

Л. И. Матненко, Л. А. Мосолова, В. И. Бинюков,
Е. М. Миль, О. В. Стоянов, Х. Э. Харлампи, Г. Е. Зайков

СЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛКИЛАРЕНОВ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ.

РОЛЬ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР В МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИЗА

КОМПЛЕКСАМИ НИКЕЛЯ $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 \cdot \text{NaSt} \cdot \text{PhOH}$

Ключевые слова: гомогенный катализ, окисление, молекулярный кислород, этилбензол, α -фенилэтилгидропероксид, бис(ацетилацетонат) никеля (II), PhOH, N-метилпирролидон-2, NaSt; метод АСМ, супрамолекулярные нано структуры.

Обсуждается селективное каталитическое окисление алкиларенов молекулярным кислородом в соответствующие гидропероксиды с применением предложенного авторами метода модификации гомогенных катализаторов, комплексов никеля, добавками экстра лигандов – модификаторов. Рассматривается феномен необычно высокой каталитической активности тройных комплексов $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 \cdot \text{L}^2 \cdot \text{PhOH}$, включающих в качестве активирующих лигандов электронодонорный лиганд L^2 и фенол, формирующихся *in situ* в процессе селективного окисления этилбензола молекулярным кислородом в α -фенилэтилгидропероксид (ФЭГ), катализируемом трехкомпонентной системой $\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 + \text{L}^2 + \text{PhOH}\}$. Исследуется механизм действия тройных комплексов $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 \cdot \text{NaSt} \cdot \text{PhOH}$ в процессе селективного окисления этилбензола. С использованием метода АСМ (Атомно-силовой микроскопии) исследуется возможность образования устойчивых супрамолекулярных структур на основе тройных комплексов $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 \cdot \text{NaSt} \cdot \text{PhOH}$, с металлолигандом NaSt в качестве L^2 .

Keywords: homogeneous catalysis, oxidation, molecular oxygen, ethylbenzene, α -phenyl ethyl hydroperoxide, bis (acetylacetonate) nickel (II), PhOH, N-methylpyrrolidone-2, NaSt; AFM, supramolecular nano structures.

The method proposed by the authors of a modification of the homogeneous catalysts, nickel complexes, with use of the addition of exo ligands – modifiers for selective catalytic oxidation with molecular oxygen alkylarene to hydroperoxides is discussed. The phenomenon of unusually high catalytic activity of triple complexes $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 \cdot \text{L}^2 \cdot \text{PhOH}$, including as activating ligands electron donating ligand L^2 and phenol, formed in the selective ethylbenzene oxidation to α -phenyl ethyl hydroperoxide, catalyzed with triple system $\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 + \text{L}^2 + \text{PhOH}\}$, is examined. The mechanism of action of the triple complexes in the selective oxidation of ethylbenzene is researched. The possibility of formation of stable supramolecular structures based on ternary complexes $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 \cdot \text{NaSt} \cdot \text{PhOH}$ with metallogand NaSt as L^2 has been investigated with use of the AFM (atomic force microscopy) method.

Введение

Селективное окисление углеводородов в целевые продукты с использованием в качестве окислителя молекулярного кислорода является приоритетным направлением катализа и предполагает использование металлокомплексных катализаторов. Одной из наиболее трудных задач является селективное окисление углеводородов в гидропероксиды, являющиеся первичными продуктами окисления. Высокая каталитическая активность большинства используемых катализаторов в распаде ROOH не позволяла до настоящего времени предложить селективные катализаторы окисления в гидропероксиды [1]. Вместе с тем проблема селективного окисления алкиларенов, таких как этилбензол и кумол в ROOH требует создания эффективных катализаторов этих процессов в связи с использованием ROOH в многотоннажных производствах (10^6 тонн/год) - мономеров пропилен оксида и стирола (α -фенил этил гидропероксид (ФЭГ)), или - фенола и ацетона (гидропероксид кумила) [1]. Кроме реализованных в работах авторов каталитических систем, до настоящего времени не были предложены эффективные катализаторы селективного окисления этилбензола в α -фенил этил гидропероксид, хотя процесс окисления этилбензола хорошо изучен, ему посвящено большое число публикаций и монографий [2,3].

В последние десятилетия возрос интерес к ферментативному катализу и исследованию возможности моделирования биологических систем, способных проводить селективное внедрение атомов кислорода по C–H связи органических молекул (моно - и диоксигеназы) [3]. Механизм действия диоксигеназ, известных в н. вр., которые катализируют окисление ограниченного числа относительно активных субстратов, используется в биомиметическом катализе, главным образом, для региоселективного окисления легко окисляемых углеводородов – спиртов, альдегидов, фенолов и других. К сожалению, неизвестны диоксигеназы, способные осуществлять реакции диоксигенирования алканов [3].

До недавнего времени соединениям никеля в качестве гомогенных катализаторов окисления углеводородов уделялось значительно меньше внимания, чем соединениям таких металлов, как, например, кобальт, марганец, медь. Вместе с тем для решения проблемы управления скоростью и селективностью процессов окисления алкиларенов в соответствующие гидропероксиды соединения никеля в качестве катализаторов представлялись наиболее перспективными, поскольку никелевый катализатор менее эффективен в распаде гидропероксида по сравнению с соединениями кобальта, меди [3].

В наших работах впервые проведено систематическое исследование механизма катализа комплексами никеля реакций окисления алкиларенов молекулярным кислородом в отсутствие и в присутствии лигандов-модификаторов [2,3].

Катализ процессов окисления комплексами никеля, исследование структуры и каталитической активности комплексов никеля вызывает повышенный интерес исследователей в последние годы в связи с открытием никельсодержащих ферментов. Это, например, уреазы с биядерным комплексом никеля с N/O-донорными лигандами в составе активного центра фермента; окислительно-восстановительные ферменты метил-S-коэнзим-M-редуктазы с кофактором тетра-аза-макроциклическим комплексом никеля с гидрокорфином, $\text{Ni}(\text{I})\text{F}_{430}$, $[\text{NiFe}]$ гидрогеназа с комплексом $\text{Ni}(\text{III})$ в составе активного центра; никельсодержащий фермент супероксиддисмутаза, включающий каталитический цикл $\text{Ni}(\text{II}) \leftrightarrow \text{Ni}(\text{III})$ [3]. Поэтому весьма актуальным является исследование механизма активации комплексов никеля с помощью добавок различных электронодонорных лигандов, в том числе макроциклических полиэфиров, моделирующих активные центры ферментов.

В работах Матиенко Л.И. было установлено, что соединения никеля катализируют окисление этилбензола в α -фенил этил гидропероксид (ФЭГ) с достаточно высокой селективностью ($S_{\text{ФЭГ}}: [\text{ФЭГ}] / \Delta[\text{RH}] \cdot 100\% = 70\%$), на начальных стадиях процесса ($C = \Delta[\text{RH}] / [\text{RH}]_0 \cdot 100\% \sim 2\%$). Однако катализатор быстро дезактивируется, происходит превращение соединения никеля из катализатора в ингибитор. При катализе окисления этилбензола бис(ацетилацетонатом) никеля(II) установлено, что ингибирующей частицей является комплекс $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2$ с фенолом (PhOH), который образуется в ходе реакции. Комплекс разрушает гидропероксид гетеролитически, и реагирует с радикалами $\text{RO}_2^\cdot$, обрывая цепи окисления [4].

Установлено, что смеси $\text{Ni}(\text{II})(\text{acac})_2$ с фенолами (простым или 4-трет. бутилфенолом) являются эффективными ингибиторами реакций окисления углеводов различных классов – алкилароматических и парафиновых. [4, Авторское свидетельство СССР. № 530875 (1976 г.), авторы Матиенко Л.И., Майзус З.К.].

На основании исследованного механизма ингибирующей функции комплексов никеля в процессах окисления (этилбензола, кумола) Матиенко Л.И. с соавторами [2,3] впервые был предложен метод модификации катализатора добавками разнообразных электронодонорных лигандов, который позволил не только реактивировать никелевый катализатор, но и значительно увеличить его активность в качестве катализатора селективного окисления алкиларенов в гидропероксиды.

Механизм действия лигандов-модификаторов был установлен, и были

сконструированы новые эффективные катализаторы селективного окисления этилбензола в ФЭГ [2,3]. Наиболее эффективными бинарными системами в качестве катализаторов окисления этилбензола в ROOH являются $\{\text{ML}^1_n + \text{L}^2\}$ ($\text{M}=\text{Ni}$, $\text{L}^1 = \text{acac}$, enamac ионы, L^2 – краун-эфиры, четвертичные соли аммония). Механизм их действия связан с формированием в ходе реакции активных первичных комплексов $(\text{M}^{\text{II}}\text{L}^1_x)(\text{L}^2)_y$ (I макро-стадия окисления) и гетеролигандных комплексов $\text{M}^{\text{II}}_x\text{L}^1_y(\text{L}^1_{\text{ox}})_z(\text{L}^2)_n$ (L^1_{ox} – (OAc) ион) (II макро-стадия окисления) [2,3].

Как правило, при подборе подходящих аксиальных лигандов-модификаторов L^2 , контролирующих активность и селективность металлокомплексных гомогенных катализаторов, внимание исследователей сфокусировано, главным образом, на стерических и электронных свойствах L^2 . При этом наименее исследованы взаимодействия во внешней координационной сфере и роль водородных связей, которыми обычно трудно управлять [5].

Феномен значительного увеличения параметров C (степень конверсии при $S_{\text{ФЭГ}} \sim 90\%$) и максимальной концентрации гидропероксида ($[\text{ФЭГ}]_{\text{max}}$) в случае окисления этилбензола молекулярным кислородом в присутствии трехкомпонентной системы $\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 + \text{L}^2 + \text{PhOH}\}$, по сравнению с катализом бинарной системой $\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 + \text{L}^2\}$ открыт в наших работах. Полученные синергические эффекты увеличения параметров C , $[\text{ФЭГ}]_{\text{max}}$ при введении ингибитора фенола в каталитическую систему $\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 + \text{МП}\}$ свидетельствовали о необычной каталитической активности образующихся тройных комплексов $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 \cdot (\text{L}^2) \cdot (\text{PhOH})$ [2-4]. Таким образом, нами был установлен феномен двоякой роли фенола, координирующегося с комплексом никеля. В отсутствие лиганда L^2 фенол выступает в роли дезактивирующего агента, а комплексы $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 \cdot \text{PhOH}$ являются эффективными ингибиторами окисления [2, 3]. Тройные комплексы никеля, включающие электронодонорный лиганд L^2 и фенол (L^3), $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 \cdot \text{L}^2 \cdot \text{PhOH}$, – эффективные катализаторы окисления этилбензола в ФЭГ.

Анализу механизма окисления этилбензола, катализируемого тройными системами $\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 + \text{L}^2 + \text{PhOH}\}$, исследованию возможности формирования активных устойчивых супрамолекулярных структур на основе тройных комплексов $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 \cdot \text{NaSt} \cdot \text{PhOH}$ посвящена эта работа.

2. Экспериментальная часть

Окисление этилбензола (RH) молекулярным кислородом было изучено при 120°C в стеклянном реакторе барботажного типа в присутствии тройных систем $\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 + \text{L}^2 + \text{PhOH}\}$ ($\text{L}^2 = \text{МП}$, NaSt). Селективность $S_{\text{ФЭГ}}$ и конверсия C этилбензола в ФЭГ в окислении этилбензола была определена, используя формулы: $S_{\text{ФЭГ}} = [\text{ФЭГ}] / \Delta[\text{RH}] \cdot 100\%$ и $C = \Delta[\text{RH}] / [\text{RH}]_0 \cdot 100\%$.

Анализ продуктов окисления. α -Фенил этил гидропероксид анализировали йодометрически.

Побочные продукты: метилфенилкарбинол (МФК), ацетофенон (АФ) и фенол (PhOH), – также как и содержание RH в процессе окисления этилбензола исследовали методом ГЖХ [6]. Концентрацию [PhOH] в продуктах окисления этилбензола определяли как $\{[\text{PhOH}] - [\text{PhOH}]_0\}$, [PhOH] – концентрация фенола в образцах, исследованных ГЖХ, $[\text{PhOH}]_0$ – концентрация фенола, добавленного в реакционную систему.

Общую скорость процесса определяли по скорости накопления продуктов окисления. Была установлена корреляция между расходом RH и накоплением продуктов: $\Delta[\text{RH}] = [\text{ФЭГ}] + [\text{P}] + [\text{PhOH}]$, где $\text{P} = \text{АФ} + \text{МФК}$.

Общую скорость окисления этилбензола (w) и скорости накопления продуктов (w_p) определяли с точностью $\pm 0,5 - 5\%$ методом Wilkinson'a, описанным в [6,7]. Каталитическое окисление этилбензола молекулярным кислородом было выполнено в двухфазной системе O_2 – раствор при кинетическом контроле.

Последовательность образования продуктов ФЭГ, АФ, МФК определяли из зависимости соотношения скоростей накопления продукта при $t \rightarrow 0$. Изменение этих отношений во времени оценивали графическим дифференцированием [6, 7].

AFM SOLVER P47/SMENA/ с кремниевым кантиливером NSG11S (NT MDT) с радиусом кривизны 10 нм, высотой наконечника 10 – 15 μm , и углом конуса $\leq 22^\circ$ использованы в контактном режиме с резонансной частотой 150 кГц. Гидрофобная химически модифицированная кремниевая поверхность была использована с целью исследования возможности связывания с поверхностью и дальнейшего роста за счёт межмолекулярных H-связей супрамолекулярных нано структур на основе гетеролигандных тройных $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2\text{-NaSt-PhOH}$ комплексов. Насыщенный раствор комплекса $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2\text{-NaSt-PhOH}(1:1:1)$ в хлороформе (CHCl_3) был помещён на поверхность, выдерживался некоторое время, а затем растворитель удалялся с поверхности методом центрифугирования.

В ходе сканирования исследуемых образцов было обнаружено, что нано структуры фиксируются на поверхности благодаря H-связям и наблюдается формирование супрамолекулярных нано структур с большой высотой и объёмом за счёт H-связей и, возможно, других нековалентных взаимодействий. В контрольных опытах было показано, что для бинарных систем $\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 + \text{NaSt}\}$ и $\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 + \text{PhOH}\}$ образования подобных структур, превышающих по высоте 2 - 10 нм, не наблюдается.

3. Обсуждение результатов

Как упомянуто выше, мы наблюдали явление значительного увеличения эффективности реакции окисления этилбензола молекулярным кислородом в α -фенилэтилгидропероксид (ФЭГ) в присутствии тройных систем $\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 + \text{L}^2 + \text{PhOH}\}$ ($\text{L}^2 = \text{МП}, \text{MSt}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{Li}$), ГМФА): степени конверсии C (при $\text{S}_{\text{ФЭГ}} \sim 90\%$), и содержания гидропероксида ($[\text{ФЭГ}]_{\text{max}}$), по сравнению с

катализом бинарными системами $\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 + \text{L}^2\}$. При катализе тройной системой величина $\text{S}_{\text{ФЭГ}}$ высока как в начале реакции, так и при существенной глубине процесса (при $\text{C} \gg 10\%$) в отличие от катализа бинарной системой $\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 + \text{L}^2\}$, для которой на зависимости $\text{S}_{\text{ФЭГ}}$ от C есть четкий экстремум: $\text{S}_{\text{ФЭГ,max}} \sim 90\%$ при $\text{C} \sim 8 - 10\%$.

Лучшие результаты были получены в случае применения системы, включающей NaSt в качестве L^2 . Параметры $\text{C} > 35\%$ (при $\text{S}_{\text{ФЭГ,max}} \sim 90\%$), концентрация $[\text{ФЭГ}]_{\text{max}} = 1,6 - 1,8$ моль/л ($\sim 27\text{масс. \%}$), $\text{S} \cdot \text{C} \sim 30,1 \cdot 10^2 (\%,\%)$, намного выше, чем при катализе другими тройными каталитическими системами $\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 + \text{L}^2 + \text{PhOH}\}$ и наиболее активными бинарными системами (Таблица) [2-4]. Эти данные и результаты, полученные при использовании других эффективных тройных систем ($\text{L}^2 = \text{LiSt}, \text{МП}, \text{ГМФА}$) защищены патентом РФ № 2237050, дата регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 17 декабря 2004 г.; авторы Л.И. Матиенко, Л.А. Мосолова, Патентообладатель Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН [2-4].

Таблица 1 - Катализ окисления этилбензола в ФЭГ многокомпонентными системами на основе комплексов никеля, смоделированных в наших работах

Кат	$\text{S}_{\text{ФЭГ}} (\%)$	$\text{C}_{\text{ФЭГ}} (\%)$	$[\text{ФЭГ}]_{\text{max}} (\text{mass}\%)$
$\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{enamac})_2 + 18\text{-краун-6}\}$	≥ 90	20	25
$\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 + 18\text{-краун-6}\}$	≥ 90	20	22
$\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 + \text{Me}_4\text{NBr}\}$	≥ 90	22	21
$\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 + \text{NaSt+PhOH}\}$	90	35	27
$\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 + \text{N-метилпирролидон-2+PhOH}\}$	90	21	21
Промышленный способ получения ФЭГ (окисление этилбензола O_2 или воздухом, давление $\text{P}=35$ bar, $120-140^\circ\text{C}$)	87	15-17	
Известные катализаторы окисления этилбензола (гомогенные и гетерогенные)	≤ 90	5	

Механизм селективного окисления этилбензола молекулярным кислородом в α -фенилэтилгидропероксид в присутствии тройных систем исследовался нами ранее на примере системы $\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 + \text{МП} + \text{PhOH}\}$ ($\text{МП} = \text{N-}$

метилпирролидон-2) [5]. Полученные синергические эффекты увеличения параметра $\tilde{S} \cdot C$ при катализе системой $\{Ni^{II}(acac)_2 + MP\}$ в присутствии ингибитора фенола свидетельствовали о необычной каталитической активности образующихся тройных комплексов $[Ni^{II}(acac)_2 \cdot (L^2) \cdot (PhOH)]$. Для оценки каталитической активности комплексов никеля в качестве катализаторов окисления этилбензола в α -фенил этил гидропероксид мы предложили использовать параметр $\tilde{S} \cdot C$. Здесь $\tilde{S}$ – усреднённая селективность окисления этилбензола в ФЭГ, изменяющаяся в ходе окисления в границах от S_0 в начале реакции до некоторого значения S_{lim} , условной величины, выбранной в качестве стандарта, C – степень конверсии углеводорода при $S = S_{lim}$. Для серии сравниваемых по селективности каталитических реакций за S_{lim} была выбрана величина $80\% \approx S_{ФЭГ, max}$ в реакции некатализируемого окисления этилбензола. Значения селективности оценивались в границах: $S_0 \leq S \leq S_{lim}$ ($S_{max} > 80\%$) [2-4].

Зависимость $\tilde{S} \cdot C$ от концентрации $[MP]$ (при условиях $[PhOH] = [Ni^{II}(acac)_2] = const = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) имеет экстремум $(\tilde{S} \cdot C)_{max} \sim 17,5 \cdot 10^2$ (%,%) (при $[MP] = 7 \cdot 10^{-2}$ моль/л, что соответствует образованию комплексов $Ni^{II}(acac)_2 \cdot MP$ (1:1) (в отсутствие $PhOH$)). Аналогичная экстремальная зависимость $\tilde{S} \cdot C$ от концентрации $[Ni^{II}(acac)_2]$ наблюдалась при $[PhOH] = const = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $[MP] = const = 7 \cdot 10^{-2}$ моль/л ($(\tilde{S} \cdot C)_{max} = 17,47 \cdot 10^2$ (%,%) при $[Ni^{II}(acac)_2] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Зависимость $\tilde{S} \cdot C$ от концентрации $[PhOH]$ (при $[Ni^{II}(acac)_2] = const = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $[MP] = const = 7 \cdot 10^{-2}$ моль/л) достигает экстремума $(\tilde{S} \cdot C)_{max} = 17,5$ и $18,12 \cdot 10^2$ (%,%) при двух значениях $[PhOH] = 3 \cdot 10^{-3}$ и $4,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, соответственно (рис.2). Анализ кинетических закономерностей окисления этилбензола, катализируемого двумя системами $\{Ni^{II}(acac)_2 (3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) + MP (7 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}) + PhOH\}$ при $[PhOH] = 3 \cdot 10^{-3}$ или $4,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л указывает на формирование в ходе окисления одних и тех же каталитически активных комплексов состава 1:1:1. В то же время некоторые различия, наблюдаемые в кинетике накопления продуктов на начальных стадиях окисления при катализе $\{Ni^{II}(acac)_2 (3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) + MP (7 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}) + PhOH\}$ ($[PhOH] = 3 \cdot 10^{-3}$ или $4,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л), вызваны различными начальными условиями формирования тройных комплексов [2-4].

При катализе тройной системой с малой концентрацией фенола $[PhOH] = 4,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л наблюдается быстрое увеличение концентрации фенола до $[PhOH] \sim (3-5) \cdot 10^{-3}$ моль/л. Концентрация $[PhOH] = (3-5) \cdot 10^{-3}$ моль/л $\sim$ соответствует $[PhOH]$ для комбинации $\{Ni^{II}(acac)_2 (3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) + MP (7 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}) + PhOH (3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л})\}$ и образованию комплекса $Ni^{II}(acac)_2 \cdot (L^2) \cdot (PhOH)$.

Рост скорости накопления фенола в результате гетеролиза ФЭГ на начальных стадиях реакции можно объяснить усилением кислотных свойств фенола в результате внешнесферной координации $PhOH$ с комплексом никеля

$Ni^{II}(acac)_2 \cdot MP$ [6]. Это предположение подтверждается следующими фактами. Накопление фенола (а не расходование фенола) с максимальной начальной скоростью $w_{PhOH,0} = w_{PhOH,max}$ наблюдается при введении добавок $PhOH$ ($3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в реакцию окисления этилбензола, катализируемую координационно-насыщенными комплексами $Ni^{II}(acac)_2 \cdot 2MP$.

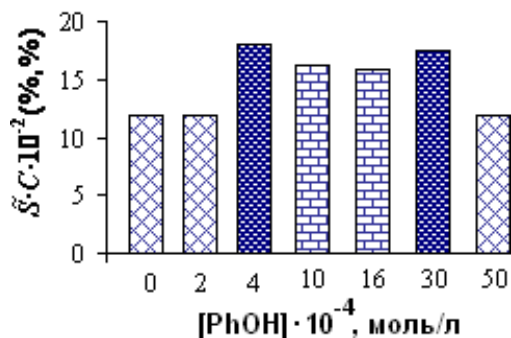


Рис. 1 - Зависимости параметра $\tilde{S} \cdot C$ от концентрации $PhOH$ (верхний ряд на оси абсцисс) при постоянных концентрациях L^2 и $Ni(II)(acac)_2$ в реакциях окисления этилбензола, катализируемых тройной системой $\{Ni^{II}(acac)_2 (3,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) + L^2 + PhOH\}$. $L^2 = MP$ ($7,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л). $120^\circ C$

Подобие феноменологии окисления этилбензола в присутствии $\{Ni^{II}(acac)_2 + L^2 + PhOH\}$ ($L^2 = NaSt$ или MP) позволило предположить аналогичный механизм селективного катализа в обоих случаях, т.е. при катализе формируемыми в ходе окисления тройными комплексами $Ni^{II}(acac)_2 \cdot L^2 \cdot PhOH$:

1. Так, наблюдались не аддитивные (синергетические) эффекты увеличения степени конверсии C (и параметра $\tilde{S} \cdot C$) каталитического окисления этилбензола в ФЭГ при сохранении максимальной селективности $S_{ФЭГ, max}$ на уровне не ниже 90 % (рис.1).

2. Скорость окисления в развившейся реакции окисления этилбензола, катализируемой системой $\{Ni^{II}(acac)_2 + L^2 + PhOH\}$, равная $w \cong 1,17 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с, фактически не изменяется в течение длительного времени. Это значение скорости реакции ниже, чем скорость окисления в развившейся цепной реакции некатализируемого окисления этилбензола $w = 1,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с [2-4].

3. При изучении механизма катализа окисления этилбензола тройной системой $\{Ni^{II}(acac)_2 + NaSt + PhOH\}$ мы установили параллельное образование ФЭГ, АФ и МФК (АФ и МФК образуются также параллельно), так же как в случае катализа тройной системой $\{Ni^{II}(acac)_2 + MP + PhOH\}$ [3,5]. Фактически с самого начала окисления этилбензола и в течение длительного времени: $w_P/w_{ФЭГ} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$ и, кроме того, $w_{АФ}/w_{МФК} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$ ($P = АФ$ или $МФК$) (катализ гетеробиядерными или моноядерными гетеролигандными комплексами $Ni^{II}(acac)_2 \cdot NaSt(MP) \cdot PhOH$). Таким образом, рост селективности $S_{ФЭГ, max}$ при катализе тройной

системой $\{Ni^{II}(acac)_2 + L^2 + PhOH\}$ по сравнению с некатализированным окислением этилбензола ($S_{ФЭГ, max} = 80\%$) связан с изменением направления образования продуктов АФ, и МФК, а также торможением гетеролитического распада ФЭГ.

Однако есть некоторые отличительные особенности, характерные для катализа тройной системой, включающей в качестве электронодонорного лиганда-модификатора L^2 металлолиганд NaSt. Так, продукты окисления ФЭГ, АФ, и МФК образуются фактически без периода автоускорения. При этом скорости образования продуктов постоянны $w_p = const$ ($P = ФЭГ, АФ, или МФК$) при $t \geq 30$ часов (см., например, рис. 2).

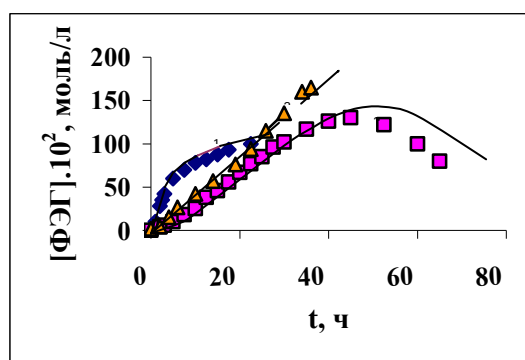


Рис. 2 - Кинетика накопления ФЭГ в реакциях окисления этилбензола, катализируемых бинарной системой $\{Ni^{II}(acac)_2 + МП\}$ (1) и двумя тройными системами $\{Ni^{II}(acac)_2 + L^2 + PhOH\}$ с $L^2 = МП$ (2) и $L^2 = NaSt$ (3). $[Ni^{II}(acac)_2] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[МП] = 7 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[NaSt] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[PhOH]_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. $120^\circ C$

Известны аддукты солей металлов постоянной валентности с β -дикетонатами или N,N'-этиленбис(салицилидениминатами) переходных металлов Co(II), Ni(II), Cu(II) [7,8]. При этом в одних случаях координация солей металлов постоянной валентности $M'L$ (M' — металл постоянной валентности) с комплексами переходных металлов ML^1 с образованием гетеробиядерных комплексов осуществляется через лиганд (комплексы никеля и меди с основаниями Шиффа, ацетилацетонат меди): $ML^1 — M'L$ (связь $L^1 — M'$). В других случаях — анионы солей металлов постоянной валентности координируются с ионами переходного металла: $L^1M — L^1M'$ (связь $M — L$) (ацетилацетонаты никеля и кобальта). Ранее мы получили кинетические и спектрофотометрические (УФ спектры) доказательства в пользу формирования комплексов $Ni(II)(acac)_2$ с NaSt, наиболее вероятно, II типа $M — L$, а именно, $(acac)_2 Ni — St(Na)$ [2].

Ранее нами была установлена активность комплексов $Ni^{II}(acac)_2 \cdot NaSt$ в микро стадиях инициирования свободных радикалов (радикальный распад ФЭГ, активация O_2) в реакции окисления этилбензола молекулярным кислородом в присутствии системы $\{Ni^{II}(acac)_2 + NaSt\}$. Тройные комплексы $NiII(acac)_2 \cdot (NaSt) \cdot (PhOH)$ в отличие от

двойных комплексов $NiII(acac)_2 \cdot (NaSt)$ [3], не активны в реакции с гидропероксидом, но, по-видимому, активны в стадиях зарождения цепи (O_2 активация) и продолжения цепи ($Кат + RO_2 \cdot \rightarrow$) (и, возможно, в реакции обрыва цепи). В этих системах активации молекулярного кислорода могут благоприятствовать внутримолекулярные Н-связи [3,4].

Преимуществом тройных систем является то, что образующиеся *in situ* комплексы $Ni^{II}(acac)_2 \cdot L^2 \cdot PhOH$ активны в течение длительного времени, лиганд (acac) не подвергается трансформации в ходе окисления этилбензола. Высокая активность трёхкомпонентных систем, включающих металлолиганд MSt, $\{Ni^{II}(acac)_2 + MSt + PhOH\}$ ($MSt = NaSt, LiSt$), как катализаторов селективного окисления этилбензола в ФЭГ обусловлена формированием чрезвычайно устойчивых гетеробиядерных гетеролигандных комплексов $Ni^{II}(acac)_2 \cdot MSt \cdot PhOH$, что приводит к эффектам значительного увеличения степени конверсии и выхода α -фенилэтилгидропероксида [2-4]. Одной из причин устойчивости таких комплексов в условиях каталитического окисления может быть формирование стабильных супрамолекулярных структур $\{Ni^{II}(acac)_2 \cdot MSt \cdot PhOH\}_n$ в результате образования интермолекулярных Н-связей, что представляется весьма вероятным на основании известных из литературы фактов [10-12].

Возможность ассоциации тройных комплексов $NiII(acac)_2 \cdot NaSt \cdot PhOH$ в супрамолекулярные структуры следует из анализа АСМ-данных, полученных нами в этой работе. Результаты представлены на следующих рисунках (3 и 4) и в таблице 2.

На рисунке 3 представлен трехмерный АСМ имидж (30×30 и $10 \times 10 (\mu m^2)$) структур на основе тройных комплексов $NiII(acac)_2 \cdot NaSt \cdot PhOH$. Структуры образуются при нанесении маточного раствора смеси $\{NiII(acac)_2 + MSt + PhOH\}$ на модифицированную кремниевую поверхность.

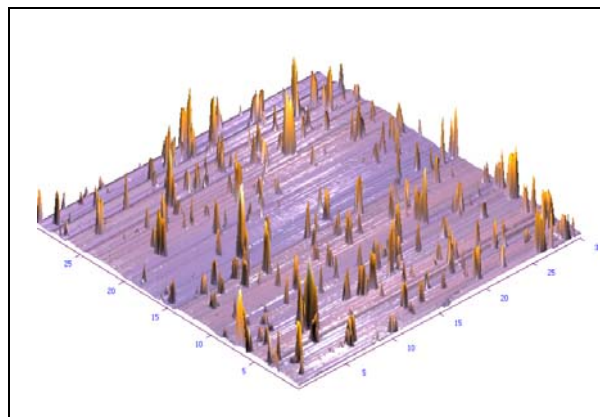


Рис. 3 - Трехмерный АСМ имидж (30×30 и $10 \times 10 (\mu m^2)$) структур, формирующихся на модифицированной кремниевой поверхности, на основе тройных комплексов $NiII(acac)_2 \cdot NaSt \cdot PhOH$

На рисунке 4 представлена Гистограмма средних значений высоты наночастиц на основе тройных комплексов $\text{NiII}(\text{acac})_2 \cdot \text{NaSt} \cdot \text{PhOH}$. Как видно, структуры различаются по высоте от 25 nm до ~ 250-300 nm для максимальных значений. Гистограмма распределения показывает, что наибольшее количество частиц - это частицы среднего размера 50-100 nm по высоте.

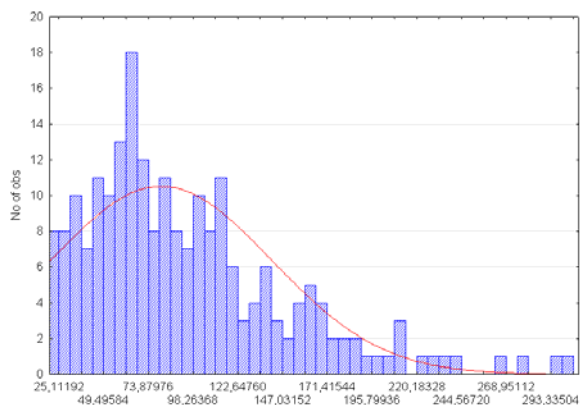


Рис. 4 - Гистограмма средних значений высоты (nm) nano структур, образующихся на модифицированной кремниевой поверхности, на основе комплексов $\text{NiII}(\text{acac})_2 \cdot \text{NaSt} \cdot \text{PhOH}$

В таблице 2 приведены средние значения площади, объема, высоты, ширины, длины наноразмерных структур на основе тройных комплексов $\text{NiII}(\text{acac})_2 \cdot \text{NaSt} \cdot \text{PhOH}$, образующихся на модифицированной кремниевой поверхности.

Таблица 2 - Средние значения площади, объема, высоты, длины, ширины наночастиц, которые формируются на модифицированной кремниевой поверхности, на основе $\text{NiII}(\text{acac})_2 \cdot \text{NaSt} \cdot \text{PhOH}$

Переменная величина	Средние значения	Доверительный интервал -95,000%	Доверительный интервал +95,000%
Площадь (μm^2)	0.13211	0.11489	0.14933
Объем ($\mu\text{m}^2 \cdot \text{nm}$)	14.11354	11.60499	16.62210
Z (Высота) (nm)	80.56714	73.23940	87.89489
Длина (μm)	0.58154	0.53758	0.62549
Ширина (μm)	0.19047	0.17987	0.20107

Мы установили интересный факт, что длина образующихся наночастиц в плоскости XY превышает ширину наночастиц примерно в три раза (таблица 2).

4. Заключение

Обсуждается феномен необычной активности гетеробиядерных или моноядерных гетеролигандных комплексов $\text{NiII}(\text{acac})_2 \cdot \text{L}^2 \cdot \text{PhOH}$

($\text{L}^2 = \text{MSt}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{Li}$), N-метилпирролидон-2, ГМФА), включающих фенол, в качестве эффективных катализаторов окисления этилбензола в α -фенил этил гидропероксид (ФЭГ). Преимуществом тройных систем $\{\text{NiII}(\text{acac})_2 + \text{L}^2 + \text{PhOH}\}$ по сравнению с бинарными системами $\{\text{NiII}(\text{acac})_2 + \text{L}^2\}$ является то, что образующиеся *in situ* комплексы $\text{NiII}(\text{acac})_2 \cdot \text{L}^2 \cdot \text{PhOH}$, как катализаторы окисления этилбензола в ФЭГ, активны в течение длительного времени, лиганд (acac) не подвергается трансформации в ходе окисления этилбензола. В связи с этим, по-видимому, введение в реакционную систему фенола наряду с $\{\text{NiII}(\text{acac})_2 + \text{L}^2\}$ в начале окисления этилбензола является одним из наиболее эффективных методов дизайна каталитических систем для селективного окисления этилбензола в α -фенил этил гидропероксид.

Установлено, что тройные комплексы $\text{NiII}(\text{acac})_2 \cdot \text{NaSt} \cdot \text{PhOH}$ не активны в распаде α -фенил этил гидропероксида. Механизм катализа трехкомпонентной системой $\{\text{NiII}(\text{acac})_2 + \text{NaSt} + \text{PhOH}\}$ в процессе селективного окисления этилбензола в α -фенил этил гидропероксид (ФЭГ), по-видимому, включает участие комплексов $\text{NiII}(\text{acac})_2 \cdot \text{NaSt} \cdot \text{PhOH}$ в стадиях зарождения цепи (активация O_2) и продолжения цепи ($\text{Cat} + \text{RO}_2 \cdot \rightarrow$).

С помощью метода АСМ мы наблюдали формирование nano структур на основе гетеролигандных тройных $\text{NiII}(\text{acac})_2 \cdot \text{NaSt} \cdot \text{PhOH}$ комплексов на специально подготовленной модифицированной кремниевой поверхности в результате связывания с матрицей и дальнейшего направленного роста за счёт межмолекулярных H-связей и, возможно, других нековалентных взаимодействий (van Der Waals - взаимодействия и π -связи).

Эти данные свидетельствуют в пользу формирования устойчивых супрамолекулярных структур за счёт межмолекулярных H-связей на основе гетеробиядерных гетеролигандных тройных комплексов $\text{NiII}(\text{acac})_2 \cdot \text{NaSt} \cdot \text{PhOH}$ в условиях окисления этилбензола молекулярным кислородом в ФЭГ, в качестве одной из причин высокой каталитической эффективности системы $\{\text{NiII}(\text{acac})_2 + \text{NaSt} + \text{PhOH}\}$ в этом процессе.

Литература

- Weissermel K., Arpe H.-J., Industrial Organic Chemistry, 3rd ed., transl. by Lindley C.R., New York: VCH, 1997. - 427 p.
- Матиенко Л.И., Катализ комплексами металлов в процессах селективного окисления алкиларенов молекулярным кислородом. Автореф. дис.... д-ра хим. наук. М, 2005. - 48 с.
- Matienko L.I., Solution of the problem of selective oxidation of alkylarenes by molecular oxygen to corresponding hydroperoxides. Catalysis initiated by Ni(II), Co(II), and Fe(III) complexes activated by additives of electron-donor mono- or multidentate extra-ligands, In book: *Reactions and Properties of Monomers and Polymers*, Ed. by A. D'Amore and G. Zaikov. New York: Nova Science Publ. Inc., 2007. - p.21 - 41.

4. Matienko L.I., Mosolova L.A., Zaikov G.E. *Selective Catalytic Hydrocarbons Oxidation. New Perspectives*, NY, USA: Nova Science Publ., Inc., 2010. - 150 p.
5. Borovik A.S., Bioinspired Hydrogen Bond Motifs in Ligand Design: The Role of Noncovalent Interactions in Metal Ion Mediated Activation of Dioxygen. // *Acc. Chem. Res.*, 2005. – v. 38. - p. 54-61.
6. V. Gutmann, Solvent effect of reactivities of organometallic compounds. // *Coord. Chem. Revs.*, 1976. - v. 8. - p. 225 - 255.
7. Dani C.M., Das A.K., Hetero-binuclear Schiff Base complexes of Copper(II) and Nickel(II) with Zinc(II) or Cadmium(II). // *Indian J. Chem. Sect. A.*, 1984, - v. 23, - p. 1041 – 1043.
8. Aminabhavi T.M., Biradar N.S., Divaka M.S., Biologically Active Bimetallic Complexes Formed from Acetylacetonate of Copper, Cobalt and Nickel. // *Inorg. Chim. Acta*, 1984. - v. 92. - p. 99 - 105.
9. Матиенко Л. И., Мосолова Л. А., Майзус З. К., Каталитическое действие ацетилацетоната никеля в присутствии добавок солей металлов постоянной валентности в процессах окисления. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1980, - с. 278 - 281.
10. Dubey M., Koner R.R., Ray M., Sodium and Potassium Ion Directed Self-assembled Multinuclear Assembly of Divalent Nickel or Copper and L-Leucine Derived Ligand. // *Inorg. Chem.*, 2009. – v. 48. - p. 9294 - 9302.
11. Basiuk E.V., Basiuk V.V., Gomez-Lara J., Toscano R.A., A bridged high-spin complex bis-[Ni(II)(rac-5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)]-2,5-pyridinedicarboxylate diperchlorate monohydrate. // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2000. - v. 38, - p. 45 - 63.
12. Mukherjee P., Drew M.G.B., Gómez-García C.J., Ghosh A., (Ni₂), (Ni₃), and (Ni₂ + Ni₃): A Unique Example of Isolated and Cocrystallized Ni₂ and Ni₃ Complexes. // *Inorg. Chem.* 2009. – v. 48, - p. 4817 - 4826 .

© Л. И. Матиенко - д-р хим. наук, вед. науч. сотр. ИБХФ; Л. А. Мосолова - канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ИБХФ; В. И. Бинюков - канд. биол. наук, вед. науч. сотр. ИБХФ; Е. М. Миль – д-р биол. наук, вед. науч. сотр. ИБХФ; О. В. Стоянов – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, stoyanov@mi.ru; Х. Э. Харлампиди – д-р хим. наук, проф., зав. каф. общей химической технологии КНИТ; Г. Е. Заиков – д-р хим. наук, проф., заведующий отделом биологической и химической физики полимеров ИБХФ.