

ФИО соискателя Курганский Владимир Иванович

Название диссертации *Селективная окислительная функционализация C=C и C–H групп в присутствии хиральных бис-амино-бис-пиридиновых комплексов Mn*

Шифр специальности –1.4.14. – кинетика и катализ

Химические науки

Шифр диссертационного совета 24.1.092.02

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

E-mail: [sci-secr@ioc.ac.ru](mailto:sci-secr@ioc.ac.ru)

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института

<http://zioc.ru/>

13 августа 2025 года

Дата приема к защите

28 августа 2025 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК <https://vak.gisnauka.ru/adverts-list/advert>

01 сентября 2025 года

Дата защиты

11 ноября 2025 года

*На правах рукописи*



**Курганский Владимир Иванович**

**Селективная окислительная функционализация С=C и С–Н групп  
в присутствии хиральных *бис*-амино-*бис*-пиридиновых комплексов Mn**

1.4.14. Кинетика и катализ

**Автореферат**  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

**Научный руководитель:**

**Брыляков Константин Петрович**  
доктор химических наук, профессор РАН,  
заведующий Лабораторией селективного  
окислительного катализа Института  
органической химии им. Н.Д. Зелинского  
РАН

**Официальные  
оппоненты:**

**Логинов Дмитрий Александрович**  
доктор химических наук, заместитель  
директора по научной работе Института  
элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова РАН

**Гафуров Зуфар Нафигуллович**  
кандидат химических наук, научный  
сотрудник Института органической и  
физической химии им. А.Е. Арбузова РАН –  
обособленное структурное подразделение  
ФИЦ КазНЦ РАН

**Ведущая организация:**

ФГБУН Институт «Международный  
томографический центр» СО РАН

Защита диссертации состоится «11» ноября 2025 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета 24.1.092.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН) по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на сайте <http://zioc.ru>.

Автореферат разослан «11» сентября 2025 г.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 119991 г. Москва, Ленинский проспект, 47, ученому секретарю Диссертационного совета 24.1.092.02 ИОХ РАН.

Ученый секретарь  
диссертационного совета 24.1.092.02,  
кандидат химических наук



Е.А. Редина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Разработка новых каталитических методов селективного окисления органических соединений представляет большой интерес для тонкого органического синтеза. Одними из главных особенностей постиндустриального общества являются высокая производительность и эффективность инновационных систем для производства конечных продуктов. Это справедливо и для химической отрасли, что объясняет возросшие потребности в усовершенствовании имеющихся технологий и создании новых высокопроизводительных методов. Вдохновляющим примером эффективных и высокопроизводительных каталитических систем выступает природа: в живых организмах металлосодержащие ферменты способны катализировать процессы окисления в мягких условиях с очень высокой регио- и стереоселективностью, используя молекулярный кислород в качестве окислителя. Создание синтетических (*биомиметических*) каталитических систем, сравнимых по селективности и производительности с природными системами, но лишённых практических недостатков природных систем (низкая растворимость органических субстратов в необходимых ферментах водных средах, невысокий объёмный выход, токсичность субстратов/продуктов для клеточных культур и т.д.) представляется чрезвычайно перспективной стратегией для создания общих каталитических методов функционализации сложных молекул на «поздних стадиях синтеза». В свою очередь, доступность таких методов в перспективе способна качественно трансформировать подходы к синтезу биологически активных соединений и фармпрепаратов, предоставив возможности по селективному введению нужной функциональной группы в уже имеющийся каркас молекулы (вместо полного пересмотра ретросинтетического анализа с учетом требуемой функциональной группы).

Важным практическим аспектом для химической отрасли является соблюдение постоянно ужесточающихся экологических требований. В этой связи пероксид водорода рассматривается как один из лучших «зеленых» окислителей для реакций окисления благодаря своей экологической безопасности (единственным стехиометрическим отходом его использования является вода), удобству хранения (в форме 30 % водного раствора) и дозирования, высокому содержанию активного кислорода (47 %) и коммерческой доступности. Перечисленные преимущества делают привлекательным создание биомиметических каталитических систем, способных осуществлять окислительные трансформации с использованием пероксида водорода в качестве окислителя. Пероксид водорода на сегодняшний день является де-факто «зелёным» стандартом окислительного биомиметического катализа.

Появившись в конце 2000-х, за последние полтора десятилетия комплексы марганца на основе хиральных *бис*-амино-*бис*-пиридиновых лигандов успели

проявить себя как эффективные катализаторы во множестве различных хемо-, регио- и стереоселективных процессов окисления органических соединений пероксидом водорода. Так, например, системы данного типа демонстрировали высокую производительность (100-1000 каталитических оборотов) и энантиоселективность от умеренной до высокой (до >99 % ЭИ) в реакциях эпоксицирования различных нефункционализованных алкенов,  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов и сложных эфиров. В то же время энантиоселективное эпоксицирование в присутствии *бис*-амино-*бис*-пиридиновых комплексов Mn  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных амидов карбоновых кислот (енамидов) оставалось малоизученным. Разработка каталитических методов, позволяющих эпоксицировать сильно электрононедостаточную C=C связь, способна расширить синтетическую палитру катализаторов данного типа, открывая доступ к эпоксидам енамидов, содержащим реакционноспособный оксирановый цикл и являющимся ценными предшественниками ряда биологически активных соединений и современных фармпрепаратов.

Одной из наиболее ценных сторон каталитической активности *бис*-амино-*бис*-пиридиновых и структурно аналогичных хиральных комплексов Mn является возможность прямой селективной окислительной функционализации (гидроксилирование, кетонизация) C–H групп органических соединений. На сегодняшний день установлено, что реакционная способность таких катализаторов определяется в основном особенностями электронного строения субстрата: так, известно, что преимущественному окислению подвергаются C–H группы, «активированные» за счёт эффектов сопряжения или сверхсопряжения, а третичные C–H группы более реакционноспособны, чем вторичные; в целом, более электроноизбыточные C–H группы подвергаются преимущественному окислению. В несколько меньшей степени своё влияние оказывают и стерические эффекты. Активация против «естественной» реакционной способности (т. е. менее электроноизбыточных C–H положений в присутствии более электроноизбыточных) представляет собой значительные трудности. Для таких задач найдены некоторые практические «рецепты», однако общие подходы к их решению на сегодняшний день отсутствуют.

Актуальным направлением представляется создание общих каталитических методов прямого регио- и стереоселективного окисления карбоновых кислот в соответствующие лактоны, являющиеся ценными синтетическими строительными блоками и важнейшими структурными фрагментами ряда природных продуктов и фармпрепаратов. Решение этой задачи требует в первую очередь поиска каталитических подходов к региоселективной активации карбоновых кислот по определённому участку основной цепи, которые одновременно позволяли бы подавлять окисление по наиболее электроноизбыточному ( $\omega$ -1)-C–H положению.

Таким образом, разработка катализаторов на основе *бис*-амино-*бис*-пиридиновых комплексов Mn(II) для процессов селективной окислительной функционализации C=C и C–H групп пероксидом водорода является важной и актуальной задачей. Изучение природы каталитически активных частиц и механизмов окислительной функционализации, установление факторов, влияющих на активность катализатора и ответственных за селективность процесса, позволит в дальнейшем разработать рациональные стратегии дизайна хиральных лигандов и найти эффективные подходы к контролируемому управлению регио- и стереоселективностью реакции.

**Цель работы** – разработка каталитических подходов к селективной окислительной функционализации C=C и C–H групп в присутствии *бис*-амино-*бис*-пиридиновых комплексов Mn(II).

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Синтез комплексов марганца(II) с хиральными *N*-донорными *бис*-амино-*бис*-пиридиновыми лигандами;
2. Исследование каталитических свойств комплексов марганца в реакции энантиоселективного эпоксицирования  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных амидов карбоновых кислот пероксидом водорода и установление факторов, отвечающих за стереоселективность;
3. Исследование каталитических свойств комплексов марганца в реакциях C–H окисления карбоновых кислот, поиск способов управления хемо- и региоселективностью окисления, установление механизма.

#### **Научная новизна и практическая значимость.**

Разработан каталитический метод энантиоселективного эпоксицирования *цис*- и *транс*- $\alpha,\beta$ -ненасыщенных амидов карбоновых кислот пероксидом водорода в присутствии *бис*-амино-*бис*-пиридиновых и аналогичных комплексов Mn(II), позволяющий получать эпоксиды енамидов с высокими выходами (73–99 %) и энантиоселективностью (*ЭИ* 82–99.5 %). Созданные для этого катализаторы на основе *бис*-амино-*бис*-пиридиновых и аналогичных комплексов Mn(II) выполняют до 100 каталитических оборотов (TON). Исследовано влияние строения хиральных лигандов и добавок карбоновых кислот на выход эпоксида и энантиоселективность реакции. Показана возможность масштабирования каталитических экспериментов до граммовых количеств с образованием хиральных эпоксидов енамидов без снижения выхода и энантиоселективности.

Установлено, что асимметрическое эпоксицирование *цис*- и *транс*-енамидов, катализируемое *бис*-амино-*бис*-пиридиновыми и аналогичными комплексами Mn(II), происходит стереоспецифично. Выявлена зависимость энантиоселективности от природы заместителя в амидном фрагменте при эпоксицировании *цис*-енамидов: субстраты, содержащие хотя бы один N–H фрагмент, эпоксицируются с большей энантиоселективностью, чем субстраты, лишенные N–H группы. На основании этого выдвинуто

предположение о реализации в переходном состоянии стабилизирующего взаимодействия катализатор–субстрат за счет образования водородной связи, приводящего к увеличению энантиоселективности процесса оксидирования.

Разработан каталитический метод региоселективной  $\gamma$ -лактонизации вторичных C–H групп линейных (C5–C16) и разветвленных карбоновых кислот пероксидом водорода в присутствии *бис*-амино-*бис*-пиридиновых комплексов Mn, обеспечивающий образование  $\gamma$ -лактонов с хорошими выходами (41–90 %) и высокой  $\gamma$ - $\delta$ -лактон селективностью ( $\gamma/\delta$  от 7.4 до 21). Систематизированы основные закономерности влияния строения хиральных лигандов, растворителя и температуры реакции на выход и селективность каталитической  $\gamma$ -лактонизации. Показана возможность  $\gamma$ -лактонизации по первичным C–H группам ряда замещенных бутановых кислот, приводящая к  $\gamma$ -лактонам с выходами от умеренных до хороших (26–86 %). Исследована энантиоселективная  $\gamma$ -лактонизация некоторых арилзамещенных бутановых кислот в присутствии *бис*-амино-*бис*-пиридиновых комплексов Mn, продемонстрировано образование хиральных  $\gamma$ -лактонов с энантиоселективностью до 67 % ЭИ. На ряде примеров показана возможность масштабирования каталитического окисления с последующим хроматографическим выделением чистых  $\gamma$ -лактонов с синтетически приемлемыми выходами.

Установлено, что снижение температуры (с +10 °C до –40 °C) позволяет практически полностью «переключать» региоселективность окисления карбоновых кислоты с  $\gamma$ -лактонизации на ( $\omega$ -1)-гидроксилирование. В случае капроновой кислоты добавка сильной бренстедовской кислоты способствует внутримолекулярной этерификации первоначально образовавшейся 5-гидроксигексановой кислоты с получением  $\delta$ -капролактона в качестве основного продукта с высоким выходом (72 %) и высокой  $\delta$ - $\gamma$ -лактон селективностью ( $\delta/\gamma = 6.7$ ). Для *n*-C7–C10 карбоновых кислот ( $\omega$ -1)-гидроксилирование приводит к ( $\omega$ -1)-гидроксикислотам с умеренными выходами (24–48 %).

На основании экспериментальных и квантово-химических расчетных данных впервые предложен механизм региоселективного C–H окисления карбоновых кислот пероксидом водорода в присутствии *бис*-амино-*бис*-пиридиновых комплексов Mn(II), объясняющий наблюдаемую региоселективность реакции. Полученные данные свидетельствуют о реализации в условиях  $\gamma$ -лактонизации (+10 °C) внутримолекулярного отрыва атома H от  $\gamma$ -C–H положения координированной карбоновой кислоты, за которым следует связывание карбоксилатного фрагмента, что приводит к образованию  $\gamma$ -лактона. В условиях ( $\omega$ -1)-гидроксилирования карбоновых кислот (–40 °C) реализуется ненаправленный (межмолекулярный) отрыв атома H по наиболее нуклеофильному и стерически доступному ( $\omega$ -1)-положению, а последующее «повторное связывание» OH-группы с

C-центрированным радикалом в клетке растворителя приводит к образованию ( $\omega$ -1)-гидроксикислоты.

**Методология и методы исследования.** В ходе выполнения работы для получения лигандов, комплексов и субстратов применялись современные, адаптированные из литературы или впервые разработанные методы органического синтеза. Очистка и выделение соединений проводились с использованием экстракции, перекристаллизации и колоночной хроматографии. Анализ реакционных смесей осуществлялся методами ВЭЖХ, ГХ-МС,  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии. Молекулярное кристаллическое строение полученных комплексов марганца подтверждалось методом монокристаллической рентгеновской дифрактометрии. Выделенные продукты были охарактеризованы с помощью  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии. Энантиомерные избытки хиральных соединений измеряли методом ВЭЖХ на хиральных стационарных фазах. Для изучения механизма реакции C–H окисления карбоновых кислот использовались химические (анализ хемо-, регио- и стереоселективности окисления различных модельных субстратов, систематизация влияния температуры, растворителя, строения катализатора и добавок), кинетические (метод меченых атомов ( $^{18}\text{O}$ )) и квантово-химические (расчеты методом теории функционала плотности (DFT)) методы и подходы.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Каталитический метод энантиоселективного эпоксирирования *цис*- и *транс*- $\alpha,\beta$ -ненасыщенных амидов карбоновых кислот пероксидом водорода в присутствии *бис*-амино-*бис*-пиридиновых комплексов Mn(II);
2. Методы хемо-, регио- и стереоселективного C–H окисления карбоновых кислот пероксидом водорода в присутствии *бис*-амино-*бис*-пиридиновых комплексов Mn(II);
3. Закономерности, определяющие селективность окисления капроновой кислоты пероксидом водорода в присутствии *бис*-амино-*бис*-пиридиновых комплексов Mn(II);
4. Механизм C–H окисления карбоновых кислот пероксидом водорода в присутствии *бис*-амино-*бис*-пиридиновых комплексов Mn(II) на основе данных, полученных с использованием химических, кинетических и квантово-химических расчетных методов.

**Степень достоверности** полученных результатов обеспечена тщательностью проведения экспериментальной работы и применением современных физико-химических методов анализа. Строение всех впервые синтезированных соединений подтверждено методами  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии. Структура всех впервые синтезированных комплексов марганца подтверждена методом монокристаллической рентгеновской дифрактометрии, полученные структурные данные загружены в Кембриджскую базу кристаллографических данных (CSD). Достоверность результатов подтверждается независимой экспертизой опубликованных

материалов в рецензируемых научных изданиях, а также согласованностью полученных результатов с данными других исследований в этой области.

**Апробация работы.** Результаты диссертационного исследования представлены на следующих конференциях: IV Российский конгресс по катализу «Роскатализ» (Казань, 2021); XXII International Symposium on Homogeneous Catalysis (Лиссабон, 2022); X Молодежная конференция ИОХ РАН (Москва, 2023); International Symposium on Activation of Dioxide and Homogeneous Oxidation Catalysis (Венеция, 2024).

**Публикации.** По материалам работы опубликовано 3 статьи в рецензируемых научных журналах и 4 сообщения в виде тезисов в сборниках докладов конференций.

**Структура диссертации.** Работа изложена на 160 страницах, содержит 61 схему, 12 рисунков и 21 таблицу. Текст работы включает список используемых сокращений, введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы, список публикаций по теме диссертации, список цитируемой литературы и приложение (стр. 160). Список литературы содержит 149 источников.

**Личный вклад соискателя.** Автором осуществлен поиск и анализ литературных данных по теме диссертации. Автор синтезировал и охарактеризовал ряд хиральных лигандов, комплексов марганца и субстратов, планировал и проводил каталитические эксперименты, анализировал реакционные смеси методами ЯМР и ВЭЖХ, участвовал в постановке задач, обсуждении, интерпретации и обобщении результатов, представлении докладов по теме диссертации на научных конференциях. Обсуждение и подготовка полученных результатов к публикации проводились автором совместно с научным руководителем и соавторами опубликованных работ.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, изложены научная новизна и практическая значимость, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, сведения об апробации работы.

**Первая глава** (литературный обзор) посвящена обобщению литературных данных о каталитических системах на основе *бис*-амино-*бис*-пиридиновых и аналогичных комплексов Mn для различных процессов селективной окислительной функционализации C=C и C–H групп пероксидом водорода. В *первом разделе* рассмотрены реакции асимметрического эпоксицирования олефинов пероксидом водорода в присутствии *бис*-амино-*бис*-пиридиновых и аналогичных комплексов Mn. *Второй и третий разделы* посвящены соответственно реакциям асимметрического эпоксицирования енамидов и селективного окисления алифатических C–H групп в присутствии обсуждаемых комплексов Mn. *Четвёртый раздел* посвящен энантиоселективному

*син*-дигидроксилированию олефинов, катализируемому *бис*-амино-*бис*-пиридиновыми и аналогичными комплексами Mn. В *пятом разделе* обсуждаются процессы селективного C–H ацилоксилирования в присутствии Mn комплексов. В заключении к литературному обзору подведены промежуточные итоги полутора десятилетий развития каталитических систем на основе *бис*-амино-*бис*-пиридиновых и аналогичных комплексов Mn, перечислены существующие проблемы и возможные подходы к их решению.

Во *второй главе* (экспериментальная часть) описываются экспериментальные методики синтеза *бис*-амино-*бис*-пиридиновых лигандов и комплексов марганца(II) на их основе. Представлены методики синтеза и каталитического окисления субстратов. Изложены методики экспериментов по изучению механизма и природы активных центров. Описаны использованные квантово-химические расчетные методы. Приведены данные  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопической характеристики синтезированных лигандов, субстратов и продуктов окисления. Описаны методы измерения энантиомерного избытка продуктов окисления с помощью ВЭЖХ на хиральных стационарных фазах.

*Третья глава* посвящена обсуждению результатов, полученных при исследовании энантиоселективного эпоксилирования  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных амидов карбоновых кислот пероксидом водорода в присутствии *бис*-амино-*бис*-пиридиновых и аналогичных комплексов Mn(II). В *первом разделе* представлен поиск оптимальных реакционных условий эпоксилирования енамидов, изучается влияние строения хиральных лигандов и сокаталитических добавок на выход эпоксида и энантиоселективность реакции. *Второй раздел* посвящен изучению влияния природы заместителя в амидном фрагменте на энантиоселективность эпоксилирования.

*Четвертая глава* содержит обсуждение результатов, полученных при изучении региоселективного C–H окисления карбоновых кислот пероксидом водорода в присутствии *бис*-амино-*бис*-пиридиновых и аналогичных комплексов Mn(II). *Первый раздел* посвящен селективной  $\gamma$ -лактонизации карбоновых кислот и состоит из двух подразделов: в *первом подразделе* представлен поиск оптимальных реакционных условий и катализатора для региоселективной  $\gamma$ -лактонизации вторичных C–H групп карбоновых кислот, изучается  $\gamma$ -лактонизация как линейных, так и разветвленных карбоновых кислот; *второй подраздел* посвящен исследованию региоселективной  $\gamma$ -лактонизации по первичным C–H группам  $\alpha$ - и  $\beta$ -замещенных бутановых кислот. *Второй раздел* посвящен исследованию энантиоселективной  $\gamma$ -лактонизации  $\gamma$ -арилбутановых кислот. *Третий раздел* посвящен исследованию региоселективного ( $\omega$ -1)-гидроксилирования карбоновых кислот. *Четвёртый раздел* посвящен изучению механизма региоселективного C–H окисления карбоновых кислот и состоит из четырёх подразделов: в *первом подразделе* представлены результаты изотопных экспериментов, во *втором подразделе* исследовано влияние добавок сильных кислот на селективность

C–H окисления капроновой кислоты, в *третьем подразделе* исследовано влияние координации карбоновой кислоты к Mn центру на селективность C–H окисления, в *четвёртом подразделе* представлены результаты квантово-химических расчетов, а также обсуждается механизм региоселективного C–H окисления карбоновых кислот пероксидом водорода в присутствии *бис-амино-бис-пиридиновых комплексов Mn(II)*.

В *приложении* вынесены структуры ряда впервые синтезированных комплексов марганца по данным монокристаллической рентгеновской дифрактометрии.

### 1. Энантиоселективное эпоксидование $\alpha,\beta$ -ненасыщенных амидов в присутствии *бис-амино-бис-пиридиновых комплексов марганца*

Для определения оптимальных условий реакции энантиоселективного эпоксибования  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных амидов были выбраны *N,N*-диметилциннамамид в качестве модельного субстрата и комплекс **1** (Рисунок 1) в качестве катализатора. Была проведена серия экспериментов, в которых изменяли строение сокаталитической добавки и варьировали загрузки катализатора, сокаталитической добавки и окислителя, для нахождения оптимальных условий эпоксибования енамидов.

Было установлено, что использование 1.0 мол. % Mn-катализатора, 8 экв. 2-этилгексановой кислоты в качестве добавки и прибавление раствора пероксида водорода (1.3 эквивалента) в ацетонитриле порциями за 30 минут при  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  обеспечивает образование эпоксида с наилучшими выходом и энантиомерным избытком (*ЭИ*).

Используя подобранные оптимальные условия, было исследовано эпоксидование *цис*- и *транс*-енамидов в присутствии различных комплексов Mn **1-4** (Рисунок 1).

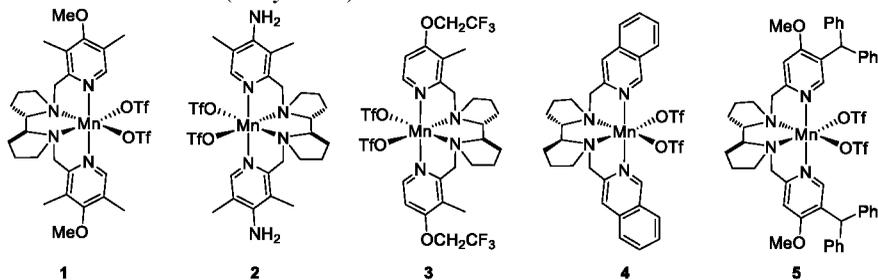


Рисунок 1 – Комплексы Mn – катализаторы селективной окислительной функционализации C=C и C–H групп пероксидом водорода; OTf =  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$

Все исследованные комплексы марганца **1-4** обеспечивали эпоксидование *цис*- и *транс*-енамидов с высокими выходами (73-100 %) и энантиоселективностью (60–99.5 % *ЭИ*).

Наилучшие результаты демонстрировал комплекс Mn **2**, содержащий сильные электронодонорные группы в *para*-положениях пиридиновых колец.

Эпокси́дирование *транс*-энамидов в присутствии комплекса **2** протекало с хорошими выходами эпоксидов (61–100 %) и высокой энантиоселективностью (96–99 % *ЭИ*, Схема 1). Наличие объемного заместителя в амидном фрагменте не являлось ключевым условием для достижения высокой энантиоселективности. Так, субстрат, содержащий объемную NH*t*-Bu группу, эпокси́ровался с 97 % *ЭИ*, а субстрат, содержащий NHMe группу, – с 98 % *ЭИ*.

При эпокси́ровании *цис*-энамидов с помощью катализатора **2** соответствующие эпоксиды получались также с высокими выходами (73-96 %), но с более низкой энантиоселективностью (*ЭИ* 82-97 %, Схема 1). При этом эпокси́рование *цис*-энамидов происходило стереоспецифично – с сохранением *цис*-конфигурации.

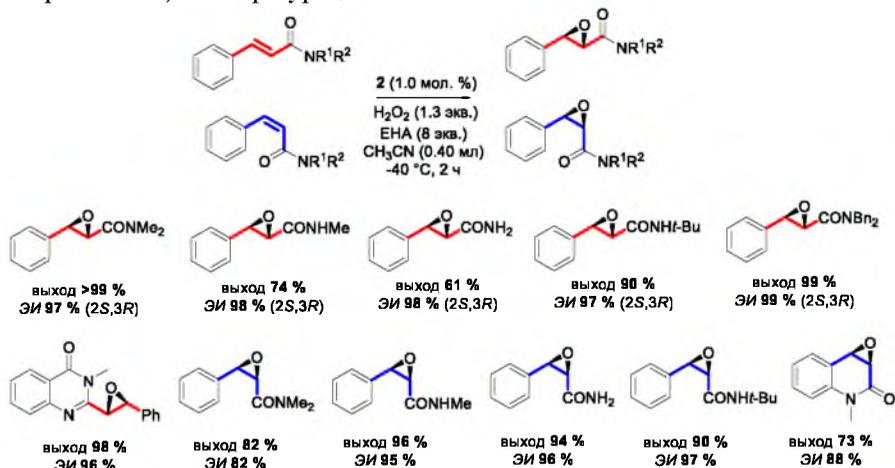


Схема 1 – Энантиоселективное эпокси́рование *цис*- и *транс*- $\alpha,\beta$ -ненасыщенных амидов в присутствии комплекса **2**; выход эпокси́да определяли методом <sup>1</sup>H ЯМР, *ЭИ* определяли с помощью хиральной ВЭЖХ

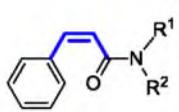
## 2. Влияние природы заместителя на энантиоселективность эпокси́рования *цис*-энамидов

В ходе эпокси́рования *цис*-энамидов была выявлена зависимость энантиоселективности от природы амидного фрагмента. Так, эпокси́рование субстратов, содержащих только N-алкильные фрагменты, но не содержащих ни одного N–H фрагмента, в присутствии комплексов **1** и **2** происходило с меньшей энантиоселективностью (Таблица 1, № 1-2). Наличие N–H фрагмента обеспечивало значительное увеличение *ЭИ* при эпокси́ровании *цис*-энамидов (Таблица 1, № 3-5).

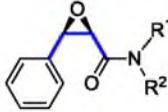
Наблюдаемое увеличение энантиоселективности может указывать на специфическое взаимодействие между N–H фрагментом субстратов, имеющих *цис*-строение, и предполагаемыми активными Mn(V)-оксо

частицами (Схема 2). Такое взаимодействие катализатор–субстрат способно реализовываться за счёт образования водородной связи, оказывающей дополнительную стабилизацию переходного состояния, что, согласно принципу Хэммонда, приводит к более продуктоподобному переходному состоянию с более сильными взаимодействиями между субстратом и хиральным каталитически активным центром, повышая в итоге энантиоселективность процесса эпоксилирования.

Таблица 1 – Влияние природы заместителя амидного фрагмента на энантиоселективность эпоксилирования



**1 или 2**  
(1.0 мол. %)  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1.3 экв.)  
ЕНА (8 экв.)  
CH<sub>3</sub>CN (0.40 мл)  
-40 °С, 2 ч



выход 70-100 %

№	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	1	2
			ЭИ, %	ЭИ, %
1	Me	Me	60	82
2	2-Ph	Me	62	88
3	H	Me	86	95
4	H	<i>t</i> -Bu	87	97
5	H	H	88	96

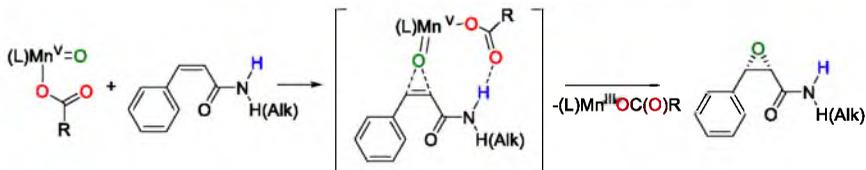


Схема 2 – Предполагаемое взаимодействие между Mn(V)-оксо частицами и N–H фрагментом субстрата

### 3. Региоселективная $\gamma$ -лактонизация вторичных C–H групп карбоновых кислот

На примере окисления *n*-гексановой (капроновой) кислоты была проведена серия экспериментов по подбору оптимального катализатора и условий реакции с целью получения  $\gamma$ -капролактона с наилучшим выходом и  $\gamma$ -/ $\delta$ -лактон селективностью. Скрининг катализаторов и варьирование реакционных условий (температура реакции, растворитель, загрузки катализатора и окислителя) показали, что использование 1.0 мол. % комплекса **5** (Рисунок 1), содержащего объёмные бензгидрильные заместители, и прибавление 1.15 экв. пероксида водорода порциями за 30 минут при +10 °С в среде гексафторизопропанола (HFIP) и хлористого

метилена (1:1 по объему) являются наилучшими условиями для получения  $\gamma$ -капролактона с высоким выходом и  $\gamma$ -/ $\delta$ -лактон селективностью.

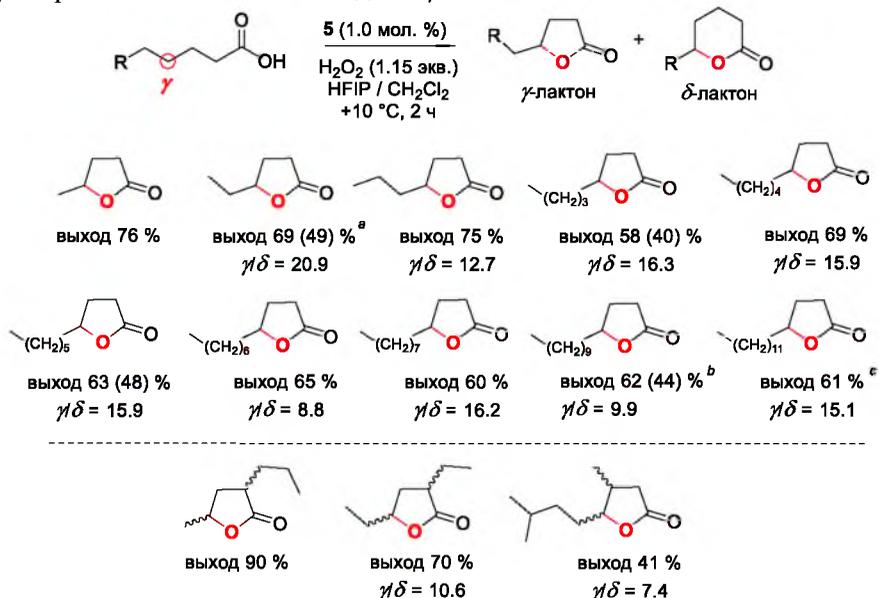


Схема 3 – Региоселективная  $\gamma$ -лактонизация карбоновых кислот, катализируемая комплексом **5**; здесь и далее конверсию и выход определяли с помощью ГХ-МС, в скобках указан выделенный выход на 1.0 ммоль субстрата,  $\gamma/\delta$  – отношение  $\gamma$ -лактон/ $\delta$ -лактон; для  $\alpha$ - и  $\beta$ -замещенных лактонов выходы указаны как сумма диастереомеров, <sup>a</sup>в 0.25 мл HFIP, <sup>b</sup>в смеси HFIP/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.45:0.25 мл), <sup>c</sup>в смеси HFIP/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.20:0.50 мл)

Далее было исследовано C–H окисление различных карбоновых кислот в присутствии комплекса **5** в оптимизированных условиях (Схема 3). Использование 1.15 экв. 30 % водного раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> оказалось достаточным для достижения конверсии > 90 % для большинства субстратов. Лактонизация как линейных, так и разветвленных карбоновых кислот приводила к соответствующим  $\gamma$ -лактонам с выходами в диапазоне 60–70 %. Селективность по  $\gamma$ -лактону оставалась высокой для всех субстратов (отношение  $\gamma/\delta$  от 7.4 до 21). При этом не было выявлено четкой зависимости между селективностью образования  $\gamma$ -лактона и длиной алифатической цепи карбоновой кислоты. Побочные продукты окисления были определены методом ГХ-МС как ( $\omega$ -1)-кетокислоты и перекисленные лактоны.

Эксперименты с увеличенными нагрузками (1.0 ммоль субстрата) позволили выделить  $\gamma$ -лактоны с синтетически приемлемыми выходами (40–49 %, Схема 3) при помощи колоночной хроматографии на SiO<sub>2</sub>. Структура  $\gamma$ -лактонов была подтверждена методами <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР.

#### 4. Региоселективная $\gamma$ -лактонизация первичных С–Н групп карбоновых кислот

На примере окисления 2,2-диметилбутановой кислоты были проведены эксперименты по подбору оптимального катализатора, обеспечивающего получение  $\alpha,\alpha$ -диметил- $\gamma$ -бутиролактона с наибольшим выходом.

В найденных условиях была изучена  $\gamma$ -лактонизация различных замещенных бутановых кислот (Схема 4). Так, окисление *n*-бутановой кислоты происходит с 48 % конверсией и 26 % выходом  $\gamma$ -бутиролактона. При окислении 3-метилбутановой кислоты, содержащей 6 первичных  $\gamma$ -С–Н связей, выход желаемого  $\gamma$ -лактона лишь немного увеличился (до 29 %), при этом наблюдалась значительная доля продуктов гидроксирования по третичному С–Н положению. Окисление 2-этилбутановой кислоты, содержащей также 6 первичных  $\gamma$ -С–Н связей, приводит к образованию  $\gamma$ -лактона с хорошим выходом (59 %). Наличие двух заместителей в  $\alpha$ -положении карбоновой кислоты, как в 2,2-диметилбутановой кислоте, способствовало  $\gamma$ -лактонизации с наибольшим выходом  $\gamma$ -лактона (86 %).

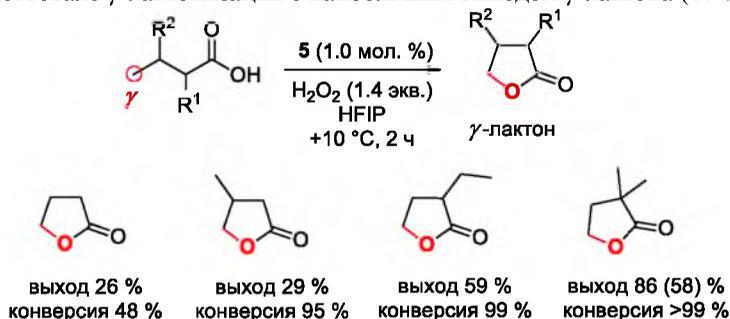


Схема 4 – Региоселективная  $\gamma$ -лактонизация первичных С–Н групп карбоновых кислот, катализируемая комплексом 5

Таким образом, *бис*-амино-*бис*-пиридиновые комплексы Мп способны катализировать окисление  $\alpha$ - и  $\beta$ -замещенных бутановых кислот по наиболее прочным первичными  $\gamma$ -С–Н связям, приводя к образованию  $\gamma$ -лактонов с выходами 26-86 %. Дополнительно была продемонстрирована возможность масштабирования реакции с получением  $\gamma$ -лактона 2,2-диметилбутановой кислоты с 58 % выделенным выходом.

#### 5. Энантиоселективная $\gamma$ -лактонизация $\gamma$ -арилзамещенных бутановых кислот

Была изучена способность *бис*-амино-*бис*-пиридиновых комплексов Мп катализировать энантиоселективную  $\gamma$ -лактонизацию  $\gamma$ -арилзамещенных бутановых кислот (Схема 5). Так, лактонизация 4-(*n*-*tert*-бутилфенил)бутановой кислоты в присутствии комплекса 1 обеспечивает образование  $\gamma$ -лактона с выходом 67 % и ЭИ 51 %. Окисление

4-фенилбутановой кислоты, катализируемое комплексом **1**, протекает с выходом 69 % и высокой энантиоселективностью (*ЭИ* 67 %). Однако 4-(*n*-толил)бутановая кислота окислялась в этих же условиях с низкой конверсией (36 %), давая соответствующий  $\gamma$ -лактон с 36 % выходом и скромным значением *ЭИ* 38 %. Замена катализатора на комплекс **3** и увеличение температуры реакции до 10 °С позволили улучшить как выход  $\gamma$ -лактона (55 %), так и энантиоселективность  $\gamma$ -лактонизации (*ЭИ* 51 %). 1,2,3,4-Тетрагидронафталин-2-илуксусная кислота, содержащая 2 доступных для окисления  $\gamma$ -положения, окислялась по бензильному положению в присутствии комплекса **5** с высоким выходом  $\gamma$ -лактона (73 %) и умеренной диастереоселективностью (d.r. = 82:18).

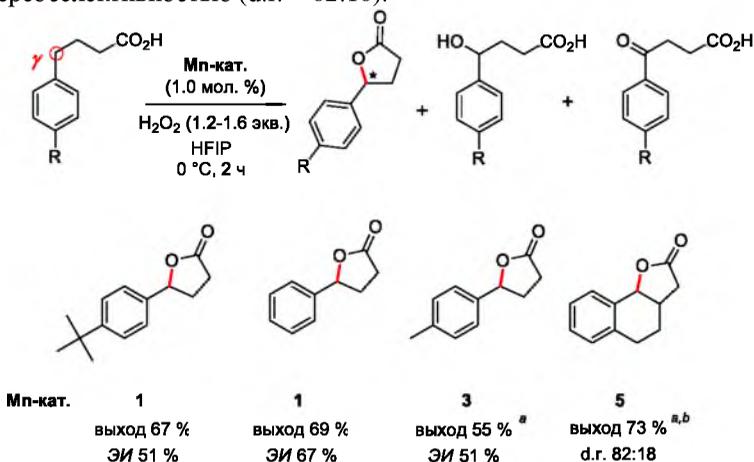


Схема 5 – Энантиоселективная  $\gamma$ -лактонизация карбоновых кислот, катализируемая Mn комплексами; *ЭИ* определяли с помощью ВЭЖХ на хиральных стационарных фазах, d.r. – диастереомерное соотношение; <sup>a</sup>при 10 °С, <sup>b</sup>в смеси HFIP/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.20:0.20 мл)

Было показано, что манипулирование стерическими и электронными свойствами катализаторов в сочетании с подбором реакционных условий (температура, растворитель, количество окислителя) оказывает влияние на химический и оптический выход реакции, что позволяет максимизировать выход и энантиоселективность получаемого хирального  $\gamma$ -лактона.

## 6. Региоселективное ( $\omega$ -1)-гидроксилирование карбоновых кислот

В ходе изучения окисления карбоновых кислот было зафиксировано образование побочных продуктов –  $\delta$ -лактонов. В связи с этим была исследована возможность повышения выхода  $\delta$ -лактона на примере окисления капроновой кислоты. Было установлено, что снижение температуры реакции до –40 °С и добавка сильных кислот позволяет

изменять региоселективность окисления капроновой кислоты в пользу образования  $\delta$ -капролактона с выходом до 72 % (Схема 6).

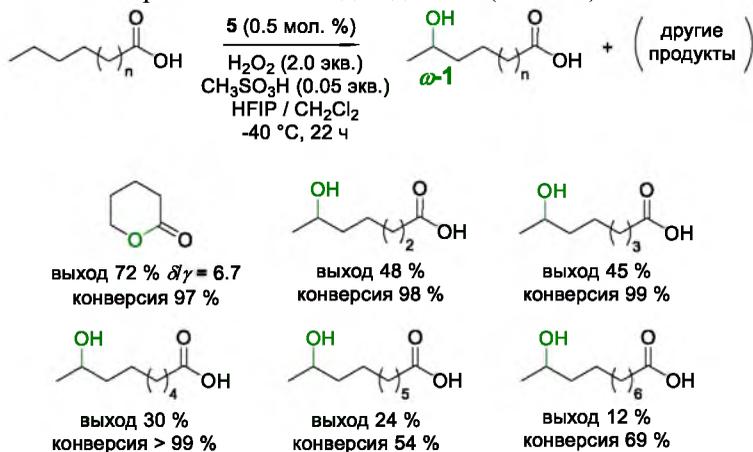


Схема 6 – Региоселективное ( $\omega$ -1)-гидроксилирование линейных карбоновых кислот, катализируемое комплексом 5

Однако окисление карбоновых кислот с более длинной линейной цепью (C7-C11) в найденных условиях приводило не к  $\delta$ -лактонизации, а к ( $\omega$ -1)-гидроксилированию. Так, окисление *n*-гептановой кислоты при  $-40$  °C позволяло получать 6-гидроксигептановую кислоту в качестве основного продукта (Схема 6). При окислении *n*-C8-C10 карбоновых кислот соответствующие ( $\omega$ -1)-гидроксикислоты получались с выходами 24-48 % (Схема 6). Было выявлено, что с увеличением длины цепи карбоновой кислоты снижается доля ( $\omega$ -1)-гидроксикислоты. Действительно, по мере увеличения длины цепи удалённые от акцепторной карбоксильной группы метиленовые группы практически перестают различаться по нуклеофильности, что и приводит к увеличению доли других ( $\omega$ -*n*)-гидроксикислот. Полученные данные свидетельствуют о различии механизмов активации карбоновых кислот по  $\gamma$ - и ( $\omega$ -1)-C–H положениям в присутствии бис-амино-бис-пиридиновых комплексов Мп.

## 7. Изучение механизма региоселективного C–H окисления карбоновых кислот

Применение изотопных меток широко используется для установления механизма реакций, позволяя получать информацию о маршрутах вхождения того или иного атома в продукты реакции на основании анализа их изотопного состава. С этой целью была синтезирована изотопно-обогащенная [ $^{18}\text{O}_2$ ]капроновая кислота (70 %  $^{18}\text{O}_2$ ), которую использовали в качестве субстрата в реакциях C–H окисления в присутствии комплекса 5.

При окислении [ $^{18}\text{O}_2$ ]капроновой кислоты в условиях для  $\gamma$ -лактонизации (Схема 7а) основной продукт –  $\gamma$ -капролактон был получен с 68 % двойным включением  $^{18}\text{O}$ - $^{18}\text{O}$ , что (после нормировки на  $^{18}\text{O}_2$ -обогащение субстрата) отражает 97 % сохранение обоих атомов кислорода, изначально присутствовавших в субстрате.

С другой стороны, при окислении [ $^{18}\text{O}_2$ ]капроновой кислоты в условиях для  $\delta$ -лактонизации (Схема 7б) основной продукт –  $\delta$ -капролактон – был получен с 0 % включением  $^{18}\text{O}$ - $^{18}\text{O}$ . Вместо этого он содержал 81 %  $^{16}\text{O}$ - $^{18}\text{O}$ .  $\delta$ -капролактона, что является следствием сохранения только одного изначально содержавшегося в субстрате атома кислорода, в то время как второй включается из  $\text{H}_2^{16}\text{O}_2$ .

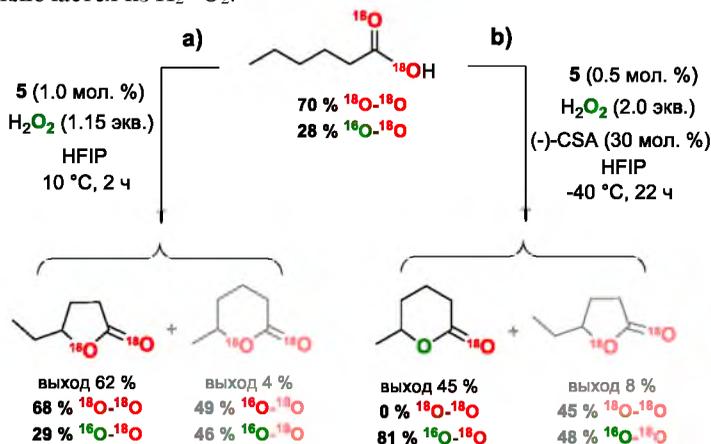


Схема 7 – Окисление [ $^{18}\text{O}_2$ ]капроновой кислоты, катализируемое комплексом 5; на схеме  $^{18}\text{O}$  – красный,  $^{16}\text{O}$  – зеленый

Для изучения влияния добавок сильных кислот на селективность C–H окисления карбоновых кислот были проведены эксперименты по окислению капроновой кислоты в присутствии различных кислот Бренстеда. В отсутствие добавки сильной кислоты первоначально образовавшаяся 5-гидроксикапроновая кислота далее легко окислялась до 5-кетокaproновой кислоты (Схема 8а). Использование более слабых кислот, таких как  $\text{AcOH}$ , демонстрировало схожие результаты с преимущественным образованием 5-кетокaproновой кислоты (Схема 8б). Добавление сильных кислот, таких как (-)-CSA, обеспечивает образование  $\delta$ -капролактона с хорошим выходом (Схема 8с).

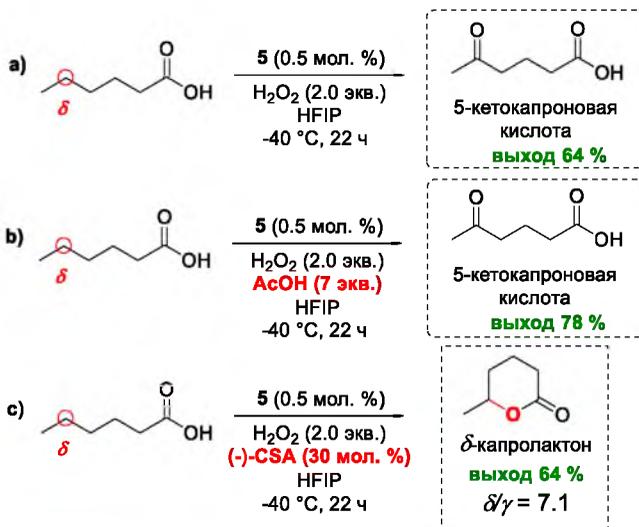
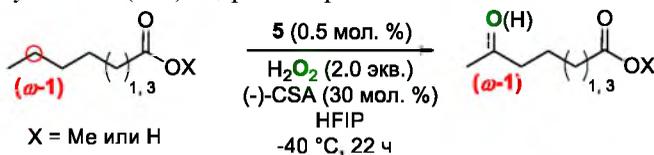


Схема 8 – Влияние добавок на селективность окисления капроновой кислоты; CSA – камфорсульфоновая кислота

Полученные результаты указывают на то, что роль сильной кислоты при региоселективном С–Н окислении капроновой кислоты заключается в содействии внутримолекулярной этерификации первоначально образовавшейся 5-гидроксигексановой кислоты, приводя к преимущественному образованию  $\delta$ -капролактона.

Кроме того, было изучено влияние координации карбоновой кислоты к Mn центру на селективность окисления. Для этого были проведены эксперименты по окислению метиловых эфиров капроновой и каприловой (*n*-октановой) кислот, которые, в отличие от карбоновых кислот, не имеют функциональных групп, способных обеспечить прочную координацию с комплексом Mn. Для реакции были выбраны условия, найденные для ( $\omega$ -1)-гидроксिलирования карбоновых кислот: при  $-40^\circ\text{C}$  и в присутствии сильной кислоты. Окисление метиловых эфиров происходило с низкой конверсией ввиду отсутствия эффективной добавки, промотирующей образование Mn-оксо частиц. В качестве основных продуктов были обнаружены ( $\omega$ -1)-гидроксипроизводные, получающиеся в результате межмолекулярного окисления наиболее нуклеофильного ( $\omega$ -1)-положения (Таблица 2, № 1-2). Селективность ( $\omega$ -1)-оксифункционализации была сопоставима с селективностью окисления соответствующих кислот в аналогичных условиях (ср. Таблица 2 № 1 и 3, 2 и 4). Для метилкапроата добавление AcOH значительно увеличило конверсию, сохранив при этом высокую селективность окисления по ( $\omega$ -1)-положению (Таблица 2, № 5).

Таблица 2 – Окисление метиловых эфиров карбоновых кислот пероксидом водорода в условиях ( $\omega$ -1)-гидроксилирования



№	Субстрат	Конверсия, %	Селективность по ( $\omega$ -1), % <sup>a</sup>
1	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> CO <sub>2</sub> Me	22	86
2	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> CO <sub>2</sub> Me	34	91
3	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> CO <sub>2</sub> H	98	80
4	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> CO <sub>2</sub> H	>99	70
5	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> CO <sub>2</sub> Me	95	82

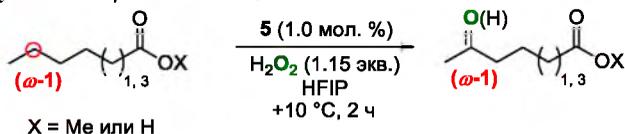
<sup>a</sup>Рассчитано как 100%·[( $\omega$ -1)-гидрокси + ( $\omega$ -1)-кето (+ $\delta$ -капролактон)]/[все продукты]; <sup>b</sup>добавили AcOH (1.0 экв.).

Далее, метиловые эфиры капроновой и каприловой кислот были окислены в условиях  $\gamma$ -лактонизации (прибавление 1.15 экв. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> за 30 минут при 10 °C в присутствии 1.0 мол. % 5). Окисление происходило с высокой конверсией как для метилового эфира капроновой кислоты, так и для метилового эфира каприловой кислоты (Таблица 3, № 1-2), давая в качестве основных продуктов ( $\omega$ -1)-гидрокси- и ( $\omega$ -1)-кетопроизводные сложных эфиров. При этом окисление протекало с высокой селективностью по ( $\omega$ -1)-положению, сравнимой с селективностью окисления при -40 °C (ср. Таблица 2, № 1, 2 и Таблица 3, № 1, 2). В противоположность этому, окисление капроновой и каприловой кислот в аналогичных условиях приводит к образованию соответствующих  $\gamma$ -лактонов с хорошими выходами (Таблица 3, № 3 и 4), а продукты ( $\omega$ -1)-оксифункционализации образуются в значительно меньших количествах.

Близкие значения селективности ( $\omega$ -1)-оксифункционализации, полученные при окислении при -40 °C капроновой и каприловой кислот и соответствующих метиловых эфиров свидетельствуют в пользу того, что окисление карбоновых кислот при -40 °C происходит без координации к Mn центру, т.е. межмолекулярным образом. Напротив, при +10 °C региоселективность окисления кислот и их эфиров различна, откуда можно заключить, что кислоты координируются к Mn центру, и селективная активация по  $\gamma$ -положению происходит внутримолекулярным образом.

Таким образом, главным фактором, ответственным за «переключение» региоселективности (с  $\gamma$ - на ( $\omega$ -1)-) C–H окисления карбоновых кислот, является понижение температуры реакции с +10 °C до -40 °C.

Таблица 3 – Окисление метиловых эфиров карбоновых кислот пероксидом водорода в условиях  $\gamma$ -лактонизации



№	Субстрат	Конверсия, %	Селективность по $\gamma$ , % <sup>a</sup>	Селективность по $(\omega-1)$ , % <sup>b</sup>
1	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> CO <sub>2</sub> Me	54	0	89
2	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> CO <sub>2</sub> Me	93	0	80
3	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> CO <sub>2</sub> H	97	<b>89</b>	10
4	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> CO <sub>2</sub> H	96	<b>56</b>	23

<sup>a</sup>Рассчитано как 100 %·[ $\gamma$ -лактон +  $\gamma$ -кето + окисленный  $\gamma$ -лактон]/[все продукты]<sup>b</sup>; рассчитано как 100 %·[( $\omega-1$ )-гидрокси + ( $\omega-1$ )-кето (+ $\delta$ -капролактон)]/[все продукты].

Квантово-химические расчеты методом DFT (B3LYP/def2-TZVPP для Mn, 6-311G(d) для остальных атомов) показали, что связывание карбоксилатного фрагмента термодинамически выгоднее связывания OH-группы. В тоже время, отрыв атома водорода от  $\gamma$ -C–H положения ( $\gamma$ -C–H активация), происходящий на триплетной поверхности потенциальной энергии, имеет заметно меньшую энергию активации ( $\Delta G^\ddagger_\gamma = 4.5$  ккал/моль), чем  $\delta$ -C–H активация ( $\Delta G^\ddagger_\delta = 7.6$  ккал/моль). На основании рассчитанных энергий активации можно ожидать, что внутримолекулярная  $\gamma$ -лактонизация капроновой кислоты должна происходить быстрее, чем внутримолекулярная  $\delta$ -лактонизация. Это согласуется с экспериментальными данными, свидетельствующими о преимущественном образовании  $\gamma$ -капролактона (с селективностью  $\gamma/\delta$  до 21) при окислении капроновой кислоты при 10 °C.

Совокупность полученных экспериментальных данных по окислению [<sup>18</sup>O<sub>2</sub>]капроновой кислоты (Схема 7), данных о влиянии добавок сильных кислот на селективность C–H окисления капроновой кислоты (Схема 8) и данных о селективности окисления сложных эфиров и карбоновых кислот (Таблица 2 и 3), а также данных DFT расчетов позволяет прийти к выводу, что окисление как капроновой, так и более длинных (C6+) карбоновых кислот при низкой температуре (-40 °C) происходит ненаправленным (межмолекулярным) образом по наименее электронодефицитному (наиболее нуклеофильному) ( $\omega-1$ )-положению.

Анализ полученных результатов и имеющихся литературных данных позволил предложить механизм региоселективного C–H окисления карбоновых кислот в присутствии бис-амино-бис-пиридиновых и аналогичных комплексов Mn(II) (Схема 9).

В соответствии с литературными данными, исходный комплекс Mn(II), имеющий два лабильных *цис*-координационных места, при участии

пероксида водорода и карбоновой кислоты превращается в гидропероксо-комплекс Mn(III). После этого карбоновая кислота за счет координации к Mn-центру способствует образованию активной окисляющей частицы (формально оксо-комплекс  $Mn^V=O$ ), с отщеплением молекулы воды.

Далее в условиях  $\gamma$ -лактонизации происходит внутримолекулярный отрыв атома Н от  $\gamma$ -С-Н положения координированной карбоновой кислоты, за которым следует внутримолекулярное связывание карбоксилатного фрагмента, что приводит к образованию  $\gamma$ -лактона. Этот механизм следует охарактеризовать как *направленный*: карбоксильная группа играет роль направляющей группы.

В условиях для ( $\omega$ -1)-гидроксилирования карбоновых кислот направленный внутримолекулярный механизм не реализуется, и отрыв атома Н происходит ненаправленным, межмолекулярным образом по наиболее нуклеофильному и стерически доступному ( $\omega$ -1)-положению. Затем следует связывание ОН-группы с С-центрированным радикалом в клетке растворителя, что приводит к образованию ( $\omega$ -1)-гидроксициклопентана. Последняя может участвовать в дальнейших превращениях, как катализируемых комплексом Mn, так и без его участия. Так, в присутствии Mn ( $\omega$ -1)-гидроксициклопентан может окисляться далее до ( $\omega$ -1)-кетоксициклопентана, а окисление капроновой кислоты в присутствии сильной брэнстедовской кислоты способствует быстрой внутримолекулярной этерификации первоначально образовавшейся 5-гидроксикапроновой кислоты, приводя к образованию  $\delta$ -капролактона с высоким выходом (до 72 %).

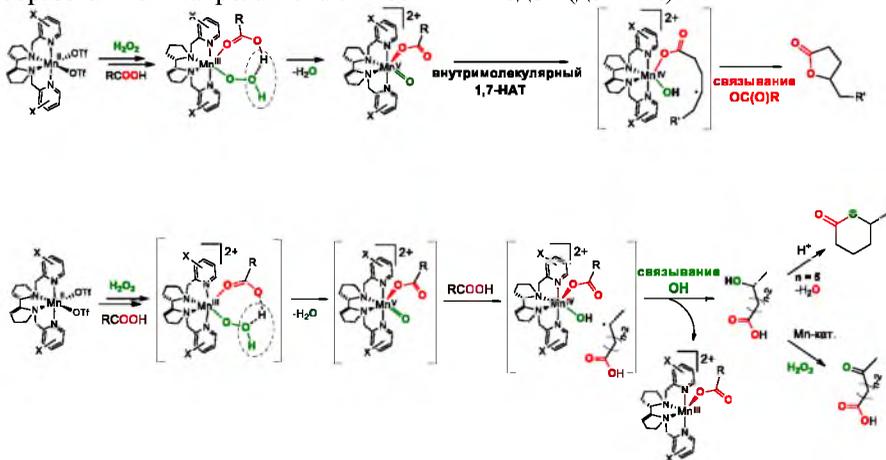


Схема 9 – Предполагаемый механизм региоселективного С-Н окисления карбоновых кислот пероксидом водорода в присутствии бис-амино-бис-пиридиновых комплексов Mn(II)

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Синтезирован и структурно охарактеризован ряд новых комплексов марганца(II) с N4-донорными хиральными лигандами; показано, что они способны катализировать реакции энантиоселективного эпоксирирования *цис*- и *транс*- $\alpha,\beta$ -ненасыщенных амидов карбоновых кислот пероксидом водорода с высокой производительностью (до 100 TON), давая эпоксиды енамидов с высоким выходом (73-99 %) и энантиоселективностью (82-99.5 % ЭИ).

2. Выявлена ключевая зависимость энантиоселективности эпоксирирования *цис*-енамидов от природы заместителя в амидном фрагменте: субстраты, содержащие N-H фрагмент, эпоксирируются с большей энантиоселективностью, чем субстраты, лишённые N-H группы. Выдвинуто предположение о реализации стабилизирующего взаимодействия катализатора с субстратом за счёт образования водородной связи, приводящего к увеличению энантиоселективности. Установлено, что эпоксирирование *цис*- и *транс*-енамидов, катализируемое *бис*-амино-*бис*-пиридиновыми и аналогичными комплексами Mn(II), происходит стереоспецифично.

3. Показано, что синтезированные комплексы марганца катализируют региоселективное окисление линейных (C5-C16) и разветвленных алифатических карбоновых кислот пероксидом водорода по  $\gamma$ -C-H положению с высокой производительностью (до 100 TON), давая в одну стадию  $\gamma$ -лактоны с синтетически приемлемыми выходами (41-90 %) и высокой региоселективностью ( $\gamma/\delta$ -лактон от 7.4 до 21). Продемонстрирована возможность энантиоселективной  $\gamma$ -лактонизации ряда  $\gamma$ -арилзамещённых бутановых кислот с высокой энантиоселективностью (ЭИ до 67 %). Найдены условия для реализации селективного окисления  $\alpha$ - и  $\beta$ -замещённых бутановых кислот по наиболее прочным первичным C-H связям, позволяющие получать  $\gamma$ -лактоны с выходом до 86 %.

4. Найден способ изменения маршрута C-H окисления карбоновых кислот с  $\gamma$ -лактонизации на ( $\omega$ -1)-гидроксилирование путём снижения температуры реакции с +10 °C до -40 °C, обеспечивающий образование *n*-C7-C10 ( $\omega$ -1)-гидроксикислот с умеренными (24-48 %) выходами. Установлено, что использование добавки сильной бренстедовской кислоты в ходе каталитического окисления капроновой кислоты при -40 °C способствует быстрой внутримолекулярной этерификации первоначально образовавшейся 5-гидроксикапроновой кислоты, приводя к образованию  $\delta$ -капролактона с высоким выходом (72 %).

5. Изучены особенности механизма C-H окисления карбоновых кислот в присутствии *бис*-амино-*бис*-пиридиновых комплексов Mn(II) с помощью химических, изотопных и квантово-химических расчетных методов. Полученные данные свидетельствуют, что при +10 °C реализуется внутримолекулярный отрыв атома H от  $\gamma$ -C-H группы координированного к

Mn карбоксилат-аниона, за которым следует связывание карбоксилатного фрагмента с образовавшимся C-центрированным радикалом, приводящее к образованию  $\gamma$ -лактона. При  $-40$  °C происходит межмолекулярный отрыв атома H от наиболее нуклеофильного и стерически доступного ( $\omega$ -1)-C–H положения, а последующее связывание OH-группы с C-центрированным радикалом в клетке растворителя приводит к образованию ( $\omega$ -1)-гидроксикислоты.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

#### Статьи в рецензируемых журналах:

1. Ottenbacher R.V, **Kurganskiy V.I.**, Talsi E.P., Bryliakov K.P. Manganese catalyzed enantioselective epoxidation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated amides with  $H_2O_2$  // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2021. – V 363. – № 11. – P. 2778-2782.
2. **Kurganskiy V.I.**, Ottenbacher R.V., Shashkov M.V., Talsi E.P., Samsonenko D.G., Bryliakov K.P. Manganese-Catalyzed Regioselective C–H Lactonization and Hydroxylation of Fatty Acids with  $H_2O_2$  // *Organic Letters*. – 2022. – V 24. – № 48. – P. 8764-8768.
3. **Kurganskiy V.I.**, Bryliakova A.A., Medvedev A.G., Shashkov M.V., Bryliakov K.P. Mn-Catalyzed Regio- and Stereoselective C(sp<sup>3</sup>)–H Lactonization of Carboxylic Acids with  $H_2O_2$  // *ACS Catalysis*. – 2025. – V 15. – P. 14938-14954.

#### Тезисы докладов:

4. **Курганский В.И.**, Оттенбахер Р.В., Талзи Е.П., Брыляков К.П. Новые процессы стереоселективного окисления, катализируемого *бис*-амино-*бис*-пиридиновыми комплексами марганца. IV Российский конгресс по катализу «Роскатализ»: Сборник тезисов. – Казань, Россия, 20-25 сентября 2021 года. – С. 69-70.
5. Ottenbacher R.V, Bryliakova A.A., **Kurganskii V.I.**, Bryliakov K.P. Mn Catalyzed Bioinspired Oxidation of Aliphatic C–H Groups: Chemo-, Regio-, Stereoselectivity, and Mechanism. Book of Abstracts of XXII International Symposium on Homogeneous Catalysis. – Lisbon, Portugal, 24-29 July, 2022. – P. II17.
6. **Курганский В.И.**, Оттенбахер Р.В., Талзи Е.П., Брыляков К.П. Катализаторы на основе комплексов марганца(II) для различных процессов селективной окислительной функционализации органических соединений. X Молодежная конференция ИОХ РАН: Сборник тезисов. – Москва, Россия, 29-31 мая 2023 года. – С. 40.
7. Ottenbacher R.V, Bryliakova A.A., Lubov D.P., **Kurganskii V.I.**, Bryliakov K.P. Alternative rebound mechanism in biomimetic selective C(sp<sup>3</sup>)-H heterofunctionalizations. Book of Abstracts of 15 International Symposium “Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation”. – Venice, Italy, 30 June – 4 July, 2024. – P. 38.

**КУРГАНСКИЙ Владимир Иванович**

**СЕЛЕКТИВНАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ  
С=C И С-N ГРУПП В ПРИСУТСТВИИ ХИРАЛЬНЫХ  
БИС-АМИНО-БИС-ПИРИДИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Mn**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 28.08.2025. Заказ № 90.

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН  
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5