

УДК 539.194+541.128.13

**МЕХАНИЗМ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ ПЕРОКСОКОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИССЛЕДОВАНИЙ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ**

© 2007 И.В. Юданов\*

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 13 марта 2007 г.*

В течение последнего десятилетия применение расчетов методом функционала плотности привело к существенному прогрессу в понимании механизма эпексидирования олефинов пероксокомплексами Ti, V, Mo, W, Re. Согласно расчетам реакция происходит путем прямого электрофильного переноса одного из атомов пероксогруппы на олефин. Обсуждаемый в течение длительного времени альтернативный стадийный механизм, предполагающий образование металлоциклического интермедиата, характеризуется более высокими активационными барьерами, чем прямой перенос. Электрофильный характер прямого переноса кислорода получил интерпретацию на уровне молекулярно-орбитального анализа как взаимодействие ВЗМО олефина  $\pi(\text{C}=\text{C})$  с НВМО пероксогруппы  $\sigma^*(\text{O}=\text{O})$ . Исследованы факторы, определяющие активность в эпексидировании комплексов различных металлов в зависимости от лигандного окружения и структуры пероксогруппы.

**Ключевые слова:** пероксокомплексы, Ti, V, Cr, Mo, W, Re, эпексидирование олефинов, перенос кислорода, активационные барьеры, неэмпирические расчеты.

**ВВЕДЕНИЕ**

С начала 70-х гг. XX века пероксо соединения переходных элементов IV—VII групп периодической системы в высших степенях окисления, в частности,  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ ,  $\text{V}^{\text{V}}$ ,  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ,  $\text{W}^{\text{VI}}$  и  $\text{Re}^{\text{VII}}$ , нашли широкое применение в ряде процессов переноса кислорода [1—5]. К числу наиболее важных процессов принадлежит эпексидирование ненасыщенных углеводородов, так как эпексиды, возникающие в результате переноса кислорода на двойную связь  $\text{C}=\text{C}$ , являются ключевыми интермедиатами в синтезе полимеров и производстве фармацевтических препаратов. Впервые в 1970 г. Мимуном с соавторами были синтезированы биспероксокомплексы  $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\cdot\text{hmpt}$  (hmpt = гексаметилфосфортриамид), стехиометрически окисляющие олефины в эпексиды при комнатной температуре [6]. Данная система послужила прототипом для целого семейства активных в эпексидировании биспероксокомплексов молибдена и вольфрама  $\text{MO}(\text{O}_2)_2\cdot\text{L}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) с различными основными лигандами L [7]. Другим важным шагом стало открытие Кацуки и Шарплессом асимметрического эпексидирования ненасыщенных спиртов *трет*-бутилгидроперекисью  $t\text{BuOOH}$ , катализируемого комплексами  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  [8] (в 2001 г. за работы по асимметрическому синтезу Шарплесс был удостоен Нобелевской премии [9]). Дальнейшие исследования показали, что в процессе Кацуки—Шарплесса ключевую роль играет интермедиат с алкилпероксогруппой, координированной к иону титана,  $\text{TiOO}t\text{Bu}$  [10]. В настоящее время большое внимание уделяется разработке новых каталитических систем на основе соединений переходных металлов с использованием экологически безвредного окислителя — перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  [11]. При этом, например, в каталитических системах

\* E-mail: ilya@catalysis.ru

на основе Ti-силикалитов [12] и метилтриоксорения  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  (МТО) [13, 14] роль активных интермедиатов эпокси́дирования выполняют пероксокомплексы  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  и  $\text{Re}^{\text{VII}}$  соответственно, образующиеся при взаимодействии  $\text{H}_2\text{O}_2$  с катализатором.

Несмотря на большую практическую значимость, многие аспекты механизма реакции эпокси́дирования пероксо соединениями переходных элементов остаются дискуссионными. В данной работе мы постараемся дать представление о том прогрессе в понимании механизмов эпокси́дирования, которого удалось достичь в последние годы, в том числе и благодаря широкому применению теоретических расчетов (см. также [15—17]) современными квантовохимическими методами, обладающими высокой предсказательной силой, в первую очередь, методом функционала плотности.

### РАЗВИТИЕ ВЗГЛЯДОВ НА МЕХАНИЗМ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ПЕРОКСОКОМПЛЕКСАМИ

Мимун с соавторами, открывшими эпокси́дирование биспероксокомплексами  $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{-hmpt}$  (**1**, рис. 1), на основании исследований кинетики реакции был предложен мультистадийный механизм [6], согласно которому на первом шаге реакции происходит координация олефина к металлоцентру (**2**) с последующим встраиванием в одну из связей между металлоцентром и пероксогруппой, приводящим к образованию пятичленного металлоцикла **3**, включающего металлоцентр, два углеродных атома и кислородные атомы пероксогруппы. Предполагается, что молекула эпокси́да выщепляется из металлоцикла на завершающей стадии (**4**). Однако металлоциклические интермедиаты, подобные **3**, известны только для комплексов элементов, расположенных в периодической системе в конце переходного ряда, например, Pd и Pt [18—20], и не были обнаружены в реакциях, протекающих с участием пероксидов переходных элементов с конфигурацией  $d^0$  на металлоцентре. Стадийный механизм Мимун распространял и на каталитические реакции эпокси́дирования олефинов алкилгидроперекисями, катализируемые  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ ,  $\text{V}^{\text{V}}$  и  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  [21].

В качестве альтернативы стадийному механизму Мимун был предложен концертный механизм. Шарплесс с соавторами [22] предположили, что встраивание олефина в координационную сферу не является необходимым условием, и реакция эпокси́дирования комплексом  $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{-hmpt}$  происходит путем прямой атаки двойной связи олефина на один из кислородных центров пероксогруппы через переходное состояние, имеющее структуру со спироконформацией (**5**, см. рис. 1). Несмотря на дальнейшие широкие экспериментальные исследования механизма реакции и открытие новых систем, в которых эпокси́дирование ведут пероксо соединения переходных элементов, противоречие между двумя предложенными механизмами не было окончательно разрешено вплоть до самого последнего времени, хотя большинство исследователей и склонялись в пользу концертного механизма Шарплесса [23—25]. Недостающие аргументы в его пользу были получены в течение последних лет в результате сравнения альтернативных реакционных механизмов путем проведения квантовохимических расчетов соответствующих реакционных путей, включая и переходные состояния.

Помимо дискуссионности общего механизма переноса кислорода от пероксокомплекса к олефину, существует еще целый ряд открытых вопросов, касающихся роли основных лигандов в управлении активностью пероксокомплексов, роли координирующего металлоцентра в активации/деактивации пероксогруппы, соотношения между активностью/стабильностью мо-

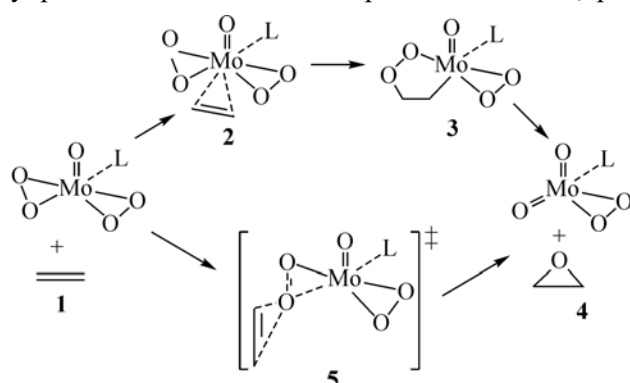


Рис. 1. Стадийный механизм эпокси́дирования через образование металлоцикла **3** по Мимуну и концертный механизм прямого переноса кислорода через переходное состояние **5** по Шарплессу. В работе Мимун с соавторами  $\text{L} = \text{hmpt}$ . Переходные состояния для образования металлоцикла **3** и конечных продуктов **4** в механизме Мимун не показаны

Рис. 1. Стадийный механизм эпокси́дирования через образование металлоцикла **3** по Мимуну и концертный механизм прямого переноса кислорода через переходное состояние **5** по Шарплессу. В работе Мимун с соавторами  $\text{L} = \text{hmpt}$ . Переходные состояния для образования металлоцикла **3** и конечных продуктов **4** в механизме Мимун не показаны

но- и биспероксокомплексов, причин активности в одних системах комплексов с симметричной пероксогруппой  $\eta^2\text{—O}_2$ , а в других — алкил- и гидропероксоинтермедиатов, механизма управления стереоселективностью эпоксирирования.

#### ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ И РАННИЕ НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ПЕРОКСОКОМПЛЕКСОВ

На протяжении 80-х — в начале 90-х гг. был выполнен ряд теоретических работ, в которых исследовали взаимодействие пероксида с металлическим центром конфигурации  $d^0$ , чтобы выяснить механизм переноса кислорода от пероксокомплекса переходного элемента на алкен [1, 26—31] или сульфид [32]. В силу ограниченности возможностей использованных подходов (полуэмпирические методы и метод Хартри—Фока) данные работы сводились в основном к молекулярно-орбитальному анализу основного состояния пероксокомплекса. Тем не менее, в некоторых работах были сделаны попытки непосредственно рассмотреть отдельные стадии реакции эпоксирирования. Так, в наиболее раннем теоретическом исследовании [26, 27] механизма эпоксирирования с использованием расширенного метода Хюккеля (PMX) был рассмотрен процесс разложения пятичленного металлоциклического интеремедиата, образующегося, по предположению Мимуна [18], при взаимодействии пероксокомплекса молибдена с алкеном. В другом исследовании с помощью PMX был предложен оригинальный механизм, согласно которому этилен (как модельный алкен) сначала координируется к металлу центру комплекса  $\text{MoO}(\text{O}_2)_2$ , а затем "скользящим" движением смещается к одному из кислородных центров пероксогруппы и образует с ним трехчленное переходное состояние [29]. С использованием приближения NDDO путем расчета сродства комплекса к электрону было проведено сравнение электрофильных свойств шести- и семикоординированных биспероксокомплексов молибдена [33]. Сродство к электрону шестикоординированного комплекса оказалось выше, чем соответствующая характеристика семикоординированного комплекса, что косвенно свидетельствует в пользу механизма Шарплесса, предполагающего прямую электрофильную атаку пероксогруппы на двойную связь олефина. Среди полуэмпирических подходов следует также выделить параметризацию метода AM1/d для молибдена [34], позволяющую хорошо описывать структуру и энергетику основных состояний пероксокомплексов  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ .

#### РАСЧЕТЫ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Существенный прогресс в исследовании механизма реакции эпоксирирования был достигнут в течение последних 10—15 лет в связи с развитием метода функционала плотности (ФП), позволяющего производить расчеты таких достаточно крупных систем, как комплексы переходных элементов со сложными органическими лигандами. При этом использование наиболее удачных обменно-корреляционных функционалов, как, например, B3LYP [35, 36], позволяет получать результаты, обладающие достаточно высокой предсказательной силой как для энергетики реакции эпоксирирования, так и для величин активационных барьеров переноса кислорода. Часть расчетов методом ФП ориентированы на исследование различных структурных характеристик пероксокомплексов [37—40]. В других работах рассматривается непосредственно механизм реакции эпоксирирования, включая поиск переходных состояний и расчет активационных барьеров для различных стадий, соответствующих тому или иному реакционному пути. Таким образом, было исследовано эпоксирирование олефинов пероксосоединениями Ti [41—50], V [51], Cr/Mo/W [52—57] и Re [58—60].

Помимо расчетов реакции эпоксирирования в последние годы выполнен ряд исследований механизма других процессов переноса кислорода, в частности, окисления сульфидов в сульфоксиды пероксокомплексами Mo [61, 62] и V [63, 64]. В связи с интересом к механизму ферментативного действия ванадий-галопероксидазы изучается также окисление галоидов пероксокомплексами V [65, 66].

Значительная часть исследований механизма эпоксирирования выполнена с использованием этилена как простейшего модельного олефина в приближении, пренебрегающем влиянием среды. Влияние растворителя на активационные барьеры эпоксирирования было первоначально изучено на более простых примерах органических пероксосоединений — диоксирана и ацетил-

перкарбоксильной кислоты [ 67 ]. Полученное соотношение между диэлектрической проницаемостью растворителя и изменением активационного барьера по сравнению с реакцией в газовой фазе было успешно применено для оценки влияния растворителя на активность пероксокомплекса  $\text{CH}_3\text{Re}(\text{O})(\text{O}_2)_2\cdot\text{L}$  ( $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ , пиридин, пиразол) [ 67 ]. В работах последнего периода учет сольватационных поправок по модели поляризованного континуума проводится непосредственно при расчетах пероксокомплексов и соответствующих переходных состояний переноса кислорода [ 62, 66, 68, 69 ].

Ниже мы рассмотрим более подробно отдельные аспекты активности пероксосоединений переходных элементов в эпоксирировании ненасыщенных углеводородов, исследованные методом ФП в последние годы.

### МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА КИСЛОРОДА

Квантовохимические расчеты с использованием функционала B3LYP позволили сделать окончательный выбор между механизмами эпоксирирования Мимуна и Шарплесса в пользу последнего. Детальное сравнение обоих механизмов было проведено на примере расчетов [ 52, 54 ] комплексов  $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\cdot\text{L}$  (**1**) с различными основными лигандами L, в том числе  $\text{OPH}_3$ , выступающим в качестве модели лиганда *hmpa* в оригинальной работе Мимуна [ 6 ]. В отношении стадийного механизма Мимуна выяснилось, что, во-первых, координация олефина (в качестве модельного олефина использован этилен) невыгодна термодинамически (эндотермический эффект  $\sim 5$  ккал/моль); во-вторых, не существует переходного состояния, приводящего от интермедиата **2** (см. рис. 1) с координированным этиленом к пятичленному металлоциклу **3** [ 54 ]. Согласно расчетам встраивание этилена в связь молибдена с кислородом пероксогруппы и образование пятичленного цикла происходит напрямую из внешней координационной сферы комплекса без предварительной координации к металлуцентру. Однако соответствующее переходное состояние встраивания этилена характеризуется достаточно высоким активационным барьером  $\sim 25$  ккал/моль [ 52, 54 ], причем интермедиат **3**, содержащий пятичленный цикл, лежит по энергии выше, чем исходный пероксокомплекс и несвязанная молекула этилена (**1**). Более того, выяснилось, что даже если несмотря на высокий активационный барьер произошло образование металлоцикла, то продуктом распада этого цикла может быть только альдегид, но не эпоксид, так как не существует переходного состояния ведущего к эпоксиду [ 54 ]. Следует отметить, что альдегид термодинамически более устойчив, чем эпоксид, а связь C—C (1,52 Å) в пятичленном металлоцикле по расчетным данным существенно ближе к соответствующей характеристике в молекуле альдегида (1,51 Å), чем в эпоксиде (1,47 Å).

Альтернативный концертный механизм, предложенный Шарплессом, согласно расчетам характеризуется переходным состоянием в форме трехчленного цикла (**5**, см. рис. 1), продуктом которого является непосредственно эпоксид [ 52, 54 ]. При этом переходное состояние имеет спиральную структуру, в которой ось связи C=C ортогональна плоскости взаимодействующей с ней металлопероксогруппы. Соответствующий активационный барьер оказывается существенно ниже, чем активационный барьер обсуждаемого выше встраивания этилена, ведущего к образованию металлоцикла [ 52, 54 ]. Аналогичные результаты, демонстрирующие предпочтительность концертного механизма ввиду более низких энергий активации, получены также для монопероксокомплексов Mo [ 53 ], для моно- и биспероксокомплексов Cr и W [ 52 ], являющихся структурными аналогами соответствующих комплексов Mo, для моно- и биспероксокомплексов Re [ 58 ], пероксокомплексов Ti [ 49 ], комплекса ванадия  $[\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{имидазол})]^-$  [ 51 ]. Таким образом, все исследованные пероксокомплексы с электронной конфигурацией  $d^0$  на металлуцентре реагируют в эпоксирировании по единому концертному механизму, который, заметим, действителен также и для эпоксирирования органическими пероксосоединениями, такими как диоксираны и перкислоты [ 70—75 ]. Окисление сульфидов пероксокомплексами ванадия, как показывают расчеты, также протекает путем прямого переноса кислорода [ 63 ].

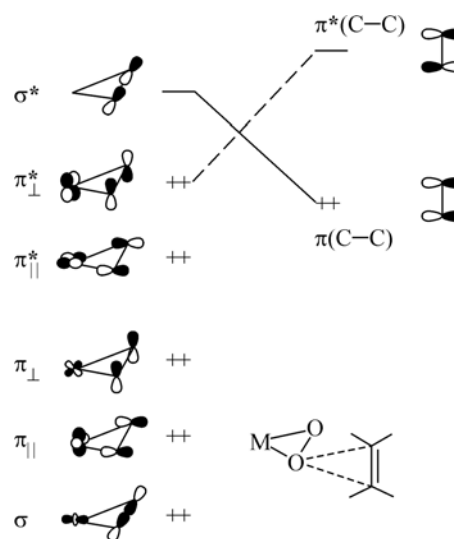
## ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЙ ХАРАКТЕР ПЕРЕНОСА КИСЛОРОДА

Несмотря на наличие общего для всех пероксокомплексов механизма реакции эпексидирования, пероксокомплексы проявляют различную активность в этой реакции в зависимости от лигандного окружения, природы комплексообразующего металлоцентра и ряда других факторов. Для объяснения различной реакционной активности пероксокомплексов полезным оказывается проведение молекулярно-орбитального анализа. Подробно такой анализ проведен, например, для серии структурно подобных комплексов рения  $\text{CH}_3\text{Re}(\text{O}_2)_2\text{O}\cdot\text{L}$  (см. ниже структуру **11**) с различными основаниями Льюиса в качестве лигандов  $\text{L}$  [60]. Ключевым моментом молекулярно-орбитального анализа взаимодействия пероксокомплекса с молекулой олефина является установление зависимости между активационным барьером переноса кислорода и энергиями граничных орбиталей системы — верхней заполненной молекулярной орбиталью (ВЗМО)  $\pi(\text{C}=\text{C})$  олефина и нижней вакантной молекулярной орбиталью (НВМО)  $\sigma^*(\text{O}=\text{O})$  пероксогруппы [60].

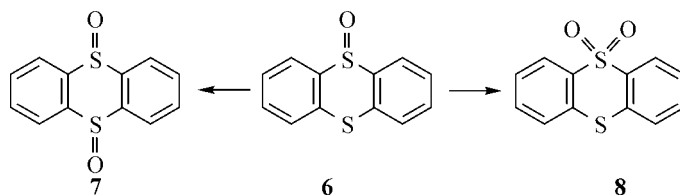
Согласно представлениям об электрофильном характере атаки пероксогруппы на двойную связь олефина [16, 17], в переходном состоянии происходит частичный перенос электронной плотности с  $\pi(\text{C}=\text{C})$  олефина на разрыхляющую орбиталь  $\sigma^*(\text{O}=\text{O})$  пероксогруппы (рис. 2), заселение которой ведет к разрыву связи  $\text{O}=\text{O}$  (согласно рассчитанным атомным заселенностям перенос заряда на пероксокомплекс в переходном состоянии взаимодействия с этиленом составляет около 0,2 е [49, 58, 60]). Действительно, на примере комплекса  $\text{CH}_3\text{Re}(\text{O}_2)_2\text{O}$  было показано, что активационный барьер переноса кислорода снижается по мере того, как увеличивается электронная плотность на двойной связи олефина в результате последовательного введения индуктивных метильных заместителей в молекулу этилена [60]. При этом зависимость активационного барьера от энергии ВЗМО олефина оказывается практически линейной [60]. Аналогичным образом электрофильность пероксогруппы и, соответственно, положение уровня  $\sigma^*(\text{O}=\text{O})$  может "регулироваться" путем введения в координационную сферу комплекса различных основных лигандов. Так, в серии комплексов  $\text{CH}_3\text{Re}(\text{O}_2)_2\text{O}\cdot\text{L}$  величина активационного барьера возрастает при повышении уровня энергии  $\sigma^*(\text{O}=\text{O})$  [60], аналогичный результат получен для комплексов  $\text{Ti}$  [49] и триады  $\text{Cr}/\text{Mo}/\text{W}$  [52]. При этом следует отметить некоторую сложность и неоднозначность выбора молекулярной орбитали с доминирующим вкладом  $\sigma^*(\text{O}=\text{O})$  ввиду значительного примешивания вакантных  $d$ -орбиталей металлического центра. Таким образом, по нашему мнению, зависимость активационного барьера от энергии уровня  $\sigma^*(\text{O}=\text{O})$  носит чисто качественный характер, в то время как зависимость барьера от четко определенных ВЗМО олефина имеет и определенное предсказательное значение. Так, путем экстраполяции зависимости активационного барьера от ВЗМО олефина, полученной для метилзамещенных производных этилена, удалось предсказать активационный барьер эпексидирования 4-метоксистирена в хорошем согласии с экспериментальными данными [16]. Естественно, что расчет орбитальных энергий требует существенно меньших затрат машинного времени, чем поиск переходного состояния для такого крупного субстрата как 4-метоксистирен. Следует упомянуть также успешное приложение полученных зависимостей к анализу реакционной способности органических перекисей [67, 76, 77].

Теоретические представления об электрофильном характере эпексидирования олефинов пероксо-

Рис. 2. Орбитальное взаимодействие между пероксогруппой, координированной к иону металла, и молекулой олефина. Символами  $\parallel$  и  $\perp$  обозначены  $\pi$ -орбитали пероксогруппы, лежащие в плоскости  $\text{MO}_2$  и ортогональные этой плоскости соответственно



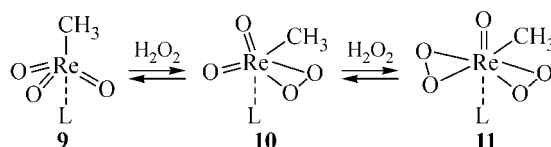
ниями переходных элементов хорошо согласуются с экспериментальными данными. Так, известно, что быстрее протекает эпоксирирование алкиламещенных олефинов, обладающих повышенной электронной плотностью на связи C=C. В качестве экспериментального теста на электрофильность переноса кислорода используется реакция сульфоксирирования тиантрен-5-оксида [78]. Поскольку молекула тиантрен-5-оксида (**6**) содержит как сульфидную, так и сульфоксидную функциональные группы, перенос кислорода преимущественно на сульфидный центр (**6** → **7**) означает электрофильный характер реакции со стороны пероксогруппы. С помощью данного теста был убедительно продемонстрирован электрофильный характер пероксогрупп в комплексах V, Mo, и W [79, 80]. В последние годы ряд теоретических работ был посвящен окислению сульфидов пероксокомплексами ванадия [63, 64] и молибдена [61, 62].



### ЭФФЕКТ ОСНОВНЫХ ЛИГАНДОВ

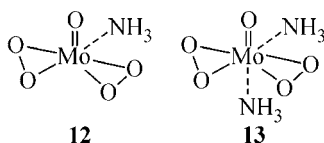
Важным аспектом механизма реакции эпоксирирования олефинов пероксокомплексами переходных элементов является влияние основных лигандов на активность пероксогруппы. Для биспероксокомплексов Mo и W ( $\text{MO}(\text{O}_2)_2\text{L}$ , где M = Mo, W; L — основной лиганд) дезактивирующий эффект сильнокоординирующих растворителей рассматривается в тесной связи с общим механизмом реакции [6, 18, 22, 23, 25]. Согласно механизму Мимуна [6, 18] молекула растворителя занимает координационную вакансию при ионе металла и блокирует таким образом прекоординацию олефина [81], являющуюся начальной стадией образования металлоциклического интермедиата. Тогда как в механизме прямой атаки (механизм Шарплесса) эффект растворителя заключается в индуцировании сдвига электронной плотности от дополнительного лиганда (молекулы растворителя) через посредство металлоцентра на пероксогруппу, что ведет к снижению электрофильности последней [23, 25, 82].

Выбор основного лиганда представляет также первостепенную важность для каталитической системы МТО/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , в которой в качестве эпоксирирующих интермедиатов предполагается образование моно- (**10**) и биспероксокомплексов (**11**)  $\text{Re}^{\text{VII}}$  [14]. Было показано, что использование аддуктов оснований Льюиса с МТО (**9**) существенно снижает образование нежелательных диолов благодаря понижению льюисовской кислотности системы [83]. Однако, использование оснований, повышая селективность окисления, снижает скорость реакции эпоксирирования, так же как это было отмечено для пероксокомплексов Mo и W. Тем не менее, вскоре выяснилось, что применение двухфазной системы (водная фаза/органическая фаза) при избытке пиридина в качестве основания Льюиса не только препятствует образованию диолов, но и повышает скорость реакции по сравнению с исходным катализатором на основе МТО [84—86]. Затем было показано, что применение в качестве оснований Льюиса 3-цианопиридина и в особенности пиразола еще более повышает эффективность процесса по сравнению с пиридином [87, 88], тогда как N-оксид пиридина оказывается менее эффективен [14, 89, 90].



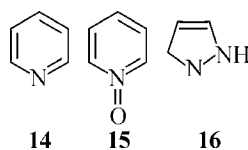
Согласно расчетам для координационно насыщенным пероксокомплексам переходных элементов характерно существенное повышение активационных барьеров реакции эпоксирирования по сравнению с аналогичными комплексами, в которых имеются вакансии, незаполненные основными лигандами. В качестве типичного примера можно привести повышение рассчитанного активационного барьера эпоксирирования этилена с 14 ккал/моль для комплекса

MoO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·NH<sub>3</sub> (**12**) до 20 ккал/моль для MoO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**13**) [ 52 ]. При этом присоединение второго основного лиганда термодинамически выгодно, в данном случае энергия связи модельного основания NH<sub>3</sub> с комплексом составляет 15 ккал/моль [ 52 ].



Еще более значительное повышение активационного барьера происходит при насыщении координационной сферы модельных комплексов Ti: с 19 ккал/моль для (HO)<sub>2</sub>Ti(O<sub>2</sub>)·NH<sub>3</sub> до 27 ккал/моль (HO)<sub>2</sub>Ti(O<sub>2</sub>)·(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (см. далее структуру **23**) [ 49 ]. Данные результаты находятся в согласии с экспериментально известным снижением активности комплексов молибдена типа MoO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·hmpt в сильно координирующих растворителях и неактивностью в эпокси́ровании известных комплексов титана (TPP)Ti(O<sub>2</sub>) [ 91 ] (TPP = тетрафенилпорфирин) и Ti(O<sub>2</sub>)(pic)<sub>2</sub>·hmpt [ 92 ] (pic = депротонированный анион пиколиновой кислоты).

Поскольку создание в реакционной среде условий, в которых возможно было бы существование пероксокомплексов с незаполненной координационной сферой, представляет значительную трудность, важное значение приобретает выбор оснований, которые, с одной стороны образовывали бы стабильную связь с комплексом, а с другой — обладали бы умеренным электрон-индуктивным действием, вследствие которого происходит снижение электрофильных свойств пероксокомплекса и, соответственно, повышение активационного барьера реакции эпокси́рования. В этой связи представляет интерес исследование, выполненное для биспероксокомплексов CH<sub>3</sub>ReO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·L (**11**), расчеты которых были проведены со следующим набором основных лигандов: L = H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, NMe<sub>3</sub>, пиридин (**14**), пиридин-N-оксид (**15**) и пиразол (**16**) [ 60 ].



Оказалось, что наиболее стабильные адукты с пероксокомплексом **11** образуют NH<sub>3</sub> и пиразол (энергия связи около 20 ккал/моль), несколько менее стабильны адукты, образованные пиридином и пиридин-N-оксидом (~18 ккал/моль). Но при этом рассчитанный активационный барьер для эпокси́рования этилена пероксокомплексом с лигандом пиразолом составляет 15 ккал/моль, с пиридином — 16, с пиридин-N-оксидом — 18 и с NH<sub>3</sub> — 20 ккал/моль [ 60 ]. Таким образом, с точки зрения обеспечения высокой скорости эпокси́рования наиболее предпочтительным является использование в качестве основания пиразола, который, с одной стороны, благодаря прочности образуемой связи не вытесняется из комплекса другими основаниями, с другой — обеспечивает низшее по энергии переходное состояние переноса кислорода. Действительно, экспериментально установлено, что при эпокси́ровании стирена в каталитической системе МТО/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> наибольшая активность достигается при использовании в качестве основания Льюиса пиразола, а следующим по эффективности основанием является пиридин [ 85—88 ].

Как уже отмечалось выше, ингибирующий эффект основных лигандов на активность пероксокомплексов переходных элементов в реакции эпокси́рования первоначально связывался с тем, что они блокируют прекоординацию олефина к металлоцентру [ 6, 18 ]. Но поскольку расчеты показывают, что реакция осуществляется по концертному механизму, не требующему прекоординации олефина, влияние основных лигандов, очевидно, сводится к модификации электронной структуры пероксокомплекса. В ионном приближении взаимодействие пероксогруппы с металлоцентром можно представить как ионное взаимодействие пероксид-иона O<sub>2</sub><sup>2-</sup> с ионом металла с конфигурацией d<sup>0</sup> (например, Ti<sup>VI</sup>, Mo<sup>VI</sup>, Re<sup>VII</sup>). При этом как связывающие π(O—O), так и разрыхляющие π\*(O—O)-орбитали пероксогруппы полностью заполнены, и

любое увеличение электронной плотности на пероксогруппе должно вести к заселению разрыхляющей орбитали  $\sigma^*(\text{O—O})$  и, соответственно, к разрыву связи  $\text{O—O}$ . Однако ионная модель является чрезмерным упрощением, в действительности связь металл—пероксид имеет существенную ковалентную составляющую и часть электронной плотности перераспределена между пероксогруппой и металлоцентром (см. молекулярные орбитали на рис. 2). Анализ заселенностей обычно дает заряд пероксогруппы, нескомпенсированный остовами кислородных центров, близкий к 1e. Таким образом, металлоцентр выступает в качестве кислоты Льюиса и оттягивает на себя электронную плотность с пероксогруппы [93]. Основание, координированное к металлоцентру, является в отношении металлоцентра донором электронной плотности. Увеличение электронной плотности на металлоцентре в результате координации дополнительного основного лиганда, например, пиридина, порождает также некоторый сдвиг электронной плотности от металлоцентра к пероксогруппе. Увеличение электронной плотности на пероксогруппе, фиксируемое анализом заселенностей, сравнительно мало и составляет обычно 0,02—0,04 e [49, 52]. Остовные уровни кислородных центров  $\text{O}1s$  сдвигаются на 0,7—1,2 эВ в область высоких энергий [49, 52]. Происходит также заметный сдвиг вверх вакантной  $\sigma^*(\text{O—O})$ , что снижает электрофильность пероксогруппы при атаке олефина и проявляется в повышении активационного барьера эпоксирирования [49, 52, 60]. Немаловажным представляется также то, что донорные орбитали основных лигандов по энергии ближе к глубоколежащим связывающим  $\pi(\text{O—O})$ , чем к разрыхляющим  $\pi^*(\text{O—O})$  орбиталям пероксогруппы, и, соответственно, смешиваются в молекулярно-орбитальной структуре комплекса в большей степени именно со связывающими орбиталями  $\pi(\text{O—O})$  пероксогруппы (см., например, орбитальный анализ для случая координации молекул  $\text{NH}_3$  к пероксокомплексу титана [49]). Таким образом, можно полагать, что увеличение электронной плотности на пероксогруппе в большей степени затрагивает связывающие уровни  $\pi(\text{O—O})$ , что ведет к упрочению связи  $\text{O—O}$  [49].

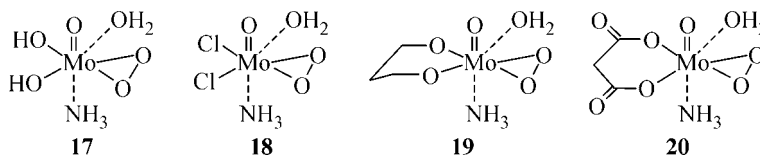
#### АКТИВНОСТЬ МОНО- И БИСПЕРОКСОКОМПЛЕКСОВ

Переходные элементы V (ванадий), VI (Cr, Mo, W) и VII (Re) подгрупп способны образовывать не только монопероксокомплексы, содержащие одну пероксогруппу, но и биспероксокомплексы с двумя пероксогруппами [5, 7, 13]. Именно биспероксокомплексы молибдена впервые были применены Мимуном в эпоксирировании олефинов [6]. Как стехиометрические окислители биспероксокомплексы Mo послужили удобной модельной системой для экспериментального изучения механизма реакции. Однако современные подходы к химическому синтезу все более ориентируются на разработку каталитических систем, в которых, как правило, могут возникать интермедиаты различных типов, обладающие различной активностью. Так, предметом дискуссии стала природа активных интермедиатов в каталитической системе  $\text{MTO}/\text{H}_2\text{O}_2$  [94—96], в которой удалось выделить и структурно охарактеризовать биспероксокомплекс рения  $\text{CH}_3\text{ReO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})$ , образующийся при взаимодействии  $\text{MTO}$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$  и стабилизированный аквалигандом [97]. Однако в качестве активного в эпоксирировании интермедиата рассматриваются также монопероксоинтермедиаты **10** [98], через которые, очевидно, протекает синтез биспероксокомплексов.

Расчеты, проведенные для процесса взаимодействия триоксомолибдена  $\text{MoO}_3$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии оснований  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ORH}_3$ , показали, что последовательный пергидролиз двух оксолигандов экзотермичен, и наиболее стабильным продуктом является биспероксокомплекс  $\text{MoO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{ORH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; пергидролиз третьей оксогруппы с образованием трипероксокомплекса  $\text{Mo}(\text{O}_2)_3$  термодинамически невыгоден [55]. Расчеты активационных барьеров эпоксирирования этилена свидетельствуют о более высокой активности в реакции биспероксокомплексов Mo по сравнению с монопероксокомплексами [52, 53]. Наиболее последовательно сравнение активности моно- и биспероксокомплексов проведено в работе [62], где во взятом за основу биспероксокомплексе  $\text{MoO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_3$  было сделано замещение одной из пероксогрупп на различные анионные заместители без изменения прочего лигандного окружения. Для всех полученных таким образом монопероксокомплексов (**17—20**) активационный барьер эпоксирирова-



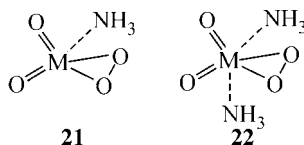
ния этилена оказался на 2—7 ккал/моль выше, чем для исходного биспероксокомплекса, что свидетельствует о более высокой активности последнего [ 62 ].



Расчеты комплексов Re продемонстрировали, что монопероксо- и биспероксоинтермедиа-ты,  $\text{CH}_3\text{ReO}_2(\text{O}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3\text{ReO}(\text{O}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  (структуры **10** и **11**,  $L = \text{H}_2\text{O}$ ), обладают близкой стабильностью (превращение монопероксокомплекса в биспероксокомплекс дает экзотермический эффект около 3 ккал/моль) и характеризуются практически одинаковыми активационными барьерами эпексидирования этилена [ 58 ]. Следует учитывать, что рассчитанные величины могут испытывать определенные сдвиги при учете эффектов, связанных с влиянием среды, однако, в использованном приближении вероятно участие в эпексидировании обоих типов моно- и биспероксокомплексов рения.

### ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛОЦЕНТРА НА АКТИВНОСТЬ ПЕРОКСОКОМПЛЕКСА

Переходные элементы VI подгруппы (Cr, Mo, и W) в высшей степени окисления образуют изоструктурные биспероксокомплексы  $\text{MO}(\text{O}_2)_2\cdot\text{L}_n$  [ 7 ], которые, однако, проявляют различную активность в эпексидировании олефинов. Так, комплекс  $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\cdot\text{hmppt}$  был первым открытым пероксосоединением, способным стехиометрически эпексидировать алкены в неполярных растворителях, и в дальнейшем использовался в качестве окислителя в целом ряде исследований [ 7 ]. Имеются свидетельства, что его структурный аналог  $\text{WO}(\text{O}_2)_2\cdot\text{hmppt}$  проявляет более высокую активность в эпексидировании [ 23 ], тогда как структурно-подобные пероксокомплексы  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  полностью инертны относительно реакций переноса кислорода [ 7 ]. Поскольку целый ряд комплексов  $\text{MO}(\text{O}_2)_2\text{L}_1\text{L}_2$  ( $M = \text{Cr, Mo, W}$ ) с различными комбинациями основных лигандов  $\text{L}_1$  и  $\text{L}_2$  охарактеризованы экспериментально [ 7 ], данные системы представляют удобный объект для теоретического исследования роли металлоцентра в активации или деактивации координированной к нему пероксогруппы [ 15, 52, 57 ].



Согласно результатам расчетов, проведенных для серии модельных монопероксокомплексов  $\text{MO}_2(\text{O}_2)\cdot(\text{NH}_3)_n$  (**21**, **22**) и биспероксокомплексов  $\text{MO}(\text{O}_2)_2\cdot(\text{NH}_3)_n$  ( $M = \text{Cr, Mo, W}$ ,  $n = 1, 2$ ; см., например, структуры **12** и **13**), активационные барьеры эпексидирования этилена убывают в последовательности  $\text{Cr} > \text{Mo} > \text{W}$  [ 52 ]. В частности, для комплексов  $\text{MO}(\text{O}_2)_2\cdot\text{NH}_3$  рассчитаны активационные барьеры 19, 14 и 11 ккал/моль в случае  $M = \text{Cr, Mo}$  и  $\text{W}$  соответственно. Из структурных характеристик следует отметить существенное увеличение длины связи  $\text{O}-\text{O}$  в пероксогруппе с 1,40 Å в комплексе Cr до 1,45 и 1,48 Å в комплексах Mo и W соответственно [ 52 ]. Таким образом, длина связи  $\text{O}-\text{O}$  как характеристика, отражающая прочность связи, коррелирует с величиной активационного барьера: чем короче связь, тем выше барьер. В то же время длины связей  $\text{Cr}-\text{O}$  между ионом Cr и кислородными центрами пероксогруппы 1,80—1,85 Å короче соответствующих связей в комплексах Mo и W 1,94—1,97 Å, что объясняется меньшим ионным радиусом Cr, как элемента, принадлежащего к первому переходному ряду. Малое различие ионных радиусов элементов второго (Mo), и третьего (W) переходных рядов объясняется так называемым "лантанидным сжатием" электронных оболочек в третьем переходном ряду благодаря релятивистским эффектам (релятивистские эффекты в пероксокомплексах VI подгруппы подробно рассмотрены в работе [ 57 ]). Анализ заселенностей свидетельствует о возрастании поляризации связи  $\text{W}-\text{O}$  и  $\text{Mo}-\text{O}$  по сравнению с  $\text{Cr}-\text{O}$  [ 52 ]. Таким образом, в пероксокомплексах Cr происходит более значительное по сравнению с изоструктурными комплексами Mo

и W смещение электронной плотности с верхних заполненных уровней  $\pi^*(\text{O}—\text{O})$  на формально вакантные  $d$ -уровни Cr, что ведет к упрочению связи внутри пероксогруппы и, соответственно, ее деактивации в отношении способности к переносу кислорода [52, 15]. Вместе с тем сохраняется обсуждавшаяся выше корреляция между величиной активационного барьера переноса кислорода и энергией вакантной разрыхляющей орбитали  $\sigma^*(\text{O}—\text{O})$  пероксогруппы: более высокому активационному барьеру в комплексах Cr соответствует более высокое по сравнению с комплексами Mo и W положение  $\sigma^*(\text{O}—\text{O})$  [52, 15].

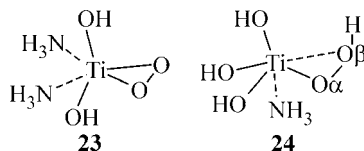
Таким образом, среди пероксокомплексов переходных элементов VI подгруппы наиболее активны в эпоксидировании комплексы W. Даже при насыщении координационной сферы комплексов W основными лигандами величина активационного барьера переноса кислорода остается умеренной, например, для  $\text{WO}(\text{O}_2)_2 \cdot (\text{NH}_3)_2$  рассчитанный активационный барьер эпоксидирования этилена составляет 17 ккал/моль, тогда как для  $\text{MoO}(\text{O}_2)_2 \cdot (\text{NH}_3)_2$  — 20 ккал/моль [52]. Интересно, что среди комплексов Re, также являющегося элементом третьего переходного ряда, изоэлектронным аналогом комплекса  $\text{WO}(\text{O}_2)_2 \cdot (\text{NH}_3)_2$  является биспероксокомплекс  $\text{CH}_3\text{ReO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{NH}_3$ , для которого в аналогичном расчете получен активационный барьер около 20 ккал/моль [60]. Таким образом, наряду с повышением активности пероксокомплексов при переходе от более легких элементов к более тяжелым внутри подгруппы можно констатировать также тенденцию к снижению активности комплексов элементов, расположенных дальше от начала переходного ряда. Действительно, при увеличении атомного номера внутри переходного ряда снижается стабильность ионов с конфигурацией  $d^0$ , что в свою очередь ведет к снижению поляризованности связи металлоцентра с пероксогруппой и упрочению связи внутри пероксогруппы. Так, сравнение характеристик металлопероксогрупп в комплексах элементов первого переходного ряда  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  [49] и  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  [52] показывает более высокую поляризованность связи  $\text{Ti}—\text{O}$  по сравнению с  $\text{Cr}—\text{O}$  и большую длину связи  $\text{O}—\text{O}$  в комплексах Ti (1,46—1,47 Å).

#### АЛКИЛ- И ГИДРОПЕРОКСОИНТЕРМЕДИАТЫ

Экспериментально охарактеризовано значительное количество пероксокомплексов Ti, V, Cr/Mo/W и Re с симметричной  $\eta^2$  координацией пероксогруппы к металлоцентру. В то же время удалось выделить лишь несколько комплексов, содержащих алкилпероксогруппу, и выполнить для них рентгеноструктурный анализ: (ди(пиколинато)  $\text{VO}(\text{OO}i\text{Bu})(\text{H}_2\text{O})$  [99] и  $[(\eta^2\text{-tert-бутилпероксо) титанатран}]_2 \cdot 3$  дихлорметан [100]. Структура некоторых других алкилпероксокомплексов была предложена на основании анализа данных ЯМР [101]. Между тем, именно алкил- и гидропероксоинтермеидаты, как предполагается, играют ключевую роль и являются донорами кислорода в таких важных каталитических процессах как эпоксидирование по Шарплессу [10] и эпоксидирование на титаносиликалитах [102, 103], хотя в более ранних сообщениях об эпоксидировании на титаносиликалитах высказывались также предположения об активной роли интермеидатов с симметричной пероксогруппой  $\text{Ti}(\text{O}_2)$  [104, 105]. Современные экспериментальные [106, 107] и расчетные данные [107] свидетельствуют о том, что в титаносиликатных системах в присутствии перекиси водорода и воды существует равновесие между гидропероксо- и  $\eta^2$ -пероксоинтермеидатами. Между тем, все известные стабильные пероксокомплексы с симметричной пероксогруппой  $\text{Ti}(\eta^2\text{—O}_2)$  в эпоксидировании не участвуют [91, 92, 108]. Тем не менее, показано, что  $(\text{TRP})\text{Ti}(\text{O}_2)$  (TRP = тетрафенилпорфирин) после превращения в алкилпероксокомплекс  $(\text{TRP})\text{Ti}(\text{OH})(\text{OOR})$  эпоксидирует циклогексен [91]. При изучении процессов окисления перекисью водорода на катализаторах, основой активного компонента которых являются изолированные друг от друга центры  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ , значительный интерес представляет также сходство между свойствами (структурой и активностью) гетерогенных и гомогенных каталитических систем [109].

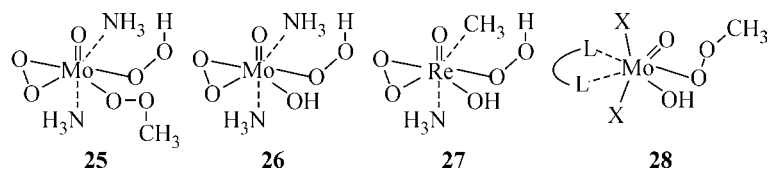
Сравнительное теоретическое исследование факторов, определяющих различную активность комплексов  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ , несущих группы  $=\text{Ti}(\eta^2\text{—O}_2)$  (например, **23**) и  $\equiv\text{TiOOR}$  (**24**) ( $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ), было проведено в работе [49]. Ряд расчетных работ были посвящены эпоксидированию олефинов гидропероксоинтермеидатами  $\equiv\text{TiOON}$  [41—44, 47, 48, 68], также был рассмотрен

перенос электрона от молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$ , координированной к металлоцентру Ti [45], и от пероксогруппы Ti—O—O—Si [50]. Сравнение трех перечисленных механизмов в эпоксировании пропилена проведено в работе [110], где также изучено эпоксирование гидропероксогруппой TiOOH, локализованной на дефектной структуре решетки вблизи кремниевой вакансии.



Ввиду наличия протона группа TiOOH обладает ярко выраженной асимметрией: длина связи Ti—O $\alpha$  (см. структуру **24**) в модельных комплексах близка к соответствующей характеристике в симметричной пероксогруппе Ti( $\eta^2$ —O $_2$ ) и составляет около 1,9 Å, тогда как длина связи Ti—O $\beta$  превышает 2,2 Å [49]. Структура переходного состояния эпоксирования этилена гидропероксоинтермедиатами в значительной степени сходна со структурой рассмотренных выше переходных состояний переноса кислорода от пероксокомплексов с симметричной координацией пероксогруппы  $\eta^2$ —O $_2$ . Причем существенно ниже активационный барьер для переноса кислородного центра O $\alpha$ , так как атака центра O $\beta$  сопровождается переносом протона (в качестве акцептора, как правило, выступает центр O $\alpha$ , остающийся в составе комплекса) [49]. В отличие от симметричной пероксогруппы Ti( $\eta^2$ —O $_2$ ) гидропероксогруппа TiOOH практически не чувствительна к деактивирующему влиянию основных лигандов. Так, для координационно-насыщенного модельного комплекса (HO) $_3$ TiOOH(NH $_3$ ) рассчитан достаточно низкий активационный барьер эпоксирования этилена 12 ккал/моль, тогда как соответствующая характеристика комплекса (HO) $_2$ Ti( $\eta^2$ —O $_2$ )(NH $_3$ ) $_2$  составляет 26 ккал/моль (по координационному окружению последний комплекс может служить моделью неактивного в эпоксировании (TRP)Ti(O $_2$ )) [49]. Слабая чувствительность гидропероксоинтермедиатов TiOOH к влиянию основных лигандов, очевидно, в первую очередь связана с более слабым по сравнению с Ti( $\eta^2$ —O $_2$ ) взаимодействием между металлоцентром и пероксогруппой. Действительно, эффективно взаимодействует с ионом Ti только центр O $\alpha$ , но и в этом случае длина связи Ti—O $\alpha$  около 1,9 Å несколько больше связей Ti—O в симметричной пероксогруппе Ti( $\eta^2$ —O $_2$ ), 1,82—1,86 Å [49]. Замещение протона в TiOOH метильным заместителем приводит к повышению активационного барьера эпоксирования этилена на 3 ккал/моль, что объясняется индуктивным эффектом метильного заместителя, понижающим электрофильность пероксогруппы и повышающим энергию  $\sigma^*(\text{O}—\text{O})$  уровня [49].

Сравнительно недавно было обнаружено, что семикоординированные комплексы MoO(O $_2$ ) $_2$ (L—L) (бидентантный лиганд L—L = пиразолпиридин) способны катализировать реакцию эпоксирования, если в качестве окислителя используется *t*-BuOOH [111—113]. Было показано, что ни одна из пероксогрупп  $\eta^2$ —O $_2$  в переносе кислорода не участвует, и предполагается, что активным центром является *trans*-бутилпероксогруппа, координированная к Mo, MoOO*t*-Bu [112, 113]. Расчеты модельных комплексов типа MoO(O $_2$ )(OOH)(OOCCH $_3$ )(NH $_3$ ) $_2$  (**25**) показали, что их образование при взаимодействии исходного биспероксокомплекса MoO(O $_2$ ) $_2$ (NH $_3$ ) $_2$  с CH $_3$ OOH экзотермично [114], однако существенную стабилизирующую роль при этом по-видимому играют внутримолекулярные водородные связи. В другой теоретической работе наряду с гипотетическими гидропероксоинтермедиатами Mo<sup>VI</sup> **26** было исследовано эпоксирование этилена аналогичными структурами Re<sup>VII</sup> **27** [115]. Дойбель с соавторами показали, что протонирование одной из пероксогрупп в биспероксокомплексе MoO(O $_2$ ) $_2$ (OPH $_3$ ) приводит к существенному понижению энергии активации эпоксирования этилена [116]. Недавно был рассмотрен также механизм формирования активного центра **28** при взаимодействии диоксокомплекса MoO $_2$ X $_2$ L (X = Br, Cl) с метилгидроперекисью [117, 118]. Расчеты энергетики и активационных барьеров эпоксирования этилена показывают, что гидро- или алкилпероксоинтермедиаты Mo<sup>VI</sup> способны играть роль в окислении углеводородов [15, 115, 117]. Менее вероятен такой механизм для систем на основе Re<sup>VII</sup> [115].



### СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ПЕРЕНОСА КИСЛОРОДА

В настоящей работе основное внимание уделено механизму переноса кислорода и факторам, определяющим активность в этом процессе пероксогруппы, координированной к иону переходного элемента. Тем не менее, следует отметить ряд теоретических исследований механизма управления стереоселективностью эпоксирирования ненасыщенных углеводородов, начало которым было положено полуэмпирической работой Йоргенсена с соавторами [30] и продолжено на уровне расчетов методом ФП [42, 69, 119]. Большая часть теоретических работ в этом направлении была сфокусирована на механизме стереоселективного эпоксирирования ненасыщенных спиртов в процессе Кацуки—Шарплесса, катализируемого комплексами  $Ti^{IV}$  [30, 42, 69], а работа Реша с соавторами посвящена эпоксирированию ненасыщенных спиртов комплексами  $Re^{VII}$  в системе МТО/ $H_2O_2$  [119]. Рассматриваются следующие основные факторы, управляющие стереоселективностью: 1) координация гидроксильной группы окисляемого субстрата (с использованием неподеленной электронной пары) к металлоцентру; 2) образование связи металл—алкоголят  $M-OR$ ; 3) образование водородной связи между гидроксильной группой ненасыщенного спирта и одним из кислородсодержащих лигандов пероксокомплекса [16, 119]. В случае окисления на комплексах  $Ti^{IV}$  определяющим признается образование металл-алкоголятных алкилпероксоинтермедиатов, в которых и субстрат, и окислитель связаны с одним и тем же центром  $Ti^{IV}$  [42, 69]. В то же время на основании расчетов различных реакционных путей взаимодействия между биспероксокомплексом  $CH_3Re(O)(O_2)_2 \cdot H_2O$  и пропиленом делается вывод о предпочтительности переноса кислорода от пероксогруппы на двойную связь пропиленом через интермедиаты и переходные состояния, в которых пропилен образует водородную связь с атомами кислорода пероксогруппы [119]; механизм с образованием алкоголятных интермедиатов в случае комплексов  $Re^{VII}$  оказывается невыгодным, что согласуется и с экспериментальными взглядами [120].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расчеты методом функционала плотности различных реакционных путей позволили достаточно определенно сделать выводы о механизме эпоксирирования олефинов пероксокомплексами переходных элементов с электронной конфигурацией  $d^0$ . Реакция происходит путем прямого электрофильного переноса одного из атомов кислорода пероксогруппы на олефин через переходное состояние спиральной структуры (механизм Шарплесса). Активация и разрыв связи  $O-O$  в переходном состоянии происходит за счет взаимодействия ВЗМО олефина  $\pi(C=C)$  с НВМО пероксогруппы  $\sigma^*(O-O)$ . Механизм Мимуна, предполагающий встраивание олефина в одну из связей металлоцентра с пероксогруппой, характеризуется более высоким активационным барьером, чем прямой перенос. Кроме того, распад пятичленного металлоциклического интермедиата в механизме Мимуна ведет к образованию альдегида/кетона, а не эпоксида.

Теоретические расчеты делают возможным сравнение реакционной способности комплексов, различающихся как лигандным окружением, так и металлоцентром в одинаковых условиях, что обычно труднодостижимо в эксперименте. Среди комплексов элементов VI и VII групп периодической системы наиболее активны в эпоксирировании пероксокомплексы элементов третьего переходного ряда W и Re. Для структурно-идентичных комплексов группы Cr/Mo/W активационные барьеры эпоксирирования этилена убывают в последовательности  $Cr > Mo > W$ , причем биспероксокомплексы элементов этой группы проявляют заметно более высокую активность, чем соответствующие монопероксокомплексы. Координация в комплексе оснований Льюиса в качестве лигандов ведет к повышению энергии активации переноса кислорода за счет снижения электрофильности пероксогруппы.

В системах на основе  $Ti^{IV}$  гидропероксоинтермедиаты характеризуются значительно более низкими активационными барьерами эпексидирования, чем интермедиаты с симметричной  $\eta^2-O_2$  пероксогруппой. Гидро- или алкилпероксоинтермедиаты Mo, вероятно, выступают в роли эпексидирующих интермедиатов в каталитических процессах на основе соединений  $Mo^{VI}$ .

Перспективы дальнейших исследований связаны с применением современных подходов к учету влияния среды, в частности, путем комбинированного применения квантово-механического и молекулярно-механического описания (QM/MM) и более детальным исследованием механизма управления стереоселективностью переноса кислорода.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jørgensen K.A. // Chem. Rev. – 1989. – **89**, N 3. – P. 431 – 457.
2. Sheldon R.A. Catalytic Oxydations with Hydrogen Peroxides as Oxidant. – Rotterdam.: Kluwer, 1992.
3. Jacobsen, E.N. // Catalytic Asymmetric Synthesis. / Ed.: I. Ojima. – New York: VCH, 1993. – P. 159.
4. Adam W., Malisch W., Roschmann K.J., Saha-Möller C.R., Schenk W.A. // J. Organomet. Chem. – 2002. – **661**. – P. 3 – 16.
5. Butler A., Clague M.J., Meister G.E. // Chem. Rev. – 1994. – **94**, N 3. – P. 625 – 638.
6. Mimoun H., De Roch I.S., Sajus L. // Tetrahedron. – 1970. – **26**. – P. 37 – 50.
7. Dickman M.H., Pope M.T. // Chem. Rev. – 1994. – **94**, N 3. – P. 569 – 584.
8. Katsuki T., Sharpless K.B. // J. Amer. Chem. Soc. – 1980. – **102**. – P. 5974 – 5976.
9. Sharpless K.B. // Angew. Chem., Int. Ed. – 2002. – **41**, N 12. – P. 2024 – 2032.
10. Finn M.G., Sharpless K.B. // J. Amer. Chem. Soc. – 1991. – **113**. – P. 113 – 126.
11. Lane B.S., Burgess K. // Chem. Rev. – 2003. – **103**, N 7. – P. 2457 – 2473.
12. Notari B. // Adv. Catal. – 1996. – **41**. – P. 253 – 334.
13. Romão C.C., Kühn F.E., Herrmann W.A. // Chem. Rev. – 1997. – **97**. – P. 3197 – 3246.
14. Kühn F.E., Scherbaum A., Herrmann W.A. // J. Organomet. Chem. – 2004. – **689**, N 24. – P. 4149 – 4164.
15. Rösch N., Gisdakis P., Yudanov I.V., Di Valentin C. / Mechanistic Aspects of Transition-Metal Catalyzed Olefin Epoxidation from Density Functional Studies / Ed. W. Adam. Peroxide Chemistry: Mechanistic and Preparative Aspects of Oxygen Transfer. – Weinheim: Wiley-VCH, 2000 – P. 601 – 619.
16. Rösch N., Di Valentin C., Yudanov I.V. / Mechanism of Olefin Epoxidation by Transition Metal Peroxo Compounds // Eds. F. Maseras and A. Lledós, Computational modelling of homogeneous catalysis. – Dordrecht.: Kluwer Academic Publishers, 2002. – P. 289 – 324.
17. Deubel D.V., Frenking G., Gisdakis P. et al. // Acc. Chem. Res. – 2004. – **37**, N 9. – P. 645 – 652.
18. Mimoun H. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. – 1982. – **21**. – P. 734 – 750.
19. Sheldon R.A., Van Doorn J.A. // J. Organomet. Chem. – 1975. – **94**. – P. 115 – 129.
20. Broadhurst M.J., Brown J.M., John R.A. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. – 1983. – **22**. – P. 47 – 48.
21. Mimoun H., Mignard M., Brechot P., Saussine L. // J. Amer. Chem. Soc. – 1986. – **108**, N 13. – P. 3711 – 3717.
22. Sharpless K.B., Townsend J.M., Williams D.R. // Ibid. – 1972. – **94**, N 1. – P. 295 – 296.
23. Amato G., Arcoria A., Ballistreri F.P. et al. // J. Mol. Catal. – 1986. – **37**. – P. 165 – 175.
24. Camprestini S., Conte V., Di Furia F. et al. // J. Org. Chem. – 1988. – **53**. – P. 5721 – 5724.
25. Talsi E.P., Shalyaev K.V., Zamaraev K.I. // J. Mol. Catal. – 1993. – **83**. – P. 347 – 366.
26. Purcell K.F. // J. Organomet. Chem. – 1983. – **252**. – P. 181 – 185.
27. Purcell K.F. // Organometallics. – 1985. – **4**. – P. 509 – 514.
28. Bach R.D., Wolber G.J., Coddens B.A. // J. Amer. Chem. Soc. – 1984. – **106**. – P. 6098 – 6099.
29. Jørgensen K.A., Hoffmann R. // Acta Chem. Scandinavica B. – 1986. – **40**. – P. 411 – 419.
30. Jørgensen K.A., Wheeler R.A., Hoffmann R. // J. Amer. Chem. Soc. – 1987. – **109**. – P. 3240 – 3246.
31. Jørgensen K.A., Swanstrøm P. // Acta Chem. Scandinavica. – 1992. – **46**. – P. 82 – 86.
32. Jørgensen K.A. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. – 1994. – **2**. – P. 117 – 124.
33. Filatov M.J., Shalyaev K.V., Talsi E.P. // J. Mol. Catal. – 1994. – **87**. – P. L5 – L9.
34. Voityuk A.A., Rösch N. // J. Phys. Chem. A. – 2000. – **104**, N 17. – P. 4089 – 4094.
35. Becke A.D. // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**. – P. 5648 – 5651.
36. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. – 1988. – **37**. – P. 785 – 789.
37. Bagno A., Conte V., Di Furia F., Moro S. // J. Phys. Chem. A. – 1997. – **101**, N 25. – P. 4637 – 4640.
38. Macchi P., Schultz A.J., Larsen F.K., Iversen B.B. // J. Phys. Chem. A. – 2001. – **105**, N 40. – P. 9231 – 9242.
39. Sensato F.R., Cass Q.B., Longo E. et al. // Inorg. Chem. – 2001. – **40**. – P. 6022 – 6025.

40. *Sensato F.R., Custodio R., Cass Q.B. et al.* // J. Mol. Struct. (Theochem). – 2002. – **589–590**. – P. 251 – 264.
41. *Wu Y.D., Lai D.K.W.* // J. Org. Chem. – 1995. – **60**. – P. 673 – 680.
42. *Wu Y.D., Lai D.K.W.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1995. – **117**. – P. 11327 – 11336.
43. *Neurock M., Manzer L.E.* // Chem. Commun. – 1996. – N 10. – P. 1133 – 1134.
44. *Karlsen E., Schöffel K.* // Catal. Today. – 1996. – **32**. – P. 107 – 114.
45. *Vayssilov G.N., van Santen R.A.* // J. Catal. – 1998. – **175**, N 2. – P. 170 – 174.
46. *Zhidomirov G.M., Yakovlev A.L., Milov M.A. et al.* // Catal. Today. – 1999. – **51**. – P. 1 – 14.
47. *Tantanak D., Vincent M.A., Hillier I.H.* // Chem. Commun. – 1998. – P. 1031 – 1032.
48. *Sinclair P.E., Catlow C.R.A.* // J. Phys. Chem. – 1999. – **103**. – P. 1084 – 1095.
49. *Yudanov I.V., Gisdakis P., Di Valentin C., Rösch N.* // Eur. J. Inorg. Chem. – 1999. – P. 2135 – 2145.
50. *Munakata H., Oumi Y., Miyamoto A.* // J. Phys. Chem. B. – 2001. – **105**, N 17. – P. 3493 – 3501.
51. *Bühl M., Schurhammer R., Imhof P.* // J. Amer. Chem. Soc. – 2004. – **126**. – P. 3310 – 3320.
52. *Di Valentin C., Gisdakis P., Yudanov I.V., Rösch N.* // J. Org. Chem. – 2000. – **65**. – P. 2996 – 3004.
53. *Yudanov I.V., Di Valentin C., Gisdakis P., Rösch N.* // J. Mol. Catal. A. – 2000. – **158**. – P. 189 – 197.
54. *Deubel D.V., Sundermeyer J., Frenking G.* // J. Amer. Chem. Soc. – 2000. – **122**. – P. 10101 – 10108.
55. *Deubel D.V., Sundermeyer J., Frenking G.* // Inorg. Chem. – 2000. – **39**. – P. 2314 – 2320.
56. *Deubel D.V., Sundermeyer J., Frenking G.* // Eur. J. Inorg. Chem. – 2001. – P. 1819 – 1827.
57. *Deubel D.V.* // J. Phys. Chem. A. – 2001. – **105**. – P. 4765 – 4772.
58. *Gisdakis P., Antonczak S., Köstlmeier S. et al.* // Angew. Chemie Int. Ed. Engl. – 1998. – **37**. – P. 2211 – 2214.
59. *Wu Y.D., Sun J.J.* // Org. Chem. – 1998. – **63**. – P. 1752 – 1753.
60. *Kühn F.E., Santos A.M., Roesky P.W. et al.* // Chem. Eur. J. – 1999. – **5**. – P. 3603 – 3615.
61. *Sensato F.R., Custodio R., Longo E. et al.* // J. Org. Chem. – 2003. – **68**, N 15. – P. 5870 – 5874.
62. *Sensato F.R., Custodio R., Longo E. et al.* // Eur. J. Org. Chem. – 2005. – N 11. – P. 2406 – 2415.
63. *Balcells D., Maseras F., Lledos A.* // J. Org. Chem. – 2003. – **68**, N 11. – P. 4265 – 4274.
64. *Balcells D., Maseras F., Ujaque G.* // J. Amer. Chem. Soc. – 2005. – **127**, N 10. – P. 3624 – 3634.
65. *Zampella G., Fantucci P., Pecoraro V.L., De Gioia L.* // J. Amer. Chem. Soc. – 2005. – **127**, N 3. – P. 953 – 960.
66. *Zampella G., Fantucci P., Pecoraro V.L., De Gioia L.* // Inorg. Chem. – 2006. – **45**, N 18. – P. 7133 – 7143.
67. *Gisdakis P., Rösch N.* // Eur. J. Org. Chem. – 2001. – P. 719 – 723.
68. *Sever R.R., Root T.W.* // J. Phys. Chem. B. – 2003. – **107**, N 17. – P. 4090 – 4099.
69. *Cui M., Adam W., Shen J.H. et al.* // J. Org. Chem. – 2002. – **67**, N 5. – P. 1427 – 1435.
70. *Houk K.N., Liu J., DeMello N.C., Condroski K.R.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1997. – **119**. – P. 10147 – 10152.
71. *Singleton D.A., Merrigan S.R., Liu J., Houk K.N.* // Ibid. – 1997. – **119**. – P. 3385 – 3386.
72. *Bach R.D., Canepa C., Winter J.E., Blanchette P.E.* // J. Org. Chem. – 1997. – **62**. – P. 5191 – 5197.
73. *Bach R.D., Estévez C.M., Winter J.E., Glukhovtsev M.N.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1998. – **120**. – P. 680 – 685.
74. *Bach R.D., Glukhovtsev M.N., Gonzales C.* // Ibid. – 1998. – **120**. – P. 9902 – 9910.
75. *Bach R.D., Dmitrenko O., Adam W., Schambony S.* // Ibid. – 2003. – **125**. – P. 924 – 934.
76. *Gisdakis P., Rösch N.* // J. Phys. Org. Chem. – 2001. – **14**. – P. 328 – 332.
77. *Kim C., Traylor T.G., Perrin C.L.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1998. – **120**. – P. 9513.
78. *Adam W., Haas W., Lohray B. B.* // Ibid. – 1991. – **113**. – P. 6202 – 6208.
79. *Bonchio M., Conte V., De Conciliis M.A. et al.* // J. Org. Chem. – 1995. – **60**. – P. 4475 – 4480.
80. *Adam W., Golsch D., Sundermeyer J., Wahl G.* // Chem. Ber. – 1996. – **129**. – P. 1177 – 1182.
81. *Arakawa H., Moro-Oka Y., Ozaki A.* // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1974. – **47**. – P. 2958.
82. *Adam W., Golsch D.* // Chem. Ber. – 1994. – **127**. – P. 1111 – 1113.
83. *Herrmann W.A., Fischer R.W., Rauch M.U., Scherer W.* // J. Mol. Catal. – 1994. – **86**. – P. 243 – 266.
84. *Herrmann W.A., Kühn F.E., Mattner M.R. et al.* // J. Organomet. Chem. – 1997. – **538**. – P. 203 – 209.
85. *Rudolph J., Reddy K.L., Chiang J.P., Sharpless K.B.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1997. – **119**. – P. 6189 – 6190.
86. *Yudin A.K., Sharpless K.B.* // Ibid. – 1997. – **119**. – P. 11536 – 11537.
87. *Copéret C., Adolphsson H., Sharpless K.B.* // Chem. Commun. – 1997. – N 16 – P. 1565 – 1566.
88. *Herrmann W.A., Kratzer R.M., Ding H. et al.* // J. Organomet. Chem. – 1998. – **555**. – P. 293 – 295.
89. *Herrmann W.A., Ding H., Kratzer R.M. et al.* // Ibid. – 1997. – **549**. – P. 319 – 322.
90. *Herrmann W.A., Correia J.D.G., Rauch M.U. et al.* // Ibid. – 1997. – **118**. – P. 33 – 45.
91. *Ledon H.J., Varescon F.* // Inorg. Chem. – 1984. – **23**. – P. 2735 – 2737.
92. *Mimoun H., Postel M., Casabianca F. et al.* // Inorg. Chem. – 1982. – **21**. – P. 1303 – 1306.

93. *Moiseev I.I.* // J. Mol. Catal. A. – 1997. – **127**. – P. 1 – 23.
94. *Herrmann W.A., Fischer R.W., Marz D.W.* // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. – 1991. – **30**, N 12. – P. 1638 – 1641.
95. *Herrmann W.A.* // J. Organomet. Chem. – 1995. – **500**. – P. 149 – 173.
96. *Herrmann W.A., Kühn F.E.* // Acc. Chem. Res. – 1997. – **30**. – P. 169 – 180.
97. *Herrmann, W.A., Fischer R.W.; Scherer W., Rauch M.U.* // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. – 1993. – **32**, N 8. – P. 1157 – 1160.
98. *Al-Ajlouni A.M., Espenson J.H.* // J. Org. Chem. – 1996. – **61**. – P. 3969 – 3976.
99. *Mimoun H., Chaumette P., Mignard M., Saussine L.* // Nouv. J. Chim. – 1983. – **7**. – P. 467 – 475.
100. *Boche G., Möbus K., Harms K.K., Marsch M.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1996. – **118**. – P. 2770 – 2771.
101. *Talsi E.P., Shalyaev K.V.* // J. Mol. Catal. – 1996. – **105**. – P. 131 – 136.
102. *Clerici M.G., Bellussi G., Romano U.* // J. Catal. – 1991. – **129**. – P. 159 – 167.
103. *Clerici M.G., Ingallina P.* // J. Catal. – 1993. – **140**. – P. 71 – 83.
104. *Notari B.* // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1988. – **37**. – P. 413 – 425.
105. *Huybrechts D.R.C., De Bruycker L., Jacobs P.A.* // Nature. – 1990. – **345**. – P. 240 – 242.
106. *Prestipino C., Bonino F., Usseglio S. et al.* // Chem. Phys. Chem. – 2004. – **5**, N 11. – P. 1799 – 1804.
107. *Bonino F., Damin A., Ricchiardi G. et al.* // J. Phys. Chem. B. – 2004. – **108**, N 11. – P. 3573 – 3583.
108. *Guilard R., Latour J.-M., Lecomte C. et al.* // Inorg. Chem. – 1978. – **17**. – P. 1228 – 1237.
109. *Kholdeeva O.A.* // Topics Catal. – 2006. – **40**. – P. 229 – 243.
110. *Wells D.H., Joshi A.M., Delgass W.N., Thomson K.T.* // J. Phys. Chem. B. – 2006. – **110**, N 30. – P. 14627 – 14639.
111. *Thiel W.R., Priermeier T.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1995. – **34**. – P. 1737 – 1738.
112. *Thiel W.R.* // Chem. Ber. – 1996. – **129**. – P. 575 – 580.
113. *Thiel W.R.* // J. Mol. Catal. A. – 1997. – **117**. – P. 449 – 454.
114. *Hroch A., Gemmecker G., Thiel W.R.* // Eur. J. Inorg. Chem. – 2000. – P. 1107 – 1114.
115. *Gisdakis P., Yudanov I.V., Rösch N.* // Inorg. Chem. – 2001. – **40**. – P. 3755 – 3765.
116. *Deubel D.V., Sundermeyer J., Frenking G.* // Org. Lett. – 2001. – **3**, N 3. – P. 329 – 332.
117. *Kühn F.E., Groarke M., Bencze E. et al.* // Chem. Eur. J. – 2002. – **8**, N 10. – P. 2370 – 2383.
118. *Veiros L.F., Prazeres A., Costa P.J. et al.* // Dalton Trans. – 2006. – N 11. – P. 1383 – 1389.
119. *Di Valentin C., Gandolfi R., Gisdakis P., Rösch N.* // J. Amer. Chem. Soc. – 2001. – **123**. – P. 2365 – 2376.
120. *Adam W., Mitchell C.M.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1996. – **35**. – P. 533 – 535.