



УДК 66.065.5
ББК 34

**МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ КАТАЛИЗ
В СЕЛЕКТИВНОМ ОКИСЛЕНИИ АЛКИЛАРЕНОВ
МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ.
РОЛЬ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ НАНОСТРУКТУР
В МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИЗА КОМПЛЕКСАМИ НИКЕЛЯ
 $Ni^{II}(acac)_2 \cdot MST \cdot PhOH$ ($MST = Na, Li$)**

Матиенко Людмила Ивановна

Доктор химических наук, заведующая лабораторией
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН
matienko@sky.chph.ras.ru
ул. Косыгина, 4, 119991 Москва, Российская Федерация

Мосолова Лариса Алексеевна

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН
matienko@sky.chph.ras.ru
ул. Косыгина, 4, 119991 Москва, Российская Федерация

Бинюков Владимир Иванович

Кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН
bin707@mail.ru
ул. Косыгина, 4, 119991 Москва, Российская Федерация

Заиков Геннадий Ефремович

Доктор химических наук, профессор, заведующий отделом
биологической и химической физики полимеров
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН
chembio@sky.chph.ras.ru
ул. Косыгина, 4, 119991 Москва, Российская Федерация

Аннотация. Обсуждается селективное каталитическое окисление алкиларенов молекулярным кислородом в соответствующие гидропероксиды с применением предложенного авторами метода модификации гомогенных катализаторов, комплексов никеля, добавками экстра лигандов – модификаторов. Рассматривается феномен необычно высокой каталитической активности тройных комплексов $Ni^{II}(acac)_2 \cdot L^2 \cdot PhOH$,

включающих в качестве активирующих лигандов электронодонорный лиганд L^2 и фенол, формирующихся *in situ* в процессе селективного окисления этилбензола молекулярным кислородом в α -фенилэтилгидропероксид (ФЭГ) в присутствии трехкомпонентной системы $\{Ni^{II}(acac)_2 + L^2 + PhOH\}$. Исследуется механизм действия тройных комплексов $Ni^{II}(acac)_2 \cdot MSt \cdot PhOH$ ($MSt = NaSt, LiSt$) в процессе селективного окисления этилбензола. С использованием метода АСМ (Атомно-силовой микроскопии) анализируется возможность образования устойчивых супрамолекулярных структур на основе тройных комплексов $Ni^{II}(acac)_2 \cdot MSt \cdot PhOH$, с металлолигандом MSt в качестве L^2 .

Ключевые слова: гомогенный катализ, окисление, молекулярный кислород, этилбензол, α – фенилэтилгидропероксид, бис(ацетилацетонат) никеля (II), PhOH, N-метилпирролидон-2, MSt ($MSt = NaSt, LiSt$), метод АСМ, супрамолекулярные наноструктуры.

Введение

Селективное окисление углеводородов в целевые продукты с использованием в качестве окислителя молекулярного кислорода является приоритетным направлением катализа и предполагает использование металлокомплексных катализаторов. Одной из наиболее трудных задач является селективное окисление углеводородов в гидропероксиды, являющиеся первичными продуктами окисления. Высокая каталитическая активность большинства используемых катализаторов в распаде ROOH не позволяла до настоящего времени предложить селективные катализаторы окисления в гидропероксиды [1; 9; 10]. Вместе с тем, проблема селективного окисления алкиларенов, таких как этилбензол и кумол в ROOH, требует создания эффективных катализаторов этих процессов в связи с использованием ROOH в многотоннажных производствах (10^6 тонн/год) – мономеров пропиленоксида и стирола (α -фенил этил гидропероксид (ФЭГ)), или – фенола и ацетона (гидропероксид кумила) [1]. Кроме реализованных в работах авторов каталитических систем до настоящего времени не были предложены эффективные катализаторы селективного окисления этилбензола в α -фенил этил гидропероксид, хотя процесс окисления этилбензола хорошо изучен, ему посвящено большое число публикаций и монографий [1; 9; 10].

В последние десятилетия возрос интерес к ферментативному катализу и исследованию возможности моделирования биологических систем, способных проводить селективное внедрение атомов кислорода по C–H

связи органических молекул (моно- и диоксигеназы) [9; 10]. Механизм действия диоксигеназ, известных в настоящее время, которые катализируют окисление ограниченного числа относительно активных субстратов, используется в биомиметическом катализе, главным образом, для региоселективного окисления легко окисляемых углеводородов – спиртов, альдегидов, фенолов и других. К сожалению, неизвестны диоксигеназы, способные осуществлять реакции диоксигенирования алканов [9; 10].

До недавнего времени соединениям никеля в качестве гомогенных катализаторов окисления углеводородов уделялось значительно меньше внимания, чем соединениям таких металлов, как, например, кобальт, марганец, медь. Вместе с тем, для решения проблемы управления скоростью и селективностью процессов окисления алкиларенов в соответствующие гидропероксиды соединения никеля в качестве катализаторов представлялись наиболее перспективными, поскольку никелевый катализатор менее эффективен в распаде гидропероксида по сравнению с соединениями кобальта, меди [9; 10].

В наших работах впервые проведено систематическое исследование механизма катализа комплексами никеля реакций окисления алкиларенов молекулярным кислородом в отсутствие и в присутствии лигандов-модификаторов [1; 9; 10].

Катализ процессов окисления комплексами никеля, исследование структуры и каталитической активности комплексов никеля вызывают повышенный интерес исследователей в последние годы в связи с открытием

никельсодержащих ферментов. Это, например, уреазы с биядерным комплексом никеля с N/O-донорными лигандами в составе активного центра фермента; окислительно-восстановительные ферменты метил-S-коэнзим-M-редуктазы с кофактором тетра-аза-макроциклическим комплексом никеля с гидрокорфином, Ni(I)F₄₃₀, [NiFe] гидрогеназы с комплексом Ni(III) в составе активного центра; никельсодержащий фермент супероксиддисмутаза, включающий каталитический цикл Ni(II) ↔ Ni(III) [9; 10]. Поэтому весьма актуальным является исследование механизма активации комплексов никеля с помощью добавок различных электронодонорных лигандов, в том числе макроциклических полиэфиров, моделирующих активные центры ферментов.

В работах Л.И. Матиенко было установлено, что соединения никеля катализируют окисление этилбензола в α-фенил этил гидропероксид (ФЭГ) с достаточно высокой селективностью ($S_{\text{ФЭГ}}: [\text{ФЭГ}] / \Delta[\text{RH}] \cdot 100 \% = 70 \%$), на начальных стадиях процесса ($C = \Delta[\text{RH}] / [\text{RH}]_0 \cdot 100 \% \sim 2 \%$). Однако катализатор быстро дезактивируется, происходит превращение соединения никеля из катализатора в ингибитор. При катализе окисления этилбензола бис(ацетилацетонатом) никеля(II) установлено, что ингибирующей частицей является комплекс Ni^{II}(асас)₂ с фенолом (PhOH), который образуется в ходе реакции. Комплекс разрушает гидропероксид гетеролитически, и реагирует с радикалами RO₂·, обрывая цепи окисления [13].

Установлено, что смеси Ni(II)(асас)₂ с фенолами (простым или 4-трет. бутилфенолом) являются эффективными ингибиторами реакций окисления углеводородов различных классов – алкилароматических и парафиновых [9].

На основании исследованного механизма ингибирующей функции комплексов никеля в процессах окисления (этилбензола, кумола) Л.И. Матиенко с соавторами [1; 10] впервые был предложен метод модификации катализатора добавками разнообразных электронодонорных лигандов, который позволил не только реактивировать никелевый катализатор, но и значительно увеличить его активность в качестве катализатора селективного окисления алкиларенов в гидропероксиды.

Механизм действия лигандов-модификаторов был установлен, и были сконструированы новые эффективные катализаторы селективного окисления этилбензола в ФЭГ [1; 10]. Наиболее эффективными бинарными системами в качестве катализаторов окисления этилбензола в ROOH являются {ML^I_n + L²} (M = Ni, L¹ = асас, епатас ионы, L² – краун-эфиры, четвертичные соли аммония). Механизм их действия связан с формированием в ходе реакции активных первичных комплексов (M^{II}L¹₂)_x(L²)_y (I макро стадия окисления) и гетеролигандных комплексов M^{II}L¹_x(L¹_{ox})_z(L²)_n (L¹_{ox} – (OAc) ион) (II макро стадия окисления) [1; 9; 10].

Как правило, при подборе подходящих аксиальных лигандов-модификаторов L², контролирующих активность и селективность металлокомплексных гомогенных катализаторов, внимание исследователей сфокусировано, главным образом, на стерических и электронных свойствах L². При этом наименее исследованы взаимодействия во внешней координационной сфере и роль водородных связей, которыми обычно трудно управлять [5].

Феномен значительного увеличения параметров C (степень конверсии при S_{ФЭГ} ~ 90 %) и максимальной концентрации гидропероксида ([ФЭГ]_{max}) в случае окисления этилбензола молекулярным кислородом в присутствии трехкомпонентной системы {Ni^{II}(асас)₂+L²+PhOH}, по сравнению с катализом бинарной системой {Ni^{II}(асас)₂+L²} открыт в наших работах. Полученные синергические эффекты увеличения параметров C, [ФЭГ]_{max} при введении ингибитора фенола в каталитическую систему {Ni^{II}(асас)₂+L²} свидетельствовали о необычной каталитической активности образующихся тройных комплексов Ni^{II}(асас)₂ · (L²) · (PhOH) [1; 9; 10]. Таким образом, нами был установлен феномен двойкой роли фенола, координирующегося с комплексом никеля. В отсутствие лиганда L² фенол выступает в роли дезактивирующего агента, а комплексы Ni^{II}(асас)₂ · PhOH являются эффективными ингибиторами окисления [1; 10]. Тройные комплексы никеля, включающие электронодонорный лиганд L² и фенол (L³), Ni^{II}(асас)₂ · L² · PhOH, – эффективные катализаторы окисления этилбензола в ФЭГ.

Аналізу механізму окислення етилбензола, каталізуемого трійними системами $\{Ni^{II}(acac)_2 + L^2 + PhOH\}$, дослідженню можливості формування активних устійливих супрамолекулярних структур на основі трійних комплексів $Ni^{II}(acac)_2 \cdot MSt \cdot PhOH$ ($MSt = NaSt, LiSt$) посвячена ця робота.

1. Экспериментальная часть

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

Анализ продуктов окисления. α-Фенил этил гидропероксид анализировали йодометрически. Побочные продукты: метилфенилкарбинол (МФК), ацетофенон (АФ) и фенол (PhOH), – также как и содержание RH в процессе окисления этилбензола исследовали методом ГЖХ [8]. Концентрацию [PhOH] в продуктах окисления этилбензола определяли как $\{[PhOH] - [PhOH]_0\}$, [PhOH] – концентрация фенола в образцах, исследованных ГЖХ, $[PhOH]_0$ – концентрация фенола, добавленного в реакционную систему.

Общую скорость процесса определяли по скорости накопления продуктов окисления. Была установлена корреляция между расходом RH и накоплением продуктов: $\Delta[RH] = [ФЭГ] + [P] + [PhOH]$, где $P = АФ + МФК$.

Общую скорость окисления этилбензола (w) и скорости накопления продуктов (w_p) определяли с точностью $\pm 0,5-5\%$ методом Wilkinson'a, описанным в [6; 8]. Каталитическое окисление этилбензола молекулярным кислородом было выполнено в двухфазной системе O_2 – раствор при кинетическом контроле.

Последовательность образования продуктов ФЭГ, АФ, МФК определяли из зависимости соотношения скоростей накопления продукта при $t \rightarrow 0$. Изменение этих отношений во времени оценивали графическим дифференцированием [6; 8].

AFM SOLVER P47/SMENA/ с кремниевым кантилевером NSG11S (NT MDT) с радиусом кривизны 10 нм, высотой наконечника 10–15 μm и углом конуса $\leq 22^\circ$ использованы в контактном режиме с резонансной частотой 150 кГц.

Гидрофобная химически модифицированная кремниевая поверхность была использована с целью исследования возможности связывания с поверхностью и дальнейшего роста за счет межмолекулярных H-связей супрамолекулярных наноструктур на основе биметаллических гетеролигандных трійных $Ni^{II}(acac)_2 \cdot MSt \cdot PhOH$ комплексов. Насыщенный раствор комплекса $Ni^{II}(acac)_2 \cdot MSt \cdot PhOH(1:1:1)$ в хлороформе ($CHCl_3$) был помещен на поверхность, выдерживался некоторое время, а затем растворитель удалялся с поверхности методом центрифугирования.

В ходе сканирования исследуемых образцов было обнаружено, что наноструктуры фиксируются на поверхности благодаря H-связям и наблюдается формирование супрамолекулярных наноструктур с большой высотой и объемом за счет H-связей и, возможно, других нековалентных взаимодействий.

3. Обсуждение результатов

Как упомянуто выше, мы наблюдали явление значительного увеличения эффективности реакции окисления этилбензола молекулярным кислородом в α-фенилэтилгидропероксид (ФЭГ) в присутствии трійных систем $\{Ni^{II}(acac)_2 + L^2 + PhOH\}$ ($L^2 = MP, MSt$ ($M = Na, Li$), ГМФА): степени конверсии C (при $S_{ФЭГ} \sim 90\%$) и содержания гидропероксида ($[ФЭГ]_{max}$), по сравнению с катализом бинарными системами $\{Ni^{II}(acac)_2 + L^2\}$. При катализе трійной системой величина $S_{ФЭГ}$ высока как в начале реакции, так и при существенной глубине процесса (при $C \gg 10\%$) в отличие от катализа бинарной системой $\{Ni^{II}(acac)_2 + L^2\}$, для которой на зависимости $S_{ФЭГ}$ от C есть четкий экстремум: $S_{ФЭГ, max} \sim 90\%$ при $C \sim 8-10\%$.

Лучшие результаты были получены в случае применения системы, включающей NaSt в качестве L^2 . Параметры $C > 35\%$ (при $S_{ФЭГ, max} \sim 90\%$), концентрация $[ФЭГ]_{max} = 1,6 - 1,8$ моль/л (~ 27 масс. %), $S \cdot C \gg 30,1 \cdot 10^2$ (%), намного выше, чем при катализе другими трійными каталитическими системами $\{Ni^{II}(acac)_2 + L^2 + PhOH\}$ и наиболее активными бинарными системами (см. табл. 1) [1; 9; 10]. Эти данные и результаты, полученные при использовании других эффективных трій-

ных систем ($L^2 = \text{LiSt}$, 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 [1; 9; 10].

Механизм селективного окисления этилбензола молекулярным кислородом в α -фенилэтилгидропероксид в присутствии тройных систем исследовался нами ранее на примере системы $\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 + \text{МП} + \text{PhOH}\}$ (МП = N-метилпирролидон-2) [5]. Полученные синергические эффекты увеличения параметра $S^{\sim} \cdot C$ при катализе системой $\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 + \text{МП}\}$ в присутствии ингибитора фенола свидетельствовали о необычной каталитической активности образующихся тройных комплексов $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 \cdot (L^2) \cdot (\text{PhOH})]$. Для оценки каталитической активности комплексов никеля в качестве катализаторов окисления этилбензола в α -фенил этил гидропероксид мы предложили использовать параметр $S^{\sim} \cdot C$. Здесь S^{\sim} – усредненная 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 некатализируемого окисления этилбензола. Значения се-

ллективности оценивались в границах: $S_0 \leq S \leq S_{\text{lim}}$ ($S_{\text{max}} > 80\%$) [1; 9; 10].

Зависимость $S^{\sim} \cdot C$ от концентрации [МП] (при условиях $[\text{PhOH}] = [\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2] = \text{const} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) имеет экстремум $(S^{\sim} \cdot C)_{\text{max}} \sim 17,5 \cdot 10^2 (\%, \%)$ (при $[\text{МП}] = 7 \cdot 10^{-2}$ моль/л, что соответствует образованию комплексов $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 \cdot \text{МП}$ (1:1) (в отсутствие PhOH)). Аналогичная экстремальная зависимость $S^{\sim} \cdot C$ от концентрации $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2]$ наблюдалась при $[\text{PhOH}] = \text{const} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $[\text{МП}] = \text{const} = 7 \cdot 10^{-2}$ моль/л ($(S^{\sim} \cdot C)_{\text{max}} = 17,47 \cdot 10^2 (\%, \%)$ при $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Зависимость $S^{\sim} \cdot C$ от концентрации [PhOH] (при $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2] = \text{const} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $[\text{МП}] = \text{const} = 7 \cdot 10^{-2}$ моль/л) достигает экстремума $(S^{\sim} \cdot C)_{\text{max}} = 17,5$ и $18,12 \cdot 10^2 (\%, \%)$ при двух значениях $[\text{PhOH}] = 3 \cdot 10^{-3}$ и $4,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, соответственно (см. рис. 1). Анализ кинетических закономерностей окисления этилбензола, катализируемого двумя системами $\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 (3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) + \text{МП} (7 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}) + \text{PhOH}\}$ ($[\text{PhOH}] = 3 \cdot 10^{-3}$ или $4,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л), вызваны различными начальными условиями формирования тройных комплексов [1; 9; 10].

Таблица 1

Катализ окисления этилбензола в ФЭГ многокомпонентными системами на основе комплексов никеля, смоделированных в наших работах

Кат	$S_{\text{ФЭГ}} (\%)$	$C_{\text{ФЭГ}} (\%)$	$[\text{ФЭГ}]_{\text{max}} (\text{mass}\%)$
$\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{enacac})_2 + 1 \text{ 8-краун-6}\}$	≥ 90	20	25
$\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 + 1 \text{ 8-краун-6}\}$	≥ 90	20	22
$\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 + \text{Me}_4\text{NBr}\}$	≥ 90	22	21
$\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 + \text{NaSt}(\text{LiSt}) + \text{PhOH}\}$	90	35	27
$\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 + \text{N-метилпирролидон-2} + \text{PhOH}\}$	90	21	21
Промышленный способ получения ФЭГ (окисление этилбензола O_2 или воздухом, давление $P=35 \text{ bar}$, $120-140 \text{ }^\circ\text{C}$)	87	15-17	–
Известные катализаторы окисления этилбензола (гомогенные и гетерогенные)	≥ 90	5	–

При катализе тройной системой с малой концентрацией фенола $[\text{PhOH}] = 4.6 \cdot 10^{-4}$ моль/л наблюдается быстрое увеличение концентрации фенола до $[\text{PhOH}] \sim (3-5) \cdot 10^{-3}$ моль/л. 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 $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{асас})_2 \cdot (\text{L}^2) \cdot (\text{PhOH})$.

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 $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{асас})_2 \cdot \text{МП}$ [8]. Это предположение подтверждается следующими фактами. Накопление фенола (а не его расходование) с максимальной начальной скоростью $w_{\text{PhOH},0} = w_{\text{PhOH},\text{max}}$ наблюдается при введении добавок PhOH ($3.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в реакцию окисления этилбензола, катализируемую координационно-насыщенными комплексами $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{асас})_2 \cdot 2\text{МП}$ [9].

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

1. Так, наблюдались не аддитивные (синергетические) эффекты увеличения степени конверсии C (и параметра $S^- \cdot C$) каталитического окисления этилбензола в ФЭГ при сохранении максимальной селективности $S_{\text{ФЭГ},\text{max}}$ на уровне не ниже 90 % (см., например, рис. 1).

2. Скорость окисления в развившейся реакции окисления этилбензола, катализируемой системой $\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{асас})_2 + \text{L}^2 + \text{PhOH}\}$, $w \cong 1,17 \cdot 10^{-5}$

моль/л·с и существенно не снижается в течение длительного времени. Это значение скорости реакции ниже, чем скорость окисления в развившейся цепной реакции некатализируемого окисления этилбензола $w = 1,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с [1; 9; 10].

3. При изучении механизма катализа окисления этилбензола тройной системой $\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{асас})_2 + \text{MSt} + \text{PhOH}\}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{Li}$) мы установили параллельное образование ФЭГ, АФ и МФК (АФ и МФК образуются также параллельно), как в случае катализа тройной системой $\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{асас})_2 + \text{МП} + \text{PhOH}\}$ [5; 10]. Фактически с самого начала окисления этилбензола и в течение длительного времени: $w_{\text{P}}/w_{\text{ФЭГ}} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$ и, кроме того, $w_{\text{АФ}}/w_{\text{МФК}} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$ ($\text{P} = \text{АФ}$ или МФК) (катализ гетеробиядерными или моноядерными гетеролигандными комплексами $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{асас})_2 \cdot \text{MSt}(\text{МП}) \cdot \text{PhOH}$) (рис. 3). Таким образом, рост селективности $S_{\text{ФЭГ},\text{max}}$ при катализе тройной системой $\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{асас})_2 + \text{L}^2 + \text{PhOH}\}$, по сравнению с некатализируемым окислением этилбензола связан с изменением направления образования продуктов АФ и МФК, а также торможением гетеролитического распада ФЭГ.

Однако есть некоторые отличительные особенности, характерные для катализа тройной системой, включающей металлелиганд MSt в качестве электронодонорного лиганда-модификатора L^2 . Так, продукты окисления ФЭГ, АФ, и МФК образуются фактически без периода автоускорения. При этом скорость образования продуктов или не снижается $w_{\text{P}} = \text{const}$ ($\text{P} = \text{ФЭГ}, \text{АФ}$, или $\text{МФК} (\text{NaSt})$), $w_{\text{P}} = \text{const}$ ($\text{P} = \text{АФ}, \text{МФК} (\text{LiSt})$) в течение длительного времени $t \geq, \leq 30$ час или уменьшается незначительно по сравнению с начальной стадией ($\text{P} = \text{ФЭГ} (\text{LiSt})$) (См., например, Рис. 2 а и б).

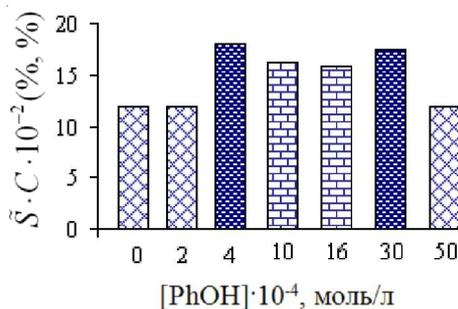


Рис. 1. Зависимость параметра $S^- \cdot C$ от концентрации PhOH при постоянных концентрациях L^2 и $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{асас})_2$ в реакциях окисления этилбензола, катализируемых тройной системой $\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{асас})_2 (3.0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) + \text{L}^2 + \text{PhOH}\}$. $\text{L}^2 = \text{МП} (7.0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л})$. 120°C .

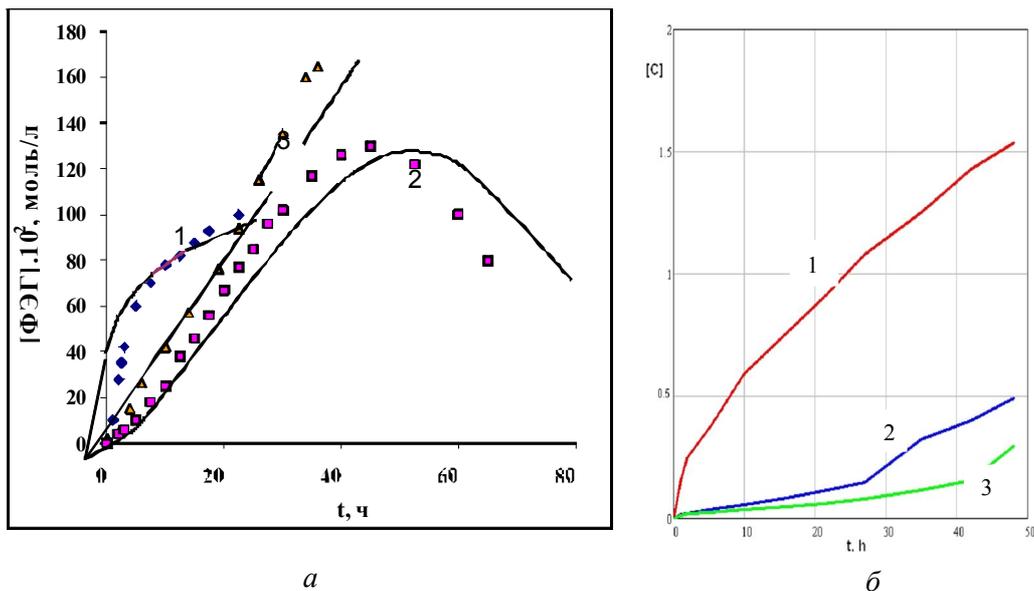


Рис. 2. *а* – кинетика накопления ФЭГ в реакциях окисления этилбензола, катализируемых бинарной системой $\{Ni^{II}(acac)_2 + MП\}$ (1) и двумя тройными системами $\{Ni^{II}(acac)_2 + L^2 + PhOH\}$ с $L^2 = MП$ (2) и $L^2 = NaSt$ (3). *б* – кинетика накопления ФЭГ(1), АФ(2), МФК(3) (моль/л) в реакции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

Часто соединения металлов постоянной валентности используются в сочетании с комплексами редокс активных переходных металлов для содействия различным реакциям, связанным с переносом электрона [12]. Этот эффект характерен для ферментов, таких как содержащая медь и цинк супероксиддисмутаза, в которой, как было предположено, оба иона металлов функционально активны [12].

Известны, например, аддукты солей металлов постоянной валентности с β -дикетонатами или N,N' -этиленбис(салицилидениминами) переходных металлов $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ [3; 6]. При этом в одних случаях координация солей металлов постоянной валентности $M'L$ (M' – металл постоянной валентности) с комплексами переходных металлов ML^1 с образованием гетеробиядерных комплексов осуществляется через лиганд (комплексы никеля и меди с основаниями Шиффа, ацетилацетонат меди): $ML^1 - M'L$ (связь $L^1 - M'$). В других случаях – анионы солей металлов постоянной валентности координируются с ионами переходного металла: $L^1M - L M'$ (связь $M - L$) (ацетилацетонаты никеля и кобальта). Ранее мы получили кинетические и спектрофотометрические (УФ спектры) доказательства в пользу формирования комплек-

сов $Ni(II)(acac)_2$ с $NaSt$, наиболее вероятно, II типа $M-L$, а именно, $(acac)_2 Ni - St(Na)$ [1].

Ранее нами была установлена активность комплексов $Ni(II)(acac)_2 \cdot MSt$ в микростадиях инициирования свободных радикалов (радикальный распад ФЭГ, активация O_2) в реакции окисления этилбензола молекулярным кислородом в присутствии бинарной системы $\{Ni(II)(acac)_2 + MSt\}$. Тройные комплексы $Ni(II)(acac)_2 \cdot MSt \cdot PhOH$, в отличие от двойных комплексов $Ni(II)(acac)_2 \cdot MSt$ [10], не активны в реакции распада гидропероксида, но, по-видимому, активны в стадиях зарождения цепи (O_2 активация) и продолжения цепи ($Kat + RO_2 \cdot \rightarrow$) (и, возможно, в реакции обрыва цепи).

В этих системах активации молекулярного кислорода могут благоприятствовать внутримолекулярные H-связи [9; 10]. Роль внутримолекулярных H-связей установлена нами в механизме формирования тройных комплексов $Ni(II)(acac)_2 \cdot MП \cdot PhOH$ в процессе каталитического окисления этилбензола молекулярным кислородом [1; 9; 10]. Как видно из рисунка 2, комплексы $Ni(II)(acac)_2 \cdot LiSt \cdot PhOH$, вероятно, имеют более высокую активность по отношению к молекулярному кислороду по сравнению с комплексами $Ni(II)(acac)_2 \cdot NaSt(MП) \cdot PhOH$.

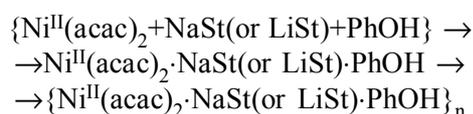
Результаты, полученные в [12], свидетельствуют о том, что ионы редокс неактивных металлов могут быть использованы для содействия активации O_2 комплексами переходных металлов, что согласуется с нашими данными.

Таким образом, увеличение селективности ($S_{ФЭГ} = 85-90\%$) на начальных стадиях реакции окисления этилбензола при катализе тройными комплексами $Ni^{II}(acac)_2 \cdot MSt \cdot PhOH$, по сравнению с катализом комплексами $Ni^{II}(acac)_2 \cdot MSt$ ($S_{ФЭГ} = 75-80\%$), связано, по-видимому, с изменением маршрута образования ацетофенона и метилфенилкарбинола: АФ и МФК образуются параллельно с ФЭГ в стадиях продолжения цепи ($Kat + RO_2 \cdot \rightarrow$) и обрыва цепи, а не в результате разложения ФЭГ и с значительным торможением гетеролитического распада ФЭГ с образованием PhOH.

В развившейся реакции окисления, катализируемой бинарной системой $\{Ni^{II}(acac)_2 + MSt\}$, во II макро стадии процесса, направление образования продуктов изменяется. В этом случае: $w_p/w_{ФЭГ} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$ и, кроме того, $w_{АФ}/w_{МФК} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$ ($P = АФ$ или МФК), то есть АФ и МФК образуются параллельно с ФЭГ, АФ и МФК также образуются параллельно друг другу. Изменение направления образования продуктов приводит к росту селективности окисления по ФЭГ до $S_{ФЭГ, max} = 90\%$, и обусловлено это трансформацией первичных комплексов $Ni^{II}(acac)_2 \cdot MSt$ в новые селективные катализаторы $Ni^{II}_x(acac)_y(OAc)_z(MSt)_n$ в результате оксигенирования одного из $(acac)^-$ лигандов молекулярным кислородом O_2 . В III макро стадии катализированного окисления этилбензола селективность реакции по ФЭГ рез-

ко снижается вследствие превращения активных селективных промежуточных комплексов $Ni^{II}_x(acac)_y(OAc)_z(MSt)_n$ в конечный продукт окислительной трансформации, $Ni^{II}(OAc)_2$, катализирующий гетеролиз ФЭГ с образованием PhOH [1; 9; 10].

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. Высокая активность трехкомпонентных систем, включающих металлолиганд MSt, $\{Ni^{II}(acac)_2 + MSt + PhOH\}$ ($MSt = NaSt, LiSt$), как катализаторов селективного окисления этилбензола в ФЭГ обусловлена формированием чрезвычайно устойчивых гетеробиметаллических гетеролигандных комплексов $Ni^{II}(acac)_2 \cdot MSt \cdot PhOH$, что приводит к эффектам значительного увеличения степени конверсии и выхода α -фенилэтилгидропероксида [2–4]. Одной из причин устойчивости таких комплексов в условиях каталитического окисления может быть формирование стабильных супрамолекулярных структур $\{Ni^{II}(acac)_2 \cdot MSt \cdot PhOH\}_n$ в результате образования интермолекулярных H-связей, что представляется весьма вероятным на основании известных из литературы фактов [4; 7; 11; 12].



Возможность ассоциации тройных комплексов $Ni^{II}(acac)_2 \cdot MSt \cdot PhOH$ в супрамолекулярные структуры следует из анализа получен-

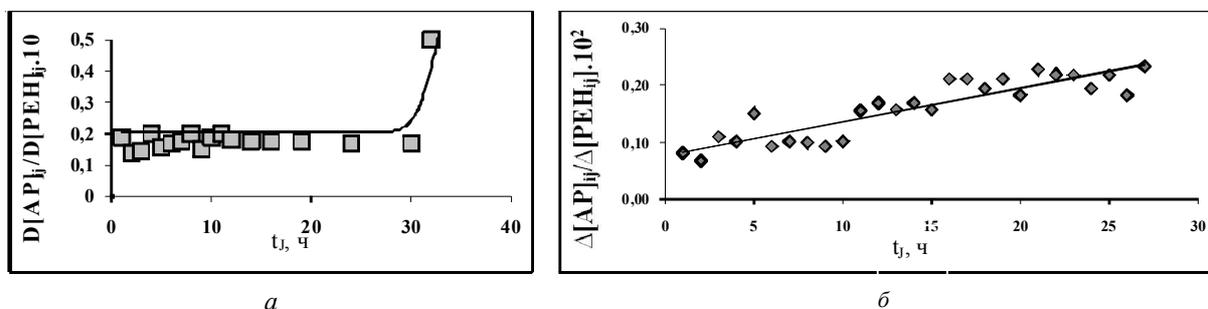


Рис. 3. а – зависимость $\Delta[AP]_j / \Delta[PEH]_j \cdot 10^2$ от времени t_j в ходе окисления этилбензола, катализированного комплексами $Ni^{II}(acac)_2 \cdot NaSt \cdot PhOH$ (1:1:1), 120°C; б – Зависимость $\Delta[AP]_j / \Delta[PEH]_j \cdot 10^2$ от времени t_j в ходе окисления этилбензола, катализированного комплексами $Ni^{II}(acac)_2 \cdot LiSt \cdot PhOH$ (1:1:1), 120°C

ных нами АСМ-данных. Результаты представлены на рис. 4–8 и в табл. 2. Структуры образуются при нанесении маточного раствора смеси $\{Ni^{II}(acac)_2 + MSt + PhOH\}$ на модифицированную кремниевую поверхность.

На рис. 4 представлен трехмерный АСМ имидж (30×30 и $10 \times 10 (nm^2)$) структур на основе тройных комплексов $Ni^{II}(acac)_2 \cdot NaSt \cdot PhOH$.

На рис. 5 представлена Гистограмма средних значений высоты наночастиц на основе тройных комплексов $Ni^{II}(acac)_2 \cdot NaSt \cdot PhOH$. Как видно, структуры различаются по высоте от 25 nm до $\sim 250\text{--}300$ nm для максимальных значений. Гистограмма распределения показывает, что наибольшее количество частиц – это частицы среднего размера 50–100 nm по высоте. В контрольных опытах было показано, что

для бинарных систем $\{Ni^{II}(acac)_2 + NaSt\}$ и $\{Ni^{II}(acac)_2 + PhOH\}$ образования подобных структур, превышающих по высоте 2–10 nm, не наблюдается.

В табл. 2 приведены средние значения площади, объема, высоты, ширины, длины наноразмерных структур на основе тройных комплексов $Ni^{II}(acac)_2 \cdot NaSt \cdot PhOH$, образующихся на модифицированной кремниевой поверхности.

Мы установили, что длина образующихся наночастиц (на основе $Ni^{II}(acac)_2 \cdot NaSt \cdot PhOH$) в плоскости XY превышает ширину наночастиц примерно в три раза (табл. 2).

На рис. 6–8 представлен АСМ имидж наночастиц на основе комплексов $Ni^{II}(acac)_2 \cdot LiSt \cdot PhOH$ и $Ni^{II}(acac)_2 \cdot LiSt$.

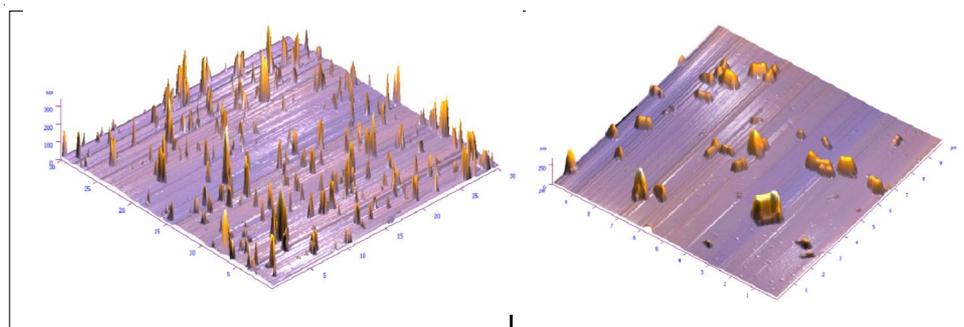


Рис. 4. Трехмерный АСМ имидж (30×30 и $10 \times 10 (\mu m)$) структур, формирующихся на модифицированной кремниевой поверхности, на основе тройных комплексов $Ni^{II}(acac)_2 \cdot NaSt \cdot PhOH$

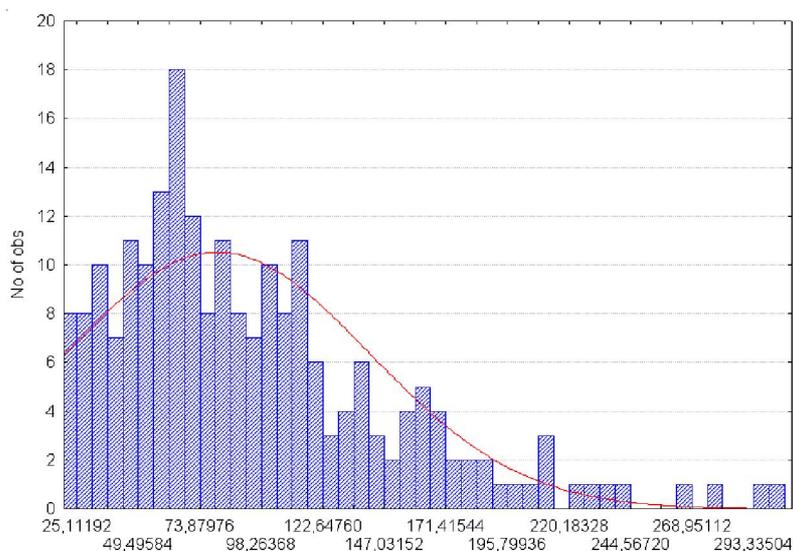


Рис. 5. Гистограмма средних значений высоты (nm) имиджа наноструктур, образующихся на модифицированной кремниевой поверхности, на основе комплексов $Ni^{II}(acac)_2 \cdot NaSt \cdot PhOH$

Как можно видеть, наноструктуры на основе тройных комплексов $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 \cdot \text{LiSt} \cdot \text{PhOH}$ имеют интересную форму ячейки с высотой ~ 10 nm и шириной $\sim 0,5$ μm .

На рис. 7 представлен трех и двумерный имидж (5×5 and 2×2 (μm)) и профиль одной из наноструктур на основе тройных комплексов $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 \cdot \text{LiSt} \cdot \text{PhOH}$, более простой формы (высота ячейки $\sim 7-12$ nm и ширина ячейки ~ 60 nm), которые мы наблюдали также на модифицированной кремниевой поверхности.

Как можно видеть, имидж наноструктур на основе $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 \cdot \text{LiSt} \cdot \text{PhOH}$, представленный на рис. 6 и 7, отличается по форме и высоте ($h \sim 10-12$ nm) от имиджа наноструктур на основе комплексов, включающих атомы натрия ($h \sim 80$ nm для $\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 \cdot \text{NaSt} \cdot \text{PhOH}\}_n$) (см. рис. 4, 5, табл. 2). В случае бинарных комплексов, $\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 \cdot \text{LiSt}\}$ и $\{\text{LiSt} \cdot \text{PhOH}\}$, мы также наблюдается рост наноструктур, но их имидж характеризовался меньшей высотой ($\sim 4-6$ nm в случае $\{\text{LiSt} \cdot \text{PhOH}\}$). Или мы наблюдали по форме менее регулярные структуры ($\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 \cdot \text{LiSt}\}$ (см., например, рис. 8)), по

сравнению с имиджем наноструктур на основе тройных комплексов $\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 \cdot \text{LiSt} \cdot \text{PhOH}\}$.

Таким образом, высокая степень конверсии этилбензола в ФЭГ и выход α -фенил этил гидропероксида при катализе трехкомпонентными системами $\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 + \text{MSt} + \text{PhOH}\}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{Li}$) в реакциях селективного окисления этилбензола в α -фенил этил гидропероксид связаны, по-видимому, с тем, что образующиеся в этих процессах гетеробиметаллические гетеролигандные комплексы $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 \cdot \text{MSt} \cdot \text{PhOH}$, способны самоорганизоваться в процессе окисления этилбензола в чрезвычайно стабильные супрамолекулярные структуры $\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 \cdot \text{NaSt}(\text{or LiSt}) \cdot \text{PhOH}\}_n$ за счет межмолекулярных (фенол-карбоксилатных) H-связей и, возможно, других нековалентных взаимодействий [4; 11]. Более высокую эффективность комплексов $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 \cdot \text{NaSt} \cdot \text{PhOH}$, включающих металлолиганд NaSt, в качестве селективных катализаторов, по сравнению с $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 \cdot \text{LiSt} \cdot \text{PhOH}$, можно объяснить формированием более стабильных супрамолекулярных структур $\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 \cdot \text{NaSt} \cdot \text{PhOH}\}_n$. Данные рис. 4-8 свидетельствуют в пользу этого предположения.

Таблица 2

Средние значения площади, объема, высоты, длины, ширины наночастиц, которые формируются на модифицированной кремниевой поверхности, на основе $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 \cdot \text{NaSt} \cdot \text{PhOH}$

Переменная величина	Средние значения	Доверительный интервал -95,000 %	Доверительный интервал +95,000 %
Площадь (μm^2)	0,13211	0,11489	0,14933
Объем (μm^3)·(nm)	14,11354	11,60499	16,62210
Z (Высота) (nm)	80,56714	73,23940	87,89489
Длина (μm)	0,58154	0,53758	0,62549
Ширина (μm)	0,19047	0,17987	0,20107

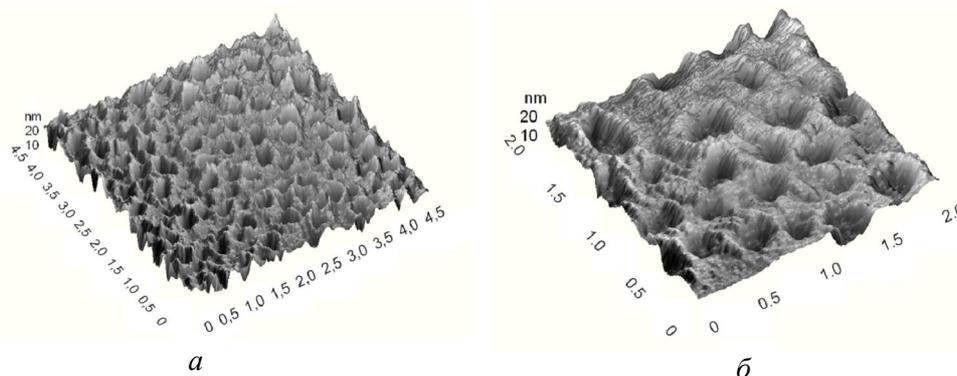


Рис. 6. АСМ трехмерный имидж ($4,5 \times 4,5$ (a) and 2×2 (б) (μm)) структур формирующихся на модифицированной кремниевой поверхности на основе тройных комплексов $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 \cdot \text{LiSt} \cdot \text{PhOH}$

4. Заключение

Обсуждается феномен необычной активности гетеробиядерных или моноядерных гетеролигандных комплексов $Ni^{II}(acac)_2 \cdot L^2 \cdot PhOH$ ($L^2 = MSt$ ($M = Na, Li$), N-метилпирролидон-2, ГМФА), включающих фенол, в качестве эффективных катализаторов окисления этилбензола в α -фенил этил гидропероксид (ФЭГ). Преимуществом тройных систем $\{Ni^{II}(acac)_2 + L^2 + PhOH\}$ по сравнению с бинарными системами $\{Ni^{II}(acac)_2 + L^2\}$ 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 реакцию

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 α -фенил этил гидропероксид.

Установлено, что тройные гетеробиметаллические комплексы $Ni^{II}(acac)_2 \cdot MSt \cdot PhOH$ не активны в распаде α -фенил этил гидропероксида. Механизм катализа трехкомпонентной системой $\{Ni^{II}(acac)_2 + MSt + PhOH\}$ в процессе селективного окисления этилбензола в α -фенил этил гидропероксид (ФЭГ), по-видимому, включает участие комплексов $Ni^{II}(acac)_2 \cdot MSt \cdot PhOH$ в стадиях зарождения цепи (активация O_2) и продолжения цепи ($Kat + RO_2 \cdot \rightarrow$).

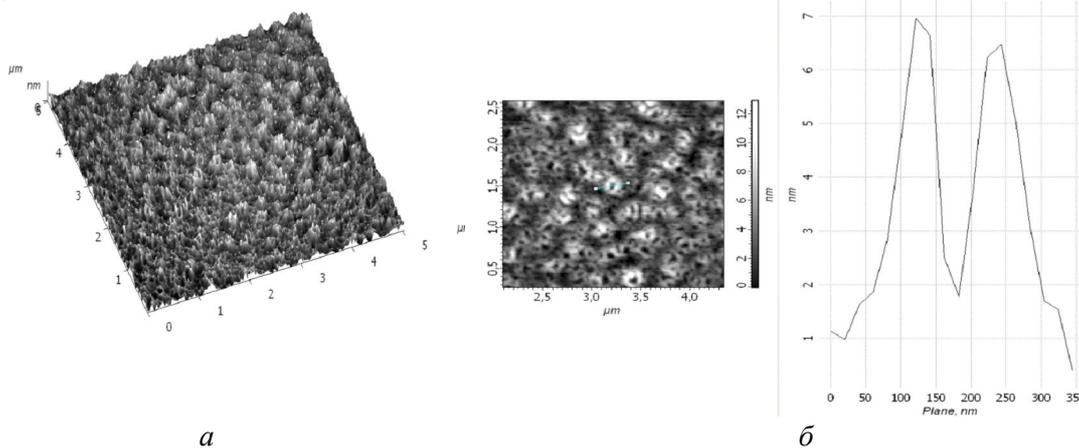


Рис. 7. АСМ трех- и двумерный имидж (5×5 (а) and 2.5×2.5 (б) (μm)) структур более простой формы, полученные на модифицированной кремниевой поверхности на основе тройных комплексов $Ni^{II}(acac)_2 \cdot LiSt \cdot PhOH$ и профиль одной из этих структур

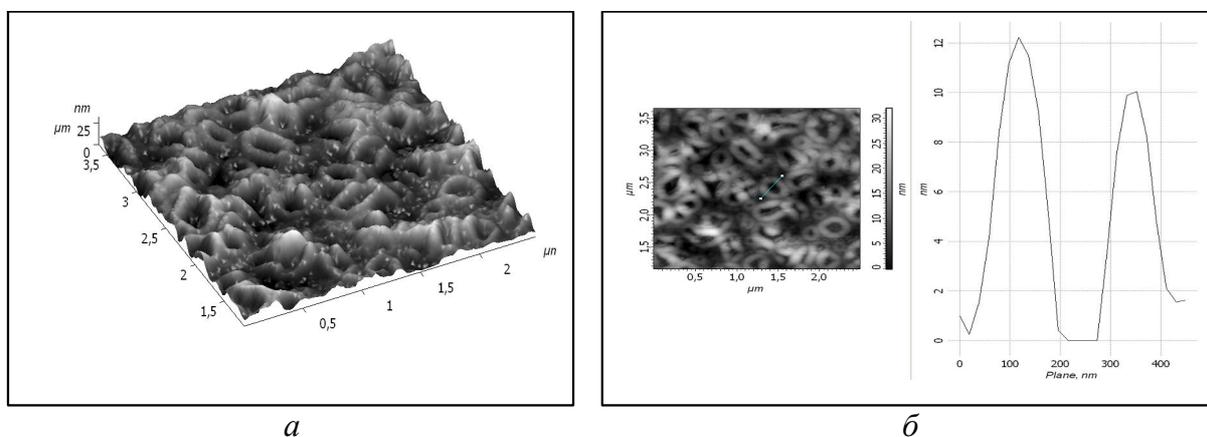


Рис. 8. АСМ трехмерный имидж (2,5×2,5 (μm)) (а), двумерный имидж (2,5×2,5 (μm)) и профиль (б) наноструктур, формирующихся на модифицированной кремниевой поверхности, на основе $Ni^{II}(acac)_2 \cdot LiSt$ комплексов

С помощью метода АСМ мы получили имидж наноструктур на основе гетеролигандных тройных $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 \cdot \text{MSt} \cdot \text{PhOH}$ комплексов, формирующихся на специально подготовленной модифицированной кремниевой поверхности в результате связывания с матрицей и дальнейшего направленного роста за счет межмолекулярных Н-связей и, возможно, других нековалентных взаимодействий (van Der Waals – взаимодействия и π -связи). Эти данные свидетельствуют в пользу формирования чрезвычайно устойчивых супрамолекулярных структур $\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 \cdot \text{MSt} \cdot \text{PhOH}\}_n$ за счет межмолекулярных Н-связей в условиях окисления этилбензола молекулярным кислородом в ФЭГ, что, по-видимому, является одной из причин высокой каталитической эффективности систем $\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2 + \text{MSt} + \text{PhOH}\}$ в этом процессе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матиенко, Л. И. Каталитическое действие ацетилацетоната никеля в присутствии добавок солей металлов постоянной валентности в процессах окисления / Л. И. Матиенко, Л. А. Мосолова, З. К. Майзус // Известия АН СССР. Серия Химия, 278 (1980).
2. Матиенко, Л. И. Катализ комплексами металлов в процессах селективного окисления алкиларенов молекулярным кислородом : автореф. дисс. на соиск. уч. ст. д-ра хим. наук / Л. И. Матиенко. – М, 2005. – 48 с.
3. Aminabhovi, T. M. Biologically Active Bimetallic Complexes Formed from Acetylacetonate of Copper, Cobalt and Nickel, *Inorg. Chim. Acta* / T. M. Aminabhovi, N. S. Biradar, M. S. Divaka. – 92, 99 (1984).
4. Basiuk, E. V. A bridged high-spin complex bis-[Ni(II)(rac-5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)]-2,5-pyridinedicarboxylate diperchlorate monohydrate, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* / E. V. Basiuk et al. – 38, 45 (2000).
5. Borovik, A. S. Bioinspired Hydrogen Bond Motifs in Ligand Design: The Role of Noncovalent Interactions in Metal Ion Mediated Activation of Dioxygen, *Acc. Chem. Res.* / A. S. Borovik, 38, 54 (2005).
6. Dani, C. M. Hetero-binuclear Schiff Base complexes of Copper(II) and Nickel(II) with Zinc(II) or Cadmium(II), *Indian J. Chem. Sect. A.* / C. M. Dani, A. K. Das 23, 1041 (1984)
7. Dubey, M. Sodium and Potassium Ion Directed Self-assembled Multinuclear Assembly of Divalent Nickel or Copper and L-Leucine Derived Ligand, *Inorg. Chem.* / M. Dubey, R. R. Koner, M. Ray. – 48, 9294 (2009).
8. Gutmann, V. Solvent effect of reactivities of organometallic compounds, *Coord. Chem. Revs.* / V. Gutmann. – 8, 225 (1976).
9. Matienko, L. I. Selective Catalytic Hydrocarbons Oxidation. *New Perspectives* / L. I. Matienko, L. A. Mosolova, G. E. Zaikov. – N.Y. : Nova Science Publ. Inc., 2010. – 150 p.
10. 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* / ed. by A. D'Amore and G. Zaikov. – N. Y.: Nova Science Publ. Inc., 2007, p. 21.
11. Mukherjee, P. (Ni₂), (Ni₃), and (Ni₂ + Ni₃): A Unique Example of Isolated and Cocrystallized Ni₂ and Ni₃ Complexes, *Inorg. Chem.* / P. Mukherjee. – 48, 4817 (2009).
12. Park, Y. J. The effect of Redox-Inactive Metal Ions on the Activation of Dioxygen: Isolation and Characterization of Heterobimetallic Complex Containing a Mn^{III}(μ -OH)-Ca^{II} Core, *J. Am. Chem. Soc.* / Y. J. Park, J. W. Ziller, A. S. Borovik. – 133(24), 9258–9261, 2011.
13. Weissmehl, K. *Industrial Organic Chemistry* / K. Weissmehl, H.-J. Arpe ; transl. by C.R. Lindley. – 3rd ed. – N. Y. : VCH, 1997.

**METALCOMPLEX CATALYSIS IN SELECTIVE OXIDATION
ALKILARENOV MOLECULAR OXYGEN.
ROLE OF SUPRAMOLEKULYARNY NANOSTRUCTURES
IN THE CATALYSIS MECHANISM COMPLEXES OF NICKEL
Ni^{II}(ACAC)₂·MST·PHOH (MST=NA, LI)**

Matienko Ludmila Ivanovna

Doctor of chemical sciences, Head of Laboratory of the
Federal State Budget Institution of Science N. M. Emanuel Institute of Biochemical Physics
matienko@sky.chph.ras.ru
Kosygina St., 4, 119334 Moscow, Russian Federation

Mosolova Larisa Alekseevna

Associate professor of chemical science, Senior researcher of the
Federal State Budget Institution of Science N. M. Emanuel Institute of Biochemical Physics
matienko@sky.chph.ras.ru
Kosygina St., 4, 119334 Moscow, Russian Federation

Binyukov Vladimir Ivanovich

Associate professor of biological sciences, Leading researcher of the
Federal State Budget Institution of Science N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics
bin707@mail.ru
Kosygina St., 4, 119334 Moscow, Russian Federation

Zaikov Gennady Efremovich

Doctor of chemical sciences, Professor,
Head of Division of biological and chemical physics of Polymer of the
Federal State Budget Institution of Science N. M. Emanuel Institute of Biochemical Physics,
chembio@sky.chph.ras.ru
Kosygina St., 4, 119334 Moscow, Russian Federation

Abstract. The method proposed by the authors of a modification of the homogeneous catalysts, nickel complexes, with use of the addition of exo ligands – modifiers for selective catalytic oxidation with molecular oxygen alkylarene to hydroperoxides is discussed. The phenomenon of unusually high catalytic activity of triple complexes Ni^{II}(acac)₂·L²·PhOH, including as activating ligands electron donating ligand L² and phenol, formed in the selective ethylbenzene oxidation to α -phenyl ethyl hydroperoxide, catalyzed with triple system {Ni^{II}(acac)₂+L²+PhOH}, is examined. The mechanism of action of the triple complexes in the selective oxidation of ethylbenzene is researched. The possibility of formation of stable supramolecular structures based on ternary complexes Ni^{II}(acac)₂·MSt·PhOH (MSt = NaSt, LiSt) with metalloligand MSt as L² examines with use of the AFM (atomic force microscopy) method.

Key words: homogeneous catalysis, oxidation, molecular oxygen, ethylbenzene, α -phenyl ethyl hydroperoxide, bis(acetylacetonate)nickel (II), PhOH, N-methylpyrrolidone-2, MSt (MSt = NaSt, LiSt); AFM, supramolecular nano structures.