта в зависимости от конфигурации на металле, а не лигандов (Рис. 14).

По результатам кинетического расщепления для данного оксида s-фактор составляет 2.8, и это значение является самым лучшим для данного субстрата на сегодняшний день в мировой литературе.

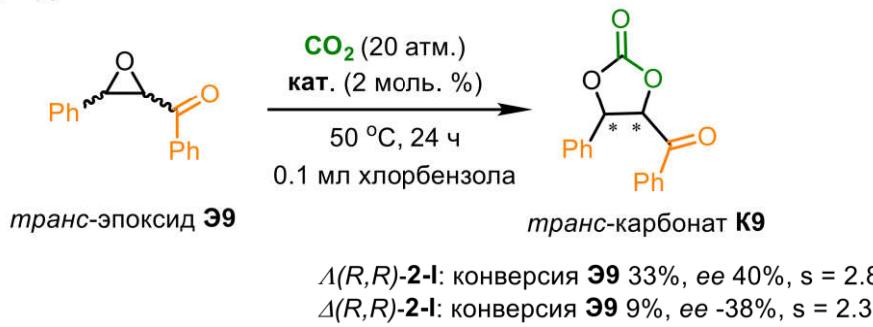
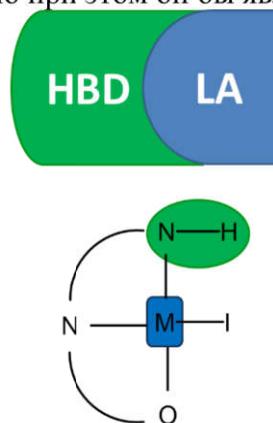


Рисунок 14. Реакция кинетического расщепления 39 катализируемая комплексами 2-I.
Глава 3. Хиальные комплексы Ni(II) как кислоты Льюиса в реакции кинетического расщепления монозамещенных эпоксидов.

3.1. Синтез и тестирование новым хиальным монолигандных комплексов M(II) в реакции кинетического расщепления окиси стирола.

В случае катализа реакции кинетического расщепления эпоксидов комплексами 1 и 2, как донорами водородных связей нам не удалось достичь существенных показателей энантиоселективности (s-фактор не превышал 3). При этом из литературных данных известно, что для катализа данной реакции используются, в основном, саленовые комплексы Co(III), являющиеся кислотами Льюиса. Основываясь на этом, для создания новой каталитической системы для кинетического расщепления эпоксидов было принято решение объединить оба подхода в одном катализаторе, чтобы в его структуре была функциональная группа, способная образовывать водородные связи, но при этом он бы являлся кислотой Льюиса (Рис. 15).



HBD – донор водородных связей, LA – кислота Льюиса

Рисунок 15. Схематичное изображение концептуального нового типа бифункциональных комплексов: кислоты Льюиса и доноры водородных связей.

Ранее в нашей лаборатории был изучен ацетатный комплекс меди(II) (*S*)-4-OAc с хиальным лигандом – основанием Шиффа (*S*)-(2-аминометил)-пирролидина и 3,5-дитретбутилсалицилового альдегида. Данный комплекс показал отличную каталитическую активность и эффективность в реакции Анри – присоединения нитростирола к бензальдеги-

ду. В структуре данного комплекса есть вакантный координационный центр на атоме металла, что делает его кислотой Льюиса, а также координированная аминогруппа пирролидинового кольца, которая способна к образованию водородных связей.

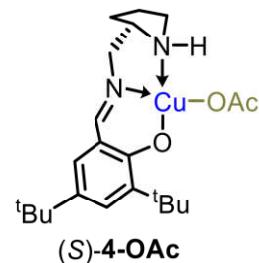


Рисунок 16. Строение комплекса Cu(II) (S)-4-OAc.

Было решено протестировать данный комплекс с йодидным противоанионом (S)-4-I в реакции кинетического расщепления эпоксида Э1, как наиболее проблемного оксида. Реакцию проводили при 20 атм. CO₂ в течении 24 часов при комнатной температуре в трех разных растворителях. Наилучшие показатели энантиоселективности были достигнуты при проведении реакции в бензole, где *s* = 2 (Табл. 5, оп. 1-3). Параллельно были получены и протестированы аналогичные комплексы на основе ионов – Ni²⁺ и Pd²⁺ (Схема 3).

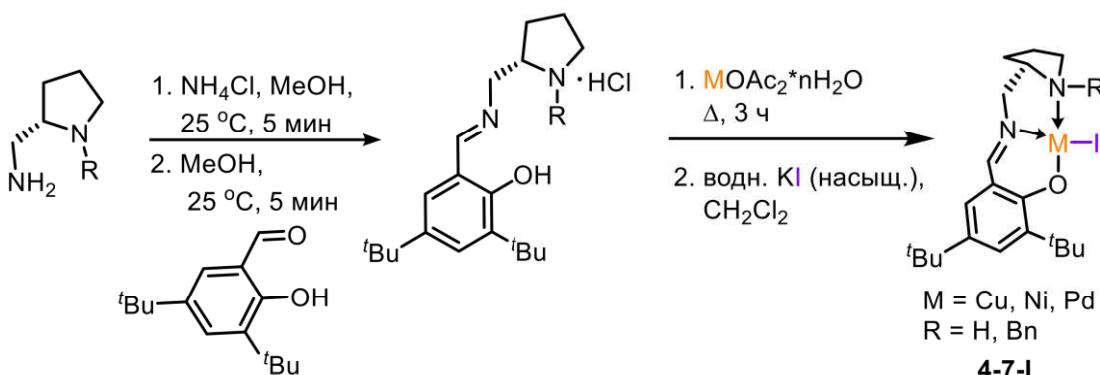


Схема 3. Синтез хиральных монолигандных комплексов (S)-4-7-I.

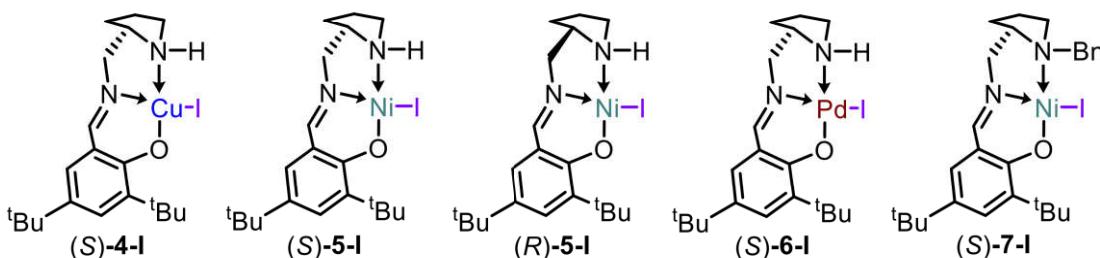


Рисунок 17. Структуры монолигандных комплексов M(II).

Комплекс Ni(II) (*R*)-5-I был протестирован в трех растворителях, наилучшие показатели энантиоселективности (*ee* = 64%, *s* = 4.8) были достигнуты при проведении реакции в 1,4-диоксане, где конечный продукт образовывался преимущественно (*S*)-формы (Табл. 5, оп. 4-6). В этом растворителе были проведены реакции с другими комплексами. Было показано, что энантиомерный комплекс (*S*)-5-I приводил к образованию конечного продукта, преимущественно (*R*)-конфигурации (Табл. 5, оп. 6, 7). Повышение давления CO₂ и времени реакции привело к существенному увеличению конверсии эпоксида, и незначительно повлияло на энантиоселективность, при этом конверсия составила 16%, *ee* = 60%, а *s* = 4.5 (Табл. 5, оп. 8). В случае проведения реакции с палладиевым комплексом (*S*)-6-I конечный продукт образовывался в следовых количествах. Подтверждение теории о том, что данные комплексы в катализе работают не только как кислоты Льюиса, но и доноры водородных связей служит

опыт с комплексом (*S*)-**7-I**, у которого нет свободной NH связи для возможности образования водородных связей. Конверсия эпоксида составила 5%, а конечный продукт образовывался в виде рацемата.

Таблица 7. Подбор условий реакции кинетического расщепления эпоксида **Э1**, катализируемой комплексами **4-7-I**.^a

опыт	катализатор	растворитель	конв., % ^b	ee, % ^b	s ^c
1	(<i>S</i>)- 4-I	бензол	15	30(<i>R</i>)	2
2	(<i>S</i>)- 4-I	толуол	следы	-	-
3	(<i>S</i>)- 4-I	1,4-диоксан	следы	-	-
4	(<i>R</i>)- 5-I	бензол	10	40(<i>S</i>)	2.4
5	(<i>R</i>)- 5-I	толуол	13	48(<i>S</i>)	3
6	(<i>R</i>)- 5-I	1,4-диоксан	8	64(<i>S</i>)	4.8
7	(<i>S</i>)- 5-I	1,4-диоксан	8	67(<i>R</i>)	5.2
8 ^d	(<i>R</i>)- 5-I	1,4-диоксан	16	60(<i>S</i>)	4.5
9	(<i>S</i>)- 6-I	1,4-диоксан	следы	-	-
10	(<i>S</i>)- 7-I	1,4-диоксан	5	рацем	-

^aУсловия реакции: эпоксид **Э1** (0.35 ммоль, 1 экв.), катализатор (5 моль.%) в 0,5 мл растворителя перемешивались в автоклаве объемом 10 мл при 20 атм. CO₂ и 25 °C в течение 24 ч. Каждый эксперимент был проделан дважды. ^bКонверсию определяли с помощью ¹H ЯМР спектроскопии реакционной смеси. ^cЭнантиомерный избыток определяли с помощью хиральной ВЭЖХ. ^ds-фактор циклического карбоната рассчитывался по формуле: $\ln[1-c(1+ee)] / (\ln[1-c(1-ee)])$, где *c* – конверсия эпоксида, а *ee* – энантиомерный избыток циклического карбоната. ^e50 атм. CO₂, 48 ч.

Для увеличения эффективности каталитической системы на основе энантиомерных комплексов **5-I** было решено использовать хиральные добавки. Из большого ряда солигандов наилучшие показатели энантиоселективности удалось достичь при использовании (*S*)-TADDOLa (**L-1**), (*S*)-(2-анилинометил)-пирролидина (**L-2**), (*S*)-валинола (**L-3**), обеими формами пролина и его аналогами и лигандом (*S*)-Salox (**L-8**) (Рис. 18). Из экспериментальных данных видно, что на конфигурацию конечного карбоната влияет конфигурация комплекса-катализатора, а не солиганда. Но, с другой стороны, солиганд может влиять на эффективность каталитической системы в зависимости от конфигурации в комплексе. Бонусом данной каталитической системы является то, что в качестве добавки возможно использовать и ахиральные молекулы, например, пирокатехин **L-9**.

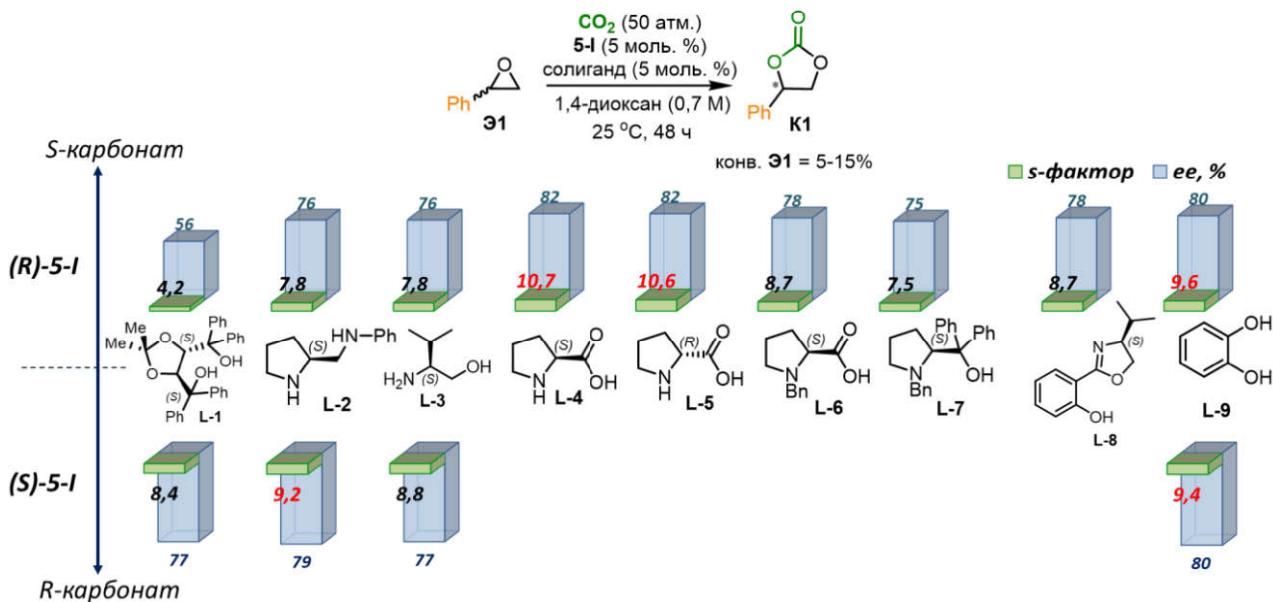


Рисунок 18. Показатели энантиоселективности при проведении реакции с наиболее эффективными солигандами

3.2. Оценка новых катализитических систем на основе комплексов Ni(II).

В оптимальных условиях на примере катализитической системы на основе комплекса (*S*)-**5-I** и солиганда **L-2** были проведены реакции с набором монозамещённых эпоксидов (*Рис. 19*). В случае эпоксида **A1** были проведены реакции с другими солигандами, использование которых обеспечило наиболее высокие *s*-факторы. Интересный факт, что в случае арилзамещенных эпоксидов **Э1** и **Э2** конфигурация циклического карбоната отличалась от конфигурации в лигандной сфере комплекса (в случае комплекса (*S*)-**5-I** образовывался преимущественно *R*-карбонат, а в случае комплекса (*R*)-**5-I** – *S*-карбонат), а при проведении реакции с алкилзамещенными эпоксидами циклический карбонат образовывался преимущественно такой же конфигурации, что и в лигандной сфере комплекса (см. *Рис. 19*). Таким образом, новая катализитическая система на основе комплексов **5-I** оказалась не инварианта по отношению к заместителям в эпоксидном кольце, наилучшие показатели энантиоселективности были достигнуты при проведении реакции с эпоксидами **Э1** и **Э2**, что делает данные комплексы уникальными, так как в литературе наблюдается обратная тенденция, что наилучшие показатели фактора селективности *s* были достигнуты при проведении реакции с алкилзамещенными эпоксидами, либо имеющих в своей структуре фенильные кольца, связанные с оксирированным кольцом через эфирную группу (глицидиловые эфиры). Стоит отметить, что для эпоксидов **Э1** и **Э2** нам удалось достичь одни из лучших показателей энантиоселективности на сегодняшний день.

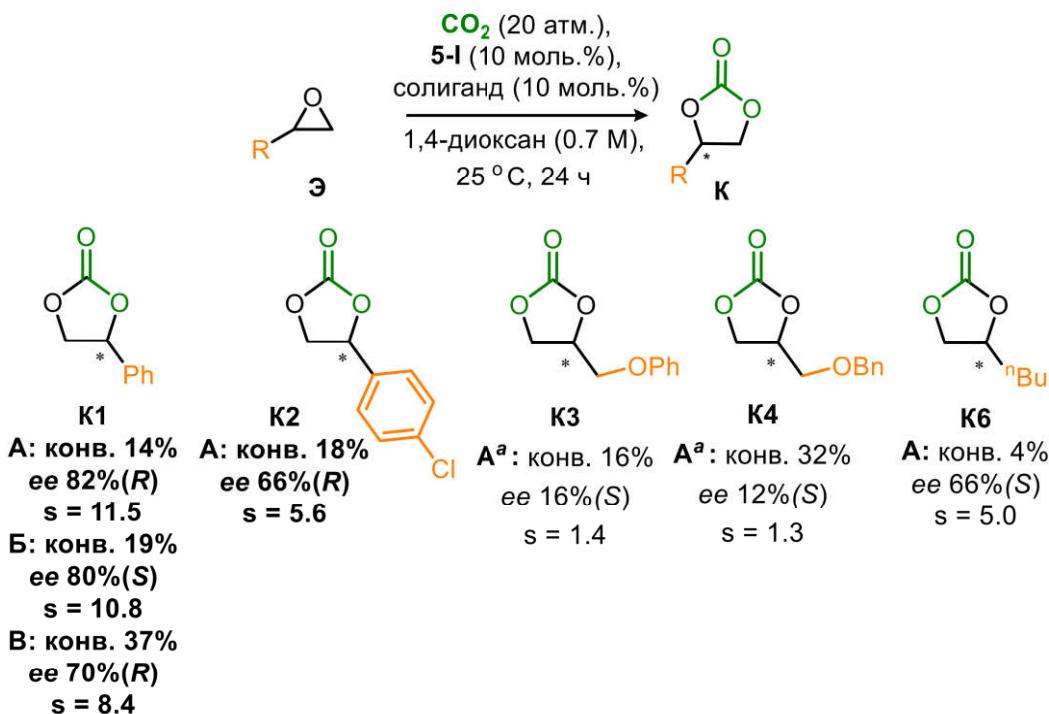


Рисунок 19. Проведение реакции с монозамещенными эпоксидами в присутствии катализитических систем. *Метод A:* (*S*)-5-І и L-2, *Метод B:* (*R*)-5-І и L-4, *Метод B:* (*S*)-5-І и L-9. Конверсию определяли с помощью ^1H ЯМР анализа реакционной смеси; *еe* определяли с помощью хиральной ВЭЖХ. ^a15 моль.% комплекса и солиганда, 50 атм. CO_2 , 48 часов.

Факторы селективности не превышали 12 для данной реакции, но образование в ходе катализа *in situ* новой каталитической частицы путем взаимодействия комплексов 5-І и солиганда делает данную каталитическую систему перспективной для других асимметрических превращений.

3.3. Механистические исследования

Для подтверждения теории о том, что хиральная добавка выступает именно в качестве со-лиганды, образуя *in situ* новую каталитическую частицу путем координации с атомом металла, был проведен ряд ^1H ЯМР экспериментов (Рис. 20). Так, на рисунке представлены спектры чистых веществ – комплекса (*S*)-5-І, анилинометилпирролидина L-2, окиси стирола Э1, а также их смесей. В спектре смеси комплекса с солигандом наблюдается ярко выраженное уширение пиков, что свидетельствует о наличии между ними определённого взаимодействия, и это можно считать подтверждением образования новой каталитической частицы (Рис. 20в). Такое же уширение сигналов комплекса и L-2 наблюдается и в смеси комплекс+солиганд+эпоксид, но при этом не наблюдается изменение пиков эпоксида (Рис. 20д). На основе этих данных нами был предложен предполагаемый механизм реакции. На первой стадии солиганд координируется с атомом металла, вытесняя иодид анион на внешнюю координационную сферу комплекса, что приводит к образованию новой каталитической частицы. Затем, йодид анион раскрывает координированный с комплексом за счет водородных связей эпоксид. Продукт раскрытия эпоксида атакует молекулу CO_2 , что в конечном итоге приводит к образованию циклического карбоната.

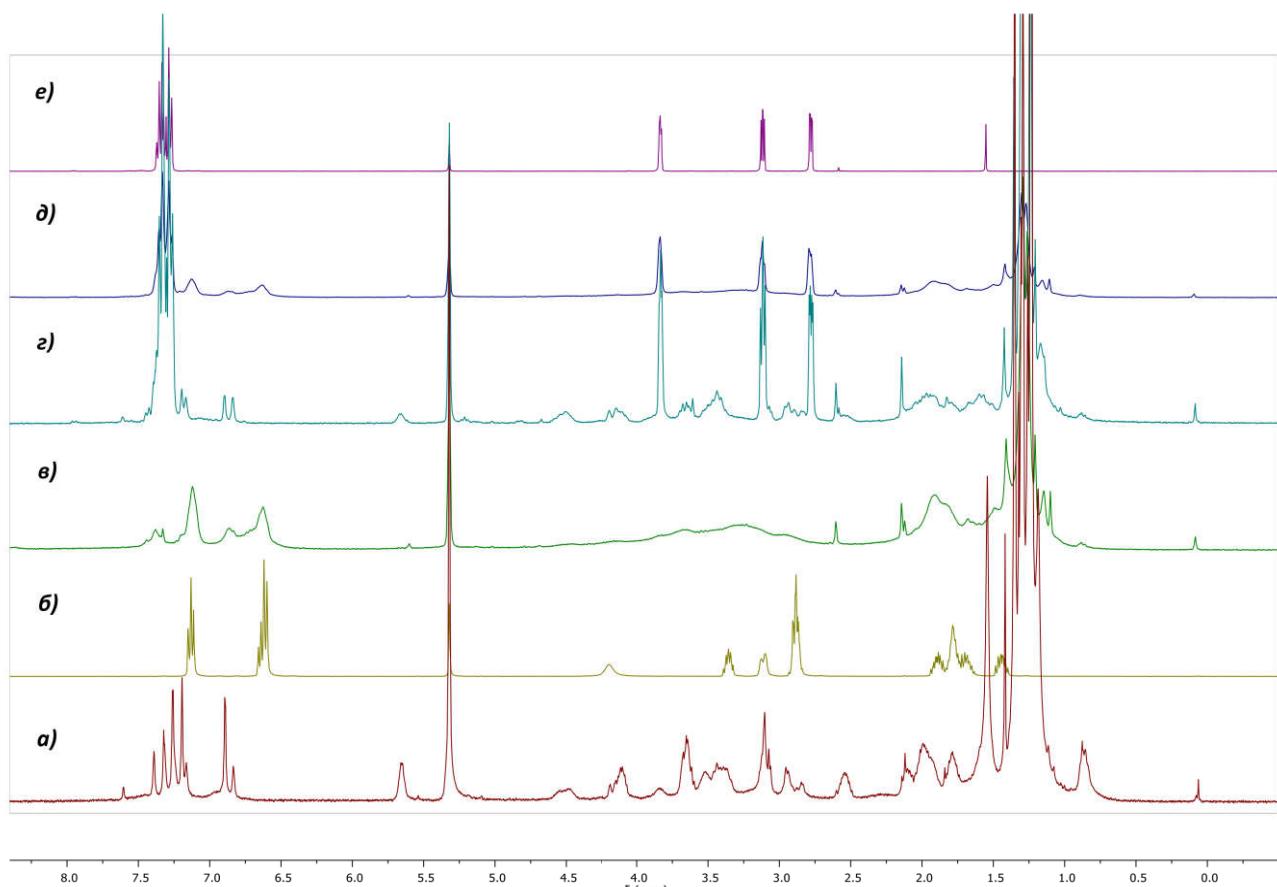


Рисунок 20. ^1H ЯМР спектры ($c(\text{Ni}) = 0,07 \text{ M}$): (а) комплекс (S) -**5-I**, (б) (S) -(2-анилинометил)пирролидин, (в) смесь (S) -**5-I** и **L-2** (1:1), (г) смесь of (S) -**5-I** и эпоксида Э1 (1:1), (д) смесь (S) -**5-I**, **L-2** и эпоксида Э1 (1:1:1), (е) эпоксида Э1.

ВЫВОДЫ

1. Впервые были синтезированы и охарактеризованы октаэдрические стереохимически инертные комплексы Co(III) на основе ахирального *o*-фенилендиамина и 3,5-дитретбутилсалицилового альдегида с разными противоанионами *rac*-**1**, которые обладают хиральностью исключительно на атоме металла.
2. В ходе синтеза октаэдрических комплексов Co(III) на основе хирального (1*R*,2*R*)-1,2-дитфенилэтилендиамина и салицилового альдегида впервые были выделены в чистом виде оба диастереомера, отличающиеся хиральностью на атоме металла.
3. Разработанная новая бифункциональная катализитическая система на основе металл-темплатного комплекса Co(III) *rac*-**1-I** за счет своей высокой активности позволила проводить реакции получения циклических карбонатов из эпоксидов и CO₂ в мягких условиях (комн. температура и 1 атм. CO₂).
4. Диастереомерные комплексы Co(III) $\Lambda(R,R)$ -**2-I** и $\Delta(R,R)$ -**2-I** были протестированы в реакции получения циклических карбонатов из эпоксидов и CO₂ в мягких условиях, где было обнаружено различие в их активности, и проявивший активность комплекс $\Lambda(R,R)$ -**2-I** был протестирован на пригодность в реакции кинетического расщепления монозамещенных эпоксидов.
5. Комплексы $\Lambda(R,R)$ -**2-I** и $\Delta(R,R)$ -**2-I** были протестированы в реакции кинетического расщепления оксида халкона (представителя дизамещенных эпоксидов), в которой было показано различие активности и эффективности данных комплексов в зависимости от хиральности на атоме металла. С комплексом $\Lambda(R,R)$ -**2-I** для данного субстрата был получен наилучший на сегодня показатель *s*-фактора, равный 2.8.

6. Для проведения реакции кинетического расщепления монозамещенных эпоксидов была разработана концептуально новая каталитическая система, образующаяся *in situ*, на основе энантиомерных комплексов Ni^{2+} и солигандов. Было показано, что данная каталитическая система является эффективной в кинетическом расщеплении оксида стирола с помощью CO_2 , где фактор селективности $s = 11.5$, что является лучшим результатом на сегодняшний день.

Перспективы дальнейшей разработки темы. Полученные результаты диссертационной работы могут являться экспериментальным обоснованием для дальнейшего исследования области применения полученных хиальных комплексов Co(III) и Ni(II) в асимметрическом катализе. Рацемический комплекс Co(III) можно разделить на отдельные энантиомеры, отличающиеся хиальностью на ионе металла, и использовать их в качестве катализаторов в асимметрических превращениях. Так же возможно проведение дальнейших исследований по гетерогенизации комплексов Co(III) – пришивка к полимерной подложке. Такая модификация позволит использовать данные комплексы в промышленности для улавливания и фиксации CO_2 с эпоксидами. Предпосылками к этому являются эксперименты с разбавленным воздухом CO_2 (где его содержание составляло 15 объем.%), которые приближены к промышленным условиям.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Emelyanov M.A., Stoletova N.V., Lisov A.A., Medvedev M.G., Smol'yakov A.F., Maleev V.I., Larionov V.A. Octahedral cobalt(III) complex based on cheap 1,2-phenylenediamine as a bifunctional metal-templated hydrogen bond donor catalyst for fixation of CO_2 with epoxides at ambient conditions // *Inorg. Chem. Front.* – 2021. – Vol. 8. – P. 3871-3884.
2. Emelyanov M. A., Stoletova N. V., Smol'yakov A. F., Il'in M. M., Maleev V. I., Larionov V. A. Synthesis and a catalytic study of diastereomeric cationic chiral-at-cobalt complexes based on (*R,R*)-1,2-diphenylethylenediamine // *Inorg. Chem.* – 2021. – Vol. 60. – № 18. – P. 13960-13967.
3. Emelyanov M.A., Lisov A.A., Medvedev M.G., Maleev V.I., Larionov V.A. Cobalt(III) complexes as bifunctional hydrogen bond donor catalysts featuring halide anions for cyclic carbonate synthesis at ambient temperature and pressure: a mechanistic insight // *Asian J. Org. Chem.* – 2022. – Vol. 11. – №. e202100811.

Тезисы конференций:

1. Емельянов М.А., Сташнева А.Р., Яшкина Л.В., Смольяков А.Ф., Белоконь Ю.Н., Малеев В.И., Ларионов В.А. Кинетическое расщепление эпоксидов с помощью углекислого газа, катализируемое хиальными комплексами Co(III) и Cu(II) // XXVIII Международная научно-практическая конференция "Приоритетные направления развития науки и технологий", 2-6 октября 2020 г., Тула, Россия, 2020, С. 5-7.
2. Емельянов М.А., Столетова Н.В., Малеев В.И., Ларионов В.А. Октаэдрический комплекс кобальта для фиксации углекислого газа в мягких условиях // XXII Международная конференция «Химия и химическая технология в XXI веке», 17-20 мая 2021 г., Томск, Россия, 2021, Т. 2, С. 144-145.
3. Емельянов М.А., Столетова Н.В., Малеев В.И., Ларионов В.А. Комплекс кобальта в качестве донора водородной связи для фиксации углекислого газа в циклические карбонаты в мягких условиях // IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», 20-25 сентября 2021 г., Казань, Россия, 2021, С. 447-448.
4. Ларионов В.А., Емельянов М.А., Смольяков А.Ф., Белоконь Ю.Н., Малеев В.И. Хиальные комплексы кобальта(III) как «замаскированные органокатализаторы» в асимметриче-

- ских реакциях // XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии, 3-8 октября 2021 г., Краснодарский край, Туапсе, Россия, 2021, С. 90.
5. Емельянов М.А., Столетова Н.В., Лисов А.А., Медведев М.Г., Смольяков А.Ф., Малеев В.И., Ларионов В.А. Новая кислота Бренстеда для фиксации углекислого газа в мягких условиях // Всероссийская научная конференции «МАРКОВНИКОВСКИЕ ЧТЕНИЯ: ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ОТ МАРКОВНИКОВА ДО НАШИХ ДНЕЙ», Школа-конференция молодых ученых «Органическая химия: Традиции и Современность», 8-11 октября 2021 г., Сочи, Россия, 2021, С. 35.
 6. Ларионов В.А., Емельянов М.А., Меггерс Э., Белоконь Ю.Н., Малеев В.И. Новые катализитические системы для фиксации CO₂ в циклические карбонаты // Всероссийский конгресс по химии гетероциклических соединений «КОСТ-2021», 12-16 октября 2021 г., Сочи, Россия, 2021, С. 117.
 7. Ларионов В.А., Емельянов М.А., Белоконь Ю.Н., Малеев В.И. Металл-темплатные комплексы кобальта (III) как катализаторы с функциями доноров водородных связей // Всероссийская молодежная научная конференция «Актуальные проблемы органической химии», 20-26 марта 2022 г., Шерегеш, Россия, 2022, С. 40.
 8. Larionov V.A., Emelyanov M.A., Belokon Y.N., Maleev V.I. “Chiral-at-metal” cobalt(III) complexes as non-classical organocatalysts for fixation of CO₂ into cyclic carbonates // VI North Caucasus Organic Chemistry Symposium, 18-22 april 2022, Stavropol, Russia, 2022, P. 103.
 9. Емельянов М.А., Столетова Н.В., Лисов А.А., Медведев М.Г., Смольяков А.Ф., Малеев В.И., Ларионов В.А. Диастереомерные комплексы Co(III), обладающие двойной хиральностью: синтез и применение в катализе // Всероссийская научная конференции «МАРКОВНИКОВСКИЕ ЧТЕНИЯ: ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ОТ МАРКОВНИКОВА ДО НАШИХ ДНЕЙ», Школа-конференция молодых ученых «Органическая химия: Традиции и Современность», 16-21 сентября 2022 г., Лоо, Сочи, Россия, 2022, С.53.
 10. Ларионов В.А., Емельянов М.А., Белоконь Ю.Н., Малеев В.И. Комплексы кобальта в качестве катализаторов для фиксации углекислого газа в циклические карбонаты // XIX Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений», 18-23 сентября 2022 г., Туапсе, Россия, 2022, С. 229.
 11. Emelyanov M.A., Stoletova N.V., Smol'yakov A.F., Maleev V.I., Larionov V.A. Diastereomeric Co(III) complexes with two types of chirality: synthesis and application in catalysis // 4th International symposium ‘‘Modern Trends in Organometallic Chemistry and Catalysis’’ dedicated to the 100th anniversary of the academician M. E. Vol’pin, 23-27 may 2023, Moscow, Russia, 2023, P. 104.