**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки**

**«Федеральный исследовательский центр**

**«Казанский научный центр Российской академии наук»**

КОНТРОЛЬНЫЙ ПИСЬМЕННЫЙ ПЕРЕВОД

НАУЧНОГО ТЕКСТА ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ

для сдачи кандидатского экзамена по дисциплине

«Иностранный язык»

*Отрасль науки* *04.06.01- Химические науки*

*Название статьи на языке оригинала*: *Catalytic activity of nickel(II), copper(II) and oxovanadium(II)-dihydroindolone complexes towards homogeneous oxidation reactions*

*Выходные данные статьи: Appl. Organomental.Chem. 2018, 32, 4, e4234*

*Направленность: Химия элементорганических соединений*

Выполнил Тригулова К.Р.

 подпись

Проверил Мусина Э.И. ,

 канд. хим. наук подпись

Принял Газизулина Л.Р.,

 канд. филол. наук подпись

**Каталитическая активность комплексов никеля (II), меди (II) и оксованадия (II)-дигидроиндолона в реакциях гомогенного окисления.**

Три новых парамагнитных металлокомплекса (MH2ID) c ионами Ni2+, Cu2+ и VO2+ с 3-гидрокси-3,3'-бииндолин-2,2’-дионом (дигидроиндолон, H4ID) были синтезированы и охарактеризованы различными спектроскопическими методами. Лиганд (H4ID) был синтезирован по реакции гомоприсоединения изатина в присутствии фенилаланина в метаноле. Реакции комплексообразования лиганда H4ID с низковалентными ионами Ni2 +, Cu2 + и высоковалентными ионами VO2+ проводились в молярных соотношениях 2:1. Каталитический потенциал парамагнитных комплексов с ионами металлов низкой и высокой валентности исследовался в процессах окисления цис-циклооктена, бензилового спирта и тиофена водным раствором H2O2 (использующейся в качестве "зеленого" окислителя) в присутствии и в отсутствие ацетонитрила, как органического растворителя, при 85 °С. NiH2ID, CuH2ID и VOH2ID проявляют хорошую каталитическую активность, то есть хорошую хеми- и региоселективность. VOH2ID обладает наивысшим каталитическим потенциалом по сравнению с комплексами на основе ионов Ni2+ и Cu2+ в одной и той же гомогенной аэробной атмосфере. Также было изучено каталитическое окисление других алкенов и спиртов водным раствором H2O2 с использованием NiH2ID, CuH2ID или VOH2ID в качестве пре-катализатора. Был предложен механизм этих окислительных процессов.

**1 | ВВЕДЕНИЕ**

В органическом синтезе окислительно-восстановительная активность комплексов переходных металлов в отрасли хемо- и региоселективного окисления органических соединений является одним из самых сложных исследований, как в лабораториях, так и в промышленном масштабе. [1,2] Каталитическое окисление алкенов, спиртов и тиолов является часто использующейся реакцией в органическом синтезе. [3] В частности, оптимизация каталитических потенциалов в окислительно-восстановительных процессах обычно усиливается за счет влияния структурного окружения металл-лигандных комплексов, являющихся катализаторами. Поэтому особенно выделяются лиганды с O, O-донорными центрами, которые могут быть стерически и электронно модифицированы. [4–8] Одной из самых важных проблем, стоящих перед химиками в отношении гомогенных каталитических окислительно-восстановительных процессов, является присутствие токсичных органических растворителей, например, ацетонитрила. В последнее время большинство фундаментальных исследований каталитических окислительно-восстановительных процессов проводится в условиях отсутствия органических растворителей. [4–8] Процессы каталитического окисления с использованием комплексов переходных металлов с высокой валентностью, например, комплексов с оксидом ванадия [9], более предпочтительны, чем комплексы с низковалентными металлами, например медью и никелем. Это обусловлено разнообразием координационных чисел оксованадиевых комплексов. Кроме того, наблюдается взаимообмен высокостабильных окислительных состояний иона ванадия (например, между V4 + и V5 +). Чем более сильной кислотой Льюиса является ион высоковалентного металла, тем более повышается его каталитический потенциал в процессах окисления. Сильная связь металла с кислородом, как в ионах оксованадия O=V4+, обуславливает большую каталитическую реакционную способность в отношении окислительно-восстановительных процессов, чем другие низковалентные металлокомплексные катализаторы. [10] Более предпочтительный водный раствор перекиси водорода классифицируется как зеленый окислитель. Это значительно дешевый, надежно хранящийся, высокоэффективный кислородный донор и более экологичный, благодаря единственному побочному продукту реакции - воде. [11]

В недавних исследованиях реакция конденсации изатинов и индолин-2-ов в различных условиях представляет особый интерес. [12] Эти реакции направлены на увеличение выхода производных изоиндиго ввиду их высокой применимости. [13,14] Кроме того, производные изоиндиго могут быть синтезированы путем димеризации по реакции гомосоединения изатинов [15–17] или дигидроиндолонов [18–22], которая дает два основных продукта реакции (изоиндиго и дигидроиндолоны) в зависимости от условий реакции [23,24]. Синтез и характеристика изоиндиго и его производных были детально изучены, но данных о дигидроиндолоне до сих пор нет в литературе. Насколько известно, пока не было нигде описано координационное химическое поведение H2ID как производного дигидроиндолона (H4ID). Таким образом, цель работы состоит в том, чтобы изучить методики синтеза и характеристики дигидроиндолона (H4ID) и его соответствующих комплексов переходных металлов (с ионами Ni2 +, Cu2 + и VO2 +). Считается интересным исследование поведения комплексов переходных металлов с низкой и высокой валентностью (MH2ID) в качестве гомогенных катализаторов при окислении различных алкенов, спиртов и тиофена и сравнение их каталитического потенциала в различных каталитических условиях. В последнее время существует потребность в усовершенствовании каталитических процессов в окружающей среде с использованием зеленого окислителя, то есть водной H2O2, и в условиях, не содержащих растворителя. Следовательно, каталитический окислительно-восстановительный потенциал NiH2ID, CuH2ID или VOH2ID исследуется и в ацетонитриле, и в условиях отсутствия растворителей с использованием водной H2O2 в качестве источника кислорода.

**2 | ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**2.1 | Материалы и аппаратура**

Все необходимые реагенты и материалы поставляются от Sigma-Aldrich и Acros. Они используются напрямую без какой-либо дополнительной очистки или обработки. Все эксперименты проводились при перемешивании и поддержании постоянной температуры реакции с использованием масляных бань. С, Н и N-анализы выполняются на машине CHNS VarioEl GMBH модели V2.3. Спектры ядерного магнитного резонанса были проанализированы при комнатной температуре с использованием многоядерного FT-ЯМР-спектрометра Bruker ARX400 с частотой 400,1 (1H) и 100,6 (13C) МГц. Химические сдвиги 1H и 13C приведены в миллионных долях. Значения константы связи относятся к *J*HH в 1H и *J*CC в 13C ЯМР, если не указано иное. Схема расщепления для больших и меньших констант связи задается в том же порядке, что и значения *J*. Молекулярные электронные спектры измеряются с помощью 10-миллиметровых кремнеземных ячеек в термостатируемом держателе ячеек спектрофотометра Jasco UV-Vis (модель V-570). Инфракрасные спектры (в виде таблеток KBr) измеряются в области 4000-400 см-1 с помощью инфракрасного спектрофотометра с преобразованием Фурье Shimadzu FTIR-8101. Измерения проводимости выполняются с использованием измерителя проводимости Jenway, модель 4320, с ячейкой проводимости с эпоксидным покрытием (два электрода) с калибровкой постоянной ячейки от 0,01 до 19,99 при 25 °C. Магнитная восприимчивость исследуемых комплексов измеряется по балансу Гуи, диамагнитная коррекция производилась по содержанию Паскаля и Hg[Co(SCN)4] в качестве калибранта.

**2.2 | Синтез дигидроиндолона (H4ID)**

H4ID был синтезирован по реакции гомосцепления изатина в попытке получить дианионный тридентатный ONO-лиганд типа основания Шиффа путем прямой конденсации изатина с фенилаланином, как это наблюдается в другом месте. [25,26]

Синтез H4ID осуществляют путем смешивания метанольного раствора (15 мл) изатина (0,14 г, 1,0 ммоль) с 20 мл водного/метанольного (1,1 ммоль) раствора фенилаланина (0,16 г, 1,0 ммоль) при 25 °C. [27] Полученный раствор нагревали в течение 2 часов при 60 °С (контроль ТСХ), получая темно-красный раствор с последующим выпадением белого осадка. Осадок отфильтровывают и промывают метанолом и петролейным эфиром, затем сушат в печи в виде неочищенного продукта. Конечный продукт очищают с помощью колоночной хроматографии, используя н-гександиэтиловый эфир в соотношении 15%: 85%, что дает выход 84%. Кристаллы H4ID были получены медленной перекристаллизацией в метаноле (рисунки 1 и 2). Фенилаланин не препятствовал этой реакции, он был экстрагирован колоночной хроматографией. В таблице 1 представлена ​​геометрия водородных связей H4ID, как сообщалось ранее. [27]

 1H ЯМР (ДМСО-*d*6, 400 МГц): δ 3,23 (с, 1H), 4,01 (с, 1H), 6,26 (д, 3J = 7,12 Гц, 1H), 6,44 (с, 1H), 6,67 (т, 3J). = 7,28, 7,44 Гц, 1H), 6,77 (с, 2H), 6,99 (т, 3J = 7,28, 7,40 Гц, 1H), 7,14 (т, 3J = 7,14, 7,64 Гц, 1H), 7,26 (т, 3J = 7,52, 7,57 Гц, 1H), 7,43 (д, 3J = 6,96 Гц, 1H),10,11 (с, 1H, NH), 10,22 м.д. (с, 1H, NH).

 13C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*6, 135): δ 51,81 (CH), 76,03 (Cq), 109,50 (CH), 110,04 (CH), 121,48 (CH), 121,55 (CH), 124,47 (CH), 126,29 (Cq), 126,86 CH), 128,82 (Cq), 128,89 (CH), 130,05 (CH), 143,23 (Cq), 143,82 (Cq), 174,69 (Cq, C = O), 177,51 м.д. (Cq, C = O).



Рисунок 1. Молекулярная структура с лейблами и 50% вероятностью эллипсоидов индолил-индолона (H4ID). Взаимодействие π (C ― O) ... π (кольцо) показано пунктирной линией. *Cg*1 и *Cg*2 являются соответственно центроидами кольца C1, C6, C7, C8, N1 и связи C10-O3 [27]



Рисунок 2. Упаковка одной из водородно-связанных цепей N — H···O (синие пунктирные линии) индолил-индолона (H4ID). [27]

**2.3 | Синтез металл-дигидроиндолоновых комплексов (MH2ID)**

Металлокомплексы на основе ионов Ni2 +, Cu2 + и VO2 + были синтезированы классическим методом (Схема 1). 1,0 ммоль тетрагидрата ацетата никеля (0,24 г), моногидрата ацетата меди (0,19 г) или ванадилацетилацетоната (0,26 г) в 20 мл воды по каплям добавляли к суспензированному раствору H4ID (0,56 г, 2,0 ммоль) в метаноле (50 мл). Полученная реакционная смесь перемешивается при 70 °С в течение 6 часов, образуется осадок соответствующего окрашенного MH2ID. Полученный осадок MH2ID отфильтровывают и промывают водой, метанолом и петролейным эфиром, а затем сушат в эксикаторе, содержащем сухой P2O5, что приводит к хорошему выходу (таблица 1).

**2.4 | Каталитические процессы**

Окисление алкенов, спиртов или тиофена (1,0 ммоль) было инициировано введением 30% водной H2O2 (3,0 ммоль) в качестве окислителя, при катализаторе MH2ID (0,02 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) при температуре кипения ацетонитрила (~ 85 °C), в то время как окисление без растворителя проводили при 85 ° C в масляной бане с непрерывным перемешиванием в течение 4 часов в аэробной атмосфере. Каталитические реакции контролировали путем анализа образцов реакционной среды (около 1 мл в ацетонитриле или одна капля в условиях отсутствия растворителя) в разное и интервальное время. Образцы для отбора обрабатывали твердым безводным MnO2 и Na2SO4 (около 20 мг), чтобы погасить избыточные количества водной H2O2. В условиях отсутствия растворителя компоненты образца экстрагировали 1 мл ацетонитрила. Полученную суспензию фильтровали через целит, а затем разбавляли ацетонитрилом (1:3), перемешанным в вортексе. 1 мкл разбавленного образца впрыскивали в ГХ-МС, чтобы определить максимальную реакционную способность каталитических комплексов в разное время.



Схема 1. Синтез комплексов металл-дигидроиндолон (MH2ID)

Таблица 1. Характеристический CHN анализ, температура плавления, электронные спектры MH2ID и H4ID в [MH2ID] и [H4ID] = 1 × 10-5 моль дм-3 в ДМСО при 25 °C



vbr = очень широкая полоса

Каждый образец анализировали с помощью газового хроматографического масс-спектрометра (GC-MS) Shimadzu модель QP2010 SE, оснащенного капиллярной колонкой Rxi-5 Sil MS (длина 30 м × 0,25 мм ID × 025 мкм толщина пленки). Анализ проводился с использованием параметров газовой хроматографии следующим образом: температура инжектора 250 °C; начальная температура в духовке, 40 °C (выдерживается в течение 1 мин), повышается до 200 °C со скоростью 10 °C мин -1. Общее время, необходимое для одного прогона ГХ, составило 17 минут. Ввод работал в режиме без разделения. Линия передачи МС проводилась при 200 °С. Газ-носитель представляет собой гелий высокой чистоты с расходом 1 мл мин -1. Программное обеспечение LabSolution использовалось для управления системой и сбора аналитических данных.

**3 | РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

**3.1 | Синтез и характеристика дигидроиндолона (H4ID) и его металло-комплексы**

Благодаря присутствию фенилаланина, который не вступал в реакцию с изатином в реакции конденсации, как сообщалось ранее, [25, 26] происходит гомоспаривание или димеризация изатина с образованием дигидроиндолона (H4ID) с хорошим выходом (таблица 1). Протонирование карбонильной группы в изатине увеличивает электрофильность молекулы из-за кислотно-катализируемой реакцией с участием фенилаланина, как сообщается в синтезе изоиндиго-производных, катализируемых ZrCl4 как кислота Льюиса, [23] или водой. [24] Фенилаланин в этой реакции является не реагентом, а кислотой Льюиса (катализатором) для реакции гомоспаривания изатина.

H4ID был охарактеризован элементным анализом, ЯМР-, ИК- и УФ-спектросокопией. Молекулярная структура H4ID была определена с помощью дифракции рентгеновских лучей на монокристалле (рис. 1 и 2). [27] Монокристаллы H4ID были получены перекристаллизацией в горячем метаноле. Частицы дигидроиндолона близки к образованию плоской структуры. Кристаллические данные представляют уточнение структуры, о которых сообщили *Mague & Adam et al.*, [27], по которой в таблице 2 представлены водородные связи H4ID.

На рисунке 3 изображены спектральные сигналы ЯМР 1H H4ID. В спектрах 1Н ЯМР наблюдаются два синглетных сигнала при 10,11 и 10,22 м.д., которые относятся к группе с двумя NH-протонами в двух разных плоскостях. Кроме того, есть два синглетных сигнала в алифатической области при 3,23 и 0,01 м.д., которые относятся к водородам хирального C-9 и циклической гидроксильной группы (рис. 1 и дополнительные материалы 1HNMR, 13CNMR, 135). Остальные спектральные сигналы 1HNMR характерны для ароматических протонов.

**3.2 | Синтез и характеристика металлокомплексов (MH2ID)**

Новые комплексы (MH2ID) были синтезированы путем комплексообразования дигидроиндолона (H4ID) с ионами Ni2 +, Cu2 + и VO2 + в метаноле с молярным соотношением 2: 1 (лиганд: металл), в котором H4ID выступал в качестве моноанионного бидентатного хелатирующего агента (схема 1). MH2ID были получены с хорошими выходами (таблица 1). NiH2ID, CuH2ID и VOH2ID были охарактеризованы с использованием элементного анализа, МС, ИК-Фурье и УФ-видимой диффузной спектроскопии, электропроводности и магнитных измерений. Значения микроанализа CHN согласуются (± 0,5%) с предполагаемой молекулярной структурой MH2ID (таблица 1).

Таблица 2. Геометрия водородных связей H4ID (Å, °) [27]





Рисунок 3. 1HNMR спектр индолил-индолона (H4ID) в ДМСО‐*d*6 при 25 °C

MH2ID хорошо растворимы в N, N'-диметилсульфоксиде (ДМСО) и N, N'-диметилформамиде (ДМФА) и малорастворимы в высокополярных растворителях, например метаноле, ацетонитриле и ацетоне. Стабильность рН растворов MH2ID (1 × 10-4 моль дм-3) находится в нейтральной области от рН ~ 3,7 до 8,9. Они разлагаются в сильных основных и кислых средах, поскольку происходит угасание цвета (pH контролировался с помощью стандартных универсальных буферных растворов).

В таблице 1 приведены характерная максимальная длина волны поглощения, λmax (нм), и рассчитанное молярное поглощение, εmax (моль-1 см-1) из всех возможных молекулярных электронных переходов для лиганда и его комплексов с металлом (рис. 4). H4ID показывает только две характерные полосы в ультрафиолетовой области, при 219 и 276 нм, которые связаны с переходами π → π\* и n → π\* соответственно. Переходы π → π\* и n → π\* перекрываются после комплексообразования, и в комплексах Ni2 +, Cu2 + и VO2 +наблюдается полоса поглощения в ультрафиолетовой области при 226, 269 и 272 нм соответственно. Одна или две дополнительные полосы появляются в MH2ID (таблица 1) при 378 и 351 нм в видимой области из-за перехода L → MCT в NiH2ID и VOH2ID, соответственно. [28] Кроме того, d→d-переход из-за комплексообразования в NiH2ID и CuH2ID проявляется при 527 и 518 нм соответственно (рисунок 4 и таблица 1). [29]

 ИК-Фурье спектры H4ID и его металло-комплексов (MH2ID) представлены в Таблице 3. В H4ID характеристические валентные полосы колебания группы -OH (3523 см-1) полностью исчезают после комплексообразования с Ni2+, Cu2 + и VO2 + ионами. Этот результат обусловлен координацией H4ID с ионами Ni2 +, Cu2 + или VO2 + через депротонированную гидроксильную группу двух координированных молекул лиганда (схема 1). Полоса при 1718 см-1 относится к C=O группе, которая сместилась до 1653, 1668 и 1650 см-1 в спектрах комплексов Ni2+, Cu2+ или VO2+ соответственно. Это явление также является результатом координации лиганда через карбонильную группу с ионом переходного металла. Кроме того, колебательная полоса C―O при 1197 см-1 также находится под влиянием комплексообразования и смещается до 1108 и 1095 см-1 в Ni2 + и VO2 + -комплексах соответственно (таблица 3). Появление новых полос при 486, 558 и 489 см-1 в спектрах Ni2 +, Cu2 + или VO2 +-комплексов, соответственно, характерно для вновь образованной связи M―O. Кроме того, дополнительная новая характеристическая полоса V=O расположена на 968 см-1 [30] (схема 1).

 Сильное колебание NH-группы в свободном лиганде и в его соответствующих комплексах металло-дигидроиндолона (3474 и 3202 см-1 в NiH2ID, 3391 и 3198 см-1 в CuH2ID и 3364 и 3300 см-1 в VOH2ID) зависит от образования межмолекулярной водородной связи между молекулами комплексов (рис. 5).



Рисунок 4. Молекулярный электронный спектр H4ID и его соответствующих комплексов (MH2ID), [комплекс] ≈ 1 × 10‐5 моль дм‐3 в ДМСО при 25 °C

Таблица 3. Характеристические полосы (ν, см‐1) комплексов MH2ID и их соответствующего лиганда (H4ID) в ИК-спектре



br = широкие полосы, s = полосы сильной интенсивности, m = полосы средней интенсивности, w = полосы слабой интенсивности, ar = полосы ароматического кольца, py = полосы пиридильного кольца

Молярные проводимости (Λm) MH2ID измеряли в различных растворителях (ДМФА и ДМСО) при 25 °C, результаты представлены в таблице 4. В частности, результаты демонстрируют, что MH2ID являются электролитическими непроводящими соединениями без каких-либо свободных ионов в растворе. [31]

По значениям магнитной восприимчивости всех MH2ID (Таблица 4) было определено, что MH2ID являются парамагнитными и имеют квадратно-пирамидальную структуру, что соответствует значениям 2.09, 2.75 и 1.89 B.M. для NiH2ID, CuH2ID и VOH2ID, соответственно. [32] Эти полученные данные подтверждают, что нет заметного взаимодействия между ионами металлов (Ni2 +, Cu2 + или VO2 +) в растворах их комплексов. [30]



Рисунок 5. Предварительная молекулярная структура внутримолекулярных водородных связей в MH2ID

Таблица 4. Характеристические магнитные моменты (μ) и молярная проводимость (Λm) VO-комплексов (концентрация в электролитическом растворе = 1 × 10–4 моль дм-3) в ДМСО и ДМФА при 25 °C. Масс-спектральные данные MH2ID (масс-спектры ионизации путем электрораспыления) (в ДМСО)



Пик молекулярного иона (М + 1) в М-комплексах продемонстрировал высокую чистоту полученных комплексов (Рисунки S1-S3, подтверждающие информацию). Данные масс-спектров заметно совпадают с предполагаемой структурой комплексов MH2ID. Кроме того, MH2ID являются моноядерными без какого-либо взаимодействия между ионами M2 + в растворе (таблица 4). В таблице 1 представлены точки плавления H4ID и его соответствующих Ni-, Cu- и VOH2ID, которые иллюстрируют высокую стабильность синтезированных комплексов.

**3.3 | Определение термодинамических параметров MH2ID**

Стехиометрические молярные отношения MH2ID определяли с помощью спектрофотометрического метода непрерывного изменения. [33] Метод непрерывного изменения подтверждает, что ион металла реагировал с H4ID в молярных отношениях 1: 2, образуя MH2ID, как показано на рисунке 6. Константы образования *Kf* MH2ID были получены из спектрофотометрических измерений с использованием уравнения 1: [30]



Где *Am* - поглощение в точке наиболее полного образования комплекса согласно графику непрерывного изменения (рис. 6), *A* - поглощение комплекса при произвольно выбранной концентрации ионов металла *C*. Рассчитанные величины *Kf* в таблице 5 указывают, что все полученные комплексы очень стабильны в растворе.

Значения *Kf* отражают уменьшение реакции замещения H4ID и идут в следующем ряду: VOH2ID> CuH2ID> NiH2ID. Константа образования равновесия для MH2ID измеряется при разных температурах, чтобы вычислить термодинамические параметры для каждого комплекса. Термодинамические параметры, ΔfH и ΔfS, могут быть получены из уравнения Гибба-Гельмгольца (Уравнение 2) как функция (1 / *T*) (Рис. 7).



Рисунок 6. Графики метода непрерывной вариации для стехиометрических молярных отношений в MH2ID в водно-метанольной среде при [MH2ID] ≈ 10-4 моль дм-3 и 25 °C

Таблица 5. Константы устойчивости и термодинамические параметры MH2ID,

 [MH2ID] ≈ 1×10‐4 моль дм‐3





Рисунок 7. Определение термодинамических параметров образования NiH2ID, CuH2ID и VOH2ID из значений *Kf*

Значения свободной энергии Гибба (ΔfG) являются отрицательными, что отражает самопроизвольное образование комплекса в данных условиях. Реакция комплексообразования может быть классифицирована как экзотермическая в соответствии с отрицательными значениями ΔfH и образовавшимися связями металл-лиганд. [34]

**3.4 | Каталитические процессы**

Эпоксиды, как основные продукты окисления (эпоксидирования) алкенов, являются ключевыми исходными реагентами для широкого спектра продуктов органического синтеза. [10,35] Альдегиды и кетоны являются важными продуктами и промежуточными продуктами в тонких химических окислительно-восстановительных процессах спиртов. Более того, большинство недавних исследований подчеркивают важность хемоселективного окисления спиртов в их соответствующие альдегиды и кетоны с помощью различных пре-катализаторов в виде комплексов переходных металлов. [36–38] В последнее время преобладает каталитическое окисление сульфидов с использованием различных окислителей. [39, 40] Водная H2O2 является наиболее эффективным и менее токсичным окислителем, который широко используется в таких окислительно-восстановительных процессах. [9,41]

Следовательно, каталитический потенциал изученных комплексов (MH2ID) исследуется в окислительно-восстановительных процессах цис-циклооктена, бензилового спирта и тиофена с использованием водной H2O2 в ацетонитриле или в условиях отсутствия растворителя. NiH2ID, CuH2ID или VOH2ID (0,02 ммоль) смешивали с субстратом (1,0 ммоль), то есть цис-циклооктеном, бензиловым спиртом или тиофеном в ацетонитриле (10 мл) или в условиях, не содержащих растворитель. Реакционную смесь инициировали водной перекисью водорода (3,0 ммоль) при 85 °С в течение 4 часов. Продукты окислительно-восстановительной реакции изучали с помощью газовой хроматографии масс-спектрометрии. В таблицах 6–8 приведены проценты конверсии и селективности (значения TON и TOF) продуктов окисления цис-циклооктена, бензилового спирта или тиофена.

Чтобы определить оптимальную реакционную способность исследованных катализаторов-комплексов, каталитические процессы контролировали временем при 85 °С. Из таблиц 6-8 лучшее время для максимальной конверсии и хемоселективности - через 3 часа для окисления цис-циклооктена и безальдегида. Тем не менее, для окисления тиофена оптимальное время составило 2 часа при катализе NiH2ID, CuH2ID или VOH2ID. Целевым продуктом окисления цис-циклооктена является эпокси-циклооктан с присутствием других побочных продуктов. [42] Бензальдегид является основным продуктом окисления бензилового спирта, бензойная кислота образуется как побочный нежелательный продукт. При окислении тиофена образовалось два продукта: оксид тиофена в качестве хемоселективного продукта и диоксид тиофена в качестве другого нежелательного побочного продукта. Реакция окисления очень чувствительна к типу катализатора, зависящему от типа центрального металлического иона. [11,43,44]

 В таблице 9 представлены результаты окисления цис-циклооктена, бензилового спирта и тиофена в аэробных безкатализаторных условиях в ацетонитриле. Результаты исследования показывают очень низкий процент неконтролируемой конверсии и хемоселективности. Следовательно, MH2ID считаются эффективными катализаторами для таких окислительно-восстановительных процессов.

 В присутствии NiH2ID, CuH2ID и VOH2ID каталитические процессы протекают с высокой хемоселективностью при окислении цис-циклооктена, бензилового спирта или тиофена (таблицы 6-8). NiH2ID демонстрирует хорошую конверсию и хемоселективность окисления цис-циклооктена, бензилового спирта и тиофена примерно через 3 часа, давая 69% эпоксициклооктана, 55% бензальдегида и 42% оксида тиофена соответственно (позиции 3, 7 и 10 соответственно, таблица 6). CuH2ID показывает лучший выход конверсии и хемоселективности через 3 часа, сообщая о 87, 81 и 51% (позиции 3, 7 и 10, соответственно, таблица 7). Но наиболее эффективным катализатором для этих реакций является VOH2ID, который продемонстрировал лучший показатель образования селективного продукта, эпоксициклооктана (91%), бензальдегида (85%) и оксида тиофена (59%) (позиции 3, 7 и 11, соответственно, Таблица 8).

Таблица 6. Окисление, катализируемое NiH2ID с использованием водной H2O2 в ацетонитриле



a Окисление цис-циклооктена, бензилового спирта,тиофена (R) (1.0 ммоль), катализируемое NiH2ID (0.02 ммоль) с водной H2O2 (3.0 ммоль) в 10 мл ацетонитрила в течение 4 часов при 85 °C.

bКоличество реагента (%) после последнего каталитического процесса (R).

c Процент селективности эпоксициклооктана, бензальдегида или оксида тиофена (P) и других побочных продуктов.

 d TON (число оборотов) - это отношение молей полученного продукта к молям катализатора.

e TOF (частота оборота) (ТОN / ч) в моль (моль катализатора) -1 ч -1.

Таблица 7. Окисление, катализируемое CuH2ID с использованием водной H2O2 в ацетонитриле



a Окисление цис-циклооктена, бензилового спирта,тиофена (R) (1.0 ммоль), катализируемое CuH2ID (0.02 ммоль) с водной H2O2 (3.0 ммоль) в 10 мл ацетонитрила в течение 4 часов при 85 °C.

При сравнении каталитической эффективности между тремя новыми катализаторами для всех окислительно-восстановительных процессов обнаруживается, что VOH2ID является более эффективным и приемлемым катализатором для окисления цис-циклооктена, бензилового спирта или тиофена, чем NiH2ID и CuH2ID, однако NiH2ID и CuH2ID обладают значительными каталитическими потенциалами (таблица 8). Более кислотный характер Льюиса и высокая степень окисления центрального иона V4+ в VOH2ID могут быть основными причинами этого более высокого каталитического потенциала VOH2ID по сравнению с этими катализаторами. [10] Высокая степень окисления иона VO2 + способствует обмену степенями окисления между ионами V4 + и V + 5 (см. механизм реакции), [9,35], что может сыграть заметную роль для усиления каталитической активности VOH2ID.

Таблица 8. Окисление, катализируемое VOH2ID с использованием водной H2O2 в ацетонитриле



a Окисление цис-циклооктена, бензилового спирта, тиофена (R) (1.0 ммоль), катализируемое VOH2ID (0.02 ммоль) с водной H2O2 (3.0 ммоль) в 10 мл ацетонитрила в течение 4 часов при 85 °C.

Таблица 9.Каталитическое окисление в ацетонитриле и без растворителя в присутствии катализатора MH2ID, с использованием водной H2O2



aОкисление цис-циклооктена, бензилового спирта, тиофена (R) (1.0 ммоль) с водной H2O2 (3.0 mmol) в течение 3 часов при 85 °C в аэробных условиях

 Кроме того, высокая обратимость электрохимических свойств частиц VO2+ по сравнению со свойствами ионов Ni2+ и Cu2+ может быть мотивирующим фактором для его более высокого каталитического потенциала. [45,46] Кроме того, отмечается высокое сродство ионов VO2+ к реакциям оксигенации по сравнению с ионами Ni2 + и Cu2 + [47,48] (Схема 2).

Кроме того, CuH2ID является немного более реакционноспособным, чем NiH2ID, в окислении цис-циклооктена, бензилового спирта и тиофена водной перекисью водорода (Таблицы 6 и 7). Это можно предсказать из предыдущих опубликованных статей. [43,44]

В частности, Ni(II) комплексы обычно имеют каталитическую активность от хороших до низких значений. [30,36] Это, вероятно, зависит от геометрической структуры и координационной сферы комплексов Ni (II). [11] Как правило, октаэдрические Ni(II) комплексы обладают ничем не примечательной каталитической эффективностью в отношении окислительно-восстановительных процессов. [49] С другой стороны, предложенная тетраэдрическая структура парамагного NiH2ID с четырьмя координационными числами объясняет его достаточный каталитический потенциал для процессов окисления. Соответственно, каталитическая активность Ni-октаэдрических комплексов ниже, чем у тетраэдрических комплексов [50] из-за стерической загруженности и наличия свободных координационных центров в тетраэдрической геометрии. [49,51,52] Поэтому NiH2ID является эффективным катализатором в процессах окисления-восстановления цис-циклооктена, бензилового спирта и тиофена, как показано в таблице 6.

Недавнее значительное усовершенствование подходящих, достаточных и более экологически чистых окислительно-восстановительных процессов органического синтеза является непростой задачей для химиков-неоргаников. [4] Сокращение использования токсичного органического растворителя является основным существенным фактором в гомогенных каталитических процессах. [1,5–8] Именно поэтому большинство каталитических окислительно-восстановительных реакций протекают в условиях отсутствия растворителей. Было исследовано окисление цис-циклооктена, бензилового спирта и тиофена с использованием водной H2O2 в условиях отсутствия растворителей, катализируемых NiH2ID, CuH2ID или VOH2ID в течение 3 часов. Результаты приведены в таблице 10. Результаты показывают высокую конверсию окисления цис-циклооктена: 100% с NiH2ID или VOH2ID и 98% с CuH2ID, с низкой хемоселективностью по сравнению с ацетонитрилом (51, 74 и 83% с NiH2ID, CuH2ID) и VOH2ID соответственно). В ацетонитриле хемоселективность окисления цисциклооктена была лучше с NiH2ID, CuH2ID и VOH2ID (69, 87 и 91, соответственно). Аналогичным образом, окисление бензилового спирта (49, 68 и 77%) и тиофена (52, 41 и 50%), катализируемое NiH2ID, CuH2ID и VOH2ID, соответственно, дает хорошую конверсию в условиях без растворителя с более низкой хемоселективностью по сравнению с таковыми в ацетонитриле (таблица 10). В отсутствие органического растворителя молекулы воды окислителя (водная H2O2) могут снижать каталитическую реакционную способность MH2ID, которая может занимать активные координированные центры в каталитическом комплексе. [41,53] Кроме того, вода может вызывать гидролиз целевых продуктов, чтобы может вызвать образование побочных неизвестных продуктов. И, наконец, окислительно-восстановительные процессы с цис-циклооктеном, бензиловым спиртом и тиофеном, предварительно катализируемых NiH2ID, CuH2ID и VOH2ID с использованием водной H2O2, более предпочтительны в ацетонитриле, чем в условиях, не содержащих растворитель.

Водная H2O2 в качестве окислителя на последней стадии является эффективным и более экологичным окислителем при окислении алкенов по сравнению с другими органическими оксидами, например трет-бутилгидропероксид. [53] В частности, каталитические окислительно-восстановительные процессы различных алифатических или циклических алкенов и спиртов, катализируемые NiH2ID, CuH2ID или VOH2ID, привели к высокой степени конверсии с умеренной или низкой хемоселективностью целевых продуктов (Таблицы 11 и 12) в оптимизированных условиях реакции (в ацетонитриле после 3 часов при 85 °С).

**3.5 | Предлагаемый механизм окислительно-восстановительных реакций**

Смешивание водной H2O2 с MH2ID (в ацетонитриле) может привести к окислению комплексного катализатора с образованием активных частиц ионов Ni3+, Cu3 + и V5 + = O (A) по механизму переноса электронов (см. Схема 2). [8,9,35] Координация другой молекулы окислителя с активным комплексом А приводит к образованию другого активного промежуточного комплекса (В). [41] Перенос кислорода от координированной молекулы H2O2 к иону центрального металла в B может быть осуществлен с образованием активного оксо- или пероксоинтермедиата (C) с выделением молекулы воды (схема 2). [54–57] Оксо- или пероксо-промежуточный продукт (C) подвергли воздействию молекулы субстрата R (цис-циклооктен, бензиловый спирт или тиофен), путем координации R с центральным ионом металла в C с приближением R к связанному кислороду в оксо- или пероксо-промежуточном соединении, образуя новое промежуточное соединение (D). [41,42,58] Из-за подхода R к связанному кислороду в D можно предположить окисление R с получением конечного продукта оксида RO с рециркуляцией выделенного окисленного активного комплекса (A), как показано на схеме 2.



Схема 2. Предполагаемый механизм окисления цис-циклооктена, бензилового спирта и тиофена (R) водной перекисью водорода, катализируемый MH2ID

Таблица 10.Каталитическое окисление без использования катализатора, катализируемое MH2ID с водной H2O2



a Окисление цис-циклооктена, бензилового спирта и (R) (1.0 ммоль), катализируемое MH2ID (0.02 ммоль) с водной H2O2 (3.0 ммоль) в течние 3 часов при 85 °C.

Таблица 11.Окисление других алифатическихи циклических алкенов, катализируемоеy MH2ID с использованием водной H2O2



aРеакция проводилась в ацетонитриле (10 мл) с алкеном (1.0 ммоль) с водной H2O2 (4.0 ммоль), MH2ID (0.02 ммоль) при 85 °C после 3 часов

Таблица 12. Окисление некоторых ароматических и алифатических спиртов, катализируемое MH2ID с использованием водной H2O2



aРеакция проводилась в ацетонитриле (10 мл) со спиртом (1.0 ммоль) с водной H2O2 (4.0 ммоль), MH2ID (0.02 ммоль) при 85 °C после 3 часов

**4 | ВЫВОДЫ**

Дигидроиндолоновый лиганд (H4ID) был синтезирован как нежелательный и неожиданный продукт в присутствии фенилаланина посредством гомоспаривания или димеризации изатина. H4ID был характеризован рентгеноструктурным анализом. Лиганд ведет себя как одноосновный бидентатный лиганд, образуя комплексы с низковалентными ионами Ni2 + или Cu2 + и высоковалентным VO2+ ионом в молярных отношениях 2: 1 (лиганд: металл). Синтезированные комплексы (MH2ID) были охарактеризованы различными физико-химическими средствами. Определены термодинамические параметры комплексов металл-дигидроиндолона, демонстрирующих высокую стабильность MH2ID.

Каталитическую окислительно-восстановительную активность MH2ID изучали при окислении цис-циклооктена, бензилового спирта и тиофена водной перекисью водорода, в присутствии и отсутствии ацетонитрила, как органического растворителя, при 85 °C. VOH2ID обладает самым высоким каталитическим потенциалом по сравнению с комплексами на основе как Ni2 + -, так и Cu2 + в одной и той же однородной аэробной атмосфере. Высокая степень окисления иона VO2 + с сильным взаимообменом окислительных состояний между V4+ и V5+, высокая обратимость электрохимических свойств частиц VO2 + и высокое сродство ионов VO2 + к реакциям оксигенизации являются основными факторами для более высокого каталитического потенциала VOH2ID по сравнению с NiH2ID и CuH2ID.

В условиях отсутствия растворителей окисление цисциклооктена, бензилового спирта и тиофена водной водой, катализируемое NiH2ID, CuH2ID или VOH2ID, демонстрирует высокую неконтролируемую конверсию с умеренной хемоселективностью. Процессы окисления в ацетонитриле более эффективны, чем в условиях отсутствия растворителя. Процессы окисления при оптимизированных условиях реакции в ацетонитриле некоторых алифатических или циклических алкенов и спиртов, катализируемых NiH2ID, CuH2ID или VOH2ID, давали высокий потенциал конверсии с хорошей или низкой хемоселективностью целевых продуктов. Был предложен краткий механизм катализируемых окислительно-восстановительных процессов, включающий стадии переноса электрона и переноса кислорода.

**ORCID**

Mohamed Shaker S. Adam http://orcid.org/0000-0001-8826-3558

**Ссылки**

[1] G. Parshall, S. Ittel, Homogeneous Catalysis, 2nd ed., Wiley,New York 1992.

[2] B. Cornils, W. A. Herrmann, Applied homogeneous catalysiswith organometallic compounds, VCH, Weinheim, 1996.

[3] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, Metal‐Catalyzed Oxidations ofOrganic Compounds, Academic Press, New York 1981.

[4] M. Cindric, G. Pavlovic, R. Katava, D. Agustin, New J. Chem.2017, 41, 594.

[5] A. Bezaatpour, E. Askarizadeh, S. Akbarpour, M. Amiria, B.Babaeia, Mol. Catal. 2017, 436, 199.

[6] Y. Zhang, L. Zhao, H. Zhang, R. Huang, J. Zhao, Appl.Organomet. Chem. 2017, 31, e3709.

[7] L. M. T. Frijaa, E. C. B. A. Alegria, M. Sutradhar, M. L. S.Cristianoc, A. Ismael, M. N. Kopylovicha, A. J. L. Pombeiro,J. Mol. Catal. A 2016, 425, 283.

[8] N. M. R. Martins, K. T. Mahmudov, M. F. C. G. da Silva, L. M. D.R. S. Martins, A. J. L. Pombeiro, New J. Chem. 2016, 40, 10071.

[9] J. A. L. da Silva, J. J. R. F. da Silva, A. J. L. Pombeiro, Coord.Chem. Rev. 2011, 255, 2232.

[10] M. Sedighipoor, A. H. Kianfar, W. A. K. Mahmood, M. H.Azarian, Inorg. Chim. Acta 2017, 457, 116.

[11] M. Khorshidifard, H. A. Rudbari, B. Askari, M. Sahihi, M. R.Farsani, F. Jalilian, G. Bruno, Polyhedron 2015, 95, 1.

[12] P. Gholamzadeh, G. M. Ziarani, A. Badiei, A. A. Soorki, N.Lashgari, Res. Chem. Intermed. 2013, 39, 3925.

[13] P. Zhao, Y. Li, G. Gao, S. Wang, Y. Yan, X. Zhan, Z. Lui, Z. Mao,S. Chen, L. Wang, Eur. J. Med. Chem. 2014, 86,165.

[14] X. K. Wee, T. Yang, M. L. Go, Chem. Med. Chem. 2012, 7, 777.

[15] T. Lei, J. Y. Wang, J. Pei, Acc. Chem. Res. 2014, 47, 1117.

[16] E. Wang, W. Mammo, M. R. Andersson, Adv. Mater. 2014, 26,1801.

[17] P. Deng, Q. Zhang, Polym. Chem. 2014, 5, 3298.

[18] Y. Deng, J. Liu, J. Wang, L. Liu, W. Li, H. Tian, X. Zhang, Z.Xie, Y. Geng, F. Wang, Adv. Mater. 2014, 26, 471.

[19] T. Lei, J. Dou, Z.‐J. Ma, C.‐H. Yao, C.‐J. Liu, J.‐Y. Wang, J. Pei,J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 20025.

[20] E. Wang, Z. Ma, Z. Zhang, K. Vandewal, P. Henriksson, O.Inganäs, F. Zhang, M. R. Andersson, J. Am. Chem. Soc. 2011,133, 14244.

[21] T. Lei, Y. Cao, Y. Fan, C.‐J. Liu, S.‐C. Yuan, J. Pei, J. Am. Chem.Soc. 2011, 133, 6099.

[22] J. Mei, K. R. Graham, R. Stalder, J. R. Reynolds, Org. Lett. 2010,12, 660.

[23] M. Liu, S. Qiu, Y. Ye, G. Yin, Tetrahedron Lett. 2016, 57, 5856.[24] P. B. Thakur, H. M. Meshram, RSC Adv. 2014, 4, 5343.

[25] M. Yadav, L. Gope, T. K. Sarkar, Res. Chem. Intermed. 2016, 42,2641.

[26] H. L. Singh, J. B. Singh, Res. Chem. Intermed. 2013, 39, 1997.

[27] J. T. Mague, S. K. Mohamed, M. Akkurt, M. S. S. Adam, F. E.Hawaiz, IUCrData 2017, 2, x170139.

[28] D. F. Back, G. M. de Oliveira, D. Roman, M. A. Ballin, R. Kober,P. C. Piquini, Inorg. Chim. Acta 2014, 412, 6.

[29] H. Keypour, A. Shooshtari, M. Rezaeivala, F. Ozturkkup, H. A.Rudbari, Polyhedron 2015, 100, 180.

[30] M. S. S. Adam, M. M. Youssef, M. F. Abo Elghar, A. M. Hafez,U. El‐Ayaan, Appl. Organomet. Chem. 2017, 31, https://doi.org/10.1002/aoc.3650.

[31] W. J. Geary, Coord. Chem. Rev. 1971, 7, 81.

[32] K. H. Thompson, K. Bohmerle, E. Polishchuk, C. Martins, P.Toleikis, J. Tse, V. Yuen, J. H. McNeill, C. Orvig, J. Inorg.Biochem. 2004, 98, 2063.

[33] P. Job, Ann. Chem. 1928, 9, 113.

[34] R. J. P. Williams, J. Phys. Chem. 1954, 58, 121.

[35] M. Sutradhar, L. M. D. R. S. Martins, M. F. C. G. da Silva, A. J.L. Pombeiro, Coord. Chem. Rev. 2015, 301–302, 200.

[36] D. Ramakrishna, B. R. Bhat, R. Karvembu, Cat. Com. 2010, 11,498.

[37] M. Hatefi‐Ardakani, S. Saeednia, Z. Pakdin‐Parizi, M.Rafeezadeh, Res. Chem. Intermed. 2016, 42, 7223.

[38] M. Sutradhar, E. C. B. A. Alegria, K. T. Mahmudov, M. F. C. G.da Silva, A. J. L. Pombeiro, RSC Adv. 2016, 6, 8079.

[39] J.‐E. Backvall, Modern Oxidation Methods, Wiley‐VCH,Weinheim 2004 193.

[40] L. Xu, J. Cheng, M. L. Trudell, J. Org. Chem. 2003, 68, 5388.

[41] L. H. Abdel‐Rahman, A. M. Abu‐Dief, M. S. S. Adam, S. K.Hamdan, Catal. Lett. 2016, 146, 1373.

[42] M. S. S. Adam, A. M. Hafez, I. Elghamry, in press

[43] A. M. Nassar, Appl. Organomet. Chem. 2017, e4056.

[44] R. Antony, S. T. D. Manickam, S. Balakumar, J. Inorg.Organomet. Polym. 2017, 27, 418.

[45] S. Rayati, E. Khodaei, M. Jafarian, A. Bahrami, A. Wojtczak, A.Kozakiewicz, J. Coord. Chem. 2017, 7, 1424.

[46] T. F. S. Silva, B. G. M. Rocha, M. F. G. da Silva, L. M. D. R. S.Martins, A. J. L. Pombeiro, New J. Chem. 2016, 40, 528.

[47] M. Sutradhar, A. J. L. Pombeiro, Coord. Chem. Rev. 2014, 265,89.

[48] M. Sutradhar, T. R. Barman, S. Ghosh, M. G. B. Drew, J. Mol.Struct. 2013, 1037, 276.

[49] I. K. Biernacka, K. Biernacki, A. L. Magalhaes, A. M. Fonseca, I.C. Neves, J. Catal. 2011, 278, 102.

[50] M. M. Conejo, P. Ávila, E. Álvarez, A. Galindo, Inorg. Chim.Acta 2017, 455, 638.

[51] N. C. Desai, J. A. Chudasama, T. J. Karkar, B. Y. Patel, K. A.Jadeja, D. R. Godhani, J. P. Mehta, J. Mol. Catal. A 2016, 424,203.

[52] S. Urus, H. Adıgüzel, M. Incesu, Chem. Eng. J. 2016, 296, 90.

[53] M. S. S. Adam, Monatsh. Chem. 2015, 146, 1823.

[54] S. Hazra, L. M. D. R. S. Martins, M. F. C. G. da Silva, A. J. L.Pombeiro, RSC Adv. 2015, 5, 90079.

[55] E. Steves, S. S. Stahl, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 15742.

[56] E. Zueva, P. Walton, J. E. McGrady, Dalton Trans. 2006, 159.

[57] S. Biswas, A. Dutta, M. Debnath, M. Dolai, K. K. Das, M. Ali,Dalton Trans. 2013, 42, 13210.

[58] M. S. S. Adam, H. M. Abd El‐Lateef, K. A. Soliman, J. Mol. Liq.2018, 250, 207.