

Л. И. Матиенко, Л. А. Мосолова, В. И. Бинюков, Г. Е. Заиков,
О. В. Стоянов, Х. Э. Харлампи, Х. С. Абзальдинов

МЕХАНИЗМ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ ПРИ КАТАЛИЗЕ КОМПЛЕКСАМИ НИКЕЛЯ $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{ACAC})_2 \cdot \text{Mst} \cdot \text{PhOH}$ ($\text{Mst}=\text{Na}, \text{Li}$)

Ключевые слова: гомогенный катализ, окисление, молекулярный кислород, этилбензол, α -фенилэтилгидропероксид, бис(ацетилацетонат) никеля (II), $\text{PhOH}, \text{Mst} (\text{Mst}=\text{NaSt}, \text{LiSt})$, N-метилпирролидон-2.

Рассматривается метод модификации гомогенных катализаторов, комплексов никеля, добавками экстра лигандов – модификаторов, L^2 , впервые предложенный в работах Л.И. Матиенко, для увеличения эффективности действия катализаторов в процессах селективного окисления алкиларенов в гидропероксиды. Моделирование каталитически активных комплексов никеля в качестве селективных катализаторов окисления этилбензола в α -фенил этил гидропероксид при введении в бинарную систему $\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 + \text{L}^2\}$ третьего компонента фенола (PhOH), успешно реализовано Л.И. Матиенко и Л.А. Мосоловой. Исследуется механизм действия тройных комплексов $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 \cdot \text{Mst} \cdot \text{PhOH}$ ($\text{Mst}=\text{NaSt}, \text{LiSt}$) в процессе селективного окисления этилбензола. Оценивается роль микро стадий зарождения цепей (активация O_2) и продолжения цепей при участии катализатора ($\text{Ct} + \text{RO}_2 \cdot \rightarrow$) в механизме окисления этилбензола в α -фенил этил гидропероксид.

Keywords: homogeneous catalysis, oxidation, molecular oxygen, ethyl benzene, α -phenyl ethyl hydro peroxide, bis(acetylacetonate)nickel (II), $\text{PhOH}, \text{Mst} (\text{Mst}=\text{NaSt}, \text{LiSt})$, N-methylpyrrolidone-2.

The original method of modification of homogeneous catalysts, nickel complexes, with additions of extra ligands-modifiers, L^2 , proposed by L.I. Matienko, to increase the effectivity of the catalysts in selective oxidation of alkylarenes to hydro peroxides is discussed. Modeling of catalytically active nickel complexes as catalysts for selective oxidation of ethyl benzene in α -phenyl ethyl hydro peroxide with the binary system $\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 + \text{L}^2\}$ by introduction of the third component of phenol (PhOH), successfully implemented by L.I. Matienko and L.A. Mosolova. The mechanism of action of the triple hetero bimetallic complexes $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 \cdot \text{Mst} \cdot \text{PhOH}$ ($\text{Mst}=\text{NaSt}, \text{LiSt}$), formed in the selective oxidation of ethyl benzene, is researched. The role of micro steps of chain initiation (O_2 activation) and propagation at the assistance of the catalyst ($\text{Ct} + \text{RO}_2 \cdot \rightarrow$) in the selective ethyl benzene oxidation is assessed.

1. Введение

Одной из наиболее трудных задач металлокомплексного катализа является селективное окисление углеводородов в гидропероксиды, являющиеся первичными продуктами окисления. Высокая каталитическая активность большинства используемых катализаторов в распаде ROOH не позволяла до недавнего времени предложить селективные катализаторы окисления в гидропероксиды [2-5]. 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].

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) [2-4]. К сожалению, неизвестны диоксигеназы, способные осуществлять реакции диоксигенирования алканов [2-4].

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 [2-4]. Поэтому весьма актуальным является исследование механизма активации комплексов никеля с помощью добавок различных электронодонорных лигандов.

Л.И. Матиенко с соавторами [2,3] впервые был предложен метод модификации катализаторов добавками разнообразных электронодонорных лигандов-модификаторов, который позволил значительно увеличить эффективность комплексов никеля (реакционную способность и стабильность по отношению к процессам дезактивации) в качестве катализаторов 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 $\{\text{ML}^1_n + \text{L}^2\}$ ($\text{M}=\text{Ni}$, $\text{L}^1 = \text{acac}$, enapac ионы, L^2 - краун-эфир, четвертичные соли аммония). Механизм их действия связан с формированием в ходе реакции активных первичных комплексов $(\text{M}^{\text{II}}\text{L}^1_2)(\text{L}^2)_y$ (I макро стадия окисления) и гетеролигандных комплексов $\text{M}^{\text{II}}_x\text{L}^1_y(\text{L}^1_{\text{ox}})_z(\text{L}^2)_n$ ($\text{L}^1_{\text{ox}} - (\text{OAc})$ ион) (II макро стадия окисления) [2-4].

Как правило, при подборе подходящих аксиальных лигандов-модификаторов L^2 , контролирующей 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 [4,6].

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

Анализу механизма окисления этилбензола, катализируемого тройными системами $\{Ni^{II}(acac)_2 + L^2 + PhOH\}$ посвящена эта работа.

2. Экспериментальная часть

Окисление этилбензола (RH) молекулярным кислородом было изучено при $120^\circ C$ в стеклянном реакторе барботажного типа в присутствии тройных систем $\{Ni^{II}(acac)_2 + L^2 + PhOH\}$ ($L^2 = MP, MSt$ ($MSt = NaSt, LiSt$)).

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 [4]. 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: $\Delta[RH] = [ФЭГ] + [P] + [PhOH]$, где $P = АФ + МФК$.

Общую скорость окисления этилбензола (w) и скорости накопления отдельных продуктов (w_p) определяли с точностью $\pm 0,5 - 5\%$ методом Wilkinson'a, [4]. 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 [4].

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 $\{Ni^{II}(acac)_2 + L^2 + PhOH\}$ ($L^2 = MSt$ ($M = Na, Li$), а также МП ГМФА): степени конверсии C (при $S_{ФЭГ} \sim 90\%$), и содержания гидропероксида ($[ФЭГ]_{max}$), по сравнению с катализом бинарными системами $\{Ni^{II}(acac)_2 + L^2\}$. При катализе тройной системой величина $S_{ФЭГ}$ высока как в начале реакции, так и при существенной глубине процесса (при $C \gg 10\%$) в отличие от катализа бинарной системой $\{Ni^{II}(acac)_2 + L^2\}$, для которой на зависимости $S_{ФЭГ}$ от C есть четкий экстремум: $S_{ФЭГ, max} \sim 90\%$ при $C \sim 8 - 10\%$.

Лучшие результаты были получены в случае применения системы, включающей NaSt в качестве L^2 . Параметры $C > 35\%$ (при $S_{ФЭГ, max} \sim 90\%$), концентрация $[ФЭГ]_{max} = 1,6 - 1,8$ моль/л (~ 27 масс. %), $S \cdot C \sim 30,1 \cdot 10^2$ (%), намного выше, чем при катализе другими тройными каталитическими системами $\{Ni^{II}(acac)_2 + L^2 + PhOH\}$ (рис. 1). Эти данные и результаты, полученные при использовании других эффективных тройных систем ($L^2 = LiSt, MP, ГМФА$) 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].

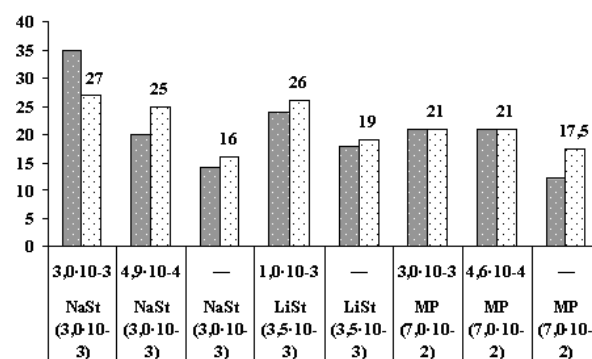


Рис. 1 - Значения степени конверсии C (%) (I ряд), максимальной концентрации ФЭГ (mass.%) (II ряд) в реакциях окисления этилбензола в присутствии тройных систем $\{Ni^{II}(acac)_2 + L^2 + PhOH\}$ ($L^2 = NaSt, LiSt, MP$): $[PhOH]$ (моль/л) – на оси абсцисс (верхние значения), $[L^2]$ (моль/л) – на оси абсцисс (нижние значения). $[Ni^{II}(acac)_2] = 3.0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $120^\circ C$

Механизм селективного окисления этилбензола молекулярным кислородом в α -фенилэтилгидропероксид в присутствии тройных систем исследовался нами ранее на примере системы $\{Ni^{II}(acac)_2 + MP + PhOH\}$ (МП = N-метилпирролидон-2) [2-4]. 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: $S_0 \leq S_{max} \geq S_{lim}$ ($S_{max} > 80\%$) [2-4].

Зависимость $\tilde{S} \cdot C$ от концентрации [МП] (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 $Ni^{II}(acac)_2 \cdot MP$ [7]. 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 $Ni^{II}(acac)_2 \cdot 2MP$ [4].

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

1. Так, наблюдались не аддитивные (синергические) 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 % (см., например, рис.1,2).

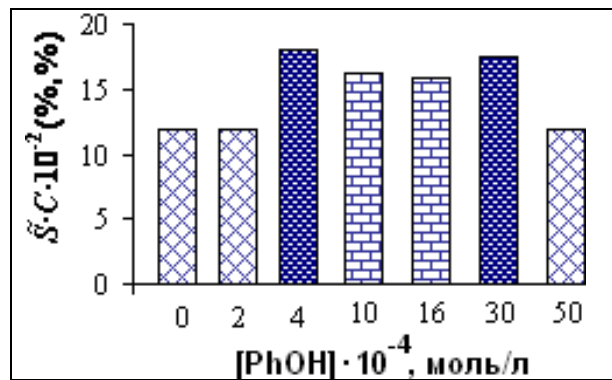


Рис. 2 - Зависимость параметра $\tilde{S} \cdot C$ от концентрации PhOH при постоянных концентрациях L^2 и $Ni(II)(acac)_2$ в реакциях окисления этилбензола, катализируемых тройной системой $\{Ni^{II}(acac)_2 (3,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) + L^2 + PhOH\}$. $L^2 = MP (7,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л})$,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

2. Скорость окисления в развившейся реакции окисления этилбензола, катализируемой системой $\{Ni^{II}(acac)_2 + L^2 + PhOH\}$, $w \approx 1,17 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с, и существенно не снижается 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 $\{Ni^{II}(acac)_2 + MSt + PhOH\}$ ($M = Na, Li$), мы установили параллельное образование ФЭГ, АФ и МФК (АФ и МФК образуются также параллельно), как в случае катализа тройной системой $\{Ni^{II}(acac)_2 + MP + PhOH\}$ [4-6]. 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 $Ni^{II}(acac)_2 \cdot MSt(MP) \cdot PhOH$) (Рис.3). Таким образом, рост селективности $S_{ФЭГ, max}$ при катализе

тройной системой $\{NiII(acac)_2 + L_2 + PhOH\}$ по сравнению с некатализируемым окислением этилбензола 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 металлолиганд MSt в качестве электронодонорного лиганда-модификатора L_2 . Так, продукты окисления ФЭГ, АФ, и МФК образуются фактически без периода автоускорения. При этом скорость образования продуктов или не снижается $wP=const$ ($P = \text{ФЭГ, АФ, или МФК (NaSt)}$), $wP=const$ ($P = \text{АФ, МФК (LiSt)}$) в течение длительного времени $t \geq, \leq 30$ час или уменьшается незначительно по сравнению с начальной стадией ($P = \text{ФЭГ (LiSt)}$) (См., например, рис. 3 а и б).

Часто соединения металлов постоянной валентности используются в сочетании с комплексами редокс активных переходных металлов для содействия различным реакциям, связанным с переносом электрона [8]. Этот эффект характерен для ферментов, таких как содержащая медь и цинк супероксиддисмутаза, в которой, как было предположено, оба иона металлов функционально активны [8].

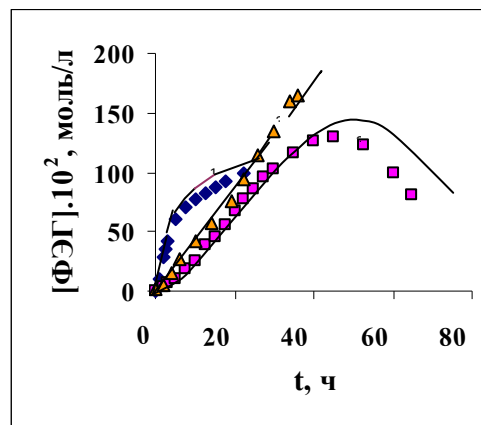
Известны, например, аддукты солей металлов постоянной валентности с β -дикетонатами или N,N' -этиленбис(салицилидениминами) переходных металлов $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ [8,9]. При этом в одних случаях координация солей металлов постоянной валентности $M'L$ (M' – металл постоянной валентности) с комплексами 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: $L_1M—L M'$ (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 биметаллических комплексов $NiII(acac)_2 \cdot MSt$ в микро стадиях иницирования свободных радикалов (радикальный распад ФЭГ, активация O_2) в реакции окисления этилбензола молекулярным кислородом в присутствии бинарной системы $\{NiII(acac)_2 + MSt\}$ [2,4,11]. Тройные биметаллические комплексы $NiII(acac)_2 \cdot MSt \cdot PhOH$ в отличие от двойных комплексов $NiII(acac)_2 \cdot MSt$, не активны в реакции распада гидропероксида, но, по-видимому, активны в стадиях зарождения цепи (O_2 активация) и продолжения цепи ($Kат + RO_2 \cdot \rightarrow$) (и, возможно, в реакции обрыва цепи).

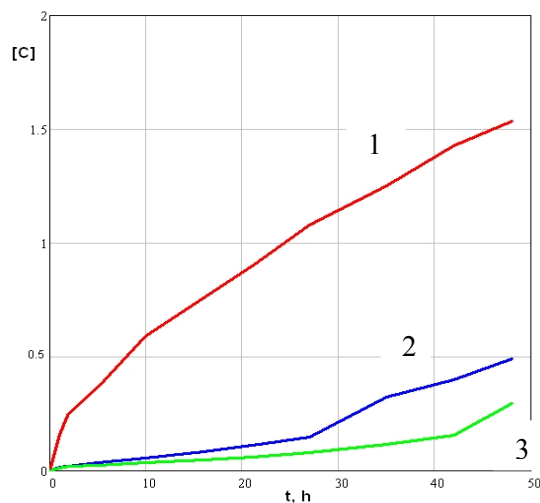
В этих системах активации молекулярного кислорода могут благоприятствовать внутримолекулярные Н-связи [4]. Роль

внутримолекулярных Н-связей установлена нами в механизме формирования тройных комплексов $NiII(acac)_2 \cdot MSt \cdot PhOH$ в процессе каталитического окисления этилбензола молекулярным кислородом [2-4]. Как видно из рисунка 3, комплексы $NiII(acac)_2 \cdot LiSt \cdot PhOH$, вероятно, имеют более высокую активность по отношению к молекулярному кислороду по сравнению с комплексами $NiII(acac)_2 \cdot NaSt(MSt) \cdot PhOH$.

Результаты, полученные в [8], свидетельствуют о том, что ионы редокс неактивных металлов могут быть использованы для содействия активации O_2 комплексами переходных металлов, что согласуется с нашими данными.



а

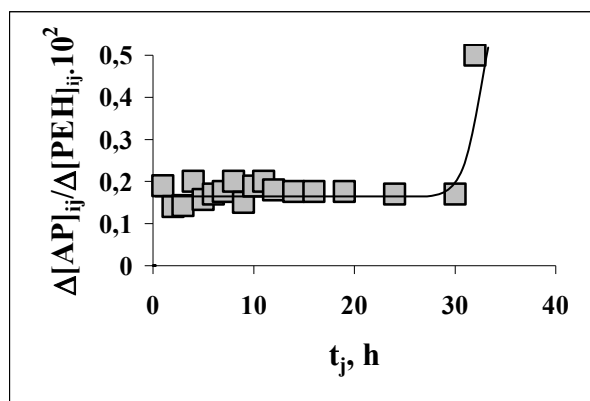


б

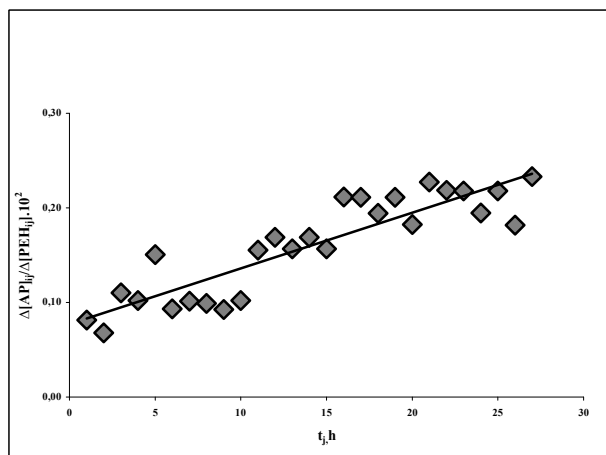
Рис. 3 – а - Кинетика накопления ФЭГ в реакциях окисления этилбензола, катализируемых бинарной системой $\{Ni^{II}(acac)_2 + MSt\}$ (1) и двумя тройными системами $\{Ni^{II}(acac)_2 + L^2 + PhOH\}$ с $L^2 = MSt$ (2) и $L^2 = NaSt$ (3); б - кинетика накопления ФЭГ(1), АФ(2), МФК(3) (моль/л) в реакции окисления этилбензола, катализируемой тройной системой $\{Ni^{II}(acac)_2 + LiSt + PhOH\}$. $[Ni^{II}(acac)_2] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[MSt] = 7 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[PhOH]_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л ($M = Na, Li$), $[PhOH]_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. $120^\circ C$

Таким образом, более высокая селективность ($S_{ФЭГ} = 85-90\%$) на начальных стадиях реакции окисления этилбензола при катализе тройными комплексами $NiII(acac)_2 \cdot MSt \cdot PhOH$ по сравнению с

катализом двойными комплексами $\text{NiII}(\text{acac})_2 \cdot \text{MSt}$ ($\text{SFЭГ}=75\text{--}80\%$) связана, по-видимому, с изменением маршрута образования ацетофенона и метилфенилкарбинола: АФ и МФК образуются параллельно с ФЭГ в стадиях продолжения цепи ($\text{Кат} + \text{RO}_2 \cdot \rightarrow$) и обрыва цепи, а не в результате разложения ФЭГ, и со значительным торможением гетеролитического распада ФЭГ с образованием PhOH.



а



б

Рис. 4 – а - Зависимость $\Delta[\text{AP}]_{ij}/\Delta[\text{PEH}]_{ij} \cdot 10^2$ от времени t_j в ходе окисления этилбензола, катализированного комплексами $\text{NiII}(\text{acac})_2 \cdot \text{NaSt} \cdot \text{PhOH}$ (1:1:1), 120°C; б - зависимость $\Delta[\text{AP}]_{ij}/\Delta[\text{PEH}]_{ij} \cdot 10^2$ от времени t_j в ходе окисления этилбензола, катализированного комплексами $\text{NiII}(\text{acac})_2 \cdot \text{LiSt} \cdot \text{PhOH}$ (1:1:1), 120°C

В развившейся реакции окисления, катализируемой бинарной системой $\{\text{NiII}(\text{acac})_2 + \text{MSt}\}$, во II макро стадии процесса, направление образования продуктов изменяется. В этом случае: $w\text{P}/w\text{ФЭГ} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$ и, кроме того, $w\text{АФ}/w\text{МФК} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$ ($\text{P}=\text{АФ}$ или МФК), т.е. АФ и МФК образуются параллельно с ФЭГ, АФ и МФК также образуются параллельно друг другу. Изменение направления образования продуктов приводит к росту селективности окисления по ФЭГ до $\text{SFЭГ}_{\text{max}}=90\%$, и обусловлено это трансформацией первичных комплексов $\text{NiII}(\text{acac})_2 \cdot \text{MSt}$ в новые селективные катализаторы $\text{NiI}x(\text{acac})_y(\text{OAc})_z(\text{MSt})_n$ в результате оксигенирования одного из $(\text{acac})^-$ лигандов

молекулярным кислородом O_2 . В III макро стадии катализированного окисления этилбензола селективность реакции по ФЭГ резко снижается вследствие превращения активных селективных промежуточных комплексов $\text{NiI}x(\text{acac})_y(\text{OAc})_z(\text{MSt})_n$ в $\text{NiII}(\text{OAc})_2$, конечный продукт окислительной трансформации, который катализирует распад ФЭГ по гетеролитическому направлению с образованием PhOH [2-4].

Преимуществом тройных систем является то, что образующиеся *in situ* комплексы $\text{NiII}(\text{acac})_2 \cdot \text{L}_2 \cdot \text{PhOH}$ активны в течение длительного времени, лиганд $(\text{acac})^-$ не подвергается трансформации в ходе окисления этилбензола. Высокая активность трёхкомпонентных систем, включающих металлолиганд MSt , $\{\text{NiII}(\text{acac})_2 + \text{MSt} + \text{PhOH}\}$ ($\text{MSt}=\text{NaSt}, \text{LiSt}$), как катализаторов селективного окисления этилбензола в ФЭГ обусловлена формированием чрезвычайно устойчивых гетеро биметаллических гетеролигандных комплексов $\text{NiII}(\text{acac})_2 \cdot \text{MSt} \cdot \text{PhOH}$, что приводит к эффектам значительного увеличения степени конверсии и выхода α -фенил этил гидропероксида [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 [12-15]:
 $\{\text{NiII}(\text{acac})_2 + \text{NaSt}(\text{or LiSt}) + \text{PhOH}\} \rightarrow$
 $\text{NiII}(\text{acac})_2 \cdot \text{NaSt}(\text{or LiSt}) \cdot \text{PhOH} \rightarrow$
 $\rightarrow \{\text{NiII}(\text{acac})_2 \cdot \text{NaSt}(\text{or LiSt}) \cdot \text{PhOH}\}_n$

Заключение

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) по сравнению с бинарными системами связан с тем, что образующиеся *in situ* комплексы $\text{NiII}(\text{acac})_2 \cdot \text{L}_2 \cdot \text{PhOH}$ активны в течение длительного времени, лиганд $(\text{acac})^-$ 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 комплексы $\text{NiII}(\text{acac})_2 \cdot \text{MSt} \cdot \text{PhOH}$ не активны в распаде α -фенил этил гидропероксида, а побочные продукты АФ и МФК образуются параллельно ФЭГ, по-видимому, в стадиях продолжения и обрыва цепи. Механизм катализа трехкомпонентной системой $\{\text{NiII}(\text{acac})_2 + \text{MSt} + \text{PhOH}\}$ в процессе селективного окисления этилбензола в α -фенил этил

гидропероксид (ФЭГ) включает участие тройных гетеробиметаллических комплексов $\text{NiII}(\text{acac})_2\cdot\text{MSt}\cdot\text{PhOH}$ в стадиях зарождения цепи (активация O_2) и продолжения цепи ($\text{Cat} + \text{RO}_2\bullet \rightarrow$).

Литература

1. K. Weissmehl, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 3rd ed., transl. by Lindley C.R., New York: VCH (1997).
2. Л.И. Матиенко, Катализ комплексами металлов в процессах селективного окисления алкиларенов молекулярным кислородом. Автореф. дисс. на соискание уч. ст. доктора хим. наук. Москва. 2005. 48 С.
3. L.I. Matienko, 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: *Reactions and Properties of Monomers and Polymers*, Ed. by A. D'Amore and G. Zaikov. New York: Nova Science Publ. Inc., 2007, p.21.
4. L.I. Matienko, L.A. Mosolova, G.E. Zaikov, *Selective Catalytic Hydrocarbons Oxidation. New Perspectives*, Nova Science Publ., Inc.: NY, USA. 2010. 150 P.
5. Р.М. Ахмадуллин, Д.Р. Гатиятуллин, С.И. Агаджанян, А.Г. Ахмадуллина, Н.А. Мукменева, Разработка модифицированного щелочного катализатора окисления 2,6-ди-трет-бутилфенола, *Вестник Казанского технологического университета*, 2012, №2, С. 37-41
6. A.S. Borovik, Bioinspired Hydrogen Bond Motifs in Ligand Design: The Role of Noncovalent Interactions in Metal Ion Mediated Activation of Dioxygen, *Acc. Chem. Res.*, 38, 54 (2005).
7. Л. И. Матиенко, Л. А. Мосолова, В.И. Бинюков, Е.М. Миль, Стоянов О.В., Харлампики Х.Э., Заиков Г.Е. Селективное окисление алкиларенов молекулярным кислородом. Роль супрамолекулярных структур в механизме катализа комплексами никеля $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2\cdot\text{NaSt}\cdot\text{PhOH}$ *Вестник Казанского технологического университета*, 15(17), 82-89, 2012.
8. V. Gutmann, Solvent effect of reactivities of organometallic compounds, *Coord. Chem. Revs.*, 8, 225 (1976).
9. Y.J. Park, J.W. Ziller, A.S. Borovik, The effect of Redox-Inactive Metal Ions on the Activation of Dioxygen: Isolation and Characterization of Heterobimetallic Complex Containing a $\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})\text{-Ca}^{\text{II}}$ Core, *J. Am. Chem. Soc.*, 133(24), 9258-9261, 2011.
10. C.M. Dani, A.K. Das, Hetero-binuclear Schiff Base complexes of Copper(II) and Nickel(II) with Zinc(II) or Cadmium(II), *Indian J. Chem. Sect. A.*, 23, 1041 (1984)
11. T.M. Aminabhavi, N.S. Biradar, M.S. Divaka, Biologically Active Bimetallic Complexes Formed from Acetylacetonate of Copper, Cobalt and Nickel, *Inorg. Chim. Acta*, 92, 99 (1984).
12. Л. И. Матиенко, Л. А. Мосолова, З. К. Майзус, Каталитическое действие ацетилацетоната никеля в присутствии добавок солей металлов постоянной валентности в процессах окисления, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 278 (1980).
13. M. Dubey, R.R. Koner, M. Ray, Sodium and Potassium Ion Directed Self-assembled Multinuclear Assembly of Divalent Nickel or Copper and L-Leucine Derived Ligand, *Inorg. Chem.*, 48, 9294 (2009).
14. E.V. Basiuk, V.V. Basiuk, J. Gomez-Lara, R.A. Toscano, A bridged high-spin complex bis- $[\text{Ni}(\text{II})(\text{rac-5,5,7,12,12,14\text{-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane})]\text{-2,5-pyridinedicarboxylate}$ diperchlorate monohydrate, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 38, 45 (2000).
15. P. Mukherjee, M.G.B. Drew, C.J. Gómez-García, A. Ghosh, (Ni_2) , (Ni_3) , and $(\text{Ni}_2 + \text{Ni}_3)$: A Unique Example of Isolated and Cocrystallized Ni_2 and Ni_3 Complexes, *Inorg. Chem.*, 48, 4817 (2009).

© Л. И. Матиенко – д.х.н., ведущий научный сотрудник Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, matienko@sky.chph.ras.ru; Л. А. Мосолова – к.т.н., старший научный сотрудник Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН; В. И. Бинюков – к.б.н., старший научный сотрудник Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН; Г. Е. Заиков – д.х.н., заведующий отделом биологической и химической физики полимеров Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН; О. В. Стоянов – д.т.н., декан факультета ТПСПК КНИТУ; Х. Э. Харлампики – д.х.н., зав. каф. ОХТ КНИТУ; Х. С. Абзальдинов – к.х.н., доцент каф. ТПМ КНИТУ, abzaldinov@mail.ru.