

Селективное каталитическое окисление углеводов. Новые перспективы

Л.И.Матиенко, Л.А.Мосолова, Г.Е.Заиков

Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля Российской академии наук
119334 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (495) 137–4101

Кратко рассмотрены методы, используемые для увеличения каталитической активности комплексов переходных металлов в процессах окисления углеводов (в частности, алкиларенов) молекулярным кислородом. Особое внимание уделено предложенному авторами методу управления каталитической активностью комплексов ML_n^1 ($M = Ni(II), Fe(II,III)$; $L = aсac, epamac$; $n = 2, 3$), применяющихся при окислении алкиларенов в соответствующие гидропероксиды, с помощью введения дополнительных электронодонорных моно- или мультидентатных лигандов-модификаторов L^2 . Обсуждается роль Н-связей в механизмах гомогенного катализа. Предложена стратегия управления каталитической активностью комплексов $Fe(II,III)(acac)_n \cdot L^2$ ($L^2 = R_4NBг$ или 18-краун-6) с помощью добавок малых концентраций H_2O . Проведена оценка активности Ni- и Fe-катализаторов в микростадиях зарождения и продолжения цепей радикально-цепного процесса окисления этилбензола.

Библиография — 143 ссылки.

Оглавление

I. Введение	227
II. Гомогенно-каталитическое окисление алкиларенов молекулярным кислородом	228
III. Методы увеличения активности и селективности гомогенных катализаторов в процессах окисления	229
IV. Роль водородных связей в гомогенном катализе	237
V. Оценка каталитической активности Ni- и Fe-катализаторов в микростадиях радикально-цепного окисления этилбензола молекулярным кислородом	242
VI. Заключение	245

I. Введение

Окисление углеводов воздухом или молекулярным кислородом — простейший путь получения многих полезных химических соединений, таких как спирты, карбонильные соединения и эпоксиды.¹ Большинство процессов окисления

углеводородов, осуществляемых в промышленных масштабах, — это реакции автоокисления. Теоретические исследования механизма окисления углеводов были инициированы в первую очередь потребностями постоянно растущей полимерной промышленности. Исследования, выполненные под руководством Н.Н.Семенова (реакции газофазного окисления),² а позднее Н.М.Эмануэля³ и Р.А.Шелдона⁴ (реакции жидкофазного окисления углеводов молекулярным кислородом), обосновали концепцию цепных реакций автоокисления углеводов и поставили теорию свободнорадикального автоокисления на прочный фундамент.

Развитие промышленных процессов окисления углеводов определяется главным образом способностью исследователей управлять этими процессами. Одним из эффективных методов управления скоростью и механизмом свободнорадикального автоокисления углеводов является изменение среды, в которой это окисление происходит (см. работы^{1,5,6}). Не менее важную роль в управлении процессами жидкофазного окисления углеводов играет выбор катализатора. Для селективного окисления углеводов молекулярным кислородом чаще всего используют металлокомплексные катализаторы. В последние годы развитие исследований в области гомогенного каталитического окисления углеводов молекулярным кислородом происхо-

Л.И.Матиенко. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ИБХФ РАН. Телефон: (495)939–7140, e-mail: matienko@sky.chph.ras.ru

Область научных интересов: физическая химия, гомогенный и ферментативный катализ.

Л.А.Мосолова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же института. Телефон: (495)939–7140, e-mail: matienko@sky.chph.ras.ru

Область научных интересов: гомогенный катализ в процессах окисления углеводов молекулярным кислородом.

Г.Е.Заиков. Доктор химических наук, профессор, заведующий отделом биологической и химической физики полимеров того же института. Телефон: (495)939–7191, e-mail: chembio@sky.chph.ras.ru

Область научных интересов: химическая физика, химическая кинетика.

Дата поступления 11 ноября 2008 г.

дит по двум направлениям — свободнорадикальное цепное окисление, катализируемое комплексами переходных металлов, и катализ комплексами металлов, моделирующими действие ферментов. Низкие выходы продуктов окисления в расчете на израсходованный углеводород, обусловленные быстрой дезактивацией катализатора, являются главным препятствием для применения большинства биомиметических систем в промышленных масштабах.^{1,7}

В работах Н.М.Эмануэля и его школы^{8–13} впервые было установлено, что соединения металлов переменной валентности (катализаторы (Кт)) принимают участие во всех элементарных стадиях цепного процесса окисления углеводородов молекулярным кислородом: в стадиях зарождения ($\text{Кт} + \text{O}_2$, активация O_2), разветвления ($\text{Кт} + \text{ROOH}$), продолжения ($\text{Кт} + \text{RO}_2^\cdot$) и обрыва (линейный обрыв цепей на катализаторе) цепей.[†] Впоследствии это открытие было подтверждено и описано в ряде обзоров и монографий (см.^{17–21}). Однако полное понимание механизма окисления углеводородов, катализируемого комплексами переходных металлов, до сих пор отсутствует. Основное внимание исследователей было сконцентрировано на изучении роли соединений переходных металлов в стадиях генерирования свободных радикалов (в реакциях зарождения цепей и распада гидропероксидов), а взаимодействие катализатора с пероксидными радикалами (реакция продолжения цепей) исследовано недостаточно.

Наиболее трудной является задача селективного окисления углеводородов в гидропероксидах — первичные продукты окисления. Селективность (*S*) окисления алкиларенов с активированными связями С—Н (этилбензола, кумола) в гидропероксидах на неглубоких стадиях превращения (~1–2%) достаточно высока (~80–95%).²² В этом случае проблема заключается в получении целевого продукта с высокими скоростями и выходом. Следует отметить, что до настоящего времени для селективного окисления этилбензола в α -фенилэтилгидропероксид кроме каталитических систем на основе Ni(II), предложенных Матиенко и соавт.,^{13–16} не найдено никаких других эффективных катализаторов, несмотря на то что процесс окисления этилбензола при катализе как гомогенными, так и гетерогенными катализаторами изучен достаточно хорошо; ему посвящено большое число публикаций (см., например, работы^{22–26}).

Помимо теоретического интереса проблема селективного окисления алкиларенов в гидропероксидах представляет и практический интерес. Гидропероксиды используются в качестве промежуточных продуктов в многотоннажных производствах важных мономеров: так, из α -фенилэтилгидропероксида получают пропиленоксид и стирол, а из гидропероксида кумила — фенол и ацетон.^{1,6}

Окисление алкиларенов молекулярным кислородом при катализе модельными системами — аналогами биологических систем (моно- и диоксигеназ), — способствующими селективному внедрению атомов кислорода по С—Н-связям органических молекул, приводит к образованию спиртов и карбонильных соединений.^{27–31} К сожалению, диоксигеназы, способные осуществлять реакции диоксигенирования алканов в гидропероксидах, до сих пор не найдены.²⁸

Недавно открыт молибденсодержащий фермент — этилбензолдегидрогеназа (ЕВДН), — который катализирует

окисление этилбензола в (*S*)-1-фенилэтанол в отсутствие кислорода.³⁰

В настоящем обзоре кратко рассмотрены методы, использующиеся для увеличения каталитической активности комплексов переходных металлов в процессах окисления алкиларенов молекулярным кислородом.

Основное внимание уделено методу модификации комплексов Ni(II) и Fe(II,III), использующихся в процессах селективного окисления алкиларенов (этилбензола и кумола) молекулярным кислородом в соответствующие гидропероксиды, с целью увеличения их селективности. Этот метод, впервые предложенный Матиенко,³² заключается во введении дополнительных моно- или мультидентатных лигандов-модификаторов в каталитические металлокомплексы. Установлен механизм действия таких лигандов-модификаторов. Разработаны новые эффективные катализаторы селективного окисления этилбензола в α -фенилэтилгидропероксид.³²

II. Гомогенно-каталитическое окисление алкиларенов молекулярным кислородом

К процессам селективного радикально-цепного окисления алкиларенов молекулярным кислородом с использованием каталитических систем на основе соединений металлов переменной валентности относятся, в первую очередь, процессы, приводящие к образованию продуктов глубокого окисления.^{6,33} Одним из наиболее ярких примеров является окисление алкиларенов в карбонильные соединения и карбоновые кислоты в присутствии так называемых МС-катализаторов (комплексы Co(II) и Mn(II), HBr, HOAc).⁶ Например, комплексы кобальта с пиридином катализируют окисление этилбензола в ацетофенон в отсутствие растворителя с селективностью 90% и конверсией 70%.³⁴ Комплексы Mn с порфирином катализируют окисление этилбензола молекулярным кислородом в присутствии ацетальдегида в смесь метилфенилкарбинола (МФК) и ацетофенона (АФ) состава 3 : 14.³⁵

Система CuCl_2 — краун-эфир в присутствии ацетальдегида эффективно катализирует окисление этилбензола, индана и тетралина молекулярным кислородом в соответствующие спирты и кетоны (70°C) с высоким значением TON (TON — число оборотов катализатора).³⁶ Было установлено, что реакция происходит по радикально-цепному механизму, а не с участием металл-оксо-интермедиата. Окисление индана при комнатной температуре приводит к соответствующему гидропероксиду. Последний является главным продуктом реакции как в присутствии, так и в отсутствие краун-эфира.³⁷

При окислении этилбензола молекулярным кислородом при 70–110°C в отсутствие растворителя, катализируемом комплексом FeTPFPP (TPFPP — 5,10,15,20-тетракис(пентафторфенил)порфирин), образуется смесь α -фенилэтилгидропероксида, метилфенилкарбинола и ацетофенона (1 : 1 : 1). Окисление происходит по радикально-цепному механизму; степень превращения этилбензола не превышает 5%.³⁸

Продуктами окисления этилбензола воздухом при $T > 60^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении, катализируемого μ -оксо-бис(тетрафенилпорфиринатом) железа(или марганца) ([TPPFe]₂O или [TPPMn]₂O) в отсутствие каких-либо добавок, являются метилфенилкарбинол и ацетофенон. В этом случае окисление также происходит по радикально-цепному механизму. Отношение кетон : спирт при катализе [TPPMn]₂O составляет 3.76 (конверсия этилбензола — 8.08%), а при катализе [TPPFe]₂O — 2.74 (конверсия этилбензола — 3.73%).³⁹

† Катализируемое соединениями никеля (ацетилацетонатами (асас) и стеаратами (St)) окисление этилбензола молекулярным кислородом было детально исследовано в работах Л.И.Матиенко и соавт.^{13–16}

III. Методы увеличения активности и селективности гомогенных катализаторов в процессах окисления

Металлокомплексный катализ позволяет регулировать относительные скорости элементарных стадий зарождения, разветвления и продолжения цепей и таким образом управлять скоростью и селективностью всего процесса радикально-цепного окисления.²² Варьируя лигандное окружение атома металла и используя различные активирующие добавки, можно воздействовать на выход целевых продуктов окисления, а следовательно, контролировать селективность реакции.

Обычно функционирование катализатора сопровождается процессами его дезактивации. Следует отметить, что исходная форма катализатора часто является лишь предшественником истинных каталитических частиц. Введение в реакцию окисления различных модификаторов может ускорить образование каталитически активных частиц и предотвратить или затормозить процессы, ведущие к дезактивации катализатора. Понимание механизма действия образовавшихся при введении модификаторов активных форм катализатора в элементарных стадиях радикально-цепного окисления, по-видимому, может привести к созданию новых эффективных каталитических систем и селективных процессов окисления.

В гетерогенном катализе метод модификации катализатора различными добавками, повышающими его активность и препятствующими его дезактивации, применяется довольно широко, в то время как в гомогенном катализе использование различных модификаторов чаще всего носит случайный характер. Исследования, направленные на изучение механизма действия лигандов-модификаторов, проводятся редко. Их основной целью является изучение влияния добавок лигандов-модификаторов на активность катализатора в стадиях иницирования цепей — активации O_2 и гомолитического распада $ROOH$.^{22, 23} Более того, реакция активации O_2 комплексом металла переменной валентности в схемах каталитического радикально-цепного окисления углеводородов в большинстве случаев вообще не принимается во внимание.

Влияние лигандов-модификаторов, обычно занимающих аксиальные положения в комплексе, как правило, изучается на модельных соединениях, имитирующих активный центр ферментов — моно- и диоксигеназ. В настоящее время известны примеры каталитических систем, которые при добавлении к ним модификаторов существенно увеличивают скорость катализируемых ими реакций, а иногда и выход продуктов. Как правило, механизмы действия добавок не доказаны, хотя авторы и предлагают вероятные схемы, объясняющие действие лигандов-модификаторов.⁴⁰

В работах^{41–44} описано селективное окисление легких нормальных алканов в спирты молекулярным кислородом при 100°C, катализируемое галогензамещенными металлопорфиринами. Введение электроноакцепторных заместителей в порфириновый лиганд увеличивало стабильность порфириновых комплексов железа к окислительной деструкции[‡] и их активность.^{41, 42} При этом наличие у атома металла дополнительных аксиальных лигандов способство-

вало росту активности катализатора. Разветвленные алканы, такие как 2-метилбутан, 3-метилпентан, 2,3-диметилбутан и 1,2,3-триметилбутан, при окислении давали смесь продуктов вторичного распада C—C-связи.⁴² В настоящее время считается, что наиболее вероятным механизмом этой реакции является радикально-цепное окисление с участием пероксидных радикалов. Этот механизм отличается от механизма окисления алканов, осуществляемого цитохромом P-450 и метанмонооксигеназой (перенос атома кислорода к субстрату при участии активного высоковалентного металл-оксо-интермедиата).^{43–45}

Расчеты подтвердили радикально-цепной механизм автоокисления изобутана молекулярным O_2 в присутствии галогензамещенных порфириновых комплексов железа.^{43–45} Показано, что ключевая роль электроотрицательных заместителей состоит в увеличении потенциала восстановления $Fe(III)/Fe(II)$ и ускорении распада интермедиата — *трет*-бутилгидропероксида — комплексом $Fe(III)$.

1. Имобилизация гомогенного катализатора на гетерогенном носителе

Работы^{46–53} посвящены процессам окисления алкиларенов в присутствии комплексов металлов, закрепленных на поверхности полимера или минерального носителя (силикагеля, цеолита). Преимуществами использования иммобилизованных катализаторов являются увеличение стабильности комплексов металлов при их закреплении; возможность отделения катализатора от продуктов окисления с целью последующего использования; а также контроль активности катализатора через микроокружение, создаваемое подложкой. Например, комплексы металлов, закрепленные в порах цеолита, защищены от дезактивации инертным цеолитным каркасом, в результате чего время жизни инкапсулированного катализатора возрастает.⁴⁷ Кроме того, цеолит управляет процессом образования продуктов, оказывая электронное и стерическое влияние на переходное состояние реакции. Цеолит также контролирует вход реагентов в поры и выход из них продуктов реакции.

Одним из ограничений в применении цеолитов являются малые размеры туннелей и пор, которые не превышают 10 Å, что делает внутреннюю поверхность цеолитов малодоступной для реагентов.⁴⁹ Создание цеолитных частиц с мезопорами (mesopore-modified zeolites) с целью увеличения доступности их внутренней поверхности стало объектом многих исследований. Для этого использовались различные способы химической обработки цеолитов, что позволило достичь размеров пор ~ 5–50 нм.⁴⁷

Другим ограничением для использования цеолитов в окислении низкополярных алканов является их высокая гидрофильность, которая приводит к дезактивации цеолитов из-за сорбции в их порах полярных продуктов и растворителя. Высокая гидрофильность цеолитов является результатом низкого отношения Si/Al (однако даже при существенном увеличении отношения Si/Al активность цеолитов увеличивается незначительно).⁴⁷ Более эффективным является создание гидрофобного окружения у активного центра, что позволяет решить проблемы активности катализатора и десорбции полярных продуктов.

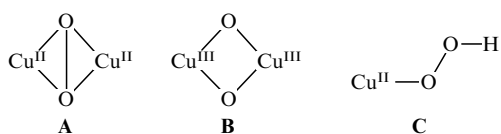
При использовании в процессе окисления циклогексана в адипиновую кислоту воздухом молекулярных сит Fe -алюмофосфат-31 (ALPO-31) — цеолитов с узкими порами диаметром 0.54 нм — было найдено, что циклогексан легко адсорбируется в микропорах цеолита.⁵⁰ Однако

‡ Стабильность таких комплексов хотя и повышалась, но оставалась не очень высокой, о чем свидетельствует низкая конверсия алканов.

десорбция первичных продуктов окисления циклогексана, таких как циклогексилпероксид и циклогексанон, происходит медленно, поэтому они подвергаются дальнейшим превращениям с раскрытием циклогексильного кольца. Образующаяся адипиновая кислота достаточно мобильна, чтобы диффундировать из молекулярного сита. Наоборот, при использовании молекулярных сит Fe-ALPO-5 с большими порами основными продуктами окисления циклогексана становятся циклогексанол и циклогексанон (~60%). Из рассмотренного примера следует, что локализация свободнорадикальной реакции внутри микропор, по-видимому, способствует росту ее селективности.

Часто активность комплексов металлов не меняется при их закреплении на носителе. Так, при катализе окисления этилбензола молекулярным кислородом тетраakis(пентафторфенил)порфирином железа(III),⁴⁸ иммобилизованным на поверхности силикагеля или полимера, образуются те же продукты — α -фенилэтилгидропероксид, метилфенилкарбинол и ацетофенон (1:1:1), — что и при катализе гомогенным FeTPFPP. Это свидетельствует об одинаковом механизме реакций в обоих случаях. Гетерогенное каталитическое окисление происходит медленнее, чем гомогенное; выход продуктов зависит от соотношения стабильность: активность порфирина железа, что связано с нагрузкой катализатора и микроокружением, создаваемым подложкой.

Гомогенные, без каких-либо добавок («neat»-комплексы), и инкапсулированные в цеолит-Y комплексы меди с три- и тетраазамакроциклическими лигандами, такими как 1,4,7-триазаацетонан, 1,4,7-триметил-1,4,7-триазаацетонан, 1,4,7,10-тетраазаацетонан, 1,4,7,10-тетраметил-1,4,7,10-тетраазаацетонан и 1,4,8,11-тетраазаацетонан, проявляют активность в региоселективном окислении этилбензола *трет*-бутилгидропероксидом.⁵¹ Основным продуктом реакции является ацетофенон, но в небольших количествах образуются также *о*- и *п*-гидроксиацетофеноны. Это означает, что активируется не только C—H-связь при алкильном атоме углерода, но и C—H-связи ароматического кольца. Последнее характерно для гомогенных «neat»-комплексов, но практически не проявляется в случае инкапсулированных комплексов. Возможные причины различий в соотношении активность: селективность инкапсулированных и гомогенных катализаторов заключаются в изоляции молекул комплекса и в отсутствии межмолекулярных взаимодействий в случае инкапсулированных катализаторов (что подтверждается данными ЭПР-спектроскопии), а также во взаимодействии комплексов меди с каркасом цеолита и в ограниченном доступе этилбензола к активным центрам катализатора. Различия в селективности гомогенных и инкапсулированных катализаторов связаны с образованием различных типов активных интермедиатов (частиц А–С) при взаимодействии *трет*-бутилгидропероксида с атомами меди и с их различным соотношением.



В работе⁵² описаны водорастворимые катализаторы на основе комплексов металлов, содержащих в качестве лигандов терминально функционализированные полиэтиленгликоли (PEG) или блок-сополимеры этиленоксида и пропиленоксида с различной комбинацией этилен- и про-

пиленоксидных фрагментов. Такие катализаторы объединяют в себе свойства комплексов металлов и ПВА. Полимеры, функционализированные бипиридилом и ацетилацетоном, были использованы в качестве лигандов для получения соответствующих комплексов Co(II). В одних и тех же условиях (120°C) макрокомплексы PEG-acacCo[§] проявили большую активность в реакции окисления этилбензола молекулярным кислородом, чем их неполимерные аналоги Co(acac)₂. Ацетофенон был единственным продуктом окисления.

При окислении циклооктана молекулярным кислородом, катализируемом инкапсулированными в NaX-цеолит катионными металлопорфиринами Co, Mn, Fe, соотношение циклооктанон:циклооктанол оказалось выше, чем при использовании металлопорфиринов, закрепленных на кремневой, полистирольной или монтмориллонитовой подложке, и фактически совпадало с соотношением, полученным при катализе этой реакции катионными металлопорфиринами в растворе.⁵³

2. Модификация металлокомплексных катализаторов добавками монодентатных аксиальных лигандов

Феномен существенного увеличения начальной скорости (w_0), селективности (S) и конверсии (C) реакции окисления алкиларенов (этилбензола и кумола) в соответствующие гидропероксиды при добавлении к металлокомплексам $M(acac)_2$ ($M = Ni(II), Co(II), Fe(II)$) электронодонорных монодентатных лигандов L^2 (L^2 — гексаметиладифосфотриамид (ГМФТА, НМРА), диметилформамид (DMFA, DMF), *N*-метилпирролидон-2 (МП, МР), стеарат щелочных металлов $M'St$ ($M' = Li, Na, K$)) был открыт авторами работ^{54–57}.

На примере окисления этилбензола молекулярным кислородом (120°C) установлен механизм управления каталитической активностью комплексов $Ni(acac)_2$ путем добавления к ним электронодонорных монодентатных лигандов L^2 (см.^{32, 58–60}).

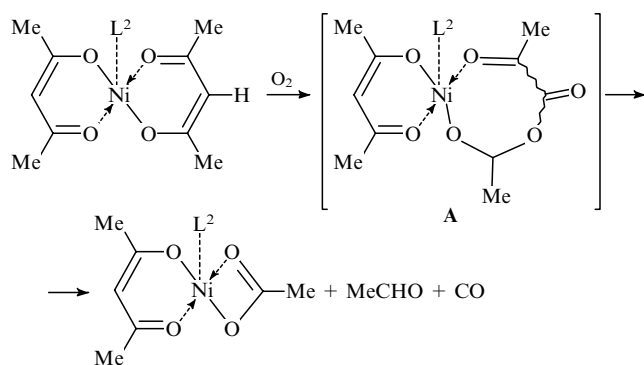
Координация лиганда L^2 комплексами NiL_2^1 изменяет симметрию комплекса и его активность. Каталитическая активность образующихся *in situ* комплексов $NiL_2^1 \cdot L^2$ с лигандом L^2 в аксиальном положении выше, чем исходных комплексов NiL_2^1 , что выражается в увеличении скорости образования свободных радикалов на стадиях зарождения цепей (активация O_2) и гомолитического распада α -фенилэтилгидропероксида (ФЭГ) и в увеличении начальной скорости окисления этилбензола на первой макростадии.^{57, 58} Селективность окисления этилбензола в ФЭГ на этой стадии окисления невысока ($(S_{ФЭГ})_{max} \approx 80\%$). По мере развития процесса (вторая макростадия) наблюдается рост селективности ($(S_{ФЭГ})_{max} = 90\%$) и уменьшение скорости реакции (w). Установлено, что на второй макростадии процесса лиганды L^2 контролируют превращение комплексов $Ni(acac)_2$ в активные частицы $Ni(acac)(AcO) \cdot L^2$, при этом изменяется направление процесса образования побочных продуктов: вместо последовательного образования ацетофенона и метилфенилкарбинола в результате распада ФЭГ происходит их параллельное образование в реакциях квадратичного обрыва ра-

§ В комплексе PEG-acacCo атом кобальта зафиксирован на конце полимерной цепи с помощью acac-лиганда и окружен атомами кислорода PEG-цепи. Такое окружение является лабильным и не препятствует активации молекулярного кислорода.

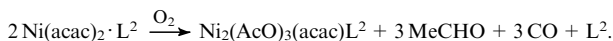
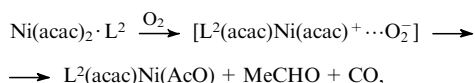
дикалов и на стадии продолжения цепей с участием катализатора. На третьей макростадии процесса окисления этилбензола происходит резкое падение $S_{ФЭГ}$, которое связано с гетеролитическим распадом α -фенилэтилгидропероксида на фенол и ацетальдегид при катализе $Ni(OAc)_2$, являющимся конечным продуктом превращения первичного комплекса $Ni(acac)_2 \cdot L^2$ (см.^{32, 58–60}).

В работе³² показано, что селективный катализатор $Ni(acac)(AcO) \cdot L^2$ формируется в результате контролируемого лигандом L^2 региоселективного присоединения O_2 к нуклеофильному атому углерода (γ -C) одного из асac-лигандов. Координация электронодонорного аксиального лиганда L^2 комплексом $Ni(acac)_2$ стабилизирует промежуточно образующийся цвиттер-ион $[L^2(acac)Ni(acac)^+ \cdots O_2^-]$ и приводит к увеличению вероятности региоселективного присоединения O_2 к ацетилацетонатному лиганду, активированному координацией с ионом никеля(II). Дальнейшее внедрение O_2 в хелатный асac-цикл, сопровождающееся переносом протона и перераспределением связей в образовавшемся переходном комплексе **A**, приводит к разрыву циклической системы $C(O)MeC(O)OCH(Me)O$ с образованием хелатного лиганда OAc^- , ацетальдегида и CO (через перегруппировку Криге).

Схема 1



В результате этого процесса формируются активные моно- и полиядерные гетеролигандные комплексы общей формулы $Ni_x(acac)_y(OAc)_z(L^2)_n$.^{32, 58–60}



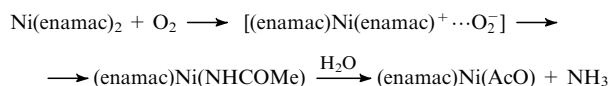
$L^2 = HMPA, DMF, MP, M'St$ ($M' = Na, Li, K$).

Структура комплекса $Ni_2(OAc)_3(acac)L^2$ ($L^2 = MP$) доказана кинетически и с применением различных физико-химических методов (масс-спектрометрии, электронной и ИК-спектроскопии, элементного анализа).³²

Аналогично действуют единственная известная $Ni(II)$ -содержащая диоксигеназа ARD (acireducton dioxygenase), катализирующая окислительный распад β -дикетон⁶¹ и функциональные модели фермента — $Cu(II)$ - и $Fe(II)$ -содержащие кверцетин-2,3-диоксигеназы, катализирующие распад енольной формы β -дикетон⁶² с образованием карбонильных соединений и выделением CO.^{62, 63}

Превращения комплекса $Ni(enamac)_2$ ($enamac^- = C(O)MeCHC(Me)NH^-$, хелатная группа (O/NH)) реализуются как в присутствии лигандов-активаторов (L^2), так и в их отсутствие,⁵⁹ по аналогии с реакциями окисления,

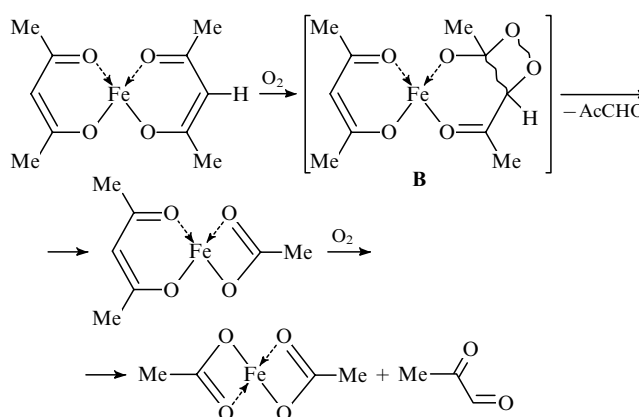
имитирующими действие L-триптофан-2,3-диоксигеназы.^{64, 65}



Общие кинетические закономерности окисления этилбензола в присутствии таких каталитических систем, как $\{Ni(acac)_2 + L^2\}$ ($L^2 = HMPA, DMF$) и $\{Fe(acac)_3 + L^2\}$ ($L^2 = DMF$) при 120°C позволяют предположить, что превращение формирующихся *in situ* комплексов $Fe^{II}(acac)_2 \cdot DMF$ в более активные каталитические частицы также может быть результатом контролируемого лигандом L^2 региоселективного присоединения O_2 к атому γ -C ацетилацетонатного лиганда.⁶⁶ Однако благоприятное сочетание электронных и стерических факторов, проявляющихся при внутри- и внешне-сферной (водородное связывание) координации лиганда ДМФА к $Fe(acac)_2$, может способствовать окислению ацетилацетонатного лиганда и по другому маршруту, а именно, по механизму, реализующемуся при действии ацетилацетондиоксигеназы $Fe(II)$ (Dke 1).

Принципиальная схема O_2 -зависимой конверсии 2,4-пентадиона, катализируемой ацетилацетондиоксигеназой $Fe(II)$ приведена ниже (схема 2).

Схема 2



В этом случае имеет место присоединение кислорода по C—C-связи (а не его внедрение в C=C-связь, как при катализе комплексом $Ni(acac)_2$) с образованием интермедиата **B** — комплекса Fe с хелатным лигандом, содержащим 1,2-диоксетановый фрагмент. Процесс завершается образованием хелатного лиганда AcO^- и метилглиоксала в качестве второго продукта распада модифицированного асac-цикла.⁶⁷

При катализе окисления этилбензола комплексами $Fe(acac)_2 \cdot L^2$, как и при катализе комплексами никеля, активными каталитическими частицами являются полиядерные гетеролигандные комплексы с вероятной структурой $Fe_x^{II}(acac)_y(OAc)_z(L^2)_n$ ($L^2 = DMF$).^{55, 66}

Конечным продуктом превращения комплекса $Fe(acac)_2$ является комплекс $Fe(OAc)_2$, который катализирует побочную реакцию гетеролитического распада ФЭГ на фенол и ацетальдегид. Именно с образованием полностью окисленной формы катализатора $Fe(OAc)_2$ связано резкое падение селективности $S_{ФЭГ}$ на третьей макростадии.^{55, 58, 66}

Разрыв C—C-связей в β -дикетонах под действием ферментов вызывает большой интерес исследователей в связи с различными аспектами медицины, биокатализа, физиологии млекопитающих. Механизмы, по которым осуществляется

этот разрыв, удивительно разнообразны:⁶⁸ от гидролитических процессов с участием металлов⁶⁸ до реакций, катализируемых диоксигеназами.⁶⁷ Моноксид углерода — один из продуктов распада β -дикетонат-иона под действием молекулярного кислорода, катализируемого Ni(II)-содержащей диоксигеназой ARD, — ранее считался токсичным и ненужным продуктом; в настоящее время CO — один из предшественников нового класса передатчиков нервных импульсов.⁶⁷

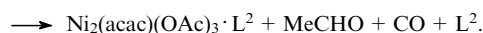
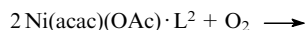
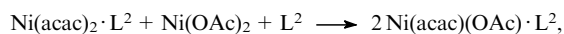
Одно из доказательств механизма формирования активного катализатора во второй макростадии процесса окисления этилбензола, катализируемого системой $\{Ni(acac)_2 + L^2\}$, было получено нами при введении в реакцию свежей порции комплекса $Ni(acac)_2$ на стадии уже развившегося процесса.^{32, 58} Использование приема воздействия на химическую реакцию не только на начальной стадии, но и на последующих стадиях уже развившегося процесса, является одним из эффективных методов оптимизации сложного многостадийного процесса окисления.

Так, при повторном введении комплекса $Ni(acac)_2$ в количестве $4.5 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л⁻¹ в реакцию окисления этилбензола, катализируемую системой $\{(1.5 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л⁻¹) $Ni(acac)_2 + (1.0 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л⁻¹) НМРА}, происходит активация катализатора. Конверсия этилбензола в α -фенилэтилгидропероксид при максимальной для этих условий селективности реакции ($S_{ФЭГ} = 90\%$) увеличивается в ~ 3 раза (рис. 1).^{32, 58}

Необходимым условием реактивации катализатора является введение добавок в момент выхода реакции в стационарный режим по $S_{ФЭГ}$ ($S_{ФЭГ} = (S_{ФЭГ})_{max}$). Если вводить дополнительное количество катализатора в моменты, соответствующие уменьшению селективности окисления ($S_{ФЭГ} < (S_{ФЭГ})_{max}$ при $C < 4\%$ и $C > 5-6\%$), реактивации каталитической системы не происходит.

Наблюдаемая активация каталитической системы связана с увеличением стационарной концентрации каталитически активного комплекса $Ni_x(acac)_y(OAc)_z(L^2)_n$ (см. схему 1), ответственного за селективность процесса окисления. Активация осуществляется в две стадии: на первой стадии происходит быстрое обменное взаимодействие первичного

комплекса $Ni(acac)_2 \cdot L^2$ с образовавшимся в процессе окисления этилбензола комплексом $Ni(OAc)_2$ с формированием гетеролигандного комплекса $Ni(acac)(OAc) \cdot L^2$; а на второй — региоселективное окиснение этого комплекса до биядерного комплекса $Ni_2(acac)(OAc)_3 \cdot L^2$.



В пользу обменного взаимодействия $Ni(acac)_2 \cdot L^2$ с $Ni(OAc)_2$ свидетельствует активация каталитической системы $\{Ni(acac)_2 + L^2\}$ добавками ацетилацетона ($acacH$). Однако степень конверсии $C_S = 90\%$ растет в этом случае в меньшей степени, чем при добавлении в систему комплекса $Ni(acac)_2$, что связано с быстрым окислением некоординированного $acacH$.

Роль второй стадии в активации катализатора, а именно, в образовании активного биядерного комплекса никеля, доказана с помощью метода введения электрооакцепторных добавок. Нами было установлено,⁵⁸ что при совместном введении в каталитическую систему $\{Ni(acac)_2 + L^2\}$ комплекса $Ni(acac)_2$ и π -акцептора E (тетрацианэтилена или хлоранила) степень конверсии $C_S = 90\%$ не увеличивается. Пассивация каталитической системы при введении тетрацианэтилена или хлоранила связана с тем, что эти более сильные по сравнению с O_2 акцепторы электронов электрофильно атакуют лиганд $acac^-$ по γ -C-атому, препятствуя присоединению O_2 и образованию активного биядерного гетеролигандного комплекса.

3. Моделирование каталитической активности комплексов переходных металлов с помощью добавок четвертичных солей аммония и макроциклических полиэфиров в качестве лигандов-модификаторов

Четвертичные соли аммония хорошо известны в качестве катионных ПАВ. Амфифильные молекулы этих солей в водном растворе ассоциируются в мицеллы, а при более высоких концентрациях — в лиотропные (типичный представитель — триметилцетиламмонийбромид (ЦТАБ, СТАВ)) или термотропные мезофазы. В катализе четвертичные соли аммония используются в качестве межфазных катализаторов или в качестве ионных жидкостей (ILs) в синтезе наноразмерных катализаторов.⁶⁹⁻⁷³

Ранее было установлено, что в каталитической реакции, протекающей в водно-органической системе, четвертичные соли аммония (R_4NX) играют две различные роли: они выступают в качестве катализаторов межфазного переноса и одновременно взаимодействуют с катализатором, активируя его. Например, в реакциях оксигенирования ароматических соединений липофильная соль аммония R_4NBr не только переносит H_2O_2 в органическую фазу, но и, являясь кислотой Льюиса, образует аддукты $R_4NBr(Br_2)_n$ или $R_4NBr(HBr)_n$, активируя тем самым молекулы Br_2 или HBr для электрофильной атаки ароматического кольца.⁷³

В реакциях каталитического окисления стирола в бензальдегид пероксидом водорода в системах вода — органический растворитель соли аммония переносят (за счет образования водородных связей) в органическую фазу H_2O_2 и катализатор (Ru, Pd). Кроме того, они изменяют свойства катализатора за счет образования с ним комплексов, воздействуя тем самым на его активность (скорость и селективность реакции).⁷⁴ Так, в окислении *n*-ксилола в водно-органической

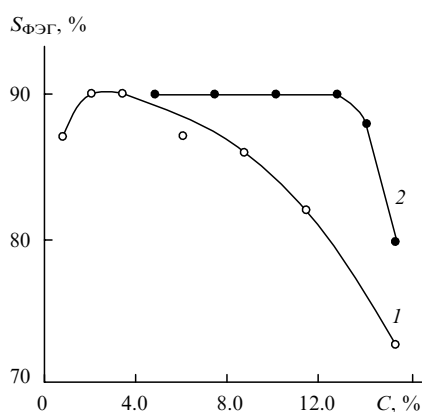


Рис. 1. Зависимость селективности окисления этилбензола в α -фенилэтилгидропероксид ($S_{ФЭГ}$) от глубины превращения этилбензола ($C_{ФЭГ}$) в присутствии системы $\{Ni(acac)_2 + НМРА\}$ без добавок (1) и с добавками $4.5 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л⁻¹ $Ni(acac)_2$ (2), введенными по ходу реакции.

$[Ni(acac)_2]_0 = 1.5 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л⁻¹, $[НМРА] = 1.0 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л⁻¹, 120°C.

среде в присутствии солей CoBr_2 и R_4NBr участвуют каталитически активные комплексы $\text{CoBr}_2 \cdot \text{R}_4\text{NBr}$.⁷⁵ Синтезированы комплексы $[\text{Me}_4\text{N}]\text{NiBr}_3$ и изучены их физические свойства.⁷⁶ Известно, что каталитическая активность соединений металлов в присутствии ЦТАБ зависит от структуры образовавшихся обращенных мицелл.^{77, 78}

С комплексами переходных металлов четвертичные соли аммония также образуют комплексы. Доказано, например, что $\text{M}(\text{acac})_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}$) образуют с солями $\text{Me}_4\text{N}^+(\text{acac})^-$ комплексы состава $[\text{Me}_4\text{N}][\text{M}(\text{acac})_3]$.⁷⁹ С помощью спектральных методов установлена октаэдрическая геометрия этих комплексов.

Одним из наиболее привлекательных свойств краун-эфиров является их избирательное комплексообразование. Краун-эфиры представляют интерес и как катализаторы межфазного переноса, и как модели активных центров ферментов.^{70, 80} В процессах с участием краун-эфиров важную роль играют межмолекулярные и внутримолекулярные водородные связи.⁸⁰

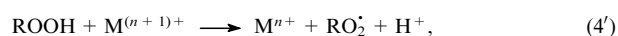
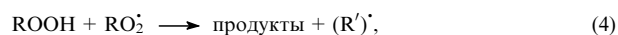
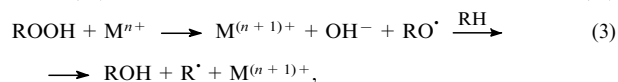
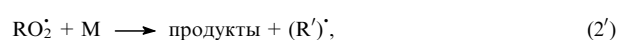
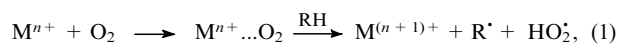
Интерес к изучению структуры и каталитической активности комплексов никеля (особенно комплексов никеля с макроциклическими лигандами) значительно возрос в последние годы в связи с открытием никельсодержащих ферментов. Это уже упомянутая выше $\text{Ni}(\text{II})$ -содержащая диоксигеназа ARD ;⁶¹ уреазы с биядерным комплексом никеля с N/O -донорными лигандами в составе активного центра; окислительно-восстановительные ферменты (метил- S -кофермент- M -метилредуктаза с фактором 430 (F_{430}) — комплексом никеля с додекагидропорфирином (корфином)); $[\text{NiFe}]$ -гидрогеназа с комплексом $\text{Ni}(\text{III})$ в составе активного центра; супероксиддисмутаза, содержащая каталитический цикл $\text{Ni}(\text{II}) \leftrightarrow \text{Ni}(\text{III})$.^{81–85}

Включение катионов переходных металлов в полость макроциклических полиэфиров к настоящему времени доказано различными физико-химическими методами, при этом конкретная структура комплекса определяется не только геометрическим соответствием иона металла полости краун-эфира, но и всей совокупностью электронных и пространственных факторов, создаваемых атомом металла, полиэфиром, другими лигандами, а также растворителем.⁸⁶

Способность четвертичных солей аммония и краун-эфиров к образованию комплексов с соединениями металлов переменной валентности была использована при дизайне новых эффективных каталитических систем селективного окисления этилбензола в α -фенилэтилгидропероксид.

Установлено, что при относительно низких концентрациях никелевых катализаторов — $\text{Ni}(\text{acac})_2$ и $\text{Ni}(\text{enacac})_2$ ($\sim 1.5 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$) — селективность окисления этилбензола в α -фенилэтилгидропероксид достаточно высока: $(S_{\text{ФЭГ}})_{\text{max}} = 90\%$. Этот факт можно объяснить, анализируя схему каталитического окисления углеводородов в присутствии соединений переходных металлов, предложенную в работах^{3, 8} (в этом процессе принимают участие гидропероксиды — первичные продукты окисления углеводородов).

Схема 3



Согласно этой схеме, катализатор участвует в реакциях инициирования (1) и продолжения (2') цепей, а также в реакции гомолитического распада ROOH (3) и обрыва цепи (5'). С экспериментальными данными хорошо согласуется схема, включающая реакции инициирования цепи (1', 2, 2''), цепной распад ROOH (4), квадратичный обрыв цепи (5), а также реакции катализатора с ROOH (3) и радикалами RO_2^{\cdot} (2'). Участие катализатора в реакции продолжения цепи (2') позволяет объяснить зависимости максимальной концентрации пероксида и максимальной скорости реакции от концентрации катализатора. В этих условиях при уменьшении концентрации $[\text{M}]$ скорость реакции должна снижаться, а концентрация $[\text{ROOH}]_{\text{max}}$ расти.^{3, 8}

$$[\text{ROOH}]_{\text{max}} = \frac{k_2 k_2'' [\text{RH}]^2}{k_4 (k_2' [\text{M}] + k_2'' [\text{RH}])},$$

$$w_{\text{max}} = k_2^2 [\text{RH}]^2 \sqrt{\frac{k_3 [\text{M}]}{2k_4 k_5 (k_2 [\text{RH}] + k_2' [\text{M}])}}.$$

Действительно, при уменьшении концентрации катализатора от $5 \cdot 10^{-3}$ до $1.5 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$ мы наблюдали и уменьшение скорости реакции окисления этилбензола, и рост $[\text{ROOH}]_{\text{max}}$, при этом величина $(S_{\text{ФЭГ}})_{\text{max}}$ также увеличивалась. Мы установили, что в этом случае изменяется также направление процесса образования побочных продуктов. Ацетофенон и метилфенилкарбинол в этих условиях образуются не в результате распада ФЭГ, а параллельно с образованием ФЭГ ($w_{\text{АФ(МФК)}}/w_{\text{ФЭГ}} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$). Кроме того, $w_{\text{АФ}}/w_{\text{МФК}} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$, что указывает на параллельное образование АФ и МФК.^{32, 59}

Добавление электронодонорных монодентатных лигандов L^2 ($\text{L}^2 = \text{HMPA}, \text{MP}$) в реакцию окисления этилбензола, катализируемую комплексами никеля, взятыми в малых концентрациях ($[\text{Кт}]_0 \leq 1.5 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$), оказывается неэффективным: значения $(S_{\text{ФЭГ}})_{\text{max}}$ и $C_S = 90\%$ в этом случае практически не изменяются.^{32, 55, 58}

Учитывая известную способность краун-эфиров и солей R_4NX катализировать электрофильное присоединение по атому γ -С ацетилацетонатного лиганда^{70, 87, 88} и способность четвертичных аммониевых солей образовывать с ацетилацетоном в углеводородных средах комплексы с сильной водородной связью $\text{R}_4\text{N}^+(\text{X} \cdots \text{НОСМе}=\text{CHCOMe})^-$ (см.⁴), в которых ацетилацетон полностью енолизван,⁸⁸ мы предположили, что введение краун-эфиров (18К6) или R_4NX в реакцию окисления этилбензола, катализируемую комплексом $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ($[\text{Ni}(\text{acac})_2]_0 \approx 1.5 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$), может при-

¶ В этой связи вполне вероятным является контролируемое солями R_4NX региоселективное присоединение молекулы O_2 по атому γ -С ацетилацетонатного лиганда комплекса $\text{M}(\text{acac})_n \cdot \text{R}_4\text{NX}$.

Таблица 1. Зависимость начальных скоростей окисления этилбензола в присутствии комплексов Ni от концентрации 18К6.

Катализатор	$w_0 \cdot 10^5$ (в моль \cdot л $^{-1}$ \cdot с $^{-1}$) при [18С6] $\cdot 10^4$ (в моль \cdot л $^{-1}$)				
	0	0.8	1.5	3.0	6.0
Ni(acac) ₂	2.36	5.38	8.61	8.15	4.44
Ni(enamac) ₂	6.25	—	12.64	9.65	—

Примечание. Температура реакции — 120°C, [ML₂] = 1.5 $\cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$.

вести к увеличению конверсии при сохранении ($S_{ФЭГ}$)_{max} не менее 90%.

Благоприятное сочетание электронных и стерических факторов, а также образование Н-связей при координации 18К6 и R₄NX с комплексами Ni(acac)₂ могут не только способствовать формированию активных *n*-ядерных гетеролигандных комплексов, но и тормозить превращение активного катализатора в неактивные частицы.

Наше предположение полностью подтвердилось. Действительно, введение 18К6 в реакцию окисления этилбензола, катализируемую комплексами Ni(acac)₂ и Ni(enamac)₂, привело к значительному увеличению конверсии окисления этилбензола в ФЭГ: от 4–6% в случае катализа Ni(acac)₂ до 12% в случае Ni(acac)₂ \cdot (18С6)_{*n*} (*n* = 1, 2) и от 12% в случае Ni(enamac)₂ до 16% в случае катализа Ni(enamac)₂ \cdot 18С6; при этом величина $S_{ФЭГ}$ превышала 90%. Кроме того, при введении 18К6 существенно возрастала начальная скорость окисления этилбензола w_0 (табл. 1) и максимальная селективность его окисления в ФЭГ (значение ($S_{ФЭГ}$)_{max} увеличилось от 90 до 98–99%).^{32, 89, 90}

При введении добавок Me₄NBr в реакцию окисления этилбензола, катализируемую Ni(acac)₂, также наблюдалось увеличение *C* (до 19%), ($S_{ФЭГ}$)_{max} (до 95%) и w_0 .^{32, 91, 92} Однако, если при введении 18К6 максимальное значение селективности наблюдалось уже в самом начале реакции (*C* \leq 1%), то при введении Me₄NBr — только при более глубоких степенях превращения этилбензола (*C* = 2–3%).

Кроме того, добавление 18К6 или Me₄NBr в реакцию окисления этилбензола, катализируемую комплексами Ni(acac)₂, приводит к существенному торможению гетеролиза ФЭГ с образованием фенола (последняя реакция ответственна за снижение ($S_{ФЭГ}$)_{max} в уже развившемся процессе), причем период индукции образования PhOH в присутствии добавок Me₄NBr значительно больше, чем в случае 18К6 (см.^{89–92}).

Влияние солей R₄NX на активность катализатора Ni(acac)₂ в реакции окисления этилбензола в ФЭГ зависит от строения радикала R в аммонийном катионе. Так, при замене одного метильного радикала в Me₄NBr на радикал *n*-C₁₆H₃₃ значение ($S_{ФЭГ}$)_{max} снижается с 95 до 80–82%,^{91, 92} но при этом начальная скорость реакции ($w_{ФЭГ}$)₀ существенно возрастает (табл. 2). Начальная скорость накопления ФЭГ ($w_{ФЭГ}$)₀ при использовании системы {Ni(acac)₂ + Me₃(*n*-C₁₆H₃₃)NBr} выше, чем при использовании системы {Ni(acac)₂ + Me₄NBr}, однако начальные скорости накопления побочных продуктов (АФ и МФК) при этом также значительно возрастают. (При замене Me₄NBr на Me₃(*n*-C₁₆H₃₃)NBr образование фенола и уменьшение селективности $S_{ФЭГ}$ наблюдаются при более низких конверсиях этилбензола.)

Таблица 2. Зависимости начальных скоростей окисления этилбензола в ФЭГ и накопления побочных продуктов (ацетофенона и метилфенилкетона) от типа катализатора.

Катализатор	[R ₄ NBr] $\cdot 10^3$, моль \cdot л $^{-1}$	($w_{ФЭГ}$) ₀ $\cdot 10^5$, моль \cdot л $^{-1}$ \cdot с $^{-1}$	($w_{АФ+МФК}$) ₀ $\cdot 10^6$, моль \cdot л $^{-1}$ \cdot с $^{-1}$
Ni(acac) ₂	—	2.1	2.7
{Ni(acac) ₂ + Me ₄ NBr}	0.5	2.7	2.2
	1.0	2.9	1.8
	2.0	2.3	2.6
{Ni(acac) ₂ + СТАВ}	1.0	6.1	27.0

Примечание. [Ni(acac)₂] = 1.5 $\cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$, температура — 120°C.

Анализ последовательности образования продуктов окисления этилбензола, катализируемого системами {NiL₂¹ + 18С6} (L = acac, enamac) и {Ni(acac)₂ + R₄NBr}, показал, что на протяжении всей реакции ФЭГ, АФ и МФК образуются параллельно ($w_{АФ}/w_{ФЭГ} \neq 0$, $w_{МФК}/w_{ФЭГ} \neq 0$, $w_{АФ}/w_{МФК} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$).

Катализ окисления этилбензола системой {Ni(acac)₂ + Me₃(*n*-C₁₆H₃₃)NBr}, по-видимому, не связан с формированием микрофазы по типу обращенных мицелл, поскольку мицеллярный эффект триметилцетиламмонийбромид, проявляющийся при $T < 100^\circ\text{C}$,⁷⁷ как правило, не важен при $T \geq 120^\circ\text{C}$. Кроме того, система неактивна в реакции распада ROOH.

Для оценки каталитической активности комплексов никеля {NiL₂¹ + L²} в окислении этилбензола в α -фенилэтилгидропероксид можно использовать параметр $\tilde{S} \cdot C$ (\tilde{S} — усредненная селективность окисления этилбензола в ФЭГ, изменяющаяся в ходе окисления от значения S_0 (в начале реакции) до некоторого значения S_{lim} (S_{lim} — условная величина, выбранная в качестве стандарта); *C* — степень конверсии углеводорода при $S = S_{lim}$).^{32, 59} За S_{lim} выбрана величина ($S_{ФЭГ}$)_{max} = 80% в реакции некаталитического окисления этилбензола. По величине параметра $\tilde{S} \cdot C$ система {Ni(acac)₂ + Me₄NBr} оказалась наиболее активной в окислении этилбензола в ФЭГ.^{32, 92}

Комплекс	Ni(acac) ₂	{Ni(acac) ₂ + 18С6}	{Ni(acac) ₂ + Me ₄ NBr}
($\tilde{S} \cdot C$) $\cdot 10^{-2}$, %	9.6	20.6	24.3

(В присутствии только добавок 18К6 или R₄NBr (без никелевого комплекса) процесс окисления этилбензола в ФЭГ также носит автокаталитический характер, однако начальные скорости процесса значительно меньше, чем при использовании комплексов NiL₂¹.) Увеличение параметров w_0 и $\tilde{S} \cdot C$ при переходе от комплексов NiL₂¹ к системам {NiL₂¹ + L²} свидетельствует об образовании активных комплексов NiL₂¹ с L² состава 1 : 1 (при L¹ = acac⁻; L² = R₄NBr)^{90–93} и 1 : 1 или 1 : 2 (при L¹ = acac⁻, enamac⁻; L² = 18С6), а также продуктов их превращения. Стабильность моно- и полиядерных гетеролигандных комплексов Ni_{*x*}(L¹)_{*y*}(L¹)_{*z*}(L²)_{*n*} (L¹_{ox} = AcO⁻, L² = 18С6, R₄NBr), формирующихся в ходе окисления, может быть следствием образования как меж-, так и внутримолекулярных водородных связей. В этом случае высока вероятность образования супрамолекулярных структур.^{94–96}

Образование комплексов NiL₂¹ \cdot L² (L² = 18С6, R₄NBr) было подтверждено с помощью УФ-спектров. Лиганд L²

координируется с ионом металла без вытеснения лиганда L^1 из внутренней координационной сферы комплекса.^{89–91} При образовании комплексов с NiL_2^1 лиганд L^2 обычно занимает аксиальное положение (пятое координационное место у иона никеля(II)), однако вполне вероятно и внешнесферная координация L^2 с L^1 -анионом (H-связывание).

Возможность внешнесферной координации R_4NX с β -дикетонатами $Ni(II)$ и $Fe(III)$ была продемонстрирована на примере комплекса $Fe(acac)_3$. В УФ-спектре трис(ацетилацетоната)железа(III) имеется полоса поглощения при $\nu = 37 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ ($CHCl_3$), обусловленная $\pi-\pi^*$ -переходом в сопряженном хелатном асac-цикле.^{91,92} В присутствии солей Me_4NBr , $Me_3(n-C_{16}H_{33})NBr$, Et_4NBr , Et_3PhNCl , Bu_4NI и Bu_4NBr наблюдается уменьшение максимума поглощения и bathochromный сдвиг этой полосы поглощения до $\nu = 36 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ ($\Delta\lambda \approx 10 \text{ нм}$). Такие изменения УФ-спектров отражают влияние R_4NX на сопряжение в асac-лиганде при внешнесферной координации R_4NX . Изменение сопряжения в хелатном цикле ацетилацетонатного комплекса может происходить вследствие участия атомов кислорода асac-лиганда в образовании координационных связей с атомом азота либо в образовании водородных связей с СН-группами алкильных заместителей.^{91,92}

При окислении этилбензола, катализируемом комплексами $Fe(acac)_3$, также наблюдаются уменьшение скорости реакции и увеличение значения $(S_{ФЭГ})_{\max}$ при уменьшении концентрации катализатора, однако увеличение S_{\max} менее существенно (от 42–46 до 65%), чем в случае комплексов никеля. Кривая, описывающая зависимость $[ROOH]_{\max}$ от $[Fe(acac)_3]$, проходит через максимум, что указывает на более сложный механизм катализа.^{66,92,97} Комплексы $Fe^{III}(acac)_3$ и $Fe^{II}(acac)_2$, формирующиеся в ходе окисления этилбензола, не проявляют активности в реакции распада ФЭГ.^{66,92,97}

Мы установили, что при окислении этилбензола в присутствии $Fe^{III}(acac)_3$ ($[Fe(acac)_3] = (0.5-5) \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, 80 или 120°C) наряду с α -фенилэтилгидропероксидом в качестве основных продуктов образуются также ацетофенон и метилфенилкетон. Последние образуются параллельно с ФЭГ. Как в начале реакции, так и на более глубоких стадиях окисления соотношения $w_P/w_{ФЭГ} \neq 0$ ($P = \text{АФ}$ и МФК) не меняются при $t \rightarrow 0$.^{66,92,97}

При изучении влияния электронодонорных лигандов-модификаторов (ДМФА, ГМФТА и R_4NBr) на параметры w , $S_{ФЭГ}$, C и $\tilde{S} \cdot C$ процесса окисления этилбензола в присутствии $Fe(acac)_3$ ($5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, 80°C) установлено, что при добавлении ДМФА значение $(S_{ФЭГ})_{\max}$ не изменяется по сравнению со значением при катализе $Fe(acac)_3$ без добавок; в присутствии монодентатного лиганда ГМФТА величина $(S_{ФЭГ})_{\max}$ увеличивается от 42 до ~57%, а конверсия — от 5 до 15% (это максимальные эффекты, достигаемые при добавлении к $Fe(acac)_3$ электронодонорных монодентатных лигандов-модификаторов);^{66,92} в присутствии $Me_3(n-C_{16}H_{33})NBr$ величина $(S_{ФЭГ})_{\max}$ увеличивается уже до 65% (см. ⁹²), причем на начальных стадиях окисления этилбензола наблюдается резкое уменьшение $S_{ФЭГ}$ (рис. 2), что связано с превращением комплексов $Fe(III)$ в комплексы $Fe(II)^\dagger$ (период автоускорения). С ростом глубины превращения от 2 до 6% происходит увеличение $S_{ФЭГ}$ (кривые 2 и 3 на рис. 2), сопровождаемое значительным снижением ско-

[†] При катализе реакции окисления этилбензола формирующимися комплексами $(Fe(acac)_2)_n(R_4NBr)_m$ наблюдается рост $(w_{ФЭГ})_0$ и снижение $(w_P)_0$.

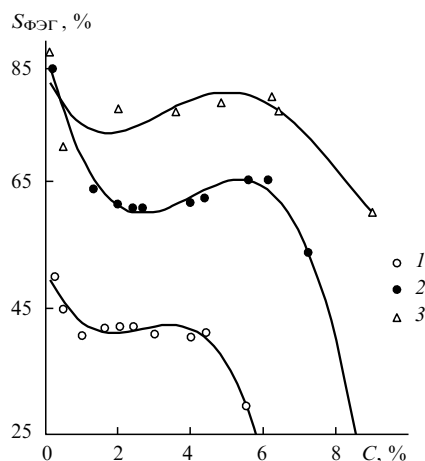


Рис. 2. Зависимости $S_{ФЭГ}$ от C в реакциях окисления этилбензола в присутствии $Fe(acac)_3$ (1), $\{Fe(acac)_3 + \text{СТАБ}\}$ (2) и $\{Fe(acac)_3 + \text{СТАБ} + H_2O\}$ (3). $[Fe(acac)_3]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $[R_4NBr] = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $[H_2O] = 3.7 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, 80°C.

ростей образования АФ и МФК, при этом концентрация $[ROOH]_{\max}$ увеличивается более чем в 2 раза. Добавление к $Fe(acac)_3$ одновременно ЦТАБ и H_2O приводит к еще большему увеличению $S_{ФЭГ}$ (до 78%). Таким образом, добавки ЦТАБ к катализатору $Fe(acac)_3$ реакции окисления этилбензола приводят к существенному торможению гетеролиза ФЭГ с образованием фенола, ответственного за снижение $S_{ФЭГ}$.

Нами изучено влияние добавок различных солей аммония на активность катализатора $Fe(acac)_3$. Найдено, что при переходе от $Fe(acac)_3$ к системам $\{Fe(acac)_3 + R_4NBr\}$ параметр $\tilde{S} \cdot C$ возрастает в 2.6, 2.36, 1.4 раза для $Me_3(n-C_{16}H_{33})NBr$, Et_4NBr и Me_4NBr соответственно ($[Fe(acac)_3] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $[R_4NBr] = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). В данном случае в качестве S_{\lim} была взята величина $(S_{ФЭГ})_{\max} = 40\%$ в реакции окисления этилбензола в присутствии $Fe(acac)_3$ ($5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, 80°C).

Катализатор	$(\tilde{S} \cdot C) \cdot 10^{-2}, \%$
$Fe(acac)_3$	2.1
$\{Fe(acac)_3 + \text{СТАБ}\}$	5.46
$\{Fe(acac)_3 + Et_4NBr\}$	4.97
$\{Fe(acac)_3 + Me_4NBr\}$	2.9

Из представленных данных видно, что наибольший эффект достигается при введении ЦТАБ.[‡]

Синергический рост параметров $\tilde{S} \cdot C$ и w_0 , наблюдаемый в реакциях окисления этилбензола в присутствии комплекса $Fe(acac)_3$ и добавок R_4NBr , а также полученные кинетические закономерности указывают на образование каталитически активных комплексов состава $(Fe(acac)_2)_n(R_4NBr)_m$,⁹³ а также других активных частиц, формирующихся в результате

[‡] Выше было показано, что добавление ЦТАБ к комплексам $Ni(acac)_2$, катализирующим окисление этилбензола в α -фенилэтилгидропероксид, приводило к снижению $(S_{ФЭГ})_{\max}$ от 90 до 80–82%, в то время как добавки Me_4NBr вызывали увеличение $(S_{ФЭГ})_{\max}$ до 94%.⁹²

превращения этих комплексов в процессе окисления этилбензола.

Вследствие благоприятной комбинации электронных и стерических факторов, проявляющихся при внутри- и внешнесферной (образование Н-связей) координации ЦТАБ с $\text{Fe}(\text{acac})_2$, окислительный распад ацетилацетонатного лиганда может происходить по механизму, подобному механизму окисления 2,4-пентандиона, катализируемого $\text{Fe}(\text{II})$ -содержащей ацетилацетондиоксигеназой (см. схему 2). В этом случае вероятность образования стабильных комплексов $\text{Fe}(\text{acac})(\text{OAc})$ достаточно велика. Очевидно, при внешнесферной координации ЦТАБ могут возникнуть стерические препятствия для региоселективного окисления асac-лиганда и для превращения промежуточного комплекса $\text{Fe}(\text{acac})(\text{OAc})$ в конечный продукт диоксигенирования — комплекс $\text{Fe}(\text{OAc})_2$.

Образующиеся в ходе окисления этилбензола в присутствии системы $\{\text{Fe}(\text{acac})_3 + \text{DMF}\}$ комплексы $\text{Fe}_x^{\text{II}}(\text{acac})_y(\text{OAc})_z(\text{DMF})_n$, оказались нестабильными, хотя ДМФА подобно ЦТАБ образует Н-связи с асac-анионом.⁶⁶ Если вместо ДМФА использовать ГМФТА в качестве аксиального лиганда, то образуется устойчивый комплекс $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{acac})_2 \cdot \text{HMFA}$, который не претерпевает изменений в ходе окисления этилбензола.

Катализ окисления этилбензола системой $\{\text{Fe}(\text{acac})_3 + \text{СТАВ}\}$ ($[\text{Fe}(\text{acac})_3] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л⁻¹, 80°C) при использовании малых концентраций триметилцетиламмонийбромид (0.5 \cdot 10⁻³ моль \cdot л⁻¹), на порядок меньших концентрации $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$, по-видимому, не связан с образованием микрофазы по типу сферических мицелл.^{77,78} Система $\{\text{Fe}(\text{acac})_3 + \text{СТАВ}\}$, как и $\{\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{СТАВ}\}$, не активна в реакции распада ФЭГ; продукты ФЭГ, АФ и МФК образуются параллельно ($w_{\text{АФ}}/w_{\text{ФЭГ}} \neq 0$, $w_{\text{МФК}}/w_{\text{ФЭГ}} \neq 0$ и $w_{\text{АФ}}/w_{\text{МФК}} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$). Аналогичный механизм образования ФЭГ, АФ и МФК установлен при использовании добавок немиецеллообразующих солей Me_4NBr или Et_4NBr . Увеличение концентрации ЦТАБ (5 \cdot 10⁻³ моль \cdot л⁻¹) приводит к резкому снижению значений параметров $w_{\text{ФЭГ}}$ и $[\text{ROOH}]_{\text{max}}$. По-видимому, это происходит из-за ускорения распада ФЭГ вследствие включения молекул ФЭГ в мицеллы ПАВ (ЦТАБ), построенные по типу обращенных мицелл, вероятность образования которых возрастает с ростом концентрации ЦТАБ.^{77,78}

Таким образом, мы установили интересный факт, что добавление малых количеств R_4NBr (концентрация R_4NBr на порядок меньше концентрации комплекса $\text{Fe}(\text{acac})_3$) приводит к увеличению активности катализатора. В этом случае весьма вероятно образование активных моно- и полиядерных гетеролигандных комплексов $(\text{Fe}^{\text{II}}(\text{acac})_2)_n(\text{R}_4\text{NBr})_m$ и $\text{Fe}_x^{\text{II}}(\text{acac})_y(\text{OAc})_z(\text{R}_4\text{NBr})_n$.

4. Трехкомпонентные каталитические системы $\{\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{L}^2 + \text{PhOH}\}$

Одной из наиболее эффективных каталитических систем селективного окисления этилбензола в α -фенилэтилгидропероксид молекулярным кислородом является система $\{\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{L}^2 + \text{PhOH}\}$ ($\text{L}^2 = \text{MP}$, $\text{M}'\text{St}$, где $\text{M}' = \text{Na}$, Li).⁹⁸ При использовании этой трехкомпонентной системы наблюдается значительное увеличение параметров $\tilde{S} \cdot C$, C (при $S_{\text{ФЭГ}} \approx 85-90\%$) и $[\text{ROOH}]_{\text{max}}$ по сравнению со значениями этих параметров, полученных при использовании бинарной системы $\{\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{L}^2\}$.

Синергический эффект⁹³ увеличения параметра $\tilde{S} \cdot C$ при катализе системой $\{\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{MP} + \text{PhOH}\}$ свидетельствует о необычной каталитической активности образующихся тройных комплексов $\text{ML}_2^1(\text{L}^2)_n(\text{PhOH})_m$. Зависимость параметра $\tilde{S} \cdot C$ от концентрации МП при $[\text{PhOH}] = [\text{Ni}(\text{acac})_2] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л⁻¹ имеет максимум ($(\tilde{S} \cdot C)_{\text{max}} \approx 17.5 \cdot 10^2$ %) при $[\text{MP}] = 7 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л⁻¹, что соответствует образованию комплекса $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot \text{MP} \cdot \text{PhOH}$ состава 1:1:1 (см.⁹⁸). Характерно, что найденное значение $(\tilde{S} \cdot C)_{\text{max}}$ превышает величину $\tilde{S} \cdot C$ (11.9 \cdot 10² %) для комплексов $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot \text{MP}$ и координационно-насыщенных комплексов $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{MP}$. Зависимость параметра $\tilde{S} \cdot C$ от концентрации $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ при постоянных значениях $[\text{PhOH}] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л⁻¹ и $[\text{MP}] = 7 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л⁻¹ также носит экстремальный характер: максимальное значение параметра $\tilde{S} \cdot C$ (17.47 \cdot 10² %) наблюдается при $[\text{Ni}(\text{acac})_2] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л⁻¹. Зависимость $\tilde{S} \cdot C$ от концентрации $[\text{PhOH}]$ при постоянных концентрациях $[\text{Ni}(\text{acac})_2] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л⁻¹ и $[\text{MP}] = 7 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л⁻¹ имеет два максимума: $(\tilde{S} \cdot C)_{\text{max}} = 17.5$ и $18.12 \cdot 10^2$ % при $[\text{PhOH}] = 3 \cdot 10^{-3}$ и $4.6 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л⁻¹ соответственно.

$[\text{PhOH}] \cdot 10^3$, моль \cdot л⁻¹ ($\tilde{S} \cdot C$) $\cdot 10^{-2}$, %

0	11.9
0.2	11.9
0.46	18.12
1.0	16.2
1.6	15.9
3.0	17.47
5.0	11.89

Анализ кинетических закономерностей окисления этилбензола при катализе двумя системами $\{\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{MP} + \text{PhOH}\}$, различающимися концентрацией фенола (при $[\text{Ni}(\text{acac})_2] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л⁻¹, $[\text{MP}] = 7 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л⁻¹ и $[\text{PhOH}] = 3 \cdot 10^{-3}$ (каталитическая система А) или $4.6 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л⁻¹ (каталитическая система В)), указывает на формирование в ходе окисления одних и тех же каталитически активных комплексов состава 1:1:1.^{93,98} Небольшие различия, наблюдаемые в кинетике накопления ФЭГ и PhOH на начальных стадиях реакций, катализируемых системами А и В, обусловлены различными начальными условиями формирования тройных комплексов $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot \text{L}^2 \cdot \text{PhOH}$. При катализе реакции системой В наблюдается быстрый рост концентрации фенола до $[\text{PhOH}] = (3-5) \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л⁻¹ (при $t = 0-5$ ч), при которой происходит образование комплекса $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot \text{L}^2 \cdot \text{PhOH}$ (рис. 3). Рост скорости накопления фенола в результате гетеролиза ФЭГ на начальных стадиях реакции, катализируемой системой В, можно объяснить усилением кислотных свойств фенола в результате его внешнесферной координации с комплексом никеля $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot \text{MP}$.⁹⁹

Это предположение подтверждается следующим фактом. При введении добавок фенола ($[\text{PhOH}] = 3.0 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л⁻¹) в реакцию окисления этилбензола, катализируемую координационно-насыщенными комплексами $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{MP}$, накопление фенола (а не его расходование) происходит с максимальной начальной скоростью ($w_{\text{PhOH}})_0 = (w_{\text{PhOH}})_{\text{max}}$. Аналогичные результаты получены и при катализе окисления этилбензола бинарной системой $\{\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{PhOH}\}$ при $[\text{Ni}(\text{acac})_2] = 3.0 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л⁻¹ и $[\text{PhOH}] = 4.6 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л⁻¹ (см.⁹⁸).

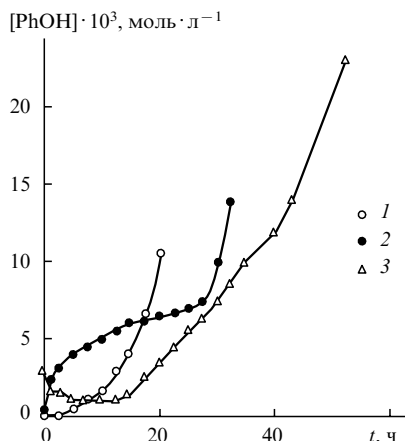


Рис. 3. Кинетика накопления фенола в реакции окисления этилбензола, катализируемой бинарной системой $\{\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{MP}\}$ (1) и двумя тройными системами $\{\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{MP} + \text{PhOH}\}$ со значениями $[\text{PhOH}] = 4.6 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$ (2) и $3 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$ (3). $[\text{Ni}(\text{II})(\text{acac})_2] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$, $[\text{MP}] = 7 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$, 120°C .

Необычные результаты получены нами при катализе реакции окисления этилбензола трехкомпонентной системой $\{\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{NaSt} + \text{PhOH}\}$ (120°C , $[\text{Ni}(\text{acac})_2] = [\text{NaSt}] = [\text{PhOH}] = 3.0 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$).[§] Наблюдаемые значения параметров C ($C > 35\%$ при $(S_{\text{ФЭГ}})_{\text{max}} = 85-87\%$), $[\text{ROOH}]_{\text{max}}$ ($1.6-1.8$ моль \cdot л $^{-1}$) и $\bar{S} \cdot C$ ($\sim 30.1 \cdot 10^2$ %) оказались намного больше, чем при катализе другими тройными каталитическими системами $\{\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{L}^2 + \text{PhOH}\}$ и наиболее активными бинарными системами.⁹⁸

Аналогия в протекании реакций окисления этилбензола в присутствии систем $\{\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{L}^2 + \text{PhOH}\}$ ($\text{L}^2 = \text{NaSt}$ и MP) позволила предположить, что для обеих реакций реализуется один и тот же механизм селективного катализа, а именно, катализ осуществляется формируемыми в ходе окисления тройными комплексами $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot \text{L}^2 \cdot \text{PhOH}$. Установлено параллельное образование α -фенилэтилгидропероксида, ацетофенона и метилфенилкарбинола ($w_{\text{АФ}}/w_{\text{ФЭГ}} \neq 0$, $w_{\text{МФК}}/w_{\text{ФЭГ}} \neq 0$ и $w_{\text{АФ}}/w_{\text{МФК}} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$ в течение всей реакции окисления этилбензола). Более значительный рост селективности ($S_{\text{ФЭГ}}$) при катализе комплексами $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot \text{L}^2 \cdot \text{PhOH}$ ($\text{L}^2 = \text{NaSt}$, MP) по сравнению с наблюдаемым в некаталитическом процессе окисления связан с изменением направления процесса образования ацетофенона и метилфенилкарбинола (АФ и МФК образуются параллельно с ФЭГ, а не в результате его распада, как это имеет место в случае некаталитического окисления этилбензола), а также с торможением гетеролитического распада ФЭГ.

Преимуществом этих тройных систем является то, что образующиеся *in situ* комплексы $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot \text{L}^2 \cdot \text{PhOH}$ активны в течение длительного времени; лиганд acac^- не подвергается превращению в ходе окисления этилбензола. По-видимому, введение в реакционную систему фенола наряду с катализатором $\{\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{L}^2\}$ на начальной стадии окисления этилбензола является одним из наиболее эффективных методов дизайна каталитических систем селективного окисления этилбензола в α -фенилэтилгидроксипер-

оксид. Высокая активность трехкомпонентных систем $\{\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{MSt} + \text{PhOH}\}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{Li}$) в реакции селективного окисления этилбензола в α -фенилэтилгидроксипероксид обусловлена формированием чрезвычайно устойчивых гетеролигандных комплексов $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot \text{MSt} \cdot \text{PhOH}$, что приводит к значительному увеличению степени конверсии этилбензола в ФЭГ и выхода α -фенилэтилгидропероксида.⁹⁸

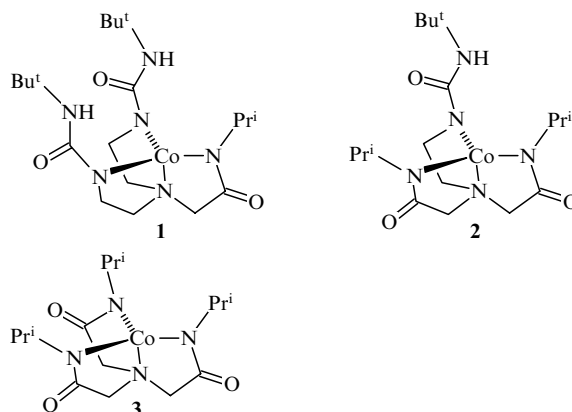
IV. Роль водородных связей в гомогенном катализе

Как правило, при подборе аксиальных лигандов-модификаторов L^2 , контролирующих активность и селективность металлокомплексных гомогенных катализаторов, основное внимание исследователи обращают на их стерические и электронные свойства. Менее изучены взаимодействия L^2 с лигандами L^1 , осуществляющиеся во внешней координационной сфере, и роль водородных связей, которыми обычно трудно управлять.^{100, 101}

Вторичные взаимодействия (водородные связи, перенос протона) играют важную роль в активации и связывании молекулярного кислорода активными центрами металлоферментов.¹⁰² Например, если удалить из активного центра гемоглобина фрагменты, ответственные за образование Н-связей с металлоцентром $\text{Fe}-\text{O}_2$, то процесс дыхания станет невозможным.¹⁰³ Кроме того, сродство к O_2 активных центров гемоглобина находится в определенном соотношении с сетью Н-связей, окружающей ион Fe . В качестве еще одного примера, который демонстрирует важную роль Н-связей, образующих вторую координационную сферу у ионов металлов многих протеинов, можно привести наблюдающуюся дисфункцию в цитохроме P450 при разрыве Н-связей с участием фрагмента $\text{Fe}-\text{O}_2$.¹⁰⁴

При дизайне каталитических систем, имитирующих активность ферментов, необходимо особое внимание обращать на формирование Н-связей во второй координационной сфере иона металла.

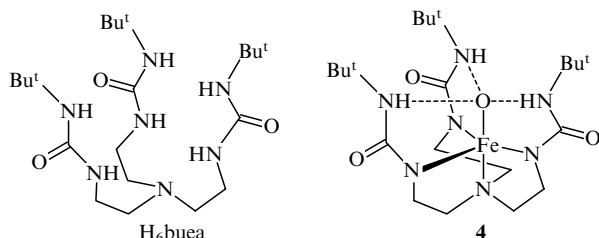
Участие Н-связей в связывании молекулярного кислорода комплексами кобальта и в активации O_2 изучено в работе¹⁰⁵. Комплексы кобальта(II) — $\{\text{bis}[(N'-\text{mpem-бутилуридо})-N\text{-этил}](N'-\text{изопропилкарбаомилметил})\text{аминатокобальтат(II)}\}$ калия (1) и $\{\{[(N'-\text{mpem-бутилуридо})-N\text{-этил}]\text{bis}(N'-\text{изопропилкарбаомилметил})\text{аминатокобальтат(II)}\}\}$ калия (2) — с множественными Н-донорными лигандами легко связывают и активируют молекулярный кислород с образованием комплекса $[\text{Co}^{\text{III}}-\text{OH}]$. Чем больше число внутримолекулярных водородных связей в комплексах $\text{Co}(\text{II})$, тем более стабильным будет комплекс $[\text{Co}^{\text{III}}-\text{OH}]$. Комплекс $\{\text{трис}(N'-\text{изопропилкарбаомилметил})\text{аминато-}$



[§] Эти результаты, полученные Л.И.Матненко и Л.А.Мосоловой, защищены патентом Российской Федерации (2004 г.).

кобальтат(II)} калия (3), в котором внутримолекулярные Н-связи не образуются, не реагирует с молекулярным кислородом. Комплексы Co(II) с жестким Н-связывающим каркасом не способны к образованию межмолекулярных Н-связей.

Моноядерные негемовые железопротеины принимают участие в различных биологических процессах. Предполагается, что фрагмент Fe—OH является активным центром во многих каталитических циклах ферментов.¹⁰⁶ Синтез моноядерных комплексов, содержащих фрагмент Fe—OH, — сложная задача из-за склонности таких комплексов к образованию мультядерных комплексов с гидроксо- и оксо-мостиками. Для синтеза стабильных моноядерных [Fe—OH]-комплексов были разработаны специальные методы.^{107–109} Так, в работе¹⁰⁹ предложено использовать для синтеза этих комплексов объемный депротонированный лиганд H₆buea. Лиганд H₆buea образует с атомом кислорода фрагмента Fe—OH внутримолекулярные водородные связи NH...O (комплекс 4), защищая его от дальнейших воздействий.



В работе¹⁰⁶ сообщается о синтезе моноядерных комплексов $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_2(\text{OH})]^+\text{BF}_4^-$ и $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}_2(\text{OH})]^+\text{BF}_4^-$ (L — бис-(N-метилимидазол-2-ил)-3-метилтипропанол), стабилизированных межмолекулярными Н-связями.

Ускорение химических превращений вследствие благоприятной ориентации реагентов, которая обеспечивается водородными связями или гидрофобными взаимодействиями, характерно для ферментативного катализа.¹¹⁰ В качестве примера каталитического процесса, для которого важна ориентация реагентов во внешней координационной сфере металлокомплекса, можно привести образование уретанов в координационной сфере $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{асас})_3$.¹¹¹ Роль катализатора в этом процессе состоит в создании условий для образования между реагентами копланарного комплекса с оптимальной взаимной ориентацией изоцианида и спирта, обеспечивающей снижение энергии активации.

β -Дикетонаты переходных металлов участвуют в разнообразных реакциях замещения. Метиновые протоны хелатных колец β -дикетонатных комплексов могут замещаться различными электрофилами (E) (формально эти реакции аналогичны реакциям присоединения по Михаэлю).^{112, 113} Это — контролируемый металлами процесс образования C—C-связи.¹¹⁴ Наиболее эффективным катализатором таких реакций является комплекс $\text{Ni}(\text{асас})_2$. Лимитирующей стадией этих реакций является образование резонансно-стабилизированного цвиттер-иона $[(\text{M}^{\text{II}}\text{L}_n)^+\text{E}^-]$, в котором происходит перенос протона с последующим образованием продуктов реакции.^{113, 114} Появление новых полос поглощения в электронных спектрах поглощения смесей $\{\text{Ni}(\text{асас})_2 + \text{L}^2 + \text{E}\}$, которые можно отнести к полосам переноса заряда от электронодонорных лигандов комплексов $\text{L}^2\text{Ni}(\text{асас})_2$ к π -акцепторам E (E — тетрацианэтилен или хлоранил), свидетельствует в пользу образования комплекса с переносом заряда $\text{L}^2\text{Ni}(\text{асас})_2 \cdot \text{E}$.^{32, 58} Внешнесферная реакция присоединения электрофилов к атому γ -C ацетилацето-

натного лиганда следует за образованием комплекса с переносом заряда.

Как уже упоминалось выше, аксиально координированный электронодонорный лиганд L^2 в комплексе $\text{ML}_2^1 \cdot \text{L}^2$ контролирует образование первичных активных комплексов и последующие реакции во внешней координационной сфере β -дикетонатных лигандов этих комплексов. Координация электронодонорного экстра-лиганда L^2 комплексом $\text{M}^{\text{II}}\text{L}_2^1$, способствующая стабилизации промежуточно образующегося цвиттер-иона $\text{L}^2[\text{L}^1\text{M}(\text{L}^1)^+\text{O}_2^-]$, приводит к увеличению вероятности региоселективного присоединения O_2 к метиновой C—N-связи ацетилацетонатного лиганда, активированного координацией с ионом металла. Внешнесферная реакция внедрения O_2 в хелатный цикл зависит от природы металла и лиганда-модификатора L^2 . Так, в случае комплексов никеля реакция оксигенирования асас-лиганда протекает по механизму, аналогичному действию Ni(II)-содержащей диоксигеназы ARD⁶¹ или Cu- и Fe-содержащих кверцетин-2,3-диоксигеназ,^{62, 63} а оксигенирование епнас-лиганда — по механизму, аналогичному действию L-триптофан-2,3-диоксигеназы^{64, 65} (см. схему 1). В действии ацетилацетонатных комплексов железа(II) прослеживается аналогия с действием ацетилацетондиоксигеназы Fe(II).⁶⁷

В последние годы большое внимание уделяется взаимодействию молекул ферментов с молекулами воды, которое имеет решающее значение для ферментативной активности.^{115, 116} Молекулы воды, присутствующие в активном центре протеина, могут играть не только структурирующую роль (как нуклеофил и донор протонов), но и быть реагентами в биохимическом процессе.

Так, первой стадией при разрыве O—O-связи в координированной атомом железа молекуле H_2O_2 (в пероксидазе хрена), является перенос протона к остатку гистидина (His42), который облегчается присутствующей в активном центре пероксидазы молекулой воды.¹¹⁷ Как показали *ab initio* расчеты, в отсутствие молекулы воды энергетический барьер этой реакции значительно больше ($20 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$), чем найденный экспериментально ($1.5 \pm 0.7 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$).

В работе¹¹⁸ исследована роль водородных связей с участием воды как лиганда в механизме действия гемоксигеназы (НО) — фермента, не содержащего атомов металла. Показано, что в отсутствие Н-связей аксиально координированная с атомом Fe гема вода оказывает слабое влияние на ближайшее аминокислотное окружение гема. При образовании системы Н-связей с участием как свободных, так и координированных молекул воды ситуация кардинально меняется. Изучено влияние гидропероксидов на распад гема (железо-протопорфирината IX), катализируемый гемоксигеназой, на биливердин, железо и CO.¹¹⁹ Гемоксигеназа использует гем в качестве субстрата и кофактора. По-видимому, на первой стадии происходит *мезо*-гидроксилирование гема, затем его конверсия в вердогем и, наконец, раскрытие цикла вердогема (под действием ROOH или O_2) с образованием биливердина.

Для понимания истинного механизма некоторых катализируемых комплексами переходных металлов органических реакций необходимо учитывать присутствие воды.¹²⁰ Так, вода является нуклеофилом в палладий-катализируемом окислительном карбогидроксилировании аллензамещенных сопряженных диенов.¹²¹ Это пример катализируемого палладием окисления диенов, сопровождающегося образованием новой C—C-связи. Реакция протекает через формирование π -аллильного палладиевого интермедиата и последующую атаку молекулой воды аллильного атома углерода. Различ-

ное влияние изменения концентрации воды на интра- и экстрадиольное оксигенирование 3,5-ди(*трет*-бутил)катахола молекулярным кислородом в смеси тетрагидрофуран–вода, катализируемое солями FeCl_2 или FeCl_3 , указывает на различную природу образующихся в этих реакциях интермедиатов. Экстрадиольное оксигенирование проходит селективно только с солями Fe^{2+} , в отличие от Fe^{3+} (модель катахол-2,3-диоксигеназы).¹²²

В работе¹²³ описано присоединение по Михаэлю 1,3-дикарбонильных соединений к нитроалкенам, катализируемое комплексами NiL_2Br_2 ($\text{L} = (R,R)\text{-}N,N'$ -дибензилциклогексан-1,2-диамин). Показано, что монодиаминный комплекс NiLBr_2 катализирует протекание этих реакций в присутствии воды.

В настоящее время известно очень небольшое число примеров влияния малых концентраций воды ($\sim 10^{-3}$ моль \cdot л⁻¹) на реакции окисления углеводов молекулярным кислородом, катализируемые комплексами переходных металлов. Роль воды в качестве лиганда в реакциях окисления, катализируемых комплексами металлов, также мало изучена (см. работы^{110, 118, 124}). Известно несколько примеров влияния малых количеств воды на реакции окисления углеводов, катализируемые соединениями металлов в присутствии ониевых солей. Так, в присутствии следовых количеств воды ($1 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л⁻¹) наблюдалось уменьшение скорости окисления тетралина, катализируемого анионными комплексами V(V) (декаванадами, $\text{H}_n\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{(6-n)-}$) и катионными ПАВ ($\text{R}_4\text{NX} = (\text{n-C}_8\text{H}_{13})_4\text{NCl}$, $\text{Me}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3\text{NCl}$), взятыми в соотношении 1:1.¹²⁵ Образующиеся активные каталитические частицы $[\text{R}_4\text{N}]_6^+[\text{H}_n\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{(6-n)-}$ построены по типу ионных пар и существуют только в присутствии молекул воды. Окисление зависит от концентрации ионных пар. Вероятно, причиной тому являются изменения в структуре обращенных мицелл.¹²⁶

Более подробно исследовано влияние малых концентраций H_2O на катализируемый ониевыми солями (включая четвертичные соли аммония) гомолиз гидропероксидов. В работе¹²⁷ обсуждается механизм каталитического влияния H_2O на окисление углеводов в присутствии ониевых солей (QX). По мнению авторов, молекулы воды ускоряют распад ROOH за счет образования Н-связей с участием молекул H_2O , QX и ROOH . Этот вывод был подтвержден квантово-химическими расчетами.¹²⁷

Изучение влияния малых количеств воды на процессы каталитического окисления углеводов важно и в связи с тем, что в этих процессах всегда образуется некоторое количество воды. (Следует отметить, что добавка воды в малых концентрациях ($\sim 10^{-3}$ моль \cdot л⁻¹) в углеводородный растворитель не нарушает гомогенности среды.¹²⁶)

1. Влияние малых концентраций воды на процесс окисления этилбензола молекулярным кислородом, катализируемый системой $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3 + \text{R}_4\text{NBr}\}$

Роль Н-связей в механизме формирования каталитически активных комплексов была исследована нами на примере введения малых количеств воды в реакцию окисления этилбензола молекулярным кислородом, катализируемую комплексами железа.^{128, 129}

Мы предположили, что малые количества воды положительно влияют на скорость превращения комплексов железа $\{\text{Fe}(\text{acac})_3 + \text{L}^2\}$ ($\text{L}^2 = \text{R}_4\text{NBr}$, 18С6), а возможно, и на параметры $S_{\text{ФЭГ}}$ и C в реакции окисления этилбензола молеку-

лярным кислородом, катализируемой этими комплексами. Внешнесферная координация молекул H_2O может промотировать стабилизацию промежуточно образующегося цвиттер-иона $\text{L}^2\{\text{L}^1\text{M}(\text{L}^1)^+\text{O}_2\}$. В этом случае следует ожидать увеличения вероятности региоселективного присоединения молекулы O_2 по γ -С-атому асac-лиганда.

Хорошо известно, что стабильность цвиттер-ионов увеличивается в присутствии полярных растворителей.¹¹³ Образование водородных связей между молекулой H_2O и цвиттер-ионом может также содействовать внутримолекулярному переносу протона в цвиттер-ионе и последующему превращению его в конечные продукты (см. схему 2).^{113, 114}

Из литературы известны примеры (см., например, работу¹³⁰), когда незначительные количества воды (порядка миллимолей) приводили к увеличению выхода продуктов алкилирования по γ -С-атому асac-иона соли $\text{R}_4\text{N}(\text{acac})$ при проведении реакции в апротонном растворителе. В работе¹³⁰ отмечаются также факты увеличения каталитической активности краун-эфиров (в частности, 18К6) в реакциях электрофильного присоединения по γ -С-атому ацетилацетонатного лиганда в комплексах $\text{M}(\text{acac})_n$, проводимых в ТГФ, при добавлении небольших количеств воды.

Мы впервые установили положительное влияние от введения малых количеств воды ($\sim 10^{-3}$ моль \cdot л⁻¹) в каталитическую систему $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3 + \text{СТАВ}\}$ на селективность окисления этилбензола в ФЭГ.¹²⁸ Было найдено, что добавление малых количеств воды приводит к неаддитивному (синергическому) росту селективности ($S_{\text{ФЭГ}}\text{max}$), степени конверсии C и параметра $\tilde{S} \cdot C$ по сравнению со значениями этих параметров в реакциях окисления этилбензола, катализируемых $\text{Fe}(\text{acac})_3$ и $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3 + \text{СТАВ}\}$, проводимых в отсутствие воды (см. рис. 2).

Влияние малых концентраций воды на параметры реакции окисления этилбензола, катализируемой системой $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3 + \text{R}_4\text{NBr}\}$, существенно зависит от строения радикала R в катионе R_4NBr . Так, добавление малых количеств воды ($\sim 10^{-3}$ моль \cdot л⁻¹) к каталитическим системам $\{\text{Fe}(\text{acac})_3 + \text{Me}_4\text{NBr}\}$ и $\{\text{Fe}(\text{acac})_3 + \text{Et}_4\text{NBr}\}$ приводит к снижению параметров ($S_{\text{ФЭГ}}\text{max}$ и $\tilde{S} \cdot C$). Зависимости $S_{\text{ФЭГ}}$ от C в этом случае (как и при катализе системой $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3 + \text{СТАВ} + \text{H}_2\text{O}\}$) характеризуются наличием максимума.

Каталитическая система ^a	$(S_{\text{ФЭГ}}\text{max})$, %	$(\tilde{S} \cdot C) \cdot 10^{-2}$, %%
$\{\text{Fe}(\text{acac})_3 + \text{Me}_4\text{NBr}\}$	64	2.9
$\{\text{Fe}(\text{acac})_3 + \text{Me}_4\text{NBr} + \text{H}_2\text{O}\}$	43	1.14
$\{\text{Fe}(\text{acac})_3 + \text{Et}_4\text{NBr}\}$	48	4.97
$\{\text{Fe}(\text{acac})_3 + \text{Et}_4\text{NBr} + \text{H}_2\text{O}\}$	43	3.43
$\{\text{Fe}(\text{acac})_3 + \text{СТАВ}\}$	65	5.46
$\{\text{Fe}(\text{acac})_3 + \text{СТАВ} + \text{H}_2\text{O}\}$	77.5	6.91

^a $[\text{Fe}(\text{acac})_3] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л⁻¹, $[\text{R}_4\text{NBr}] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л⁻¹.

Уменьшение значений параметров $(S_{\text{ФЭГ}}\text{max})$ и $\tilde{S} \cdot C$ объяснялось высокими скоростями превращения интермедиатов $\text{Fe}_x^{\text{II}}(\text{acac})_y(\text{OAc})_z(\text{R}_4\text{NBr})_m(\text{H}_2\text{O})_n$ в конечные продукты окисления комплексов $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{acac})_2\}_x \cdot (\text{R}_4\text{NBr})_m(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$).

Увеличение параметров $(S_{\text{ФЭГ}}\text{max})$, C и $\tilde{S} \cdot C$ при катализе окисления этилбензола системой $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3 + \text{СТАВ} + \text{H}_2\text{O}\}$, по-видимому, связано с увеличением стационарной концентрации селективных гетеролигандных интермедиатов $\text{Fe}_x^{\text{II}}(\text{acac})_y(\text{OAc})_z(\text{СТАВ})_m(\text{H}_2\text{O})_n$. Внешнесферная координа-

ция ЦТАБ может создавать стерические препятствия для координации молекул H_2O , ускоряющих распад активного комплекса. Кроме того, часть молекул H_2O может связаться с гидрофильным катионом $\text{Me}_3(\text{n-C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}^+$, что также приведет к снижению скорости превращения активных промежуточных комплексов типа $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{асас})_3(\text{ОАс})_2(\text{СТАВ})_n(\text{H}_2\text{O})_m$ в конечные продукты окисгенирования (см. схему 2).

В реакции окисления этилбензола в присутствии системы $\{\text{Fe}(\text{асас})_3 + (5 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}) \text{СТАВ} + (3.7 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}) \text{H}_2\text{O}\}$ фенол в качестве продукта окисления этилбензола не образуется в течение 50 ч после начала реакции. Этот факт можно объяснить существенным уменьшением активности формирующихся каталитических комплексов в гетеролизе ФЭГ, а также уменьшением скорости образования комплекса $\text{Fe}(\text{ОАс})_2$, ускоряющего гетеролиз ФЭГ.¹²⁸

Все изученные реакции окисления этилбензола при 80°C развиваются автокаталитически. После периода автоускорения, связанного с переходом иона Fe^{III} в Fe^{II} , реакция переходит в стационарный режим, когда $w = w_{\text{max}} = w_{\text{lim}}(w_0)$. Основные продукты окисления ФЭГ — ацетофенон и метилфенилкарбинол — образуются с периодом автоускорения, который при введении добавок воды увеличивается. В этих условиях изменения скоростей реакций окисления этилбензола связаны с изменением скоростей накопления ФЭГ и/или АФ и МФК.¹²⁸ Наблюдаемые нами увеличение w_0 при катализе комплексами $(\text{Fe}(\text{асас})_2)_n(\text{Me}_4\text{NBr})_m$ в присутствии $3.7 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{H}_2\text{O}$ по сравнению с катализом комплексами $\text{Fe}(\text{асас})_2$ и $(\text{Fe}(\text{асас})_2)_n(\text{Me}_4\text{NBr})_m$ в отсутствие добавок H_2O , а также лишь незначительное уменьшение скорости окисления этилбензола при катализе комплексами $(\text{Fe}(\text{асас})_2)_n(\text{Et}_4\text{NBr})_m$ в присутствии добавок H_2O по сравнению с катализом комплексами $(\text{Fe}(\text{асас})_2)_n(\text{Et}_4\text{NBr})_m$ являются необычными фактами,^{92, 128} если сравнить их с известными фактами заметного уменьшения скорости окисления углеводородов в присутствии воды вследствие сольватации активных радикалов RO_2^\cdot молекулами воды,⁵ а также вследствие дезактивации катализаторов водой, образующейся в ходе радикально-цепного окисления углеводородов молекулярным кислородом в неполярной среде.⁶

При катализе окисления этилбензола системой $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{асас})_3 + \text{СТАВ} + \text{H}_2\text{O}\}$ наблюдается существенное уменьшение скорости реакции w_0 (в 2 раза, табл. 3).

Было установлено, что при добавлении воды ($3.7 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) к каталитическим системам $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{асас})_3 + \text{R}_4\text{NBr}\}$ ($\text{R}_4\text{NBr} = \text{Me}_3(\text{n-C}_{16}\text{H}_{33})\text{NBr}$, Me_4NBr , Et_4NBr) механизм образования основных продуктов окисле-

Таблица 3. Начальные скорости окисления этилбензола (w_0), а также расчетные скорости зарождения ($(w_i)_0$) и продолжения ($(w_{\text{пр}})_0$) цепи (в $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), параметр $((w_i)_0 / (w_{\text{пр}})_0) \cdot 100\%$ при катализе $\text{Fe}(\text{асас})_3$, системами $\{\text{Fe}(\text{асас})_3 + \text{L}^2\}$ и $\{\text{Fe}(\text{асас})_3 + \text{L}^2 + \text{L}^3\}$.

L^2	L^3	$w_0 \cdot 10^6$	$(w_i)_0 \cdot 10^7$	$(w_{\text{пр}})_0 \cdot 10^6$	$((w_i)_0 / (w_{\text{пр}})_0) \cdot 100\%$
—	—	6.30	0.79	3.32	2.38
ЦТАБ	—	7.65	1.63	3.14	5.19
ЦТАБ	H_2O	4.85	1.21	0.98	12.24
18К6	—	2.63	0.24	0.93	2.58
18К6	H_2O	6.94	0.15	5.58	0.27

Примечание. $[\text{Fe}(\text{асас})_3] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $[\text{L}^3] = [\text{H}_2\text{O}] = 3.7 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, 80°C.

ния этилбензола не меняется. Как и в отсутствие H_2O , на всем протяжении реакции три основных продукта — ФЭГ, АФ и МФК — образуются параллельно ($w_{\text{р}}/w_{\text{ФЭГ}} \neq 0$ и $w_{\text{АФ}}/w_{\text{МФК}} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$).¹²⁸ Эти результаты отличаются от известных фактов ускорения распада ФЭГ при катализе реакции окисления этилбензола ЦТАБ или каталитическими системами на основе ЦТАБ и комплексов переходных металлов вследствие включения ФЭГ в мицеллы ЦТАБ.^{77, 78}

2. Влияние малых концентраций воды на процесс окисления этилбензола молекулярным кислородом, катализируемый системой $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{асас})_3 + 18\text{C6}\}$

В реакции окисления этилбензола молекулярным кислородом в присутствии каталитической системы $\{\text{Fe}(\text{асас})_3 + 18\text{C6}\}$ ($[\text{Fe}(\text{асас})_3] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $[18\text{C6}] = 5 \cdot 10^{-3}$ или $5 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) при 80°C зависимость $S_{\text{ФЭГ}}$ от C имеет максимум (рис. 4). При одних и тех же глубинах превращения этилбензола в реакциях окисления значения $(S_{\text{ФЭГ}})_{\text{max}}$ при катализе системой $\{\text{Fe}(\text{асас})_3 + 18\text{C6}\}$ (70% для $[18\text{C6}]_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и 75.7% для $[18\text{C6}]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) выше, чем значение $(S_{\text{ФЭГ}})_{\text{max}}$ (65%), наблюдаемое при катализе ЦТАБ, и значительно выше, чем $S_{\text{ФЭГ}}$ (40%) при катализе комплексом железа $\text{Fe}(\text{асас})_3$ в отсутствие 18К6 ($w = w_{\text{max}} = w_{\text{lim}}(w_0)$). При увеличении $S_{\text{ФЭГ}}$ от 40% (катализ комплексом $\text{Fe}(\text{асас})_3$) до 70–75.7% (катализ системой $\{\text{Fe}(\text{асас})_3 + 18\text{C6}\}$) конверсия возрастает в 2 раза: от 4 до 8% (или 10%).^{90, 129}

Добавки 18К6 к катализатору окисления этилбензола молекулярным кислородом $\text{Fe}(\text{асас})_3$ изменяют состав продуктов окисления. Наблюдается существенное увеличение $[\text{ФЭГ}]_{\text{max}}$ (в ~ 1.6 или 1.7 раз при $[18\text{C6}] = 5 \cdot 10^{-4}$ или $5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ соответственно) и значительное уменьшение концентраций АФ и МФК (в 4.5 раза соответственно). Кроме того, добавки 18К6 приводят к существенному торможению гетеролиза ФЭГ с образованием фенола, а также к

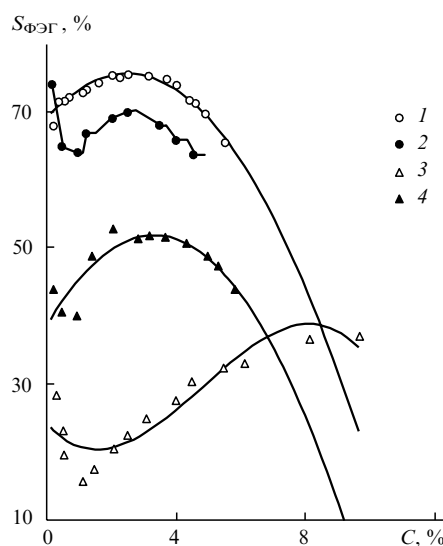


Рис. 4. Зависимости $S_{\text{ФЭГ}}$ от C в реакциях окисления этилбензола, катализируемых системами $\{\text{Fe}(\text{асас})_3 + 18\text{C6}\}$ без добавок (кривые 1, 2) и с добавками (кривые 3, 4) воды. 1, 3 — $[18\text{C6}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; 2, 4 — $[18\text{C6}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. $[\text{Fe}(\text{асас})_3] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 3.7 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, 80°C.

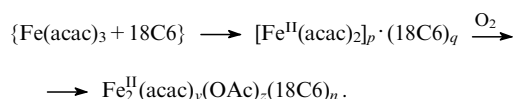
увеличению параметра $\tilde{S} \cdot C$ (в 2.5 и 2.8 раза при $[18C6] = 5 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$ соответственно) по сравнению со значением $\tilde{S} \cdot C$, наблюдаемым при катализе комплексом $Fe(acac)_3$.^{90, 129}

Ниже приведены значения параметра $\tilde{S} \cdot C$ в реакции окисления этилбензола, катализируемой комплексами $Fe(acac)_3$, $\{Fe(acac)_3 + 18C6\}$ и $\{Fe(acac)_3 + 18C6 + H_2O\}$ при $[Fe(acac)_3] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$, $[18C6] = 5 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$ (цифры в скобках), $[H_2O] = 3.7 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$.

Катализатор	$(\tilde{S} \cdot C) \cdot 10^{-2}$, %%
$Fe(acac)_3$	2.1
$\{Fe(acac)_3 + 18C6\}$	5.89 (5.3)
$\{Fe(acac)_3 + 18C6 + H_2O\}$	2.86 (3.33)

Синергические эффекты увеличения параметров $S_{ФЭГ}$ и $\tilde{S} \cdot C$, наблюдаемые в реакциях окисления этилбензола, катализируемых системами $\{Fe(acac)_3 + 18C6\}$,⁹⁰ свидетельствуют о формировании в процессе окисления каталитически активных комплексов $[Fe(acac)_2]_p(18C6)_q$ и продуктов их превращения. Известно, например, что галогениды $Fe(II)$ и $Fe(III)$ образуют с краун-эфирами комплексы различного состава (1 : 1, 1 : 2, 2 : 1) и строения в зависимости от природы краун-эфира и растворителя.⁸⁶

Вследствие благоприятной комбинации электронных и стерических факторов, возникающих при внутри- и внешне-сферной координации (водородные связи) $18K6$ с $Fe(acac)_2$, существует большая вероятность образования стабильных активных полиядерных гетеролигандных комплексов состава $Fe_x^{II}(acac)_y(OAc)_z(18C6)_n$, и как следствие, наблюдается рост параметров $(S_{ФЭГ})_{max}$ и C .



При введении добавок воды ($3.7 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$) эффективность каталитических систем $\{Fe(acac)_3 + 18C6\}$, оцениваемая параметрами $(S_{ФЭГ})_{max}$ и $\tilde{S} \cdot C$, уменьшается, однако конверсия увеличивается от 4 до $\sim 6.5\%$ (при $[18C6] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$) или 9% (при $[18C6] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$).¹²⁹

Аналогичное уменьшение параметров $(S_{ФЭГ})_{max}$ и $\tilde{S} \cdot C$ наблюдалось и при окислении этилбензола молекулярным кислородом, катализируемом системами $\{Fe(acac)_3 + R_4NBr\}$ ($R = Me, Et$) в присутствии малых количеств воды.¹²⁸

Координация молекул воды с комплексами $[Fe^{III,II}(acac)_n]_p(18C6)_q$ с образованием комплексов $[Fe^{II}(acac)_2]_x(18C6)_y(H_2O)_m$, а также превращение последних в ходе окисления этилбензола в активные частицы $Fe_x^{II}(acac)_y(OAc)_z(18C6)_n(H_2O)_m$ могут объяснить наблюдаемые закономерности в изменении параметров $S_{ФЭГ}$, C и $\tilde{S} \cdot C$ в присутствии малых концентраций H_2O (см. рис. 4, 5). По-видимому, координация молекул воды атомами Fe не приводит к вытеснению $18K6$ во вторую координационную сферу комплекса железа,¹³¹ поскольку не наблюдается снижения активности системы $\{Fe(acac)_3 + 18C6\}$ в реакции окисления. Известно также, что молекулы воды могут образовывать с краун-эфирами молекулярные комплексы за счет водородных связей (комплексы включения),¹³² однако энтальпия их образования мала ($\sim 2-3$ ккал \cdot моль $^{-1}$).¹³³

Внешнесферная координация молекул воды с комплексом $[Fe^{II}(acac)_2]_p(18C6)_q$, по-видимому, будет благоприят-

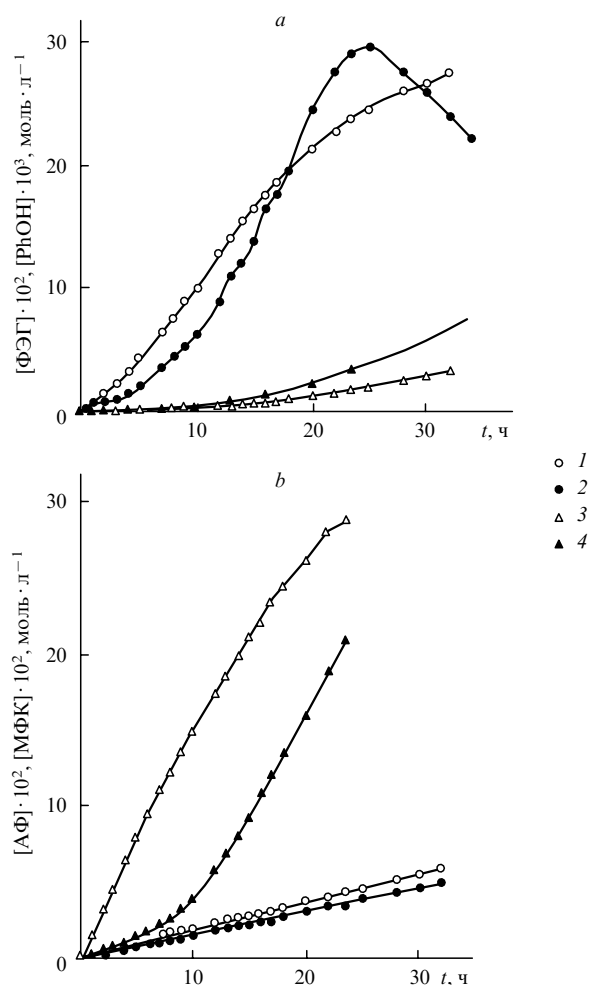


Рис. 5. Кинетика накопления ФЭГ (а, кривые 1, 2), PhOH (а, кривые 3, 4), АФ (b, кривые 1, 3) и МФК (b, кривые 2, 4) в реакциях окисления этилбензола, катализируемых системами $\{Fe(acac)_3 + 18C6\}$ (кривые 1, 3) и $\{Fe(acac)_3 + 18C6 + H_2O\}$ (кривые 2, 4).

$[Fe(acac)_3] = [18C6] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$;
 $[H_2O] = 3.7 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$; 80°C.

ствовать его превращению в активные каталитические частицы типа $Fe_x^{II}(acac)_y(OAc)_z(18C6)_n(H_2O)_m$, катализирующие окисление этилбензола в ФЭГ, о чем свидетельствуют рост начальных скоростей окисления этилбензола (см. табл. 3) и увеличение $S_{ФЭГ}$ в процессе реакции (см. рис. 4).

Снижение параметра $(S_{ФЭГ})_{max}$ можно объяснить, по-видимому, уменьшением в процессе окисления стационарной концентрации активных интермедиатов $Fe_x^{II}(acac)_y(OAc)_z(18C6)_n(H_2O)_m$ и увеличением скорости их превращения в конечный продукт — катализатор $Fe(OAc)_2$.

В присутствии малых концентраций воды изменяется соотношение основных продуктов окисления этилбензола. В начале реакции ($C \leq 1.0\%$), катализируемой системой $\{Fe(acac)_3 + 18C6 + H_2O\}$, основным продуктом является ацетофенон, а не ФЭГ ($[АФ] > [ФЭГ]$ и $[АФ] \gg [МФК]$). Селективность окисления этилбензола в ацетофенон ($(S_{АФ})_0$) возрастает от 24 (в отсутствие добавок H_2O) до $\sim 70\%$ (в присутствии добавок H_2O), при этом $(S_{ФЭГ})_0 \approx 25\%$, а

отношение $[AF]:[MFK]$ увеличивается от 1.2 (в отсутствие добавок H_2O) до 6.5 (в присутствии H_2O).

Введение небольших количеств воды ($3.7 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$) в реакцию окисления этилбензола, катализируемую системами $\{Fe(acac)_3 + 18C6\}$, не влияет на механизм образования основных продуктов окисления. На всем протяжении реакции три основных продукта — ФЭГ, АФ и МФК — образуются параллельно ($w_p/w_{ФЭГ} \neq 0$ и $w_{АФ}/w_{МФК} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$).

V. Оценка каталитической активности Ni- и Fe-катализаторов в микростадиях радикально-цепного окисления этилбензола молекулярным кислородом

Разработан оригинальный метод оценки каталитической активности комплексов металлов в микростадиях зарождения (1), см. схему 3) и продолжения (2') цепей с использованием упрощенной схемы. Учитывая, что комплексы ML_n^1 ($M = Ni(II)$ ($[Kt] = (0.5 - 1.5) \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$) и $Fe(II,III)$ ($[Kt] = (0.5 - 5) \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$)) неактивны в гомолизе ФЭГ, скорость гомолитического распада гидропероксида можно приравнять нулю.^{32, 89-92} Полагая, что установленные при радикально-цепном окислении этилбензола, катализируемом комплексами ML_2^1 , соотношения $w_0 \sim [Kt]^{1/2}$ и $(w_i)_0 \sim [Kt]$ выполняются и при катализе комплексами ML_2^1 с активирующими лигандами, линейным обрывом радикалов на катализаторе можно пренебречь, а учитывать только квадратичный обрыв.

В этом случае скорость квадратичного обрыва цепей вычисляется по уравнению

$$w_{обр} = k_5[RO_2^*]^2 = k_5 \left(\frac{w_{ФЭГ}}{k_2[RH]} \right)^2, \quad (1)$$

где $w_{ФЭГ}$ — скорость накопления ФЭГ, k_5 — константа скорости реакции квадратичного обрыва цепи, k_2 — константа скорости реакции продолжения цепи (2).

Значения $w_{обр}$, определенные по формуле (1), в случае квазистационарности по радикалам RO_2^* , равны w_i , и являются мерой активности комплексов металлов по отношению к молекулярному O_2 . Расхождение между значениями $w_{АФ+МФК}$ и $w_{обр}$ в условиях отсутствия линейного обрыва цепей на катализаторе связано с дополнительным образованием спирта и кетона в стадии продолжения цепей. Скорость стадии продолжения цепей

$$w_{пр} = w_{АФ+МФК} - w_{обр}. \quad (2)$$

В пользу участия комплексов никеля и железа в стадии продолжения цепей свидетельствует прямая пропорциональная зависимость $w_{пр}$ от $[Kt]$.

Участие комплексов переходных металлов в стадии продолжения цепей в реакции окисления этилбензола рассматривается только в наших работах^{32, 89-92, 128, 129} и в теоретических работах^{8, 23}.

Вместе с тем исследование реакционной способности пероксидных комплексов $[LM-OOR]$ ($M = Co, Fe$), предварительно синтезированных по реакциям соединений Co и Fe с $ROOH$ или RO_2^* -радикалами,¹³⁴⁻¹³⁶ подтверждает их участие в качестве интермедиатов в реакциях окисления углеводородов.

Схемы радикально-цепного окисления углеводородов, включающие промежуточное образование пероксидных

комплексов $[LM-OOR]^{134-137}$ и их последующий гомолитический распад ($[LM-OOR] \rightarrow R_2^*C=O$ (или ROH) + R^*), позволяют объяснить параллельное образование спирта и кетона при окислении этилбензола в присутствии комплексов ML_n^1 и $ML_n^1 \cdot L^2$ ($M = Ni(II), Fe(II,III)$; $L^1 = enamac^-, acac^-$; $n = 2, 3$; $L^2 = DMF, HMPA, R_4NBr, 18C6$).

В работах^{22, 23} было показано, что в реакции некаталитического окисления этилбензола при повышенных температурах (образование активных центров происходит в реакции зарождения цепей при взаимодействии RH с O_2 и при цепном распаде ФЭГ) селективность ($S_{ФЭГ}$) в значительной степени определяется фактором нестабильности (β) ФЭГ

$$\beta = \frac{(w_{ФЭГ})_p}{(w_{ФЭГ})_{обр}},$$

где $(w_{ФЭГ})_p$ — суммарная скорость распада ФЭГ (термического (молекулярного) и цепного), $(w_{ФЭГ})_{обр}$ — скорость образования ФЭГ. В ходе некаталитического окисления этилбензола величина β растет за счет увеличения скорости цепного распада ФЭГ, что приводит к уменьшению значения $S_{ФЭГ}$ в развившемся процессе. В противоположность этому при окислении этилбензола, катализируемом комплексами никеля(II) — NiL_2^1 ($L^1 = acac, enamac$), $NiL_2^1 \cdot 18C6$ и $Ni(acac)_2 \cdot R_4NBr$ — величина β близка нулю как в начале, так и в развившемся процессе. В этом случае изменяется также направление процесса образования АФ и МФК с последовательного (при распаде ФЭГ) на параллельное.

1. Катализ комплексами никеля

Расчеты показали, что высокая активность первичных комплексов $NiL_2^1 \cdot (18C6)_n$ ($L^1 = acac, n = 1, 2$; $L^1 = enamac, n = 1$) как катализаторов окисления этилбензола в α -фенилэтилгидроксипероксид связана с многократным увеличением скорости иницирования (w_i)₀ (в 5 раз при $L^1 = enamac$ и в 20 раз при $L^1 = acac$) по сравнению с катализом комплексами NiL_2^1 и существенным снижением скорости реакции продолжения цепи ($w_{пр}$)₀ (формулы (1) и (2)).

Определенные экспериментально скорости образования ацетофенона и метилфенилкарбинола ($w_{АФ+МФК}$)₀ в реакции окисления этилбензола, катализируемой комплексами $NiL_2^1 \cdot (18C6)_n$, совпадают со значениями скорости обрыва цепей ($w_{обр}$)₀, рассчитанными по формуле (1), что свидетельствует в пользу предложенной модели. На начальной стадии процесса ($w_{пр}$)₀ = 0. Это может быть связано со стерическими препятствиями, создаваемыми краун-эфиром, для координации радикалов RO_2^* такими комплексами, поэтому единственной реакцией образования АФ и МФК является квадратичный обрыв цепей.

Комплексы $Ni(enamac)_2 \cdot 18C6$ вдвое активнее комплексов $Ni(acac)_2 \cdot (18C6)_n$ ($n = 1, 2$) в стадии зарождения свободных радикалов ((w_i))₀, хотя эффект «краун-эфира» (увеличение w_0 и (w_i))₀ под влиянием добавок $18C6$) при катализе комплексом $Ni(enamac)_2 \cdot 18C6$ меньше. Это можно объяснить уменьшением акцепторных свойств комплекса $Ni(enamac)_2$ по сравнению с комплексом $Ni(acac)_2$, что обусловлено ковалентным характером связей $Ni-NH$ и снижением эффективного заряда на атоме Ni , а следовательно, более слабой координирующей способностью комплекса $Ni(enamac)_2$.

Условия $w_0 \sim [Kt]^{1/2}$ и $w_i \sim [Kt]$, позволяющие оценить скорости реакций продолжения и иницирования цепей в уже развившемся процессе, выполняются при катализе как комплексами $Ni_xL_y^1(L_{ox}^1)_z$, так и комплексами $Ni_xL_y^1(L_{ox}^1)_z(18C6)_n$

($L^1 = \text{eamac}$). Как показывают расчеты, роль реакции продолжения цепи в развившемся процессе окисления этилбензола возрастает. Сформировавшиеся в процессе реакции каталитические частицы $\text{Ni}_x\text{L}_y(\text{L}_{\text{ox}}^1)_z$ и $\text{Ni}_x\text{L}_y(\text{L}_{\text{ox}}^1)_z(18\text{C}6)_n$ менее активны в реакции активации кислорода (w_i), но более активны в реакции продолжения цепей ($w_{\text{пр}}$), чем первичные комплексы NiL_2^1 и $\text{NiL}_2^1 \cdot (18\text{C}6)_n$.

В реакции окисления этилбензола, катализируемой комплексами NiL_2^1 ($L^1 = \text{асас}$, еамаc), в отличие от катализа комплексами $\text{NiL}_2^1 \cdot 18\text{C}6$, рост начальной скорости окисления связан в основном с участием катализатора в стадии продолжения цепи. При этом на начальной стадии процесса окисления при катализе комплексом $\text{Ni}(\text{еамаc})_2$ скорость продолжения цепи ($w_{\text{пр}})_0$ вдвое больше, а скорость зарождения цепи ($w_i)_0$ почти на порядок превышает соответствующие скорости, наблюдаемые при катализе комплексом $\text{Ni}(\text{асас})_2$. Таким образом, наличие донорных NH-групп в хелатном узле комплекса никеля способствует существенному увеличению роли стадии активации молекулярного кислорода в многостадийном каталитическом процессе, что согласуется с литературными данными.^{32, 59}

Более высокая активность комплексов $\text{Ni}(\text{асас})_2 \cdot \text{Me}_4\text{NBr}$ по сравнению с комплексами $\text{Ni}(\text{асас})_2$ связана с ростом ($w_i)_0$ и уменьшением ($w_{\text{пр}})_0$ (рис. 6).

Минимальное значение ($w_{\text{пр}})_0$ наблюдается при $[\text{Me}_4\text{NBr}] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$, что соответствует образованию комплекса состава 1 : 1. Очевидно, что при координации Me_4NBr (как внутри-, так и внешнесферной) с ионом Ni комплекса $\text{Ni}(\text{асас})_2$ могут возникнуть стерические препятствия для координации радикалов RO_2^{\cdot} с ионом металла, в результате чего ($w_{\text{пр}})_0$ уменьшается. С ростом концентрации Me_4NBr ($[\text{Me}_4\text{NBr}] > 1 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$) увеличивается вероятность раскрытия хелатного асас-цикла, что освобождает координационные места у атома Ni, поэтому вероятность координации Ni с RO_2^{\cdot} возрастает, при этом ($w_{\text{пр}})_0$ увеличивается.

При переходе от комплекса $\text{Ni}(\text{асас})_2 \cdot \text{Me}_4\text{NBr}$ к $\text{Ni}(\text{асас})_2 \cdot \text{Me}_3(\text{n-C}_{16}\text{H}_{33})\text{NBr}$, т.е. при замене одного Me-радикала в катионе Me_4N^+ на радикал $\text{n-C}_{16}\text{H}_{33}$, величина $(S_{\text{ФЭГ}})_0$ уменьшается. Активность комплексов

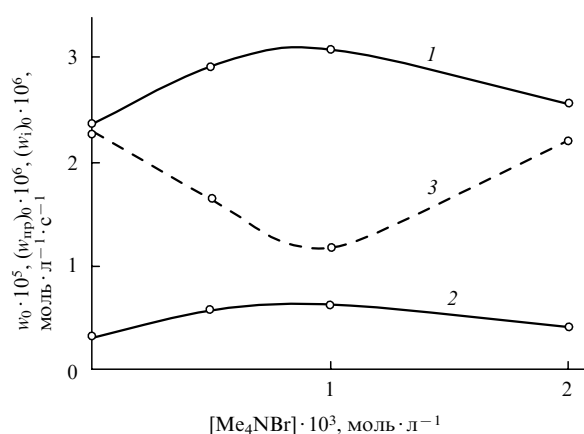


Рис. 6. Начальная скорость реакции окисления этилбензола (w_0 , кривая 1), катализируемой системой $\{\text{Ni}(\text{асас})_2 + \text{Me}_4\text{NBr}\}$, рассчитанные начальные скорости зарождения ($w_i)_0$, кривая 2) и продолжения ($w_{\text{пр}})_0$, кривая 3) цепей как функции концентрации Me_4NBr .

$[\text{Ni}(\text{асас})_2] = 1.5 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$, 120°C.

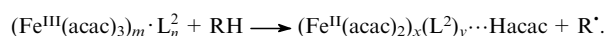
$\text{Ni}(\text{асас})_2 \cdot \text{СТАВ}$ в стадиях зарождения и продолжения цепи возрастает в 4.6 и в 20.5 раз соответственно по сравнению с активностью комплекса $\text{Ni}(\text{асас})_2 \cdot \text{Me}_4\text{NBr}$, при этом $(w_{\text{ФЭГ}})_0$ увеличивается лишь в 2 раза, а $(w_{\text{АФ} + \text{МФК}})_0$ — в 15.4 раза.^{32, 91}

2. Катализ комплексами железа

Инициирование цепей в реакциях окисления этилбензола молекулярным кислородом в присутствии комплексов $\text{Fe}(\text{асас})_3$ или $\{\text{Fe}(\text{асас})_3 + L^2\}$ можно представить следующей схемой:



или



Последующее взаимодействие образующихся комплексов $\text{Fe}(\text{II})$ с молекулярным кислородом приводит к зарождению цепей ($(w_i)_0$) в области $w = w_{\text{max}} = w_{\text{lim}}(w_0)$, т.е. после завершения периода индукции, связанного с превращением $\text{Fe}(\text{III})$ в $\text{Fe}(\text{II})$, и перехода реакции в стационарный режим.

Как видно из табл. 3, скорость зарождения цепей в реакции окисления этилбензола в присутствии комплексов $\{\text{Fe}(\text{асас})_3 + L^2\}$ выше, чем в присутствии $\text{Fe}(\text{асас})_3$, и много выше, чем в некаталитической реакции окисления этилбензола ($(w_i)_0 \approx 10^{-9}$ моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$).

При катализе окисления этилбензола комплексами $\{\text{Fe}(\text{асас})_3 + \text{СТАВ}\}$ величина $(S_{\text{ФЭГ}})_0$ зависит от активности катализатора в стадиях зарождения и продолжения цепей. Так, рост $(S_{\text{ФЭГ}})_0$ от 45 до ~65% связан с увеличением ($w_i)_0$ в 2 раза (при этом наблюдается незначительное уменьшение ($w_{\text{пр}})_0$ (см. табл. 3)). Скорость накопления ФЭГ при использовании $\{\text{Fe}(\text{асас})_3 + \text{СТАВ}\}$ вместо $\text{Fe}(\text{асас})_3$ возрастает в 1.5 раза, а скорость образования АФ и МФК снижается. Аналогичные результаты получены и в случае $\{\text{Fe}(\text{асас})_3 + \text{Me}_4\text{NBr}\}$. Однако при использовании $\{\text{Fe}(\text{асас})_3 + \text{Et}_4\text{NBr}\}$ в реакции окисления этилбензола наблюдалось снижение $(S_{\text{ФЭГ}})_0$ вследствие более значительного роста $(w_{\text{АФ} + \text{МФК}})_0$ по сравнению с ростом $(w_{\text{ФЭГ}})_0$.

Увеличение $(S_{\text{ФЭГ}})_0$ от 40–50 до 65–70% на начальных стадиях окисления этилбензола при катализе комплексами $(\text{Fe}^{\text{II}}(\text{асас})_2)_p(18\text{C}6)_q$ связано, главным образом, с уменьшением скоростей образования АФ и МФК в микростадиях продолжения цепей. По-видимому, из-за стерических факторов, возникающих при внутри- или внешнесферной координации $18\text{C}6$ с $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{асас})_2$, вероятности координации кислорода ($(w_i)_0$) и/или радикалов RO_2^{\cdot} ($(w_{\text{пр}})_0$) с ионом металла с образованием первичных комплексов катализатора с молекулой O_2 и/или радикалом RO_2^{\cdot} и последующего формирования активных частиц супероксидного и пероксидного типов снижаются.

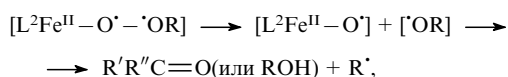
Отношение $[(w_i)_0 / (w_{\text{пр}})_0] \cdot 100\% \approx 2–5\%$ означает, что комплексы железа $\{\text{Fe}(\text{асас})_3 + L^2\}$ более активны в стадии продолжения цепей, чем в стадии зарождения цепей. Продукты АФ и МФК образуются, главным образом, в стадии продолжения цепей, возможно, вследствие гомолитического распада промежуточно образующегося комплекса $[\text{L}^2\text{FeL}_2^1 - \text{OOR}]$.^{135–138}

Комплексы $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{асас})_2 \cdot \text{НМРА}$, образующиеся на начальных стадиях окисления этилбензола, катализируемого системой $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{асас})_3 + \text{НМРА}\}$, не претерпевают изменений в ходе реакции.⁶⁶ Зависимости скорости реакции w , рассчитанных величин $w_{\text{пр}}$, w_i , а также параметра $\bar{S} \cdot C$ от концентрации ГМФТА при стационарном режиме окисления

этилбензола молекулярным кислородом (80°C) имеют экстремальный характер. Максимальные значения этих параметров достигаются при одной и той же концентрации ГМФТА ($\sim (2.5-5.0) \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$). По-видимому, эта концентрация соответствует образованию активных комплексов $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{асас})_2 \cdot \text{НМРА}$ состава 1 : 1 и свидетельствует в пользу предложенного метода оценки величин w_i и $w_{\text{пр}}$.

Координация ГМФТА с $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{асас})_2$ приводит к снижению эффективных энергий активаций ($E_{\text{акт}}$) микростадий зарождения и продолжения цепей на 48.15 и 15.9 кДж \cdot моль $^{-1}$ соответственно по сравнению со значениями $E_{\text{акт}}$, полученными при катализе комплексами $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{асас})_2$ в отсутствие ГМФТА. Выигрыш в энергии активации реакции зарождения цепей при координации ГМФТА равен энергии присоединения этого экстра-лиганда к ацетилацетонатам металлов (~ 41.87 кДж \cdot моль $^{-1}$).¹³⁸ При уменьшении температуры от 120 до 80°C разница в $E_{\text{акт}}$ реакций зарождения (54.55 кДж \cdot моль $^{-1}$) и продолжения (73.81 кДж \cdot моль $^{-1}$) цепей в присутствии ГМФТА может, по-видимому, служить объяснением роста селективности окисления этилбензола в ФЭГ от 46 (при 120°C) до 57% (при 80°C).

Более высокая каталитическая активность комплексов $\text{Fe}(\text{асас})_2 \cdot \text{DMF}$ по сравнению с $\text{Fe}(\text{асас})_2 \cdot \text{НМРА}$ в стадиях зарождения и продолжения цепей в реакции окисления этилбензола, по-видимому, связана с π -донорными свойствами ДМФА и его способностью к образованию Н-связей.¹³⁹ Вполне вероятно, что координация π -донорного лиганда ДМФА с $\text{Ni}(\text{асас})_2$ способствует образованию первичных комплексов $\text{Fe}(\text{асас})_2 \cdot \text{DMF}$ с кислородом^{140, 141} супероксидного типа $[\text{DMF} \cdot \text{Fe}(\text{асас})_2 \cdot \text{O}_2^-]$ и увеличению их активности в стадии зарождения радикалов. Схемы радикально-цепного окисления углеводородов, включающие промежуточное образование пероксокомплексов $[\text{LM}-\text{OOR}]$ в стадии продолжения цепи, могут объяснить наблюдаемое на начальных стадиях реакции увеличение скорости и селективности реакции окисления этилбензола по МФК ($(S_{\text{МФК}})_0 \approx 58\%$) при катализе комплексом $\text{Fe}(\text{асас})_2 \cdot \text{DMF}$. Дополнительная координация атома Fe лигандом ДМФА способствует стабилизации оксо-частиц $[\text{DMF} \cdot \text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}^*]$, образующихся при гомолитическом распаде пероксокомплексов $[\text{DMF} \cdot \text{Fe}-\text{OOR}]$ по связи O—O



и росту вероятности выхода радикалов RO^* из клетки растворителя (внутриклеточный «скрыто-радикальный» механизм).

Выше уже высказывалось предположение, что механизм окисления этилбензола, катализируемого комплексами $\{\text{Fe}(\text{асас})_3 + \text{R}_4\text{NBr}\}$ или $\{\text{Fe}(\text{асас})_3 + 18\text{C6}\}$, не меняется при введении в реакцию небольших количеств воды ($3.7 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$). В этом случае также выполняются условия $w_0 \sim [\text{KT}]^{1/2}$ и $(w_i)_0 \sim [\text{KT}]$, что позволяет оценить активность комплексов $(\text{Fe}^{\text{II}}(\text{асас})_2)_x(\text{R}_4\text{NBr})_y(\text{H}_2\text{O})_n$ и $(\text{Fe}^{\text{II}}(\text{асас})_2)_x(18\text{C6})_y(\text{H}_2\text{O})_n$ в микростадиях зарождения и продолжения цепей.

В реакции окисления этилбензола, катализируемой комплексами $(\text{Fe}^{\text{II}}(\text{асас})_2)_x(\text{СТАВ})_y(\text{H}_2\text{O})_n$ (см. табл. 3), уменьшение скорости реакции на начальных стадиях окисления связано со значительным (в 3.2 раза) снижением скорости продолжения цепи $(w_{\text{пр}})_0$. Величина $(w_i)_0$ уменьшается при этом всего в ~ 1.3 раза, поэтому соотношение $(w_i)_0/(w_{\text{пр}})_0$

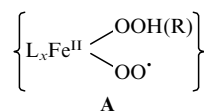
возрастает в 2.35 раз. Это приводит к росту селективности $(S_{\text{ФЭГ}})_0$ на начальных стадиях реакции. Уменьшение скорости продолжения цепи $(w_{\text{пр}})_0$ можно объяснить стерическими препятствиями, создаваемыми лигандом ЦТАБ для координации радикалов RO_2^* с центральным ионом металла.

При катализе реакции окисления этилбензола комплексами $(\text{Fe}^{\text{II}}(\text{асас})_2)_x(\text{R}_4\text{NBR})_y(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) в отличие от катализа комплексами $(\text{Fe}^{\text{II}}(\text{асас})_2)_x(\text{СТАВ})_y(\text{H}_2\text{O})_n$, соотношение $(w_i)_0/(w_{\text{пр}})_0$ уменьшалось в ~ 1.4 раза ($\text{R} = \text{Et}$) или в ~ 1.22 раза ($\text{R} = \text{Me}$) по сравнению с этим соотношением, вычисленным для реакции, катализируемой комплексами $(\text{Fe}^{\text{II}}(\text{асас})_2)_x(\text{R}_4\text{NBR})_y$, без добавок H_2O .

Как видно из данных, представленных в табл. 3, реакция продолжения цепи является основной реакцией образования АФ и МФК при окислении этилбензола, катализируемом комплексами $(\text{Fe}^{\text{II}}(\text{асас})_2)_x(\text{L}^2)_y(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{L}^2 = \text{R}_4\text{NBr}, 18\text{C6}$). Вклад реакции квадратичного обрыва цепей несуществен. Аналогичный результат получен и при катализе окисления этилбензола комплексами $(\text{Fe}^{\text{II}}(\text{асас})_2)_m(\text{R}_4\text{NBR})_n$, $(\text{Fe}^{\text{II}}(\text{асас})_2)_p(18\text{C6})_q$ или $\text{Fe}^{\text{II,III}}(\text{асас})_n$.

Добавки воды в реакцию окисления этилбензола, катализируемую комплексами $\{\text{Fe}(\text{асас})_3 + 18\text{C6}\}$, вызывают существенное (в 10 раз) снижение соотношения $(w_i)_0/(w_{\text{пр}})_0$ главным образом за счет роста $(w_{\text{пр}})_0$. При использовании в качестве катализатора системы $\{\text{Fe}(\text{асас})_3 + 18\text{C6} + \text{H}_2\text{O}\}$ наблюдаются самая низкая селективность окисления этилбензола в ФЭГ на начальных стадиях реакции ($(S_{\text{ФЭГ}})_0 \approx 25\%$) и самая высокая селективность окисления этилбензола в ацетофенон ($(S_{\text{АФ}})_0 = 70\%$). Соотношение $[\text{АФ}]/[\text{МФК}]$ увеличивается от ~ 1.2 (при катализе системой $\{\text{Fe}(\text{асас})_3 + 18\text{C6}\}$) до 6.5 (при катализе системой $\{\text{Fe}(\text{асас})_3 + 18\text{C6} + \text{H}_2\text{O}\}$).[¶]

Селективность радикально-цепного окисления этилбензола в ацетофенон в присутствии $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{асас})_3 + 18\text{C6} + \text{H}_2\text{O}\}$ достаточно высока, однако ниже, чем при катализе системами, имитирующими действие монооксигеназ, например, системой Савьера — $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Mn}^{\text{III}})] + \text{L}_x + \text{НООН}(\text{НООР}) + \text{Solv}\}$ ($\text{L}_x = \text{bipy}, \text{py}$; Solv — полярные растворители ($\text{MeCN}, \text{py} + \text{AcOH}$)).^{142, 143} При окислении этилбензола молекулярным кислородом (24°C), катализируемом системой Савьера, селективность по ацетофенону достигает 100% при конверсии 0.4%. Предполагается, что катализ осуществляется частицами А гипотетической структуры



которые оксигенируют этилбензол с образованием ацетофенона. Частицы А образуются при присоединении молекулы O_2 к пероксокомплексам $\{\text{L}_x\text{Fe}^{\text{II}}\text{OOH}(\text{R}) + \text{pyH}^+\}$, которые образуются на начальной стадии реакции в результате нуклеофильного присоединения НООН (или НООР) к $\text{L}_x\text{Fe}^{\text{II}}$.

¶ При окислении этилбензола молекулярным кислородом (70°C, CH_2Cl_2 , MeCHO), катализируемом комплексами $\text{Cu}(\text{II})$ с 18K6 — $(\text{CuCl}_2)_4(18\text{C6})_2(\text{H}_2\text{O})$, — главным продуктом реакции является ацетофенон (выход ацетофенона в 6.5 раз выше выхода метилфенилкарбинола).³⁶ Аналогичные результаты были получены при окислении других углеводородов, например индана, циклогексана, тетралина.

VI. Заключение

Проблема снижения активности гомогенного металлокомплексного катализатора в ходе реакции окисления углеводов молекулярным кислородом является одной из основных проблем катализа, так как функционирование катализатора всегда сопровождается процессами его дезактивации. В этой связи актуальной становится задача увеличения стабильности катализаторов путем их модификации. В последнее время получила распространение идея иммобилизации металлокомплексов на поверхности полимера или минерального носителя (силикагеля, цеолита). Гетерогенизированные таким образом металлокомплексы в ряде случаев оказываются более активными и селективными по сравнению с неиммобилизованными гомогенными металлокомплексами не только вследствие защиты металлокомплекса от дезактивации, но и вследствие увеличения времени жизни активной формы катализатора. В нанесенных системах носитель может служить матрицей, которая соответствующим образом ориентирует катализатор и субстрат, увеличивая долю участия катализатора в реакции. Однако эти методы активации гомогенного металлокомплексного катализатора имеют ряд ограничений, связанных со структурными особенностями гетерогенной подложки.

Другим способом сохранения активности гомогенного металлокомплексного катализатора является введение лигандов-модификаторов. (Как правило, механизмы действия лигандов-модификаторов не доказаны, хотя авторы предлагают возможные объяснения механизмов.)

Для окисления алкиларенов молекулярным кислородом используются различные гомогенные металлокомплексные катализаторы. Большинство из них катализирует окисление алкиларенов в продукты глубокого окисления. Селективное окисление алкиларенов в соответствующие гидропероксиды — первичные продукты окисления алкиларенов — является одной из наиболее трудно решаемых задач катализа, так как большинство известных катализаторов разрушает гидропероксиды.

Создание эффективных катализаторов окисления углеводов в гидропероксиды вызывает большой интерес в связи с использованием гидропероксидов в многотоннажных производствах мономеров. Нами предложен метод модификации гомогенных катализаторов — комплексов металлов переменной валентности ML_n^1 ($M = Ni$; $L^1 = \text{асас}$, епатас ; $M = Fe(II,III)$; $L^1 = \text{асас}$) — электронодонорными лигандами-модификаторами L^2 ($L^2 = \text{DMF}$, HMPA , R_nNX , $18C6$) для увеличения селективности жидкофазного окисления алкиларенов (этилбензола и кумола) в соответствующие гидропероксиды.

На основании установленного (для комплексов Ni) и предполагаемого (для комплексов Fe) механизмов формирования каталитически активных частиц и механизмов их действия были смоделированы эффективные каталитические системы $\{ML_n^1 + L^2\}$ (L^2 — краун-эфир или четвертичные соли аммония) окисления этилбензола в α -фенилэтилгидропероксид. Значения селективности ($S_{\text{ФЭГ}}^{\text{max}}$, конверсии и выход ФЭГ при катализе окисления этилбензола этими системами значительно превосходили значения этих параметров, наблюдаемые при использовании традиционных катализаторов окисления этилбензола в ФЭГ.^{23–26}

Высокая активность систем $\{ML_n^1 + L^2\}$ (L^2 — краун-эфир или четвертичные соли аммония) связана с образованием в ходе окисления этилбензола активных первичных комплексов $(M^II L_2^1)_x(L^2)_y$ и гетеролигандных комплексов

$M^II L_y^1(L^1)_{z-x}(L^2)_n$, которые и участвуют в процессе окисления. Стабильность гетеролигандных комплексов, являющихся промежуточными продуктами окисления первичных комплексов $(M^II L_2^1)_x(L^2)_y$, может быть связана с образованием меж- и внутримолекулярных H-связей.

Изучение действия добавок малых количеств воды в каталитические системы $\{ML_n^1 + L^2\}$ подтвердило важную роль H-связей в образовании активных каталитических частиц. Установлено, что добавки малых количеств воды к каталитическим системам на основе комплексов железа приводят к увеличению каталитической активности этих систем.

Литература

1. А.К.Суреш, М.М.Шарма, Т.Сридхар. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 3958 (2000)
2. Н.Н.Семенов. *О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности*. Изд-во АН СССР, Москва, 1958
3. Н.М.Эмануэль, Е.Т.Денисов, З.К.Майзус. *Ценные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе*. Наука, Москва, 1965
4. R.A.Sheldon, J.K.Kochi. *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*. Academic Press, New York, 1981
5. Н.М.Эмануэль, Г.Е.Заиков, З.К.Майзус. *Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений*. Наука, Москва, 1973
6. W.Partenheimer. *Catal. Today*, **23**, 69 (1991)
7. В.Meunier. *Chem. Rev.*, **92**, 1411 (1992)
8. Е.Т.Денисов, Н.М.Эмануэль. *Успехи химии*, **29**, 1409 (1960)
9. И.В.Березин, Е.Т.Денисов, Н.М.Эмануэль. *Окисление циклогексана*. Изд-во МГУ, Москва, 1962
10. Л.И.Матиенко, Л.А.Голдина, И.П.Скибида, З.К.Майзус. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 287 (1975)
11. Л.И.Матиенко, И.П.Скибида, З.К.Майзус. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1322 (1975)
12. И.П.Скибида. *Успехи химии*, **44**, 1729 (1975)
13. Л.И.Матиенко. Дис. канд. хим. наук. ИХФ АН СССР, Москва, 1976
14. Л.И.Матиенко, З.К.Майзус. *Кинетика и катализ*, **15**, 317 (1974)
15. Z.K.Maizus, L.I.Matienko. In *Cinetique et Mecanisme des Reactions d'Oxydation Degradation et Stabilisation des Polimers*. 1-er Symposium Franco-Sovietique, Moscou, 1977. P. 128
16. Л.А.Мосолова, Л.И.Матиенко, З.К.Майзус, Э.Ф.Брин. *Кинетика и катализ*, **21**, 657 (1980)
17. R.A.Sheldon, J.K.Kochi. In *Advances in Catalysis*. Vol. 25. (Eds D.D.Eley, H.Pines, P.B.Weisz). Academic Press, New York; San Francisco; London, 1976. P. 274
18. R.A.Sheldon. *J. Mol. Catal.*, **20**, 1 (1983)
19. H.Mimoun. In *Chemical and Physics Aspects of Catalytic Oxidation*. CNRS, Paris, 1981. P. 1
20. R.A.Sheldon. In *The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation*. (Eds D.H.R.Barton, A.E.Martell, D.T.Sawyer). Plenum Press, New York, 1993. P. 9
21. T.Mlodnicka. In *Metaloporphyrins in Catalytic Oxidation*. (Ed. R.A.Sheldon). Marcel Dekker, New York; Basel; Hong Kong, 1994. P. 261
22. Н.М.Эмануэль. *Успехи химии*, **47**, 1329 (1978)
23. Н.М.Эмануэль, Д.Галл. *Окисление этилбензола. Модельная реакция*. Наука, Москва, 1984
24. Ю.Д.Нориков, Э.А.Блюмберг, Л.В.Салуквадзе. В кн. *Проблемы кинетики и катализа*. Т. 16. Наука, Москва, 1975. С. 150
25. М.В.Нестеров, В.А.Иванов, В.М.Потехин, В.А.Проскураков, М.Ю.Лысухин. *Журн. прикл. химии*, **52**, 1585 (1979)
26. P.P.Toribio, J.M.Campos-Martin, J.L.G.Fierro. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **227**, 101 (2005)

27. *The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation*. (Eds D.H.R.Barton, A.E.Martell, D.T.Sawyer). Plenum Press, New York, 1993
28. D.Mansuy. In *The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation*. (Eds D.H.R.Barton, A.E.Martell, D.T.Sawyer). Plenum Press, New York, 1993. P. 347
29. E.I.Karasevich. In *Reactions and Properties of Monomers and Polymers*. (Eds A.D'Amore, G.Zaikov). Nova Science Publ., New York, 2007. P. 43
30. M.Szaleinec, C.Hagel, M.Menke, P.Novak, M.Witko, J.Heider. *Biochemistry*, **46**, 25 (2007)
31. K.Weissermel, H.-J.Arpe. *Industrial Organic Chemistry*. (3rd Ed). VCH, New York, 1997
32. L.I.Matienko. In *Reactions and Properties of Monomers and Polymers*. (Eds A.D'Amore, G.Zaikov). Nova Science Publ., New York, 2007. P. 21
33. T.Yoshikuni. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **187**, 143 (2002)
34. J.-Y.Qi, H.-X.Ma, X.-J.Li, Z.-Y.Zhou, M.C.K.Choi, A.S.C.Chan, Q.-Y. *Chem. Commun.*, 1294 (2003)
35. S.-I.Murahashi, T.Naota, N.Komiya. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 8059 (1995)
36. N.Komiya, T.Naota, S.-I.Murahashi. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 1633 (1996)
37. H.Rudler, B.Denise. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **154**, 277 (2000)
38. S.Evans, J.R.L.Smith. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1541 (2000)
39. C.Guo, Q.Peng, Q.Lie, G.Jiang. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **192**, 295 (2003)
40. G.B.Shul'pin. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **189**, 39 (2002)
41. P.E.Ellis Jr., J.E.Lyons. *Coord. Chem. Rev.*, **105**, 181 (1990)
42. J.E.Lyons, P.E.Ellis Jr., H.K.Myers. *J. Catal.*, **155**, 59 (1995)
43. M.W.Grinstaff, M.G.Hill, J.A.Labinger, H.B.Gray. *Science*, **264**, 1311 (1994)
44. M.W.Grinstaff, M.G.Hill, E.R.Birnbaum, W.P.Schaefer, J.A.Labinger, H.B.Gray. *Inorg. Chem.*, **34**, 4896 (1995)
45. J.Haber, L.Matachowski, K.Pamin, J.Poltowicz. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **198**, 215 (2003)
46. T.Punniyamurthy, S.Velusamy, J.Iqbal. *Chem. Rev.*, **105**, 2329 (2005)
47. Y.Tao, H.Kanoh, L.Abrams, K.Kaneko. *Chem. Rev.*, **106**, 896 (2006)
48. S.Evans, J.R.L.Smith. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 174 (2001)
49. J.Wu, H.Hou, H.Han, Y.Fan. *Inorg. Chem.*, **46**, 7960 (2007)
50. G.Sankar, R.Raja, J.M.Thomas. *Catal. Lett.*, **55**, 15 (1998)
51. T.H.Bennur, D.Srinivas, S.Sivasanker. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **207**, 163 (2004)
52. E.A.Karakhanov, Yu.S.Kardasheva, A.L.Maksimov, V.V.Predeina, E.A.Runova, A.M.Utukin. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **107**, 235 (1996)
53. J.Poltowicz, J.Haber. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **220**, 43 (2004)
54. Л.А.Мосолова, Л.И.Матиенко, З.К.Майзус. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 278 (1980)
55. Л.А.Мосолова, Л.И.Матиенко. *Нефтехимия*, **25**, 540 (1985)
56. Л.А.Мосолова, Л.И.Матиенко, И.П.Скибида. *Кинетика и катализ*, **29**, 1078 (1988)
57. Л.А.Мосолова, Л.И.Матиенко, З.К.Майзус. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1977 (1981)
58. Л.А.Мосолова, Л.И.Матиенко, И.П.Скибида. *Кинетика и катализ*, **28**, 479 (1987)
59. Л.И.Матиенко, Л.А.Мосолова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 55 (1999)
60. Л.А.Мосолова, Л.И.Матиенко, И.П.Скибида. *Кинетика и катализ*, **28**, 484 (1987)
61. Y.Dai, Th.C.Pochapsky, R.H.Abeles. *Biochemistry*, **40**, 6379 (2001)
62. B.Gopal, L.L.Madan, S.F.Betz, A.A.Kossiakov. *Biochemistry*, **44**, 193 (2005)
63. É.Balogh-Hergovich, J.Kaizer, G.Speier. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **159**, 215 (2000)
64. T.Sagawa, K.Ohkubo. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **113**, 269 (1996)
65. Y.Zhang, S.A.Kang, T.Mukherjee, S.Bale, B.R.Crane, T.P.Begley, S.E.Ealick. *Biochemistry*, **46**, 145 (2007)
66. Л.И.Матиенко, Л.А.Мосолова. *Нефтехимия*, **47**, 42 (2007)
67. G.D.Straganz, B.Nidetzky. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12306 (2005)
68. J.P.Bennett, J.L.Whittingham, A.M.Brzozowski, Ph.M.Leonard, G.Grogan. *Biochemistry*, **46**, 137 (2007)
69. K.Binnemans. *Chem. Rev.*, **105**, 4148 (2005)
70. E.V.Demlov. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2094 (1995)
71. V.I.Pârvulescu, Ch.Hardacre. *Chem. Rev.*, **107**, 2615 (2007)
72. P.J.Dyson. *Transition Met. Chem.*, **27**, 353 (2002)
73. J.Dakka, Y.Sasson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1421 (1987)
74. J.Barak, Y.Sasson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1266 (1987)
75. M.Haruštiak, M.Hronec, J.Ilavsky. *J. Mol. Catal.*, **53**, 209 (1989)
76. H.Yamaguchi, K.Katsumata, M.Steiner, H.J.Miketa. *J. Magn. Magn. Mater.*, **177–181**, 750 (1998)
77. Л.П.Паничева, Е.А.Турнаева, С.А.Паничев, А.Я.Юффа. *Нефтехимия*, **34**, 171 (1994)
78. Т.В.Максимова, Т.В.Сирота, Е.В.Коверзанов, О.Т.Касаикина. *Нефтехимия*, **41**, 289 (2001)
79. Ms.M.Satpathy, B.Pradhan. *Asian J. Chem.*, **9**, 873 (1997)
80. H.-J.Buschmann, L.Mutihac. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.*, **42**, 193 (2002)
81. R.Cammack. In *Advances in Inorganic Chemistry*. (Ed. A.G.Sykes). Academic Press, New York, 1988. P. 297
82. M.A.Halcrow, G.Chistou. *Chem. Rev.*, **94**, 2421 (1994)
83. A.F.Kolodziej. In *Progress in Inorganic Chemistry*. (Ed. K.D.Karlin). Wiley, New York, 1994. P. 493
84. S.E.Lamble, S.P.J.Albracht, F.A.Armstrong. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 14899 (2004)
85. V.Pelmenschikov, P.E.M.Siegbahn. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7466 (2006)
86. В.К.Бельский, Б.М.Бульчев. *Успехи химии*, **68**, 136 (1999)
87. H.-J.Schneider, R.Busch, R.Kramer. In *Nucleophilicity*. (*Adv. Chem. Ser. 215*). (Eds J.M.Harris, S.P.McManus). American Chemical Society, Washington, DC, 1987. P. 482
88. J.H.Clark, J.M.Miller. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1743 (1977)
89. Л.А.Мосолова, Л.И.Матиенко, И.П.Скибида. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1406 (1994)
90. Л.И.Матиенко, Л.А.Мосолова. В кн. *Успехи в области гетерогенного катализа и гетероциклов*. (Под ред. Д.Л.Рахманкулова). Химия, Москва, 2006. С. 235
91. Л.И.Матиенко, Л.А.Мосолова, И.П.Скибида. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1412 (1994)
92. Л.И.Матиенко, Л.А.Мосолова. In *New Aspects of Biochemical Physics. Pure and Applied Sciences*. (Eds S.D.Varfolomeev, E.V.Burlakova, A.A.Popov, G.E.Zaikov). Nova Science Publ., New York, 2007. P. 95
93. В.А.Голодов. *Рос. хим. журн.*, **44** (3), 45 (2000)
94. E.V.Basiuk, V.V.Basiuk, J.Gomez-Lara, R.A.Toscano. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.*, **38**, 45 (2000)
95. L.Wang, J.Cai, Z.-W.Mao, X.-L.Feng, J.-W.Huang. *Transition Met. Chem.*, **29**, 411 (2004)
96. Q.Li, T.C.W.Mak. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.*, **35**, 621 (1999)
97. Л.И.Матиенко, Л.А.Мосолова. *Кинетика и катализ*, **46**, 354 (2005)
98. Л.И.Матиенко, Л.А.Мосолова. In *Chemical Physics and Physical Chemistry: Step Into the Future*. (Eds G.E.Zaikov, G.Kirshenbaum). Nova Science Publ., New York, 2007. P. 57
99. V.Gutmann. *Coord. Chem. Rev.*, **8**, 225 (1976)
100. A.S.Borovik. *Acc. Chem. Res.*, **38**, 54 (2005)
101. R.H.Holm, E.I.Solomon. *Chem. Rev.*, **104**, 347 (2004)
102. D.R.Tomchick, P.Phan, M.Cymborovski, W.Minor, T.R.Holm. *Biochemistry*, **40**, 7509 (2001)
103. M.F.Perutz, G.Fermi, B.Luisi, B.Shaanan, R.C.Liddington. *Acc. Chem. Res.*, **20**, 309 (1987)

104. I.Schlichting, J.Berendzen, K.Chu, A.M.Stock, S.A.Maves, D.E.Benson, R.M.Sweet, D.Ringe, G.A.Petsko, S.G.Sligar. *Science*, **287**, 1615 (2000)
105. R.L.Lucas, M.K.Zart, J.Murkerjee, T.N.Sorrell, D.R.Powell, A.S.Borovik. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 15476 (2006)
106. L.Bénisvy, S.Halut, B.Donnadieu, J.-P.Tuchagues, J.-C.Chottard, Y.Li. *Inorg. Chem.*, **45**, 2403 (2006)
107. S.Hikichi, T.Ogihara, K.Fujisawa, N.Kitajima, M.Akita, Y.Moro-oka. *Inorg. Chem.*, **36**, 4539 (1997)
108. S.Ogo, R.Yamahara, M.Roach, T.Suenobu, M.Aki, T.Ogura, T.Kitagawa, H.Masuda, S.Fukizumi, Y.Watanabe. *Inorg. Chem.*, **41**, 5513 (2002)
109. C.E.MacBeth, R.Gupta, K.R.Mitchell-Koch, V.G.Young Jr., G.H.Lushington, W.H.Thompson, M.P.Hendrich, A.S.Borovik. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2556 (2004)
110. V.M.Nekipelov, K.I.Zamaraev. *Coord. Chem. Rev.*, **61**, 185 (1985)
111. O.B.Нестеров, В.М.Некипелов, Ю.Н.Чирков, А.Н.Китайгородский, С.Г.Энгелис. *Кинетика и катализ*, **21**, 1238 (1980)
112. K.Uehara, Y.Obashi, M.Tanaka. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 1447 (1976)
113. J.H.Nelson, P.N.Howels, G.L.Landen, G.S.De Lullo, R.A.Henry. In *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis. Vol. 3*. Plenum Press, New York; London, 1979. P. 921
114. S.Daolio, P.Traldi, B.Pelli, M.Basato, B.Corain, F.Kreissl. *Inorg. Chem.*, **23**, 4750 (1984)
115. A.M.Klibanov. *Acc. Chem. Res.*, **23**, 114 (1990)
116. Ph.Ball. *Chem. Rev.*, **108**, 74 (2008)
117. E.Derat, S.Shaik, C.Rovira, P.Vidossich, M.Alfonso-Prieto. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 6346 (2007)
118. L.-H.Ma, Y.Liu, X.Zhang, T.Yoshida, K.C.Langry, K.M.Smith, G.N.LaMar. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 6391 (2006)
119. T.Matsui, K.Omori, H.Jin, M.Ikeda-Saito. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 4220 (2008)
120. N.Zotova, A.Franzke, A.Armstrong, D.G.Blackmond. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 15100 (2007)
121. J.Piera, A.Persson, X.Caldentey, J.-E.Bäckvall. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 14120 (2007)
122. T.Funabiki, I.Yoneda, M.Ishikawa, M.Ujje, Y.Nagai, S.Yoshida. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1453 (1994)
123. D.A.Evans, Sh.Mito, D.Seidel. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 11583 (2007)
124. L.Pardo, R.Osman, H.Weinstein, J.R.Rabinowitz. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8263 (1993)
125. L.J.Csányi, K.Jáky, G.Galbács. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **164**, 109 (2000)
126. L.J.Csányi, K.Jáky, G.Dombi, F.Evanics, G.Dezsö, Z.Kóta. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **195**, 101 (2003)
127. L.J.Csányi, K.Jáky, I.Pálinkó, A.Lockenbauer, L.Korecz. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 3801 (2000)
128. L.I.Matienko, L.A.Mosolova. *Oxid. Commun.*, **31**, 285 (2008)
129. Л.И.Матиенко, Л.А.Мосолова. *Нефтехимия*, **48**, 360 (2008)
130. Э.Демлов, С.Демлов. *Межфазный катализ*. Мир, Москва, 1987
131. Э.М.Курамшин, М.В.Кочинашвили, С.С.Злотский, Д.П.Рахманкулов. *Докл. АН СССР*, **279**, 1392 (1984)
132. I.Goldberg. *Acta Crystallogr.*, **34**, 3387 (1978)
133. J.Jaguar-Grodzinski. *Isr. J. Chem.*, **25**, 39 (1985)
134. R.D.Arasasingham, C.R.Cornman, A.L.Balch. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7800 (1989)
135. F.A.Chaves, J.M.Rowland, M.M.Olmstead, P.K.Mascharak. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 9015 (1998)
136. E.Solomon-Rapaport, A.Masarwa, H.Cohen, D.Meyerstein. *Inorg. Chim. Acta*, **299**, 41 (2000)
137. А.Е.Семенченко, В.М.Соляников, Е.Т.Денисов. *Журн. физ. химии*, **47**, 1148 (1973)
138. R.Morassi, I.Bertini, L.Sacconi. *Coord. Chem. Rev.*, **11**, 343 (1973)
139. В.А.Алексеевский. В кн. *Проблемы химии и применения β-дикетонатов металлов*. Наука, Москва, 1982. С. 65
140. D.V.Stynes, H.C.Stynes, B.R.James, J.A.Ibers. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1796 (1973)
141. A.Dedieu, M.M.Rohmer, M.Benard, A.Veillard. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3717 (1976)
142. Ch.K.Kang, Ch.Redman, V.Cepak, D.T.Sawyer. *Bioorg. Med. Chem.*, **1**, 125 (1991)
143. T.Matsushita, D.T.Sawyer, A.Sobkowiak. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **137**, 127 (1999)

SELECTIVE CATALYTIC OXIDATION OF HYDROCARBONS. NEW PROSPECTS

L.I.Matienko, L.A.Mosolova, G.E.Zaikov

*N.M.Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences
4, Ul. Kosygina, 119334 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)137-4101*

The methods used to increase the catalytic activity of transition metal complexes in hydrocarbon (in particular, alkylarene) oxidation with molecular oxygen are briefly considered. The attention is focused on the method proposed by the authors for controlling the catalytic activity of the complexes ML_n^1 ($M = Ni(II), Fe(II,III)$; $L^1 = acac, enamac, n = 2, 3$) used in alkylarene oxidation to hydroperoxides by introducing additional electron-donating mono- or polydentate modifying ligands L^2 . The role of H-bonds in the mechanisms of homogeneous catalysis is discussed. A strategy for controlling the catalytic activity of $Fe(II,III)(acac)_n \cdot L^2$ complexes ($L^2 = R_4NBr$ or 18-crown-6) by adding low concentrations of H_2O is proposed. The activities of Ni and Fe catalysts in the microstages of chain initiation and propagation in a radical chain process of ethylbenzene oxidation are estimated.

Bibliography — 143 references.

Received 11th November 2008