

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ КАТАЛИЗ В ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ

Л.И. Матиенко, ведущий научный сотрудник; Л.А. Мосолова, старший научный сотрудник; Г.Е. Заиков, заведующий отделом биологической и химической физики полимеров

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

e-mail: matienko@sky.chph.ras.ru

В обзоре кратко рассмотрены описанные в литературе за последние 10-15 лет различные методы, которые используются для увеличения каталитической активности комплексов переходных металлов в процессах окисления алкиларенов молекулярным кислородом. Представлен предложенный авторами и развитый в их работах метод управления каталитической активностью комплексов переходных металлов $M(acac)_n$ ($M=Ni(II), Fe(II,III), Co(II)$) с помощью добавок электронодонорных моно- или мультидентатных экстра лигандов-модификаторов L^2 в реакциях окисления алкиларенов (этилбензола и кумола) молекулярным кислородом в соответствующие гидропероксиды. Моделирование каталитически активных комплексов никеля в качестве селективных катализаторов окисления этилбензола в α -фенилэтилгидропероксид при введении в бинарную систему $\{Ni(II)(acac)_2+L^2\}$ третьего компонента фенола (PhOH), а также активных комплексов никеля и железа при использовании четвертичных солей аммония и макроциклических полиэфиров в качестве L^2 , успешно реализовано авторами. Обсуждается роль H-связей в механизмах гомогенного катализа. Предлагается стратегия управления каталитической активностью комплексов $Fe(II,III)(acac)_n$ с R_4NBr или 18-краун-6 (18C6) с помощью добавок малых концентраций H_2O ($\sim 10^{-3}$ моль/л). Оценивается роль микро стадий зарождения цепей (активация O_2) и продолжения цепей при участии катализатора ($Km + RO_2^* \rightarrow$) в механизмах окисления этилбензола в α -фенилэтилгидропероксид при катализе комплексами никеля и железа.

Ways of increasing catalytic activity of complexes of transition metals towards oxidation of alkylarenes with molecular oxygen, described in the literature within last 10-15 years, are reviewed. Attention is focused on the original method of controlling the catalytic activity of complexes of $M(acac)_n$ ($M=Ni(II), Fe(II,III), Co(II)$) in the oxidation reactions of alkylarene (e.g., ethylbenzene and cumol) to hydroperoxides by introducing the mono- or polydentate electron-donating ligands L^2 . Modeling of the catalytically active complexes of nickel as selective catalysts for ethylbenzene oxidation to α -phenylethylhydroperoxide by introducing phenol (PhOH) in the binary system $\{Ni(II)(acac)_2+L^2\}$, and also active complexes of nickel or iron by using quaternary ammonium salts and macrocyclic polyethers as L^2 , is successfully realized by the authors. The role of H-bonding in the mechanisms of the homogeneous catalysis is discussed. A strategy of controlling the catalytic activity of $Fe(II,III)(acac)_n \cdot L^2$ complexes ($L^2 = R_4NBr$ or 18-crown-6 (18C6)) by introducing small amounts of H_2O ($\sim 10^{-3}$ mol/l) is proposed. The activity of Ni and Fe catalysts in the processes of radical chain initiation (O_2 activation) and radical chain propagation ($Catalyst + RO_2^* \rightarrow$) in the reactions of ethylbenzene oxidation is discussed. The bibliography includes 144 references.

Ключевые слова: гомогенный катализ, окисление, алкиларены, гидропероксиды, молекулярный кислород, $Ni(II)$ -, $Fe(II,III)$ ацетилацетонаты, ГМФА, ДМФА, MSt ($M=Na, Li, K$), четвертичные соли аммония, макроциклические полиэферы, PhOH, добавки малых концентраций H_2O ($\sim 10^{-3}$ моль/л).

Key words: homogeneous catalysis, oxidation, alkylarenes, hydroperoxides, molecular oxygen, $Ni(II)$ - $Fe(II,III)$ acetylacetonates, HMPA, DMF, MSt ($M=Na, Li, K$), quaternary ammonium salts, macrocyclic polyethers, PhOH, low concentration of H_2O ($\sim 10^{-3}$ mol/l).

1. ВВЕДЕНИЕ

Главные направления в исследованиях механизма окисления углеводородов мотивированы потребностями постоянно растущей полимерной промышленности. Функционализация углеводородов по реакции с воздухом или молекулярным кислородом обычно рассматривается как простейший путь для получения полезных химических соединений [1]. Исследования, выполненные под руководством Н.Н. Семёнова (реакции газофазного окисления) [2] и позднее Н.М. Эмануэля [3] и других [4] (реакции жидкофазного окисления углеводородов молекулярным кислородом) обосновали концепцию цепных реакций автоокисления углеводородов и поставили теорию свободнорадикального автоокисления на прочный фундамент. Промышленное производство развивалось параллельно.

Развитие промышленных процессов окисления зависит главным образом от способности исследователей управлять этими процессами. Одним из эффективных методов контроля скорости и механизма свободнорадикального автоокисления углеводородов является изменение среды, в которой это окисление происходит (пионерские работы профессора Г.Е. Заикова [5] и последующие исследования [1, 6]). Гомогенный катализ процессов жидкофазного окисления играет не менее важную роль в управлении процессами окисления. Селективное окисление углеводородов молекулярным кислородом в качестве окислителя в целевые продукты в настоящее время является приоритетным направлением катализа и предполагает использование металлокомплексных катализаторов. В последние годы развитие исследований в сфере

гомогенного катализа происходит по двум направлениям – свободнорадикальное цепное каталитическое окисление и катализ комплексами металлов, моделирующих действие ферментов. Однако большинство реакций, осуществляемых в промышленных масштабах, основано на реакциях автоокисления. Низкие выходы продуктов окисления в расчёте на израсходованный углеводород, обусловленные быстрой дезактивацией катализатора, являются главным препятствием для применения большинства биомиметических систем в промышленных масштабах [1, 7, 8].

В работах Н.М. Эмануэля и его школы, впервые было установлено, что соединения металлов переменной валентности принимают участие во всех элементарных стадиях цепного процесса окисления молекулярным кислородом, стадиях зарождения $Kt + O_2$ (активация O_2), разветвления $Kt + ROOH$, продолжения ($Kt + RO_2 \cdot \rightarrow$) и обрыва цепей [9–14]. Впоследствии эти открытия были подтверждены и описаны в обзорах и монографиях [15–20]. Однако полное понимание механизма до сих пор отсутствует. Внимание исследователей было сконцентрировано на изучении роли соединений металлов в стадиях генерации свободных радикалов (реакциях зарождения цепей и распада гидропероксидов). Реакция продолжения цепей при взаимодействии катализатора с пероксидными радикалами ($Kt + RO_2 \cdot \rightarrow$) исследована недостаточно. Катализ соединениями никеля ($Ni(acac)_2$, $NiSt_2$) был детально исследован только в работах Л.И. Матиенко совместно с З.К. Майзуз, Л.А. Мосоловой, Э.Ф. Брином [12, 21–23].

Наиболее трудным является решение проблемы селективного окисления углеводородов в гидропероксиды, первичные продукты окисления. Для алкиларенов с активированными связями С-Н (этилбензол, кумол) селективность окисления в $ROOH$ на неглубоких стадиях (~1-2%) достаточно высока ($S \sim 80-95\%$) [20]. В этом случае проблема заключается в получении целевого продукта с высокими скоростями и выходом. Следует отметить, что кроме каталитических систем, развитых авторами, до настоящего времени не были предложены эффективные катализаторы селективного окисления этилбензола в α -фенилэтилгидропероксид (ФЭГ), несмотря на то что процесс окисления этилбензола при катализе как гомогенными, так и гетерогенными катализаторами хорошо изучен, ему посвящено большое число публикаций и монографий [20, 24–27].

Помимо теоретического интереса проблема селективного окисления алкиларенов (этилбензола и кумола) в гидропероксиды, $ROOH$, весьма актуальна и с практической точки зрения. Гидропероксиды в качестве промежуточных продуктов используются в многотоннаж-

ных производствах, таких как совместное производство мономеров, пропилен оксида и стирола (α -фенилэтилгидропероксид), или совместное производство фенола и ацетона (гидропероксид кумила) [1,28].

Окисление алкиларенов молекулярным кислородом при катализе моделями биологических систем, способных осуществлять селективное внедрение атомов кислорода по С-Н связям органических молекул (моно- и диоксигеназы) [29–31], происходит, главным образом, в спирты и карбонильные соединения. К сожалению, неизвестны диоксигеназы, способные осуществлять реакции диоксигенирования алканов [30].

Недавно открытый молибденсодержащий фермент этилбензол дегидрогеназа (EBDH) катализирует независимое от кислорода окисление этилбензола в (S)-1-фенилэтанол [32].

Авторами [33] впервые был предложен метод модификации комплексов $Ni(II)$, $Fe(II,III)$, $Co(II)$ добавками экстра лигандов-модификаторов, моно- и мультидентатных, для увеличения селективности катализированного окисления алкиларенов (этилбензола и кумола) молекулярным кислородом в соответствующие гидропероксиды. Механизм действия лигандов-модификаторов был установлен, и были сконструированы новые эффективные катализаторы селективного окисления этилбензола в ФЭГ [33].

2. ГОМОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛКИЛАРЕНОВ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

Известные процессы селективного радикально-цепного окисления алкиларенов молекулярным кислородом при использовании каталитических систем на основе соединений металлов переменной валентности – это, главным образом, процессы, приводящие к образованию продуктов глубокого окисления [6, 34]. Одним из наиболее ярких примеров является окисление алкиларенов в карбонильные соединения и карбоновые кислоты в присутствии т. н. МС-катализаторов (ацетаты $Co(II)$ и $Mn(II)$, $NbCl_5$, $HOAc$) [6].

Комплексы кобальта с пиридином, например, катализируют окисление этилбензола в отсутствие растворителя в ацетофенон с селективностью 90% и конверсией 70% [35]. Комплексы Mn с порфирином катализируют окисление этилбензола молекулярным кислородом в присутствии ацетальдегида в 3:14 смесь метилфенилкарбинола и ацетофенона [36].

Система $CuCl_2$ -краун-эфир в присутствии ацетальдегида – эффективный катализатор окисления этилбензола, индана, тетралина молекулярным кислородом в соответствующие спирты и кетоны ($70^\circ C$) с высоким значением ТОН (ТОН – число оборотов катализатора) [37]. Было установлено, что реакция окисления происходит по радикально-цепному механизму, а не при

участии металл-оксо интермедиата. В реакции окисления индана при комнатной температуре гидропероксид является главным продуктом реакции, как в присутствии, так и в отсутствие краун-эфира [38].

Окисление этилбензола молекулярным кислородом в отсутствие растворителя при катализе FeTPFP (TPFP=5,10,15,20-тетракис(пентафторфенил) порфирина) при 70-110°C даёт смесь α -фенилэтилгидропероксида, метилфенилкарбинола и ацетофенона (1:1:1). Окисление происходит по радикально-цепному механизму при степени превращения этилбензола не более 5%. [39].

Продуктами окисления этилбензола воздухом при средних условиях ($T > 60^\circ\text{C}$, атмосферное давление), катализируемого $[\text{TPPFe}]_2\text{O}$ или $[\text{TPPMn}]_2\text{O}$ (μ -оксо-бис(тетрафенилпорфиринат) железа (марганца)) в отсутствие каких-либо добавок, являются метилфенилкарбинол и ацетофенон. В этом случае также окисление происходит по радикально-цепному механизму. Соотношение кетон/спирт (моль/моль) составляет 3.76 ($[\text{TPPMn}]_2\text{O}$, конверсия этилбензола – 8.08%), 2.74 ($[\text{TPPFe}]_2\text{O}$, конверсия этилбензола – 3.73%) [40].

3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ АКТИВНОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССАХ ОКИСЛЕНИЯ

Металлокомплексный катализ открывает возможность регулирования относительных скоростей элементарных стадий: $\text{Kt} + \text{O}_2$, $\text{Kt} + \text{ROOH}$, $\text{Kt} + \text{RO}_2^{\cdot}$, и таким образом управлять скоростью и селективностью процессов радикально-цепного окисления [20]. Варьируя лигандное окружение при металлическом центре комплекса, используя различные активирующие добавки, можно воздействовать на выход целевых продуктов окисления и таким образом контролировать селективность реакции.

Кроме того, исходная форма катализатора часто является лишь предшественником истинных каталитических частиц. При этом функционирование катализатора в значительной степени сопровождается процессами его дезактивации. Введение в реакцию окисления различных модификаторов может ускорить образование каталитически активных форм и предотвратить или затормозить процессы, ведущие к дезактивации катализатора. Понимание механизма действия активирующих добавок при образовании активных форм катализатора и участия катализатора в элементарных стадиях радикально-цепного окисления, по-видимому, может привести к созданию новых эффективных каталитических систем и селективных процессов окисления.

В гетерогенном катализе широко исполь-

зуется метод модификации катализаторов различными добавками, повышающих их активность и препятствующих их дезактивации. Исследования, направленные на использование различных модификаторов в гомогенном катализе, представляют, главным образом фактический материал, и часто носят случайный характер. Исследования механизма действия различных лигандов-модификаторов редко встречаются, и направлены главным образом, на изучение влияния добавок лигандов-модификаторов на активность катализатора в стадиях инициирования цепей (активация O_2 , гомолитический распад ROOH) [20, 24]. Кроме того, реакция активации O_2 комплексом металла переменной валентности в схемах каталитического радикально-цепного окисления в большинстве случаев не принимается во внимание.

Добавки, обычно являющиеся аксиальными лигандами, как правило, рассматриваются в моделях, имитирующих активный центр ферментов моно- и диоксигеназ. В настоящее время известны примеры различных каталитических реакций, когда добавка определённого соединения в малых количествах драматически увеличивает скорость реакции, и редко – выход продукта. Как правило, механизмы действия добавок не доказаны, хотя авторы предлагают вероятные схемы, объясняющие действие лигандов-модификаторов [41].

В работах Эллиса и Лайонса и позже Грея и Лабингера предлагается селективное окисление лёгких алканов в спирты молекулярным кислородом при средних условиях, катализируемое галогенизированными металл-порфиринами (100°C) [42–45]. При этом использование различных аксиальных лигандов способствовало росту активности катализатора. Однако замещённые алканы, такие как 2-метилбутан, 3-метилпентан, 2,3-диметилбутан и 1,2,3-триметилбутан, окисляются в смесь продуктов вследствие окислительного распада C–C связи [43].

Включение галоидных электроноакцепторных заместителей в порфириновый лиганд увеличивает стабильность к окислительной деструкции и активность галогенизированных порфиринатных комплексов железа [42, 43]. Тем не менее, относительно низкие конверсии объясняются быстрым распадом катализатора. В настоящее время считается, что радикально-цепное окисление с участием свободных пероксидных радикалов в этих системах наиболее вероятно по сравнению с механизмом окисления алканов, осуществляемым Цитохромом P-450 и метанмонооксигеназой (перенос атома кислорода к субстрату при участии активного высоковалентного металл-оксо-интермедиата) [44, 45, 46].

Расчёты подтвердили механизм радикально-цепного автоокисления изобутана молекуляр-

ным O_2 , катализируемого галогенизированными порфирилатными комплексами железа, в котором ключевая роль электроотрицательных заместителей состоит в увеличении потенциалов $Fe(III)/(II)$ и ускорении распада интермедиата – *трет*-бутилгидропероксида комплексом $Fe(III)$ [44, 45, 46].

3а. Имобилизация гомогенного катализатора на гетерогенном носителе

Различные исследования посвящены процессам окисления алкиларенов, катализируемым комплексами металлов, закреплённых на поверхности полимера или минерального носителя (кремнезема, цеолиты) [47–54].

Преимуществом использования твёрдого катализатора является возможность отделения его от продуктов окисления, последующего использования, а также контроль активности катализатора через микроокружение, создаваемое подложкой. Комплексы металлов, закреплённые в порах цеолита, защищены от дезактивации, окисление лиганда другим комплексом не может быть реализовано. Увеличение стабильности энкапсулированного salen комплекса обеспечивается защитой инертного цеолитного каркаса, распад комплекса затрудняется благодаря стерической защите от атаки на более активные части лиганда, и таким образом время жизни salen катализатора возрастает. [48]. В то же время цеолит управляет образованием продуктов, оказывая электронное и стерическое влияние на переходное состояние реакции, цеолит также контролирует вход и выход реагентов и продуктов реакции. Одно из ограничений цеолитов состоит в том, что размеры туннелей и пор не превышают 10 \AA [50]. Создание мезопор в цеолитных частицах для увеличения доступности к внутренней поверхности явилось объектом многих исследований (mesopore – modified zeolites). Различные способы химической обработки позволяют достичь размеров пор цеолита $\sim 5 - 50 \text{ нм}$ [48].

Низкая активность этих цеолитных катализаторов связана с их высокой гидрофильностью, что является результатом низкого отношения Si/Al . Дезактивация вследствие сорбции полярных продуктов и растворителя в порах цеолита всё ещё остаётся серьёзным фактором в случае окисления алканов (с низкой полярностью). Даже dealюминирование структуры, увеличение отношения $Si/Al > 100$, повышает активность только вдвое [48]. Создание гидрофобного окружения около активного места может решить проблемы активности катализатора и десорбции полярных продуктов.

В случае реакции окисления циклогексана в адипиновую кислоту воздухом в присутствии $Fe - \text{алюмофосфат-31}$ (ALPO-31) (с узкими

порами, диаметром 0.54 нм) циклогексан легко адсорбируется в микропорах [51]. Но десорбция первичных продуктов, таких как циклогексилпероксид или циклогексанон происходит медленно. Далее реакции распада циклогексильного кольца приводят к образованию линейных продуктов, которые достаточно мобильны, чтобы диффундировать из молекулярного сита. Наоборот, в случае больших пор $Fe - ALPO-5$, циклогексанол и циклогексанон составляют $\sim 60\%$. Таким образом, локализация свободно-радикальной реакции внутри микропор, по-видимому, может способствовать росту селективности реакции.

Часто активность катализатора практически не меняется, если используется гетерогенизированный комплекс металла. Так, иммобилизованный на поверхности силикагеля или полимера катализатор $Fe(III)$ тетраakis(пентафторфенил)порфирилат, $FeTF_5PP$ [49], катализирует окисление этилбензола молекулярным кислородом в те же три продукта α -фенилэтилгидропероксид, метилфенилкарбинол и ацетофенон (1:1:1), как и аналогичный гомогенный катализатор, что свидетельствует о подобии механизма реакции в обоих случаях. Однако гетерогенно-каталитическое окисление происходит в общем даже медленнее. Выход продуктов лимитируется соотношением стабильность/активность порфирина железа, что связано с загрузкой катализатора и микроокружением, создаваемым подложкой.

«Neat» и zeolite-Y-энкапсулированные три- и тетраазомакроциклические комплексы меди проявляют активность в региоселективном окислении **этилбензола** при использовании *трет*-бутилгидропероксида в качестве окислителя [52]. **Ацетофенон** был главным продуктом, небольшие количества *o*- и *n*-гидроксиацетофенона также образуются, что означает, что активация C–H связи имеет место как при бензильном атоме углерода, так и ароматического кольца. Последнее характерно для «neat» комплексов в гомогенной фазе, и существенно подавляется в случае энкапсулированных комплексов. Изоляция молекул и отсутствие интермолекулярных взаимодействий (что обнаруживают данные ЭПР спектроскопии), синергизм вследствие взаимодействия с каркасом цеолита и ограниченный доступ активного места к этилбензолу – возможные причины различий в соотношении активность/селективность энкапсулированных катализаторов. Различия в селективности связаны с образованием различных типов «active» copper-oxo ген интермедиатов, таких как side-on peroxide, bis- μ -oxo комплексы, Cu-гидроксо частиц, в различных пропорциях для «neat» и энкапсулированных катализаторов.

Водорастворимые катализаторы, объеди-

няющие свойства комплексов металлов и ПАВ на основе терминально функционализированных полиэтиленгликолей и блок-сополимеров этилен оксида и пропилен оксида с различной комбинацией фрагментов этилен и пропилен оксида были исследованы в [53]. Полимеры, функционализированные дипиридиллом и ацетилацетоном, были использованы в качестве лигандов для получения соответствующих комплексов Со(II). Макро комплексы PEG-асас-Со оказались более активными по сравнению с их неполимерными аналогами в реакции окисления **этилбензола** молекулярным кислородом при той же температуре (120°C). **Ацетофенон** был единственным продуктом окисления. Кобальт был фиксирован на конце полимерной цепи с помощью асас-лиганда в окружении атомов кислорода PEG цепи. Такое окружение лабильно и не препятствует активации кислорода.

В окислении циклооктана молекулярным кислородом при катализе катионными металл-порфиринами (Co, Mn, Fe), энкапсулированными в NaX-цеолит, соотношение циклооктанон/циклооктанол выше, чем при использовании катализаторов, закреплённых на Si- или полистирольной подложках, и фактически совпадает с результатами, полученными с катионными металл-порфиринами в растворе [54].

36. Модификация металлокомплексных катализаторов добавками монодентатных аксиальных лигандов.

Феномен существенного увеличения не только начальной скорости w_0 , но также селективности $S = [ROOH] / \Delta[RH] \cdot 100\%$ и конверсии $C = \Delta[RH] / [RH]_0 \cdot 100\%$ окисления алкиларенов, этилбензола и кумола, в соответствующие ROOH молекулярным кислородом, катализируемого комплексами $M(L^1)_2$, $M = Ni(II), Co(II), Fe(III)$, $L^1 = (асас)$, активированными добавками электронодонорных монодентатных лигандов L^2 ($L^2 =$ гексаметилфосфотриамид, ГМФА, диметилформамид, ДМФА, *N*-метилпирролидон-2, МП, MSt ($M = Li, Na, K$)), был открыт авторами работ [55–57].

На примере окисления этилбензола (120°C) был установлен механизм контроля каталитической активности комплексов $Ni(L^1)_2$ добавками электронодонорных монодентатных лигандов L^2 [58–61].

Координация аксиального лиганда L^2 к $Ni(L^1)_2$ изменяет симметрию комплекса и его окислительно/восстановительную активность. Каталитическая активность образующихся *in situ* комплексов $Ni(L^1)_2 \cdot L^2$ возрастает, что выражается в увеличении скорости образования свободных радикалов в стадиях зарождения цепей (активация O_2) и гомолитического распада ФЭГ, и увеличении начальной скорости

окисления (I макро стадия) [58, 59]. В связи с этим селективность окисления этилбензола в ФЭГ в этой стадии окисления не высока. По мере развития процесса наблюдается рост селективности $S_{ФЭГ}$ ($S_{ФЭГ, max} \approx 90\%$) по сравнению с I макро стадией ($S_{ФЭГ, max} = 80\%$) и уменьшение скорости реакции w (II макро стадия). Установлено, что во II макро стадии реакции окисления лиганды L^2 контролируют трансформацию комплексов $M(L^1)_2$ в более активные селективные частицы. При этом рост $S_{ФЭГ}$ достигается за счёт участия трансформированной формы катализатора в стадии активации O_2 и уменьшения активности Kt в распаде ФЭГ (гомолитического, цепного и гетеролитического). Изменяется направление образования побочных продуктов ацетофенона (АФ) и метилфенилкарбинола (МФК): последовательное (при распаде ФЭГ) \rightarrow параллельное в реакциях квадратичного обрыва радикалов, и главным образом, в стадии продолжения цепей ($Kt + RO_2 \cdot \rightarrow$) при участии новой активной формы катализатора. В III макро стадии происходит резкое падение $S_{ФЭГ}$, связанное с гетеролитическим распадом ФЭГ на фенол и ацетальдегид при катализе $Ni(OAc)_2$, конечным продуктом трансформации первичного комплекса $Ni(L^1)_2 \cdot L^2$ [59–61].

Мы установили, что селективный катализатор формируется в результате контролируемого лигандом L^2 региоселективного присоединения O_2 к нуклеофильному γ -атому углерода одного из лигандов L^1 . Координация электронодонорного аксиального лиганда L^2 комплексом $Ni(L^1)_2$, прототируя стабилизацию промежуточного цвиттериона $L^2(L^1Ni(L^1)^+O_2^-)$, приводит к увеличению вероятности региоселективного присоединения O_2 к ацетилацетонатному лиганду, активированному в комплексе с ионом никеля(II). Дальнейшее внедрение O_2 в хелатный цикл, сопровождающееся переносом протона и перераспределением связей в образовавшемся переходном комплексе, приводит к разрыву циклической конфигурации с образованием иона $(OAc)^-$, ацетальдегида, элиминированием CO (через перегруппировку Criegee). В результате формируются гомо- и гетеро полиядерные гетеролигандные комплексы общей формулы $Ni_x(асас)_y(L^1_{ox})_z(L^2)_n$ ($L^1_{ox} = MeCOO^-$) («А») (Схемы 1-3) [59–61]. Трансформация комплексов $Ni(асас)_2 \cdot L^2$ ($L^2 =$ ГМФА, ДМФА, МП, MSt)) приводит к образованию гомобиядерных ($L^2 =$ ГМФА, ДМФА, МП) или гетеротриядерных ($L^2 =$ MSt, $M = Na, Li, K$) гетеролигандных комплексов «А»: $Ni_2(OAc)_3(асас)L^2$ (Схема 1) [10]. Структура комплекса $Ni_2(OAc)_3(асас)L^2$ доказана кинетически и с применением различных физико-химических методов анализа (масс-спектрометрия, электронная и ИК- спектроскопия, элементный анализ).

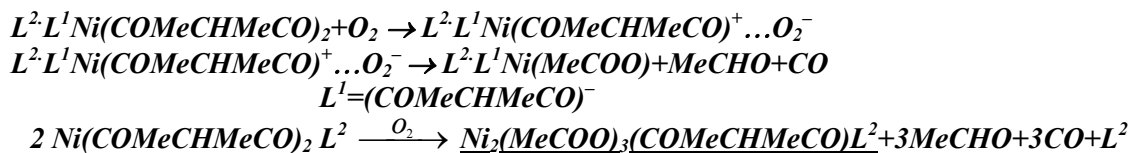


Схема 1. Механизм трансформации комплексов $Ni(L^1)_2 \cdot L^2$ ($L^1 = (acac)^-$),

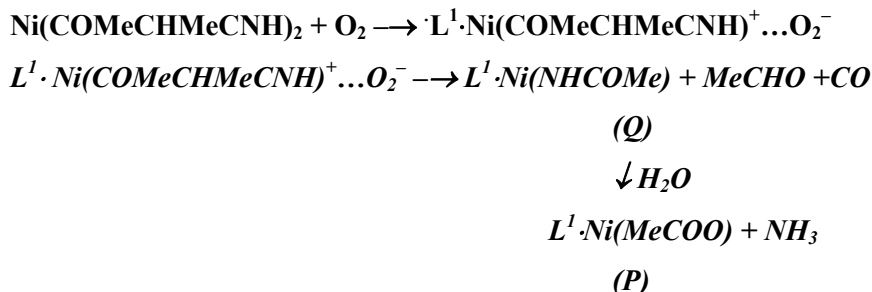


Схема 2. Механизм трансформации комплексов $Ni(L^1)_2$ ($L^1 = (enamac)^-$).

Трансформация $Ni(L^1)_2$ ($L^1 = (enamac)^-$, хелатная группа (O/NH)) реализуется и в отсутствие лигандов-активаторов (L^2) ($L^1_{ox} = NHCOMe$ или $MeCOO$) (Схема 2) [60] по аналогии с реакциями оксигенирования, имитирующими действие L-триптофан-2,3-диоксигеназы [62, 63].

Аналогично действуют единственная извест-

ная Ni(II)-содержащая диоксигеназа – asireduction dioxygenase ARD, осуществляющая окислительный распад β -дикетонных [64], а также функциональные модели фермента кверцетин 2,3-диоксигеназы (Cu(II), Fe(II)), катализирующие енольный распад с образованием карбонильных соединений и выделением CO [65, 66].

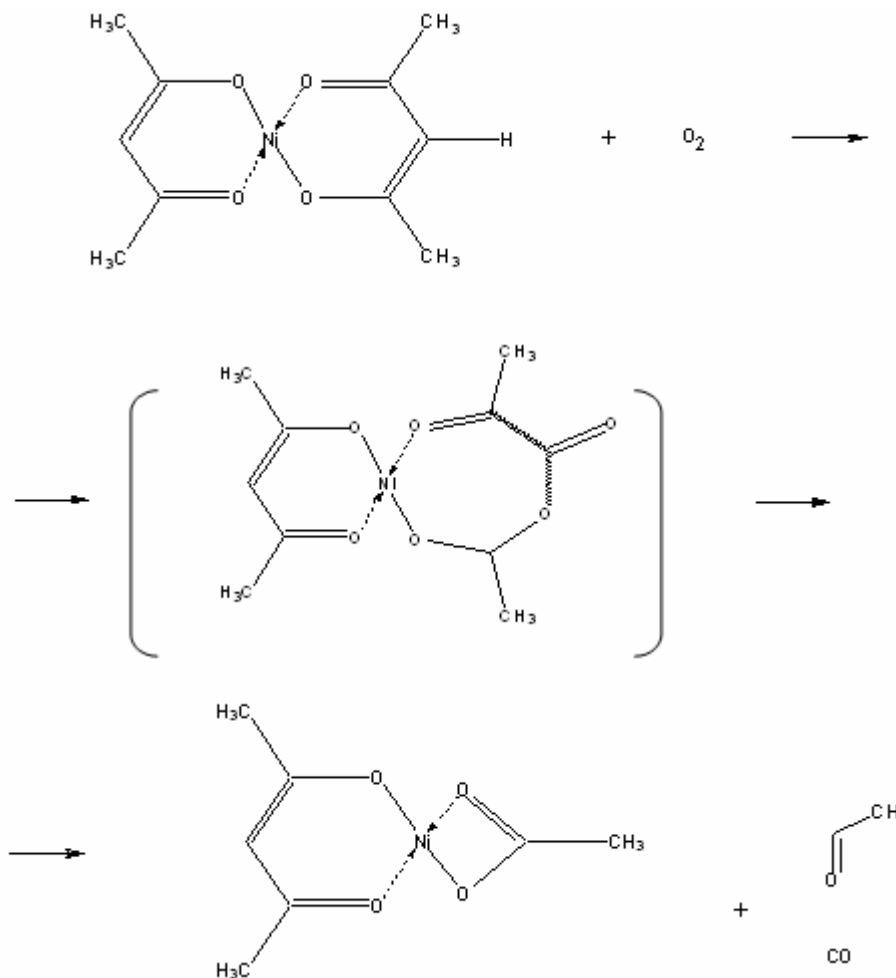


Схема 3. Принципиальная схема оксигенирования лиганда (acac)⁻ в комплексе с Ni(II), инициированного координацией аксиального лиганда L².

Подобие кинетических закономерностей окисления этилбензола в присутствии $\{Ni(II)(acac)_2 \cdot L^2\}$ и $\{Fe(III)(acac)_3 \cdot L^2\}$ ($L^2 = \text{ДМФА}$) (120°C) позволило сделать следующее предположение. Трансформация комплексов $Fe(II)(acac)_2 \cdot \text{ДМФА}$, образующихся в начальной стадии окисления этилбензола, катализируемого системой $\{Fe(III)(acac)_3 + \text{ДМФА}\}$ в более активные селективные каталитические частицы, также может быть результатом контролируемого лигандом L^2 региоселективного присоединения O_2 к γ -C атому ацетилацетонатного лиганда [67]. Однако вследствие благоприятной ком-

бинации электронных и стерических факторов, проявляющихся при внутри- и внешнесферной координации (водородное связывание) лиганда ДМФА к $Fe(II)(acac)_2$ окисление ацетилацетонатного лиганда возможно проходит по другому механизму. В этом случае вполне вероятно аналогия с действием ацетилацетон диоксигеназой $Fe(II)$ (Dke 1). Внедрение кислорода в C–C связь (а не в C=C связь, как это имеет место для комплекса никеля(II)) через **интермедиат 1,2-диоксетан** завершается образованием метилглиоксаля в качестве второго продукта распада в дополнение к $(OAc)^-$ иону (Схема 4) [68].

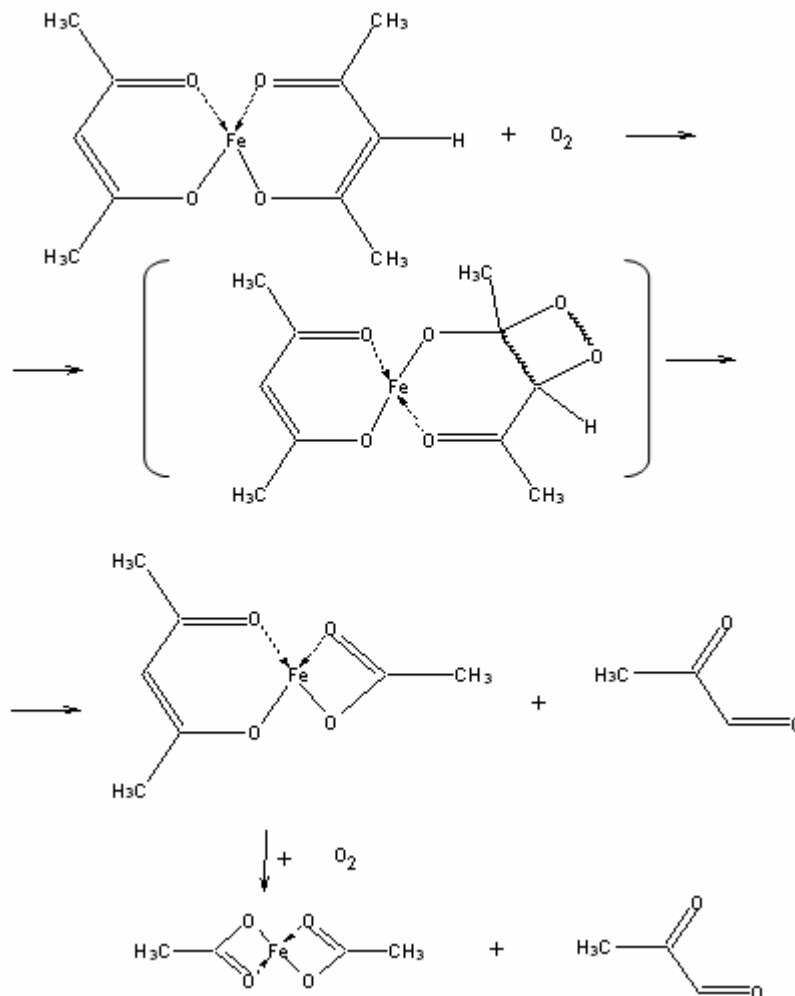
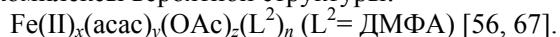


Схема 4. Принципиальная схема O_2 -зависимой конверсии 2,4-пентандиона, катализируемой ацетилацетон диоксигеназой $Fe(II)$.

Как и в случае катализа комплексами никеля, активные селективные продукты трансформации – полиядерные гетеролигандные комплексы вероятной структуры:



Конечный продукт трансформации ацетилацетонатных лигандов, $Fe(II)(OAc)_2$ (Схема 4), как и ацетат никеля(II), катализирует гетеролитический распад ФЭГ на фенол и ацетальдегид. С образованием полностью окисленной формы катализатора связано резкое падение селективности $S_{ФЭГ}$ [56, 59, 67].

Распад C–C связей в β -дикетонах, осуществ-

ляемый ферментами, вызывает растущий интерес в связи с различными аспектами медицины, биокатализа, физиологии млекопитающих. Механизмы, по которым этот распад осуществляется, удивительно разнообразны [69]: от гидролитических процессов с участием металлов [69] до реакций, катализируемых диоксигеназами [68]. CO, один из продуктов распада $(acac)^-$ иона молекулярным кислородом, направления распада, осуществляемого $Ni(II)$ -содержащей acireductone dioxygenase, ARD (и в случае окисления L^1 ($L^1 = (acac)^-$, $(enamac)^-$) в комплексах $Ni(L^1)_2 \cdot L^2$ (Схемы 1-3)), который

ранее считался токсичным и ненужным продуктом, в настоящее время рассматривается в качестве представителя нового класса передатчиков нервных импульсов [68].

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

Четвертичные соли аммония – хорошо известны в качестве катионных ПАВ. Эти амфифильные молекулы в водном растворе ассоциируются в мицеллы, и при более высоких концентрациях – в лиотропные (типичный представитель цетилтриметиламмоний бромид, ЦТАБ) или термотропные мезофазы. Кроме того, четвертичные соли аммония используются в качестве межфазных катализаторов и ионных жидкостей (ILs) в синтезе наноразмерных катализаторов [70–74].

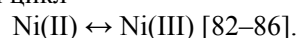
Ранее было установлено, что четвертичные соли аммония R_4NX могут играть две различные роли в каталитической реакции в водно-органической системе. Эти соли могут действовать в качестве катализаторов межфазного переноса, но также R_4NX часто сами непосредственно включаются в каталитическую реакцию. Так, например, в реакциях оксигенирования ароматических соединений липофильная соль аммония переносит H_2O_2 в органическую фазу, а также, являясь кислотой Льюиса, образует $R_4NBr(Br_2)_n$ или $R_4NBr(HBr)_n$ аддукты, активируя Br_2 или соли HBr по отношению к электрофильной атаке ароматического кольца [75]. В реакциях каталитического окисления стирола в бензальдегид пероксидом водорода в системах вода – органический растворитель соли аммония за счёт образования водородных связей полностью переносят в органическую фазу H_2O_2 и катализатор (Ru, Pd). Помимо этого, изменяют свойства катализатора: образуя комплексы с катализатором, воздействуют на его активность (скорость и селективность реакции) [75]. В окислении *n*-ксилола в водно-органической системе в присутствии $CoBr_2$ и R_4NBr каталитически активными являются комплексы $CoBr_2$ с R_4NBr [76]. Известно также, что каталитическая активность ЦТАБ в присутствии соединений металлов зависит от структурных изменений в образовавшихся обращённых мицеллах [77, 78].

Установлена способность четвертичных солей аммония к образованию комплексов с соединениями переходных металлов. Доказано, например, что $M(acac)_2$ ($M=Ni, Cu$) образуют с R_4NX ($X=(acac)^-$, $R=Me$) комплексы состава

$[R_4N][M(acac)_3]$. Получены спектральные доказательства октаэдрической геометрии для этих комплексов [79]. Синтезированы и изучены физические свойства комплексов $[Me_4N]NiBr_3$ [80].

Способность краун-эфиров к избирательному комплексообразованию является одним из их привлекательных свойств. Краун-эфиры представляют интерес как катализаторы межфазного переноса и в качестве моделей активных центров ферментов [71, 81]. Интермолекулярные и интрамолекулярные водородные связи играют важную роль в процессах с участием краун-эфиров [81].

Интерес к изучению структуры и каталитической активности комплексов никеля (особенно комплексов никеля с макроциклическими лигандами) значительно возрос в последние годы в связи с открытием никель-содержащих ферментов. Это, уже упомянутая $Ni(II)$ -содержащая диоксигеназа *acireductone dioxygenase*, ARD. Уреаза с биядерным комплексом никеля с N/O-донорными лигандами в составе активного центра фермента. Окислительно-восстановительные ферменты метил-S-коэнзим-M-редуктаза с кофактором тетра-аза-макроциклическим комплексом никеля с гидрокорфином $Ni(I)F_{430}$, аксиально координированным внутри полости фермента; $[NiFe]$ гидрогеназа с комплексом $Ni(III)$ в составе активного центра; никельсодержащий фермент супероксиддисмутаза, включающий каталитический цикл



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 и полости краун-эфира, но всей совокупностью электронных и пространственных факторов, создаваемых атомом металла, полиэфиром, другими лигандами, а также растворителем [87].

Способность четвертичных солей аммония, а также краун-эфиров к образованию комплексов с соединениями металлов переменной валентности, была использована нами при дизайне эффективных каталитических систем.

Ранее нами было установлено, что при относительно низких концентрациях никелевого катализатора ($Ni(L^1)_2 \sim 1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л ($L^1=(acac)^-$ ($enamac^-$))) селективность окисления этилбензола в ФЭГ существенно высокая: $S_{ФЭГ, max} = 90\%$. Этот факт можно объяснить, анализируя схему катализированного окисления, включающую участие катализатора в иницировании цепей при взаимодействии Kt с $ROOH$, в продолжении цепей ($Kt + RO_2^* \rightarrow$), и учитывая цепной распад $ROOH$. При этих условиях уменьшение концентрации катализатора должно привести не только к снижению скорости реакции, но и к увеличению максималь-

ной концентрации гидропероксида $[ROOH]_{\max}$ [8]. Действительно, при уменьшении $[Ni(L^1)_2]_0$ ($\leq 1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) мы наблюдали рост $[ROOH]_{\max}$, при этом величина $S_{ФЭГ, \max}$ также возрастала. Мы установили, что изменяется направление образования побочных продуктов. АФ и МФК при этих условиях образуются не при распаде ФЭГ, а параллельно ФЭГ, т.е. $w_P / w_{ФЭГ} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$ ($P=АФ$ или $МФК$). Кроме того, $w_{АФ} / w_{МФК} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$, что указывает на параллелизм образования АФ и МФК [33, 59, 60]. Добавки электронодонорных монодентатных лигандов L^2 в реакцию окисления этилбензола, катализируемую комплексом никеля при $[Кт]_0 \leq 1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л оказываются не эффективными, и изменений в значениях $S_{ФЭГ, \max}$ и $C_{S=90\%}$ в случае $L^2 = ГМФА, МП$ практически не наблюдается [33, 56, 59].

Мы предположили, что введение 18К6 или R_4NX в реакцию окисления этилбензола, катализируемую $Ni(II)(L^1)_2$ ($[Ni(L^1)_2]_0 \sim 1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) может привести к увеличению параметра C при сохранении $S_{ФЭГ, \max}$ не менее чем 90%. Это предположение было основано на следующих литературных данных.

Известна, например, способность краун-эфиров катализировать электрофильные реакции присоединения по γ -С атому (асас)⁻ лиганда [71, 88].

Известно также, что R_4NX образуют с ацетилацетоном в углеводородных средах комплексы с сильной водородной связью $R_4N^+(X...НОСМе=НСОМе)^-$, в которых ацетилацетон полностью енолизирован [89]. Вполне вероятным является контролируемое R_4NX региоселективное присоединение O_2 по γ -С-атому (асас)⁻ лиганда в комплексе $M(асас)_n \cdot R_4NX$. Различные электрофильные реакции в комплексах $R_4N^+(X...НОСМе=НСОМе)^-$ проходят по γ -С-атому ацетилацетона. [71, 89].

Очевидно, благоприятное сочетание водородного связывания, электронных и стерических факторов, проявляющихся при координации 18К6 и R_4NX , могут не только способствовать формированию активных n -ядерных гетеролигандных комплексов (Схемы 1-4), но и затормозить трансформацию активного катализатора в неактивные частицы.

При введении добавок 18К6 (Me_4NBr) в реакцию окисления этилбензола, катализируемую $Ni(L^1)_2$, были получены экстраординарные результаты.

Наблюдалось значительное увеличение конверсии окисления этилбензола в ФЭГ от $C=4-6$ ($Ni(II)(асас)_2$) до $C=12\%$ ($Ni(II)(асас)_2 \cdot (18К6)_n$ ($n=1, 2$)) и от $C=12$ ($Ni(II)(енамас)_2$) до $C=16\%$ в случае катализа ($Ni(II)(енамас)_2 \cdot 18К6$) ($S_{ФЭГ}$ = не ниже 90%). Кроме этого существенно возрастала начальная скорость окисления w_0 (рис. 1) и максимальная селективность окис-

ления этилбензола в ФЭГ $S_{ФЭГ, \max}$ (от 90% до 98–99%) [33, 90, 91]. В этом случае $S_{ФЭГ, \max}$ наблюдается в начале реакции.

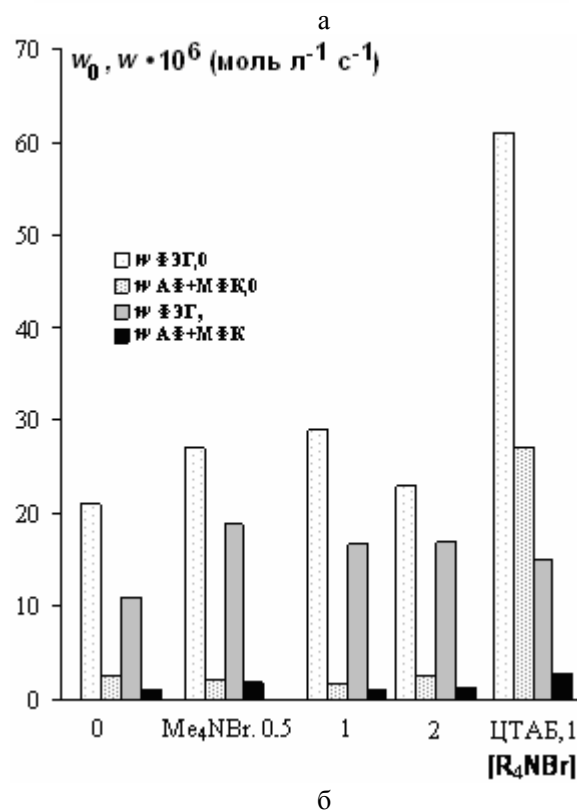
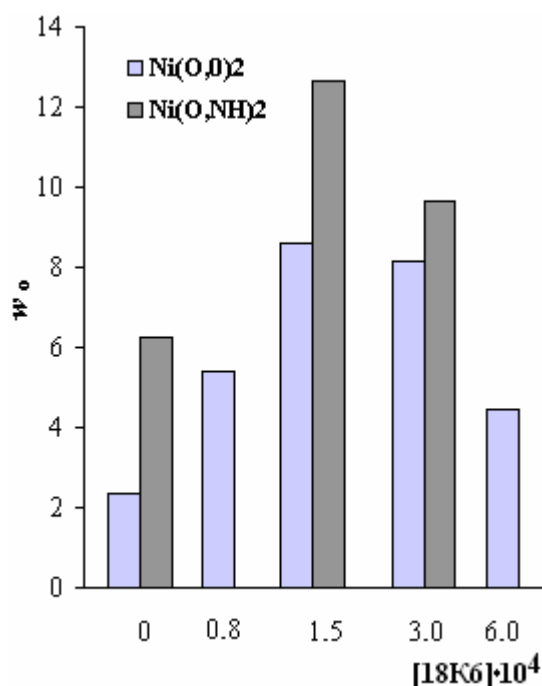


Рис. 1: а. Зависимости начальных скоростей $w_0 \cdot 10^5$ (моль $л^{-1} с^{-1}$) от концентрации $[18К6]$ (моль/л) в реакции окисления этилбензола, катализируемых $\{M(L^1)_2 + 18К6\}$ ($M=Ni(II), L^1=асас^{-1}, енамас^{-1}$). $[M(L^1)_2]=1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. $120^\circ C$.

б. Зависимости начальных скоростей w_0 и скоростей w в реакции окисления этилбензола, катализируемой $\{M(L^1)_2 + R_4NBr\}$ ($M=Ni(II), L^1=асас^{-1}$) от $[R_4NBr] \cdot 10^3$ (моль/л). $[M(L^1)_2]=1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. $120^\circ C$.

При введении добавок Me_4NBr в реакцию окисления этилбензола, катализируемую $\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2$ также наблюдается рост максимальной селективности окисления в ФЭГ ($S_{\text{ФЭГ,max}}=95\%$) и w_0 . Селективность в границах $90\% < S \leq 95\%$ сохраняется при более глубоких степенях превращения этилбензола $C \approx 19\%$, чем при использовании 18К6 в качестве L^2 ($C \approx 12\%$). При этом в отличие от $L^2 = 18\text{К6}$ $S_{\text{ФЭГ,max}}$ наблюдается при $C=2-3\%$. [33, 92, 93].

Добавки 18К6 или Me_4NBr в реакцию окисления этилбензола, катализируемую $\text{Ni}(\text{L}^1)_2$, приводят к существенному торможению гетеролиза ФЭГ с образованием фенола, реакции, которая ответственна за снижение селективности $S_{\text{ФЭГ,max}}$ катализированного окисления в развившемся процессе. При этом период индукции образования PhOH в присутствии добавок Me_4NBr значительно выше, чем в случае $L^2 = 18\text{К6}$ [90–93].

Влияние добавок четвертичной соли аммония на каталитическую активность $\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2$ в качестве селективного катализатора окисления этилбензола в ФЭГ чрезвычайно зависит от строения радикала R аммонийного катиона. Если используется **цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ)** в качестве R_4NBr , т.е. при замене одного метильного радикала в аммонийном катионе на радикал $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$, $S_{\text{ФЭГ,max}}$ снижается до 80–82% [92, 93]. При этом существенно возрастает начальная скорость реакции w_0 , в ~ 4 раза по сравнению с катализом окисления этилбензола комплексом $\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2$ в отсутствие добавок лиганда. Начальная скорость накопления ФЭГ $w_{\text{ФЭГ,0}}$ выше, чем в случае катализируемого системой $\{\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2 + \text{Me}_4\text{NBr}\}$ окисления этилбензола. Однако при этом значительно возрастают также начальные скорости накопления побочных продуктов АФ и МФК (рис. 1б). Образование фенола, продукта гетеролиза ФЭГ, и уменьшение селективности $S_{\text{ФЭГ}}$ наблюдается при более низких конверсиях РН.

Анализ последовательности образования продуктов окисления этилбензола, катализируемого системами $\{\text{Ni}(\text{II})(\text{L}^1)_2 + 18\text{К6}\}$ и $\{\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2 + \text{R}_4\text{NBr}\}$ показал, что механизм образования продуктов не меняется по сравнению с катализом $\text{Ni}(\text{L}^1)_2$ или $\{\text{Ni}(\text{L}^1)_2 + \text{ГМФА}\}$ ($[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]_0 = 1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Было установлено, что на протяжении всей реакции окисления этилбензола ФЭГ, АФ и МФК образуются параллельно ($w_{\text{Р}}/w_{\text{ФЭГ}} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$), АФ и МФК – также параллельно ($w_{\text{АФ}}/w_{\text{МФК}} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$).

Катализ окисления этилбензола системой $\{\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2 + \text{ЦТАБ}\}$, по-видимому, не связан с формированием микрофазы по типу обращённых мицелл, поскольку мицеллярный эффект ЦТАБ, проявляющийся при $t < 100^\circ\text{C}$ [77], как правило, не важен при $t \geq 120^\circ\text{C}$. Кроме того, как мы видели, система $\{\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2 + \text{ЦТАБ}\}$

не активна в распаде ROOH.

Для оценки каталитической активности комплексов никеля в качестве катализаторов окисления этилбензола в α -фенилэтилгидропероксид мы предложили использовать параметр $S \square \cdot C$. Здесь $S \square$ – усреднённая селективность окисления этилбензола в ФЭГ, изменяющаяся в ходе окисления в границах от S_0 в начале реакции до некоторого значения S_{lim} , условной величины, выбранной в качестве стандарта, C – степень конверсии углеводорода при $S = S_{\text{lim}}$. Для серии сравниваемых по селективности каталитических реакций за S_{lim} была выбрана величина $80\% \approx S_{\text{ФЭГ,max}}$ в реакции некатализированного окисления этилбензола. Значения селективности оценивались в границах: $S_0 \leq S \leq S_{\text{lim}}$ ($S_{\text{max}} > 80\%$) [33, 60]. Система $\{\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2 + \text{Me}_4\text{NBr}\}$ по значению параметра $S \square \cdot C$ ($S \square \cdot C \sim 24 \cdot 10^2$ (%,%)) наиболее активный катализатор окисления в ФЭГ по сравнению с $\{\text{Ni}(\text{II})(\text{L}^1)_2 + L^2$ ($L^2=0$, ГМФА)} и $\{\text{Ni}(\text{II})(\text{L}^1)_2 + 18\text{К6}\}$ [91].

Мы установили, что в присутствии 18К6 или R_4NBr только, без никелевого комплекса, наблюдается автокаталитическое развитие процесса окисления этилбензола с начальными скоростями, на порядок величины меньшими. Значение $S_{\text{ФЭГ,max}}$, равное 85% (18К6) или 95% (Me_4NBr) в начале окисления, быстро снижается с увеличением конверсии этилбензола. Образование PhOH наблюдается с самого начала реакции. Синергические эффекты увеличения параметров w_0 и $S \square \cdot C$ свидетельствуют об образовании активных комплексов $\text{Ni}(\text{L}^1)_2$ с (L^2) [94] состава 1:1 и 1:2 ($L^1 = (\text{асас})^-$, ($\text{enamac})^-$; $L^2 = 18\text{К6}$), 1:1 ($L^1 = (\text{асас})^-$; $L^2 = \text{R}_4\text{NBr}$) [90–93], а также продуктов их трансформации (рис. 1 (а, б), 2). Стабильность гомо- и полиядерных гетеролигандных комплексов $\text{Ni}_x(\text{L}^1)_y(\text{L}^1_{\text{ox}})_z(\text{L}^2)_n$ ($L^1_{\text{ox}} = \text{MeCOO}^-$, $L^2 = 18\text{К6}$, R_4NBr) («А»), формирующихся в ходе окисления, может быть следствием как интра-, так и интермолекулярных водородных связей. Вероятность образования супрамолекулярных структур в этом случае высока [95–97].

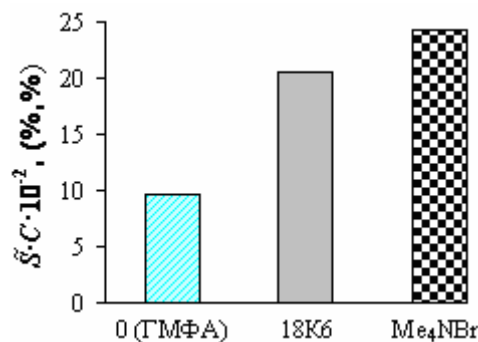


Рис. 2. Параметр $S \square \cdot C \cdot 10^2$ (%,%), в реакциях окисления этилбензола при катализе каталитическими системами $\{\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2 + L^2\}$, где $L^2=0$ (ГМФА), 18К6, Me_4NBr . $[\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2] = 1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. 120°C .

Образование комплексов $Ni(L^1)_2$ с $L^2=18K6$ или R_4NBr было также подтверждено спектрофотометрически при анализе УФ – спектров поглощения растворов $Ni(L^1)_2$ и R_4NBr (18K6) и их смесей. При этом L^2 координируется с ионом металла с сохранением лиганда L^1 во внутренней координационной сфере комплекса [90, 92]. При образовании комплексов $Ni(L^1)_2$ с L^2 помимо аксиальной координации по пятому координационному месту иона никеля(II) вполне вероятно внешнесферная координация L^2 (Н-связывание) с L^1 -ионом.

Возможность внешнесферной координации R_4NX с β -дикетонатами ($Ni(II)$, $Fe(III)$) была продемонстрирована нами при использовании комплексов $Fe(III)(асас)_3$ в присутствии различных R_4NX . Трис(ацетилацетонат)железа(III) имеет в УФ-области спектра полосу поглощения при $\nu=37 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ ($CHCl_3$), обусловленную $\pi - \pi^*$ -переходом в сопряженном цикле (асас) – иона [92, 93]. В присутствии солей Me_4NBr , $n-C_{16}H_{33}Me_3NBr$ (ЦТАБ), $(C_2H_5)_4NBr$, $(C_2H_5)_3C_6H_5NCl$, Bu_4NI и Bu_4NBr наблюдается уменьшение максимума поглощения и bathochromный сдвиг п.п. до $\nu=36 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ ($\Delta\lambda \approx 10 \text{ нм}$). Такое изменение в спектре отражает влияние R_4NX на сопряжение в (асас) лиганде при внешнесферной координации. Изменение сопряжения в хелатном кольце ацетилацетонатного комплекса может происходить вследствие участия кислородных атомов (асас) – иона в образовании координационных связей с ионом аммония, либо водородных связей с алкильными заместителями иона аммония [92, 93].

Как и в случае окисления этилбензола, катализируемого комплексами никеля $Ni(L^1)_2$, величина $S_{ФЭГ, \max}$ при катализе $Fe(III)(асас)_3$ увеличивается при уменьшении концентрации [Кт]. Однако это увеличение менее существенное, от $S_{ФЭГ} = 42-46\%$ до $S_{ФЭГ} = 65\%$. Мы также наблюдали уменьшение скорости окисления этилбензола при снижении $[Fe(III)(асас)_3]$. Однако зависимость $[ФЭГ]_{\max}$ от $[Fe(III)(асас)_3]$ проходит через максимум, что указывает на более сложный механизм катализа в этом случае [67, 93, 98].

$Fe(III)(асас)_3$, и $Fe(II)(асас)_2$, формирующийся в ходе окисления этилбензола не проявляют активности в распаде ФЭГ [67, 93, 98]. В наших работах было установлено, что в реакциях окисления этилбензола при катализе $Fe(III)(асас)_3$ в широком диапазоне концентраций [Кт] ($[Кт]=(0.5 \div 5) \cdot 10^3 \text{ моль/л}$, (80, 120°C)) продукты окисления МФК и АФ также, как и ФЭГ, являются основными продуктами. МФК и АФ образуются параллельно ФЭГ в начале реакции и при более глубоких стадиях окисления: $w_P/w_{ФЭГ}$ постоянная величина, отличная от нуля, при $t \rightarrow 0$ ($P=АФ$ или МФК) [67, 93, 98]. Влияние электро-

нодонорных экстра лигандов-модификаторов 18K6, R_4NBr на параметры w , $S_{ФЭГ}$ и C ($S \square \cdot C$) окисления этилбензола, катализируемого $Fe(III)(асас)_3$ изучено нами при $[Кт] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ (80°C). Как было установлено ранее, при окислении этилбензола, катализируемом $Fe(III)(асас)_3$ ($5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$) в отсутствие лиганда модификатора L^2 , окисление лиганда (асас) ионом $Fe(III)$, сопровождающееся снижением $S_{ФЭГ}$, мало вероятно. Концентрация $[ФЭГ] = [ФЭГ]_{\max}$. Окисление после периода автоускорения, связанного с переходом $Fe(III)$ в $Fe(II)$, в стационарном режиме реакции развивается с постоянной максимальной скоростью $w_0 = w_{\max} = w_{\lim} = \text{const}$.

В присутствии монодентатного лиганда ГМФА величина $S_{ФЭГ, \max}$ возрастала от 42 до ~57%, конверсия C от 5 до 15%. Это максимальные эффекты роста $S_{ФЭГ}$ и C окисления этилбензола, катализируемого $Fe(III)(асас)_3$, достигаемые при использовании электронодонорных монодентатных экстра лигандов-модификаторов [67, 93].

В реакции окисления этилбензола, катализируемой системой $\{Fe(III)(асас)_3(5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) + R_4NBr(0.5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л})\}$ ($R_4NBr=ЦТАБ$) (80°C) величина $S_{ФЭГ, \max}=65\%$, выше, чем в случае применения добавок монодентатного лиганда ГМФА, и наблюдается в развившемся процессе (рис. 4а (1, 2)) [93]. Быстрое падение $S_{ФЭГ}$ на начальных стадиях окисления этилбензола связано с трансформацией комплексов $Fe(III)$ в комплексы $Fe(II)$ (период автоускорения). При катализе формирующимися комплексами $(Fe(II)(асас)_2)_m \cdot (R_4NBr)_n$ наблюдается рост $w_{ФЭГ, 0}$, снижение $w_{P, 0}$ и $[ФЭГ]_{\max}$. С ростом глубины реакции происходит увеличение $S_{ФЭГ}$, сопровождаемое значительным снижением скоростей образования АФ и МФК в параллельных стадиях продолжения цепи ($Кт + RO_2^* \rightarrow$), и квадратичного обрыва цепи ($w_P/w_{ФЭГ} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$, $w_{АФ}/w_{МФК} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$). Конверсия возрастает от $C = 4$ до ~8% (при $S_{ФЭГ}=40-65\%$) (рис. 4а). Добавки ЦТАБ в реакцию окисления этилбензола, катализируемую $Fe(III)(асас)_3$, приводят к существенному торможению гетеролиза ФЭГ с образованием фенола, ответственного за снижение $S_{ФЭГ}$.

Параметр $S \square \cdot C$ возрастает ~ в 2.6, 2.36, 1.4 раз для $R_4NBr=ЦТАБ$, $(C_2H_5)_4NBr$, Me_4NBr , соответственно, по сравнению с катализом $Fe(III)(асас)_3$ ($S \square \cdot C=2.1 \cdot 10^2$ (%,%)). В данном случае в качестве стандарта S_{\lim} мы приняли величину $S_{\lim}=40\%$, значение селективности, приблизительно равное $S_{ФЭГ}$ окисления этилбензола в присутствии $Fe(III)(асас)_3$ ($5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$) (80°C) в стационарном режиме реакции.

C – Конверсия, при которой $S_{ФЭГ} \leq S_{\lim}$. Неаддитивные (синергические) эффекты роста параметров $S \square \cdot C$ и w_0 , наблюдаемые в реакциях окисления этилбензола, катализиру-

емых Fe(III)(асас)_3 в присутствии добавок R_4NBr , а также полученные кинетические закономерности указывают на образование каталитически активных комплексов [94], предположительно, $(\text{Fe(II)(асас)}_2)_m \cdot (\text{R}_4\text{NBr})_n$ а также комплексов, формирующихся в процессе окисления этилбензола в результате трансформации $(\text{Fe(II)(асас)}_2)_m \cdot (\text{R}_4\text{NBr})_n$.

Таким образом, наибольший эффект роста $S_{\square} \cdot C$ получен в случае добавок ЦТАБ. Как показано выше, при катализе комплексами никеля Ni(II)(асас)_2 $S_{\text{ФЭГ, max}}$ снижалась от 90 до 80–82% в присутствии добавок ЦТАБ, а в случае добавок Me_4NBr наблюдалось увеличение $S_{\text{ФЭГ, max}}$ до 94% [93].

Вследствие благоприятной комбинации электронных и стерических факторов, проявляющихся при внутри- и внешнесферной координации (Н – связи) ЦТАБ с Fe(II)(асас)_2 , окислительный распад ацетилацетонатного лиганда может происходить по «dioxugenase-like», механизму, представленному Схемой 4. Вероятность образования стабильных комплексов структуры $\text{Fe(II)}_x(\text{асас})_y(\text{ОАс})_z(\text{ЦТАБ})_n$ («В») велика. При внешнесферной координации ЦТАБ, очевидно, могут возникнуть стерические препятствия для региоселективного окисления (асас) – лиганда, и превращения промежуточного комплекса («В») в конечный продукт диоксигенирования.

В случае катализа системой $\{\text{Fe(III)(асас)}_3 + \text{ДМФА}\}$ образующиеся в ходе окисления этилбензола комплексы $\text{Fe(II)}_x(\text{асас})_y(\text{ОАс})_z(\text{ДМФА})_n$, не стабильны, хотя ДМФА подобно ЦТАБ образует Н – связи с (асас) – ионом [67]. Наблюдается быстрое снижение $S_{\text{ФЭГ}}$. Величина $S_{\text{ФЭГ, max}}$ при катализе системой $\{\text{Fe(III)(асас)}_3 + \text{ДМФА}\}$ не выше, чем при катализе Fe(III)(асас)_3 в отсутствие добавок. Если использовать ГМФА в качестве аксиального лиганда, формирующийся *in situ* комплекс $\text{Fe(II)(асас)}_2 \cdot \text{ГМФА}$ не подвергается трансформации в ходе окисления этилбензола, хотя ГМФА характеризуется более высоким значением донорного числа (по В. Гутманну): $\text{DN(ГМФА)} = 155.28$ кДж/моль, по сравнению с ДМФА: $\text{DN(ДМФА)} = 106.47$ кДж/моль [67].

Катализ окисления этилбензола системой $\{\text{Fe(III)(асас)}_3 + \text{ЦТАБ}\}$ (80°C) в случае использования малых концентраций ЦТАБ ($0.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л), на порядок меньших концентрации $[\text{Fe(III)(асас)}_3]$, по-видимому, не связан с образованием микрофазы по типу сферических мицелл [77, 78]. Система $\{\text{Fe(III)(асас)}_3 + \text{ЦТАБ}\}$ не активна в распаде ФЭГ, продукты ФЭГ, АФ, МФК образуются параллельно: $w_p/w_{\text{ФЭГ}} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$, $w_{\text{АФ}}/w_{\text{МФК}} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$. Аналогичный механизм образования ФЭГ, АФ, МФК установлен при использовании добавок немицеллообразующих Me_4NBr или $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$. Увели-

чение [ЦТАБ] ($[\text{ЦТАБ}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) приводит к резкому снижению скорости накопления ФЭГ и $[\text{ФЭГ}]_{\text{max}}$, по-видимому, за счёт ускорения распада ФЭГ, возможно, вследствие включения ФЭГ в мицеллы ПАВ, построенные по типу обращённых мицелл, вероятность образования которых возрастает с ростом [ЦТАБ] [77, 78].

Таким образом, мы установили интересный факт – каталитический эффект малых концентраций $[\text{R}_4\text{NBr}] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, на порядок меньших $[\text{Fe(III)(асас)}_3]$. Известно, что QX образуют с соединениями металлов комплексы с различным соотношением QX и металла в зависимости от растворителя [93]. Образование полиядерных гетеролигандных комплексов $(\text{Fe(II)(асас)}_2)_m \cdot (\text{R}_4\text{NBr})_n$ (а также $\text{Fe(II)}_x(\text{асас})_y(\text{ОАс})_z(\text{R}_4\text{NBr})_n$) представляется весьма вероятным.

3г. Трёхкомпонентные каталитические системы, включающие бис(ацетилацетонат) никеля(II) и добавки электронодонорного соединения L^2 и фенола в качестве экстра лигандов-модификаторов.

Одним из эффективных методов контроля селективного окисления этилбензола в α -фенилэтилгидропероксид молекулярным кислородом является использование наряду с Ni(II)(асас)_2 и добавками электронодонорного лиганда L^2 ($L^2 = \text{MSt}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{Li}$), МП, ГМФА) третьего компонента каталитической системы – фенола (PhOH) [99].

Мы открыли феномен значительного увеличения параметров $S_{\square} \cdot C$, C (при $S_{\text{ФЭГ}} \sim 85\text{--}90\%$) и концентрации гидропероксида ($[\text{ФЭГ}]_{\text{max}}$) в случае окисления этилбензола в присутствии трёхкомпонентной системы $\{\text{Ni(II)(асас)}_2 + L^2 + \text{PhOH}\}$, по сравнению с катализом бинарной системой $\{\text{Ni(II)(асас)}_2 + L^2\}$. Оказалось, что эффективность каталитической системы $\{\text{M}(L^1)_2 + L^2\}$, оцениваемая величиной параметра $S_{\square} \cdot C$, значительно увеличивается в присутствии PhOH.

Полученные синергические эффекты увеличения $S_{\square} \cdot C$ при катализе системой $\{\text{Ni(II)(асас)}_2 + \text{МП}\}$ в присутствии ингибитора фенола свидетельствовали о необычной каталитической активности образующихся тройных комплексов $[\text{M}(L^1)_2 \cdot (L^2)_n \cdot (\text{PhOH})_m]$. Зависимость $S_{\square} \cdot C$ от концентрации [МП] (при условиях $[\text{PhOH}] = [\text{Ni(II)(асас)}_2] = \text{const} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) имеет экстремум $(S_{\square} \cdot C)_{\text{max}} \sim 17.5 \cdot 10^2$ (%,%) (при $[\text{МП}] = 7 \cdot 10^{-2}$ моль/л, что соответствует образованию комплексов $\text{Ni(II)(асас)}_2 \cdot \text{МП}$ (1:1) (в отсутствие PhOH)). Характерно, что значение $(S_{\square} \cdot C)_{\text{max}} \sim 17.5 \cdot 10^2$ (%,%) превышает величину $S_{\square} \cdot C$ для комплексов $\text{Ni(II)(асас)}_2 \cdot \text{МП}$ ($11.9 \cdot 10^2$ (%,%)) и координационно-насыщенных комплексов $\text{Ni(II)(асас)}_2 \cdot 2\text{МП}$. Аналогичная экстремальная зависимость $S_{\square} \cdot C$ от концентрации $[\text{Ni(II)(асас)}_2]$ наблюдалась при

$[\text{PhOH}] = \text{const} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $[\text{МП}] = \text{const} = 7 \cdot 10^{-2}$ моль/л ($(S \square \cdot C)_{\text{max}} = 17.47 \cdot 10^2$ (%)) при $[\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Зависимость $S \square \cdot C$ от концентрации $[\text{PhOH}]$ (при $[\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2] = \text{const} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $[\text{МП}] = \text{const} = 7 \cdot 10^{-2}$ моль/л) достигает экстремума ($(S \square \cdot C)_{\text{max}} = 17.5$ и $18.12 \cdot 10^2$ (%)) при двух значениях $[\text{PhOH}] = 3 \cdot 10^{-3}$ и $4.6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, соответственно (рис. 3а).

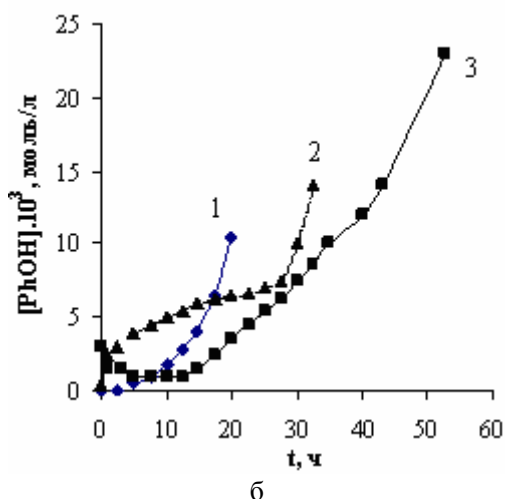
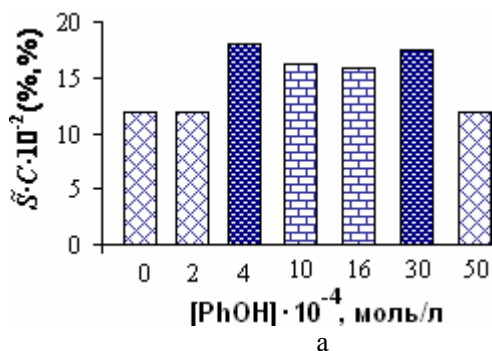


Рис. 3: (а) Зависимость параметра $S \square \cdot C \cdot 10^{-2}$ (%) от $[\text{PhOH}]$ в реакции окисления этилбензола, катализируемой системой $\{\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2 + \text{МП} + \text{PhOH}\}$.

$[\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2] = \text{const} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{МП}] = \text{const} = 7 \cdot 10^{-2}$ моль/л. 120°C.

(б) Кинетика накопления PhOH в реакции окисления этилбензола, катализируемой бинарной системой $\{\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2 + \text{МП}\}$ (1) и двумя тройными системами $\{\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2 + \text{МП} + \text{PhOH}\}$ с различными значениями $[\text{PhOH}] = 4.6 \cdot 10^{-4}$ моль/л (2) или $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л (3).

$[\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{МП}] = 7 \cdot 10^{-2}$ моль/л. 120°C.

Анализ кинетических закономерностей окисления этилбензола при катализе двумя системами $\{\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2 (3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) + \text{МП} (7 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}) + \text{PhOH}\}$ при $[\text{PhOH}] = 3 \cdot 10^{-3}$ или $4.6 \cdot 10^{-4}$ моль/л указывает на формирование в ходе окисления одних и тех же каталитически активных комплексов состава 1:1:1 [94, 99].

Небольшие различия, наблюдаемые в кинетике накопления ФЭГ и PhOH на начальных стадиях двух реакций, обусловлены различ-

ными начальными условиями формирования тройных комплексов $\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2 \cdot (\text{L}^2) \cdot (\text{PhOH})$. При катализе тройной системой с малой концентрацией фенола $[\text{PhOH}] = 4.6 \cdot 10^{-4}$ моль/л наблюдается быстрый рост концентрации фенола до $[\text{PhOH}] = (3-5) \cdot 10^{-3}$ моль/л (при $t = 0-5$ ч). Концентрация $[\text{PhOH}] = (3-5) \cdot 10^{-3}$ моль/л ~ соответствует $[\text{PhOH}]$ для комбинации $\{\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2 (3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) + \text{МП} (7 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}) + \text{PhOH} (3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л})\}$ и образованию комплекса $\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2 \cdot (\text{L}^2) \cdot (\text{PhOH})$ (рис. 3б). Рост скорости накопления фенола в результате гетеролиза ФЭГ на начальных стадиях реакции можно объяснить усилением кислотных свойств фенола в результате внешнесферной координации PhOH с комплексом никеля $\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2 \cdot \text{МП}$ [100].

Это предположение подтверждается следующими фактами. Накопление фенола (а не расходование фенола) с максимальной начальной скоростью $w_{\text{PhOH},0} = w_{\text{PhOH},\text{max}}$ наблюдается при введении добавок PhOH ($3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в реакцию окисления этилбензола, катализируемую координационно-насыщенными комплексами $\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2 \cdot 2\text{МП}$. Аналогичные результаты получены при катализе окисления этилбензола бинарной системой $\{\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2 (3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) + \text{PhOH} (4.6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л})\}$ в случае, когда $[\text{МП}] = 0$ [99].

Необычные результаты получены нами в случае катализа трёхкомпонентной системой, включающей NaSt в качестве L^2 , $\{\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2 (3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) + \text{NaSt} (3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) + \text{PhOH} (3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л})\}$ (120°C). Параметры $C > 35\%$ (при $S_{\text{ФЭГ},\text{max}} = 85-87\%$), концентрация $[\text{ФЭГ}]_{\text{max}} = 1.6 - 1.8$ моль/л (~27% вес), $S \square \cdot C \sim 30.1 \cdot 10^2$ (%), намного выше, чем при катализе другими тройными каталитическими системами $\{\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2 + \text{L}^2 + \text{PhOH}\}$ и наиболее активными бинарными системами [99]. Эти данные и результаты, полученные при использовании других эффективных тройных систем (с $\text{L}^2 = \text{LiSt}$, МП, ГМФА) защищены патентом РФ № 2237050, дата регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 17 декабря 2004 г.; авторы Л.И. Матиенко, Л.А. Мосолова, патентообладатель Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН.

Подобие феноменологии окисления этилбензола в присутствии $\{\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2 + \text{L}^2 + \text{PhOH}\}$ ($\text{L}^2 = \text{NaSt}$ или МП) позволило предположить аналогичный механизм селективного катализа в обоих случаях, т.е. при катализе формирующимися в ходе окисления тройными комплексами $\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2 \cdot \text{L}^2 \cdot \text{PhOH}$. Установлено параллельное образование ФЭГ и побочных продуктов АФ и МФК: $w_{\text{P}}/w_{\text{ФЭГ}} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$ ($\text{P} = \text{АФ}$ или МФК) и $w_{\text{АФ}}/w_{\text{МФК}} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$ в течение реакций окисления этилбензола, катализируемых системами $\{\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2 +$

МП(NaSt) + PhOH}. Рост $S_{ФЭГ}$ при катализе комплексами $Ni(II)(acac)_2 \cdot L^2 \cdot PhOH$ ($L^2=NaSt$, МП) по сравнению с некатализированным окислением связан с изменением направления образования побочных продуктов АФ, МФК: (АФ, МФК образуются не при распаде ФЭГ, как это имеет место в случае некатализированного окисления), а также торможением гетеролитического распада ФЭГ.

Преимуществом тройных систем является то, что образующиеся *in situ* комплексы $Ni(II)(acac)_2 \cdot L^2 \cdot PhOH$ активны в течение длительного времени, лиганд (acac) не подвергается трансформации в ходе окисления этилбензола. В связи с этим, по-видимому, введение в реакционную систему фенола наряду с $\{Ni(II)(acac)_2 + L^2\}$ в начале окисления этилбензола является одним из наиболее эффективных методов дизайна каталитических систем для селективного окисления этилбензола в ФЭГ. Высокая активность трёхкомпонентных систем $\{Ni(II)(acac)_2 + MSt + PhOH\}$ (MSt=NaSt, LiSt), как катализаторов селективного окисления этилбензола в ФЭГ обусловлена формированием чрезвычайно устойчивых **гетеробиядерных гетеролигандных комплексов $Ni(II)(acac)_2 \cdot MSt \cdot PhOH$** , что приводит к эффектам значительного увеличения степени конверсии и выхода α -фенилэтилгидропероксида [99].

4. РОЛЬ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В МЕХАНИЗМАХ ГОМОГЕННОГО КАТАЛИЗА

Как правило, при подборе подходящих аксиальных лигандов-модификаторов L^2 , контролирующей активность и селективность металлокомплексных гомогенных катализаторов, внимание исследователей сфокусировано, главным образом, на стерических и электронных свойствах L^2 . При этом наименее исследованы взаимодействия во внешней координационной сфере и роль водородных связей, которыми обычно трудно управлять [101, 102].

Известна роль вторичных взаимодействий (водородные связи, перенос протона) в активном центре металлоферментов. Важность Н-связей для связывания молекулярного кислорода O_2 и активации O_2 металлоферментами хорошо изучена [103]. Например, удаление из активного центра частей молекул, образующих Н-связи с $Fe-O_2$ комплексом в гемоглобинах, вызывает потерю дыхания [104]. К тому же, сродство к O_2 в гемоглобинах находится в определённом соотношении с сетью Н-связей, окружающей Fe -центр. Наблюдается дисфункция в Цитохроме Р450, если разрывается активное место с сетью Н-связей, располагающейся проксимально к $Fe-O_2$ [105].

Н-связывающие взаимодействия полезны для дизайна каталитических систем, имитирующих активность ферментов.

Участие Н-связей в связывании O_2 комплексами кобальта и активации O_2 изучено в [106]. Комплексы кобальта $[Co^{II}H_22^{iPr}]^-$ ($\{bis[(N^{\prime}-трет-бутилуридо)-N-этил]-(N^{\prime}-изопропилкарбамоилметил)-аминатокобальт(II)\}$ калия) и $[Co^{II}H1^{iPr}]^-$ ($\{[(N^{\prime}-трет-бутилуридо)-N-этил]-bis(N^{\prime}-изопропилкарбамоилметил)-аминатокобальт(II)\}$ калия) с множественными Н-донорными лигандами охотно связывают $(Co-O_2)$ и активируют молекулярный кислород ($Co(III)-OH$ комплексы). Чем больше число внутримолекулярных водородных связей, тем более стабильный $Co(III)-OH$ комплекс образуется. Комплекс кобальта $[Co^{II}HO^{iPr}]^-$ $\{трис((N^{\prime}-изопропилкарбамоилметил)-аминатокобальт(II))\}$ калия, в котором внутримолекулярные Н-связи не образуются, не реагирует с молекулярным кислородом. Комплексы $Co(II)$ с жёстким Н-связывающим каркасом не способны к образованию интермолекулярных Н-связей.

Моноядерные негемовые железо протеины включены в различные биологические процессы. Предполагается, что Fe центр с терминальным лигандом OH ($Fe-OH$) является активным местом во многих каталитических циклах ферментов, включая, например, *protocatechuate 3,4-dioxygenase* [107]. Синтез моноядерного $Fe-OH$ комплекса – сложная задача из-за его склонности к образованию мультядерных гидроксо- и оксо-мостиковых комплексов, и различные методы были использованы для синтеза стабильных моноядерных $Fe-OH$ комплексов [108, 109, 110]. Так, объёмный депротонированный, производный от *uiga* лиганд (H_6buea), стабилизирует $Fe-OH$ комплекс, образуя за счёт стерических факторов и внутримолекулярных водородных связей защищённую полость [110]. В [107] сообщается о первых моноядерных $Fe(II)$ гидроксо (1) и $Fe(III)$ дигидроксо (2) комплексах ($1=[Fe(II)(L)_2(OH)](BF_4)$, $2=[Fe(III)(L)_2(OH)_2](BF_4)$, $L=bis(N-метилимдазол-2-ил)-3-метилгиопрпанол$), стабилизированных интермолекулярными Н-связями.

Принцип ускорения химических превращений вследствие благоприятной ориентации реагента, которая обеспечивается водородными связями или гидрофобными взаимодействиями, характерен для ферментативного катализа [111]. Пример каталитического процесса, для которого важным является ориентация реагентов во внешней координационной сфере металлического комплекса, – это образование уретанов в координационной сфере $Fe(III)(acac)_3$ [112]. Роль катализатора в этом процессе состоит в создании условий для образования между реагентами копланарного комплекса с оптимальной взаимной ориентацией изоциа-

нида и спирта, обеспечивающей снижение энергии активации.

Многие β -дикетонаты переходных металлов подобно ароматическим системам участвуют в разнообразных реакциях замещения. Метинные протоны хелатных колец β -дикетонатных комплексов могут замещаться различными электрофилами [114]. Это контролируемый металлами процесс образования C–C связи [115]. Наиболее эффективным катализатором этих реакций является Ni(II)(acac)₂. Реакции формально аналогичны реакциям присоединения по Михаэлю [114]. Лимитирующей стадией этих реакций является образование резонансно-стабилизированного цвиттериона {M(II)(L¹)_n+E}, в котором и происходит перенос протона с последующим образованием продуктов реакции [114, 115]. Появление новых полос поглощения в электронных спектрах поглощения смесей {Ni(II)(acac)₂+L²+E}, которые можно отнести к полосам переноса заряда от донорной системы лигандов комплексов Ni(II)(acac)₂·L² к π -акцепторам E=тетрацианэтилен или хлоранил, свидетельствует в пользу образования КПЗ L²Ni(II)(acac)₂·E. Внешнесферная реакция присоединения E к γ -C атому ацетилацетонатного лиганда следует за образованием КПЗ L²Ni(II)(acac)₂·E [33, 59].

Как уже упоминалось выше, аксиальная координация электронодонорных лигандов L² к M(II)(L¹)₂ контролирует образование первичных комплексов и последующие реакции во внешней координационной сфере β -дикетонатного комплекса. Координация электронодонорного экстралиганда L² комплексом M(II)(L¹)₂, способствующая стабилизации промежуточного цвиттериона L²(L¹M(L¹)⁺O₂), приводит к увеличению вероятности региоселективного присоединения O₂ к C–H метиновой связи ацетилацетонатного лиганда, активированного координацией с ионом металла. Внешнесферная реакция внедрения O₂ в хелатный цикл зависит от металла и лиганда-модификатора L². Так, в случае комплексов никеля реакция оксигенирования лиганда L¹ может происходить по аналогии с действием Ni(II)-содержащей диоксигеназы – acireductone dioxygenase, ARD [64], с реакциями оксигенирования, имитирующими действие кверцетин 2,3- диоксигеназы (Cu, Fe) [65, 66] (L¹=acac), или с действием L-триптофан-2,3-диоксигеназы (L¹=enamac) [62, 63] (Схемы 1-3). В случае комплексов железа Fe(II)(L¹)₂ (L¹=acac) вполне вероятно аналогия с действием ацетилацетон диоксигеназы Fe(II) (Dke 1) [68] (Схема 4).

Роль H-связей в механизме формирования каталитически активных комплексов была исследована нами посредством введения малых количеств H₂O в каталитическую реакцию [116, 117].

В последние годы всё больше внимания уделяется взаимодействию между молекулами фермента и молекулами окружающей воды, которое имеет решающее значение для ферментативной активности [118, 119].

Вода в активном месте протеина может играть не только чисто структурирующую роль: как нуклеофил и донор протонов, она может быть реагентом в биохимическом процессе [118].

Так, перенос протона, облегчённый образующей мостик молекулой воды, по-видимому, имеет место в horseradish Peroxidase: от H₂O₂, координированной к Fe, к His остатку [120] в активном месте – первая стадия в распаде O–O связи. Без образующей мостик воды, как показали Ab Initio расчёты, энергетический барьер значительно больше, чем найденный экспериментально. В [121] исследуется роль водородных связей воды в механизме действия Neme oxugenase (НО), неметаллического фермента. НО использует гемм (железо-протопорфирината IX) в качестве субстрата и кофактора при его распаде (по мезо позициям) на биливердин, железо и СО [122].

Добавки воды могут служить пробой на механизм реакции и способствовать пониманию истинного механизма ряда органокаталитических реакций [123]. Вода является нуклеофилом в палладий-катализированном окислительном карбогидроксилировании аллензамещённых сопряжённых диенов [124]. Это пример катализированного палладием окисления в воде, ведущего к образованию C–C связи, с последующей атакой воды на (π -аллил) палладий интермедиат. Различное влияние концентрации воды на интра- и экстра-диольное оксигенирование 3,5-ди-трет.-бутилкатехола молекулярным кислородом, в смеси тетрагидрофуран – вода, катализируемое FeCl₂ или FeCl₃, указывает на различную природу интермедиатов двух реакций. Экстра-диольное оксигенирование проходит более селективно с Fe²⁺, чем с Fe³⁺ (модель катехол-2,3-диоксигеназы) [125].

Мы предположили положительное влияние малых количеств воды на скорость трансформации комплексов железа с L² (L² = R₄NBг, 18К6) и, возможно, на параметры S_{ФЭГ} и C в окислении этилбензола молекулярным кислородом, катализируемом системами {Fe(III)(acac)₃ + L²}. Внешнесферная координация молекул H₂O может промотировать стабилизацию промежуточного цвиттериона L²{L¹ML¹⁺O₂⁻} и, как следствие, можно ожидать роста вероятности региоселективного присоединения O₂ по γ -C-атому (acac)⁻ – лиганда. Хорошо известно, что стабильность цвиттерионов увеличивается в присутствии полярных растворителей [114]. Образование водородных связей между молекулой H₂O и цвиттерионом может также содействовать переносу протона внутри цвиттериона и

последующему превращению цвиттериона в конечные продукты по схеме 4 [114, 115]. В литературе известны случаи, когда незначительные количества воды, порядка миллимолей, приводили к росту соотношения продуктов алкилирования по γ -С-атому соли $R_4N(\text{асас})$ при проведении реакции в апротонном растворителе [126]. Отмечаются аналогичные факты увеличения каталитической активности 18К6 по отношению к электрофильным реакциям по γ -С-атому (асас)⁻ лиганда в ТГФ в присутствии миллимолей воды [126].

Монодиаминный комплекс $Ni(II)LBr_2$ (L – (R,R)- N,N' -добензилциклогексан-1,2-диамин) катализирует реакции присоединения по Михаэлю в присутствии воды [127].

В настоящее время известно очень мало примеров влияния малых концентраций H_2O ($\sim 10^{-3}$ моль/л) на катализ окисления углеводородов молекулярным O_2 комплексами переходных металлов. Роль воды в качестве лиганда в реакциях окисления, катализируемых комплексами металлов, практически не изучена [111, 121, 128]. Неизвестны примеры каталитических реакций, когда добавки воды в следовых количествах ($\sim 10^{-3}$ моль/л) увеличивали бы скорость реакции и изменяли выход продуктов окисления. Известны некоторые факты, связанные с использованием ониевых солей QX вместе с катализатором, соединением металла. Так, наблюдалось уменьшение скорости окисления тетралина, катализируемого анионными комплексами V(V) и катионными ПАВ в соотношении 1:1, образующих комплексы, построенные по типу ионных пар, в присутствии $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л H_2O [129]. Окисление зависит от изменений в структуре обращённых мицелл, в зависимости от концентрации катализатора – ионной пары, существующей только в присутствии воды [130]. Более подробно исследовано влияние малых концентраций H_2O на катализ гомолиза ROOH ониевыми солями (включая четвертичные соли аммония). В [131] обсуждается механизм каталитического влияния H_2O на окисление углеводородов в присутствии ониевых солей, QX, связанное, по мнению авторов, с ускорением распада ROOH. Как показали квантово-химические расчёты, ускорение гомолиза ROOH в присутствии H_2O возможно за счёт взаимодействия молекул H_2O с QX и ROOH через образование водородных связей [131]. Также важно понять роль малых количеств воды и в связи с тем, что некоторое количество воды всегда образуется в течение каталитического окисления углеводородов. Добавки малых концентраций $[H_2O] \sim 10^{-3}$ моль/л в углеводородный растворитель не нарушают гомогенности среды [130].

4а. Эффект малых концентраций H_2O в процессе окисления этилбензола моле-

кулярным кислородом, катализируемого системой $\{Fe(III)(\text{асас})_3 + R_4NBr\}$.

Мы впервые установили увеличение каталитической активности системы на основе комплекса переходного металла и электронодонорного лиганда-модификатора, а именно, системы $\{Fe(III)(\text{асас})_3 + \text{ЦТАБ}\}$, в качестве катализатора окисления этилбензола в ФЭГ при введении добавок малых количеств H_2O ($\sim 10^{-3}$ моль/л) [116]. Было найдено, что малые концентрации H_2O вызывают неаддитивные (синергические) эффекты роста селективности ($S_{ФЭГ, \max}$ (от 65 до $\sim 80\%$), степени конверсии C (в 2 раза) (параметра $S_{\square} \cdot C$) окисления этилбензола по сравнению с катализом $\{Fe(III)(\text{асас})_3 + \text{ЦТАБ}\}$. $S_{ФЭГ, \max}$ возрастает вдвое, и $C \sim$ втрое по сравнению с катализом комплексом $Fe(III)(\text{асас})_3$ в отсутствие добавок ($S_{\square} \cdot C = 2.1 \cdot 10^2$ (%,%)) для $Fe(III)(\text{асас})_3$ (рис. 4а,б).

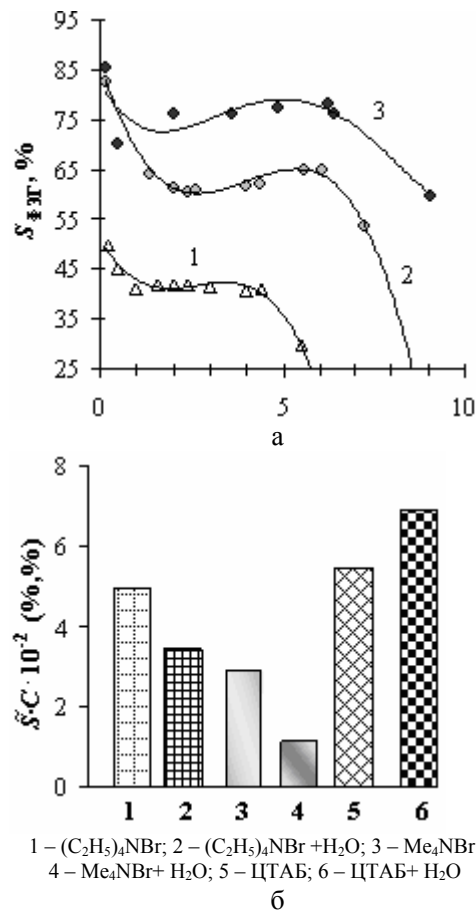


Рис. 4: а. Зависимости $S_{ФЭГ}$ от C в реакциях окисления этилбензола в присутствии $Fe(III)(\text{асас})_3$ (1), $\{Fe(III)(\text{асас})_3 + \text{ЦТАБ}\}$ (2) и $\{Fe(III)(\text{асас})_3 + \text{ЦТАБ} + H_2O\}$ (3). б. Параметр $S_{\square} \cdot C \cdot 10^{-2}$ (%,%)) в реакции окисления этилбензола при катализе $Fe(III)(\text{асас})_3$, и каталитическими системами $\{Fe(III)(\text{асас})_3 + R_4NBr\}$ и $\{Fe(III)(\text{асас})_3 + R_4NBr + H_2O\}$. $[Fe(III)(\text{асас})_3] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[R_4NBr] = 0.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[H_2O] = 3.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л. $80^\circ C$.

Эффект добавок малых концентраций воды на окисление этилбензола, катализируемое системой $\{Fe(III)(acac)_3 + R_4NBr\}$, существенно зависит от строения радикала R аммонийного катиона R_4NBr . Наблюдалось снижение $S_{ФЭГ, max}$ и $S \cdot C$ в реакции окисления этилбензола, катализируемой системой $\{Fe(III)(acac)_3 + R_4NBr\}$ ($R = Me$ или C_2H_5) в присутствии добавок H_2O ($\sim 10^{-3}$ моль/л). Зависимости $S_{ФЭГ}$ от C в этом случае (как и при катализе, системой $\{Fe(III)(acac)_3 + ЦТАБ + H_2O\}$) характеризуются наличием экстремума. Так, $S_{ФЭГ, max} \approx 43\%$ ($Fe(III)(acac)_3 + (C_2H_5)_4NBr + H_2O$) $< S_{ФЭГ, max} = 48\%$ (при катализе системой $\{Fe(III)(acac)_3 + (C_2H_5)_4NBr(5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) $\}$ в отсутствие H_2O). $S_{ФЭГ, max} \approx 43\%$ ($Fe(III)(acac)_3 + Me_4NBr(5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) + H_2O) $< S_{ФЭГ, max} = 64\%$ ($Fe(III)(acac)_3 + Me_4NBr$). Падение $S_{ФЭГ, max}$ и $S \cdot C$ объяснялось высокими скоростями превращения интермедиатов $Fe(II)_x(acac)_y(OAc)_z(R_4NBr)_p(H_2O)_q$ в конечные продукты окисления комплексов $(Fe(II)(acac)_2)_x(R_4NBr)_y(H_2O)_n$. При катализе комплексами $(Fe(II)(acac)_2)_x(Me_4NBr)_y(H_2O)_n$ установлено увеличение начальной скорости окисления этилбензола (рис. 4б).

Открытый факт увеличения параметров $S_{ФЭГ, max}$, C (и $S \cdot C$) при катализе окисления этилбензола системой $\{Fe(III)(acac)_3 + ЦТАБ + H_2O(\sim 10^{-3}$ моль/л) $\}$, по-видимому, связано с увеличением стационарной концентрации селективных гетеролигандных интермедиатов $Fe(II)_x(acac)_y(OAc)_z(ЦТАБ)_m(H_2O)_n$ (схема 4). Внешнесферная координация ЦТАБ может создавать стерические препятствия для координации молекул H_2O , ускоряющих распад активного комплекса. С другой стороны, часть молекул H_2O может поглощаться гидрофильным катионом $n-C_{16}H_{33}Me_3N^+$, что также может привести к снижению скорости превращения активных промежуточных комплексов типа «В» в конечные продукты окисления.

В реакции окисления этилбензола в присутствии системы $\{Fe(III)(acac)_3 + ЦТАБ(5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) + $H_2O(3.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л) $\}$ фенол в качестве продукта окисления этилбензола не образуется вплоть до 50 часов реакции. Этот факт можно объяснить существенным уменьшением активности в гетеролизе ФЭГ формирующихся каталитических комплексов, и торможением скорости образования $Fe(OAc)_2$, ускоряющего гетеролиз ФЭГ [116].

Все исследованные реакции окисления этилбензола при 80°C развиваются автокаталитически. Окисление после периода автоускорения,

связанного с переходом $Fe(III)$ в $Fe(II)$, в стационарном режиме реакции происходит с постоянной максимальной скоростью $w = w_{max} = w_{lim}(w_0)$. Основные продукты окисления ФЭГ, АФ и МФК образуются с периодом автоускорения, большим, чем при катализе комплексом железа в отсутствие добавок H_2O . В этих условиях изменения скорости реакции в обоих случаях связаны с изменением скоростей накопления ФЭГ и/или Р (АФ+МФК) [116].

Наблюдается увеличение w_0 при катализе комплексами $(Fe(II)(acac)_2)_n(Me_4NBr)_m$ в присутствии $3.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л H_2O (по сравнению с катализом $Fe(II)(acac)_2$ и комплексами $(Fe(II)(acac)_2)_n(Me_4NBr)_m$ в отсутствие добавок H_2O [93]).

Скорость окисления этилбензола уменьшается незначительно при катализе $(Fe(II)(acac)_2)_n((C_2H_5)_4NBr)_m$ в присутствии добавок H_2O (по сравнению с катализом комплексами $(Fe(II)(acac)_2)_n((C_2H_5)_4NBr)_m$) [93].

Это необычные результаты, если сравнить с известными фактами торможения скорости окисления углеводов в присутствии воды, вследствие сольватации активных RO_2^{\bullet} радикалов молекулами воды [5], а также дезактивации катализаторов водой, образующейся в ходе радикально-цепного окисления углеводов молекулярным кислородом O_2 в неполярной среде [6].

При катализе $\{Fe(III)(acac)_3 + ЦТАБ + H_2O\}$ наблюдается падение скорости реакции w_0 в ~ 2 раза (табл. 1).

Было установлено, что при добавках $3.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л H_2O в реакции окисления этилбензола, катализируемые системами $\{Fe(III)(acac)_3 + R_4NBr\}$, где $R_4NBr = ЦТАБ, Me_4NBr, (C_2H_5)_4NBr$, механизм образования основных продуктов окисления не меняется. Как и в отсутствие H_2O , на всем протяжении реакции, три основных продукта ФЭГ, АФ и МФК образуются параллельно, АФ и МФК – также параллельно ($w_p / w_{ФЭГ} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$, и $w_{АФ} / w_{МФК} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$) [116]. Эти результаты отличаются от известных фактов ускорения распада ФЭГ при катализе ЦТАБ и системами на основе ЦТАБ и комплекса переходного металла вследствие включения ФЭГ в мицеллы ЦТАБ. [78].

Таблица 1. Начальные скорости окисления этилбензола w_0 , а также расчетные скорости зарождения ($w_{i,0}$) и продолжения цепи ($w_{np,0}$) (моль $л^{-1} c^{-1}$), параметр $(w_{i,0} / w_{np,0}) \cdot 100\%$ при катализе $Fe(III)(acac)_3$ ($L^2=0, L^3=0$), системами $\{Fe(III)(acac)_3 + L^2\}$ и $\{Fe(III)(acac)_3 + L^2 + L^3\}$. $[Fe(III)(acac)_3]=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. $L^3=[H_2O]=3.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л 80°C.

L^2, L^3	$w_0 \cdot 10^6$	$w_{i,0} \cdot 10^7$	$w_{np,0} \cdot 10^6$	$(w_{i,0} / w_{np,0}) 100\%$
------------	------------------	----------------------	-----------------------	------------------------------

—	6.30	0.79	3.32	2.38
ЦТАБ	7.65	1.63	3.14	5.19
ЦТАБ+H ₂ O	4.85	1.21	0.98	12.24
18К6	2.63	0.24	0.93	2.58
18К6 + H ₂ O	6.94	0.15	5.58	0.27

46. Эффект малых концентраций H₂O в процессе окисления этилбензола молекулярным кислородом, катализируемого системой {Fe(III)(асас)₃ + 18К6}.

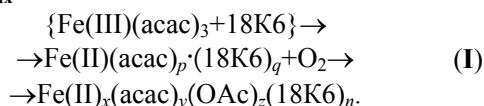
В реакции окисления этилбензола молекулярным кислородом в присутствии каталитической системы {Fe(III)(асас)₃(5·10⁻³ моль/л)+L²}, где L² = макроциклический полиэфир 18К6 (80°C) зависимость S_{ФЭГ} от C имеет экстремум, что характерно также и в случае L² = ДМФА или R₄NBr. S_{ФЭГ, max} = 70% ([18К6]₀ = 0.5·10⁻³ моль/л) и S_{ФЭГ, max} = 75.7% ([18К6]₀ = 5·10⁻³ моль/л), что выше S_{ФЭГ, max} = 65% при использовании ЦТАБ в качестве лиганда-модификатора и значительно выше, чем S_{ФЭГ} ≈ 40% в стационарном режиме катализируемого комплексом железа Fe(III)(асас)₃ окисления этилбензола (w = w_{max} = w_{lim} (w₀)) в отсутствие 18К6, при тех же глубинах превращения [91, 93, 117]. Конверсия возрастает в 2 раза от C=4 до 8(10)% (при S_{ФЭГ}=40–(70–75.7)%) [91, 93, 117] (рис. 5а, б).

Добавки 18К6 в реакцию окисления этилбензола молекулярным кислородом, катализируемого Fe(III)(асас)₃, изменяют состав основных продуктов окисления. Наблюдается существенный рост [ФЭГ]_{max} в ~ 1.6 или 1.7 раз при [18К6]₀ = 0.5·10⁻³ моль/л, 5·10⁻³ моль/л соответственно, и значительное снижение концентраций АФ и МФК в ~ 4, 5 раз (рис. 6 а, б). Добавки 18К6 приводят к существенному торможению гетеролиза ФЭГ с образованием фенола. При введении макроциклического полиэфира 18К6 в реакцию окисления этилбензола, катализируемую Fe(III)(асас)₃, наблюдается синергический эффект увеличения параметра S_□·C, в 2.5 и 2.8 раза по сравнению с катализом Fe(III)(асас)₃ (рис. 5б) [91, 117].

Синергические эффекты роста S_{ФЭГ} и S_□·C, наблюдаемые в реакциях окисления этилбензола, катализируемых системами {Fe(III)(асас)₃ + 18К6((0.5–5)·10⁻³ моль/л)} [91], свидетельствовали о формировании в процессе окисления каталитически активных комплексов (Fe(II)(асас)₂)_p·(18К6)_q и продуктов их трансформации [94]. Известно, например, что галогениды Fe(II) и Fe(III) образуют с краун-эфирами комплексы различного состава (1:1, 1:2, 2:1) и структуры в зависимости от природы краун-эфира и растворителя [87].

Вследствие благоприятной комбинации электронных и стерических факторов, возникающих при внутри- и внешнесферной координации (водородные связи) 18К6 с

Fe(II)(асас)₂, существует высокая вероятность образования **стабильных** интермедиатов, полиядерных гетеролигандных комплексов обобщенной структуры Fe(II)_x(асас)_y(ОАс)_z(18К6)_n, (Схема 4). И как следствие, наблюдается рост S_{ФЭГ, max} и C:



При введении добавок 3.7·10⁻³ моль/л H₂O в реакцию окисления этилбензола, катализируемые системами {Fe(III)(асас)₃+18К6} (80°C), эффективность систем, оцениваемая параметрами S_{ФЭГ, max} и S_□·C, снижается (рис. 5 а, б). Однако при этом наблюдается рост конверсии C (при S_{ФЭГ, max} ≥ 40%) от 4% до ~ 6.5% ({Fe(III)(асас)₃+18К6(5·10⁻⁴ моль/л)+H₂O}) и 9% ({Fe(III)(асас)₃+18К6(5·10⁻³ моль/л)+H₂O}).

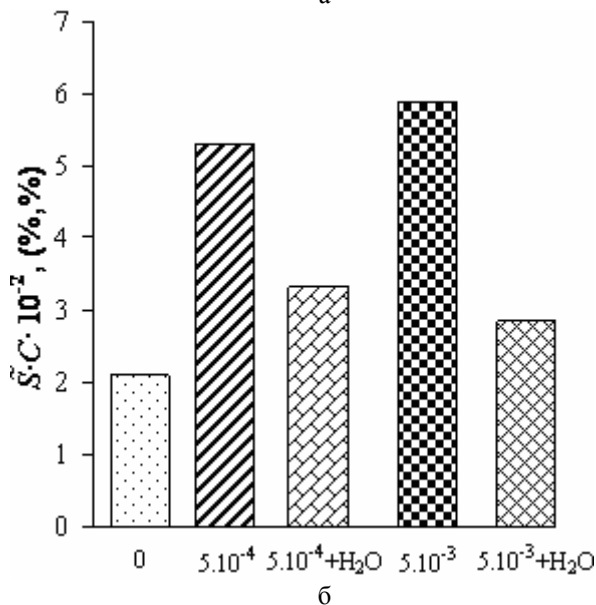
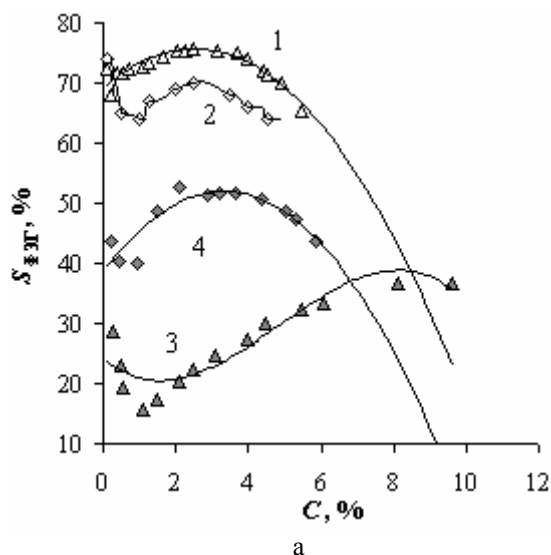


Рис. 5. а: Зависимости $S_{ФЭГ}$ от C в реакциях окисления этилбензола, катализируемых системами $\{Fe(III)(асас)_3+18K6(5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л})\}$ (1) и $\{Fe(III)(асас)_3+18K6(0.5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л})\}$ (2) без добавок воды (1,2), и в присутствии $3.7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ H_2O (3,4). $[Fe(III)(асас)_3]=5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$. $80^\circ C$. б: Значения параметра $S_{\square} \cdot C \cdot 10^{-2}$ (%,%) в реакции окисления этилбензола при катализе $Fe(III)(асас)_3$ ($[18K6]=0$) или каталитическими системами $\{Fe(III)(асас)_3+18K6(5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}, 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л})\}$ без добавок воды и в присутствии $3.7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ H_2O . $[Fe(III)(асас)_3]=5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$. $80^\circ C$.

Аналогичные факты уменьшения параметров $S_{ФЭГ, \max}$ и $S_{\square} \cdot C$, как упомянуто выше, получены нами при катализе системами $\{Fe(III)(асас)_3+R_4NBr(Me_4NBr, (C_2H_5)_4NBr)\}$ при добавках малых количеств воды [116].

Координация молекул воды с комплексами $(Fe(III,II)(асас)_n)_p \cdot (18K6)_q$ с образованием комплексов структуры $(Fe(II)(асас)_2)_x \cdot (18K6)_y \cdot (H_2O)_n$, а также трансформация последних в ходе окисления этилбензола может объяснить наблюдаемые закономерности в присутствии малых

концентраций H_2O (рис. 5, 6, табл. 1). По-видимому, координация H_2O не вызывает вытеснения $18K6$ во II координационную сферу комплексов железа [132], поскольку не наблюдается снижения активности системы $\{Fe(III)(асас)_3+18K6\}$ в реакции окисления. Известно также, что молекулы H_2O могут образовывать с краун-эфирами молекулярные комплексы за счёт водородных связей (комплексы включения) [133], однако энтальпия их образования мала $\sim 8.38-12.57 \text{ кДж/моль}$ [134].

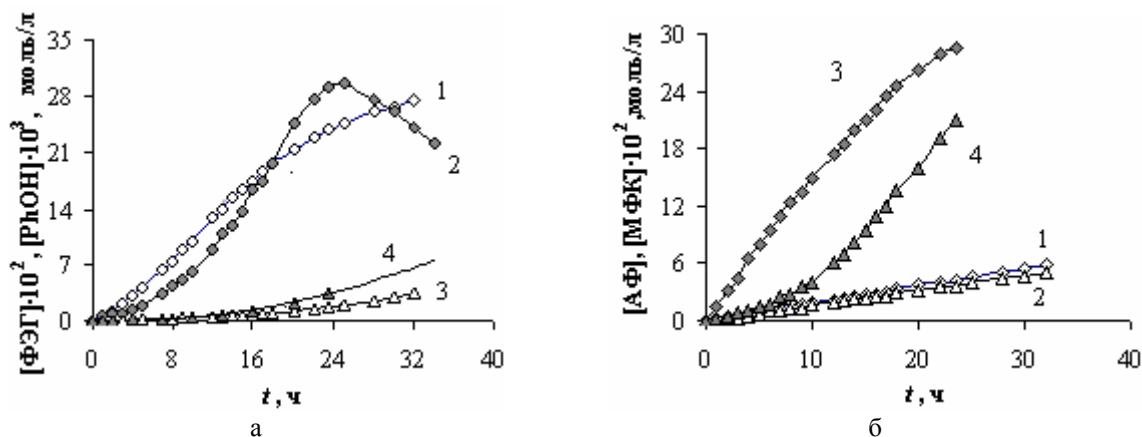


Рис. 6. а: Кинетика накопления ФЭГ (1,2) и PhOH (3,4) в реакциях окисления этилбензола, катализируемыми системами $\{Fe(III)(асас)_3+18K6\}$ (1,3) и $\{Fe(асас)_3+18K6+H_2O\}$ (2,4). б: Кинетика накопления АФ (1,3) и МФК (2,4) в реакциях окисления этилбензола, катализируемыми системами $\{Fe(III)(асас)_3+18K6\}$ (1,2) и $\{Fe(асас)_3+18K6+H_2O\}$ (3,4) $[Fe(асас)_3]=[18K6]=5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$. $[H_2O]=3.7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$. $80^\circ C$.

Внешнесферная координация молекул H_2O к комплексу железа с $18K6$ [111], по-видимому, будет благоприятствовать трансформации комплексов $Fe(II)(асас)_2)_p \cdot (18K6)_q$ в частицы типа «В» (см. Схему 4), катализирующие окисление этилбензола в ФЭГ, о чём свидетельствует рост $S_{ФЭГ}$ в процессе реакции.

Снижение $S_{ФЭГ, \max}$ можно объяснить вполне вероятным ростом скорости превращения формирующихся в процессе окисления активных интермедиатов, $Fe(II)_x(асас)_y(OAc)_z(18K6)_m(H_2O)_n$ в конечный продукт трансформации, ацетат $Fe(II)$ [68], и снижением стационарной концентрации $Fe(II)_x(асас)_y(OAc)_z(18K6)_m(H_2O)_n$.

Получены факты, свидетельствующие об увеличении активности системы $\{Fe(III)(асас)_3+18K6\}$ в качестве катализатора окисления этилбензола молекулярным кислородом при добавках малых концентраций воды ($3.7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$).

Наблюдается рост скорости окисления, как на начальных стадиях, так и в развившейся реакции окисления этилбензола в присутствии системы $\{Fe(III)(асас)_3+18K6+H_2O\}$, по сравнению с катализом в отсутствие добавок воды. Увеличение начальной скорости реакции связано, главным образом, с ростом скорости накопления ацетофенона.

В присутствии воды изменяется соотношение основных продуктов окисления. В начале

реакции окисления этилбензола, катализируемого системой $\{\text{Fe(III)(асас)}_3 + 18\text{К6}(5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) + \text{H}_2\text{O}\}$ ($C=1.0\%$) ацетофенон, АФ, а не ФЭГ, становится главным продуктом окисления этилбензола: $[\text{АФ}] > [\text{ФЭГ}]$ и $[\text{АФ}] \gg [\text{МФК}]$. Селективность окисления этилбензола в АФ ($S_{\text{АФ},0} = [\text{АФ}] / \Delta[\text{RH}] \cdot 100\%$) возрастает от $S_{\text{АФ},0} = 24\%$ (в отсутствие добавок H_2O) до $S_{\text{АФ},0} \cong 70\%$ (в присутствии добавок H_2O). $S_{\text{ФЭГ},0}$ составляет всего $\approx 25\%$. Отношение $[\text{АФ}]/[\text{МФК}]$ увеличивается от 1.2 ($\{\text{Fe(III)(асас)}_3 + 18\text{К6}(5.0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л})\}$) до 6,5 ($\{\text{Fe(III)(асас)}_3 + 18\text{К6}(5.0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) + \text{H}_2\text{O}\}$).

Добавки $3.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л H_2O в реакции окисления этилбензола, катализируемые системами $\{\text{Fe(III)(асас)}_3 + (5 \cdot 10^{-4}, 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л})18\text{К6}\}$, не влияют на механизм образования основных продуктов окисления. На всём протяжении реакции три основных продукта ФЭГ, АФ и МФК образуются параллельно, АФ и МФК – также параллельно ($w_p / w_{\text{ФЭГ}} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$, и $w_{\text{АФ}} / w_{\text{МФК}} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$). Аналогичные результаты, как показано выше, получены и в случае введения малых добавок воды ($3.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в реакции окисления этилбензола в присутствии каталитических систем на основе Fe(III)(асас)_3 и четвертичных солей аммония $\{\text{Fe(III)(асас)}_3 + \text{R}_4\text{NBr}\}$ ($\text{R}_4\text{NBr} = \text{Me}_4\text{NBr}, (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}, \text{ЦТАБ}$).

5. УЧАСТИЕ АКТИВНЫХ ФОРМ Fe и Ni КАТАЛИЗАТОРОВ В МИКРО СТАДИЯХ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ, ЗАРОЖДЕНИЯ ЦЕПЕЙ (АКТИВАЦИЯ O₂) И ПРОДОЛЖЕНИИ ЦЕПЕЙ (Kт + RO₂[•]→).

Мы предложили оригинальный метод оценки каталитической активности комплексов металлов в микро стадиях зарождения цепей (активация O₂) и продолжения цепей (Kт+RO₂[•]→) по упрощённой схеме, предполагающей квадратичный обрыв цепей и равенство нулю скорости гомолитического распада гидропероксида [33, 90–93] В рамках радикально-цепного механизма скорость обрыва цепей в этом случае равна (1):

$$w_{обр} = k_6[RO_2^{\bullet}]^2 = k_6 \left\{ \frac{w_{ФЭГ}}{k_2[RH]} \right\}^2 \quad (1)$$

(w_{ФЭГ} – скорость накопления ФЭГ, k₆ – константа скорости реакции квадратичного обрыва цепи, k₂ – константа скорости реакции продолжения цепи RO₂[•] + RH→).

Мы установили, что комплексы M(L¹)_n (M=Ni(II) ([Kт]=(0.5-1.5)·10⁻⁴ моль/л), Fe(II,III) ([Kт]=(0.5-5)·10⁻³ моль/л)) не активны в гомолитическом распаде ФЭГ. Продукты МФК и АФ образуются параллельно, по-видимому, в стадиях квадратичного обрыва цепей и продолжения цепей (Kт + RO₂[•]→). Действительно, w₀~[Kт]^{1/2} и w_{i,0}~[Kт], и линейный обрыв радикалов на катализаторе можно не учитывать. В случае квазистационарности по радикалам RO₂[•] значения w_{обр}, определённые по формуле (1), равны w_i, и являются, таким образом, мерой активности комплексов металлов по отношению к молекулярному O₂. Расхождение между w_{АФ+МФК} и w_{обр} в условиях отсутствия линейного обрыва цепей связано с дополнительным образованием спирта и кетона в стадии продолжения цепей (Kт + RO₂[•]→):

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

В пользу участия комплексов никеля и железа в стадии продолжения цепей (Kт + RO₂[•]→) свидетельствует прямая пропорциональная зависимость w_{пр} от [Kт].

Мы предположили, что условия w₀~[Kт]^{1/2} и w_{i,0}~[Kт] будут выполняться и в присутствии добавок L². По-видимому, введение добавок L² не изменяет механизма катализированного окисления этилбензола. Продукты окисления ФЭГ, АФ и МФК, как и при катализе комплексами металлов в отсутствие L², образуются параллельно, АФ и МФК также параллельно, т.е. w_р/w_{ФЭГ} ≠ 0 при t → 0, w_{АФ}/w_{МФК} ≠ 0 при t → 0.

Кроме теоретического рассмотрения [24], активность комплексов переходных металлов в стадии продолжения цепей (Kт + RO₂[•]→) в

реакции окисления этилбензола оценивается только в наших работах [33, 90–93, 116, 117].

Исследование реакционной способности пероксидных комплексов [LM–OOR] (M=Co, Fe), предварительно синтезированных по реакциям соединений Co и Fe с ROOH или RO₂[•]-радикалами [135–137], подтверждает их участие в качестве интермедиатов в реакциях окисления углеводородов.

Схемы радикально-цепного окисления, включающие промежуточное образование [LM–OOR] [135–138] с последующим гомолитическим распадом пероксокомплексов ([LM–OOR]→R'C=O (РОН)+R') (внутриклеточный «скрыто-радикальный» механизм) могут объяснить параллельное образование спирта и кетона при окислении этилбензола в присутствии M(L¹)_n (L¹ = enamac, acac) и их комплексов с лигандом – модификатором L² (18K6, R₄NBr, ГМФА, ДМФА).

В [20, 24] было показано, что в реакции некатализированного окисления этилбензола при повышенных температурах (образование активных центров происходит в реакции зарождения цепей при взаимодействии RH с O₂ и при цепном распаде ФЭГ) селективность S_{ФЭГ} в значительной степени определяется фактором нестабильности ФЭГ β: β = (w_{ФЭГ})⁻ / (w_{ФЭГ})⁺, где (w_{ФЭГ})⁻ – суммарная скорость распада ФЭГ (термического (молекулярного) и цепного), (w_{ФЭГ})⁺ – скорость её образования. Действительно, величина β в ходе некатализированного процесса окисления этилбензола растёт за счёт увеличения скорости цепного распада ФЭГ, что приводит к уменьшению S_{ФЭГ} в развившемся процессе.

В наших работах впервые установлено, что в условиях окисления этилбензола, катализируемого Ni(L¹)₂, Ni(L¹)₂·18K6_n, Ni(acac)₂·R₄NBr, величина β = (w_{ФЭГ})⁻ / (w_{ФЭГ})⁺ → 0 в начале и в развившемся процессе. Изменяется направление образования АФ и МФК (последовательное (при распаде ФЭГ)→ параллельное). Селективность окисления этилбензола S_{ФЭГ} зависит от активности катализатора в микро стадиях зарождения цепей (активация O₂) и продолжения цепей (Kт+RO₂[•]→).

Катализ комплексами никеля.

Расчёты показали, что высокая активность первичных комплексов Ni(II)(L¹)₂·18K6_n как катализаторов окисления этилбензола в ФЭГ связана с 5-ти (L¹ = enamac⁻¹, хелатная группа (O/NH)) и 20-ти (L¹ = acac⁻¹, хелатная группа (O/O))-кратным ростом w_{i,0} по сравнению с катализом комплексами Ni(II)(L¹)₂. Существенно снижается скорость реакции продолжения цепи w_{пр,0} (формулы (1) и (2)).

При катализе комплексами Ni(II)(acac)₂·18K6_n (n=1, 2) и Ni(II)(enamac)₂·18K6_n (n=1) определённые экспериментально w_{АФ+МФК,0} совпадают

с значениями $w_{обр,0}$, рассчитанными по формуле (1), что свидетельствует в пользу предложенной модели. В этом случае $w_{пр,0}=0$, возможно, вследствие стерических препятствий для координации радикалов RO_2^\bullet каталитически активными комплексами $Ni(II)(O,O)_2 \cdot 18K6_n$ ($n=1, 2$) и $Ni(II)(O,NH)_2 \cdot 18K6$, и единственной реакцией образования АФ и МФК является квадратичный обрыв цепей.

Комплексы $Ni(II)(O,NH)_2 \cdot 18K6_n$ вдвое активнее $Ni(II)(O,O)_2 \cdot 18K6_n$ в стадии зарождения свободных радикалов ($w_{i,0}$), хотя «краун-эффект» (увеличение w_0 и $w_{i,0}$ под влиянием добавок 18К6), наблюдаемый в случае катализа $Ni(II)(O,NH)_2 \cdot 18K6_n$, меньше. Это можно объяснить уменьшением акцепторных свойств комплекса $Ni(II)(O,NH)_2$ по сравнению с $Ni(II)(O,O)_2$ по отношению к координации 18К6, что обусловлено ковалентным характером связей Ni-NH и снижением эффективного заряда иона металла.

Условия, позволяющие оценить $w_{пр}$ и w_i ($w \sim [KT]^{1/2}$ и $w_T \sim [KT]$) в развившемся процессе, выполняются при катализе комплексами $Ni_x(L^1)_y(L^1_{ок})_z$ и $Ni_x(L^1)_y(L^1_{ок})_z \cdot 18K6_n$ ($L^1 = \text{епамас}^{-1}$). Как показывают расчёты, роль реакции продолжения цепи в развившейся реакции окисления этилбензола в этом случае возрастает. Формирующиеся в процессе реакции каталитические частицы $Ni_x(L^1)_y(L^1_{ок})_z$ и $Ni_x(L^1)_y(L^1_{ок})_z \cdot 18K6_n$ менее активны в реакции активации кислорода (w_i) и проявляют более высокую активность по отношению к радикалам RO_2^\bullet ($w_{пр}$) по сравнению с $Ni(L^1)_2$ и $Ni(L^1)_2 \cdot 18K6_n$.

В реакции окисления этилбензола, катализируемой $Ni(II)(L^1)_2$ ($L^1 = \text{асас}^{-1}$, епамас^{-1}) в отсутствие добавок краун-эфира, в отличие от катализа комплексами $Ni(II)(L^1)_2$ с 18К6, рост начальной скорости окисления связан, в основном, с участием катализатора в стадии продолжения цепи. При этом при катализе комплексом $Ni(II)(O,NH)_2$ величина $w_{пр,0}$ вдвое больше, чем при катализе $Ni(II)(O,O)_2$. В то же время скорость зарождения цепи почти на порядок превышает $w_{i,0}$ в реакции окисления, катализируемой $Ni(II)(O,O)_2$. Как видно, наличие донорных NH – групп в хелатном узле комплекса никеля способствует существенному увеличению роли реакции активации молекулярного кислорода в механизме катализа, что согласуется с литературными данными [33].

Высокая активность «первичных» комплексов $Ni(II)(\text{асас})_2 \cdot Me_4NBr$ в качестве катализаторов селективного окисления этилбензола в ФЭГ, как и активность $Ni(L^1)_2 \cdot 18K6_n$, связана с ростом $w_{i,0}$ по сравнению с катализом $Ni(L^1)_2$, и торможением $w_{пр,0}$ (рис. 7).

Как видно из рис. 7, минимальное значение

$w_{пр,0}$ наблюдается при концентрации $[Me_4NBr] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что соответствует образованию комплекса состава 1:1. Очевидно, что при координации Me_4NBr (как внутри – так и внешнесферной) могут возникнуть стерические препятствия для координации радикалов RO_2^\bullet с ионом металла, $w_{пр,0}$ падает. С ростом $[Me_4NBr]$ ($[Me_4NBr] > 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) увеличивается вероятность раскрытия хелатного кольца (асас) иона. Становится возможной координация RO_2^\bullet с металлическим центром, $w_{пр,0}$ возрастает.

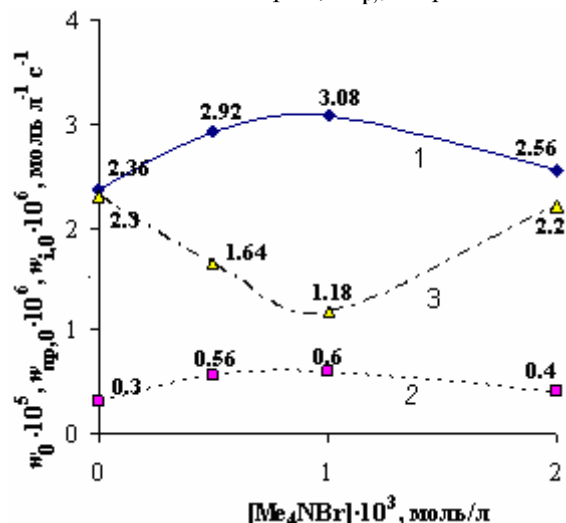
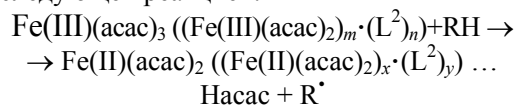


Рис. 7. Скорости окисления этилбензола в начале реакции w_0 (1), и рассчитанные скорости зарождения цепей $w_{i,0}$ (2), и продолжения цепей $w_{пр,0}$ (3) как функции $[Me_4NBr]$ в окислении этилбензола, катализируемом системой $\{Ni(II)(\text{асас})_2 + Me_4NBr\}$. $[Ni(II)(\text{асас})_2] = 1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. 120°C.

При замене радикала CH_3 в катионе Me_4N^+ на радикал $n-C_{16}H_{33}$ (ЦТАБ) величина $S_{ФЭГ,0}$ (катализ комплексами $Ni(II)(\text{асас})_2 \cdot \text{ЦТАБ}$) снижается. Активность комплексов $Ni(II)(\text{асас})_2 \cdot \text{ЦТАБ}$ в стадиях зарождения и продолжения цепи возрастает в 4.6 и в 20.5 раз, соответственно. При этом скорость накопления ФЭГ ($w_{ФЭГ,0}$) увеличивается лишь в 2 раза, а $w_{АФ+МФК,0}$ – в 15.4 раз по сравнению с катализом комплексом $Ni(II)(\text{асас})_2 \cdot Me_4NBr$.

Катализ комплексами железа.

Инициирование цепей в реакциях окисления этилбензола молекулярным O_2 в присутствии $Fe(III)(\text{асас})_3$ или $\{Fe(III)(\text{асас})_3 + L^2\}$ ($L^2 = R_4NBr, \text{ГМФА}, \text{ДМФА}$) можно представить следующей реакцией.



Последующее взаимодействие образующегося комплекса $Fe(II)$ с молекулярным кислородом ответственно за зарождение цепей $w_{i,0}$ в реакциях, катализируемых $Fe(III)(\text{асас})_3$ или $\{Fe(III)(\text{асас})_3 + R_4NBr(18K6)\}$ (в области $w = w_{max} = w_{lim} (w_0)$ после периода индукции,

связанного с переходом Fe(III) в Fe(II)).

Как видно из табл. 1, скорость зарождения цепей в присутствии $\{Fe(III)(acac)_3 + R_4NBr(ЦТАБ)\}$ выше, чем в реакции, катализируемой Fe(III)(acac)₃, и много выше, чем в некаталитической реакции ($w_{i,0} \approx 10^{-9}$ моль л⁻¹ с⁻¹).

При катализе $\{Fe(III)(acac)_3 + ЦТАБ\}$ $S_{ФЭГ,0}$ зависит от активности катализатора в стадиях зарождения (активация O₂) и продолжения цепей ($Kt + RO_2^{\bullet} \rightarrow$). Так, рост $S_{ФЭГ,0}$ от 45 до ~ 65% в случае R₄NBr= ЦТАБ связан с увеличением $w_{i,0}$ в ~ 2 раза, незначительным уменьшением $w_{пр,0}$ (Таблица). При этом скорость накопления ФЭГ возрастает в ~ 1.5 раза, а скорость образования АФ и МФК снижается. Аналогичные результаты получены и в случае Me₄NBr. Если в реакции катализированного Fe(III)(acac)₃ окисления этилбензола в качестве лиганда-модификатора L² был использован (C₂H₅)₄NBr, наблюдалось снижение $S_{ФЭГ,0}$ вследствие более значительного роста $w_{АР+МРС,0}$ ($w_{пр,0}$) по сравнению с увеличением $w_{ФЭГ,0}$.

Как видно из табл. 1, увеличение $S_{ФЭГ,0}$ от ~ 40–50 до ~ 65–70% на начальных стадиях окисления этилбензола при катализе комплексами $(Fe(II)(acac)_2)_p \cdot (18K6)_q$ связано главным образом с уменьшением скоростей образования АФ и МФК в микростадиях продолжения цепей ($Kt + RO_2^{\bullet} \rightarrow$). По-видимому, вследствие стерических факторов, возникающих при внутри- и внешнесферной координации (H-связывание) 18K6 с Fe(II)(acac)₂ вероятность координации O₂ ($w_{i,0}$) и RO₂[•] ($w_{пр,0}$) с ионом металла с образованием первичных комплексов с O₂ и/или RO₂[•] и последующего формирования активных частиц супероксидного и пероксидного типов снижается.

Таким образом, активность комплексов Fe(II)(acac)₂ с R₄NBr (18K6) в микростадиях зарождения и продолжения цепей зависит от строения аммонийного катиона R₄N⁺, от структуры формирующихся комплексов $(Fe(II)(acac)_2)_m \cdot (R_4NBr)_n \cdot ((Fe(II)(acac)_2)_p \cdot (18K6)_q)$.

Соотношение $w_{i,0}/w_{пр,0} \approx 2-5\%$ ($\{Fe(III)(acac)_3 + L^2\}$ L²=R₄NBr, 18K6 (а также ГМФА, ДМФА) [33]) означает, что комплексы железа более активны в стадии продолжения цепей ($Kt + RO_2^{\bullet} \rightarrow$), чем в реакции зарождения цепей (активация O₂). Продукты АФ и МФК образуются, главным образом, в стадии продолжения цепей, возможно, при гомолитическом распаде промежуточного комплекса $[L^2Fe(L^1)_2 - OOR]$ [135–138]. В случае катализа комплексами Ni(L¹)₂ и Ni(L¹)₂ с L² при описанных выше условиях в зависимости от природы лигандного окружения центрального иона металла $w_{i,0}/w_{пр,0} \approx 11-50\%$, а при L²=18K6 $w_{пр,0} = 0$ [33, 91, 93].

Комплексы Fe(II)(acac)₂ с ГМФА, электронодонорным монодентатным экстра лигандом,

образующиеся на начальных стадиях окисления этилбензола, катализируемого системой $\{Fe(III)(acac)_3 + ГМФА\}$, не подвергаются трансформации в ходе реакции [117]. Зависимости скорости реакции w и рассчитанных величин $w_{пр}$, w_i (формулы (1) и (2)) (а также параметра $S_{\square \cdot C}$) от концентрации [ГМФА] в стационарном режиме окисления (80°C) имеют экстремальный характер. Максимальные значения этих параметров достигаются ~ при одной и той же концентрации [ГМФА] $\approx 2.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Это, по-видимому, соответствует образованию активных комплексов состава 1:1 **Fe(II)(acac)₂·ГМФА** и свидетельствует в пользу предложенного метода оценки величин w_i и $w_{пр}$.

Координация ГМФА с Fe(II)(acac)₂ приводит к снижению эффективных энергий активаций микро стадий зарождения (w_i) и продолжения цепей ($Kt + RO_2^{\bullet} \rightarrow$) ($w_{пр}$): на 48.19 кДж/моль ($E_{ак}(w_i)$), на 15.92 кДж/моль ($E_{ак}(w_{пр})$) по сравнению с аналогичными параметрами в случае катализа Fe(II)(acac)₂ в отсутствие ГМФА. Выигрыш в энергии активации реакции зарождения цепей при координации лиганда ГМФА, равный 48.19 кДж/моль, соответствует ~ энергии присоединения экстралиганда к ацетилацетонатам металлов (~ 41.9 кДж/моль [139]). Разница в $E_{ак}$ реакций зарождения (54.6 кДж/моль) и продолжения цепей (73.87 кДж/моль) в присутствии ГМФА может, по-видимому, объяснить тенденцию роста селективности окисления этилбензола в ФЭГ от 46% (120°C) до 57% (80°C) при уменьшении температуры.

Более высокая активность комплексов **Fe(II)(acac)₂·ДМФА** (подвергающихся трансформации в ходе окисления этилбензола) по сравнению с Fe(II)(acac)₂·ГМФА в стадиях зарождения ($w_{i,0}$) и продолжения цепей ($w_{пр,0}$), по-видимому, связано с π-донорными свойствами ДМФА и его способностью к образованию H-связей [140]. Координация ДМФА может привести к росту вероятности образования первичных комплексов с O₂ (ДМФА·Fe(II)(acac)₂·O₂) [141, 142] и, возможно, увеличению активности формирующихся комплексов супероксидного типа $[ДМФА \cdot Fe(III)(acac)_2 \cdot O_2^{\bullet-}]$ в стадии зарождения радикалов ($w_{i,0}$). Схемы радикально-цепного окисления, включающие промежуточное образование пероксокомплексов $[LM-OOR]$ в стадии продолжения цепи могут объяснить наблюдаемое увеличение скорости и селективности реакции окисления этилбензола по МФК при катализе Fe(II)(acac)₂·ДМФА на начальных стадиях реакции ($S_{МФК,0} \approx 58\%$). Вполне вероятно, что координация π-донора ДМФА будет способствовать стабилизации оксочастиц ДМФА·Fe(III)-O[•], образующихся при гомолитическом распаде $[ROO \cdot Fe \cdot ДМФА]$ по O-O связи ($[L^2Fe-O^{\bullet} - \cdot OR] \rightarrow R'C=O(ROH) + R^{\bullet}$),

и росту вероятности выхода радикалов RO[•] из клетки растворителя (внутриклеточный «скрыто-радикальный» механизм).

Как уже отмечалось, механизм окисления этилбензола, катализируемого {Fe(III)(асас)₃+R₄NBr (18К6)}, очевидно, не меняется при введении в реакцию малых количеств воды (3.7·10⁻³ моль/л). Продукты ФЭГ, АФ, МФК образуются параллельно, АФ и МФК – также параллельно (w_р/w_{ФЭГ}≠0 при t→0, и w_{АФ}/w_{МФК}≠0 при t→0). По-видимому, можно пренебречь скоростью гомолитического распада ФЭГ на АФ и МФК по сравнению со скоростью образования ФЭГ (w_{ФЭГ,0}) (формула (1)). Предполагалось, что условия w₀ ~ [Кт]^{1/2} и w_{i,0} ~ [Кт] будут выполняться и при окислении этилбензола в присутствии каталитических систем {Fe(III)(асас)₃+R₄NBr (или 18К6) + 3.7·10⁻³ моль/л H₂O}. Это позволяет оценить активность комплексов (Fe(II)(асас)₂)_x·(R₄NBr)_y·(H₂O)_n или (Fe(II)(асас)₂)_x·(18К6)_y·(H₂O)_n в микростадиях зарождения (активация O₂) и продолжения цепей (Кт + RO₂[•]→).

В реакции окисления этилбензола, катализируемой комплексами (Fe(II)(асас)₃)_x·(ЦТАБ)_y·(H₂O)_n (табл. 1), уменьшение скорости реакции на начальных стадиях окисления связано со значительным снижением скорости продолжения цепи w_{пр,0} в 3.2 раза. Величина w_{i,0} уменьшается при этом всего в ~ 1.3 раза. Соотношение (w_{i,0}/w_{пр,0})·100% возрастает в 2.35 раз. Это приводит к росту S_{ФЭГ,0} на начальных стадиях реакции. Снижение скорости продолжения цепи w_{пр,0} в случае катализа комплексами (Fe(II)(асас)₃)_x·(ЦТАБ)_y·(H₂O)_n, можно объяснить стерическими препятствиями, возникающими в этом случае для координации радикалов RO₂[•] с центральным ионом металла. Кроме того, молекулы H₂O могут поглощаться гидрофильным катионом n-C₁₆H₃₃Me₃N⁺, в результате чего могут возникнуть неблагоприятные условия для координации радикалов RO₂[•].

В отличие от катализа комплексами (Fe(II)(асас)₂)_x·(R₄NBr)_y·(H₂O)_n (R₄NBr=ЦТАБ) в случае других R₄NBr ((C₂H₅)₄NBr, Me₄NBr) наблюдалось снижение параметра w_{i,0}/w_{пр,0} при добавках H₂O: в ~ 1.4 раз (L² = (C₂H₅)₄NBr (главным образом в результате уменьшения w_{i,0} в ~ 1.5 раза)); в ~ 1.22 раза (L² = Me₄NBr (главным образом, за счёт уменьшения w_{пр,0} в ~ 1.7 раз (w_{i,0} увеличивается в ~ 1.4 раза))) по сравнению с катализом без добавок H₂O.

Как видно из представленных в табл. 1 данных, реакция продолжения цепи (Кт + RO₂[•]→) – основная реакция образования АФ и МФК при окислении этилбензола, катализируемом комплексами (Fe(II)(асас)₃)_x·(L²)_y·(H₂O)_n (L²=R₄NBr, 18К6). Вклад реакции обрыва цепей несущественен. Аналогичный результат, как мы видели, получен и при катализе окисления этил-

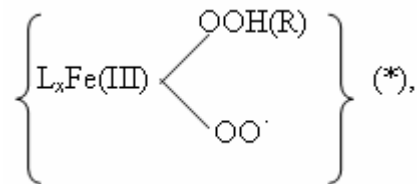
бензола, комплексами (Fe(II)(асас)₂)_m·(R₄NBr)_n, (Fe(II)(асас)₂)_p·(18К6)_q или Fe(II,III)(асас)_n.

Добавки 3.7·10⁻³ моль/л H₂O в реакцию окисления этилбензола, катализируемую комплексами {Fe(III)(асас)₃ + 18К6 (5.0·10⁻³ моль/л)} вызывают существенное снижение величины параметра (w_{i,0}/w_{пр,0})·100% (за счёт, главным образом, роста w_{пр,0}), – в ~ 10 раз. В этом случае наблюдается самое низкое значение селективности окисления в ФЭГ на начальных стадиях реакции (S_{ФЭГ,0} ≈ 25%) и высокая селективность окисления этилбензола в АФ (S_{АФ,0} = 70%). Соотношение [АФ]/[МФК] увеличивается от ~ 1.2 ({Fe(III)(асас)₃ + 18К6 (5.0·10⁻³ моль/л)}) до 6.5 ({Fe(III)(асас)₃ + 18К6 (5.0·10⁻³ моль/л) + H₂O}).

Известно, например, что окисление этилбензола (70°C, CH₂Cl₂, CH₃CHO) при катализе комплексами Cu(II) с 18К6 [(CuCl₂)₄(18-краун-6)₂(H₂O)], приводит к преимущественному образованию кетона (АФ) по сравнению со спиртом (МФК) (выход кетона в 6.5 раз выше) [37]. Аналогичные результаты получены в случае окисления других углеводородов, например, индана, циклогексана, тетралина.

Селективность S_{АФ,0} = 70% в радикально-цепном окислении этилбензола O₂ (80°C, Кт = {Fe(III)(асас)₃ + 18К6 (5.0·10⁻³ М) + H₂O}) достаточно высокая, однако ниже, чем при катализе окисления этилбензола системами, имитирующими действие монооксигеназ, например, в присутствии системы Sawyer'a, одной из моделей ММО [143, 144].

При окислении этилбензола молекулярным кислородом O₂ (24°C), катализируемого системой Sawyer'a {(Fe(II)(Mn(III))L_x(L_x=bpy, ru и др.))+HOON(R)}, полярные растворители MeCN, ru+CH₃COOH} S_{АФ} ~ 100% при C=0.4%. Катализ осуществляется частицами гипотетической структуры:



которые оксигенируют этилбензол с образованием ацетофенона. Частицы (*) формируются по реакции O₂ с пероксокомплексами {L_xFe(II)OON(R) + ruH⁺}, которые образуются в начальной стадии реакции в результате нуклеофильного присоединения HOON(R) к L_xFe(II).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблема снижения активности гомогенного металлокомплексного катализатора в ходе реакции окисления углеводородов молекулярным кислородом является главной проблемой катализа, т.к. функционирование катализа-

тора всегда сопровождается процессами его дезактивации. В последнее время получила распространение идея иммобилизации металлокомплексов на поверхности полимера или минерального (силикагель, цеолит) носителя. Гетерогенизированные металлокомплексы в ряде случаев оказываются более активными селективными системами по сравнению с гомогенными аналогами не только вследствие защиты от дезактивации, но и увеличения времени жизни активной формы катализатора. В таких системах носитель может служить матрицей, которая соответствующим образом ориентирует катализатор и субстрат, увеличивая долю участия катализатора в каталитической реакции. Однако эти методы активации гомогенного металлокомплексного катализатора имеют ряд ограничений, связанных со структурными особенностями гетерогенной подложки.

Как правило, механизмы действия лигандов – модификаторов не доказаны, хотя авторы предлагают возможные объяснения механизмов.

Различные каталитические системы на основе соединений переходных металлов используются в промышленности для окисления алкиларенов молекулярным кислородом. Однако они катализируют окисление алкиларенов, главным образом, в продукты глубокого окисления.

Нами впервые предложен метод модификации гомогенных катализаторов, комплексов металлов переменной валентности $\{M(L^1)_n\}$, ацетилацетонат и енаминоацетонат никеля(II), ацетилацетонаты железа(III) и кобальта(II), добавками электронодонорных активирующих лигандов-модификаторов L^2 (моно- и мультидентатных), для увеличения селективности жидкофазного окисления алкиларенов (этилбензол, кумол) в соответствующие гидропероксиды.

На основании установленного (Ni) и предполагаемого (Fe) механизмов формирования каталитически активных частиц и механизмов действия катализаторов были смоделированы более эффективные каталитические системы $\{M(L^1)_n + L^2\}$ (L^2 = краун-эфир или четвертичные соли аммония) для окисления этилбензола в α -фенилэтилгидропероксид, и таким образом, механизмы селективного катализа получили дополнительное подтверждение. Значения селективности $S_{ФЭГ, max}$, конверсии и выхода ФЭГ при окислении этилбензола, катализируемого Ni(II)(L¹)₂ в случае применения L²= краун-эфир (18К6) или четвертичная соль аммония (Me₄NBr), значительно превосходят аналогичные параметры при катализе другими

системами $\{Ni(II)(L^1)_2 + L^2\}$ [33] и известными катализаторами окисления этилбензола в ФЭГ [24–27].

Высокая активность систем $\{M(L^1)_n + L^2\}$ (L^2 = краун-эфир или четвертичные соли аммония) связана с образованием в ходе окисления этилбензола активных первичных комплексов $\{M(II)(L^1)_2\}_x \cdot (L^2)_y$, и гомо полиядерных гетеролигандных комплексов структуры $M(II)_x(L^1)_y(L^1_{ox})_z \cdot L^2_n$, («А» (Ni), «В» (Fe)). Стабильность комплексов «А» («В»), являющихся промежуточными продуктами окисления $\{M(II)(L^1)_2\}_x \cdot (L^2)_y$, может быть связана с образованием интра- и интермолекулярных Н-связей.

Добавки малых количеств воды в каталитические системы $\{M(L^1)_n + L^2\}$ (M=Fe) были использованы нами в качестве пробы на механизм реакции. Результаты превзошли ожидания. Действительно, роль Н-связей в механизме образования частиц «В» подтвердилась. Кроме того, установлено увеличение каталитической активности систем на основе комплексов железа при добавках малых количеств воды. Наблюдался рост селективности и конверсии окисления этилбензола в α -фенилэтилгидропероксид при катализе системой $\{Fe(III)(acac)_3 + ЦТАБ + H_2O\}$.

Установлено значительное увеличение скорости и селективности окисления этилбензола в ацетофенон при катализе системой $\{Fe(III)(acac)_3 + 18К6 + H_2O\}$.

Открыта необычная активность гетероядерных или моноядерных гетеролигандных комплексов Ni(II)(acac)₂·L²·PhOH (L^2 =MSt (M=Na, Li), N-метилпирролидон-2, ГМФА), включающих фенол, в качестве эффективных катализаторов окисления этилбензола в α -фенилэтилгидропероксид. Роль Н-связывающих взаимодействий предполагается в механизме образования этих каталитически активных комплексов. Представляется весьма вероятным формирование стабильных супра-молекулярных структур на основе $\{Ni(II)(acac)_2 \cdot MSt \cdot PhOH\}$ в результате образования интра- и интермолекулярных Н-связей [95–97].

Каталитическая активность комплексов никеля и железа $M(II)(L^1)_2 \cdot (L^2)_y$, с L^2 = 18К6, R₄NBr, ГМФА, ДМФА в микро стадиях зарождения цепей (w_i , активация O₂) и продолжения цепей при участии катализатора ($w_{пр}$, $Kt + RO_2^* \rightarrow$) в процессе окисления этилбензола была оценена в рамках радикально-цепного механизма по оригинальному методу, предложенному авторами.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Suresh, A. K. Industrial Hydrocarbon Oxidation / A. K. Suresh, M. M. Sharma, T. Sridhar // Ind.

Eng. Chem. Res. – 2000. – Vol. 39. – P. 3958–3970.

2. Семенов, Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности / Н. Н. Семенов. – М. : Из-во АН СССР, 1958. – 150 с.

3. Эмануэль, Н. М. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус. – М. : Наука, 1965. – 375 с.

4. Sheldon, R. A. Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds / R. A. Sheldon, J. K. Kochi. – N. Y.: Acad. Press, 1981.

5. Эмануэль, Н. М. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений / Н. М. Эмануэль, Г. Е. Заиков, З. К. Майзус. – М. : Наука, 1973. – 279 с.

6. Partenheimer, W. Methodology and scope of metal/bromide autoxidation of hydrocarbon / W. Partenheimer // *Catalysis Today*. – 1991. – Vol. 23. – P. 69–158.

7. Meunier, B. Metalloporphyrins as Versatile Catalysts for Oxidation Reactions and Oxidative DNA Cleavage / B. Meunier // *Chem. Rev.* – 1992. – Vol. 92. – P. 1411–1456.

8. Sheldon, R. A. Biocatalytic, Biomimetic and Suprabiotic oxidation of alkanes / R. A. Sheldon, J. K. Kochi // *Catalytic Activation and Functionalisation of Light Alkanes. Advances and Challenges*. – Boston, 1998. – p. 259–295.

9. Денисов, Е. Т. Катализ солями металлов переменной валентности в реакциях жидкофазного окисления / Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль // *Успехи химии*. – 1960. – Т. 29. – С. 1409–1438.

10. Березин, И. В. Окисление циклогексана / И. В. Березин, Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль. – М. : МГУ, 1962. – 302 с.

11. Скибида, И. П. Кинетика и механизм распада органических гидроперекисей в присутствии соединений переходных металлов / И. П. Скибида // *Успехи химии*. – 1975. – Т. 44. – С. 1729–1747.

12. Матиенко, Л. И. Механизм гомогенного катализа жидкофазного окисления этилбензола соединениями никеля. Дис. канд. хим. наук. ИХФ АН СССР/Матиенко Людмила Ивановна. – М., 1976. – 138 с.

13. Клеточный эффект при катализированном соединениями металлов распаде гидроперекисей / Л. И. Матиенко [и др.] // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1975. – № 2. – С. 287–292.

14. Влияние растворителей с подвижной связью С-Н на распад гидроперекисей в присутствии бис(ацетилацетоната) кобальта / Л. И. Матиенко [и др.] // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1975. – С. 1322–1327.

15. Sheldon, R.A. Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds in Liquid Phase / R.A. Sheldon, J.K. Kochi // *Advances in Catalysis* / Eds. D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weiz. – N. Y., 1976. – P. 235–391.

16. Sheldon, R. A. New catalytic methods for selective oxidation / R. A. Sheldon // *J. Mol. Catal.* – 1983. – Vol. 20. – P. 1–26.

17. Mimoun, H. Activation and transfer of molecular oxygen catalyzed by transition-metal complexes / H. Mimoun // *Chem. and phys. aspects of catal. oxid.* – Paris, 1980. – P. 1–73.

18. Sheldon, R. A. A history of oxygen activation: 1973-1993 / R. A. Sheldon // *The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation* / Eds. D. H. R. Barton, A. E. Martell, D. T. Sawyer. – N. Y., 1993. – P. 9–30.

19. Mlodnicka, T. Metalloporphyrin-Catalyzed Oxidation of Hydrocarbon with Dioxygen / T. Mlodnicka // *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidation* / Ed. R.A. Sheldon. – N. Y., 1994. – P. 261–295.

20. Эмануэль, Н. М. Проблемы селективного окисления углеводородов / Н. М. Эмануэль // *Успехи химии*. – 1978. № 47. – С. 1329–1396.

21. Матиенко, Л. И. Механизм самоторможения процессов окисления, катализированных соединениями никеля / Л. И. Матиенко, З. К. Майзус // *Кинетика и катализ*. – 1974. – № 15. – С. 317–322.

22. Maizus, Z. K. The Mechanism of Catalytic Oxidation of Aromatics with Nickel Compounds / Z. K. Maizus, L. I. Matienko // *Cinetique et Mecanisme des Reactions d'Oxydation Degradation et Stabilisation des Polimers : 1-er Symposium Franco-Sovietique, Moscou, Rus., 1977.* – М., 1977. – S. 128–149.

23. Влияние добавок фенола на катализированный ацетилацетонатом никеля распад гидроперекиси α -фенилэтила / Л. А. Мосолова, Л. И. Матиенко, З. К. Майзус, Э. Ф. Брин // *Кинетика и катализ*. – 1980. № 21. – С. 657–660.

24. Эмануэль, Н. М. Окисление этилбензола. Модельная реакция / Н. М. Эмануэль, Д. Гал. – М. : Наука, 1984. – 375 с.

25. Нориков, Ю. Д. Роль поверхности гетерогенного катализатора в механизме жидкофазного окисления углеводородов / Ю. Д., Нориков, Э. А. Блюмберг, Л. В. Салуквадзе // *Проблемы кинетики и катализа*. – 1975. – № 16. – С. 150–165.

26. Каталитическая активность смешанных катализаторов при окислении этилбензола / М. В. Нестеров [и др.] // *Журн. прикл. химии*. – 1979. Т. 52. – С. 1585–1589.

27. Toribio, P. P. Liquid-phase ethylbenzene oxidation in hydrocarbon with barium catalysts / P. P. Toribio, J. M. Campos-Martin, J. L. G. Fierro // *J. Mol. Catal. A : Chem.* – 2005. – Vol. 227. – P. 101–105.

28. *The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation* / Eds. D. H. R. Barton, A. E. Martell, D. T. Sawyer. – N. Y. : Plenum Press, 1993. – 488 p.

29. Mansuy, D. New Model Systems for oxygenases / D. Mansuy // *The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation*. – N. Y., 1993. – P. 347–358.
30. Karasevich, E. I. Liquid-phase oxidation of alkanes in the presence of metals compounds / E. I. Karasevich // *Reactions and Properties of Monomers and Polymers* / Eds. A. D'Amore, G. Zaikov. – N. Y., 2007. – P. 43–67.
31. Kinetics and Mechanism of Oxygen-Independent Hydrocarbon Hydroxylation by Ethylbenzene Dehydrogenase / M. Szaleinec [et al.] // *Biochemistry*. – 2007. – Vol. 46. – P. 7637–7646.
32. Weissermel, K. *Industrial Organic Chemistry* / K. Weissermel, H.-J. Arpe. – N. Y.: VCH, 1997. – 427 p.
33. Matienko, L. I. Solution of the problem of selective oxidation of alkylarenes by molecular oxygen to corresponding hydroperoxides. Catalysis initiated by Ni(II), Co(II), and Fe(III) complexes activated by additives of electron-donor mono- or multidentate extra-ligands / L. I. Matienko // *Reactions and Properties of Monomers and Polymers*. – N. Y. : Nova Science Publ. Inc., 2007. – P. 21–41.
34. Yoshikuni, T. Cerium complexes with acetate acylbis (pyrazolinone) ligands as an efficient catalyst for the oxidation of cresols by molecular oxygen / T. Yoshikuni // *J. Mol. Catal. A : Chem.* – 2002. – Vol. 187. – P. 143–147.
35. Synthesis and characterization of cobalt(III) complexes containing 2-pyridinecarboxamide ligands and their application in catalytic oxidation of ethylbenzene with dioxygen / J.-Y. Qi [et al.] // *Chem. Commun.* – 2003. – P. 1294.
36. Murahashi, S.-I. Metalloporphyrin-Catalyzed Oxidation of Alkanes with Molecular Oxygen in the presence of Acetaldehyde / S.-I. Murahashi, T. Naota, N. Komiya // *Tetrahedron Lett.* – 1995. – Vol. 36. – P. 8059–8062.
37. Komiya, N. Aerobic Oxidation of Alkanes in the presence of Acetaldehyde catalyzed by Copper-Crown Ether / N. Komiya, T. Naota, S.-I. Murahashi // *Tetrahedron Lett.* – 1996. – Vol. 37. – P. 1633–1636.
38. Rudler, H. Copper(II) –catalyzed aerobic oxidation of indane in the presence of aldehydes: intermediate formation of hydroperoxides / H. Rudler, B. Denise // *J. Mol. Catal. A : Chem.* – 2000. – Vol. 154. – P. 277–279.
39. Evans, S. Oxidation of ethylbenzene and other alkylaromatics by dioxygen catalyzed by iron(III)tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin and related iron porphyrins / S. Evans, J. R. L. Smith // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* – 200. – Vol. 2. – P. 1541–1551.
40. Selective oxidation of ethylbenzene with air catalyzed by simple μ -oxo dimeric metalloporphyrins under mild conditions in the absence of additives / C. Guo [et al.] // *J. Mol. Catal. A : Chem.* – 2003. – Vol. 192. – P. 295–302.
41. Shul'pin, G. B. Metal-catalyzed hydrocarbon oxygenations in solutions: the dramatic role of additives; a review / G. B. Shul'pin // *J. Mol. Catal. A : Chem.* – 2002. – Vol. 189. – P. 39–66.
42. Ellis, P. E. Selective air oxidation of light alkanes catalyzed by activated metalloporphyrins – the search for suprabiotic system / P. E. Ellis, J. E. Lyons // *Coord. Chem. Rev.* – 1990. – Vol. 105. – P. 181–193).
43. Lyons, J.E. // *Reactions of Alkanes with Dioxygen: Towards Suprabiotic Systems*. / J.E. Lyons, P.E. Ellis // *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidation*. / Ed. Sheldon R.A. – N.–Y., Basel, Hong Kong: Marcel: Dekker Inc., 1994. - P.297-324.
44. Grinstaff, M. W. Mechanism of catalytic oxygenation of alkanes by halogenated iron porphyrins / M. W. Grinstaff, M. G. Hill // *Science*. – 1994. – Vol. 264. – P. 1311–1313.
45. Structures, Electronic Properties, and Oxidation-Reduction Reactivity of Halogenated Iron Porphyrins / M. W. Grinstaff [et al.] // *Inorg. Chem.* – 1995. – Vol. 34. – P. 4896–4902.
46. The effect of peripheral substituents in metalloporphyrins on their catalytic activity in Lyons system / J. Haber [et al.] // *J. Mol. Catal. A : Chem.* – 2003. – Vol. 198. – P. 215–221.
47. Punniyamurthy, T. Recent Advances in Transition Metal Catalyzed Oxidation of Organic Substrates with Molecular Oxygen / T. Punniyamurthy, S. Velusamy, J. Iqbal // *Chem. Rev.* – 2005. – Vol. 105. – P. 2329–2364.
48. Mesopore-Modified Zeolites: Preparation, Characterization and Applications / Y. Tao [et al.] // *Chem. Rev.* – 2006. –Vol. 106. – P. 896–910.
49. Evans, S. Oxidation of ethylbenzene by dioxygen catalyzed by supported iron porphyrins derived from iron(III)tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin / S. Evans, J. R. L. Smith // *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.* – 2001. – Vol. 2. – P. 174–180.
50. Highly Selective Ferric Ion Sorption and Exchange by Crystalline Metal Phosphonates Constructed from Tetrakisphosphonic Acids / J. Wu [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2007. – Vol. 46. – P. 7960–7971.
51. Sankar, G. Redox solid catalysts for the selective oxidation of cyclohexane in air / G. Sankar, R. Raja, J. M. Thomas // *Catal. Lett.* – 1998. – Vol. 55. – P. 15–23.
52. Bennur, T. H. Oxidation of ethylbenzene over “neat” and zeolite-Y-encapsulated copper tri- and tetraaza macrocyclic complexes / T. H. Bennur, D. Srinivas, S. Sivasanker // *J. Mol. Catal. A : Chem.* – 2004. – Vol. 207. – P. 163–171.
53. Macrocomplexes on the basis of functionalized polyethylene glycols and copolymers of ethylene oxide and propylene oxide: Synthesis and catalysis / E. A. Karakhanov [et al.] // *J. Mol. Catal. A : Chem.* – 1996. – Vol. 107. – P. 235–240.
54. Poltowicz, J. The oxyfunctionalization of cycloalkanes with dioxygen catalyzed by soluble and supported

metalloporphyrins / J. Poltowicz, J. Haber // J. Mol. Catal. A : Chem. – 2004. – Vol. 220. – P. 43–51.

55. Мосолова, Л. А. Каталитическое действие ацетилацетоната никеля в присутствии добавок солей металлов постоянной валентности в процессах окисления / Л. А. Мосолова, Л. И. Матиенко, З. К. Майзус // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1980. – С. 278–281.

56. Мосолова, Л. А. Окисление этилбензола в α -фенилэтилгидропероксид в присутствии ацетилацетонатов различных металлов и электронодонорных комплексообразующих добавок / Л. А. Мосолова, Л. И., Матиенко // Нефтехимия. – 1985. – Т. 25. – С. 540–545.

57. Мосолова, Л. А. Активация бис(ацетилацетоната) никеля N-метилпирролидоном-2 в процессах окисления моноалкилбензолов до гидропероксидов / Л. А. Мосолова, Л. И. Матиенко, И. П. Скибида // Кинетика и катализ. – 1988. – Т. 29. – С. 1078–1083.

58. Мосолова, Л. А. Распад гидроперекиси α -фенилэтила, катализируемый бис(ацетилацетонатом) никеля в присутствии комплексообразующих электронодонорных добавок / Л. А. Мосолова, Л. И. Матиенко, З. К. Майзус // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1981. – С. 1977–1980.

59. Мосолова, Л. А. Механизм образования катализатора селективного окисления этилбензола в присутствии бис(ацетилацетоната) никеля и электронодонорного лиганда I. Оптимизация реакции окисления / Л. А. Мосолова, Л. И. Матиенко, И. П. Скибида // Кинетика и катализ. – 1987. – Т. 28. – С. 479–484.

60. Матиенко, Л. И. Селективное окисление этилбензола молекулярным кислородом. Влияние природы хелатного узла при катализе бибциклическими комплексами никеля / Л. И. Матиенко, Л. А. Мосолова // Изв. АН. Сер. хим. – 1999. – С. 55–60.

61. Мосолова, Л. А. Механизм образования катализатора селективного окисления этилбензола в присутствии бис(ацетилацетоната) никеля и электронодонорного лиганда II. Состав каталитически активного комплекса / Л. А. Мосолова, Л. И. Матиенко, И. П. Скибида // Кинетика и катализ. – 1987. – Т. 28. – С. 484–487.

62. Sagawa, T. Tryptophan Dioxygenase-like Catalysis of achiral and chiral manganese(II) porphyrins for dioxygen-inserted indol-ring opening reactions / T. Sagawa, K. Ohkubo // J. Mol. Catal. A : Chem. – 1996. – Vol. 113. – P. 269–281.

63. Crystal Structure and Mechanism of Tryptophan 2,3-Dioxygenase, a Heme Enzyme Involved in Tryptophan Catabolism and Quinolinate Biosynthesis / Y. Zhang [et al.] // Biochemistry. – 2007. – Vol. 46. – P. 145–155.

64. Dai Y., Y. Mechanistic Studies of Two Dioxygenases in the Methionine Salvage Pathway of *Klebsiella pneumoniae* / Y. Dai Y., Th. C. Pochapsky, R. H. Abeles // Biochemistry. – 2001. – Vol. 40. – P. 6379–6387.

65. Gopal, B. The Crystal Structure of a Quercetin 2,3-Dioxygenase from *Bacillus subtilis* Suggests Modulation of Enzyme Activity by a Change in the Metal Ion at the Active Site(s) / B. Gopal [et al.] // Biochemistry. – 2005. – Vol. 44. – P. 193–201.

66. Balogh-Hergovich, É. Kinetics and mechanism of the Cu(I) and Cu(II) flavonolate-catalyzed oxygenation of flavonols, Functional quercetin 2,3-dioxygenase models / É. Balogh-Hergovich, J. Kaizer, G. Speier // J. Mol. Catal. A : Chem. – 2000. – Vol. 159. – P. 215–224.

67. Матиенко, Л. И. Влияние добавок гексаметилфосфортриамида или диметилформамида на механизм катализа трис(ацетилацетонатом) железа(III) при окислении этилбензола молекулярным кислородом / Л. И. Матиенко, Л. А. Мосолова // Нефтехимия. – 2007. – Т. 47. – С. 42–51.

68. Straganz, G. D. Reaction Coordinate Analysis for β -Diketone Cleavage by the Non-Heme Fe²⁺-Dependent Dioxygenase Dke 1 / G. D. Straganz, B. Nidetzky // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – Vol. 127. – P. 12306–12314.

69. Structural Characterization of a β -Diketone Hydrolase from Cyanobacterium *Anabaena sp.* PCC 7120 in Naïve and Product-Bound Forms, a Coenzyme A-Independent Member of the Crotonase Suprafamily / J.P. Bennett [et al.] // Biochemistry. – Vol. 46. – 2007. – P. 137–144..

70. Binnemans, K. Ionic Liquid Crystals / K. Binnemans // Chem. Rev. – 2005. – Vol. 105. – P. 4148–4204.

71. Демлов, Е. В. Влияние структуры межфазного катализатора на селективность реакции / Е. И. Демлов // Изв. АН. Сер. хим. – 1995. – С. 2094–2101.

72. Pârvulescu, V.I. Catalysis in Ionic Liquids / V. I. Pârvulescu, Ch. Hardacre // Chem. Rev. – 2007. – Vol. 107. – P. 2615–2665.

73. Dyson, P. J. Transition metal chemistry in ionic liquids / P. J. Dyson // Trans. Met. Chem. – 2002. – Vol. 27. – P. 353–358.

74. Dakka, J. Quaternary Ammonium Salts as Bifunctional Catalysts in the Oxybromination of Aromatic Compounds by Aqueous Hydrogen Bromide / Hydrogen Peroxide / J. Dakka, Y. Sasson // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1987. – P. 1421–1430.

75. Barak, J. Dual-function phase-transfer catalysis in metal-assisted oxidation by hydrogen peroxide of styrene to benzaldehyde, acetophenone / J. Barak, Y. Sasson // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1987. – P. 1266–1267.

76. Haruštiak, M. Kinetics and mechanism of cobalt bromide catalyzed oxidation of p-xylene in the presence of phase transfer catalysts / M. Haruštiak, M. Hrones, J. Ilavsky // J. Mol. Catal. – 1989. – Vol. 53. – P. 209–217.

77. Особенности жидкофазного окисления кумола молекулярным кислородом в присутствии солей Cu(II) в обратных мицеллярных системах / Л. П. Паничева [и др.] // Нефтехимия – 1994. – Т. 34. – С. 171–179.
78. Влияние поверхностно-активных веществ на окисление этилбензола. 4. Катализ окисления этилбензола цетилтриметиламмоний бромидом в сочетании с ацетилацетонатом кобальта(II) / Т. В. Максимова [и др.] // Нефтехимия. – 2001. – Т. 41. – С. 289–293.
79. Satpathy, Ms. M. Anion Complexes of Nickel(II) and Copper(II) Containing Uni-negative Bidentate Ligands / Ms. M. Satpathy, B. Pradhan // Asian J. Chem.. – 1997. – Vol. 9. – P. 873–876.
80. Specific-heat measurements on the quasi-one-dimensional magnet (CH₃)₄NNiBr₃ / H. Yamaguchi [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. – 1998. – Vol. 177-181. – P. 750–751.
81. Buschmann, H.-J. The complexation of some amino acids by isomers of dicyclohexano-18-crown-6 and 18-crown-6 in methanol / H.-J. Buschmann, L. Mutihac // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. – 2002. – Vol. 42. – P. 193–195.
82. Cammack, R. Nickel in Metalloproteins / R. Cammack // Inorg. Chem. – N. Y., London, Tokyo, Toronto, 1988. – P. 297–333.
83. Halcrow, M. A. Biomimetic Chemistry of Nickel / M. A. Halcrow, G. Chistou // Chem. Rev. – 1994. – Vol. 94. – P. 2421–2481.
84. Kolodziej, A. F. The Chemistry of Nickel-Containing Enzymes / A. F. Kolodziej // Progress in Inorganic Chemistry / Ed. K.D. Karlin. – N. Y., Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1994. – P. 493–597.
85. Lamble, S. E. Electrochemical Potential-Step Investigation of the Aerobic Interconversions of [NiFe]-Hydrogenase from *Allochrochromatium vinosum*: Insights into the puzzling Difference between Unready and Ready Oxidized Inactive States / S. E. Lamble, S. P. J Albracht., F. A. Armstrong // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – Vol. 126. – P. 14899–14909.
86. Pelmeshnikov, V. Nickel Superoxide Dismutase Reaction Mechanism Studied by Hybrid Density Functional Methods / V. Pelmeshnikov, E. M. Siegbahn Per // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – Vol. 128. – P. 7466–7477.
87. Бельский, В. К. Структурно-химические аспекты комплексообразования в системах галогенид металла – макроциклический полиэфир / В. К. Бельский, Б. М. Булычёв // Успехи химии. – 1999. – Т. 68. – С. 136–153.
88. Models for Enzyme Analogue Catalysis and Inhibition / H. - J. Schneider [et al.] // Nucleophilicity. – Washington, 1987. – P. 482.
89. Clark, J. H. Hydrogen Bonding in Organic Synthesis. Part 6. C-Alkylation of β-Dicarbonyl Compounds using Tetra-alkylammonium Fluoride/ J. H. Clark, J. M. Miller // J. Chem. Soc. Perkin Trans. – 1977. – P. 1743–1750.
90. Мосолова, Л. А. Композиционные катализаторы окисления этилбензола на основе бис(ацетилацетоната) никеля(II) и катализаторов межфазного переноса в качестве лигандов. Сообщение 1. Макроциклические полиэфиры / Л. А. Мосолова, Л. И. Матиенко, И. П. Скибида // Изв. АН. Сер. хим. – 1994. – С. 1406–1411.
91. Матиенко, Л. И. Механизм селективного окисления этилбензола молекулярным O₂, катализируемого комплексами никеля (II), кобальта (II) и железа (III) с макроциклическими полиэфирами / Л. И. Матиенко, Л. А. Мосолова // Успехи в области гетерогенного катализа и гетероциклов. – М., 2006. – С. 235–260.
92. Мосолова, Л. А. Композиционные катализаторы окисления этилбензола на основе бис(ацетилацетоната) никеля(II) и катализаторов межфазного переноса в качестве лигандов. Сообщение 2. Четвертичные соли аммония / Л. А. Мосолова, Л. И. Матиенко, И. П. Скибида // Изв. АН. Сер. хим. – 1994. – С. 1412–1416.
93. Matienko, L. I. Selective oxidation of ethylbenzene with dioxygen into α-phenylethylhydroperoxide. Modification of catalyst activity of Ni(II) and Fe(III) complexes upon addition of quaternary ammonium salts as exoligands / L. I. Matienko, L. A. Mosolova // New Aspects of Biochemical Physics. Pure and Applied Sciences / Eds. S. D. Varfolomeev, E. B. Burlakova, A. A. Popov, G. E. Zaikov. – N. Y., 2007. – P. 95–112.
94. Голодов, В. А. Синергические явления в катализе / В. А. Голодов // Росс. хим. журн. – 2000. – Т. 44. – С. 4557.
95. A bridged high-spin complex bis-[Ni(II)(rac-5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)]-2,5-pyridinedicoboxylate diperchlorate monohydrate / E. V. Basiuk [et al.] // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. – 2000. – Vol. 38. – P. 45–56.
96. Dinickel complexes bridged by unusual (N,O,O)-coordinated α-amino acids: Synthesis, structural characterization and magnetic properties / L. Wang [et al.] // Trans. Met. Chem. – 2004. – Vol. 29. – P. 411–418.
97. Li, Q. Inclusion compounds of thiourea and paralkylated ammonium salts. Part VII. Hydrogen-bonded host lattices constructed from thiourea and anionic species derived from benzoic acid / Q. Li, T. C. W. Mak // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. – 1999. – Vol. 35. – P. 621–636.

98. Матиенко, Л.И. Окисление этилбензола молекулярным кислородом в присутствии каталитических систем на основе трис(ацетилацетоната) железа(III). I. Механизм катализированного Fe(III)(acac)₃ окисления этилбензола молекулярным кислородом / Л. И. Матиенко, Л. А. Мосолова // Кинетика и катализ. – 2005. – Т. 46. – С. 354–359.
99. Matienko, L. I. Selective Ethylbenzene Oxidation into α -Phenylethylhydroperoxide with Dioxygen in the Presence of Triple catalytic systems Including Bis (Acetylacetonate) Ni(II) and Additives of Electron-Donor Compound L² and Phenol as Exo Ligands / L. I. Matienko, L. A. Mosolova // Chemical Physics and Physical Chemistry: Step Into The Future / Eds. G. E. Zaikov and G. Kirshenbaum. – N. Y., 2007. – P. 57–66.
100. Gutmann, V. Solvent effect of reactivities of organometallic compounds / V. Gutmann // Coord. Chem. Revs. – 1976. – Vol. 8. – P. 225–255.
101. Borovik, A. S. Bioinspired Hydrogen Bond Motifs in Ligand Design: The Role of Noncovalent Interactions in Metal Ion Mediated Activation of Dioxygen / A. S. Borovik // Acc. Chem. Res. – 2005. – Vol. 38. – P. 54–61.
102. Holm, R. H. Biomimetic Inorganic Chemistry / R. H. Holm, E.I. Solomon // Chem. Rev. – 2004. – Vol. 104. – P. 347–348.
103. Structural and Functional Characterization of Second-Coordination Sphere Mutants of Soybean Lipoxygenase-1 / D. R. Tomchick [et al.] // Biochemistry. – 2001. – Vol. 40. – P. 7509.
104. Stereochemistry of cooperative mechanisms in hemoglobin / M. F. Perutz [et al.] // Acc. Chem. Res. – 1987. – Vol. 20. – P. 309–321.
105. The catalytic Pathway of Cytochrome P450cam at Atomic Resolution / I. Schlichting [et al.] // Science. – 2000. – Vol. 287. – P. 1615–1622.
106. A Modular Approach toward Regulating the Secondary Coordination Sphere of Metal Ions: Differential Dioxygen Activation Assisted by Intramolecular Hydrogen Bonds / R. L. Lucas [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – Vol. 128. – P. 15476–15489.
107. Monomeric Iron(II) hydroxo and Iron(III) Dihydroxo Complexes Stabilized by Inter molecular Hydrogen Bonding / L. Benisvy [et al.] // Inorg. Chem. – 2006. – Vol. 45. – P. 2403–2405.
108. Synthesis and Characterization of the Benzoylformate Ferrous Complexes with the Hindered Tris(pyrazolyl)borate Ligand as a Structural Model for Mononuclear Non-Heme Iron Enzymes / S. Hikichi [et al.] // Inorg. Chem. – 1997. – Vol. 36. – P. 4539–4547.
109. Structural and Spectroscopic Feature of a cis (Hydroxo)-Fe(III)-(Carboxylato) Configuration as an Active Site Model for Lipoxygenases / S. Ogo [et al.] // Inorg. Chem. – 2002. – Vol. 41. – P. 5513–5520.
110. Utilization of Hydrogen Bonds To Stabilize M-O(H) Units: Synthesis and Properties of Monomeric Iron and Manganese Complexes with Terminal Oxo and Hydroxo Ligands / C. E. MacBeth [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – Vol. 126. – P. 2556–2567.
111. Nekipelov, V. M. Outer-sphere coordination of organic molecules to electric neutral metal complexes / V. M. Nekipelov, K. I. Zamaraev // Coord. Chem. Revs. – 1985. – Vol. 61. – P. 185–240.
112. Катализ реакции образования уретана при внутри- и внешнесферной координации реагентов триацетилацетонатом железа / О.В. Нестеров [и др.] // Кинетика и катализ – 1980. – Т. 21. – С. 1238–1245.
113. Uehara, K. Bis(acetylacetonato) metal(II) –Catalyzed Addition of Acceptor Molecules to Acetylacetonate / K. Uehara, Y. Ohashi, M. Tanaka // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1976. – Vol. 49. – P. 1447–1448.
114. Catalytic addition of electrophiles to β – dicarbonyles / J. H. Nelson [et al.] // Fundamental research in homogeneous catalysis. Vol. 3. – N.Y.-L., 1979. – P. 921–939.
115. Mass spectrometric behavior of bis(cyanoimino- β -carbonylenolato)nickel(III) complexes / S. Daolio [et al.] // Inorg. Chem. – 1984. – Vol. 23. – P. 4750–4752.
116. Matienko, L. I. Modeling of Catalytic of Complexes Fe(II,III)(acac)_n with R₄NBr or 18-Crown-6 in the Ethylbenzene Oxidation by Dioxygen in the Presence of Small Amounts of H₂O / L. I. Matienko, L.A. Mosolova // Success in Chemistry and Biochemistry / Ed. G. E. Zaikov. – N. Y., 2009. – P. 505–520.
117. Матиенко, Л. И. Влияние малых концентраций H₂O на механизм окисления этилбензола молекулярным кислородом, катализируемого комплексами ацетилацетонатов Fe(II,III) с макроциклическим полиэфиром 18-краун-6 / Л. И. Матиенко, Л. А. Мосолова // Нефтехимия. – 2008. – Т. 48. – С. 368–377.
118. Klibanov, A. M. Asymmetric Transformations catalyzed by enzymes in organic solvents / A. M. Klibanov // Acc. Chem. Res. – 1990. – Vol. 23. – P. 114–120.
119. Ball, Ph. Water as an Active Constituent in Cell Biology / Ph. Ball // Chem. Rev. – 2008. – Vol. 108. – P. 74–108.
120. The Effect of a Water Molecule on the Mechanism of Formation of Compound 0 in Horseradish Peroxidase / E. Derat [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – Vol. 129. P. 6346–6347.
121. Modulation of the Axial Water Hydrogen-Bonding Properties by Chemical Modification of the Substrate in Resting State, Substrate-Bound Heme Oxygenase from *Neisseria meningitidis*; Coupling to the

- Distal H-Bond Network via Ordered Water Molecules / Li-Hua [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – Vol. 128. – P. 6391–6399.
122. Alkyl Peroxides Reveal the Ring Opening Mechanism of Verdoheme Catalyzed by Heme Oxygenase / T. Matsui [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – Vol. 130. – P. 4220–4221.
123. Clarification of the Role of Water in Proline-Mediated Aldol Reactions / N. Zotova [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – Vol. 129. – P. 15100–15101.
124. Water as Nucleophile in Palladium-Catalyzed Oxidative Carbohydroxylation of Allene-Substituted Conjugated Dienes / J. Piera [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – Vol. 129. – P. 14120–14121.
125. Extradiol Oxygenation of 3,5-Di-tert-butylcatechol with O₂ by Iron Chlorides in Tetrahydrofuran-Water as a Model Reaction for Catechol-2,3-dioxygenases / T. Funabiki [et al.] // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1994. – P. 1453–1454.
126. Demlov, E. Phase-transfer catalysis / E. Demlov, Z. Demlov. – M. : Mir Press, 1987. – 485 p.
127. Evans, D. A. Scope and Mechanism of Enantioselective Michael Additions of 1,3-Dicarbonyl Compounds to Nitroalkenes Catalyzed by Nickel(II)-Diamine Complexes / D. A. Evans, Sh. Mito, D. Seidel // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – Vol. 129. – P. 11583–11592.
128. Mechanisms of nucleophilic addition to activated double bonds: 1,2- and 1,4- Michael addition of ammonia / L. Pardo [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – Vol. 115. – P. 8263–8269.
129. Csanyi, L. J. Investigation of the catalytic behavior of ion-pair complexes of vanadium(V) in the liquid-phase oxidation of hydrocarbons with molecular O₂ / L. J. Csanyi, K. Jaky, G. Galbacs // J. Mol. Catal. A : Chem. – 2000. – Vol. 164. – P. 109–124.
130. Onium-decavanadate ion-pair complexes as catalysts in the oxidation of hydrocarbons by O₂, / L. J. Csanyi [et al.] // J. Mol. Catal. A : Chem. – 2003. – Vol. 195. – P. 101–111.
131. The role of onium salts in the oxidation of hydrocarbons by O₂ catalyzed by cationic phase-transfer reagents / L. J. Csanyi [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2000. – Vol. 2. – P. 3801–3805.
132. Э.М. Курамшин, М.В. Кочинашвили, С.С. Злотский, Д.П. Рахманкулов, Влияние краун-эфиров на гомогенно-каталитическое окисление 1,3-диоксолана, Докл. АН СССР, 279, 1392-1393 (1984).
133. Wu, Hui-Fen. Study of Host – Guest Complexation of Alkaline Earth Metal Ion, Aluminium Ion and Transition Metal Ions with Crown Ethers by Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry / Hui-Fen Wu, Li-Wei Chen // J. Chin. Chem. Soc. – 1998. – Vol. 45. – P. 689–699.
134. Jaguar-Grodzinski, J. Protonation of Macrocyclic Polyethers / J. Jaguar-Grodzinski // Isr. J. Chem. – 1985. – Vol. 25. – P. 39.
135. Arasasingham, R. D. Detection of Alkylperoxy and Ferryl, (Fe^{IV}=O)²⁺, Intermediates during the Reaction of tert-Butyl Hydroperoxide with Iron Porphyrins in Toluene Solution / R. D. Arasasingham, Ch. R. Cornman, A. L. Balch // J. Am. Chem. Soc. – 1989. – Vol. 111. – P. 7800–7805.
136. Syntheses, structures and Reactivities of Cobalt(III)-Alkylperoxy Complexes and Their Role in Stoichiometric and Catalytic Oxidation of hydrocarbon / F. A. Chaves [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1998. – Vol. 120. – P. 9015–9027.
137. On the chemical properties of the transient complexes L_mMⁿ⁺¹-OOR. Part I. The case of (2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-1,3,8,10-tetraene)(H₂O)Co^{III}-OOCH₃²⁺ / E. Solomon-Rapaport [et al.] // Inorg. Chim. Acta. – 2000. – Vol. 299, № 1. – P. 41-46.
138. Семенченко, А. Е. Реакции циклогексилпероксирадикалов со стеаратами переходных металлов / А. Е. Семенченко, В. М. Соляников, Е. Т. Денисов // Журн. физ. химии. – 1973. – Т. 47. – С. 1148–1151.
139. Graddon, D. P. Divalent Transition metal β-keto-enolate complexes as Lewis acids / D. P. Graddon // Coord. Chem. Rev. – 1969. – Vol. 4. – P. 1–28.
140. Алексеевский, В. А. Исследование комплексообразования β-дикетонатов 3d-металлов с аминами / В. А. Алексеевский // Проблемы химии и применения β-дикетонатов металлов. – М., 1982. – С. 65–77.
141. Thermodynamics of ligand and oxygen binding to cobalt protoporphyrin IX dimethyl ester in toluene solution / D. V. Stynes [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1973. – Vol. 95. – P. 1796–1801.
142. Oxygen binding to iron porphyrins. An ab Initio calculation / A. Dedieu [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1976. – Vol. 98. – P. 3717–3718.
143. Iron(II)/ Hydroperoxide (Fenton Reagent) – induced Activation of Dioxygen for (A) the Direct Ketonization of Methylenic Carbon and (B) the Dioxygenation of cis-Stilbene / Ch. K. Kang [et al.] // Bioorg. and Medic. Chem. – 1991. – Vol. 1. – P. 125–140.
144. Matsushita, T. Mn(III)L_x/t-BuOOH - induced activation of dioxygen for the Dioxygenation of cyclohexene / T. Matsushita, D. T. Sawyer, A. Sobkowiak // J. Mol. Catal. A : Chem. – 1999. – Vol. 137. – P. 127.