

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ ім. О.В. БОГАТСЬКОГО

КОЦЕРУБА ВАРВАРА АНАТОЛІЇВНА

В. Коцера

УДК 547.426.2:547.313: 542.943'7:[54-386:546.7]

**РІДИННОФАЗНЕ ОКИСНЕННЯ ДИБЕНЗИЛОВОГО ЕТЕРУ
І ЦИКЛОГЕКСЕНУ У ПРИСУТНОСТІ ПОЛІАДЕРНИХ
КАРБОКСИЛАТІВ 3d МЕТАЛІВ**

02.00.03 – органічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Підписано до друку 28.12.2015.
Обсяг 0,9 авт. арк.: Формат 60x84/16.
Тираж 100 прим. Папір офсетний. Зай. № 129.

Надруковано у друкарні видавництва "Екологія"
(Свідоцтво ДК № 1873 від 20.07.2004 р.)
м. Одеса, вул. Базарна, 106, к. 313.
Тел./факс: (0482) 33-07-18.
www.fotoalbum-odessa.com

Одеса – 2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у відділі каталізу Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України.

Науковий керівник: академік НАН України,
доктор хімічних наук, професор
Камалов Герберт Леонович,
Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського
НАН України, м. Одеса
відділ каталізу, завідувач відділом

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Куншенко Борис Васильович,
Одеський національний політехнічний університет
МОН України,
кафедра органічних та фармацевтичних технологій,
завідувач кафедри;

кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник
Капітанов Ілля Володимирович,
Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Київ,
відділ досліджень нуклеофільних реакцій,
старший науковий співробітник

Захист відбудеться 5 лютого 2016 р. о 10:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 41.219.02 в Фізико-хімічному інституті ім. О.В. Богатського НАН України за адресою: 65080, Одеса, Люстдорфська дорога, 86.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотечі Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України за адресою: 65080, Одеса, Люстдорфська дорога, 86.

Автореферат розісланий 4 січня 2016 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
кандидат хімічних наук,
старший науковий співробітник

С. М. Плузник-Гладир

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ*

Актуальність теми. Дослідження механізмів активації органічних субстратів комплексами перехідних металів, вивчення впливу на каталітичні властивості складу і структури металокомплексу, поліядерного металокаркасу і характеру лігандного оточення є важливою складовою цілеспрямованого підходу до підбору ефективних каталізаторів процесів окиснення органічних сполук.

Почате у кінці 70-х років минулого століття у відділі каталізу Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України (ФХІ НАН України) вивчення основних маршрутів рідиннофазного окиснення дибензилового етеру (ДБЕ) киснем повітря у присутності металокомплексів, багато в чому визначалось необхідністю розробки каталітичних методів утилізації ДБЕ. У свою чергу, ДБЕ може використовуватись як сировина для отримання таких цінних речовин, як бензальдегід (БА), який використовується в парфумерії, медицині і у виробництві трифенілметанових барвників; бензойна кислота (БК), яка використовується у виробництві лікарських засобів, барвників, капролактаму та ін.

З іншого боку, легка "окиснюваність" ДБЕ до його моногідропероксиду (ГП) і стабільність останнього зумовили вибір рідиннофазного окиснення ДБЕ як зручну модельну реакцію для виявлення структурних чинників, що визначають активність і селективність металокомплексних каталізаторів окиснення органічних субстратів, що містять активований СН-зв'язок. В той же час, аналогічно ДБЕ, циклогексен (ЦГ) є модельною сполукою для дослідження основних маршрутів і селективності як прямого, так і кон'югованого рідиннофазного окиснення, залежно від складу каталітичної системи і структури металокомплексного каталізатора. Представлялось доцільним зіставити особливості каталітичного рідиннофазного окиснення цих субстратів повітрям, враховуючи альтернативні маршрути «включення» кисню не лише по СН-зв'язку бензилу ДБЕ та алільного СН-зв'язку ЦГ, але і С=C-зв'язку ЦГ.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано відповідно до планів відомчих тем: «Вивчення зв'язку каталітичних властивостей моно- і поліядерних карбоксилатів 3d металів із їхнім складом і структурою у рідкофазному окисненні органічних субстратів і виявлення основних маршрутів реакцій у залежності від характеру СН-зв'язку субстрату» (№ держреєстрації 0100U001139), «Вплив складу та структури компонентів каталітичних систем на основі моно- і поліядерних комплексів 3d металів та поліидентатних лігандів на швидкість та селективність рідкофазного окиснення органічних субстратів у залежності від характеру С-Н і С=C зв'язків останніх» (№ держреєстрації 0102U001466), «Активация дикислорода (O₂), пероксида водорода (H₂O₂) и органических гидропероксидов (ROOH) моно- и полиядерными комплексами 3d металлов с полиидентатными (в том числе макрогетероциклическими) лигандами: конструирование каталитических систем селективного жидкофазного окисления органических субстратов» (№ держреєстрації 0105U002636), «Вплив складу та структури комплексів 3d металів з N-, O- та S-вмісними гетеро- і макрогетероциклічними поліидентатними лігандами на утворення та розрив пероксо-зв'язків

* У керівництві дисертацією брав участь к.х.н., с.н.с. відділу каталізу ФХІ НАН України Чіхичін Дмитро Герасимович.

(O-O) в умовах каталітичного рідиннофазного окислення органічних субстратів» (№ держреєстрації 0109U001090) та конкурсних тем: «Бі- та поліядерні піразолат-карбоксилати перехідних металів як каталізатори рідиннофазного окислення органічних субстратів з активованими С-Н зв'язками» (№ держреєстрації 0110U003510), «Гомо- і гетерометалічні інтермедіати та продукти взаємодії моно- та біядерних піразолатних комплексів 3d металів з відповідними карбоксилатами, як каталізатори (моделі каталізаторів) утворення та перетворень гідропероксидів» (№ держреєстрації 0113U002858) відділу каталізу ФХІ НАН України.

Мета і завдання дослідження. Мета роботи – виявити альтернативні маршрути рідиннофазного окиснення ДБЕ та ЦГ, а також механізми активації відповідних субстратів і інтермедіатів залежно від складу металокомплексних каталізаторів і умов реакції.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- ▷ вивчити кінетику і характер продуктів рідиннофазного окиснення ДБЕ повітрям у присутності гомо- і гетерометалічних μ_3 -оксотриметалгексапівалатів хрому(III) і кобальту(II,III);
- ▷ вивчити кінетику і характер продуктів розкладання моногідропероксиду ДБЕ, що каталізується дослідженими комплексами, в оксидатах ДБЕ в присутності і відсутності кисню;
- ▷ виявити особливості рідиннофазного окиснення ДБЕ повітрям у присутності карбоксилатних і карбоксилат-піразолатних комплексів кобальту і купруму;
- ▷ зробити спробу виділити і ідентифікувати комплекси-інтермедіати, що утворюються в умовах рідиннофазного окиснення ДБЕ повітрям;
- ▷ виявити особливості рідиннофазного окиснення ЦГ повітрям і розкладання його гідропероксиду в присутності одно- і різнорідних півалатних комплексів кобальту(II) з нуклеарністю від одиниці до чотирьох.

Об'єкт дослідження: реакції рідиннофазного окиснення органічних сполук діоксигеном, що каталізуються комплексами перехідних металів.

Предмет дослідження: кінетика і механізм рідиннофазного окиснення ДБЕ і ЦГ повітрям у присутності моно- і поліядерних, а також гомо- і гетеролігандних карбоксилатних комплексів 3d металів.

Методи дослідження: формальна кінетика, газорідинна хроматографія, потенціометрія, об'ємний аналіз, волюмометрія, рентгеноструктурний аналіз (РСА).

Наукова новизна отриманих результатів. Показано, що у присутності гексапівалатних комплексів з металоостовом складу Cr_2MO ($M = Fe, Ni, Co, Cr$), продуктами рідиннофазного окиснення ДБЕ повітрям, при 333К-343К і конверсії $Z_{ДБЕ} \leq 15\%$, являються виключно ГП, БА і БК: $ДБЕ \xrightarrow{O_2} ГП \xrightarrow{-H_2O} 2\text{ БА} \xrightarrow{O_2} 2\text{ БК}$. На прикладі окиснення ДБЕ у присутності більше 60 гомо- і гетерометалічних однорідно- і різнолігандних карбоксилатних комплексів Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Pd і Ni виявлені «сімейства» каталітичних систем, для яких справедливі залежності $W_{ГП} = W_{ГП}^0 - 0,5(W_{БА} + W_{БК})$ (1), що відрізняються лише величиною $W_{ГП}^0$ – максимальною швидкістю окиснення ДБЕ до ГП в даних умовах, а $W_{ГП}$, $W_{БА}$ і $W_{БК}$ – швидкості накопичення відповідних продуктів.

Виявлено, що зміна каталітичної активності вивчених комплексів, залежно від їх складу, як в утворенні ГП, так і в його розкладанні до БА, відбувається схожим чином. Наявність подібних «рядів активності» і залежності (1), дозволяє припустити, що для більшості вивчених каталізаторів чинники активації відповідних СН-зв'язків в ДБЕ, ГП і БА є однаковими. Аналізом початкових ділянок кінетичних кривих розкладання ГП в хлориднозольних розчинах оксидатів ДБЕ і відсутності кисню, отримана адекватна кінетична модель трансформації ГП до бензилбензоату (ББ).

При рідиннофазному окисненні ДБЕ у присутності комплексів кобальту і купруму, металоостов яких сформований за допомогою півалатних (μ -Piv) або 3,5-диметил-піразолатних (μ -dmprz) містків, комплекси кобальту (конверсія ДБЕ, $Z_{ДБЕ} = 11 \pm 25\%$) помітно активніші комплексів купруму ($Z_{ДБЕ} = 4 \pm 16\%$). Перші характеризуються, як правило, більшою селективністю (S) за БА (до 60 %), тоді як у випадку комплексів купруму в оксидаті домінує ГП. Проте, останні здійснюють більш глибоке окиснення ДБЕ до БК ($27\% < S_{БК} < 43\%$), ніж комплекси кобальту – $14\% < S_{БК} < 30\%$. Вперше виділені і ідентифіковані методом РСА комплекси-інтермедіати, що утворюються в процесі каталітичного рідиннофазного окиснення ДБЕ до БК.

Вивчена кінетика рідиннофазного окиснення ЦГ повітрям у присутності низки гомо- і гетероядерних μ_3 -оксотриметалгексапівалатів з остовом $M_2M'O$ ($M, M' = Co, Cr, Fe, Ni$). Виявлено, що епоксид ЦГ утворюється в незначних кількостях і в оксидаті накопичуються відповідні моногідропероксид (ГПЦГ), спирт (ЦГол) і кетон (ЦГон). Показано, що ЦГон є «тупиковими» продуктами окиснення ЦГ у вивчених умовах, а ГПЦГ – інтермедіатом, що обумовлює реалізацію альтернативних маршрутів (каталітичних циклів) утворення цих продуктів. Швидкість розкладання ГПЦГ (в аргоні) у відповідних оксидатах ЦГ, отриманих у присутності одно- і різнолігандних півалатних комплексів кобальту, монотонно збільшується із зростанням їх нуклеарності (n). При зіставленні величин $W_{ГПЦГ}/n$ виявляється їх істотна близькість, яка обумовлена, очевидно, одноцентровою координацією (активацією) ГПЦГ.

Практичне значення отриманих результатів. Виявлені чинники, що визначають швидкість і селективність рідиннофазного окиснення ДБЕ і ЦГ повітрям у присутності досліджених металокомплексів, можуть бути враховані при розробці гомогенних і гетерогенних каталізаторів утилізації ДБЕ в такі корисні речовини як ББ, БА і БК, а також в основному органічному синтезі при переробці ЦГ в різні його похідні.

Інформація про особливості геометрії координованих і сольватних молекул ДБЕ у виділених комплексах-інтермедіатах має самостійне значення для моделювання елементарних стадій активації етерів і споріднених їм сполук в умовах металокомплексного каталізу.

Металокомплекси, що забезпечують селективне утворення гідропероксидів ДБЕ і ЦГ, представляють інтерес як потенційні компоненти каталізаторів кон'югованих реакцій епоксидування, гідроксилування, полімеризації і т.п.

Виявлені закономірності і запропоновані механізми реакцій можуть бути використані в загальних і спеціальних університетських курсах органічної, координаційної і фізико-органічної хімії.

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі даних літератури стосовно теми дисертації, участі у постановці задач, плануванні, підготовці та виконанні експериментальної частини роботи, здійсненні математичної обробки одержаних результатів. Аналіз, обговорення та інтерпретація результатів дослідження здійснено спільно з науковими керівниками академіком НАН України Г.Л. Камаловим та к.х.н., с.н.с. Д.Г. Чіхичінім, а також з проф. С.Є. Нефьодовим (РСА, ІЗНХ ім. М.С. Курнакова РАН). Частина результатів отримані та опубліковані спільно з м.н.с. О.О. Левченко та к.х.н., с.н.с. С.Й. Реутом (відділ каталізу ФХІ НАН України). Зразки карбоксилатних та карбоксилат-піразолатних комплексів 3d металів були надані академіком АН РМ **М.В. Гербелеу** та к.х.н., с.н.с. Г.А. Тімко (ІХ АН РМ, Кишинів), а також академіком РАН І.Л. Єременком та професором С.Є. Нефьодовим (ІЗНХ ім. М.С. Курнакова РАН, Москва). Зразки похідних піримідину надані д.х.н., пров.н.с. А.О. Явловським (відділ каталізу ФХІ НАН України).

Автор вважає своїм приємним обов'язком висловити щире вдячність усім зазначеним колегам і друзям за неоціненну допомогу і творчу співпрацю.

Апробація результатів дисертації. Основні матеріали доповідались та обговорювались на XX, XXII Українських конференціях з органічної хімії (Одеса, 2004; Ужгород, 2010); Міжнародних XXII-XXV Чугаєвських конференціях з координаційної хімії (Кишинів, Молдова, 2005; Одеса, 2007; Санкт-Петербург, Росія, 2009; Суздаль, Росія, 2011); XIX Української конференції з неорганічної хімії, Одеса, 2014.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 8 статей у наукових спеціалізованих виданнях та 7 тез доповідей на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях.

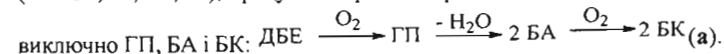
Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота викладена на 175 сторінках; включає вступ, 3 розділи, експериментальну частину, висновки, список використаної літератури (162 джерела). Робота містить 51 рисуноків, 36 схем і 19 таблиць, а також додаток, який складається із 3 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та завдання роботи, визначено об'єкт, предмет та методи дослідження, показано наукову новизну і практичне значення одержаних результатів.

У першому розділі наведено огляд літератури за темою дисертації, в якому проаналізовано інформацію з металокомплексного каталізу реакцій окиснення циклогексену та його аналогів, а також розкладання гідропероксидів.

Другий розділ присвячений дослідженню рідиннофазного окиснення ДБЕ повітрям у присутності гомо- та гетерометалічних комплексів хрому(III). Показано, що у присутності гексапівалатних комплексів з металоостовом складу Cr_2MO ($M = Fe, Ni, Co, Cr$), продуктами реакції при 333К-343К і конверсії $Z_{ДБЕ} \leq 15\%$, являються



На прикладах окиснення ДБЕ у присутності більше ніж 60 гомо- і гетерометалічних однорідно- і різнолігандних карбоксилатних комплексів Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Pd і Ni виявлені «сімейства» каталітичних систем, для яких справедливий залежності $W_{ГП} = W_{ГП}^0 - 0,5(W_{БА} + W_{БК})$ (1), що відрізняються лише величиною $W_{ГП}^0$ – швидкістю окиснення ДБЕ до ГП, а $W_{ГП}$, $W_{БА}$ і $W_{БК}$ – швидкості накопичення відповідних продуктів. Величина $W_{ГП}^0$, по суті, характеризує ту максимальну швидкість утворення ГП, яка можлива у присутності цієї групи комплексів за певних умов.

Виявлено, що зміна каталітичної активності вивчених комплексів, залежно від їх складу, як в утворенні ГП, так і в його розкладанні до БА відбувається схожим чином. Наявність подібних «рядів активності» і залежності (1), дозволяє припустити, що для більшості вивчених каталізаторів чинники активації відповідних СН-зв'язків в ДБЕ, ГП і БА однакові, а генеровані більшістю комплексів каталітичні системи характеризуються схожими механізмами активації ДБЕ і ГП. Такі системи у присутності кисню і його відсутності помітно відрізняються здатністю здійснювати розкладання ГП до БА або ББ. Так, при розкладанні ГП в оксидатах, від яких відокремлений каталізатор і додана еквівалентна кількість початкового комплексу, в реакційній суміші, окрім БА, з помітною швидкістю накопичується ББ, концентрація БК впродовж усього експерименту залишається незмінною, а бензиловий спирт (БС) виявляється (3÷5)% тільки при $Z_{ГП} \geq 90\%$. Додані в оксидати початкові комплекси в 2,5-5 разів прискорюють розкладання ГП, порівняно з «відпрацьованим» каталізатором.

Досліджено кінетику каталітичного розкладання ГП. З урахуванням усіх чинників, вдалось отримати адекватну кінетичну модель обговорюваного процесу:

$$\ln[\text{ГП}] = \ln[\text{ГП}]_0 + \frac{k_1[\text{Cat}]_0}{k^*_3[\text{ГП}]_0} [\exp(-k^*_3[\text{ГП}]_0 t) - 1] - k_4 t, \quad (2)$$

де k_1 – константа швидкості утворення інтермедіата ГП-Cat (лімітуюча стадія), k^*_3 – ефективна константа швидкості дезактивації (отруєння) каталізатора продуктами окиснення ДБЕ і k_4 – константа швидкості некаталітичного маршруту.

Вивчено особливості рідиннофазного окиснення ДБЕ у присутності карбоксилатних та карбоксилат-піразолатних комплексів кобальту та купруму. Згідно з величинами $Z_{ДБЕ}$, комплекс кобальту (11÷25)% помітно активніший комплексів купруму (4÷16)%, у присутності яких спостерігається індукційний період накопичення БА, що вказує на можливість альтернативного, відмінного від схеми (а), маршруту окиснення ДБЕ до БА. Розрізняються і селективності (S) за продуктами – у присутності комплексів кобальту середні величини $S_{ГП}$, $S_{БА}$ і $S_{БК}$ складають 33%, 45% та 22%, відповідно, а для комплексів купруму – 57%, 9% і 34%. Комплекси кобальту характеризуються, як правило, більшою селективністю за БА (до 60%), тоді як у випадку комплексів купруму в оксидаті домінує ГП. Проте, комплекси купруму здійснюють більш глибоке окиснення ДБЕ до БК ($27\% < S_{БК} < 43\%$), ніж комплекси кобальту – $14\% < S_{БК} < 30\%$.

Зіставлення величин $S_{ГП}$ і $S_{БА}$ (рис. 1) дозволяє виділити два «сімейства», перше з яких (1) складають усі кобальт вмісні комплекси і чотири комплекси купруму. Це «сімейство» характеризується $S_{БА} > 30\%$ та тісним лінійним зв'язком ($r=0,97$) між порівнюваними величинами. Друге «сімейство» (2) включає інші комплекси купруму, у присутності яких $S_{БА} \leq 9\%$, $52\% \leq S_{ГП} \leq 85\%$, а $Z_{ДБЕ}$, як правило, невелика. У координатах $S_{БК}-S_{ГП}$ також виявляються два «сімейства» (3 і 4), які складають практично ті ж комплекси, що і в сімействах 1 і 2. При цьому, в «сімействах» 3 і 4

більшість величин, що зіставляються, задовільно пов'язані ($0,97 \leq r \leq 0,94$) між собою, а нахили відповідних прямих відрізняються в два рази - 0,90 і 0,45, відповідно.

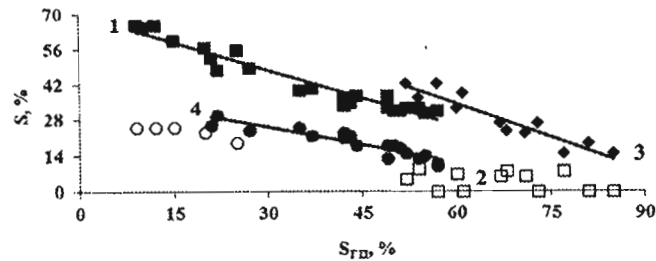
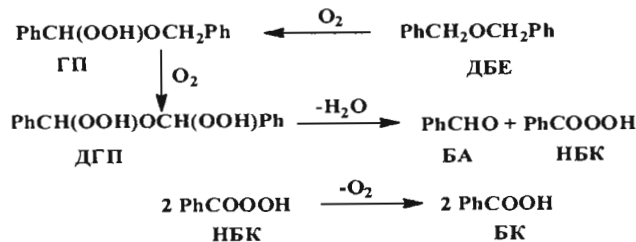


Рис. 1. Зіставлення селективностей утворення ГП з селективностями за БА (■, □) і БК (●, ○) при окисненні ДБЕ повітрям у присутності досліджених комплексів.

Не виключено, що причиною відзначеного можуть бути альтернативні Схеми (а) маршрути накопичення БК - наприклад, у результаті розкладання надбензойної кислоти (НБК), що утворюється не лише з БА, а при дегідратації дигідропероксиду ДБЕ (ДГП), який, у свою чергу (Схема 1), є продуктом послідовного "включення" молекули кисню по двох бензильних фрагментах ДБЕ.

Схема 1



Несподіваною виявилася протилежна залежність між величинами $W_{\text{ГП}}$ і $W_{\text{БА}}$ (рис. 2, пряма 2, $r > 0,96$) при окисненні ДБЕ у присутності комплексів купруму.

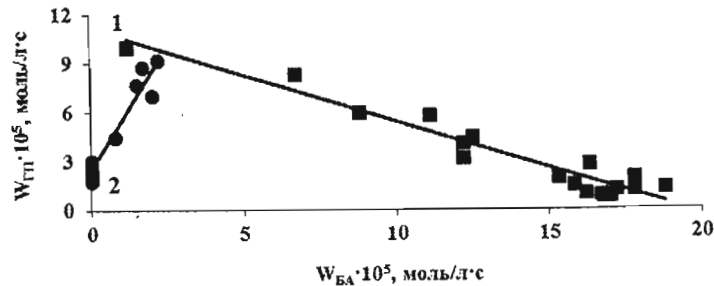


Рис. 2. Зіставлення початкових швидкостей накопичення ГП і БА при окисненні ДБЕ повітрям у присутності досліджених комплексів.

Цей результат дозволяє висловити припущення, що в даному випадку основні маршрути рідиннофазного окиснення ДБЕ і альтернативні каталітичні цикли утворення продуктів цієї реакції помітно відрізняються від розглянутих вище. Для усіх комплексів кобальту виконується залежність (1). У випадку ж комплексів купруму виявляються два «сімейства», які описуються такими рівняннями:

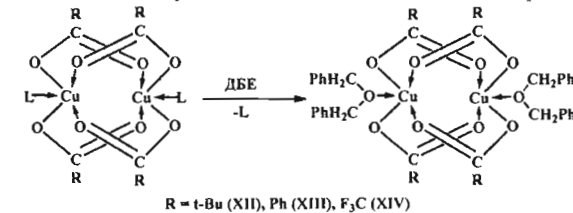
$$W_{\text{ГП}} = (12 \pm 1) - (0,3 \pm 0,1)(W_{\text{БА}} + W_{\text{БК}}); R^2 = 0,86; S_y = 0,4; N = 5;$$

$$W_{\text{ГП}} = (11 \pm 1) - (0,7 \pm 0,1)(W_{\text{БА}} + W_{\text{БК}}); R^2 = 0,93; S_y = 0,5; N = 6.$$

Як видно, нахили цих прямих достовірно відмітні від 0,5, тоді як величини $W_{\text{ГП}}^0$ для «сімейств» комплексів купруму та кобальту практично співпадають. На наш погляд, зіставлення початкових швидкостей накопичення продуктів окиснення ДБЕ можуть сприяти своєрідній «класифікації» досліджуваних комплексів для виявлення основних чинників, що визначають їх каталітичну активність і селективність за продуктами реакції. Так, двадцять комплексів кобальту можна розбити на три групи, в яких величини $Z_{\text{ДБЕ}}$ добре апроксимуються ($0,95 \leq R^2 \leq 0,99$) лінійними комбінаціями двох або трьох початкових швидкостей накопичення відповідних продуктів реакції. При цьому, параметр $W_{\text{БА}}$ в усіх трьох групах є значимим. Серед п'ятнадцяти комплексів купруму вдається виділити дві групи, в яких величини $Z_{\text{ДБЕ}}$ добре апроксимуються ($0,97 \leq R^2 \leq 0,99$) двопараметровими лінійними комбінаціями $W_{\text{ГП}}$ і $W_{\text{БА}}$ з $W_{\text{БК}}$, відповідно.

Аналогічні апроксимації селективностей ($S_{\%} = k_1 W_{\text{ГП}} + k_2 W_{\text{БА}} + k_3 W_{\text{БК}} + C$) дозволяють виділити серед комплексів кобальту дві групи, в яких величини $S_{\text{ГП}}$ і $S_{\text{БА}}$ добре і задовільно ($0,93 \leq R^2 \leq 0,97$) описуються дво- і трипараметровими рівняннями, відповідно. У випадку комплексів купруму, в невеликій групі з п'яти сполук, виявлені двопараметрові кореляції ($0,91 \leq R^2 \leq 0,99$) для селективностей по кожному з продуктів, тоді як в групі з восьми комплексів така залежність ($R^2 = 0,95$) виявлена лише для $S_{\text{БА}, \%} = (1,3 \pm 0,3)W_{\text{ГП}} + (1,7 \pm 0,5)W_{\text{БА}} - (2,1 \pm 1,1)$.

Виділено та вивчено комплекси-інтермедіати каталітичного рідиннофазного окиснення ДБЕ. Виявлено, що розчинення в ДБЕ комплексу $\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCBu})_4(\text{NEt}_3)_2$ призводить до досить низького виходу (15%) комплексу XII. Проте, у випадку початкових аддуктів, що містять більш лабільні термінальні ліганди (наприклад,

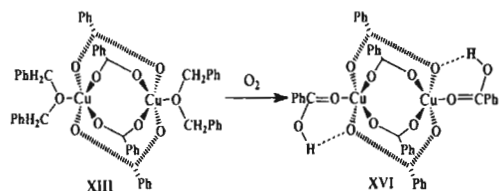


ацетонітрил), комплекси $\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCR})_4(\text{ДБЕ})_2$ утворюються у м'якших (60°C) умовах з більшими виходами (45-85%), які симбатні основності карбоксилатів: $\text{BuCO}_2^- > \text{PhCO}_2^- > \text{F}_3\text{CCO}_2^-$.

За даними РСА, ці комплекси є традиційними димерами-«ліхтариками» з короткою незв'язуючою відстанню $\text{Cu} \dots \text{Cu}$, залежною від характеру замісника R - для півалата вона виявляється дещо коротше, в порівнянні з акцепторними бензоатом і трифторметилацетатом, і близькими величинами довжин зв'язків Cu-O . П'яте положення в пірамідально-тетрагональному оточенні кожного атома купруму(II), що входить у біядерний комплекс, займає координувана молекула ДБЕ,

причому, відстані Cu-O також міняються залежно від природи замісника в карбоксилат-аніоні.

Слід визначити, що при витримуванні реакційного розчину, що містить комплекс **XIII**, на повітрі при кімнатній температурі впродовж місяця, утворюються зелені монокристали комплексу **XVI**, який також є біядерним димером-«ліхтариком» з двома аксіально координованими монодентатними молекулами БК – «стуликового» продукту каталітичного окиснення ДБЕ. Відмітимо, що виявлені сполуки **XII-XIV** є першими прикладами стабільних комплексів перехідних металів з координованим



ДБЕ, що окиснюється до БК. При нагріванні (165°C) на повітрі в розчині ДБЕ комплексу складу $\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCBu})_4(\text{NEt}_3)_2$, з реакційної суміші вдається виділити полімерний бензоатний комплекс складу

$[\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCPh})_4]_n$, утворений димерами-«ліхтариками». Таким чином, підтверджується припущення, що накопичення в оксидаті БК сприяє обміну місткових півалат-аніонів у початкових комплексах на бензоат-аніони, тобто утворенню менш активних (порівняно з півалатними) в окисненні ДБЕ бензоатних комплексів.

У третьому розділі приведені результати рідиннофазного окиснення ЦГ та розкладання його гідропероксиду у присутності комплексів 3d металів.

Основними продуктами окиснення ЦГ у присутності вивчених комплексів є гідропероксид (ГПЦГ), циклогексенол (ЦГол) і циклогексенон (ЦГон), а епоксид (ОЦГ) утворюється в незначних кількостях. Ми розглянули окиснення ЦГ у присутності гомо- і гетероядерних комплексів з остовом CoM_2O , а саме*: $\text{CoFe}_2\text{OPiv}_6\cdot 3\text{Ppy}$ (1), $\text{CoCr}_2\text{OPiv}_6\cdot 3\text{Ppy}$ (2), $\text{NiCr}_2\text{OPiv}_6\cdot 3\text{Ppy}$ (3) і $[\text{Co}_3\text{OPiv}_6(\gamma\text{-Pic})_3]\text{Piv}$ (92). Якщо у випадку ДБЕ величини $W_{\text{ГПЦГ}}^0$ для цих комплексів змінюються у ряді $3 \approx 92 > 1 > 2$, то при окисненні ЦГ спостерігається протилежна тенденція: $3 < 92 < 1 \approx 2$. Незважаючи на різний склад цих комплексів, в інтервалі їхньої концентрацій $(1 \div 5) \cdot 10^{-4}$ моль/л, початкові швидкості накопичення ГПЦГ і ОЦГ практично не змінюються і складають, в середньому, $W_{\text{ГПЦГ}}^0 = (8,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ моль/л·с і $W_{\text{ОЦГ}}^0 = (1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ моль/л·с, тобто в обох випадках порядок швидкості реакції по каталізатору $n_{\text{Cat}} = 0$. Найімовірніше, це обумовлено істотним надлишком концентрації комплексу-каталізатора по відношенню до концентрації кисню, розчиненого в об'ємі ЦГ. Відмінності між комплексами проявляються лише після індукційного періоду (ІП), коли в оксидаті починають накопичуватися ЦГол і ЦГон. Заміна двох атомів Со в комплексі 92 на атоми Fe і Cr (1 і 2, відповідно) призводить до збільшення величини $S_{\text{ГПЦГ}}$, максимальної для комплексу 1 (52÷99)%. Комплекс ніколу 3 має помітну селективність за кетоном ($S_{\text{ЦГон}} = 52\%$). При практичній постійності величин $W_{\text{ОЦГ}}$, ЦГол накопичується в 2-10 разів швидше ОЦГ. Якщо прийняти, що ОЦГ є продуктом взаємодії ГП і ЦГ ($\text{C}_6\text{H}_9\text{OON} + \text{C}_6\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_9\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$), то слідує висновок про альтернативний маршрут утворення ЦГолу в даних умовах.

*) Нумерація комплексів відповідає приведеній у дисертації.

Враховуючи явно автокаталітичний характер накопичення ЦГолу, можна говорити про радикальний механізм трансформації ГПЦГ в ЦГол ($\text{C}_6\text{H}_9\text{O}^{\cdot} + \text{C}_6\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_9\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_9^{\cdot}$, $\text{C}_6\text{H}_9^{\cdot} + \text{C}_6\text{H}_9\text{OON} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_9\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_9\text{O}^{\cdot}$). Що стосується ЦГону, то він може утворюватися або при дегідратації ГПЦГ ($\text{C}_6\text{H}_9\text{OON} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_8\text{O} + \text{H}_2\text{O}$), або при диспропорціонуванні двох пероксорадикалів: $2\text{C}_6\text{H}_9\text{OO}^{\cdot} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_8\text{O} + \text{C}_6\text{H}_9\text{OH} + \text{O}_2$.

Швидкості $W_{\text{ЦГол}}$, $W_{\text{ЦГон}}$ і $W'_{\text{ГПЦГ}}$ (швидкість накопичення ГПЦГ після ІП) задовільно описуються рівняннями першого порядку і у випадку комплексів 1, 2 і 92 ефективна константа швидкості $k(\text{ГПЦГ})'$ складає $\sim 1,0 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹, незалежно від концентрації і складу каталізатора. В той же час, для $k(\text{ЦГол})$ і $k(\text{ЦГон})$ не простежується який-небудь зв'язок з початковою S_{Cat} .

Як видно з табл. 1, своєрідна «індивідуальність» каталітичних властивостей комплексів 1, 2 і 92 проявляється у відмінності величин n_{Cat} і k_{Cat} .

Таблиця 1

Порядки по каталізатору (n_{Cat}) і константи швидкості (k_{Cat}) окиснення циклогексену (ΣW_i) і накопичення гідропероксиду циклогексену (ГПЦГ'), циклогексенолу (ЦГол) і циклогексенону (ЦГон) в оксидаті циклогексену при 333К і $V_{\text{повітря}} = 3,6 \cdot 10^2$ ч⁻¹

Каталі- затор	ЦГол		ЦГон		ГПЦГ'		ΣW_i	
	n_{Cat}	$k_{\text{Cat}} \cdot 10^4$	n_{Cat}	$k_{\text{Cat}} \cdot 10^4$	n_{Cat}	$k_{\text{Cat}} \cdot 10^5$	n_{Cat}	$k_{\text{Cat}} \cdot 10^4$
92	0	0,6	0	1,0	0	2,6	-	-
2	-0,9	2,0	-0,9	2,0	1,6	0,3	-0,7*	4,0*
1	-	-	-	-	0	2,0	1,6**	0,2**

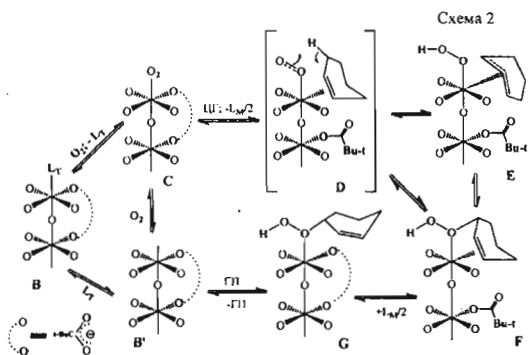
*Включені дані для комплексу 3.

**Включені дані для комплексів 92 і 2 при $[\text{Cat}] = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

У випадку комплексу 1 (внаслідок високої $S_{\text{ГПЦГ}}$) не вдається визначити ці параметри для $W_{\text{ЦГол}}$ і $W_{\text{ЦГон}}$ через обмежену кількість експериментальних даних. Близькість значень n_{Cat} і k_{Cat} для $W_{\text{ЦГол}}$ і $W_{\text{ЦГон}}$ у випадку комплексів 92 і 2 (табл.1) дозволяє припустити, що у присутності цих комплексів ЦГон і ЦГол утворюються практично одночасно (синхронно) на одних і тих же «каталітичних центрах», склад яких, у свою чергу, визначається складом і концентрацією початкових комплексів.

Активация диоксигену, ЦГ і ГПЦГ вивченими комплексами, найімовірніше, здійснюється на «координаційних місцях» у результаті лігандного обміну, і один з альтернативних каталітичних циклів утворення ГП можна представити Схемою 2, як послідовне заміщення термінального (L_T) і місткового (L_M) лігандів у початковому комплексі В, відповідно, молекулами O_2 і ЦГ.

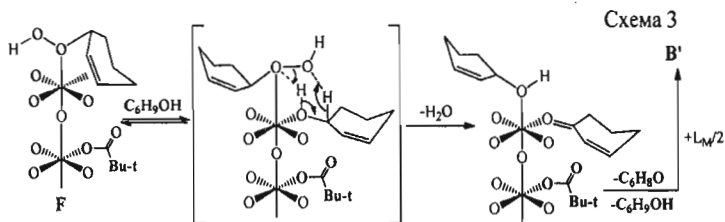
Внутришньосферна взаємодія останніх, у випадку синхронного переносу електронів в ПС D, призводить до комплексів F і G, які можуть бути інтермедіатами подальших трансформацій ГПЦГ в ОЦГ, ЦГол і ЦГон. Не можна, проте, виключати і асинхронність ПС D ($\text{O}_2 + \text{HR} \rightarrow \text{HOO}^{\cdot} + \text{R}^{\cdot}$), яка призводить до комплексу E з координованими радикалами HOO^{\cdot} і $\text{C}_6\text{H}_9^{\cdot}$, перший з яких може відновлюватись металом до гідропероксид-аніону ($\text{HOO}^{\cdot} + \text{M}^{2+} \rightarrow \text{HOOM}^{3+}$).



Координаційно ненасичений комплекс **B'** може бути «вузловим» інтермедіатом не лише каталітичного циклу окиснення ЦГ до ГПЦГ, але й подальших перетворень останнього в ЦГол і ЦГон через комплекси **G** і **F**.

Так, згідно Схеми 3, дегідратація координованої або «активованої» ЦГолом молекули ГПЦГ повинна привести до утворення ЦГону і регенерації комплексу **B'**.

Загальна картина окиснення ЦГ у присутності комплексів $\text{Co}(\text{Piv})_2$ (**93**), $[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$ (**12**), $\text{Co}_2(\mu\text{-dmpz})_2(\text{Hdmpz})_2(\text{Piv})_2$ (**51**), $\text{Co}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-Piv})_2(\text{Hdmpz})_4(\sigma\text{-otf})_2(\text{thf})$ (**52**), $[\text{Co}_2(\mu\text{-Piv})_2(\text{Hdmpz})_4(\text{MeCN})_2](\text{otf})_2$ (**54**), $\text{Co}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-Piv})_2(\text{Hdmpz})_4(\text{thf})_2$ (**55**), $\text{Co}_3(\mu\text{-Piv})_6(\text{NEt}_3)_2$ (**58**),



$\text{Co}_4(\text{OMe})_4\text{Piv}_4$ (**13**), $\text{Co}_4(\text{OH})_2\text{Piv}_6(\text{PrOH})_6$ (**14**) і $\text{Co}_4(\text{OH})_2\text{Piv}_6(\text{EtOH})_6$ (**15**) (Piv=півалат, dmpz=3,5-диметилпіразолат, otf=OS(O)₂CF₃, thf=тетрагідрофуран) аналогічна описаній вище – основними продуктами реакції є ГПЦГ, ЦГон і ЦГол. Комплекси **52** і **54** неактивні, а у присутності інших комплексів $Z_{\text{ЦГ}}$ за 3 години складає від 7% до 90%. Разом з тим, у присутності бі- (**51-52**, **54-55**) і тетрадерних (**13-15**) комплексів, початкова («рання») $W_{\text{ГПЦГ}}$ складає, у середньому, $1,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с, а для **93** – практично в два рази менша. Незалежно від складу комплексів (виключаючи **14**) та ІП утворення ЦГону, середня швидкість його накопичення складає $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с, а у випадку комплексу **51**, після 2,5-годинного ІП, в оксидаті (зі швидкістю в 5 разів більшої, ніж $W_{\text{ГПЦГ}}$) починає накопичуватись ЦГол і величина $Z_{\text{ЦГ}}$ зростає до 40%, у той час як у присутності більшості комплексів (виключаючи **58**) $Z_{\text{ЦГ}}$ значно нижча і ЦГол в оксидаті відсутній. Після ІП швидкість накопичення ГПЦГ («пізня»), $W'_{\text{ГПЦГ}}$ помітно збільшується ($\Delta W_{\text{ГПЦГ}} = W'_{\text{ГПЦГ}} - W_{\text{ГПЦГ}}$) лише у присутності біядерних комплексів ($\Delta W_{\text{ГПЦГ}} < 0$), а в інших випадках $\Delta W_{\text{ГПЦГ}} \approx 0$.

Враховуючи, що ЦГ бере участь в утворенні усіх C_6 -сполук, логічним видається тісний лінійний зв'язок ($r > 0,98$) між величинами $W_{\text{ЦГ}}$ і $Z_{\text{ЦГ}}$ для усього ряду вивчених комплексів. Очікувана й антибатність величин $S_{\text{ГПЦГ}}$ і $Z_{\text{ЦГ}}$, тоді як для $S_{\text{ЦГон}}$ можна говорити лише про якісну тенденцію її зростання при збільшенні $Z_{\text{ЦГ}}$. Проте, навіть з такої тенденції явно «випадають» комплекси **51** і **58**, у присутності яких з помітною швидкістю накопичується ЦГол.

Схожа картина спостерігається при зіставленні величин $S_{\text{ГПЦГ}}$ і $S_{\text{ЦГол}}$ з $W_{\text{ЦГ}}$ – з лінійної залежності $W_{\text{ЦГ}} - S_{\text{ГПЦГ}}$ ($r > 0,96$) випадає біядерний півалат **12**, у присутності якого величини $W'_{\text{ГПЦГ}}$ і $\Sigma W_{\text{ГПЦГ}}$ одні з найбільших, а $S_{\text{ГПЦГ}}$ максимальна.

В той же час, виявляється тісний лінійний зв'язок ($r > 0,99$) між величинами $S_{\text{ГПЦГ}}$ і $S_{\text{ЦГон}}$, явним виключенням з якої є ті ж комплекси **51** і **58**.

Отримані результати дозволяють припустити, що у присутності комплексів **12**, **51** і **58** реалізуються альтернативні маршрути утворення продуктів окиснення ЦГ.

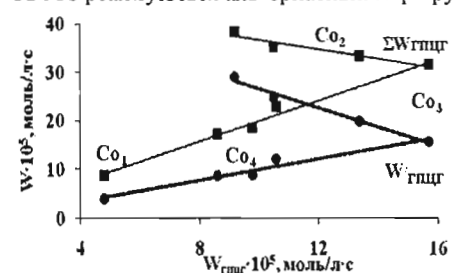


Рис. 3. Зіставлення сумарної і «пізньої» швидкостей з «ранньою» швидкістю накопичення ГПЦГ при його окисненні у присутності комплексів кобальту.

($\text{Co}_1 < \text{Co}_4 < \text{Co}_3 < \text{Co}_2$), що обумовлено, можливо, незначною роллю лігандного оточення металоостову в групах бі- і тетрадерних комплексів на швидкість трансформації ЦГ → ГПЦГ. Характер зміни величин W/n (атомна каталітична активність, АКА) із зростанням нуклеарності однаковий для $\Sigma W_{\text{ГПЦГ}}$ і $W'_{\text{ГПЦГ}}$ і обидва ряди АКА ($\text{Co}_4 < \text{Co}_1 < \text{Co}_3 < \text{Co}_2$) дещо відрізняються від приведенного вище. Крім того, в цьому ряду величини АКА в «сімействі» Co_2 -комплексів помітно розрізняються ($W_{\text{max}}/W_{\text{min}} > 2,5$): $\text{Co}_4 < \text{Co}_1 < \text{Co}_2$ [**12** < **55** < **51**] < Co_3 . Можна вважати, що у випадку таких Co_2 -комплексів лігандне оточення металоостову впливає на швидкості альтернативних маршрутів подальшої трансформації ГПЦГ. Величини АКА лінійно пов'язані ($r > 0,96$) зі швидкостями $\Sigma W_{\text{ГПЦГ}}$ і $W'_{\text{ГПЦГ}}$, а з цих залежностей явно «випадає» лише моноядерний комплекс **93**, що може бути пояснено перетворенням його на комплекс іншого складу. Аналогічна залежність виявляється між АКА досліджених комплексів і швидкістю окиснення ЦГ.

Схожість каталітичних властивостей Co_4 -комплексів, найімовірніше, обумовлена структурною «жорсткістю» їх металоостову і лігандного оточення. У випадку Co_2 -комплексів, меншу каталітичну активність **12** можна пояснити відсутністю термінальних основних лігандів (L), сприяючих депротонуванню ГПЦГ з подальшим окисненням пероксо-аніона металом до пероксо-радикалу:



Відмінності каталітичних властивостей комплексів **51** і **55** визначаються, очевидно, істотною різницею в складі і структурі координаційного вузла, що містить у **51** містки $\mu\text{-dmpz}$, а у **55** – $\mu\text{-OH}$ і $\mu\text{-Piv}$. Заміна двох містків $\mu\text{-OH}$ в комплексі **55** на

нейтральні $\mu\text{-OH}_2$ або два термінальних MeCN і два otf -ліганда призводить, відповідно, до комплексів **52** і **54**, які не здійснюють окиснення ЦГ у вивчених умовах. Що стосується Co_3 -комплекса **58**, у присутності якого $Z_{\text{ГПЦГ}}$ і глибина його окиснення ($S_{\text{ЦГон}} + S_{\text{ЦГол}} = 76\%$) максимальні, то структура **58** є своєрідним поєднанням центрального октаедра з двома тетраедрами, об'єднаними за допомогою $\mu\text{-Piv}$ містків. Можна вважати, що наявність двох координаційно ненасичених металів і забезпечує можливість додаткової координації (активації) на цих центрах як початкових субстратів (O_2 , ЦГ), так і інтермедіатів – наприклад, ГПЦГ і ЦГолу.

Ступінь розкладання ГПЦГ у вивчених умовах, залежно від концентрації і складу початкового комплексу, складає (15÷96)%. При цьому, із зростанням C_{Cat} на порядок, величина $Z_{\text{ГПЦГ}}$ збільшується в 4-8 разів. Відмітимо, що комплекси **54** і **52**, у присутності яких ЦГ не окиснюється, проявляють помітну активність – $Z_{\text{ГПЦГ}}^{\text{P}} = (34\div 87)\%$. Швидкість реакції монотонно збільшується із зростанням нуклеарності – для Co_1 -, Co_2 - і Co_4 -комплексів усереднені величини $W_{\text{ГПЦГ}}^{\text{P}}$ складають, відповідно, $1,5 \cdot 10^{-4}$, $2,8 \cdot 10^{-4}$ і $7,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с. Проте, при зіставленні величин $W_{\text{ГПЦГ}}^{\text{P}}/n$ можна констатувати їхню істотну близькість ($\text{Co}_1 \geq \text{Co}_2 \leq \text{Co}_4$), обумовлену, вочевидь, одноцентровою $[\text{Co} \cdot \text{ГПЦГ}]$ координацією (активацією). Іншими словами, зростання нуклеарності початкового комплексу приводить, у даному випадку, до простого збільшення концентрації «активних центрів». Подібна тенденція спостерігається і при зіставленні величин $W_{\text{ГПЦГ}}^{\text{P}}$ з n_{Cat} , усереднені значення яких ($n_{\text{Cat}}^{\text{av}}$) для Co_1 -, Co_2 - і Co_4 -комплексів складають 0,5, 0,7 і 1,4, відповідно. При цьому, виявляється тісна лінійність величин $W_{\text{ГПЦГ}}^{\text{av}}$ і $n_{\text{Cat}}^{\text{av}}$, що не суперечить припущенню, викладеному вище.

Як і слід було очікувати, величини початкової швидкості розкладання ГПЦГ і його конверсії ($Z_{\text{ГПЦГ}}$) симбатні (рис. 4) і, залежно від C_{Cat} і складу початкових комплексів, виявляються два «сімейства» з різною «чутливістю» $Z_{\text{ГПЦГ}}$ до величини $W_{\text{ГПЦГ}}^{\text{P}}$. Зі збільшенням C_{Cat} у 4 рази (рис. 4б), нахил прямої, що відповідає «сімейству» півалатів **12-15** і **93** помітно зменшується, обговорювані прямі практично паралельні, а біядерний півалат **12** фактично «вливається» у друге «сімейство» комплексів.

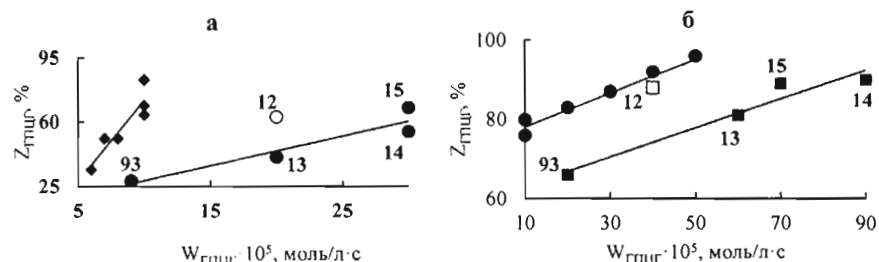


Рис. 4. Приклади зіставлення конверсії і швидкості розкладання ГПЦГ у присутності досліджених комплексів: **а** – $C_{\text{Cat}} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, **б** – $C_{\text{Cat}} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Не виключено, що відмічене обумовлене впливом складу початкових комплексів на специфіку розкладання ГПЦГ у вивчених умовах. Так, звертає увагу «генетичний зв'язок» між структурами півалатів **12-15** і **93**, які містять фрагменти

$\text{Co}(\eta\text{-OOCBu})$ і $\text{Co}_2(\mu\text{-OOCBu})$. Картина, подібна до рис. 4б, спостерігається і при зіставленні $Z_{\text{ГПЦГ}}$ з величинами $W_{\text{ГПЦГ}}^{\text{P}}/n$ – досліджені комплекси (за винятком **93**) і в даному випадку складають два «сімейства» з однаковим нахилом відповідних прямих. Крім того, аналогічна рис. 4 картина реалізується при зіставленні величин $W_{\text{ГПЦГ}}^{\text{P}}$ із швидкістю розкладання пероксиду гідрогену в присутності тих же комплексів, а сукупність наведених фактів дозволяє зробити припущення, що активація зв'язків O-O молекул H_2O_2 і ГПЦГ у присутності вивчених комплексів реалізується на одних і тих же «каталітичних центрах».

У четвертому розділі наведено методики очищення вихідних реактивів та розчинників, синтезу зразків для хроматографічного аналізу, рідиннофазного окиснення та волюмометрії, визначення продуктів реакційної суміші, а також розрахунків кінетичних параметрів.

ВИСНОВКИ

Виявлені особливості рідиннофазного окиснення дибензилового етеру (ДБЕ) і циклогексену (ЦГ) киснем повітря, а також розкладання в інертній атмосфері відповідних моногідропероксидів (ГП та ГПЦГ), у присутності моно- та поліядерних карбоксилатних і карбоксилат-піразолатних комплексів $\text{Co}(\text{II}, \text{III})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{II}, \text{III})$, $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{Mn}(\text{II}, \text{III})$, $\text{Pd}(\text{II})$ та $\text{Zn}(\text{II})$, дозволяють зробити наступні висновки:

1. При малих ступенях послідовних перетворень ($Z_{\text{ДБЕ}} \leq 15\%$) $\text{ДБЕ} \rightarrow \text{ГП} \rightarrow \text{БА} \rightarrow \text{БК}$ у рідиннофазному окисненні дибензилового етеру повітрям у присутності вивчених карбоксилатних комплексів 3d металів, активація вказаних субстратів та інтермедіатів реалізується на одному і тому ж металоцентрі, а каталітичні цикли утворення бензальдегіду і бензойної кислоти включають фрагменти альтернативних маршрутів.
2. Каталітичні системи, що формуються з півалатних комплексів у процесі рідиннофазного окиснення ДБЕ, характеризуються схожими механізмами активації ДБЕ і гідропероксиду (ГП), а в інертній атмосфері з однаковою швидкістю (близькою до некаталітичної) здійснюють дегідратацію ГП до БА і відмінності між каталізаторами цієї реакції проявляються лише за наявності кисню. У таких умовах практично не реалізуються альтернативні маршрути дегідратації ГП до бензилбензоату (ББ) і окиснення БА гідропероксидом до БК з утворенням напівацеталу $\text{PhCH}(\text{OH})\text{OCH}_2\text{Ph}$ (НА).
3. Дегідратацію ГП до БА або гідропероксиду циклогексену (ГПЦГ) до ЦГону можна представити як синхронні окислювально-відновні процеси, що реалізуються через шестичленні перехідні стани за участю координованих металокомплексом донорів протона (наприклад, H_2O , БК, НА, БС, ЦГол). В той же час, ББ і ЦГон можуть бути продуктами окиснення НА і ЦГолу відповідними гідропероксидами, які, у свою чергу, трансформуються в НА і ЦГол, тобто ці спирти є співкаталізаторами дегідратації ГП до БА і ГПЦГ до ЦГону.
4. Апроксимації величин конверсії ДБЕ і селективностей за продуктами його рідиннофазного окиснення початковими швидкостями накопичення продуктів у присутності бі- та триядерних комплексів кобальту і купруму, металоостов яких

- сформований за допомогою півалатних (μ -Piv) або 3,5-диметилпіразолатних (μ -dmpz) містків, можуть сприяти своєрідній «класифікації» досліджуваних комплексів для виявлення основних чинників, що визначають їх каталітичні властивості в обговорюваній реакції.
- У рідиннофазному окисненні ЦГ повітрям у присутності μ_3 -оксотриметаллгексапівалатів Co, Cr, Fe і Ni, ГПЦГ є своєрідним «вузловим» інтермедіатом, який «забезпечує» альтернативні каталітичні цикли окиснення ЦГ до ЦГону і ЦГолу, що утворюються на одному і тому ж «каталітичному центрі».
 - У ряді моно- і поліядерних півалатів Co(II,III) збільшення нуклеарності, як правило, призводить до зростання швидкості і глибини окиснення ЦГ, а також селективності за продуктами його перетворень. При цьому збільшується і атомна каталітична активність комплексів, що вказує на можливість реалізації комплексів-інтермедіатів (перехідних станів), «активні центри» яких включають два і більше атомів металу.
 - Складність кінетики розкладання ГПЦГ в оксидах ЦГ, отриманих у присутності моно- і поліядерних півалатів Co(II,III), обумовлена, ймовірно, не лише альтернативними маршрутами, але і взаємодією (в т.ч. пасивацією) початкових комплексів з компонентами оксидату. Зростання нуклеарності початкового комплексу приводить, у даному випадку, до збільшення концентрації «активних центрів». Активація зв'язків O-O молекул ГПЦГ і H₂O₂ вивченими комплексами реалізується на одних і тих же «каталітичних центрах».

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ ВИКЛАДЕНО В НАСТУПНИХ ПУБЛІКАЦІЯХ

- Жидкофазное окисление дибензилового эфира в присутствии гомо- и гетероядерных μ_3 -оксотриметаллгексапівалатов хрома (III) / В.А. Коцериба, Д.Г. Чихичин, Г.Л. Камалов, Н.В. Гэрбэлэу, Г.А. Тимко // Теорет. и эксперим. химия. – 1999. – Т.35, № 3. – С. 183-189.
- Катализ реакций жидкофазного окисления дибензилового эфира и разложения его гидропероксида полиядерными карбоксилатами 3d металлов / Г.Л. Камалов, Д.Г. Чихичин, В.А. Коцериба, Н.В. Гэрбэлэу, Г.А. Тимко // Укр. хим. ж. – 1999. – Т.65, № 9-10. – С.86-103.
- Разложение гидропероксида дибензилового эфира в присутствии гомо- и гетероядерных μ_3 -оксотриметаллгексапівалатов хрома (III) / В.А. Коцериба, С.Й. Реут, Д.Г. Чихичин, Г.Л. Камалов // Теорет. и эксперим. химия – 2001. – Т. 37, №1. – С.28-35.
- Кинетика и основные маршруты жидкофазного окисления циклогексена воздухом в присутствии μ_3 -оксотриметаллпівалатов кобальта, хрома, железа и никеля / Д.Г. Чихичин, В.А. Коцериба, Н.В. Гэрбэлэу, Г.А. Тимко, Ю.Л. Малаештян, Г.Л. Камалов // Теорет. и эксперим. химия.– 2007. – Т. 43, №2. – С.85-90.
- Жидкофазное окисление дибензилового эфира воздухом в присутствии гомо- и гетеролигандных півалатных и 3,5-диметилпіразолатных комплексів 3d металлов / Д.Г. Чихичин, В.А. Коцериба, О.А. Левченко, А.А. Яволовский, Е.В. Перова, С.Е. Нефедов, Г.Л. Камалов // Теорет. и эксперим. химия. – 2009.– Т.45, № 6. – С. 341-347.

- Влияние нуклеарности и лигандного окружения кобальта на каталитические свойства его півалатных комплексів в жидкофазном окислении циклогексена воздухом / Д.Г. Чихичин, В.А. Коцериба, О.А. Левченко, Е.В. Перова, И.В. Ананьев, С.Е. Нефедов, А.А. Сидоров, И.Л. Еременко, Ю.Л. Малаештян, Г.А. Тимко, Г.Л. Камалов // Теорет. и эксперим. химия. – 2010. – Т.46, №1. – С. 14-19.
- Биядерные комплексы с геометрией “китайского фонарика” – интермедиагы жидкофазного окисления дибензилового эфира кислородом воздуха в присутствии карбоксилатов меди(II) / С.Е. Нефедов, Е.В. Кушан, М.А. Яковлева, Д.Г. Чихичин, В.А. Коцериба, О.А. Левченко, Г.Л. Камалов // Координационная химия. – 2012. – Т. 38, № 3.– С. 233–240.
- Гексаядерный комплекс кобальта(III) с псевдокубановым фрагментом [Co₄(μ_4 -O)₂(μ_3 -O)₂] металлоостова и сольватной молекулой дибензилового эфира / С.Е. Нефедов, М.А. Уварова, М.А. Голубичная, И.В. Нефедова, Д. Г. Чихичин, В.А. Коцериба, О.А. Левченко, Г.Л. Камалов // Координационная химия. – 2014.– Т. 40, № 6.– С. 338–345.
- Жидкофазное окисление циклогексена в присутствии гомо- и гетероядерных μ_3 -оксотриметаллгексапівалатов кобальта / В.А. Коцериба, О.А. Левченко, Д.Г. Чихичин, Г.Л. Камалов, Н.В. Гэрбэлэу, Г.А. Тимко // XX Украинская конференция по органической химии. Одесса, 20-24 сентября 2004 г.: Тезисы докл. – Одесса, 2004. – Т.1. – С. 230.
- Состав, структура и каталитические свойства полиядерных комплексів 3d металлов в реакциях жидкофазного окисления / Г.Л. Камалов, Д.Г. Чихичин, О.А.Левченко, В.А. Коцериба // XXII международная Чугаевская конференция по координационной химии. Кишинев, 20-24 июня 2005 г.: Тезисы докл. – Кишинев, 2005. – С.131-133.
- Влияние нуклеарности півалатных комплексів 3d металлов на их каталитические свойства в жидкофазном окислении / Д.Г. Чихичин, В.А. Коцериба, О.А. Левченко, Г.А. Тимко, И.Л. Еременко, С.Е. Нефедов, Г.Л. Камалов // XXIII международная Чугаевская конференция по координационной химии. Одесса, 04-07 сентября 2007 г.: Тезисы докл. – Одесса, 2007 – С. 629.
- Жидкофазное окисление дибензилового эфира в присутствии однородно- и разнолигандных півалатных и ацетатных комплексів 3d металлов / Д.Г. Чихичин, В.А. Коцериба, О.А. Левченко, Е.В. Перова, И.В. Ананьев, С.Е. Нефедов, Г.Л. Камалов // XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Санкт-Петербург (Россия), 15-19 июня, 2009 г.: Тезисы докл. – Санкт-Петербург, 2009. – С.571.
- Рідиннофазне окиснення циклогексену повітрям та розклад гідропероксиду циклогексену у присутності одно- та різнорідних півалатних комплексів кобальту / В.А. Коцериба, Д.Г. Чихичин, О.О. Левченко, Є.В. Перова, І.В. Анан'єв, С.Є. Нефедов, Г.Л. Камалов // XXII українська конференція з органічної хімії., 20-25 вересня 2010 р.: Тези доповідей – Ужгород, 2010. – С. 326.
- Каталитические свойства карбоксилатных и карбоксилат-піразолатных комплексів кобальта и меди в жидкофазном окислении дибензилового эфира воздухом / В.А. Коцериба, Д.Г. Чихичин, О.А. Левченко, Е.В. Кушан, М.А. Яковлева,

С.Е. Нефёдов, Г.Л. Камалов // XXV международная Чугаевская конференция по координационной химии 2011г.: Тезисы докл. – Суздаль, 2011. – С.407-408.

15. Вплив складу та структури гомо- і гетеролігандних півалатних комплексів кобальту на їхні каталітичні властивості в рідиннофазному окисненні циклогексену та розкладанні його гідропероксиду / Д.Г Чіхичін, В.А. Коцераба, О.О. Левченко, Е.В. Перова, І.В. Анан'єв, С.Є. Нефёдов, І.Л. Єременко, Г.Л. Камалов // XIX Українська конференція з неорганічної хімії. Одеса, 7 - 11 вересня 2014 р.: Тези доповідей. – Одеса, 2014. – С. 97.

АНОТАЦІЯ

Коцераба В.А. Рідиннофазне окиснення дибензилового етеру і циклогексену у присутності поліядерних карбоксилатів 3d металів. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.03. – органічна хімія. – Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, Одеса, 2016.

Вивчено рідиннофазне окиснення дибензилового етеру (ДБЕ) та циклогексену (ЦГ) киснем повітря та розкладання відповідних гідропероксидів у присутності моно- та поліядерних карбоксилатів Co(II,III), Cu(II), Ni(II), Fe(II,III), Cr(III), Mn(II,III), Pd(II) та Zn(II). Показано, що у присутності вивчених комплексів продуктами окиснення ДБЕ є моногідропероксид ДБЕ (ГП), бензальдегід (БА) і бензойна кислота (БК), а циклогексену – 3-гідропероксициклогекс-1-ен (ГПЦГ), 2-циклогексен-1-ол (ЦГол) і 2-циклогексен-1-он (ЦГон). Епоксид ЦГ утворюється в незначних кількостях.

На прикладах окиснення ДБЕ у присутності більш ніж 60 гомо- і гетерометалічних, однорідно- і різнолігандних карбоксилатних комплексів Cr, Mn, Fe, Co і Ni, виявлені «сімейства» каталітичних систем, для яких справедливий залежності $W_{ГП} = W_{ГП}^0 - 0,5(W_{БА} + W_{БК})$ (1), що відрізняються лише величиною $W_{ГП}^0$ – швидкістю окиснення ДБЕ до ГП; $W_{ГП}$, $W_{БА}$ і $W_{БК}$ – швидкості накопичення відповідних продуктів. Виявлено, що зміна каталітичної активності вивчених комплексів (залежно від їх складу) як в утворенні ГП, так і в його розкладанні до БА, відбуваються схожим чином. Наявність подібних «рядів активності» і залежності (1), дозволяє припустити, що для більшості вивчених каталізаторів чинники активації СН-зв'язку бензила в ДБЕ і в ГП є однаковими.

Встановлено, що при каталізованому гомо- і гетероядерними μ_3 -оксотри-металгексакарбоксилатами 3d металів розкладанні ГП в оксидах ДБЕ, лімітуючою стадією є утворення комплексу-інтермедіату «ГП-каталізатор».

Запропоновано можливі механізми досліджених процесів. Показано, що при малих ступенях ($Z_{ДБЕ} \leq 15\%$) послідовних перетворень ДБЕ \rightarrow ГП \rightarrow БА \rightarrow БК у присутності вивчених комплексів, активація вказаних субстратів та інтермедіатів реалізується на одному і тому ж металоцентрі, а каталітичні цикли утворення БА і БК включають фрагменти альтернативних маршрутів.

Виділені та ідентифіковані (РСА) поліядерні комплекси-інтермедіати Cu, Co і Pd, які є першими прикладами стабільних комплексів з координуваним ДБЕ, що окиснюється до БК.

При рідиннофазному окисненні ЦГ повітрям у присутності μ_3 -оксотри-металгексапівалатів Co, Cr, Fe і Ni, ГПЦГ, що утворюється, є своєрідним «вузловим» інтермедіатом, який «забезпечує» альтернативні каталітичні цикли трансформації ЦГ до ЦГону і ЦГолу, що реалізуються на одному і тому ж «каталітичному центрі». Показано, що в ряді моно- і поліядерних півалатів Co(II,III), збільшення нуклеарності (n), за правилом, призводить до зростання швидкості і глибини окиснення ЦГ, а також селективності за продуктами його перетворень. Аналогічно окисненню ЦГ, початкова швидкість ($W_{ГПЦГ}^P$) і конверсія ($Z_{ГПЦГ}^P$) розкладання ГПЦГ симбатні та, залежно від концентрації і складу початкових комплексів, останні утворюють два «сімейства» з різною «чутливістю» $Z_{ГПЦГ}^P$ до величини $W_{ГПЦГ}^P$. Схожа картина спостерігається при зіставленні $Z_{ГПЦГ}^P$ з величинами $W_{ГПЦГ}^P/n$, а також $W_{ГПЦГ}^P$ із швидкістю розкладання пероксиду водню у присутності тих самих комплексів.

Ключові слова: дибензиловий етер, циклогексен, окиснення, розкладання, гідропероксид, бензальдегід, бензойна кислота, бензилбензоат, циклогексенол, циклогексенон, металокомплекс, каталіз, активність, селективність, швидкість реакції, інтермедіат.

АННОТАЦИЯ

Коцераба В.А. Жидкофазное окисление дибензилового эфира и циклогексена в присутствии полиядерных карбоксилатов 3d металлов. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03. – органическая химия. – Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса, 2016.

Изучено жидкофазное окисление дибензилового эфира (ДБЭ) и циклогексена (ЦГ) кислородом воздуха и разложение соответствующих гидропероксидов в присутствии моно- и полиядерных карбоксилатов Co(II,III), Cu(II), Ni(II), Fe(II,III), Cr(III), Mn(II,III), Pd(II) и Zn(II). Показано, что в присутствии изученных комплексов продуктами окисления ДБЭ являются моногидропероксид ДБЭ (ГП), бензальдегид (БА) и бензойная кислота (БК), а циклогексена – 3-гидропероксициклогекс-1-ен (ГПЦГ), 2-циклогексен-1-ол (ЦГол) и 2-циклогексен-1-он (ЦГон). Эпоксид ЦГ образуется в незначительных количествах.

На примерах окисления ДБЭ в присутствии более 60 гомо- и гетерометаллических однородно- и разнолигандных карбоксилатных комплексов Cr, Mn, Fe, Co и Ni, обнаружены «семейства» каталитических систем, для которых справедливы зависимости $W_{ГП} = W_{ГП}^0 - 0,5(W_{БА} + W_{БК})$ (1), отличающиеся лишь величиной $W_{ГП}^0$ – скорости окисления ДБЭ до ГП; $W_{ГП}$, $W_{БА}$ и $W_{БК}$ – скорости накопления соответствующих продуктов. Выявлено, что изменение каталитической активности изученных комплексов (в зависимости от их состава) как в образовании ГП, так и в его разложении до БА, происходят сходным образом. Наличие подобных «рядов активности» и зависимости (1), позволяет предположить, что для большинства изученных катализаторов факторы активации СН-связи бензила в ДБЭ и в ГП одинаковы.

Установлено, что при катализируемом гомо- и гетероядерными μ_3 -оксотри-металлгексакарбоксилатами 3d металлов разложении ГП в оксидах ДБЭ,

лимитирующей стадией является образование комплекса-интермедиата «ГП-катализатор». Предложены возможные механизмы исследованных процессов. Показано, что при малых степенях ($Z_{\text{DBE}} \leq 15\%$) последовательных превращений $\text{ДБЭ} \rightarrow \text{ГП} \rightarrow \text{БА} \rightarrow \text{БК}$ в присутствии изученных комплексов, активация указанных субстратов и интермедиатов реализуется на одном и том же металлоцентре, а каталитические циклы образования БА и БК включают фрагменты альтернативных маршрутов.

Выделены и идентифицированы (РСА) полиядерные комплексы-интермедиаты Cu, Co и Pd, которые являются первыми примерами стабильных комплексов с координированным ДБЭ, окисляющимся до БК.

При жидкофазном окислении ЦГ воздухом в присутствии μ_3 -оксотриметалл-гексапивалатов Co, Cr, Fe и Ni, образующийся ГПЦГ является своеобразным «узловым» интермедиатом, «обеспечивающим» альтернативные каталитические циклы трансформации ЦГ до ЦГона и ЦГола, реализуемые на одном и том же «каталитическом центре». Показано, что в ряду моно- и полиядерных пивалатов Co(II,III), увеличение нуклеарности (n), как правило, приводит к росту скорости и глубины окисления ЦГ, а также селективности по продуктам его превращений. По аналогии с окислением ЦГ, начальная скорость ($W_{\text{ГПЦГ}}^{\text{P}}$) и конверсия ($Z_{\text{ГПЦГ}}^{\text{P}}$) разложения ГПЦГ симбатны и, в зависимости от концентрации и состава исходных комплексов, последние образуют два «семейства» с разной «чувствительностью». $Z_{\text{ГПЦГ}}^{\text{P}}$ к величине $W_{\text{ГПЦГ}}^{\text{P}}$. Похожая картина наблюдается при сопоставлении $Z_{\text{ГПЦГ}}^{\text{P}}$ с величинами $W_{\text{ГПЦГ}}^{\text{P}}/n$, а также $W_{\text{ГПЦГ}}^{\text{P}}$ со скоростью разложения пероксида водорода в присутствии тех же комплексов.

Ключевые слова: дибензиловый эфир, циклогексен, окисление, разложение, гидропероксид, бензальдегид, бензойная кислота, бензилбензоат, циклогексенол, циклогексенон, металлокомплекс, катализ, активность, селективность, скорость реакции, интермедиат.

ABSTRACT

Kotseruba V.A. Liquid-phase oxidation of dibenzyl ether and cyclohexene in the presence of 3d metals polynuclear carboxylates. – Manuscript.

The thesis for Candidate's degree in chemical science by specialty 02.00.03. – organic chemistry. – A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the NAS of Ukraine, Odessa, 2016.

Liquid-phase oxidation of dibenzyl ether (DBE) and cyclohexene (CH) by air oxygen and decomposition of corresponding hydroperoxides in the presence of Co(II,III), Cu(II), Ni(II), Fe(II,III), Cr(III), Mn(II,III), Pd(II) and Zn(II) mono- and polynuclear carboxylates have been studied. It is shown, that in the presence of studied complexes, DBE monohydroperoxide (HP), benzaldehyde (BAld) and benzoic acid (BAc) are the products of DBE oxidation, and at cyclohexene oxidation – 3-hydroperoxycyclohex-1-en (HPCH), 2-cyclohexene-1-ol (CHol) and 2-cyclohexene-1-on (CHon) products. Cyclohexene epoxide forms in the negligible quantities.

On examples of DBE oxidation in the presence of more than 60 homo-, heterometallic and homo-, heteroligand carboxylate complexes of Cr, Mn, Fe, Co and Ni, the "families" of catalytic systems have been found and the equation

$W_{\text{HP}} = W_{\text{HP}}^0 - 0,5(W_{\text{BAld}} + W_{\text{BAc}})$ (1) for these "families" is valid. W_{HP}^0 is the rate of DBE oxidation to HP; W_{HP} , W_{BAld} and W_{BAc} – rates of the corresponding products accumulation.

It is revealed that the change in the catalytic activity of the studied complexes (depending on their composition) both at the formation of HP and at its decomposition to BAld occurs in the similar manner. Presence of such "activity sets" and the equation (1) allows to expect that for the most of studied catalysts, factors of benzyl CH-bond activation in DBE and HP will be the similar.

The rate-limiting step in the HP decomposition catalyzed by homo- and heteronuclear μ_3 -oxotrimetalhexacarboxylates of 3d metals is the formation of complex-intermediate "HP-catalyst". Possible mechanisms of the investigated processes are proposed. It is shown that at low degrees ($Z_{\text{DBE}} \leq 15\%$) of successive transformations $\text{DBE} \rightarrow \text{HP} \rightarrow \text{BAI} \rightarrow \text{BAc}$ in the presence of the studied systems, the activation of these substrates and intermediates is realized on the same metal center, and catalytic cycles of BAld and BAc formation include fragments of alternative routes.

Polynuclear complexes-intermediates of Cu, Co and Pd, which are the first examples of stable complexes with coordinated DBE oxidized to BAc, are separated and identified by X-ray structure analysis.

At CH liquid-phase oxidation by air in the presence of Co, Cr, Fe and Ni μ_3 -oxotrimetalhexacarboxylates, formed HPCH is main "key" intermediate, "providing" the alternative catalytic cycles of CH transformation to CHon and CHol, realized on a the same "catalytic center". It is shown that among Co(II,III) mono- and polynuclear pivalates, the increase of nuclearity (n), as a rule, results in the increase both of CH oxidation rate and of depth, as well as, of products selectivity. Similarly to CH oxidation, initial rate ($W_{\text{HPCH}}^{\text{D}}$) and conversion ($Z_{\text{HPCH}}^{\text{D}}$) of HPCH decomposition are symbasic and, depending on concentration and composition of initial complexes, the last ones form two families with the different "sensitivenesses" of $Z_{\text{HPCH}}^{\text{D}}$ to the $W_{\text{HPCH}}^{\text{D}}$ value. Analogous situation is observed at comparison of $Z_{\text{HPCH}}^{\text{D}}$ with the $W_{\text{HPCH}}^{\text{D}}/n$ values, and $W_{\text{HPCH}}^{\text{D}}$ with the rate of hydrogen peroxide decomposition in the presence of the same complexes.

Key words: dibenzyl ether, cyclohexene, oxidation, decomposition, hydroperoxide, benzaldehyde, benzoic acid, benzyl benzoate, cyclohexenol, cyclohexenone, metal complex, catalysis, activity, selectivity, reaction rate, intermediate.