

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 (106 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 С-Н 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 $\{ML_1n + L_2\}$ ($M=Ni$, $L_1 = aсac$, $enamac$ ионы, L_2 - краун-эфиры, четвертичные соли аммония). Механизм их действия связан с формированием в ходе реакции активных первичных комплексов $(MII L_1 2)x(L_2)y$ (I макро стадия окисления) и гетеролигандных комплексов $MIIL_1y(L_1ox)z(L_2)n$ (L_1ox - (OAc) ион) (II макро стадия окисления) [2-4]. 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 [4,6]. Феномен значительного увеличения параметров С (степень конверсии при SФЭГ

~ 90%) и максимальной концентрации гидропероксида ($[\text{ФЭГ}]_{\text{max}}$) в случае окисления этилбензола молекулярным кислородом в присутствии трехкомпонентной системы $\{\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{L}_2 + \text{PhOH}\}$, по сравнению с катализом бинарной системой $\{\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{L}_2\}$ открыт в наших работах. Полученные синергические эффекты увеличения параметров S , $[\text{ФЭГ}]_{\text{max}}$ при введении ингибитора фенола в каталитическую систему $\{\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{L}_2\}$ свидетельствовали о необычной каталитической активности образующихся тройных комплексов $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot (\text{L}_2) \cdot (\text{PhOH})$ [2-4]. Таким образом, нами был установлен феномен двойной роли фенола, координирующегося с комплексом никеля. В отсутствие лиганда L_2 фенол выступает в роли дезактивирующего агента, а комплексы $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot \text{PhOH}$ являются эффективными ингибиторами окисления [2,3]. Тройные комплексы никеля, включающие электронодонорный лиганд L_2 и фенол (L_3), $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot \text{L}_2 \cdot \text{PhOH}$, – эффективные катализаторы окисления этилбензола в ФЭГ.

Анализу механизма окисления этилбензола, катализируемого тройными системами $\{\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{L}_2 + \text{PhOH}\}$ 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 $\{\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{L}_2 + \text{PhOH}\}$ ($\text{L}_2 = \text{МП}, \text{MSt}$ ($\text{MSt} = \text{NaSt}, \text{LiSt}$)). 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 $[\text{PhOH}]$ в продуктах окисления этилбензола определяли как $\{[\text{PhOH}] - [\text{PhOH}]_0\}$, $[\text{PhOH}]$ – 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: $D[\text{RH}] = [\text{ФЭГ}] + [\text{P}] + [\text{PhOH}]$, где $\text{P} = \text{АФ} + \text{МФК}$. 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 $\{\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{L}_2 + \text{PhOH}\}$ ($\text{L}_2 = \text{MSt}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{Li}$), а также МП ГМФА): степени конверсии S (при $S_{\text{ФЭГ}} \sim 90\%$), 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 $S\Phi\mathcal{E}\Gamma$ 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 $S\Phi\mathcal{E}\Gamma$ от C есть четкий экстремум: $S\Phi\mathcal{E}\Gamma, \max \sim 90\%$ при $C \sim 8 - 10\%$. Лучшие результаты были получены в случае применения системы, включающей $NaSt$ в качестве L_2 . Параметры $S \cdot C > 35\%$ (при $S\Phi\mathcal{E}\Gamma, \max \sim 90\%$), концентрация $[\Phi\mathcal{E}\Gamma]_{\max} = 1,6 - 1,8$ моль/л (~ 27 масс. %), $\tilde{S} \cdot C \sim 30,1 \cdot 10^2$ (%), 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 ($L_2 = LiSt$, МП, 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 $\Phi\mathcal{E}\Gamma$ (mass.%) (II ряд) в реакциях окисления этилбензола в присутствии тройных систем $\{Ni(II)(acac)_2 + L_2 + PhOH\}$ ($L_2 = NaSt, LiSt, МП$): $[PhOH]$ (моль/л) – на оси абсцисс (верхние значения), $[L_2]$ (моль/л) на оси абсцисс (нижние значения). $[Ni(II)(acac)_2] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $120^\circ C$ Механизм селективного окисления этилбензола молекулярным кислородом в α -фенилэтилгидропероксид в присутствии тройных систем исследовался нами ранее на примере системы $\{Ni(II)(acac)_2 + МП + PhOH\}$ ($МП = N$ -метилпирролидон-2) [2-4]. Полученные синергические эффекты увеличения параметра $\tilde{S} \cdot C$ при катализе системой $\{Ni(II)(acac)_2 + МП\}$ 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 $\Phi\mathcal{E}\Gamma$, 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 $80\% \approx S\Phi\mathcal{E}\Gamma, \max$ в реакции некатализированного окисления этилбензола. Значения селективности оценивались в границах: $S_0 \leq S_{\max} \leq S_{lim}$ ($S_{\max} > 80\%$) [2-4]. Зависимость $\tilde{S} \cdot C$ от концентрации $[МП]$ (при условиях $[PhOH] = [Ni(II)(acac)_2] = \text{const} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) имеет экстремум $(\tilde{S} \cdot C)_{\max} \sim 17,5 \cdot 10^2$ (%), (при $[МП] = 7 \cdot 10^{-2}$ моль/л, что соответствует образованию комплексов $Ni(II)(acac)_2 \cdot МП$ (1:1) (в отсутствие $PhOH$)). Аналогичная экстремальная зависимость $\tilde{S} \cdot C$ от концентрации $[Ni(II)(acac)_2]$ наблюдалась при $[PhOH] = \text{const} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $[МП] = \text{const} = 7 \cdot 10^{-2}$ 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 $[Ni(II)(acac)_2] = \text{const} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $[МП] =$

$=const=7 \cdot 10^{-2}$ 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 $\{NiII(acac)_2 (3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) + МП(7 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}) + PhOH\}$ 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 $\{NiII(acac)_2(3 \cdot 10^{-3}$
 моль/л) + МП($7 \cdot 10^{-2}$ 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 $\{NiII(acac)_2 (3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) + МП(7 \cdot 10^{-2}$
 моль/л) + PhOH($3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) $\}$ и образованию комплекса
 $NiII(acac)_2 \cdot (L2) \cdot (PhOH)$. 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 $NiII(acac)_2 \cdot МП$ [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 $NiII(acac)_2 \cdot 2МП$
 [4]. Подобие феноменологии окисления этилбензола в присутствии $\{NiII(acac)_2 +$
 $L2 + PhOH\}$ ($L2 = MSt$ или МП) позволило предположить аналогичный механизм
 селективного катализа в обоих случаях, т.е. при катализе формирующимися в
 ходе окисления тройными комплексами $NiII(acac)_2 \cdot L2 \cdot PhOH$: 1. Так, наблюдались
 не аддитивные (синергетические) эффекты увеличения степени конверсии С (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 L2 и $Ni(II)(acac)_2$ в реакциях окисления этилбензола,
 катализируемых тройной системой $\{NiII(acac)_2 (3,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) + L2 + PhOH\}$.
 $L2 = МП (7,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л})$. 120°C 2. Скорость окисления в развившейся реакции
 окисления этилбензола, катализируемой системой $\{NiII(acac)_2 + L2 + PhOH\}$, $w @$
 $1,17 \cdot 10^{-5}$ 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 $\{NiII(acac)_2 + MSt + PhOH\}$ ($M=Na, Li$), мы установили
 параллельное образование ФЭГ, АФ и МФК (АФ и МФК образуются также

параллельно), как в случае катализа тройной системой $\{NiII(acac)_2 + MP + PhOH\}$ [4-6]. Фактически с самого начала окисления этилбензола и в течение длительного времени: $wP/wФЭГ \neq 0$ при $t \rightarrow 0$ и, кроме того, $wAF/wMФК \neq 0$ при $t \rightarrow 0$ ($P=AF$ или $MФК$) (катализ гетеробиядерными или моноядерными гетеролигандными комплексами $NiII(acac)_2 \cdot MSt(MP) \cdot PhOH$) (Рис.3). Таким образом, рост селективности $SФЭГ, max$ при катализе тройной системой $\{NiII(acac)_2 + L2 + PhOH\}$ по сравнению с некатализированным окислением этилбензола связан с изменением направления образования продуктов AF и $MФК$, а также торможением гетеролитического распада $ФЭГ$. Однако есть некоторые отличительные особенности, характерные для катализа тройной системой, включающей металлолиганд MSt в качестве электронодонорного лиганда-модификатора $L2$. Так, продукты окисления $ФЭГ$, AF , и $MФК$ образуются фактически без периода автоускорения. При этом скорость образования продуктов или не снижается $wP=const$ ($P = ФЭГ, AF$, или $MФК (NaSt)$), $wP=const$ ($P = AF, MФК (LiSt)$) в течение длительного времени $t \geq, \leq 30$ час или уменьшается незначительно по сравнению с начальной стадией ($P = ФЭГ (LiSt)$) (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 b-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 $M\phi L$ ($M\phi$ – металл постоянной валентности) с комплексами переходных металлов $ML1$ с образованием гетеробиядерных комплексов осуществляется через лиганд (комплексы никеля и меди с основаниями Шиффа, ацетилацетонат меди): $ML1—M\phi L$ (связь $L1—M\phi$). В других случаях – анионы солей металлов постоянной валентности координируются с ионами переходного металла: $L1M—L M\phi$ (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 инициирования 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 (Кат +

$\text{RO}_2\cdot \rightarrow$) (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 $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot \text{МП} \cdot \text{PhOH}$ в процессе каталитического окисления этилбензола молекулярным кислородом [2-4]. Как видно из рисунка 3, комплексы $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot \text{LiSt} \cdot \text{PhOH}$, вероятно, имеют более высокую активность по отношению к молекулярному кислороду по сравнению с комплексами $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot \text{NaSt}(\text{МП}) \cdot \text{PhOH}$. 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 $\{\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{МП}\}$ (1) и двумя тройными системами $\{\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{L2} + \text{PhOH}\}$ с $\text{L2} = \text{МП}$ (2) и $\text{L2} = \text{NaSt}$ (3); б - кинетика накопления ФЭГ(1), АФ(2), МФК(3) (моль/л) в реакции окисления этилбензола, катализируемой тройной системой $\{\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{LiSt} + \text{PhOH}\}$. $[\text{Ni}(\text{acac})_2] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{МП}] = 7 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{MSt}] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л ($\text{M} = \text{Na}, \text{Li}$), $[\text{PhOH}]_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. 120°C Таким образом, более высокая селективность ($S_{\text{ФЭГ}} = 85-90\%$) на начальных стадиях реакции окисления этилбензола при катализе тройными комплексами $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot \text{MSt} \cdot \text{PhOH}$ по сравнению с катализом двойными комплексами $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot \text{MSt}$ ($S_{\text{ФЭГ}} = 75-80\%$) 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 $\Delta[\text{AP}]_{ij} / \Delta[\text{ПЕН}]_{ij} \cdot 10^2$ от времени t_j в ходе окисления этилбензола, катализированного комплексами $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot \text{NaSt} \cdot \text{PhOH}$ (1:1:1), 120°C; б - зависимость $\Delta[\text{AP}]_{ij} / \Delta[\text{ПЕН}]_{ij} \cdot 10^2$ от времени t_j в ходе окисления этилбензола, катализированного комплексами $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot \text{LiSt} \cdot \text{PhOH}$ (1:1:1), 120°C В разившейся реакции окисления, катализируемой бинарной системой $\{\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{MSt}\}$, 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 $S_{\text{ФЭГ, max}} = 90\%$, и обусловлено это трансформацией первичных комплексов $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot \text{MSt}$ в новые селективные катализаторы $\text{Ni}(\text{acac})_y(\text{OAc})_z(\text{MSt})_n$ в результате оксигенирования одного из (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 $\text{NiI}(\text{OAc})_2$, 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 $\text{NiI}(\text{acac})_2 \cdot \text{L2} \cdot \text{PhOH}$ активны в течение длительного времени, лиганд $(\text{acac})^-$ не подвергается трансформации в ходе окисления этилбензола. Высокая активность трёхкомпонентных систем, включающих металлолиганд MSt , $\{\text{NiI}(\text{acac})_2 + \text{MSt} + \text{PhOH}\}$ ($\text{MSt} = \text{NaSt}, \text{LiSt}$), как катализаторов селективного окисления этилбензола в ФЭГ обусловлена формированием чрезвычайно устойчивых гетеро биметаллических гетеролигандных комплексов $\text{NiI}(\text{acac})_2 \cdot \text{MSt} \cdot \text{PhOH}$, 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 $\{\text{NiI}(\text{acac})_2 \cdot \text{MSt} \cdot \text{PhOH}\}_n$ в результате образования интермолекулярных H-связей, что представляется весьма вероятным на основании известных из литературы фактов [12-15]:

$\{\text{NiI}(\text{acac})_2 + \text{NaSt}(\text{or LiSt}) + \text{PhOH}\} \rightarrow \text{NiI}(\text{acac})_2 \cdot \text{NaSt}(\text{or LiSt}) \cdot \text{PhOH} \rightarrow \{\text{NiI}(\text{acac})_2 \cdot \text{NaSt}(\text{or LiSt}) \cdot \text{PhOH}\}_n$

Закключение Феномен необычной активности гетеробиядерных или моноядерных гетеролигандных комплексов $\text{NiI}(\text{acac})_2 \cdot \text{L2} \cdot \text{PhOH}$ ($\text{L2} = \text{MSt}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{Li}$), 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 $\text{NiI}(\text{acac})_2 \cdot \text{L2} \cdot \text{PhOH}$ 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 $\{\text{NiI}(\text{acac})_2 + \text{L2}\}$ в начале окисления этилбензола является одним из наиболее эффективных методов дизайна каталитических систем для селективного окисления этилбензола в α -фенил этил гидропероксид. Установлено, что комплексы $\text{NiI}(\text{acac})_2 \cdot \text{MSt} \cdot \text{PhOH}$ 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 $\{\text{NiI}(\text{acac})_2 + \text{MSt} + \text{PhOH}\}$ в процессе селективного окисления этилбензола в α -фенил этил гидропероксид (ФЭГ) включает участие тройных гетеробиметаллических комплексов $\text{NiI}(\text{acac})_2 \cdot \text{MSt} \cdot \text{PhOH}$ в стадиях зарождения цепи (активация O_2) и продолжения цепи ($\text{Cat} + \text{RO}_2 \cdot \rightarrow$).