

Оригинальная статья / Original article

УДК 547.72:547.541.1:547.13

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-4-621-634>

Хиральные комплексы переходных металлов с хелатными азотными лигандами в асимметрическом гидрировании с переносом водорода

© Н.М. Бадырова, Л.О. Ниндакова

Иркутский национальный исследовательский технический университет,
г. Иркутск, российская Федерация

Резюме: Реакция каталитического гидрирования с переносом водорода ненасыщенных $C=C$ и $C=O$ связей в органических соединениях в присутствии оптически активных растворимых комплексов переходных металлов с азотсодержащими мультидентатными лигандами нашла широкое распространение в последние два десятилетия. Цель данной обзорной статьи – привести сведения по наиболее эффективным и перспективным металлокомплексным катализаторам асимметрического гидрирования с переносом водорода, предложенным в последние 10–15 лет. Поскольку активность и селективность катализаторов на основе комплексов переходных металлов в значительной степени зависят от их состава и структуры, то дизайн лигандов, наличие или отсутствие стереогенных центров, устойчивость и конфигурация хелатной системы лиганда, природа дентатных атомов в них крайне важны. Усилия ученых сосредоточены на синтезе и применении в качестве лигандов оптически активных диаминов и аминоспиртов с sp^3 -гибридизованными дентатными атомами, не подвергающимися окислению в координационной сфере переходных металлов подобно фосфиновым лигандам, сохраняя в то же время высокую стереогенность. В отдельную группу выделены оптически активные лиганды с sp^2 -азотными атомами, содержащие азометиновую связь $C=N$, оксазолиновые фрагменты, которые в комплексах с переходными металлами показывают высокую стабильность в реакции каталитического гидрирования с переносом водорода. Стереоселективность катализаторов в отдельных случаях повышается с увеличением дентатности азотсодержащих лигандов, в частности, эффективны N -гетероциклические N,H,C -лиганды в составе комплексов $Rh(III)$, $Ru(II)$ комплексы с тридентатными N,N,N -лигандами с хиральными оксазолиновыми фрагментами, C,N,N -рутениевые комплексы. В обзоре катализаторы сгруппированы по дентатности лигандов (от 2 до 6), приведены сравнительные данные по активности катализаторов и стереоселективности реакций, обсуждается влияние строения хиральных лигандов на каталитические характеристики металлокомплексов.

Ключевые слова: оптическая активность, энантиоселективность, перенос водорода, комплексы переходных металлов

Информация о статье: Дата поступления 26 апреля 2018 г.; дата принятия к печати 25 ноября 2019 г.; дата онлайн-размещения 30 декабря 2019 г.

Для цитирования: Бадырова Н.М., Ниндакова Л.О. Хиральные комплексы переходных металлов с хелатными азотными лигандами в асимметрическом гидрировании с переносом водорода // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2019. Т. 9. N 4. С. 624–634. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-4-621-634>

Chiral complexes of transition metals with chelating nitrogen ligands in asymmetric hydrogenation with hydrogen transfer

Nataliya M. Badyrova, Lidiya O. Nindakova

Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation

Abstract: The reaction of catalytic hydrogenation involving hydrogen transfer through unsaturated $C=C$ and $C=O$ bonds in organic compounds in the presence of optically active soluble complexes of transition metals with nitrogen-containing multidentate ligands has recently gained increased popularity. This review is aimed at

generalising available information on the most effective and promising metal complex catalysts for asymmetric hydrogenation involving hydrogen transfer, which have been proposed in the past 10–15 years. Since the activity and selectivity of catalysts based on transition metal complexes are largely dependent on their composition and structure, the design of ligands, the presence or absence of stereogenic centres, the stability and configuration of the chelating ligand system, the nature of the dentate atoms present therein are extremely important. Researchers worldwide have been largely focused on the synthesis and use such ligands, as optically active diamines and aminoalcohols with sp^3 -hybridized dentate atoms. These compositions are not oxidized in the coordination sphere of transition metals compared to phosphine ligands, at the same time as maintaining a high level of stereogenicity. Optically active ligands with sp^2 nitrogen atoms containing the C = N azomethine bond and oxazoline fragments have been considered as a separate group. In complexes with transition metals, these ligands exhibit a high stability in the catalytic hydrogenation reaction with hydrogen transfer. The stereoselectivity of catalysts in some cases increases with an increase in the denticity of nitrogen-containing ligands. Among them are N-heterocyclic N, H, C–ligands in the Rh (III) complexes; Ru (II) complexes with tridentate N, N, N–ligands with chiral oxazoline fragments; C, N, N–ruthenium complexes. In this review, we grouped catalysts by ligand denticity (from 2 to 6). Comparative data on the activity of various catalysts and the stereoselectivity of respective reactions is provided. The effect of the structure of chiral ligands on the catalytic characteristics of metal complexes is discussed.

Keywords: optical activity, enantioselectivity, hydrogen transfer, transition metal complexes

Information about the article: Received April 26, 2019; accepted for publication November 25, 2019; available online December 30, 2019.

For citation: Badyrova NM, Nindakova LO. Chiral complexes of transition metals with chelating nitrogen ligands in asymmetric hydrogenation with hydrogen transfer. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2019;9(4):621–634. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-4-621-634>

Список сокращений и аббревиатур:

BINAP – 2,2'-бис-(дифенилфосфино)-1,1'-бинафтил;
DIOP – 4,5-бис-(дифенилфосфинометил)-2,2-диметилдиоксолан;
TsDPEN – (N-(*p*-толуолсульфонил)-1,2-дифенилэтилендиамин;
TsCYDN – (N-(*p*-толуолсульфонил)-1,2-циклогександиамин;
Cp* – тетраметилциклопентадиенил;
ТЭАФ – формиат триэтиламония;
и.э. – избыток энантиомера, %.

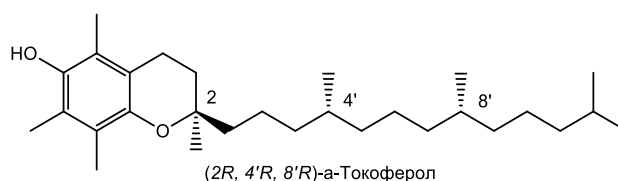
ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время каталитическое асимметрическое гидрирование с переносом водорода (АГПВ) является вторым по важности методом восстановления после гидрирования молекулярным водородом [1–7]. Гидрирование с переносом водорода (ГПВ) от источников – атом-эффективная реакция, экономически выгодная и приемлемая экологически. Исследователей привлекает очевидная экспериментальная простота этого подхода.

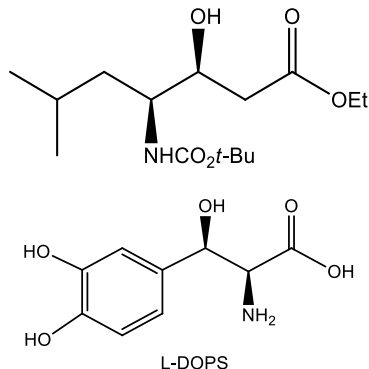
Для создания N, N- и N, O-хелатных металлокомплексных катализаторов ГПВ значительные усилия были потрачены на разработку методов синтеза оптически активных хиральных диаминов и аминокислот, применяемых в качестве лигандов. В частности, фундаментальным вкладом в разработку хиральных катализаторов являются хорошо известные классические рутениевые катализаторы Нойори, которые содер-

жат лиганды (*R,R*)- и (*S,S*)-N-(толуолсульфонил)-1,2-дифенилдиаминоэтан [8]. При асимметрическом восстановлении арилкетонов либо в 2-пропанол, либо в смеси муравьиной кислоты и триэтиламина катализаторы действуют по бифункциональному металл-лигандному внешнесферному механизму [8, 9]. Эти катализаторы были применены в промышленности.

Реакция ГПВ C=O и C=C связей в органических соединениях является ключевой стадией во множестве промышленных процессов, позволяя получить оптически активный продукт (или полупродукт) с высоким избытком энантиомера (и.э.). В частности, витамин E, (2*R*,4'*R*,8'*R*)- α -токоферол, получают в несколько стадий, при этом асимметрическая изомеризация исходного аллиламина и асимметрическое гидрирование промежуточного продукта – аллилового спирта, катализируются хиральным Ru-BINAP-комплексом [10].



Комплекс рутения $[\text{RuCl}(\text{S-BINAP})](\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cl}$ катализирует асимметрическое гидрирование в стадии синтеза хиральных мономеров для деградируемых биополимеров, а также в промышленном синтезе интермедиатов антибиотиков на основе β -лактама [10, 11].



Высокий потенциал Ru-BINAP катализатора был продемонстрирован в получении множества лекарственных препаратов и их интермедиатов. Например, статин – лекарство для понижения холестерина, или L-трео-3,4-дигидроксибензилсерин (L-DOPS), применяемый для коррекции артериального давления [11, 12], синтезированы с участием названного катализатора.

В последние два десятилетия широкое развитие получил синтез оптически активных диаминов и аминокислот с sp^3 -гибридизованными азотными дентатными атомами, не подвергаю-

щихся окислению в координационной сфере переходных металлов, но в то же время сохраняющих высокую стереогенность [8, 13, 14]. Диапазон катализируемых реакций также заметно расширился. Поскольку активность и селективность хиральных комплексов переходных металлов в асимметрическом ГПВ (АГПВ) в значительной степени зависят от их структуры, тщательный выбор дизайна лигандов крайне важен.

В настоящем обзоре приведены данные по наиболее эффективным металлокомплексным катализаторам АГПВ, разработанным в последние 10–15 лет. Лиганды сгруппированы по дентатности с акцентом на азотсодержащие соединения.

Хиральные лиганды для асимметрического гидрирования с переносом водорода.

Бидентатные лиганды. Самые популярные катализаторы для ГПВ – комплексы Ru, Rh и Ir, содержащие различные типы лигандов с атомами азота, фосфора, кислорода и серы в качестве дентатных, например, металл-N-гетероциклические, полусэндвичевые, мультидентатные и их комбинации.

Машима с соавторами [7] установили, что комплексы: $\eta^5\text{-Cp}^*\text{-RuCl}_2(\text{TsDPEN})$, 1, [15], $\eta^5\text{-Cp}^*\text{MCl}(\text{TsDPEN})$, где M = Rh (2), Ir (3), TsDPEN (4), изоэлектронны с комплексом ($\eta^6\text{-arene})\text{RuCl}(\text{TsDPEN})$, 5, эффективным в АГПВ кетонов и иминов [8], что вызвало последующие исследования комплексов: 2, 3 и 5 [9], а также комплексов с 1, 2 – TsCYDN 6 [16] и β -аминоспиртами 7 [17]. (рис. 1).

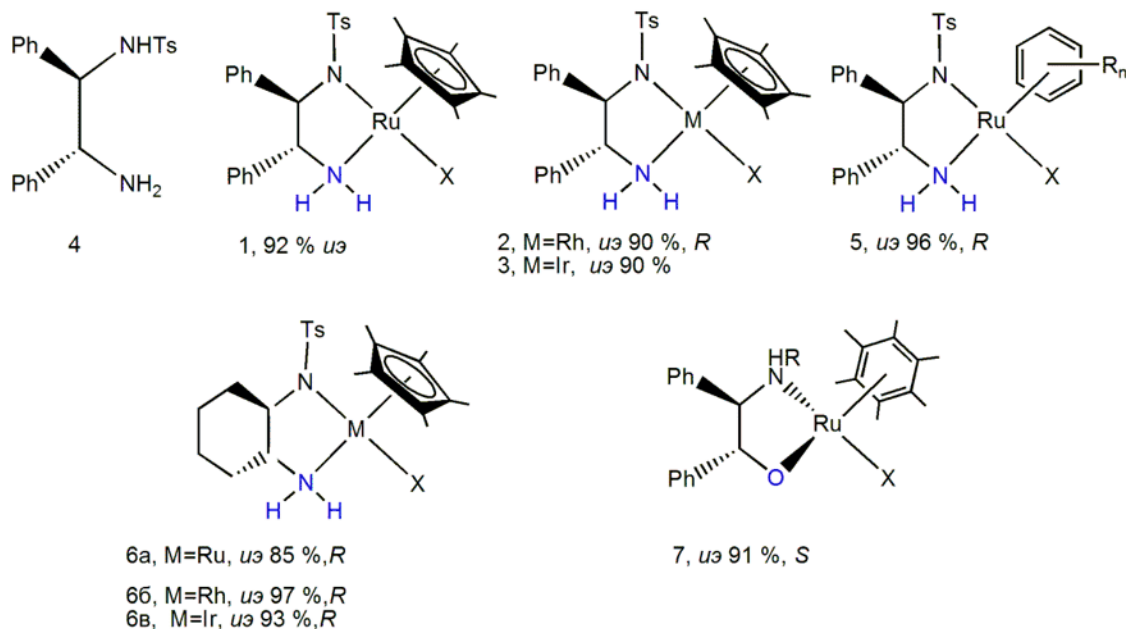


Рис. 1. Ареновые и пентаметилциклопентадиеновые комплексы с лигандами TsDPEN 4 и TsCYDN 6

Fig. 1. Arene and pentamethylcyclopentadiene complexes with ligands TsDPEN 4 and TsCYDN 6

Комплексы 2 и 3 с (1*S*,2*S*)-TsDPEN-лигандом являются прекурсорами катализатора АГПВ ацетофенона (АФ), 2-ацетонафтона, 1-тетралона и 1-инданона и приводят к образованию (*S*)-1-фенилэтанола (90 % *у.э.*), (*S*)-1-(2-нафтил)-этанола (85 % *у.э.*), (*S*)-1-тетралолола (97 % *у.э.*) и (*S*)-инданолола (99 % *у.э.*) соответственно [17]. Комплексы 6а, б, в получены взаимодействием (*R,R*)-TsCYDN с [RuCl₂(*p*-cymole)]₂ 8, [Cr*RhCl₂]₂ 9а, и [Cr*IrCl₂]₂ 9б соответственно при 40 °С в течение часа. Конфигурация *у.э.* и 1-фенетола

приведены на рис. 1.

α -Хлорированный ацетофенон, медленно восстанавливающийся в присутствии Ru-BINAP-комплекса, легко гидрируется на комплексе 3 смесью триэтиламин:формиат (ТЭАФ) [18] (рис. 2). Оптически активный хлор-1-фенилэтанол преобразуется в хиральный оксид стирола при обработке 4М водным раствором NaOH без потери *у.э.* В частности, оксид (*S*)-*m*-хлорстирола, ключевой интермедиат для синтеза β -3-адреноблокаторов, легко образуется по этой реакции.

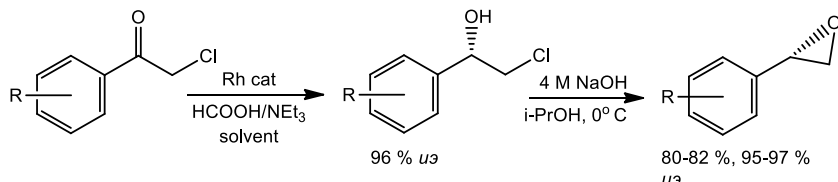


Рис. 2. АГПВ α -хлорацетофенонов на хиральном комплексе 3 и получение оксида (*S*)-*m*-хлорстирола

Fig. 2. ATH of α -chloroacetophenones over chiral complex 3 and obtainig of (*S*)-*m*-chlorostyrene oxide

Лекарственные антигистаминные препараты – бепотастина бесилат и карбиноксамин – содержат замещенный (*S*)-4-хлорфенилпиридилметанольный фрагмент. Проведено АГПВ замещенных арил-*N*-гетероарилкетонов в присутствии легкодоступного диаминового комплекса иридия (*S,S*)-10 и формиата натрия в каче-

стве источника водорода в смеси H₂O / 2-PrOH (об./об. = 1 : 1). Оптически активные арил-*N*-гетероарилметанола были получены с 98,2 % *у.э.* введением *N*-оксида в качестве удаляемого орто-заместителя (рис. 3). Методика успешно применена в синтезе безилата бепотастина с общим выходом 51 % и 99,9 % *у.э.* [19].

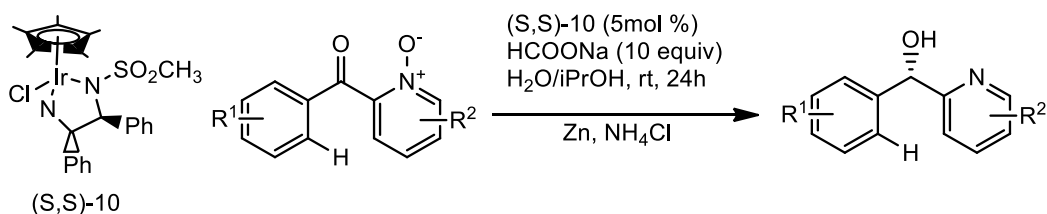


Рис. 3. Синтез оптически активных арил-*N*-гетероарилметанолов

Fig.3. Synthesis of optically active aryl-*N*-heteroarylmethanols

Большое разнообразие природных аминокислот привело к интенсивному исследованию систем [Ru^{II}(арен)(β -аминоспирт)] для замены сложных в синтезе хиральных диаминов на аминокислоты, повышения активности катализатора и расширения сферы реакции АГПВ. Комплекс рутения (II) 7, формирующийся *in situ* из [RuCl₂(η^6 -C₆Me₆)]₂, (1*S*,2*S*)-2-метиламино-1,2-дифенилэтанола 11 и КОН – эффективный катализатор для АГПВ производных АФ в (*S*)-энантиомеры с *у.э.* 91 % [17].

Природа заместителя R¹ в аминокислотах на основе (1*S*,2*R*)-норэфедрина (11а, б, в) существенно влияет на эффективность комплекса [Ru^{II}(бензол)(β -аминоспирт)] в реакции АГПВ *трет*-бутилацетофенона [20] (рис. 4). Высокая скорость реакции наблюдалась в при-

сутствии эфедрина 11а с *у.э.* 44 % (*S*)-энантиомера продукта, соответствующий первичный амин 11б приводил к *у.э.* 32 %, *N*-бензилзамещенный лиганд 11в вызвал увеличение *у.э.* до 68 %.

В присутствии комплекса [RuCl₂(η^6 -*p*-cymene)]₂ и лиганда (1*R*,2*S*)-(+)-*цис*-1-амино-2-инданол, (1*R*,2*S*)-(+)- 12 в 2-пропанол при комнатной температуре с 70 % выходом и 91 % *у.э.* образуется *S*-(-)-1-фенилэтанол [21]. *n*-Цимол превосходит бензол и мезитил в серии ароматических групп в составе катализатора. С этим же комплексом рутения с β -аминоспиртом на основе изосорбида 13 (см. рис. 3) в АГПВ АФ получено 94 % конверсии и 91 % *у.э.* (*S*)-1-фенилэтанола. С комплексом [Ir(cod)Cl]₂ получены более скромные результаты – 51 % *у.э.* [22].

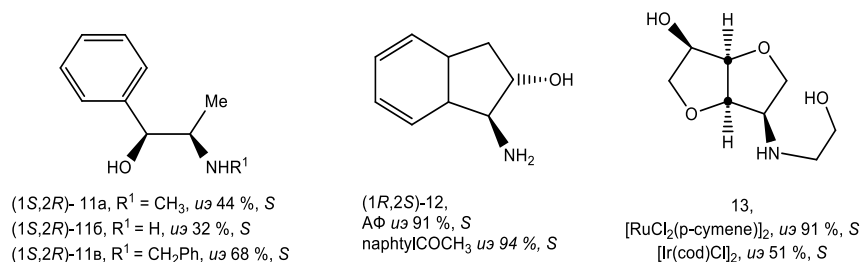


Рис. 4. Хиральные аминоспирты на основе природных соединений

Fig. 4. Chiral amino alcohols based on natural compounds

В органическом синтезе часто применяются природные монотерпены, (-)-α- и (-)-β-пинены и (+)-лимонен [23, 24]. В качестве ценного компонента в пищевых добавках, лекарственных препаратах, косметике и агрохимикатах [25] широко применяются оба энантиомера лимонена и дипентен. С химической точки зрения лимонен привлекателен как исходный реагент для синтеза хиральных лигандов. Например, разработан синтетический путь к новому семейству энантиомерно чистых моно-*N*-тозилированных 1,2-диаминов на основе (R)-(+)-лимонена, (+)-14. Лиганды в составе рутениевых комплексов 15, 16 эффективны в АГПВ ароматических кето-

нов и иминов. В частности, в присутствии комплекса 15 получены *и.э.* до 93 % в ГПВ АФ (рис. 5).

Комплексы Rh (III) и Ir (III), изоэлектронные Ru (II) комплексам, эффективны в АГПВ ряда кетонов и иминов. Например, родиевые комплексы с диаминами и аминоспиртами в качестве лигандов были запатентованы фирмой *Avesia* (Великобритания) [26] и коммерциализированы под названием «CATHy» (Catalytic Asymmetric Transfer Hydrogenation), 17 [11]. Катализатор «CATHy», как и его рутениевый аналог, активны в восстановлении кетонов и иминов формиатными системами (рис. 6).

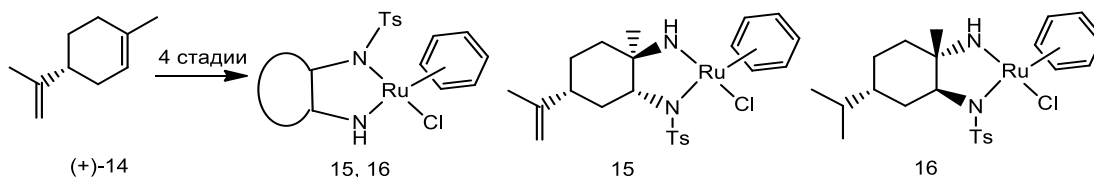


Рис. 5. Рутениевые комплексы с лигандами на основе (R)-(+)-лимонена

Fig. 5. Ruthenium complexes with ligands based on (R) - (+) – limonene

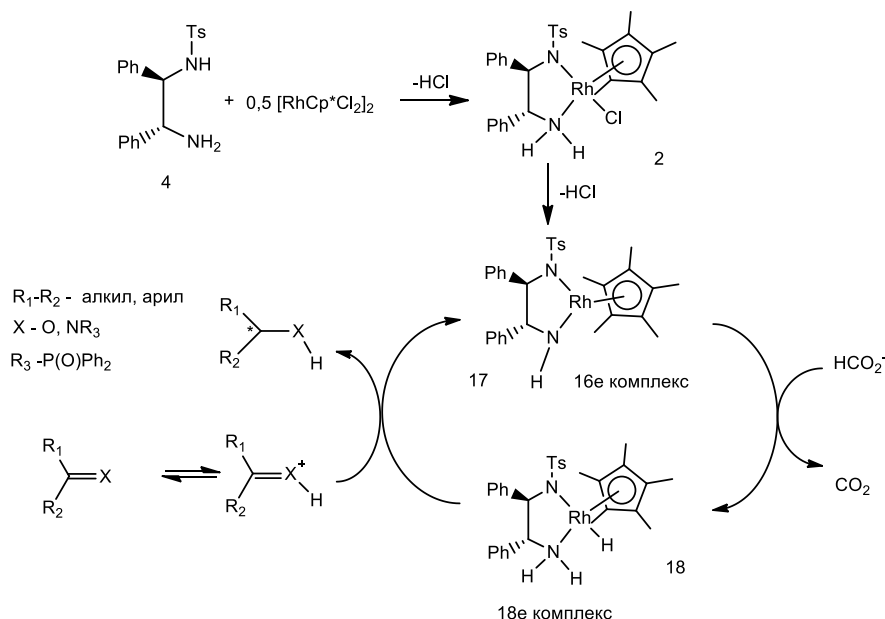


Рис. 6. Формирование катализатора CATHy и предполагаемый механизм процесса АГПВ

Fig. 6. CATHy catalyst formation and the proposed mechanism of ATH process

Электронный комплекс 17, образующийся по схеме, представленной на рис. 6, при взаимодействии с формиат-анионом переходит в гидридный комплекс 18, который в АГПВ пара-фтор-ацетофенона приводит к (S)-1-пара-фторфенилэтанолу с *и.э.* 96 %, а в АГПВ тетралона комплекс 1-(R)-амино-2-(S)-гидроксилинданилпентаметилциклопентадиенилродий (III)-хлорид, 19, дает (R)-1-тетралол с *и.э.* 97 %, частота оборотов катализатора составляет 500–2500 ч⁻¹ [11] (рис. 7).

Результаты, полученные при восстановле-

нии большого ассортимента производных АФ с использованием комплексов типа [RuCl₂(дифосфин)(диамин)], хорошо известны, так как обсуждаемые катализаторы Нойори впоследствии нашли широкое применение в промышленности [27].

Утепова с сотрудниками [28] изучала хиральные ферроценильные лиганды типа 20 в сочетании с комплексом RuCl₂(PPh₃)₃ в АГПВ ацетофенона. (R)-1-фенилэтанол выделен с 20 % выходом и *и.э.* более 99 % (рис. 8).

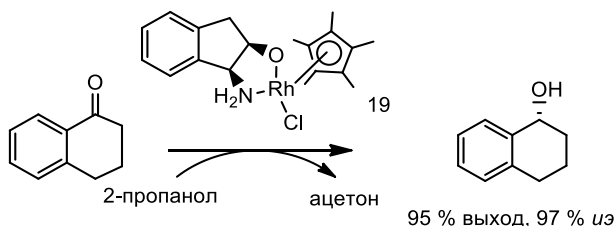


Рис. 7. ГПВ тетралона на комплексе 1-(R)-амино-2-(S)-гидроксилинданилпентаметилциклопентадиенилродий (III)хлорид

Fig. 7. ATH of tetralone over complex 1- (R) -amino-2- (S) –hydroxylindanylpentamethylcyclopentadienylrhodium (III)chloride

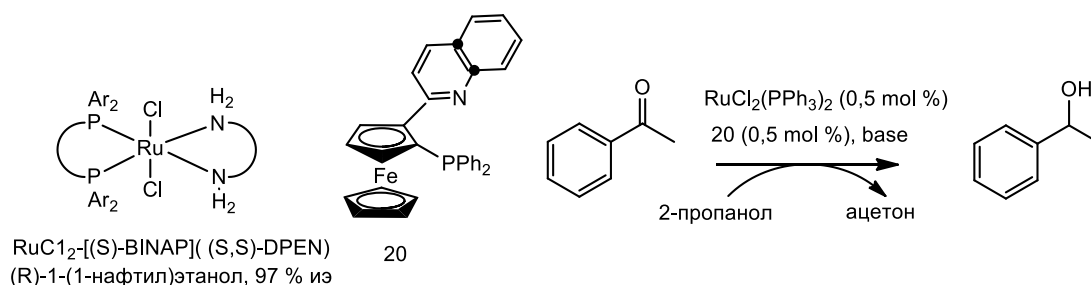


Рис. 8. Комплексы рутения с лигандами (S)-BINAP, (S,S)-DPEN) и 20

Fig. 8. Ruthenium complexes with ligands (S)-BINAP, (S,S)-DPEN) and 20

Триденатные лиганды. В качестве триденатных оптически активных лигандов в катализируемом RuCl₂(PPh₃)₃ АГПВ АФ от 2-пропанола Бруннером с коллегами [29] были оценены пиридиновые производные аминафтаола – образующийся при взаимодействии (S)-амино-

нафтаола с 2-пиридинкарбоксальдегидом имин (S)-2-(2-пиридинилметиленамино)-2'-гидрокси-1,1'-бинафтил, (S)-21 и полученный восстановлением последнего амин (S)-2-(2-пиридинилметиленамино)-2'-гидрокси-1,1'-бинафтил, (S)-22 (рис. 9).

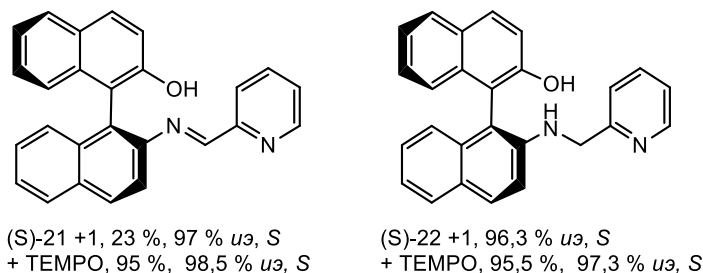


Рис. 9. Химические структуры триденатных N,N,O-лигандов на основе 2-амино-1,1'-бинаффт-2-ола и пиридинового остатка

Fig. 9. Chemical structures of tridentate N, N, O – ligands based on 2-amino-1,1'-binaphth-2-ol and pyridine residue

(S)-1-фенилэтанол образуется с *у.э.* 96,3 % на комплексе Ru с (S)-22 при 28 °C [30]. Основание Шиффа (S)-21 в тех же условиях приводит к (S)-1-фенилэтанолу с *у.э.* в 97 %. Добавление 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида (TEMPO) и триметиламиноксида (ТМАО) вызывает повышение *у.э.* до 98,5 % *у.э.*, вероятно, в результате окисления добавками свободного PPh_3 и последующего сдвига равновесия диссоциации комплекса рутения до менее насыщенных комплексов (см. рис. 9).

Кларк и др. применяли комплекс рутения с тридентатным фосфиндиаминовым *P, N, N*-лигандом 23 для восстановления кетонов со стерически затрудненными заместителями. В АГПВ трет-бутилфенилкетона достигнута энантиоселективность до 77 % *у.э.* (S)-продукта [31]. Более селективным и активным был комплекс, генерирующийся *in situ* из лиганда 23 и комплекса $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$. Выход продуктов в 100 % получен

в АГПВ циклогексилфенилкетона и 4-пиперидинфенилкетона, с *у.э.* 95 и 98 %, соответственно (рис. 10).

Грюцмахер с коллегами синтезировал уникальный бис-олефиндиаминовый лиганд 24, содержащий кроме DPEN остова, два дибензоциклопентильных фрагмента, что обеспечивало тридентатное *N, N, C = C*-связывание в комплексе Ir(I) [32]. Энантиоселективность реакции ГПВ АФ в присутствии комплекса составляет 82 % *у.э.* (рис. 11).

Катионный комплекс родия с *N*-циклогекс-3-ен-1-ил-5*H*-дибензо-[*a,d*]-циклопентен-5-иламином 25 – высокоактивный катализатор АГПВ АФ. Этанол, редко применяющийся в качестве источника водорода, неожиданно оказался наиболее результативным в ряду изученных спиртов. Даже в условиях низкой загрузки комплекса (Sub/Cat = 100000) ряд кетонов восстанавливается с выходом 98 % и TOF_{50} до 750000 ч^{-1} .

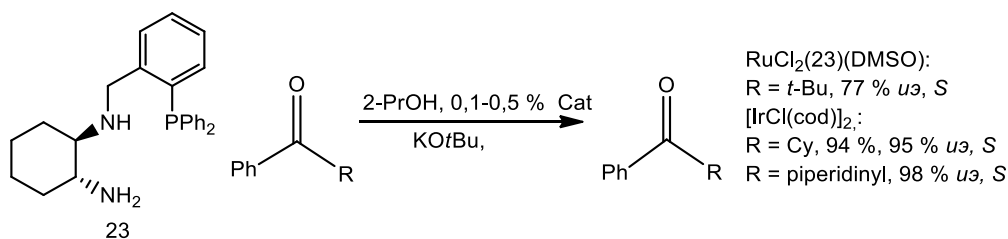


Рис. 10. АГПВ кетонов на комплексах Ru (II) и Ir (I) с *N, N, P* –лигандом 23

Fig. 10. ATH of ketones over complexes Ru (II) and Ir (I) with *N, N, P* –ligand 23

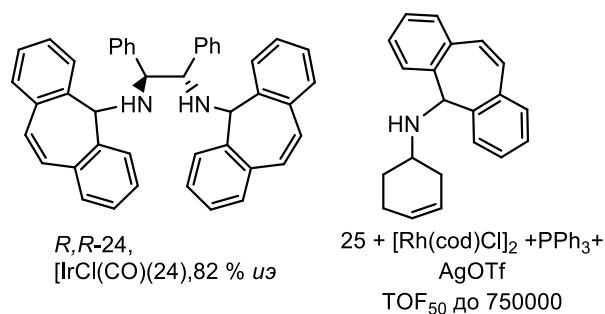


Рис. 11. Тридентатные *N, N, C = C* – и *C = C, N, C = C*-лиганды и эффективность их иридиевых и родиевых комплексов

Fig. 11. Tridentate *N, N, C = C* – and *C = C, N, C = C*-ligands and the effectiveness of their iridium and rhodium complexes

Катализаторы на основе Rh (III), структурные аналоги катализаторов Нойори, содержащие в координационной сфере тетраметилциклопентадиенильные группы, «связанные» («tethered») с тозилдиаминовыми лигандами для увеличения жесткости комплексов (рис. 12), были предложены группой Уиллса [33, 34] для АГПВ кетонов, иминов и других функционализированных субстратов.

Rh (III)-комплексы с лигандами TsDPEN, 26,

и TsCYDN-лигандами, 27, 28, структурно аналогичные рутениевым 29 [35], являются стабильными катализаторами восстановления кетонов с высокими значениями *у.э.* и TON. С комплексом 26, в частности, процесс восстановления завершается для АФ через 100 мин при отношении Sub/Cat = 200, превосходя «nontethered» аналог по характеристикам. Комплексы 26 и 27 эффективно восстанавливают β-хлорокетоны, тетралон, а также проявляют

активность в воде. Комплекс (R,R)-28 высоко активен в АГПВ производных АФ в присутствии ТЭАФ (рис. 13).

Асимметрическое восстановление производ-

ного АФ 30 открывает путь к 2-амино-1-фенил-этанолу 31 – ценному строительному блоку для получения различных фармацевтических соединений [36] (рис. 14).

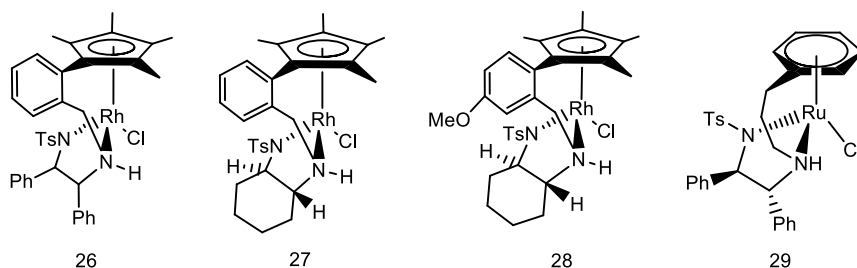


Рис. 12. Тетраметилциклопентадиенильные комплексы Rh (III) с «tethered» тозилдиаминовыми лигандами

Fig. 12. Tetramethylcyclopentadienyl complexes of Rh (III) with «tethered» tosyl-diamine ligands

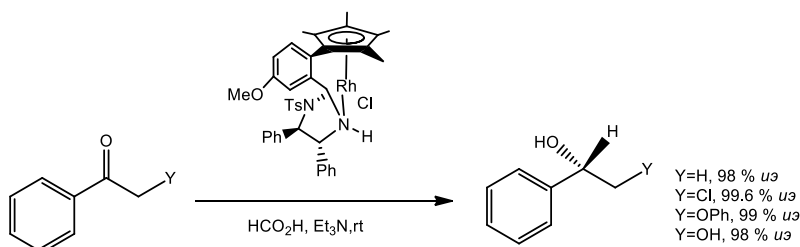


Рис. 13. АГПВ производных АФ в присутствии комплекса (R,R) 28

Fig. 13. ATH of derivatives of APh in the presence of the complex (R, R) 28

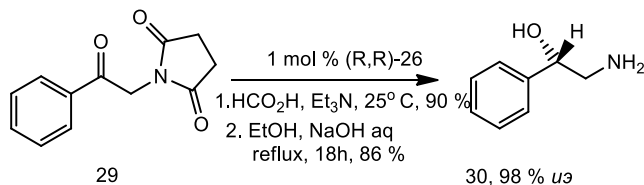


Рис. 14. Асимметрический каталитический синтез 2-амино-1-ФЭ и АГПВ метилфенилформиатов на комплексах (R,R) 26

Fig. 14. Asymmetric catalytic synthesis of 2-amino-1-PhE and ATH of methyl phenyl formates over complexes (R, R) 26

Диегесом и коллегами [0] представлены лиганды на основе тиаминов аминокислот. С системой {32 – [Cp*RhCl₂]} наблюдалось количественное превращение АФ в присутствии NaOiPr и LiCl с и.э. до 94 % S-энантиомера. Ге-

тероароматические прохиральные кетоны, например м-метоксиацетофенон и 2-пиридилметилкетон, трансформируются в соответствующие спирты с высоким и.э.: 97 % R и 99 % S соответственно (рис. 15).

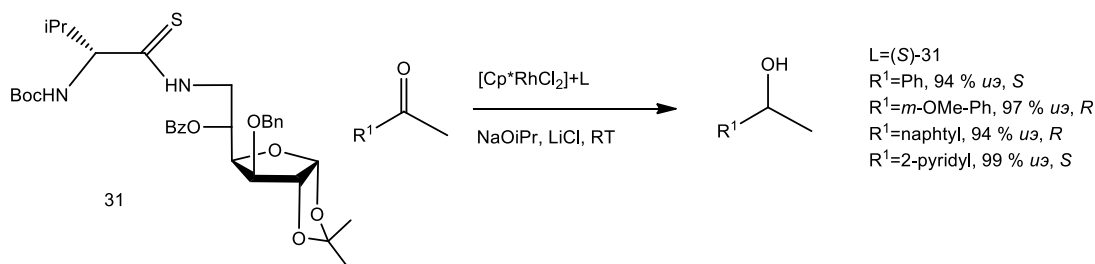


Рис. 15. Гидрирование кетонов с системой {31 – [Cp*RhCl₂]}

Fig. 15. Hydrogenation of ketone with system {31 – [Cp*RhCl₂]}

Тетрадентатные лиганды. Гао и коллеги [0] применили тетрадентатные *P,N,N,P*-лиганды 32, 33 и 34, в АГПВ, катализируемом комплексными гидридами Ir или Rh (рис. 16). Одной из наиболее эффективных была каталитическая система $[\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3 + 33]$ с конверсией 99 и 97 % *у.э.*

Большое внимание привлекают исследования, где в качестве катализаторов используются комплексы относительно дешевых переходных металлов (Fe, Co и Ni), являющихся альтернативой драгоценным металлам (рис. 16, 17). Однако о процессах АГПВ, катализируемых такими комплексами, сообщается одинаково редко [39–41].

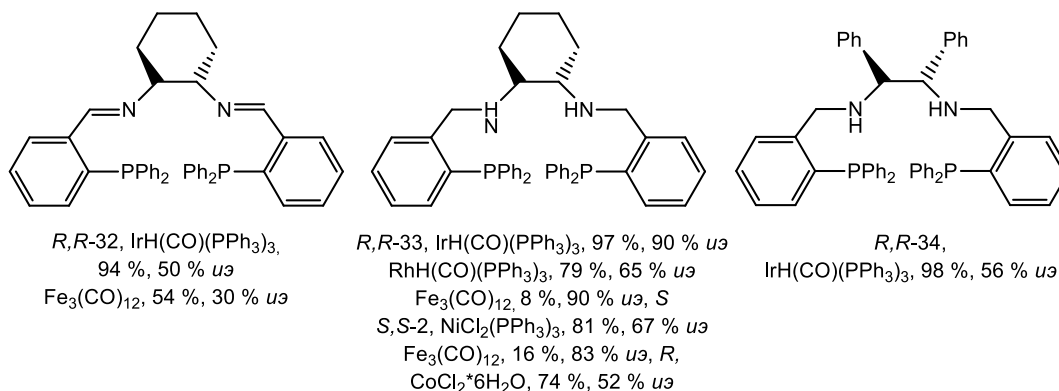


Рис. 16. Эффективность тетрадентатных *P, N, N, P* – донорных лигандов с комплексами родия (I) и иридия (I) в АГПВ АФ

Fig. 16. Efficiency of tetradentate *P, N, N, P* – donor ligands with complexes of rhodium (I) and iridium (I) in ATH of APh

Взаимодействие лигандов *N, P, O*-типа, 35 и 36, а также S,S-33 с комплексом $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ приводит к образованию катализаторов АГПВ ряда кетонов [39, 40] (рис. 17). Для лиганда S,S-33 конверсия составляет 81 % при *у.э.* 67 % (условия реакции: $T = 70^\circ\text{C}$; Sub/Ni = 100; $t = 20\text{--}26$ ч, см. рис. 16). Несмотря на то что

каталитическая активность и стереоселективность *in situ* комплексов Ni уступают характеристикам комплексов Ru и Ir с аналогичными лигандами, следует признать успешность этих исследований, учитывая экономические перспективы, появляющиеся с применением неблагородных металлов.

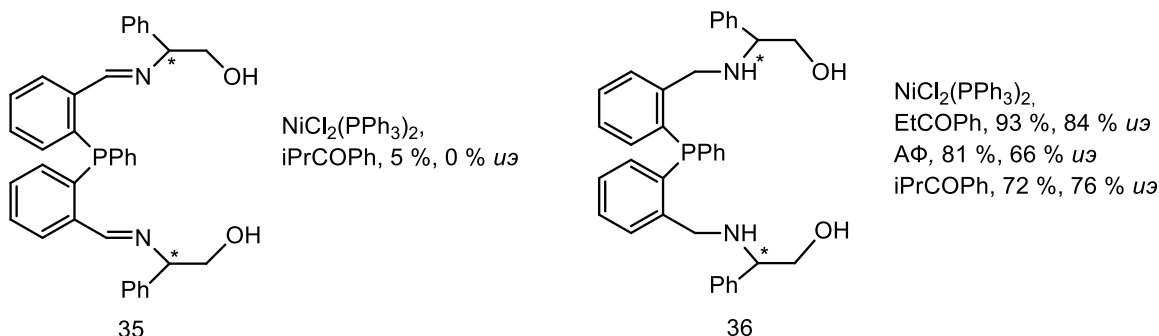


Рис. 17. Эффективность комплексов никеля в АГПВ АФ [39, 40]

Fig. 17. Efficiency of nickel complexes in ATH of APh [39, 40]

В начале 2004 г. появилось первое сообщение об АГПВ кетонов с катализатором, образующимся *in situ* из карбонильного кластера $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, и оптически активного лиганда *P, N, N, P*-типа [41]. Несколько позднее для процесса был предложен уже ряд лигандов *P, N, N, P*- и N_4P_2 -типа, эффективно контролирующей стереохимию на атоме Fe, эффективно передавая хиральную информацию [42]. Среди предложенных лигандов выделяется 22-х членный циклический аминоксифосфин (*R,R,R,R*)-37,

высокоэнантиоселективный в сочетании с карбонильным трехядерным кластером $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (рис. 18). Универсальность катализатора демонстрируется высокой эффективностью как в гидрировании кетонов молекулярным водородом, так и в АГПВ. Ряд ароматических и гетероароматических кетонов, а также β -кетозфиров гладко восстанавливаются с *у.э.* до 99 %. Величина TOF находится в диапазоне значений 660–1900 ч^{-1} , а отношение Sub/Fe составляет 2000–5000 [43].

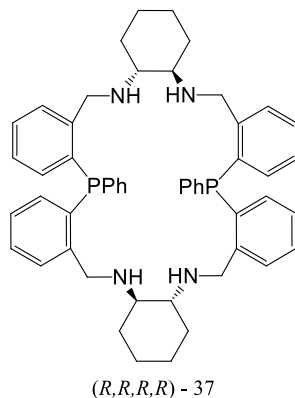


Рис. 18. Хиральный лиганд PNNP-типа (R, R, R, R) -37

Fig. 18. PNNP Type Chiral Ligand (R, R, R, R) -37

АГПВ кетонов, катализируемое карбонил-гидридом $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ в присутствии макроциклического аминоксифина (R,R,R,R)-37, проходило на воздухе с высокой каталитической активностью. Молярное отношение субстрата к катализатору достигало 2000:1, выход – 92 % *у.э.* [44]

Та же группа исследователей [45] применила хиральные S, N, N, S-лиганды 38a, 39. S, N, N, S-лиганд (R,R-386) в сочетании с $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$, в АГПВ АФ от 2-PrOH приводит к 83 % *у.э.* (S)-1-фенилэтанола, гидрирование пропиофенона дает *у.э.* 86 % S-продукта, за-

трудненные кетоны (циклогексилфенон, *i*-пропилфенон, *p*- и *m*-хлорацетофеноны) были восстановлены в АГПВ с *у.э.*, % (96 R, 95 S, 71 S и 58 S) (рис. 19).

Использование лиганда (S,S)- и (R,R)-39 со двойными тионильными группами с комплексом $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ в АГПВ затрудненных кетонов вызывает некоторое ухудшение результатов (циклогексилфенон – 90 % *у.э.* R-продукта, *i*-пропилфенон – 90 % *у.э.* S-продукта) [45]. Диимин (R,R)-38a в сочетании с $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ малоэффективен в АГПВ АФ (27 % конверсии за 17 ч и 5 % *у.э.*).

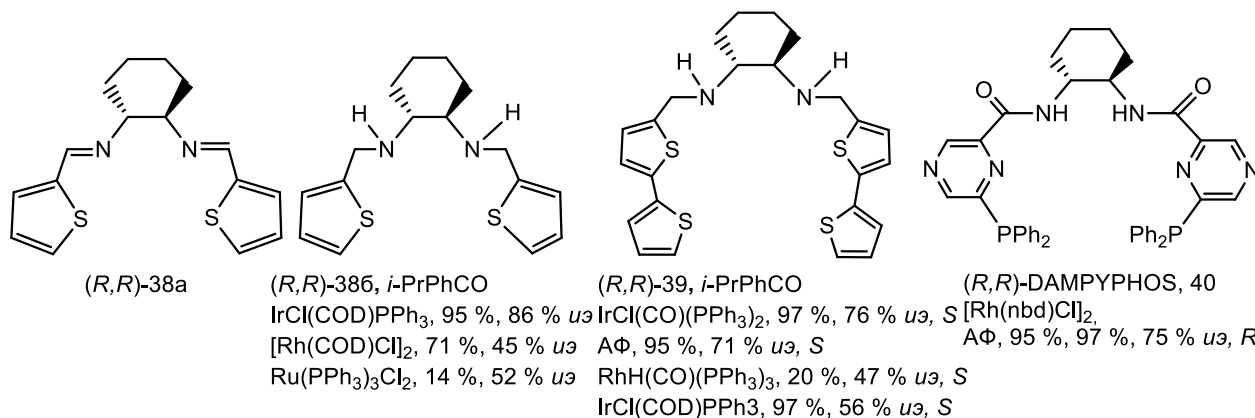


Рис. 19. Эффективность тетраденатных S, N, N, S- и P, N, N, P-донорных лигандов с комплексами родия (I) и иридия (I) в АГПВ АФ [46]

Fig. 19. Efficiency of tetradentate S, N, N, S and P, N, N, P donor ligands with complexes of rhodium (I) and iridium (I) in ATH APh [46]

О синтезе высоко устойчивого на воздухе и в водной фазе гидрофильного фосфина на основе пиразинового фрагмента, (R,R)-DAMPYPHOS, 40, для катализируемого комплексами рутения(II) и родия(I) АГПВ АФ сообщили Никишкин и др. [46]. Нейтральность выгодно отличает лиганд от распространенных сульфонирированных триарилфосфинов, пока-

завших ряд недостатков, среди которых их чувствительность к pH раствора [47], а также снижение стабильности комплекса из-за кулоновского межлигандного отталкивания в результате накопления заряда в координационной сфере металла [48]. Оптимизация условий реакции для системы $\{\text{Rh}_2(\text{nbdc})_2\text{Cl}_2 - (\text{R,R})-40\}$ привела к количественному выходу продукта с

и.э. до 75 % (*R*)-энантиомера.

Хиральные макроциклические лиганды *O, N, N, O*-типа, синтезированные по реакции 1,3-бис-(2-формилфенокси)-2-пропанола с CYDN с гидридным комплексом $[\text{IrHCl}_2(\text{cod})]_2$ *in situ* в АГПВ ароматических кетонов, приводят к соответствующим оптически активным спиртам с

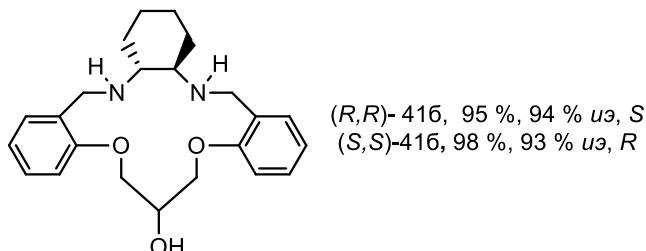
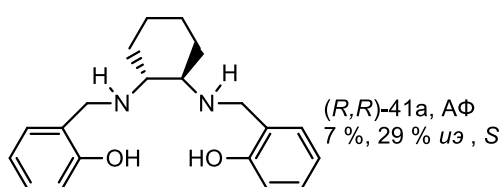


Рис. 20. Эффективность тетраденатных *O, N, N, O*-донорных лигандов с $[\text{IrHCl}_2(\text{cod})]_2$ в АГПВ АФ [49]

Fig. 20. Efficiency of tetradentate *O, N, N, O* donor ligands with $[\text{IrHCl}_2(\text{cod})]_2$ in ATH APH [49]

Таким образом, преимущества азотсодержащих лигандов перед фосфорными аналогами заключаются как в доступности, простоте получения и выделения, устойчивости к деструкции и окислению в координационной сфере переходного металла, так и в не уступающей фосфорсодержащим лигандам активности и селек-

тивности их металлокомплексов. Для замены известных своей эффективностью, но дорогих и менее стабильных моно- и дифосфиновых лигандов в комплексах переходных металлов хиральные *N*-донорные лиганды на основе природных хиральных соединений имеют особую привлекательность.

REFERENCES

1. Ito J-I, Nishiyama H. Recent topics of transfer hydrogenation. *Tetrahedron Lett.* 2014;55:3133–3146. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2014.03.140>
2. Wang D, Astruc D. The Golden Age of Transfer Hydrogenation. *Chemical Reviews.* 2015;115:6621–6686. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00203>
3. Václavík J, Šot P, Vilhanová B, Pecháček J, Kuzma M, Kačer P. Practical Aspects and Mechanism of Asymmetric Hydrogenation with Chiral Half-Sandwich Complexes. *Molecules.* 2013;18(6):6804–6828. <https://doi.org/10.3390/molecules18066804>
4. Foubelo F, Nájera C, Yus M. Catalytic asymmetric transfer hydrogenation of ketones: recent advances. *Tetrahedron: Asymmetry.* 2015;26(15-16):769–790. <https://doi.org/10.1016/j.tetasy.2015.06.016>
5. Noyori R. Asymmetrische Katalyse: Kenntnisstand und Perspektiven (Nobel-Vortrag). *Angewandte Chemie.* 2002;114(12):2108–2123. [https://doi.org/10.1002/1521-3757\(20020617\)114:12<2108::AID-ANGE2108>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1521-3757(20020617)114:12<2108::AID-ANGE2108>3.0.CO;2-Z)
6. Knowles WS. Asymmetrische Hydrierungen (Nobel-Vortrag). *Angewandte Chemie.* 2002;114(12):2096–2107. [https://doi.org/10.1002/1521-3757\(20020617\)114:12<2096::AID-ANGE2096>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1521-3757(20020617)114:12<2096::AID-ANGE2096>3.0.CO;2-Z)
7. Mashima K, Abe T, Tani K. Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketonic Substrates Catalyzed by $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}$ Complexes ($\text{M} = \text{Rh}$ and Ir) of (1*S*,2*S*)-*N*-(*p*-Toluenesulfonyl)-1,2-diphenylethylenediamine. *Chemistry Letters.* 1998;27(12):1199–1200. <https://doi.org/10.1246/cl.1998.1199>
8. Ikariya T, Murata K, Noyori R. Bifunctional transition metal-based molecular catalysts for asymmetric synthesis. *Organic and Biomolecular Chemistry.* 2006;4(3):393–406. <https://doi.org/10.1039/B513564H>
9. Ikariya T, Blacker AJ. Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones with Bifunctional Transition Metal-Based Molecular Catalysts. *Accounts of Chemical Research.* 2007;40(12):1300–1308. <https://doi.org/10.1021/ar700134q>
10. Akutagawa S. Asymmetric synthesis by metal BINAP catalysts. *Applied Catalysis A: General.* 1995;128(2):171–207. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00097-6](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00097-6)
11. Blaser H, Schmidt E. *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale: Challenges, Approaches and Solutions.* Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, 2004, 454 p. <https://doi.org/10.1002/9783527630639>
12. Murphy SK, Dong VM. Enantioselective Ketone Hydroacylation Using Noyori's transfer Hydrogenation Catalyst. *Journal of the American Chemical Society.* 2013;135(15):5553–5556. <https://doi.org/10.1021/ja4021974>
13. Ito M, Hirakawa M, Murata K, Ikariya T. Hydrogenation of Aromatic Ketones Catalyzed by $(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Ru}$ Complexes Bearing Primary Amines. *Organometallics.* 2001;20(3):379–381. <https://doi.org/10.1021/om000912+>

14. Wang T, Zhuo L-G, Li Z, Chen F, Ding Z, He Y, et al. Highly Enantioselective Hydrogenation of Quinolines Using Phosphine-Free Chiral Cationic Ruthenium Catalysts: Scope, Mechanism, and Origin of Enantioselectivity. *Journal of the American Chemical Society*. 2011;133(25):9878–9891. <https://doi.org/10.1021/ja2023042>
15. Wu XF, Vinci D, Ikariya T, Xiao J. A remarkably effective catalyst for the asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones in water and air. *Chemical Communication*. 2005;35:4447–4449. <http://doi.org/10.1039/B507276J>
16. Malacea R, Poli R, Manoury E. Asymmetric hydrosilylation, transfer hydrogenation and hydrogenation of ketones catalyzed by iridium complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. 2010;254(5-6):729–752. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.09.033>
17. Takehara J, Hashiguchi S, Fujii A, Inoue S, Ikariya T, Noyori R. Amino alcohol effects on the ruthenium(II)-catalysed asymmetric transfer hydrogenation of ketones on propan-2-ol. *Chemical Communication*. 1996;2:233–234. <http://dx.doi.org/10.1039/CC9960000233>
18. Hamada T, Torii T, Onishi T, Izawa K, Ikariya T. A Practical Synthesis of Optically Active Aromatic Epoxides via Asymmetric Transfer Hydrogenation α -Chlorinated Ketones with Chiral Rhodium-Diamine Catalyst. *Tetrahedron*. 2004;60(34):7411–7417. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2004.06.076>
19. Liu Q, Wang C, Zhou H, Wang B, Lv J, Cao L, et al. Iridium-Catalyzed Highly Enantioselective Transfer Hydrogenation of Aryl *N*-Heteroaryl Ketones with *N*-Oxide as a Removable *ortho*-Substituent. *Organic Letters*. 2018;20(4):971–974; <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.7b03878>
20. Everaere K, Mortreux A, Carpentier J-F. Ruthenium (II)-Catalyzed Asymmetric Transfer Hydrogenation of Carbonyl Compounds with 2-Propanol and Ephedrine-Type Ligands. *Advanced Synthesis and Catalysis*. 2003;345(1-2):67–77. <https://doi.org/10.1002/adsc.200390030>
21. Palmer M, Walsgrove T, Wills M. (1R, 2S)-(+)-*cis*-1-amino-2-indanol: An effective ligand for asymmetric catalysis of transfer hydrogenation of ketones. *Journal of Organic Chemistry*. 1997;62(15):5226–5228. <https://doi.org/10.1021/jo970405a>
22. Huynh KD, Ibrahim H, Kolodziej E, Tofano M, Thanh GV. Synthesis of a new class of ligands derived from isosorbide and their application to asymmetric reduction of aromatic ketones by transfer hydrogenation. *New Journal of Chemistry*. 2011;35(11):2622–2631. <http://doi.org/10.1039/C1NJ20588A>
23. Larionov SV, Tkachev AV, Myachina LI, Savel'eva ZA, Glinskaya LA, Klevtsova RF, et al. Synthesis of binuclear complexes of PdCl_2 with chiral α, α' -diamino-*meta*-xylene dioximes H_2L^1 , H_2L^2 , and H_2L^3 , the derivatives of the terpenes (+)-3-carene, (*R*)-(+)-limonene, and (*S*)-(-)- α -pinene. Crystal structure of $[\text{Pd}_2(\text{H}_2\text{L}^1)\text{Cl}_4]$. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2009;35(4):286–295. <https://doi.org/10.1134/S1070328409040095>
24. Binder CM, Bautista A, Zaidlewicz M, Krzeński MP, Olivier A, Singaram B. Dual Stereoselectivity in the Dialkylzinc Reaction Using (-)- β -Pinene Derived Amino Alcohol Chiral Auxiliaries. *Journal of Organic Chemistry*. 2009;74(6):2337–2343. <https://doi.org/10.1021/jo802371z>
25. Mookherjee BD, Wilson RA. Oils, Essential. In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th ed.; Kroschwitz JI, Howe-Grant M. (eds.) John Wiley & Sons: New York. 1993;17:603–674. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1509121913151511.a01>
26. Blacker J, Mellor B. *Transfer hydrogenation process and catalyst*. Patent of Great Britain, no. WO/1998/042643, 1998.
27. Ohkuma T, Ooka H, Hashiguchi S, Ikariya T, Noyori R. Practical enantioselective hydrogenation of aromatic ketones. *Journal of the American Chemical Society*. 1995;117(9):2675–2676. <https://doi.org/10.1021/ja00114a043>
28. Utepova IA, Serebrennikova PO, Streltsova MS, Musikhina AA, Fedorchenko TG, Chupakhin ON, et al. Antonchick A.P. Enantiomerically Enriched 1,2-P,N-Bidentate Ferrocenyl Ligands for 1,3-Dipolar Cycloaddition and Transfer Hydrogenation Reactions. *Molecules*. 2018;23(6):1311–1322. <https://doi.org/10.3390/molecules23061311>
29. Brunner H, Henning F, Weber M. Enantioselective catalysis. Part 143: Astonishingly high enantioselectivity in the transfer hydrogenation of acetophenone with 2-propanol using Ru complexes of the Schiff base derived from (*S*)-2-amino-2-hydroxy-1,1-binaphthyl (NOBIN) and 2-pyridinecarbaldehyde. *Tetrahedron Asymmetry*. 2002;13(1):37–42. [https://doi.org/10.1016/S0957-4166\(02\)00029-0](https://doi.org/10.1016/S0957-4166(02)00029-0)
30. Diaz-Valenzuela MB, Phillips SD, France MB, Gunn ME, Clarke M. Enantioselective Hydrogenation and Transfer Hydrogenation of Bulky Ketones Catalysed by a Ruthenium Complex of a Chiral Tridentate Ligand. *Chemistry – A European Journal*. 2009;15(5):1227–1232. <https://doi.org/10.1002/chem.200801929>
31. Fuentes Garcia JA, Carpenter I, Kann N, Clarke ML. Highly enantioselective hydrogenation and transfer hydrogenation of cycloalkyl and heterocyclic ketones catalysed by an iridium complex of a tridentate phosphine-diamine ligand. *Chemical Communications*. 2013;49(87):10245–10247. <https://doi.org/10.1039/C3CC45545A>
32. Zweifel T, Scheschke D, Ott T, Vogt M, Grutzmacher H. Chiral [Bis(olefin)amine]rhodium(I) Complexes – Transfer Hydrogenation in Ethanol. *European Journal of Inorganic Chemistry*. (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft). 2009; 2009(36):5561–5576. <https://doi.org/10.1002/ejic.200900875>
33. Matharu DS, Martins JED, Wills M. Asymmetric Transfer Hydrogenation of C = O and C = N Bonds by Tethered Rh^{III} Catalysts. *Chemistry – An Asian Journal*. 2008;3(8-9):1374–1383. <https://doi.org/10.1002/asia.200800189>
34. Hayes AM, Morris DJ, Clarkson GJ, Wills M. A Class of Ruthenium(II) Catalyst for Asymmetric

Transfer Hydrogenations of Ketones. *Journal of the American Chemical Society*. 2005;127(20):7318–7319. <https://doi.org/10.1021/ja051486s>

35. Matharu DS, Morris DJ, Kawamoto AM, Clarkson GJ, Wills M. A Stereochemically Well-Defined Rhodium(III) Catalyst for Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones. *Organic Letters*. 2005;7(24):5489–5491. <https://doi.org/10.1021/ol052559f>

36. Tanielyan SK, Martin N, Alvez G, Augustine RL. Two Efficient Enantioselective Syntheses of 2-Amino-1-phenylethanol. *Organic Process Research and Development*. 2006;10(5):893–898. <https://doi.org/10.1021/op060122x>

37. Coll M, Pàmies O, Adolfsson H, Diéguez M. Second-Generation Amino Acid Furanoside Based Ligands from D-Glucose for the Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones. *ChemCatChem*. 2013;5(12):3821–3828. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300456>

38. Dong Z-R, Li Y-Y, Chen J-S, Li B-Z, Xing Y, Gao J-X. Highly Efficient Iridium Catalyst for Asymmetric Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones under Base-Free Conditions. *Organic Letters*. 2005;7(6):1043–1045. <https://doi.org/10.1021/ol047412n>

39. Dong ZR, Li Y-Y, Yu S-L, Sun GS, Gao J-X. Asymmetric transfer hydrogenation of ketones catalyzed by nickel complex with new PNO-type ligands. *Chinese Chemical Letters*. 2012;23(5):533–536. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2012.02.005>

40. Li Y-Y, Yu S-L, Shen W-Y, Gao J-X. Iron-, Cobalt-, and Nickel-Catalyzed Asymmetric Transfer Hydrogenation and Asymmetric Hydrogenation of Ketones. *Accounts of Chemical Research*. 2015;48(9):2587–2598. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00043>

41. Chen JS, Chen LL, Xing Y, Chen G, Shen WY, Dong ZR, et al. Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones Catalyzed by Chiral Carbonyl Iron Systems. *Acta Chimica Sinica*. 2004;62(18):1745–1750.

42. Yu S, Shen W, Li Y, Dong Z, Xu Y, Li Q, et al. Iron-Catalyzed Highly Enantioselective Reduction of Aromatic Ketones with Chiral P₂N₄-Type Macrocy-

cles. *Advanced. Synthesis and Catalysis*. 2012;354(5):818–822. <https://doi.org/10.1002/adsc.201100733>

43. De Luca L, Passera A, Mezzetti A. Asymmetric Transfer Hydrogenation with a Bifunctional Iron(II) Hydride: Experiment Meets Computation. *Journal of the American Chemical Society*. 2019;141(6):2545–2556. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b12506>

44. Zhang W-J, Ruan S-H, Shen W-Y, Wang Z, An D-L, Li Y-Y, et al. Highly Enantioselective Reduction of Ketones in Air Catalyzed by Rh-Based Macrocycles. *Catalysis Communication*. 2019;119(10):153–158. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.10.030>

45. Zhang X-Q, Li Y-Y, Dong Z-R, Shen W-Y, Cheng Z-B, Gao J-X. Asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones with chiral diaminothiophene/iridium catalyst systems. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2009;307(1-2):149–153. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.03.019>

46. Nikishkin NI, Huskens J, Verboom W. Hydrophilic pyrazine-based phosphane ligands: synthesis and application in asymmetric hydride transfer and H₂-hydrogenation of acetophenone. *Tetrahedron letters*. 2013;54(14):1857–1861. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.01.108>

47. Horvath HH, Joo F. Stereoselective homogeneous catalytic hydrogenation of disubstituted alkynes in aqueous-organic biphasic media. *React. Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 2005;85(2):355–360. <https://doi.org/10.1007/s11144-005-0281-7>

48. Snelders DJM, Siegler MA, von Chrzanowski LS, Spek AL, van Koten G, Klein Gebbink RJM. Coulombic inter-ligand repulsion effects on the Pt(II) coordination chemistry of oligocationic, ammonium-functionalized triarylphosphines. *Dalton Transactions*. 2011;40(11):2588–2600. <https://doi.org/10.1039/C0DT01105c>

49. Chen G, Xing Y, Zhang H, Gao J-X. Synthesis of novel chiral macrocyclic ONNO-type ligands and use in asymmetric transfer hydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2007;273(1-2):284–288. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.04.017>

Критерии авторства

Бадырова Н.М., Ниндакова Л.О. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Бадырова Н.М., Ниндакова Л.О. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Contribution

Nataliya M. Badyrova, Lidiya O. Nindakova carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Nataliya M. Badyrova, Lidiya O. Nindakova have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Conflict of interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Бадырова Наталия Моисеевна,

к.х.н., доцент,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
✉e-mail: n.m.badyrova@ex.istu.edu

Ниндакова Лидия Очировна,

д.х.н., старший научный сотрудник, профессор,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
e-mail: nindakova@istu.edu

AUTHORS' INDEX

Nataliya M. Badyrova,

Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk 664074,
Russian Federation,
✉e-mail: n.m.badyrova@ex.istu.edu

Lidiya O. Nindakova,

Dr. Sci. (Chemistry), Senior Researcher, Professor,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk 664074,
Russian Federation,
e-mail: nindakova@istu.edu