

Введение Селективное окисление углеводов 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 углеводов 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 (106 тонн/год) - мономеров пропилен оксида и стирола (а-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 а-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 углеводов - спиртов, альдегидов, фенолов и других. К сожалению, неизвестны диоксигеназы, способные осуществлять реакции диоксигенирования алканов [3]. До недавнего времени соединения никеля в качестве гомогенных катализаторов окисления углеводов 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-редуктаза с кофактором тетра-аза-макроциклическим комплексом никеля с гидрокорфином, Ni(I)F430, [NiFe] гидрогеназа с комплексом Ni(III) в составе активного центра; никельсодержащий фермент супероксиддисмутаза, включающий каталитический цикл $\text{Ni(II)} \leftrightarrow \text{Ni(III)}$ [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 ($\text{SFЭГ: } [\text{ФЭГ}] / \text{D[RH]} \cdot 100\% = 70\%$), на начальных стадиях процесса ($\text{C} = \text{D[RH]} / [\text{RH}]_0 \cdot 100\% \sim 2\%$). 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 NiII(асас)_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 Ni(II)(асас)_2 с фенолами (простым или 4-трет. бутилфенолом) являются эффективными ингибиторами реакций окисления углеводородов 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 $\{\text{ML}_1\text{n} + \text{L}_2\}$ ($\text{M}=\text{Ni}$, $\text{L}_1 = \text{асас}$, епатас ионы, L_2 - краун-эфиры, четвертичные соли аммония). Механизм их действия связан с формированием в ходе реакции активных первичных комплексов $(\text{MIIIL}_1\text{2})\text{x}(\text{L}_2)\text{y}$ (I макро-стадия окисления) и гетеролигандных комплексов $\text{MIIL}_1\text{y}(\text{L}_1\text{ox})\text{z}(\text{L}_2)\text{n}$ ($\text{L}_1\text{ox} - (\text{OAc})$ 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 С (степень конверсии при SФЭГ ~ 90%) и максимальной концентрации гидропероксида ([ФЭГ]_{max}) в случае окисления этилбензола молекулярным кислородом в присутствии трехкомпонентной системы {NiII(acac)₂+L₂+PhOH}, по сравнению с катализом бинарной системой {NiII(acac)₂+L₂} открыт в наших работах. Полученные синергические эффекты увеличения параметров С, [ФЭГ]_{max} при введении ингибитора фенола в каталитическую систему {NiII(acac)₂+МП} свидетельствовали о необычной каталитической активности образующихся тройных комплексов NiII(acac)₂•(L₂)•(PhOH) [2-4]. Таким образом, нами был установлен феномен двойной роли фенола, координирующегося с комплексом никеля. В отсутствие лиганда L₂ фенол выступает в роли дезактивирующего агента, а комплексы NiII(acac)₂•PhOH являются эффективными ингибиторами окисления [2, 3]. Тройные комплексы никеля, включающие электронодонорный лиганд L₂ и фенол (L₃), NiII(acac)₂•L₂•PhOH, – эффективные катализаторы окисления этилбензола в ФЭГ. Анализ механизма окисления этилбензола, катализируемого тройными системами {NiII(acac)₂+L₂+PhOH}, исследованию возможности формирования активных устойчивых супрамолекулярных структур на основе тройных комплексов NiII(acac)₂•NaSt•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 { NiII(acac)₂+L₂+PhOH } (L₂=МП, NaSt). Селективность SФЭГ и конверсия С этилбензола в ФЭГ в окислении этилбензола была определена, используя формулы: $SФЭГ = [ФЭГ] / D[RH] \cdot 100\%$ и $C = D[RH] / [RH]_0 \cdot 100\%$. 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 {[PhOH] - [PhOH]₀}, [PhOH] – концентрация фенола в образцах, исследованных ГЖХ, [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: $D[RH] = [ФЭГ] + [P] + [PhOH]$, где P = АФ + МФК. Общую скорость окисления этилбензола (w) и скорости накопления продуктов (w_p) определяли с точностью ± 0,5 - 5% методом Wilkinson'a, описанным в [6,7]. Каталитическое окисление этилбензола молекулярным кислородом было выполнено в двухфазной системе O₂ – раствор при кинетическом контроле. Последовательность образования продуктов ФЭГ, АФ, МФК определяли из зависимости соотношения скоростей накопления продукта при t → 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 $\approx 22^\circ$ 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 Н-связей супрамолекулярных нано структур на основе гетеролигандных тройных $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot \text{NaSt} \cdot \text{PhOH}$ комплексов. Насыщенный раствор комплекса $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot \text{NaSt} \cdot \text{PhOH}(1:1:1)$ 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 Н-связям и наблюдается формирование супрамолекулярных нано структур с большой высотой и объёмом за счёт Н-связей и, возможно, других нековалентных взаимодействий. В контрольных опытах было показано, что для бинарных систем $\{\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{NaSt}\}$ и $\{\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{PhOH}\}$ 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 $\{\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{L}_2 + \text{PhOH}\}$ ($\text{L}_2 = \text{МП}, \text{MSt}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{Li}$), ГМФА): степени конверсии С (при $\text{SFЭГ} \sim 90\%$), и содержания гидропероксида ($[\text{ФЭГ}]_{\text{max}}$), по сравнению с катализом бинарными системами $\{\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{L}_2\}$. При катализе тройной системой величина SFЭГ высока как в начале реакции, так и при существенной глубине процесса (при $\text{C} \gg 10\%$) в отличие от катализа бинарной системой $\{\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{L}_2\}$, для которой на зависимости SFЭГ от С есть четкий экстремум: $\text{SFЭГ}_{\text{max}} \sim 90\%$ при $\text{C} \sim 8 - 10\%$. Лучшие результаты были получены в случае применения системы, включающей NaSt в качестве L_2 . Параметры С > 35% (при $\text{SFЭГ}_{\text{max}} \sim 90\%$), концентрация $[\text{ФЭГ}]_{\text{max}} = 1,6 - 1,8$ моль/л (~ 27 масс. %), $\text{S}_{\text{ФЭГ}} \cdot \text{C} \sim 30,1 \cdot 10^2$ (%,%), намного выше, чем при катализе другими тройными каталитическими системами $\{\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{L}_2 + \text{PhOH}\}$ 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	SFЭГ (%)	$[\text{ФЭГ}]_{\text{max}}$ (mass%)	$\{\text{Ni}(\text{enamac})_2 + 18\text{-краун-6}\}$	$\{\text{Ni}(\text{acac})_2 + 18\text{-краун-6}\}$	$\{\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{Me}_4\text{NBr}\}$	$\{\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{NaSt} + \text{PhOH}\}$
3	90	20	25	22	21	

90 35 27 {NiII(acac)₂ + N-метилпирро лидон-2 + PhOH} 90 21 21 Промышленный способ получения ФЭГ (окисление этилбензола O₂ или воздухом, давление P=35 bar, 120-140°C) 87 15-17 Известные катализаторы окисления этилбензола (гомогенные и гетерогенные) £90 5 Механизм селективного окисления этилбензола молекулярным кислородом в а-фенилэтилгидропероксид в присутствии тройных систем исследовался нами ранее на примере системы {NiII(acac)₂+ МП + PhOH} (МП = N-метилпирролидон-2) [5]. Полученные синергические эффекты увеличения параметра S□•C при катализе системой {NiII(acac)₂+МП} в присутствии ингибитора фенола свидетельствовали о необычной каталитической активности образующихся тройных комплексов [NiII(acac)₂•(L2)•(PhOH)]. Для оценки каталитической активности комплексов никеля в качестве катализаторов окисления этилбензола в а-фенил этил гидропероксид мы предложили использовать параметр S□•C. Здесь S□ – усреднённая селективность окисления этилбензола в ФЭГ, изменяющаяся в ходе окисления в границах от S₀ в начале реакции до некоторого значения Slim, условной величины, выбранной в качестве стандарта, C – степень конверсии углеводорода при S = Slim. Для серии сравниваемых по селективности каталитических реакций за Slim была выбрана величина 80% ≈ SФЭГ, max в реакции некатализированного окисления этилбензола. Значения селективности оценивались в границах: S₀ £ S £ Slim (S_{max} > 80%) [2-4]. Зависимость S□•C от концентрации [МП] (при условиях [PhOH]=[NiII(acac)₂]=const=3•10⁻³ моль/л) имеет экстремум (S□•C)_{max} ~ 17,5•10² (%,%) (при [МП] = 7•10⁻² моль/л, что соответствует образованию комплексов NiII(acac)₂•МП (1:1) (в отсутствие PhOH)). Аналогичная экстремальная зависимость S□•C от концентрации [NiII(acac)₂] наблюдалась при [PhOH]=const=3•10⁻³ моль/л и [МП]=const=7•10⁻² моль/л ((S□•C)_{max}=17,47•10² (%,%) при [NiII(acac)₂]=3•10⁻³ моль/л)). Зависимость S□•C от концентрации [PhOH] (при [NiII(acac)₂]=const=3•10⁻³ моль/л и [МП]=const=7•10⁻² моль/л) достигает экстремума (S□•C)_{max}=17,5 и 18,12•10² (%,%) при двух значениях [PhOH]=3•10⁻³ и 4,6•10⁻⁴ моль/л, соответственно (рис.2). Анализ кинетических закономерностей окисления этилбензола, катализируемого двумя системами {NiII(acac)₂ (3•10⁻³ моль/л) + МП(7•10⁻² моль/л) + PhOH} при [PhOH]=3•10⁻³ или 4,6•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 {NiII(acac)₂(3•10⁻³ моль/л) + МП(7•10⁻² моль/л) + PhOH} ([PhOH]=3•10⁻³ или 4,6•10⁻⁴ моль/л), вызваны различными начальными условиями формирования тройных комплексов [2-4]. При катализе тройной системой с малой концентрацией фенола [PhOH]=4,6•10⁻⁴ моль/л наблюдается быстрое увеличение концентрации фенола до [PhOH] ~ (3 -5)•10⁻³ моль/л. Концентрация [PhOH] = (3-5)•10⁻³ моль/л ~ соответствует [PhOH] для комбинации {NiII(acac)₂ (3•10⁻³ моль/л) + МП(7•10⁻²

моль/л) + PhOH($3 \cdot 10^{-3}$ моль/л)} и образованию комплекса $\text{NiII}(\text{acac})_2 \cdot (\text{L2}) \cdot (\text{PhOH})$. 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 $\text{NiII}(\text{acac})_2 \cdot \text{МП}$ [6]. Это предположение подтверждается следующими фактами. Накопление фенола (а не расходование фенола) с максимальной начальной скоростью $w_{\text{PhOH},0} = w_{\text{PhOH},\text{max}}$ наблюдается при введении добавок PhOH ($3.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в реакцию окисления этилбензола, катализируемую координационно-насыщенными комплексами $\text{NiII}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{МП}$.

Рис. 1 - Зависимости параметра $S_{\text{ФЭГ}} \cdot C$ от концентрации PhOH (верхний ряд на оси абсцисс) при постоянных концентрациях L2 и Ni(II)(acac)_2 в реакциях окисления этилбензола, катализируемых тройной системой $\{\text{NiII}(\text{acac})_2$ ($3.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) + L2 + PhOH $\}$. L2 = МП ($7.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л). 120°C

Подобие феноменологии окисления этилбензола в присутствии $\{\text{NiII}(\text{acac})_2 + \text{L2} + \text{PhOH}\}$ (L2 = NaSt или МП) позволило предположить аналогичный механизм селективного катализа в обоих случаях, т.е. при катализе формирующимися в ходе окисления тройными комплексами $\text{NiII}(\text{acac})_2 \cdot \text{L2} \cdot \text{PhOH}$: 1. Так, наблюдались не аддитивные (синергетические) эффекты увеличения степени конверсии C (и параметра $S_{\text{ФЭГ}} \cdot C$) каталитического окисления этилбензола в ФЭГ при сохранении максимальной селективности $S_{\text{ФЭГ},\text{max}}$ на уровне не ниже 90 % (рис.1). 2. Скорость окисления в развившейся реакции окисления этилбензола, катализируемой системой $\{\text{NiII}(\text{acac})_2 + \text{L2} + \text{PhOH}\}$, равная $w @ 1,17 \cdot 10^{-5}$ 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 $\{\text{NiII}(\text{acac})_2 + \text{NaSt} + \text{PhOH}\}$ мы установили параллельное образование ФЭГ, АФ и МФК (АФ и МФК образуются также параллельно), так же как в случае катализа тройной системой $\{\text{NiII}(\text{acac})_2 + \text{МП} + \text{PhOH}\}$ [3,5]. Фактически с самого начала окисления этилбензола и в течение длительного времени: $w_{\text{P}}/w_{\text{ФЭГ}} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$ и, кроме того, $w_{\text{АФ}}/w_{\text{МФК}} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$ (P=АФ или МФК) (катализ гетероядерными или моноядерными гетеролигандными комплексами $\text{NiII}(\text{acac})_2 \cdot \text{NaSt(МП)} \cdot \text{PhOH}$). Таким образом, рост селективности $S_{\text{ФЭГ},\text{max}}$ при катализе тройной системой $\{\text{NiII}(\text{acac})_2 + \text{L2} + \text{PhOH}\}$ по сравнению с некатализируемым окислением этилбензола ($S_{\text{ФЭГ},\text{max}} = 80\%$) 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 L2 металлолиганд NaSt. Так, продукты окисления ФЭГ, АФ, и МФК образуются фактически без периода автоускорения. При этом скорости образования

продуктов постоянны $wP = \text{const}$ ($P = \text{ФЭГ, АФ, или МФК}$) при $t \approx 30$ часов (см., например, рис. 2). Рис. 2 - Кинетика накопления ФЭГ в реакциях окисления этилбензола, катализируемых бинарной системой $\{\text{NiII}(\text{acac})_2 + \text{МП}\}$ (1) и двумя тройными системами $\{\text{NiII}(\text{acac})_2 + \text{L2} + \text{PhOH}\}$ с $\text{L2} = \text{МП}$ (2) и $\text{L2} = \text{NaSt}$ (3). $[\text{NiII}(\text{acac})_2] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{МП}] = 7 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{NaSt}] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{PhOH}]_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. 1200С Известны аддукты солей металлов постоянной валентности с β -дикетонатами или N,N' -этиленбис(салицилидениминами) переходных металлов Co(II) , Ni(II) , Cu(II) [7,8]. При этом в одних случаях координация солей металлов постоянной валентности $\text{M}\phi\text{L}$ ($\text{M}\phi$ – металл постоянной валентности) с комплексами переходных металлов ML1 с образованием гетеробиядерных комплексов осуществляется через лиганд (комплексы никеля и меди с основаниями Шиффа, ацетилацетонат меди): $\text{ML1} - \text{M}\phi\text{L}$ (связь $\text{L1} - \text{M}\phi$). В других случаях – анионы солей металлов постоянной валентности координируются с ионами переходного металла: $\text{L1M} - \text{L M}\phi$ (связь $\text{M} - \text{L}$) (ацетилацетонаты никеля и кобальта). Ранее мы получили кинетические и спектрофотометрические (УФ спектры) доказательства в пользу формирования комплексов $\text{Ni(II)}(\text{acac})_2$ с NaSt , наиболее вероятно, II типа $\text{M} - \text{L}$, а именно, $(\text{acac})_2\text{Ni} - \text{St}(\text{Na})$ [2]. Ранее нами была установлена активность комплексов $\text{NiII}(\text{acac})_2 \cdot \text{NaSt}$ в микро стадиях инициирования свободных радикалов (радикальный распад ФЭГ, активация O_2) в реакции окисления этилбензола молекулярным кислородом в присутствии системы $\{\text{NiII}(\text{acac})_2 + \text{NaSt}\}$. Тройные комплексы $\text{NiII}(\text{acac})_2 \cdot (\text{NaSt}) \cdot (\text{PhOH})$ в отличие от двойных комплексов $\text{NiII}(\text{acac})_2 \cdot (\text{NaSt})$ [3], не активны в реакции с гидропероксидом, но, по-видимому, активны в стадиях зарождения цепи (O_2 активация) и продолжения цепи ($\text{Kат} + \text{RO}_2 \cdot \rightarrow$) (и, возможно, в реакции обрыва цепи). В этих системах активации молекулярного кислорода могут благоприятствовать внутримолекулярные H -связи [3,4]. Преимуществом тройных систем является то, что образующиеся *in situ* комплексы $\text{NiII}(\text{acac})_2 \cdot \text{L2} \cdot \text{PhOH}$ активны в течение длительного времени, лиганд $(\text{acac})^-$ не подвергается трансформации в ходе окисления этилбензола. Высокая активность трёхкомпонентных систем, включающих металлолиганд MSt , $\{\text{NiII}(\text{acac})_2 + \text{MSt} + \text{PhOH}\}$ ($\text{MSt} = \text{NaSt, LiSt}$), как катализаторов селективного окисления этилбензола в ФЭГ обусловлена формированием чрезвычайно устойчивых гетеробиядерных гетеролигандных комплексов $\text{NiII}(\text{acac})_2 \cdot \text{MSt} \cdot \text{PhOH}$, 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 $\{\text{NiII}(\text{acac})_2 \cdot \text{MSt} \cdot \text{PhOH}\}_n$ в результате образования интермолекулярных H -связей, что представляется весьма вероятным на основании известных из литературы фактов [10-12]. Возможность ассоциации тройных комплексов $\text{NiII}(\text{acac})_2 \cdot \text{NaSt} \cdot \text{PhOH}$ 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 (30x30 и 10´10(µm²)) структур на основе тройных комплексов Nill(асас)₂•NaSt•PhOH. Структуры образуются при нанесении маточного раствора смеси {Nill(асас)₂+MSt+PhOH} на модифицированную кремниевую поверхность. Рис. 3 - Трехмерный АСМ имидж (30´30 и 10´10 (µm)) структур, формирующихся на модифицированной кремниевой поверхности, на основе тройных комплексов Nill(асас)₂•NaSt•PhOH. На рисунке 4 представлена Гистограмма средних значений высоты наночастиц на основе тройных комплексов Nill(асас)₂•NaSt•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 Nill(асас)₂•NaSt•PhOH. В таблице 2 приведены средние значения площади, объема, высоты, ширины, длины наноразмерных структур на основе тройных комплексов Nill(асас)₂•NaSt•PhOH, образующихся на модифицированной кремниевой поверхности. Таблица 2 - Средние значения площади, объема, высоты, длины, ширины наночастиц, которые формируются на модифицированной кремниевой поверхности, на основе Nill(асас)₂•NaSt•PhOH

Переменная	Средние значения	Доверительный интервал -95.000%	Доверительный интервал +95.000%
Площадь (µm ²)	0.13211	0.11489	0.14933
Объём (µm ²)· (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 Nill(асас)₂•L₂•PhOH (L₂=MSt (M=Na, Li), N-метилпирролидон-2, ГМФА), включающих фенол, в качестве эффективных катализаторов окисления этилбензола в α-фенил этил гидропероксид (ФЭГ). Преимуществом тройных систем {Nill(асас)₂+L₂ +PhOH} по сравнению с бинарными системами {Nill(асас)₂+L₂} является то, что образующиеся in situ комплексы Nill(асас)₂•L₂•PhOH, как катализаторы окисления этилбензола в ФЭГ, активны в течение длительного времени, лиганд (асас)⁻ не подвергается трансформации в ходе окисления этилбензола. В связи с этим, по-видимому, введение в реакционную систему фенола наряду с {Nill(асас)₂+L₂} 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 Nill(асас)₂•NaSt•PhOH не активны в распаде α - фенил этил гидропероксида. Механизм катализа

трехкомпонентной системой $\{NiII(acac)_2 + NaSt + PhOH\}$ в процессе селективного окисления этилбензола в α -фенил этил гидропероксид (ФЭГ), по-видимому, включает участие комплексов $NiII(acac)_2 \cdot NaSt \cdot PhOH$ в стадиях зарождения цепи (активация O_2) и продолжения цепи ($Kat + RO_2 \cdot \rightarrow$). С помощью метода АСМ мы наблюдали формирование нано структур на основе гетеролигандных тройных $NiII(acac)_2 \cdot NaSt \cdot PhOH$ 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 $NiII(acac)_2 \cdot NaSt \cdot PhOH$ в условиях окисления этилбензола молекулярным кислородом в ФЭГ, в качестве одной из причин высокой каталитической эффективности системы $\{NiII(acac)_2 + NaSt + PhOH\}$ в этом процессе.