

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. А.В. БОГАТСКОГО

На правах рукописи

**КОЦЕРУБА ВАРВАРА АНАТОЛЬЕВНА**

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

**ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ДИБЕЗИЛОВОГО ЭФИРА И  
ЦИКЛОГЕКСЕНА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИЯДЕРНЫХ  
КАРБОКСИЛАТОВ 3d МЕТАЛЛОВ**

02.00.03 – органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

**Камалов Герберт Леонович**  
академик НАН Украины,  
доктор химических наук,  
профессор

Одесса-2016

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ	3
ВВЕДЕНИЕ	4
РАЗДЕЛ 1. ОКИСЛЕНИЕ ОЛЕФИНОВ И РАЗЛОЖЕНИЕ ГИДРОПЕРОКСИДОВ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)	13
1.1 Жидкофазное окисление олефинов дикислородом и родственными соединениями	13
1.2 Каталитическое разложение гидропероксидов	24
РАЗДЕЛ 2. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ДИБЕНЗИЛОВОГО ЭФИРА И РАЗЛОЖЕНИЯ ЕГО ГИДРОПЕРОКСИДА В ПРИСУТСТВИИ МОНО- И ПОЛИЯДЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ 3d МЕТАЛЛОВ	35
2.1 Жидкофазное окисление дибензилового эфира воздухом в присутствии гомо- и гетерометаллических комплексов хрома(III)	36
2.2 Кинетика каталитического разложения гидропероксида дибензилового эфира в его оксидатах	55
2.3 Жидкофазное окисление дибензилового эфира воздухом в присутствии карбоксилатных и карбоксилат-пиразолатных комплексов кобальта и меди	68
2.4 Комплексы-интермедиаты каталитического жидкофазного окисления дибензилового эфира	81
РАЗДЕЛ 3. ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСЕНА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИЯДЕРНЫХ ПИВАЛАТОВ 3d МЕТАЛЛОВ	92
3.1 Окисление циклогексена в присутствии $\mu_3$ -оксотриметалл-гексапивалатов	93
3.2 Окисление циклогексена кислородом воздуха в присутствии одно- и разнородных пивалатных комплексов кобальта	115
3.3 Разложение гидропероксида циклогексена в присутствии одно- и разнородных пивалатных комплексов кобальта	129
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	142
ВЫВОДЫ	150
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	152
ПРИЛОЖЕНИЕ	171

## СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

<b>АКА</b>	Атомная каталитическая активность, $W/n$ , где $W$ – скорость, $n$ – нуклеарность комплекса
<b>БА</b>	Бензальдегид
<b>ББ</b>	Бензилбензоат
<b>БК</b>	Бензойная кислота
<b>БС</b>	Бензиловый спирт
<b>ГЖХ</b>	Газожидкостная хроматография
<b>ГП</b>	Гидропероксид дибензилового эфира
<b>ГПЦГ</b>	Гидропероксид циклогексена
<b>ДБЭ</b>	Дибензиловый эфир
<b>ИП</b>	Индукционный период
<b>ОЦГ</b>	Оксид циклогексена
<b>ПА</b>	Полуацеталь, $\text{PhCH}(\text{OH})\text{OCH}_2\text{Ph}$
<b>РСА</b>	Рентгеноструктурный анализ
<b>ЦГ</b>	Циклогексен
<b>ЦГол</b>	Циклогексен-3-ол
<b>ЦГон</b>	Циклогексен-3-он
<b>С</b>	Концентрация, моль/л
<b>Hdmpz</b>	3,5-Диметилпиразол
<b>n</b>	Порядок реакции
<b>otf</b>	Трифлат, $^-\text{OS}(\text{O}_2)\text{CF}_3$
<b>Pip</b>	Пиперидин
<b>Piv</b>	Пивалат, $^-\text{OOC}(\text{CH}_3)_3$
<b>S</b>	Селективность, %
<b>t</b>	Время, мин (час)
<b>Z</b>	Конверсия, %
<b>W</b>	Скорость, моль/л·с

## ВВЕДЕНИЕ\*

**Актуальность темы.** Несмотря на успехи теории и практики гомогенного (металлокомплексного) и гетерогенного катализа, тесно связанными с достижениями координационной и металлоорганической химии, подбор катализаторов окисления обширной гаммы органических субстратов в подавляющем большинстве случаев проводится эмпирически. Существующие механизмы (модели, концепции) активации дикислорода, пероксида водорода и разнообразных органических соединений комплексами металлов не позволяют, как правило, однозначно интерпретировать данные эксперимента и определять степень перенесения моделей гомогенного катализа на гетерогенный (и наоборот), затрудняя тем самым, *a priori* выбор оптимального катализатора (каталитической системы) для конкретного процесса с заданным субстратом и реагентом.

Достижения теоретической (физико-органической) химии и молекулярного катализа создали обоснованные предпосылки для разработки каталитических процессов, в которых "активным началом" является реагент, генерируемый в системе одним из компонентов реакционной смеси. Такие "сопряженные" процессы позволяют часто заметно сократить количество стадий синтеза целевого продукта и, в ряде случаев, эффективно обойти трудности, обусловленные термодинамикой процесса при решении соответствующей задачи "в лоб". Для обсуждаемых процессов необходимы и специфические (полифункциональные) катализаторы, одним из основных требований к которым является селективность по каждой стадии последовательных трансформаций субстратов и интермедиатов в различных по характеру превращений реакциях.

Привлекательность металлокомплексного катализа для решения проблем органического синтеза обусловлена, по крайней мере, несколькими

---

\*В руководстве диссертацией принимал участие к.х.н., с.н.с. отдела катализа Физико-химического института им. А.В. Богатского НАН Украины Чихичин Дмитрий Герасимович.

причинами: снижением энергоемкости процессов, уменьшением расхода реагентов, высокими избирательностью и скоростью реакций.

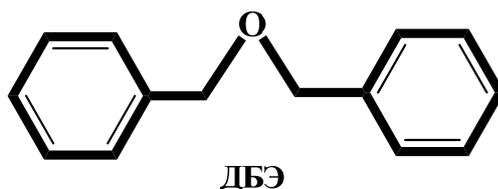
С другой стороны, широкое применение разнообразных металло-комплексных катализаторов сдерживается, во-первых, малой доступностью уже известных каталитических систем и, во-вторых, заметной изменчивостью свойств координационных соединений при изменении природы субстрата или характера реакционной среды. Влияние этих факторов тесным образом связано с высокой лабильностью металлокомплексов, что может приводить к изменению механизма каталитического действия исходного комплекса или полной пассивации катализатора.

При исследовании механизмов активации разных реагентов и субстратов комплексами переходных металлов особое внимание уделяется влиянию состава и структуры металлокомплекса, кластерного (полиядерного) металлокаркаса и характера лигандного окружения. Такой подход (см., например, [1]) обусловлен, с одной стороны, известной аналогией полиядерных комплексов переходных металлов с ферментами (нитрогеназа, ферредоксин), а с другой – заметным сходством полиядерных комплексов с металлической и металлоксидной поверхностью гетерогенных катализаторов.

Карбоксилаты металлов являются одним из наиболее известных и обширных классов координационных соединений, многообразие которых является следствием широких возможностей структурной функции полидентатного лиганда  $\text{RCOO}^-$  [2]. Именно эта специфика дает возможность варьировать состав и структуру таких комплексов, что, с одной стороны, приводит к необычным (каталитическим, магнитным и др.) свойствам, а с другой – позволяет использовать их как удобные прекурсоры для получения, например, металлокомплексов, вызывающих повышенный интерес как возможные синтетические аналоги активной части металлоферментов. Так, один из выпусков журнала *Chemical Review* (2004, 104), полностью посвящен проблемам бионеорганической энзимологии.

Очевидно, что исследование механизмов активации органических субстратов комплексами переходных металлов, изучение влияния на каталитические свойства состава и структуры металлокомплекса, полиядерного металлокаркаса и характера лигандного окружения являются важной составляющей целенаправленного подхода к подбору эффективных катализаторов процессов окисления органических соединений.

Как известно, в исследованиях академика А.В. Богатского и созданной им научной школы, фундаментальные аспекты проблемы «структура–свойство» гармонично сочетались с решением конкретных прикладных задач [3]. Начатое, по инициативе А.В. Богатского, в конце 70-х годов прошлого века, в отделе катализа Физико-химического института АН Украины изучение основных маршрутов жидкофазного окисления дибензилового эфира (ДБЭ) кислородом воздуха (далее, воздухом)



в присутствии металлокомплексов, во многом определялось необходимостью разработки каталитических методов утилизации ДБЭ, являющегося отходом таких крупнотоннажных производств как, например, бензилового спирта (БС), бензилбензоата (ББ), бензойной кислоты (БК) и бензилцеллюлозы [4-6]. Кроме того, ДБЭ образуется как побочный продукт при получении бензилзамещенных фенолов, амидов, аминов и т.п. [7-9]. ДБЭ, в свою очередь, может использоваться как сырье для получения таких ценных веществ, как бензальдегид, применяемый в парфюмерии, медицине, в производстве трифенилметановых красителей [10,11], бензойная кислота, используемая в производстве лекарственных средств, красителей, капролактама и др. [12, 13].

С другой стороны, лёгкая «окисляемость» ДБЭ до его моногидропероксида и стабильность последнего [14] обусловили выбор жидкофазного окисления ДБЭ в качестве удобной модельной реакции для выявления струк-

турных (в широком смысле этого понятия) факторов, определяющих активность и селективность металлокомплексных катализаторов окисления органических субстратов (содержащих активированную СН–связь) такими доступными и экологичными реагентами как дикислород и пероксид водорода.

Вместе с тем, аналогично ДБЭ, циклогексен (ЦГ) является удобным



ЦГ

(модельным) соединением для исследования основных маршрутов и селективности как прямого, так и сопряженного жидкофазного окисления, в зависимости от состава каталитической системы и структуры металлокомплексного катализатора.

Рассматривая ДБЭ и ЦГ как родственные соединения, содержащие фрагмент  $-\text{CH}_2\ddot{\text{Y}}-$  ( $\text{Y} = \text{O}, \text{CH}=\text{CH}, \text{Ph}$ ) с “активированной” (аллильной, бензильной) СН-связью, представлялось целесообразным сопоставить особенности каталитического жидкофазного окисления этих субстратов воздухом, учитывая альтернативные маршруты “внедрения” кислорода не только по бензильной СН-связи ДБЭ и аллильной 3-СН-связи ЦГ, но и  $\text{C}_1=\text{C}_2$ -связи ЦГ.

Отметим, что жидкофазное окисление ЦГ представляет значительный практический интерес в связи с большими (широкими) синтетическими возможностями продуктов его окисления – эпоксида (ОЦГ), 3-гидропероксициклогексена (ГПЦГ), 3-гидрокси-циклогексена (ЦГол), циклогексен-3-она (ЦГон) и др. [15, 16].

**Связь работы с научными программами, планами, темами.**  
 Диссертационная работа выполнена в соответствии с планами ведомственных тем: *«Вивчення зв'язку каталітичних властивостей моно- і поліядерних карбоксилатів з d металів із їхнім складом і структурою у рідкофазному окисленні органічних субстратів і виявлення основних маршрутів реакцій у залежності від характеру СН-зв'язку субстрату»* (№ госрегистрации

0100U001139), «Вплив складу та структури компонентів каталітичних систем на основі моно- і поліядерних комплексів 3 металів та полідентатних лігандів на швидкість та селективність рідкофазного окислення органічних субстратів у залежності від характеру C-H і C=C зв'язків останніх» (№ госрегистрации 0102U001466), «Активация дикислорода ( $O_2$ ), пероксида водорода ( $H_2O_2$ ) и органических гидропероксидов ( $ROOH$ ) моно- и полиядерными комплексами 3d металлов с полидентатными (в том числе макрогетероциклическими) лигандами и конструирование каталитических систем селективного жидкофазного окисления органических субстратов» (№ госрегистрации 0105U002636), «Вплив складу та структури комплексів 3d металів з N-, O- та S-вмісними гетеро- і макрогетеро-циклічними полідентатними лігандами на утворення та розрив пероксо-зв'язків (O-O) в умовах каталітичного рідиннофазного окислення органічних субстратів» (№ госрегистрации 0109U001090) и конкурсных тем: «Bi- та поліядерні піразолат-карбоксилати перехідних металів як каталізатори рідиннофазного окислення органічних субстратів з активованими C-H зв'язками» (№ госрегистрации 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» (№ госрегистрации 0113U002858) отдела катализа Физико-химического института им. А.В. Богатского НАН Украины (ФХИ НАН Украины).

**Цель и задачи исследования.** Цель работы – выявить альтернативные маршруты жидкофазного окисления ДБЭ и ЦГ, а также механизмы активации соответствующих субстратов и интермедиатов, в зависимости от состава металлокомплексных катализаторов и условий реакции.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- изучить кинетику и характер продуктов жидкофазного окисления ДБЭ кислородом воздуха (далее воздухом) в присутствии, гомо- и

гетерометаллических  $\mu_3$ -оксотриметаллгексапивалатов хрома(III) и кобальта(II,III);

- изучить кинетику и характер продуктов разложения моногидропероксида ДБЭ, катализируемого исследованными комплексами, в оксидатах ДБЭ в присутствии и отсутствии кислорода;
- выявить особенности жидкофазного окисления ДБЭ воздухом в присутствии карбоксилатных и карбоксилат-пиразолатных комплексов кобальта и меди;
- предпринять попытку выделить и идентифицировать комплексы-интермедиаты, образующиеся в условиях жидкофазного окисления ДБЭ воздухом;
- выявить особенности жидкофазного окисления ЦГ воздухом и разложения его гидропероксида в присутствии одно- и разнородных пивалатных комплексов кобальта(II) с нуклеарностью от единицы до четырёх.

*Объект исследования:* реакции жидкофазного окисления органических соединений дикислородом, катализируемые комплексами переходных металлов.

*Предмет исследования:* кинетика и механизм жидкофазного окисления дибензилового эфира и циклогексена кислородом воздуха в присутствии моно- и полиядерных, а также гомо- и гетеролигандных карбоксилатных комплексов 3d металлов.

*Методы исследования:* формальная кинетика, газожидкостная хроматография, потенциометрия, объёмный анализ, волюмометрия, рентгеноструктурный анализ (РСА).

**Научная новизна полученных результатов.** Показано, что в присутствии гексапивалатных комплексов с металлоостовом состава  $Cr_2MO$  ( $M = Fe, Ni, Co, Cr$ ), продуктами жидкофазного окисления ДБЭ воздухом, при 333К-343К и конверсии  $Z_{ДБЭ} \leq 15\%$ , являются исключительно моногидропероксид ДБЭ

(ГП), БА и БК:  $ДБЭ \xrightarrow{O_2} ГП \xrightarrow{-H_2O} 2\text{ БА} \xrightarrow{O_2} 2\text{ БК(а)}$ . На примерах

окисления ДБЭ в присутствии более 60 гомо- и гетерометаллических однородно- и разнолигандных карбоксилатных комплексов Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Pd 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 происходит 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. Анализом начальных участков кинетических кривых разложения ГП в хлорбензольных растворах оксидатов ДБЭ и отсутствии кислорода получена адекватная кинетическая модель трансформации ГП до бензилбензоата (ББ).

В жидкофазном окислении ДБЭ в присутствии комплексов кобальта и меди, металлоостов которых сформирован посредством пивалатных ( $\mu$ -Piv) либо 3,5-диметилпиразолатных ( $\mu$ -dmpz) мостиков, комплексы кобальта (конверсия ДБЭ,  $Z_{ДБЭ} = 11 \div 25\%$ ) заметно активнее медных ( $Z_{ДБЭ} = 4 \div 16\%$ ). Первые характеризуются, как правило, большей селективностью (S) по БА (до 60%), в то время как в случае медных комплексов в оксидате доминирует ГП. Однако, последние проводят более глубокое окисление ДБЭ до БК ( $27\% < S_{БК} < 43\%$ ), чем комплексы кобальта –  $14\% < S_{БК} < 30\%$ . Впервые выделены и идентифицированы методом РСА комплексы-интермедиаты, образующиеся в процессе каталитического жидкофазного окисления ДБЭ до БК.

Изучена кинетика жидкофазного окисления циклогексена (ЦГ) воздухом в присутствии ряда гомо- и гетероядерных  $\mu_3$ -оксотриметаллгексапивалатов с остовом  $M_2M'O$  ( $M, M' = Co, Cr, Fe, Ni$ ). Обнаружено, что соответствующий эпоксид образуется в незначительных количествах и в оксидате накапливаются соответствующие моногидропероксид (ГПЦГ), спирт (ЦГол) и кетон (ЦГон). Показано, что ЦГон и ЦГол являются «тупиковыми» продуктами

окисления ЦГ в изученных условиях, а ГПЦГ – интермедиатом, обуславливающим реализацию альтернативных маршрутов (каталитических циклов) образования этих продуктов. Скорость разложения ГПЦГ (аргон) в соответствующих оксидах ЦГ, полученных в присутствии одно- и разнолигандных пивалатных комплексов кобальта, монотонно увеличивается с ростом их нуклеарности ( $n$ ). При сопоставлении величин  $W_{ГПЦГ}/n$  обнаруживается их существенная близость, обусловленная, очевидно, одноцентровой координацией (активацией) ГПЦГ.

**Практическое значение полученных результатов.** Выявленные факторы, определяющие скорость и селективность жидкофазного окисления ДБЭ и ЦГ воздухом в присутствии исследованных металлокомплексов, могут быть учтены при разработке гомогенных и гетерогенных катализаторов утилизации ДБЭ в такие полезные вещества как ББ, БА и БК, а также в основном органическом синтезе при переработке ЦГ в различные его производные.

Информация об особенностях геометрии координированных и сольватных молекул ДБЭ в выделенных комплексах-интермедиатах имеет самостоятельное значение для моделирования элементарных стадий активации простых эфиров и родственных им соединений в условиях металлокомплексного катализа.

Металлокомплексы, обеспечивающие селективное образование гидропероксидов ДБЭ и ГП, представляют интерес как потенциальные компоненты катализаторов сопряжённых реакций эпоксилирования, гидроксигирования, полимеризации и т.п.

Выявленные закономерности и предложенные механизмы реакций могут быть использованы в общих и специальных университетских курсах органической, координационной и физико-органической химии.

**Личный вклад соискателя** состоит в анализе литературных данных по теме диссертации, участие в постановке задач, планировании, подготовки и исполнении экспериментальной части работы, осуществлении математи-

ческой обработки полученных результатов. Анализ, обсуждение и интерпретация результатов исследования проведены совместно с научными руководителями академиком НАН Украины Г.Л. Камаловым и к.х.н., с.н.с. Д.Г. Чичиным, а также с профессором С.Е. Нефедовым (РСА, ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН). Часть результатов получены и опубликованы совместно с м.н.с. О.А. Левченко и к.х.н., с.н.с. С.Й. Реутом (отдел катализа ФХИ НАН Украины). Образцы карбоксилатных и карбоксилат-пиразолатных комплексов 3d металлов были предоставлены академиком АН РМ [Н.В. Гэрбэлэу] и к.х.н., с.н.с. Г.А. Тимко (ИХ АН РМ, Кишинев), а также академиком РАН И.Л. Еременко и профессором С.Е. Нефедовым (ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва). Образцы производных пиримидина предоставлены д.х.н., вед.н.с. А.А. Яволовским (отдел катализа ФХИ НАН Украины).

**Апробация результатов диссертации.** Основные материалы диссертации докладывались и обсуждались на XX, XXII Украинских конференциях по органической химии (Одесса, 2004; Ужгород, 2010); международных XXII-XXV Чугаевских конференциях по координационной химии (Киев, Украина, 2003; Кишинев, Молдова, 2005; Одесса, Украина, 2007; Санкт-Петербург, Россия, 2009; Суздаль, Россия, 2011); XIX Украинской конференции по неорганической химии, Одесса, 2014.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 8 статей в научных специализированных изданиях и 7 тезисов докладов на международных и отечественных конференциях.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа изложена на 175 страницах; включает введение, 3 раздела, экспериментальную часть, выводы, список цитируемой литературы (162 наименования). Работа содержит 51 рисунок, 36 схем и 19 таблиц, а также приложение, которое состоит из 3 таблиц.

**РАЗДЕЛ 1**  
**ОКИСЛЕНИЕ ОЛЕФИНОВ И РАЗЛОЖЕНИЕ ГИДРОПЕРОКСИДОВ В**  
**ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**  
**ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ**

Известно, что каталитическое окисление углеводородов и других органических веществ является одним из основных путей синтеза ценных кислородсодержащих соединений – кислот, спиртов, кетонов, гидропероксидов и др. К таким процессам относятся получение ацетальдегида из этилена (Вакер-процесс), адипиновой кислоты из циклогексана, терефталевой кислоты из *n*-ксилола и т.п. [17, 18].

Важное место среди этих реакций занимают аллильное окисление и эпоксидирование олефинов. Кроме того,  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные кетоны и аллиловые спирты являются важными интермедиатами в органическом синтезе. Оксиды олефинов (оксираны), благодаря своей высокой реакционной способности, легко присоединяют воду, спирты и фенолы, альдегиды и кетоны, амины и эфиры аминокислот, малоновый и ацетоуксусный эфиры, неорганические кислоты и их соли, органические кислоты, азотистые гетероциклы, металлоорганические соединения и др. Особый практический интерес представляют реакции полимеризации оксиранов [19, 20].

Особенности каталитического окисления ДБЭ и эпоксидирования олефинов гидропероксидами детально рассмотрены в обзорах [21-24], монографии [1] и потому в данном разделе они не обсуждаются. В соответствии с целью и задачами настоящей работы, основное внимание в излагаемом обзоре мы уделили металлокомплексному катализу реакций окисления циклогексена и его аналогов, а также разложению гидропероксидов.

**1.1. Жидкофазное окисление олефинов дикислородом и родственными соединениями**

Авторами работы [25] изучалось жидкофазное окисление циклогексена

(ЦГ) в присутствии ацетилацетоната молибденила  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  и инициатора радикальных реакций азо-бис-изобутиронитрила (АИБН). Продуктами реакции явились гидропероксид 1-циклогексенила (ГПЦГ), оксид циклогексена (ОЦГ), циклогексен-3-ол (ЦГол) и циклогексен-3-он (ЦГон). На основании кинетических исследований сделан вывод, что при каталитическом окислении ЦГ молекулярным кислородом, в качестве промежуточного продукта образуется ГПЦГ, который с участием катализатора эпоксидирует ЦГ с образованием ОЦГ и ЦГола, последовательно окисляющегося до ЦГона.

Те же авторы, исходя из предположения, что окисление ЦГ при катализе комплексами металлов переменной валентности протекает по радикально-цепному механизму, исследовали кинетику образования продуктов окисления ЦГ молекулярным кислородом в присутствии ацетилацетонатов некоторых металлов III группы, а также  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  и  $\text{Cu(II)}$  [26]. Кроме того, для выяснения роли лигандного окружения центрального атома металла на состав продуктов были испытаны стеарат, пальмитат, лаурат кобальта (II) и  $\text{Co(Salen)}$  [Salen - N,N-бис(этиленсалицилиден)диамин].

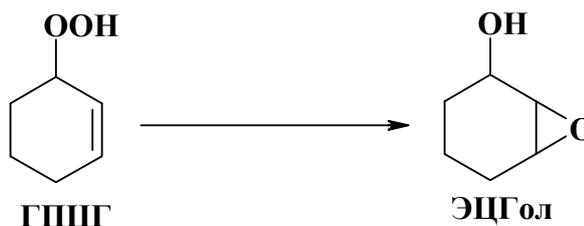
Установленные зависимости указывают на участие металлокомплекса в реакциях продолжения цепи, что является отличительной особенностью катализа ацетилацетонатами (за исключением комплексов меди и кобальта), приводящей к дополнительному выходу продуктов. На примере кобальтовых катализаторов (см. выше) показано, что изменение природы лиганда у центрального атома комплекса не изменяет механизма образования продуктов окисления ЦГ и не влияет на скорость их накопления.

При окислении ЦГ кислородом в присутствии комплексов ванадия обнаружен (помимо перечисленных выше) еще один продукт – 2,3-эпоксициклогексан-1-ол (ЭЦГол) [27-29]. Считается, что образование ЭЦГола характерно только для катализа соединениями ванадия. Так, в присутствии комплекса  $[\text{CrV}(\text{CO})_4]$  (Cr-циклопентадиенил), ЭЦГол образуется с выходом 65% при 10%-ной и 55% при 30%-ной конверсии ЦГ, соответственно [27]. Обращает внимание высокая (99%) стереоселективность данной реакции, приводящей к

*цис*-ЭЦГолу. При использовании каталитической системы  $\text{VO}(\text{acac})_2$ -АИБН селективность по ЭЦГолу достигает 70% [28]. Авторы работ [27, 28] полагали, что ЭЦГол образуется в результате взаимодействия ГПЦГ с ЦГолом.

Однако, в работе [29] было показано, что при эпексидировании ЦГ его гидропероксидом в растворе ЦГ и в бензоле, практически весь ЭЦГол является продуктом внутримолекулярного эпексидирования ГПЦГ:

Схема 1.1



Таким образом, использование молибден- и ванадийсодержащих комплексов при жидкофазном окислении ЦГ позволяет получать ОЦГ и ЭЦГол – ценные промежуточные продукты в синтезе оксибензолов. Однако, для этих систем общая скорость окисления ЦГ мала, но её можно значительно повысить, добавляя к катализаторам эпексидирования такой инициатор окисления ЦГ до ГПЦГ, как АИБН [25, 28].

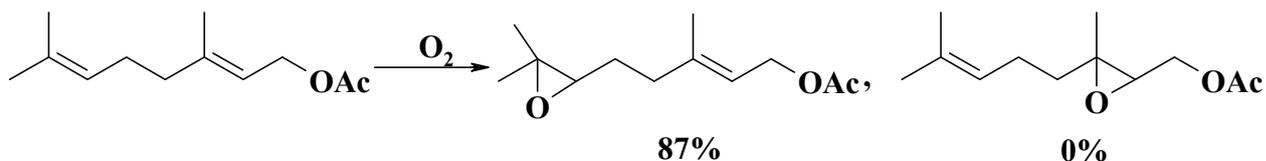
Вместе с тем, как показано в работах [30-33], экономичнее заменить этот инициатор на соединение металла, обладающего окислительными свойствами. Так, окисление ЦГ в присутствии бинарной каталитической системы  $\text{Co}/\text{цеолит}-\text{Mo}(\text{CO})_6$  приводит к образованию ОЦГ [30]. Трехкомпонентная каталитическая система  $\text{Co}/\text{цеолит}-\text{VO}(\text{acac})_2-\text{Mo}(\text{CO})_6$  позволяет одновременно получать ОЦГ и ЭЦГол с преимущественным образованием одного из них, в зависимости от содержания  $\text{VO}(\text{acac})_2$  или  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  в катализаторе.

Авторами [32, 34, 35] обнаружено, что увеличение отношения  $[\text{V}]/[\text{Co}]$  или  $[\text{Mo}]/[\text{Co}]$  при окислении ЦГ кислородом в присутствии бинарных катализаторов  $\text{VO}(\text{acac})_2-\text{Co}(\text{St})_2$ ,  $\text{Pb}(\text{St})_2$  или  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2-\text{Co}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Co}(\text{St})_2$ ,  $\text{Co}(\text{Salen})$  приводит к увеличению селективности по эпексисоединениям, особенно ЭЦГолу, но снижает конверсию ЦГ. При уменьшении этого отношения увеличивается общая скорость

окисления ЦГ, которая достигает значения скорости окисления его в присутствии одного лишь комплекса Co(II). Было установлено также, что характерной особенностью данного процесса является образование биядерного комплекса, содержащего "эпоксилирующий" и "оксилирующий" металлы ( $M_{\text{эл}}-M_{\text{ок}}$ ), причем активность этого комплекса на всех стадиях процесса пренебрежимо мала, за исключением системы V-Co. Однако, и в этом случае наблюдается значительное снижение активности входящих в комплекс металлов – ванадий теряет специфическую способность катализировать внутримолекулярное эпоксилирование ГПЦГ, а кобальт сохраняет только способность к иницированию, но величина константы иницирования ( $k_i$ ) уменьшается на 2 порядка. Выбор металла, катализирующего окисление ЦГ до ГПЦГ, определяется, в первую очередь, значением константы иницирования ЦГ, которая (при практически незначительных величинах  $k_i$  для ацетилацетонатов Fe, Cr, Cu, La и Nb) падает в ряду:  $\text{Co} > \text{Pb} > \text{Mn} \gg \text{Ni}$ .

В качестве катализаторов прямого эпоксилирования олефинов можно также использовать системы  $\text{VO}(\text{acac})_2\text{-Co}(\text{St})_2\text{F}$  (1.1) и  $\text{Mo}(\text{CO})_6\text{-Co}(\text{St})_2\text{F}$  (1.2) [31, 36]. Характерно, что введение фтора в лигандное окружение кобальта(II) обуславливает образование ЭЦГола с селективностью 95% при катализе системой (1.1) и 63% – в присутствии системы (1.2).

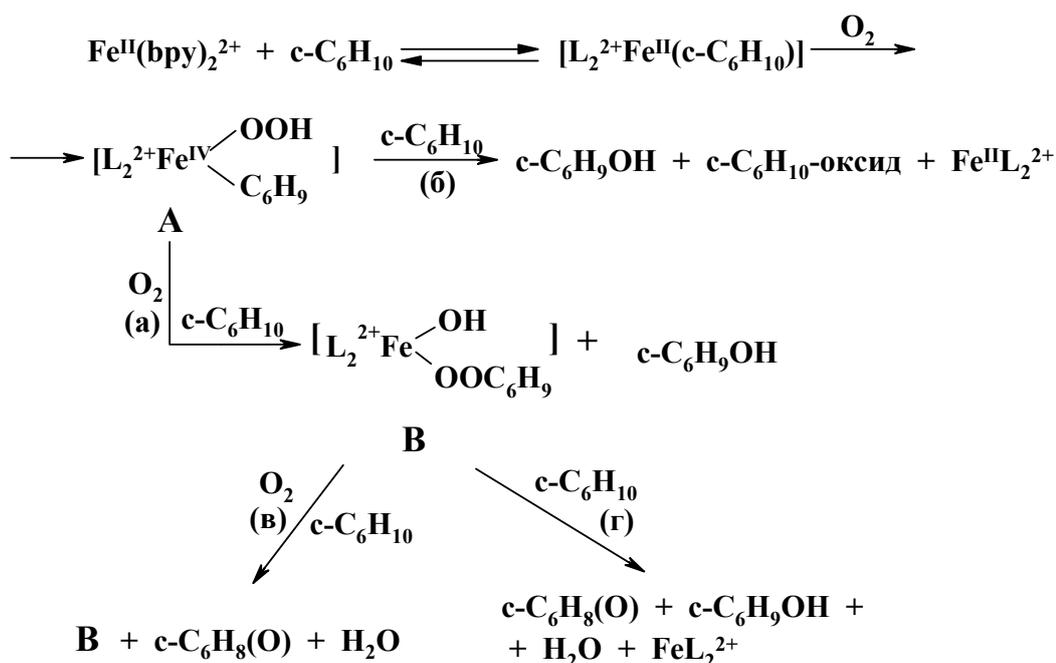
Отметим высокую каталитическую активность и региоселективность  $\mu_3$ -оксотрижелезо(III)гексапивалатов состава  $[\text{Fe}_3\text{OPiv}_6\text{L}_3]^+\text{X}^-$  ( $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{Py}$ ;  $\text{X} = \text{AcO}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Piv}$ ) в эпоксилировании ацетатов непредельных спиртов молекулярным кислородом [37]. Так, эпоксилирование *Z,E*-3,7-диметил-окта-2,6-диен-1-илацетатов в присутствии  $[\text{Fe}_3\text{OPiv}_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{Cl}$  приводит к 87%-ному выходу 6,7-эпоксида, в то время как изомерный 2,3-эпоксид обнаружен не был:



Характерно, что в рассмотренных условиях хлорид железа (III) не эффективен.

Авторами [38] изучено окисление ЦГ и метиллинолеата в ацетонитриле в присутствии координационно ненасыщенных комплексов железа (II) –  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_2^{2+}$  и  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OPPh}_3)_4^{2+}$  и предложена схема механизма активации кислорода:

Схема 1.3



Уникальность окисления ЦГ (по сравнению с другими олефинами) связана, по мнению авторов [38], с образованием промежуточного продукта **A**, который затем (взаимодействуя с  $\text{O}_2/\text{ЦГ}$ ) трансформируется в комплекс **B** и спирт (IV) (а) или (реагируя с ЦГ) - приводит к образованию спирта (IV) и эпоксида (I) (б). В дальнейшем комплекс **B** может реагировать со следующей порцией  $\text{O}_2/\text{ЦГ}$ , регенерируя кетон и воду (в), или с одним ЦГ - кетон, спирт и воду (г).

Исследовалось также влияние концентраций ТБГП, RH и катализатора на скорость реакции, которая имеет первый порядок по ТБГП, а порядки реакции по олефину и катализатору ниже единицы [39]. Предложена схема альтернативных каталитических циклов этой реакции.

Окисление ЦГ и дициклопентадиена (ДЦПД) молекулярным кислородом в присутствии пивалевого альдегида при комнатной температуре рассмотрено в работе [40]. В качестве катализаторов в данной реакции исследовались сульфonato-селеновые комплексы Mn(III), Co(III) и Fe(III), интеркалированные в Zn/Al слоистые двойные гидроксиды – т.н. анионные глины или гидроталькиты. Окисление ЦГ в данных условиях приводит к ОЦГ и ЦГону, тогда как основным продуктом при окислении ДЦПД являются соответствующие моноэпоксиды. При окислении ЦГ селективность по ОЦГ увеличивается в следующем ряду: Co(III) < Fe(III)  $\approx$  Mn(III) и составляет 64%, 70% и 74%, соответственно. В случае ДЦПД селективность по эпоксиду не зависит от природы металла.

Авторами [41] исследовано аллильное окисление ЦГ кислородом в присутствии гетерогенных катализаторов на основе молекулярных сит CrMCM-41 (1), CrAPO-5 (2), MnMFI (3), CoMFI (4) и MnMCM-41 (6). Основными продуктами в изученных условиях являются ГПЦГ, ЦГон, ЦГол, а ОЦГ образуется в незначительных количествах. В присутствии катализатора (1) наблюдается высокая конверсия ЦГ – 52,2% при селективности по ЦГону 71,2%. В случае же Mn- и Co-содержащих молекулярных сит, при конверсии ЦГ 34-37%, наблюдается повышение селективности по ОЦГ до 27%. Обнаружено, что в присутствии катализатора (1) увеличение температуры с 50°C до 80°C приводит к росту конверсии ЦГ с 30% до 60%. При 70°C растет селективность по ЦГону, которая при 80°C падает и увеличивается содержание ЦГола.

Высказано предположение, что при высокой температуре разложение ГПЦГ протекает с большей селективностью до спирта. Добавки гидрохинона в реакционную смесь полностью останавливают процесс окисления, что подтверждает радикально-цепной механизм реакции. Авторами [41] были изучены также различные циклоолефины и обнаружено, что с увеличением

размеров кольца основным продуктом становится эпоксид соответствующего циклоолефина. Так, при окислении циклооктена с селективностью >99% образуется оксид циклооктена.

Та же тенденция обнаружена авторами [42] при окислении циклоалкенов в присутствии металлорганического соединения железа (MOF), содержащего N-гидроксифталиимид (NHPI) (MOF – Fe(BTC), Fe (III), BTC – 1,3,5-бензолтрикарбоксилат), кислородом. В случае циклопентена и циклогексена продуктами являются соответствующие ненасыщенные циклические спирты и кетоны (аллильное окисление) с суммарной селективностью 97% на 5 ч при 6%-ной и 12%-ной конверсии, соответственно. В тех же самых условиях циклооктен показывает на 4 ч 95%-ую селективность по оксиду циклооктена. Циклогептен проявляет промежуточные свойства – селективность по соотношению циклогептенол/циклогексенол составляет 77% при 23%-ной селективности по оксиду циклогептена.

В работе [43] показано, что при окислении циклических олефинов молекулярным кислородом в присутствии модифицированных кобальтом(II) цеолитов, селективность эпоксидирования возрастает в ряду: циклогексен < циклогептен < *цис*-циклооктен. По мнению авторов, такая тенденция обусловлена, главным образом, преимущественной конформацией исходного циклоолефина. Согласно расчёту, в случае оптимальной конформации циклогексена, двойная связь, так же, как и аллильный углерод, находятся в одной плоскости, что делает возможным атаку  $Co^{2+}$  по двум альтернативным направлениям. В то же время, в случае циклогептена и циклооктена, оптимальной являются конформации, в которых двойная связь и аллильные атомы углерода находятся в разных плоскостях, что делает аллильное положение стерически недоступным и селективность эпоксидирования возрастает. Авторами предложен механизм окисления изученных циклоалкенов, включающий образование супероксо-комплекса  $DMF-NaXCo(III)OO\cdot$ .

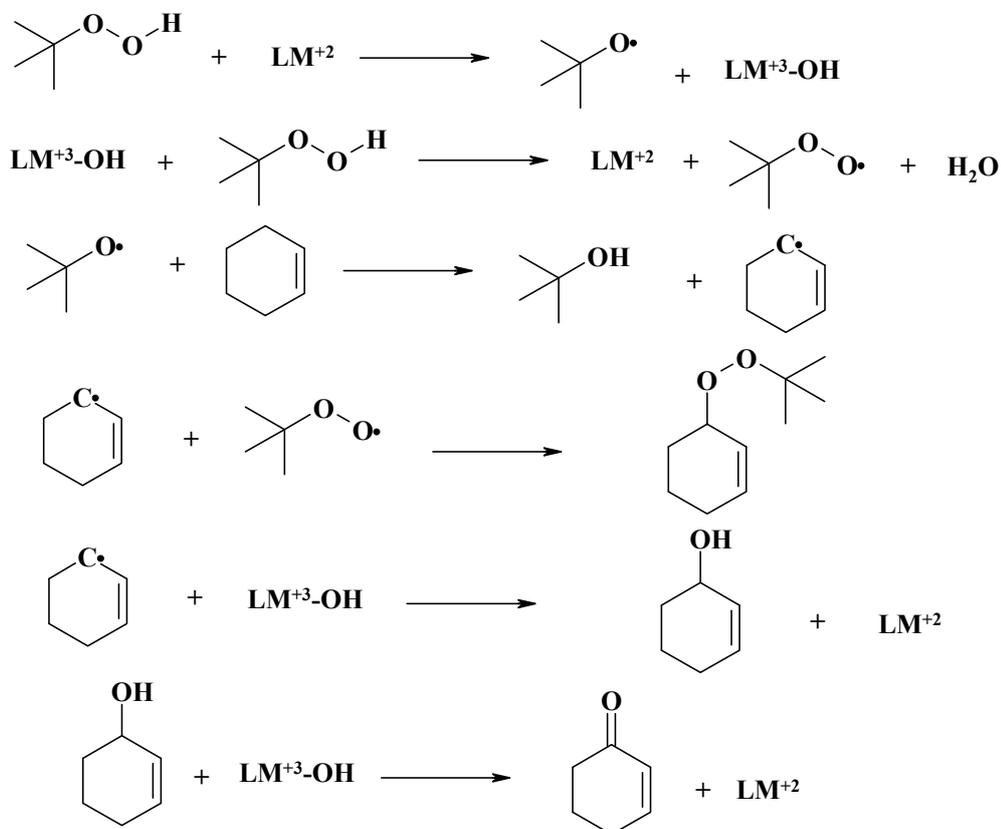
В работе [44] изучены каталитические свойства комплекса состава  $\text{Co(II)-MOF} \cdot [\text{Co(L-RR)(H}_2\text{O)} \cdot \text{H}_2\text{O}]_\infty$  (L-RR – R,R-тиазолидин-2,4-дикарбоксилат) в окислении ЦГ, *цис*-циклооктена и 1-октена кислородом и ТБГП. Обнаружено, что в зависимости от субстрата и окислителя образуются разные продукты. Так, при окислении циклогексена ТБГП основным продуктом является трет-бутил-2-циклогексенил-1-пероксид (до 100% селективности в зависимости от условий реакции), тогда как при окислении *цис*-циклооктена образуются два продукта – соответствующий пероксид и оксид *цис*-циклооктена (до 90% суммарной селективности). При окислении ЦГ кислородом основные продукты – ЦГол и ЦГон (до 80% суммарной селективности при конверсии ЦГ ~ 30%). Авторы [44] обнаружили, что при использовании кислорода генерируется  $\eta^1$ -супероксо-комплекс, а взаимодействие олефина с металлическим центром отсутствует.

При окислении ЦГ кислородом в присутствии комплекса кобальта (МОФ,  $\{[\text{Co}_2(\text{btcc})(2,2'\text{-bipy})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  ( $\text{H}_4\text{btcc}$ : 1,2,4,5-бензолтетракарбоновая кислота; 2,2'-bipy), основными продуктами являются ГПЦГ, ЦГол и ЦГон [45]. Причем, в зависимости от условий реакции, селективность по ГПЦГ составляет до 41-63%, селективность по ЦГон – 23-30% и селективность по ЦГол – 7-11%.

Как при гомогенном окислении ЦГ *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии тиосемикарбазонов Mn(II), Co(II), Cu(II) и Ni(II), так и образцов этих комплексов, закрепленных на цеолите NaY, основными продуктами являются ЦГон, ЦГол и 1-(*трет*-бутилперокси)-2-циклогексен [34]. При этом конверсия ЦГ составляет 26-59% при селективности по ЦГону 41-65%. Закрепление комплексов на цеолите приводит к повышению их стабильности, увеличению конверсии ЦГ до 90% и селективности по ЦГону до 88%. По своей каталитической активности обе группы катализаторов составляют следующий ряд: Mn(II) > Co(II) > Cu(II) > Ni(II), а по влиянию на активность катализатора  $[\text{Mn}(\text{H}_4\text{C}_6\text{N}_6\text{S}_2)]\text{-NaY}$  изученные растворители располагаются в ряд: дихлорметан > хлороформ > метанол > ацетонитрил.

На основании полученных данных, авторами [46] предлагается приведенная ниже (Схема 1.4) последовательность образования основных продуктов реакции.

Схема 1.4



M = Mn, Co, Ni, Cu

В работе [47] изучена каталитическая активность растворимого комплекса марганца  $[\text{Mn}((\text{OH})_2\text{-salen})]$  и такового, ковалентно связанного с поверхностью углеродной нанотрубки MWNTs. Выявлено, что в присутствии катализатора  $[\text{Mn}((\text{OH})_2\text{-salen})]$ -MWNTs конверсия ЦГ увеличивается в 2 раза (с 41 до 80%), а селективность по ЦГону – с 54 до 73%.

В присутствии модифицированных салфен-катионных комплексов меди(II) [48] также образуются продукты аллильного окисления – ЦГол и ЦГон. В зависимости от растворителя (ацетонитрил, ДМФ, метанол, уксусная кислота, дихлорометан) конверсия ЦГ изменяется от 25% (дихлорометан) до 100% (ацетонитрил, ДМФ).

Активный катализатор селективного эпоксицирования олефинов ТБГП получен иммобилизацией на мезопористом силикагеле комплекса меди (II),

содержащего азидный лиганд [49]. Так, при окислении ЦГ конверсия составляет 76% при селективности по ОЦГ 84%, а в случае стирола конверсия составляет 88% при селективности по эпоксиду 90%.

Обнаружено, что при взаимодействии ЦГ и циклооктена с ТБГП и пероксидом водорода (ПВ) в присутствии растворимых и иммобилизованных на поверхности силикагеля комплексов Mn(III) и Mo(IV)-salen, оба типа катализаторов проводят эпокси́дирование, однако в случае комплексов Mo(IV) селективность по эпоксиду выше (>97%), в то время как для комплексов Mn(III) разложение ТБГП является основной реакцией [50]. Кинетические исследования показали, что увеличение температуры приводит к увеличению скорости эпокси́дирования. Гетерогенные катализаторы проявили более низкую каталитическую активность, чем гомогенные. По мнению авторов [50], это связано со стерическими эффектами и диффузией с поверхности силикагеля. Было показано также, что присутствие свободных карбоксильных групп в растворимых комплексах Mo(IV) или добавки уксусной кислоты увеличивают их каталитическую активность в эпокси́дировании.

Жидкофазное окисление ЦГ кислородом в присутствии изополиоксомолибдатов приводит, в основном, к ОЦГ и ЦГолу [51], в то время как в присутствии иммобилизованных кластеров осмия преимущественно образуется ЦГол [52].

Комплексы марганца состава  $[Mn_3L_2(OAc)_6]$ , содержащие бидентатные 2-пиридилимино- либо бипиридино-лиганды, проявили высокую каталитическую активность в эпокси́дировании олефинов надуксусной кислотой [53]. Так, конверсия ЦГ в изученных условиях составляет более 98%, при 95%-ом выходе ОЦГ.

На основании кинетических данных показано, что реакция имеет первый порядок по исходным комплексам и нулевой – по олефину. Авторы полагают, что тринуклеарный комплекс марганца  $[Mn_3L_2(OAc)_6]$  в условиях реакции диссоциирует с образованием моноядерного интермедиата  $[MnL_2(OAc)_2]$ .

Новые фталоцианиновые комплексы кобальта(II) были исследованы в окислении ЦГ различными окислителями: ТБГП, ПВ, *m*-

хлорпероксибензойной кислотой (ХПБК) и кислородом воздуха [54]. Показано, что в изученных условиях ХПБК является лучшим окислителем – конверсия ЦГ достигает 97%. Основным продуктом реакции является ЦГол, а соответствующие кетон и эпоксид образуются в меньших количествах.

В связи с развитием «зелёной химии», в последние годы всё большее внимание уделяется пероксиду водорода (ПВ) как доступному и экологически приемлемому окислителю [55-62].

Так, в работе [63] исследовано окисление стирола, ЦГ и этилбензола 30%-ным ПВ в ацетонитриле в присутствии полимер-закрепленных комплексов PS-[VO(ligand)<sub>n</sub>], PS-[MoO<sub>2</sub>(ligand)<sub>n</sub>] и PS-[Cu(ligand)<sub>n</sub>]. Комплексы были получены реакцией 2-тиобензимидазола (tmbmz, ligand) и хлорметилированного полистирола (PS) с последующим взаимодействием с ацетилацетонатами VO, MoO<sub>2</sub> и ацетатом Cu(II). Были изучены также комплексы VO(tmbmz)<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub>(tmbmz)<sub>2</sub> и Cu(tmbmz)<sub>2</sub>, которые проявили заметную каталитическую активность – конверсия ЦГ составила 64%, 55% и 39%, соответственно. В данных условиях образуются ОЦГ, ЦГон и циклогексан-1,2-диол, который является основным продуктом, а селективность по нему одинакова для всех катализаторов, составляя в среднем 83%, в то время как ЦГон образуется с селективностью 13%, а ОЦГ – 3%. По конверсии ЦГ эти катализаторы можно расположить в следующий ряд:



Авторами обсуждаются возможные механизмы эпоксидирования олефинов в присутствии катализатора PS-[VO(ligand)<sub>n</sub>], включающие на первой стадии образование пероксокомплекса ванадия, с последующей координацией олефина.

В работе [64] изучено окисление ЦГ пероксидом водорода в присутствии пиразинкарбоксилатов кобальта(II) и меди(II), закрепленных на поверхности различного рода силикагелей. Каталитическая активность комплексов была исследована как в гомогенных, так и в гетерогенных условиях. В данном случае доминирует аллильное окисление ЦГ – селективности по ЦГону и ЦГолу составляют, соответственно, 31-64% и 17-50%, а ОЦГ и циклогексан-1,2-диол образуются в незначительных

количествах. Максимальная конверсия ЦГ составляет 90% при 51%-ной селективности по ЦГону в присутствии комплекса меди, инкапсулированного в цеолит-У при мольном отношении ЦГ:ПВ = 1:2.

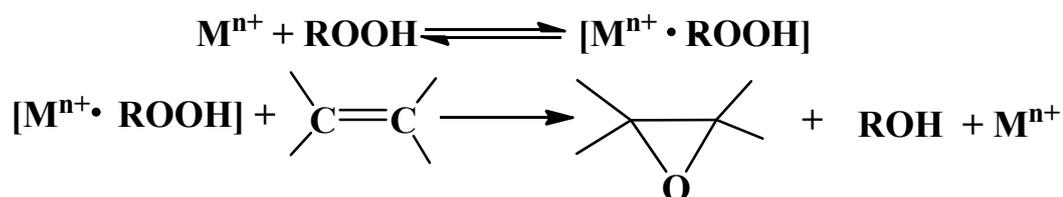
Немалое число работ посвящено катализу окисления алкенов металлопорфиринами, поскольку подобного рода системы рассматриваются как своеобразные модели реакций окисления с участием цитохрома P<sub>450</sub>. В качестве окислителей в таких системах используют не только алкилгидропероксиды и диоксигород, но ПВ, NaOCl и замещённые иодозилбензолы [65-78].

## 1.2. Каталитическое разложение гидропероксидов

Известно [79], что одной из важнейших стадий жидкофазного окисления органических соединений, определяющей скорость реакции и характер образующихся продуктов, является разложение соответствующих гидропероксидов (ГП).

Так, согласно современным представлениям [17], основные стадии эпоксидирования олефинов ГП в присутствии различных соединений металлов могут быть описаны следующим образом:

Схема 1.5

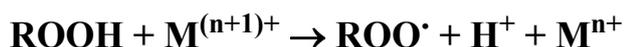


Как видно, взаимодействие между катализатором и ГП играет ключевую роль. Однако, в зависимости от природы металла, степени его окисления, структуры координационного узла и лигандного окружения, координация ГП на металлическом центре может приводить не только к активации первого для взаимодействия с алкеном, но и к гомолитическому либо молекулярному разложению ГП, что и будет влиять на селективность

образования эпоксисоединений [17, 79].

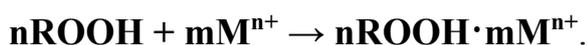
Согласно данным, обобщенным в обзоре [79], две основные стадии катализируемого переходными металлами разложения ГП могут быть изображены следующим образом:

Схема 1.6



Таким образом, ГП попеременно выступает как окислитель или восстановитель в реакции с восстановленной или окисленной формой металла, соответственно. Чередование этих реакций обеспечивает постоянство соотношения "валентных" форм катализатора в ходе процесса и обуславливает эффект катализа.

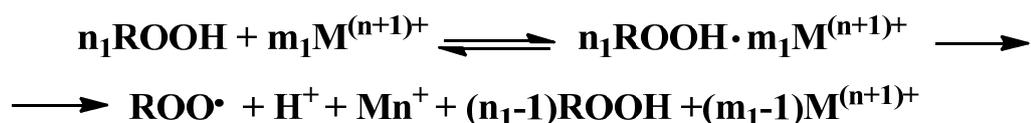
Кинетические исследования распада ГП показывают, что брутто-порядок реакции по катализатору и ГП может изменяться от 0 до 2 и зависит от растворителя, природы и концентрации ГП и катализатора. В большинстве исследованных случаев с ростом концентрации ГП порядок реакции по [ROOH] стремится к нулевому, что нашло объяснение в рамках представлений о промежуточном комплексообразовании между ГП и катализатором:



Образовавшийся комплекс неустойчив и распадается на продукты реакции:



Окисленная форма катализатора восстанавливается также через промежуточное образование комплекса:



Высокую каталитическую активность в разложении гидропероксидов проявляют соединения Co, Mn, Fe, Cu и Ni.

Авторами [80], при изучении разложения 1-фенилэтилгидропероксида

(ГПЭБ) в присутствии комплексов состава  $ML_2$  ( $M - Co, Cu, Mg$ ;  $L -$  пиразолонат (Pz), нафтенат (Nf), асас и St), кинетически было подтверждено образование интермедиата "катализатор-ГП" и установлено, что в его состав входит одна молекула ГПЭБ. Исследованные соединения по каталитической активности в разложении ГПЭБ располагаются в следующий ряд:  $MSt_2 > (асас)_2 > MPz_2$ . Нафтенат магния также образует комплекс с ГПЭБ, но в присутствии  $MgNf_2$  разложение ГП не наблюдается, из чего авторы [80] делают вывод, что образование интермедиата "катализатор-ГП" является необходимым, но недостаточным условием для каталитического распада ГП.

Предполагается, что в комплексах  $[ML_2 \cdot nROOH]$  вакантные d-орбитали иона металла перекрываются с заполненными орбиталями атомов кислорода пероксидной группы ГП. Возникновение донорно-акцепторных связей между центральным ионом и ГП (активация молекулы ГП) приводит к перераспределению электронной плотности в системе "катализатор-ГП", что, в свою очередь, сказывается на прочности связи O-O. Активированный таким образом ГП распадается либо гомолитически либо гетеролитически путём электронного переноса на молекулу катализатора.

Уменьшение активирующего воздействия катализаторов при переходе от солей с монодентатной координацией к хелатам связано, по всей вероятности, с изменением электронной плотности на центральном атоме.

Наличие в хелатном металлоцикле системы сопряженных связей обеспечивает увеличение устойчивости комплекса  $[ML_2 \cdot ROOH]$ , а в случае  $CoPz_2$  атомы азота, обладающие большими электронодонорными свойствами по сравнению с атомами кислорода, и способные образовывать дополнительные связи с ГП, увеличивают устойчивость комплекса  $[CoPz_2 \cdot ROOH]$  по сравнению с  $[Co(асас)_2 \cdot ROOH]$ .

Уменьшение константы скорости распада ГПЭБ с ростом комплексообразующих свойств соединений металлов переменной валентности происходит не только с изменением состава и строения лиганда катализатора, но и природы центрального координирующего иона. Авторы [80] отмечают, что

максимальные константы скорости распада ГПЭБ характерны для таких пар "ГП-катализатор", которые образуют комплекс с большей полярностью связи М-О и меньшей константой равновесия. Так, например, при прочих равных условиях, константы устойчивости комплексов  $[ML_2 \cdot ROOH]$  ( $K_1$ , л/моль) для резината Mo(V), стеарата, ацетилацетоната и пиразолоната Co(II) равны 0,416; 1,18; 1,67 и 2,60, соответственно, а константы скорости каталитического разложения ГПЭБ ( $k_1$ , с<sup>-1</sup>) составляют 23,0; 17,1; 10,0 и 5,1, соответственно.

Таким образом, авторы [80] полагают, что различия в каталитической активности соединений металлов постоянной и переменной валентности связаны с различным механизмом и направлением делокализации спиновой плотности между ГП и ионом металла. Если активирующее воздействие соединений металлов переменной валентности обусловлено смещением электронной плотности от ГПЭБ к иону металла, то стабилизирующее действие  $MgNf_2$  на ГПЭБ осуществляется за счет повышения электронной плотности на атоме кислорода ГП.

Этими же авторами [81] изучено разложение ГПЭБ в этилбензоле в присутствии бинарного катализатора на основе комплексов состава  $ML_2$  (М – Co, Cu; L – асас, St, Pz) и  $MgNf_2$ . Выявлено, что синергический эффект зависит от природы переходного металла и связанного с ним лиганда. Так, для системы  $Co(St)_2-MgNf_2$  синергизм не наблюдается. Для ацетилацетоната и пиразолоната Co(II) он также практически отсутствует. Комплексы меди, в порядке увеличения синергического эффекта, можно расположить в следующий ряд:  $Cu(St)_2 < CuPyr_2 < Cu(асас)_2$ .

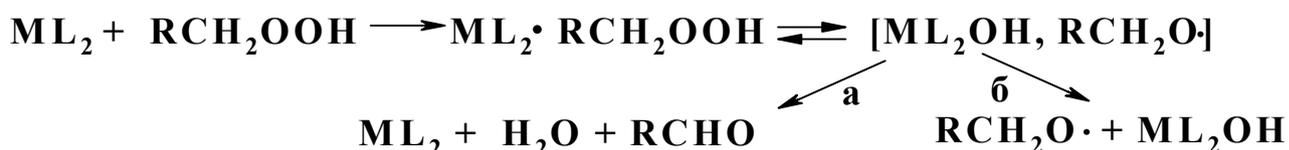
Наблюдаемый синергизм авторы [81] объясняют образованием между компонентами бинарной системы комплекса  $[ML_2 \cdot MgNf_2]$ , который обладает более высокой каталитической активностью, чем индивидуальное соединение  $ML_2$ . Спектрофотометрически и методом ЭПР показано, что между компонентами такой бинарной системы отсутствует полный или частичный обмен лигандами, но возникает донорно-акцепторное взаимодействие, которое не сопровождается выходом лиганда во внешнюю координационную сферу переходного металла и приводит к образованию металлокомплекса со связью М-О-Mg [81].

В работе [82], на основании кинетических данных по выделению кислорода при разложении кумил- и трет-бутилгидропероксидов в присутствии ацетилацетонатных, нафтенатных, фталоцианиновых (Phthcy) и дитиофосфатных (DTPhos) комплексов Co(II), сделан вывод о радикальном пути (80%) реакции (основной продукт - спирт), а по каталитической активности изученные комплексы располагаются в следующий ряд: Nf >> acac > Phthcy >> DTPhos.

Порфирилаты Fe(III), Mn(III) и Co(II) ускоряют разложение ГП тетралина и кумола [83-85], причем самым эффективным катализатором является Fe-порфирилат. Авторы [85, 86] предполагают, что при взаимодействии ГП с железом(III)порфирином-гидратом лимитирующей стадией является гомолитический разрыв связи O-O.

Первичными продуктами распада ГП в присутствии металлов переменной валентности могут быть также и молекулярные соединения (молекулярный распад). Определение термодинамических и кинетических параметров интермедиатов "катализатор-ГП" реакций радикального и молекулярного распада [87] позволяет сделать вывод, что для соединений Ni(II), Cu(II) и Co(II) оба маршрута осуществляются через образование одного и того же промежуточного комплекса. В этом случае важное значение имеет клеточный эффект растворителя (Схема 1.7) – радикалы, образующиеся при распаде такого комплекса рекомбинируют в клетке растворителя (молекулярный распад - а) либо выходят в объем (радикальный распад - б).

Схема 1.7



Авторами [88] изучен распад ГП тетралина в присутствии Ni(acac)<sub>2</sub> при 60-90°C в хлорбензоле. На основании кинетических данных, по скорости расходования ингибитора (N-фенил-α-нафтиламина) установлено, что выход свободных радикалов составляет 2-3% от распавшегося ГП, т.е. разложение ГП

протекает с преимущественным образованием молекулярных продуктов, состав которых, к сожалению, не указывается.

В работах [89, 90] представлены результаты исследования кинетики и продуктов разложения кумил- (ГПК) и трет-бутилгидропероксидов под влиянием ацетилацетоната и стеарата хрома(III). В качестве растворителей использовали уксусную кислоту, хлорбензол и его смесь с гексен-1. Установлено [89], что разложение ГП протекает с четко выраженным периодом индукции, который соответствует стадии активации катализатора. После периода торможения, распад ГП до достаточно большой глубины превращения, подчиняется кинетическому уравнению первого порядка, но порядок реакции по катализатору меньше единицы. Методом ингибирования доказано, что разложение ГП в данной системе протекает, в основном, через радикальный распад. Это подтверждает и состав образующихся продуктов. Так, в случае ГПК были обнаружены диметилфенилкарбинол,  $\alpha$ -метилстирол, ацетофенон, кумилпероксид и фенол. При сравнении стеарата и ацетилацетоната хрома(III) было установлено [90], что скорость радикалообразования в случае первого меньше. В смешанном растворителе хлорбензол-гексен-1 (90:10 мол.%), выбранном с целью выяснения возможности эпоксидирования олефинов системой "ГП- $\text{CrL}_3$ " вклад эпоксидирования составляет 13-40% в зависимости от условий реакции [89, 90].

Однако, при разложении ГПК в присутствии цезий замещенных гетерополикислот Кеггина, закрепленных на глине (К-10), основными продуктами реакции являются фенол и ацетон [91]. На основании кинетических данных авторы делают вывод о молекулярном механизме распада ГП, в котором катализатор выступает в роли кислоты Бренстеда. Обнаружено, что 20%-ный  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_4/\text{K}-10$  обладает высокой каталитической активностью и селективностью – конверсия ГПК составляет 100% при 100% селективности по фенолу и ацетону.

Авторами [92] изучалось катализированное  $\text{VO}(\text{acac})_2$  разложение гидропероксидов ГПТБ, ГПК и трифенилметила (ГПТФМ) при 50-80°C в

хлорбензоле и в его смеси с гексеном-1. Показано, что реакция в этих условиях протекает по радикальному механизму, порядок по ГП меняется от первого до нулевого по мере увеличения начальной концентрации ГП, а порядок по катализатору близок к единице, что объясняется образованием промежуточного комплекса "катализатор-ГП". В этой же работе установлено, что продуктами разложения ГП являются соответствующие карбинолы, кетоны, пероксиды и кислород, а в присутствии гексена-1 образуется соответствующий эпоксид (до 37%, в зависимости от условий реакции).

Разложение *трет*-бутилгидропероксида (ТБГП) до *трет*-бутилового спирта и кислорода при катализе модифицированными оксидами марганца изучено в работе [93]. Показано, что в ряду K, Mg, Fe, Ni, Cu катион-модифицированных бирнесситов конверсия ТБГП возрастает с 78 % до 98%. На основании кинетических исследований предложен механизм, включающий образование активного интермедиата между ТБГП и катализатором с последующим его разложением в скорость-лимитирующей стадии.

Обнаружено [94], что разложение 1-метилциклогексилгидропероксида (1-МЦГП) в гептане при 75-95°C в присутствии гексакарбониллов Mo, W и Cr описывается уравнением первого порядка по ГП и зависимость начальной скорости реакции от концентрации 1-МЦГП носит предельный характер, что также объясняется образованием комплекса "катализатор-ГП". Основными продуктами при этом являются 1-метилциклогексанол и 2-гептанон, образование которого (и, в меньшем количестве, изомерных гептанолов) происходит в результате радикального нецепного распада ГП. Доля радикального распада 1-МЦГП уменьшается в ряду  $\text{Mo}(\text{CO})_6 > \text{Cr}(\text{CO})_6 > \text{W}(\text{CO})_6$  и не превышает 15% суммарной скорости брутто-процесса.

Для выяснения влияния органических примесей, в том числе продуктов распада ГП, в работе [95] проведено сравнение кинетических закономерностей разложения модельного этилбензольного раствора чистого ГПЭБ и промышленного оксидата (ГПЭБ - 28,2% масс., ацетофенон - 5,29% масс., метилфенилкарбинол - 4,27% масс., бензальдегид - 0,2% масс., остальное -

этилбензол) в присутствии  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ . Установлено, что активация катализатора в оксидате протекает практически мгновенно, тогда как разложение ГПЭБ в модельном растворе характеризуется заметным периодом индукции. Примеси в оксидате, по мнению авторов [95], влияют на скорость реакции и степень димеризации катализатора, что приводит к изменению порядка реакции по  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  от 0,5 до 0,9.

Авторами [96] изучена относительная ингибирующая способность спиртов при каталитическом распаде ГПК в присутствии модельной системы резинат ( $\text{Resn}$ ) молибдена(V) –  $\text{ROH}$ . Показано, что тормозящий эффект спирта определяется, в основном, составом и строением углеводородного скелета, что, в свою очередь, влияет на состав образующихся комплексов ( $\text{ResnMo}\cdot\text{ROH}$  и  $\text{ResnMo}\cdot 2\text{ROH}$ ). Установлен следующий ряд эффективности спиртов как ингибиторов распада ГПК: пропанол-2 > 2-метилпропанол-2 > бутанол-1 > бутанол-2 > 2-метилпропанол-1 > 2-этилгексанол-1.

Однако, в работе [97] при исследовании влияния растворителей ( $\text{PhCl}$ ,  $\text{EtOH}$ ) на разложение гидропероксида тетралила и циклогексенила в присутствии ацетилацетоната и бензотиофената меди(II) обнаружено, что распад ГП в  $\text{EtOH}$ , по сравнению с  $\text{PhCl}$ , характеризуется более высокими начальными скоростями реакции и отсутствием или слабой дезактивацией катализатора при одинаковых условиях проведения эксперимента и, как следствие, значительно более высоким фактором катализа (числом оборотов). Отсутствие дезактивации катализатора в  $\text{EtOH}$ , по мнению авторов, связано с тем, что спирт образует межмолекулярные водородные связи как с исходным ГП, так и с радикальными интермедиатами, что приводит к ускорению реакции и предотвращению дезактивации.

В работе [98] обнаружено ускорение органическими кислотами (уксусная, масляная, капроновая и каприловая) катализируемого  $\text{VO}(\text{acac})_2$  гомолиза ТБГП, что обусловлено образованием легко распадающегося комплекса состава  $\text{VO}(\text{acac})_2\cdot\text{ROOH}\cdot 2\text{R}'\text{COOH}$ . Однако, с ростом длины углеводородной цепи кислот их ускоряющий эффект снижается.

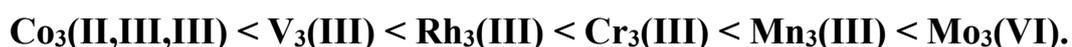
Авторами [99] детально исследовано изменение каталитической активности ацетилацетонатов Mo(VI), V(III), Cr(III), Mn(III), Fe(III), Co(III), Ni(II) и Cu(II) в разложении ГПЭБ в PhCl, PhEt и при добавлении фенола и уксусной кислоты. Обнаружено, что увеличение концентрации уксусной кислоты или фенола в присутствии большинства указанных ацетилацетонатов приводит к уменьшению скорости разложения ГП, тогда как при катализе соединениями Mo(VI) и V(III) наблюдается ускорение распада ГПЭБ. Для объяснения этого факта, авторы на модельной системе "ГПТБ–M(асас)<sub>n</sub>" методом ПМР (по изменению химических сдвигов протонов метильных групп) доказали существование двух типов комплексов ГП·M(асас)<sub>n</sub>, которые по-разному реагируют на добавки фенола и уксусной кислоты. В первом случае такие комплексы (см. выше) характеризуются образованием связи металл– $\alpha$ -атом кислорода ГП M–O(OH)R, а во втором – металл– $\beta$ -атом кислорода ГП M–O(OR)H.

Как видно, наличие протонодонорных добавок в реакционной среде для первой группы ацетилацетонатов должно снижать их каталитическую активность вследствие конкуренции за  $\alpha$ -атом кислорода, тогда как в случае катализа комплексами второй группы связь металла с ГП подобна связи в пероксокомплексах, что позволяет уксусной кислоте или фенолу образовывать водородные связи с закомплексованным ГП, ускоряя реакцию его распада.

Обнаружено [100], что скорость разложения ГПК в присутствии  $\mu_3$ -оксотриметаллгексакарбоксилатов в безводной уксусной кислоте изменяется симбатно величинам стандартных окислительно-восстановительных потенциалов ( $E^0 = M^{III}/M^{II}$ ) в кислой среде: **Co > Mn > Fe > Cr**. Согласно авторам [100], высокая каталитическая активность комплекса  $[Co_3O(CH_3COO)_6(CH_3COOH)_3]$  обусловлена специфической электронной структурой узла  $[Co_2^{III}Co^{II}O]$ . Благодаря различным степеням окисления кобальта в каркасе  $[Co_3O]$  и лабильности терминальных лигандов, катализатор обладает тремя активными центрами для координации ГП. Характерно что, в присутствии комплексов  $[M_3(RCOO)_6L_3]^+X^-$ , в которых атомы металлов находятся в одинаковых степенях окисления, разложение ГП протекает

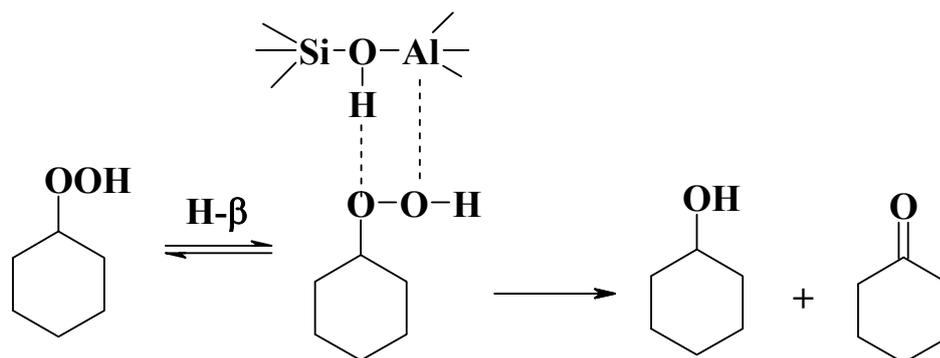
медленнее.

Однако, закрепление подобного рода комплексов на катионите Wofatit У-37 и изменение реакционной среды могут в заметной степени повлиять на результат реакции. Так, если в уксусной кислоте гомогенный гексакарбоксилат с остовом  $[Co_2^{III}Co^{II}O]$  проводит разложение ГПК до кумилового спирта и ацетофенона (радикальный распад), то в присутствии того же закрепленного комплекса и в растворе трихлорэтилена основными продуктами реакции являются фенол и ацетон (молекулярный распад) [101]. Аналогичный результат получен в присутствии закрепленного молибденового  $\mu_3$ -оксотриметаллкарбоксилата. Вместе с тем, конверсия ГПК в присутствии подобных карбоксилатов, закрепленных на катионите, в смеси ЦГ и трихлорэтилена увеличивается в ряду:



При этом эпоксирирование ЦГ наблюдается лишь для карбоксилатов  $Co(II,III,III)$ ,  $V(III)$  и  $Mo(VI)$ . Причем, для последнего селективность эпоксирирования составляет 95% при 96%-ной конверсии ГП.

Разложение циклогексилгидропероксида в присутствии цеолитов  $NH_4\text{-}\beta$ ,  $H\text{-}\beta$ ,  $\gamma\text{-}Al_2O_3$  и Amberlyst-15 изучалось в работе [102]. Наиболее активным оказался цеолит  $H\text{-}\beta$ , в присутствии которого достигнута 100% конверсия циклогексилгидропероксида. Основными продуктами реакции являются циклогексанол и циклогексанон, а максимальная суммарная селективность (84,6%) по ним достигается при 125°C. Цеолит выступает в роли кислоты Бренстеда, в присутствии которой происходит активация пероксидной связи с последующим разложением на ЦГол и ЦГон.



В этой же реакции были изучены новые медь(II)-содержащие мезопористые органосиликаты, которые проявили высокую каталитическую активность – конверсия циклогексилгидропероксида 99% при суммарной селективности по спирту и кетону – 84% [103].

Приведенные в данном разделе сведения свидетельствуют о сложности протекания обсуждаемых процессов. Это связано не только с возможностью альтернативных превращений исходного олефина и первично образующегося гидропероксида-интермедиата, но и тем, что основные (доминирующие) продукты реакции также могут претерпевать вторичные превращения под воздействием формирующихся каталитических систем – термическую и окислительную деструкции, изомеризацию, полимеризацию и т.п. Изложенные факторы существенно затрудняют, например, реализацию направленного эпоксицирования олефинов, для повышения селективности которого, необходимо детальное знание кинетики и механизма реакции.

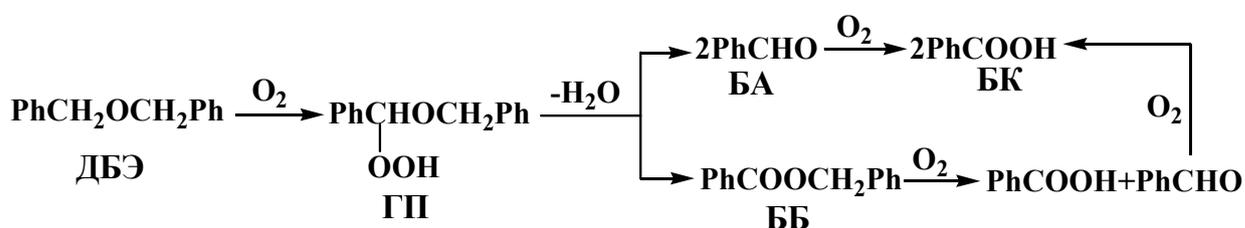
## РАЗДЕЛ 2

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ  
ДИБЕНЗИЛОВОГО ЭФИРА И РАЗЛОЖЕНИЯ ЕГО  
ГИДРОПЕРОКСИДА В ПРИСУТСТВИИ МОНО- И ПОЛИЯДЕРНЫХ  
КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ 3d МЕТАЛЛОВ**

В данном разделе систематизированы результаты наших многолетних исследований альтернативных маршрутов жидкофазного окисления ДБЭ и разложения его гидропероксида (ГП), в зависимости от состава, нуклеарности и структуры исходных моно- и полиядерных металлокомплексов, а также условий реакции.

В первых работах [104-108] было установлено, что основными продуктами жидкофазного окисления ДБЭ воздухом в присутствии  $\beta$ -дикетонатов и  $\mu_3$ -оксотриметаллгексакарбоксилатов 3d металлов являются моногидропероксид (ГП), бензальдегид (БА), безилбензоат (ББ) и бензойная кислота (БК).

Схема 2.1



Данная схема, которая явилась исходной предпосылкой при сопоставлении катализаторов и поиске условий селективного окисления ДБЭ, была предложена в работе [23] на основании специально поставленных экспериментов. Установлено, например, что ББ (так же, как и БА) в рассмотренных условиях (343-378К) образуется в результате каталитической дегидратации ГП (БА образуется в 3-5 раз быстрее) и не является продуктом этерификации БК бензиловым спиртом (БС), в отличие от наблюдавшегося авторами [109] при аутоокислении ДБЭ (463-473К). Было обнаружено также, что каталитическое окисление ББ воздухом приводит исключительно к БА и БК (Схема 2.1), а БС начинает накапливаться в оксидатах ДБЭ при степени

превращения (конверсии,  $Z$ ) его не ниже 25-40%. При этом БС не ингибирует окисление ДБЭ, а заметное торможение процесса в присутствии добавок БС отмечается при концентрации его более 10 %.

Вместе с тем, вопрос о возможных маршрутах образования БС в катализируемом изученными металлокомплексами процессе жидкофазного окисления ДБЭ воздухом продолжал оставаться открытым.

Заметим, кстати, что концентрация БС в исследованных оксидах достигала максимум 4-5 % при достаточно высокой степени превращения ДБЭ ( $Z_{\text{ДБЭ}} \approx 50\%$ ) и, таким образом появляется реальная перспектива переработки отходов (кубовых остатков) производства БС, в которых содержание последнего не превышает 10 %.

Очевидно, что поскольку ГП является первичным (ключевым) продуктом обсуждаемого процесса [12], то образование ГП и разложение его в оксидах ДБЭ представляет самостоятельный интерес, т.к. эти реакции во многом определяют селективность окисления ДБЭ до БА и ББ.

С другой стороны, ГП и надбензойная кислота (НБК), образующаяся из БА, могут быть использованы *in situ* как переносчики кислорода в реакциях сопряженного окисления (например, эпоксидирования), инициаторы полимеризации и т.п.

Схема 2.2



## 2.1. Жидкофазное окисление дибензилового эфира воздухом в присутствии гомо- и гетерометаллических комплексов хрома(III)

Мы рассмотрели особенности образования ГП и его превращений на примерах каталитических реакций жидкофазного окисления ДБЭ воздухом

(рис. 2.1), а также разложения ГП в полученных оксидатах в присутствии и отсутствии кислорода.

При этом, были сопоставлены каталитические свойства ранее не изученных гетеро- (комплексы **1-3, 5**) и гомоядерных (комплексы **6, 7 и 9**)  $\mu_3$ -оксотриметаллгексапивалатов 3d металлов, в которых варьировались (табл. 2.1) как терминальные лиганды, так и атомы металла остова  $M_2M'O$ . Для сравнения, в данную серию катализаторов были включены биядерный комплекс **4** и  $\mu_3$ -оксотрихром(III)гексабензоат **8**. Синтез и структура комплексов **1-9** описаны в работах [110, 111].

Как видно из табл. 2.1, в отсутствие этих комплексов, единственным продуктом реакции является ГП, скорость накопления которого (как и величина  $Z_{ДБЭ}$ ) на порядок меньше, чем в каталитическом процессе. Вместе с тем, все стадии жидкофазного окисления ДБЭ до БК заметно ускоряются исследованными комплексами, которые, независимо от состава и нуклеарности, в сопоставимых условиях обладают близкой каталитической активностью:  $Z=(13-17)\%$  и  $(7-10)\%$ , соответственно, в условиях **А** и **Б** (табл. 2.1).

В большинстве случаев, сопоставление начальных скоростей ( $t \rightarrow 0$ ) накопления\* основных продуктов окисления ДБЭ ( $W_{ГП}$ ,  $W_{БА}$  и  $W_{БК}$ ) с селективностями по ним, не позволяет заметить какой-либо связи между этими величинами. Лишь в условиях **Б** (табл. 2.1) для всего ряда комплексов наблюдается тесная корреляция  $S_{БА}=(6,8 \pm 0,3)W_{БА}+(11 \pm 1)$ ;  $N=6$ ;  $R^2=0,99$ ;  $S_y=2,3$ .

Отмеченное, по всей вероятности, обусловлено заметным торможением разложения ГП до БА и окисления последнего до БК через 20-30 мин после начала процесса (рис. 2.2), в то время как окисление ДБЭ до ГП продолжается с неизменной скоростью. Исключение составляет комплекс **2**, в присутствии которого скорость накопления БА практически постоянна в течение 1 часа

---

\*) При наличии индукционного периода в накоплении продукта, его начальная скорость считалась равной нулю.

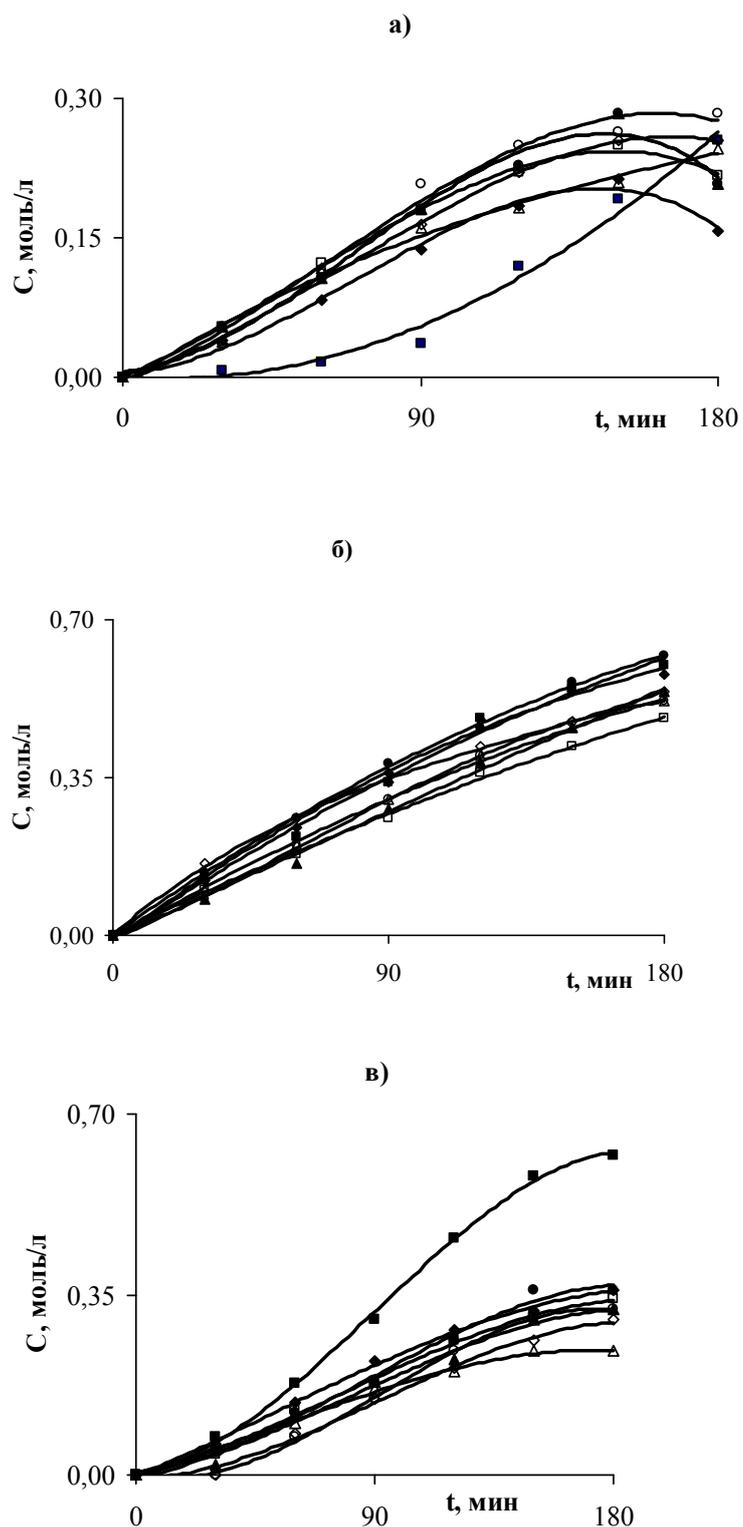


Рис. 2.1. Примеры кинетических кривых накопления продуктов жидкофазного окисления дибензилового эфира в присутствии комплексов

**1 (■), 2 (◇), 3 (○), 4 (Δ), 5 (□), 6 (●), 7 (▲), 8 (◆):**

а) гидропероксид; б) бензальдегид; в) бензойная кислота.

Скорость воздуха 500 мл/мин,  $C_{\text{Cat}} = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л, 343К.

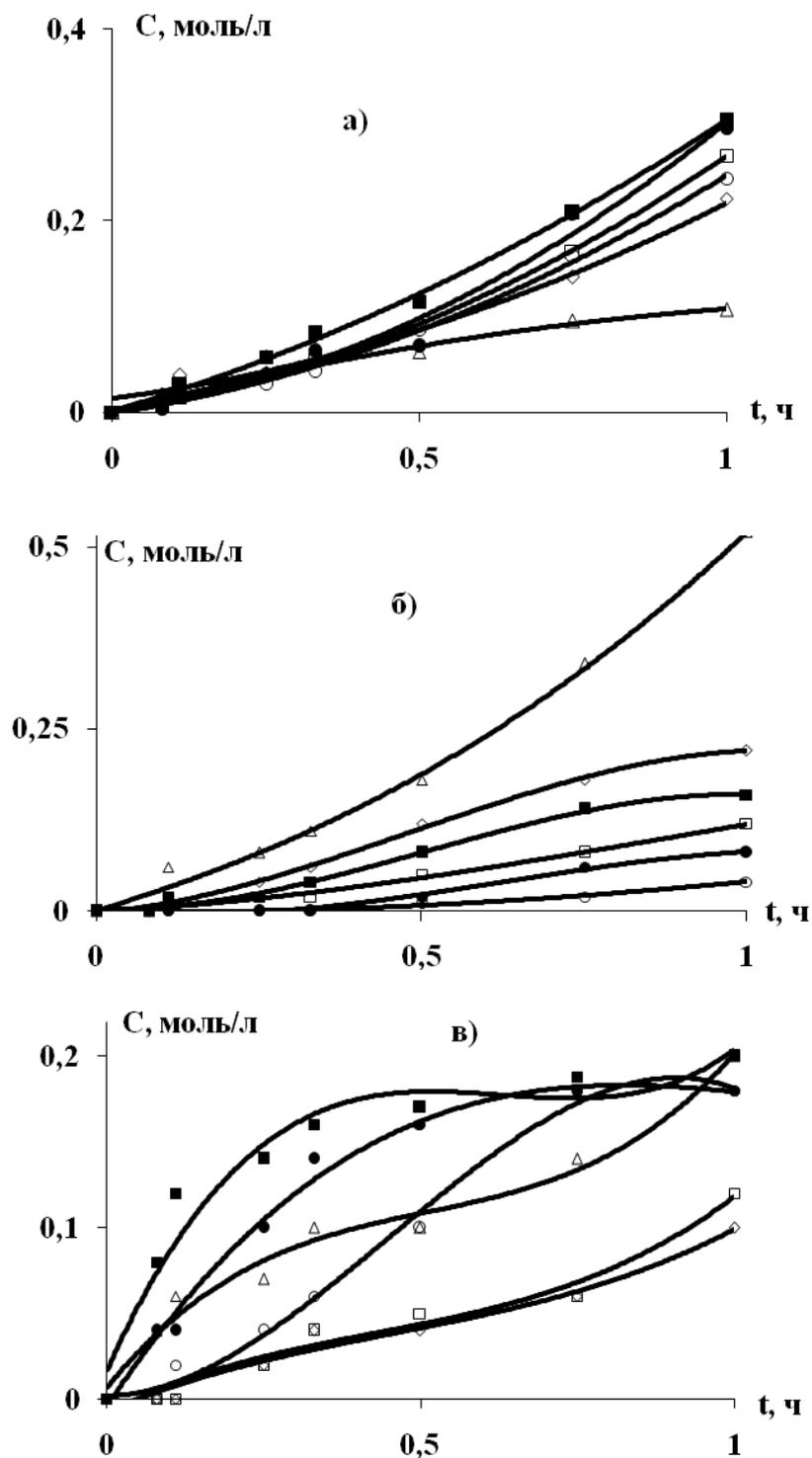


Рис. 2.2. Примеры кинетических кривых накопление продуктов жидкофазного окисления дибензилового эфира в присутствии комплексов 2( $\Delta$ ), 3( $\square$ ), 4( $\bullet$ ), 5( $\circ$ ), 7( $\blacksquare$ ) и 9( $\diamond$ ):  
а) гидропероксид; б) бензальдегид; в) бензойная кислота.  
Скорость воздуха 300 мл/мин,  $C_{\text{Cat}} = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л, 333 К.

Таблица 2.1

**Конверсия дибензилового эфира ( $Z_{\text{ДБЭ}}$ ), начальные скорости накопления ( $W$ ) и образования ( $W^0$ ) продуктов его окисления воздухом и селективности ( $S$ ) по ним в присутствии изученных комплексов**

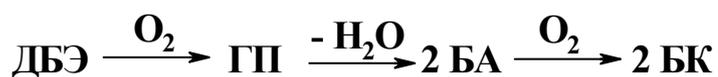
Катализатор	Состав	$W \cdot 10^5$ , моль/л·с					$S^{**}$ , %			$Z_{\text{ДБЭ}}$ , %
		$W_{\text{ГП}}$	$W^0_{\text{ГП}}$	$W_{\text{БА}}$	$W^0_{\text{БА}}$	$W_{\text{БК}}$	ГП	БА	БК	
<b>А. <math>V_{\text{возд.}} = 500</math> мл/мин, <math>C_{\text{Cat}} = 2 \cdot 10^{-4}</math> моль/л, 343К.</b>										
<b>1</b>	$\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{Piv})_6(\text{Pip})_3$	4,0(90)*	6,5	6,7	13,1	6,4	17	41	42	17
<b>2</b>	$\text{Cr}_2\text{CoO}(\text{Piv})_6(\text{Pip})_3$	3,4	7,0	7,2	7,2	3,6(30)	23	49	28	14
<b>3</b>	$\text{Cr}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{Pip})_3$	4,6	7,4	5,6	5,6	4,4(30)	25	46	29	14
<b>4</b>	$\text{Cr}_2\text{O}_2(\text{Piv})_4$	3,3	7,7	5,6	8,9	3,1	24	52	24	13
<b>5</b>	$[\text{Cr}_2\text{FeOPiv}_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$	3,3	7,6	5,0	8,6	3,6	21	46	33	13
<b>6</b>	$[\text{Cr}_3\text{OPiv}_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$	4	6,7	5,4	5,4	4,2(30)	19	51	30	13
<b>7</b>	$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{Piv})_6(\text{Pip})_3]\text{Piv}$	2,6	7,7	7,0	10,3	3,3	21	50	29	15
<b>8</b>	$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{PhCO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{PhCO}_2 \cdot 2\text{PhCO}_2\text{H}$	2,2	7,6	6,7	10,8	4,1	14	53	33	13
<b>Б. <math>V_{\text{возд.}} = 300</math> мл/мин, <math>C_{\text{Cat}} = 2 \cdot 10^{-4}</math> моль/л, 333К.</b>										
<b>2</b>	$\text{Cr}_2\text{CoO}(\text{Piv})_6(\text{Pip})_3$	3,3	11	7,8	16	8,3	14	64	22	9
<b>3</b>	$\text{Cr}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{Pip})_3$	4,2	6,5	2,1	4,6	2,5	53	23	24	8
<b>4</b>	$\text{Cr}_2\text{O}_2(\text{Piv})_4$	4,6	11	3,3(20)	12	12	54	14	32	9
<b>5</b>	$[\text{Cr}_2\text{FeOPiv}_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$	3,3	5,4	1,3(20)	4,2	4,2	52	9	39	7
<b>7</b>	$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{Piv})_6(\text{Pip})_3]\text{Piv}$	6,7	16	2,2	18	16	46	24	30	10
<b>9</b>	$[\text{Cr}_3\text{OPiv}_6 \cdot 3\gamma\text{-Pic}]\text{Piv}$	6,7	10	4,4	6,6	2,2	41	41	18	8
<b>10</b>	$\text{H}_2\text{O}$	1,0	4,3	4,4	6,6	2,2	21	47	32	1
<b>11</b>	$\text{H}_2\text{O}+5$	8,3	10,0	3,3	3,3	4,4(30)	63	27	10	10
<b>Отсутств.</b>	-	0,3	-	-	-	-	100	-	-	0,2

\* - индукционный период, мин

\*\* - через 1,5 часа с начала окисления

(рис. 2.2б),  $W_{\text{БА}} > W_{\text{ГП}}$ , а торможение окисления ДБЭ до ГП проявляется через 40-45 мин (рис.2.2а). Поскольку ББ и БС в исследованных оксидатах не обнаруживаются, можно принять, что при невысоких конверсиях ДБЭ, в основном, реализуется последовательность превращений, отражаемая следующей схемой:

Схема 2.3



Сопоставляя каталитические свойства комплексов 2-5 и 7 в условиях А и Б (табл. 2.1 и рис. 2.3), можно видеть, что в последнем случае (рис. 2.3 Б) состав этих комплексов заметно влияет на селективность процесса по продуктам реакции:

$S_{\text{ГП}}$ : 2 << 7 < 5 ~ 3 ~ 4;  $S_{\text{БА}}$ : 2 > 3 ~ 7 > 4 > 5 и  $S_{\text{БК}}$ : 2 ≤ 3 ~ 7 ≤ 4 < 5.

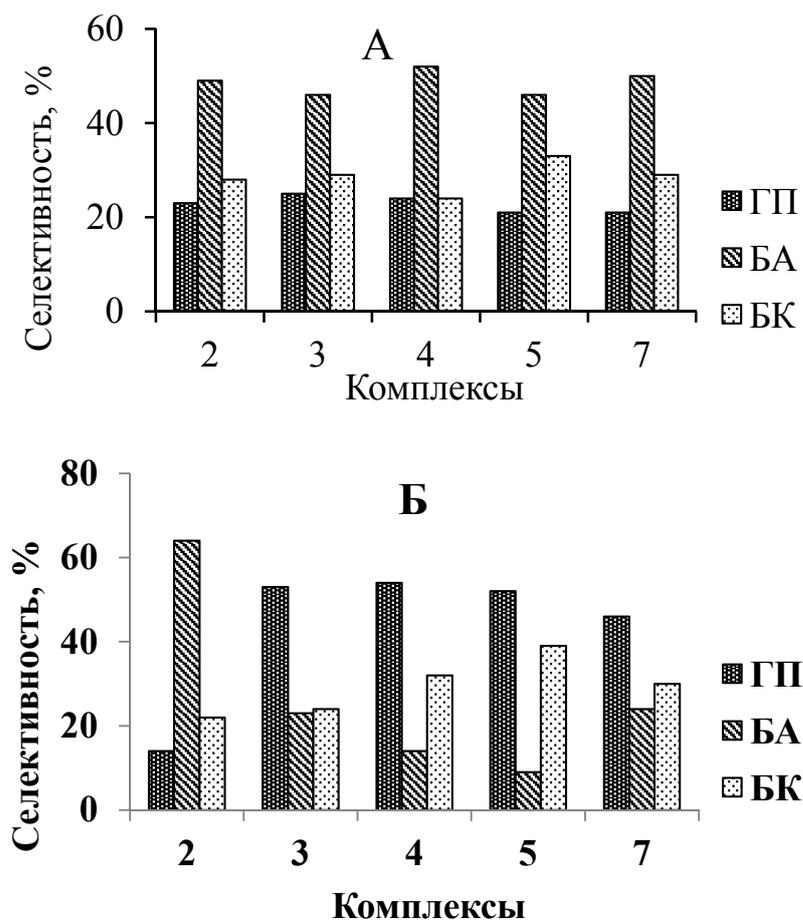


Рис. 2.3. Влияние состава комплексов и условий (А и Б, табл. 2.1) жидкофазного окисления ДБЭ на селективность по ГП, БА и БК.

При этом, обращает внимание достаточно высокая селективность по БА в присутствии кобальт содержащего комплекса **2**, а также по ГП в присутствии комплексов **3-5** и однозначная антибатность величин  $S_{БА}$  и  $S_{БК}$ , указывающая на преимущественный в данном случае маршрут (см. Схему 2.3) образования БК из БА.

Вместе с тем, при повышении температуры на  $10^\circ$  и скорости воздуха – более, чем в 1,5 раза (рис. 2.3 А), селективность процесса практически «нечувствительна» к составу обсуждаемых комплексов –  $S_{ГП}=(23\pm 2)\%$ ,  $S_{БА}=(49\pm 3)\%$  и  $S_{БК}=(29\pm 4)\%$ .

В данном случае, исключение составляет железо-кобальтовый комплекс **1**, в присутствии которого (табл. 2.1А) ДБЭ окисляется глубже –  $S_{БК}=42\%$  и  $S_{ГП}=17\%$ .

Отметим также небольшие различия каталитических свойств между бензоатным комплексом **8** (табл. 2.1А) и его пивалатными аналогами **6** и **7**.

Обозначив скорость окисления ДБЭ до ГП (образования ГП) как  $W_{ГП}^0$ , а скорость дегидратации ГП до БА (образования БА) как  $W_{БА}^0$  и скорость окисления БА до БК (образования БК) как  $W_{БК}^0$ , можно, с учетом стехиометрии (см. Схему 2.3) и того, что БК является «тупиковым» продуктом процесса ( $W_{БК}^0 \equiv W_{БК}$ ), рассчитать:

$$W_{ГП}^0 = W_{ГП} + 0,5 W_{БА}^0 \quad (2.2)$$

и

$$W_{БА}^0 = W_{БА} + W_{БК} \quad (2.3),$$

величины которых приведены в табл. 2.1.

Подставляя в уравнение (2.2) значение  $W_{БА}^0$  из уравнения (2.3), получаем линейную зависимость между экспериментально определяемыми величинами скоростей накопления продуктов реакции:

$$W_{ГП} = W_{ГП}^0 - 0,5(W_{БА} + W_{БК}) \quad (2.4).$$

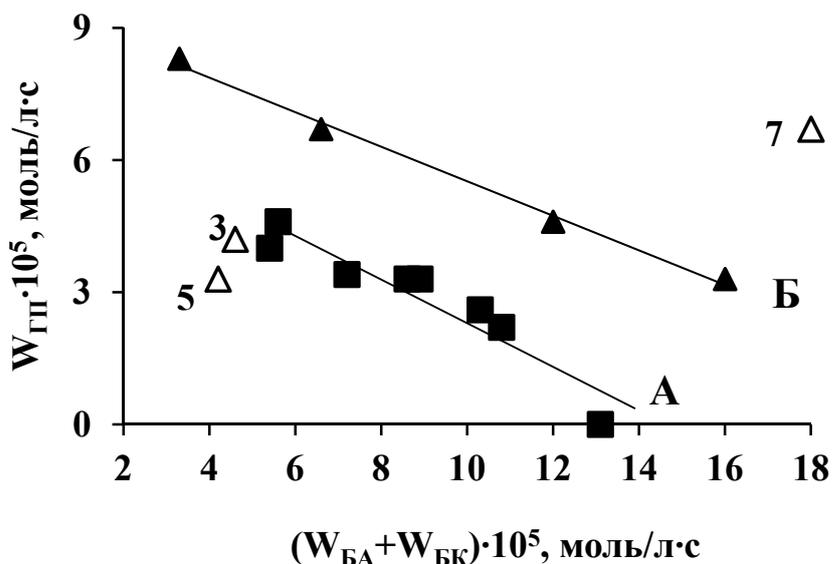


Рис. 2.4. Сопоставление начальных скоростей накопления гидропероксида с суммой начальных скоростей накопления БА и БК при жидкофазном окислении ДБЭ в условиях А и Б (см. табл. 2.1).

Действительно, в условиях А (табл. 2.1) зависимость (2.4) удовлетворительно соблюдается (рис. 2.4) для всех восьми комплексов:

$$W_{ГП} = (7,3 \pm 0,7) - (0,5 \pm 0,1) \cdot (W_{БА} + W_{БК}); N = 8; R = 0,94; S_y = 0,5.$$

Однако, в условиях Б похожая зависимость реализуется лишь для четырёх катализаторов  $W_{ГП} = (9,4 \pm 0,2) - (0,39 \pm 0,02) \cdot (W_{БА} + W_{БК}); N = 4; R = 0,99; S_y = 0,2$ , в то время как точки, соответствующие комплексам 3, 5 и 7 (рис. 2.4) явно «выпадают».

Возвращаясь к зависимости (2.4), отметим, что на примерах окисления ДБЭ воздухом в условиях А, в присутствии более 40 гомо- и гетерометаллических однородно- и разнолигандных карбоксилатных комплексов хрома, марганца, железа, кобальта и никеля, разной нуклеарности и состава, мы обнаружили «семейства» каталитических систем (рис.2.5), для которых соответствующие уравнения (2.4) отличаются лишь величиной  $W_{ГП}^0$  – скорости окисления ДБЭ до ГП (табл. 2.2).

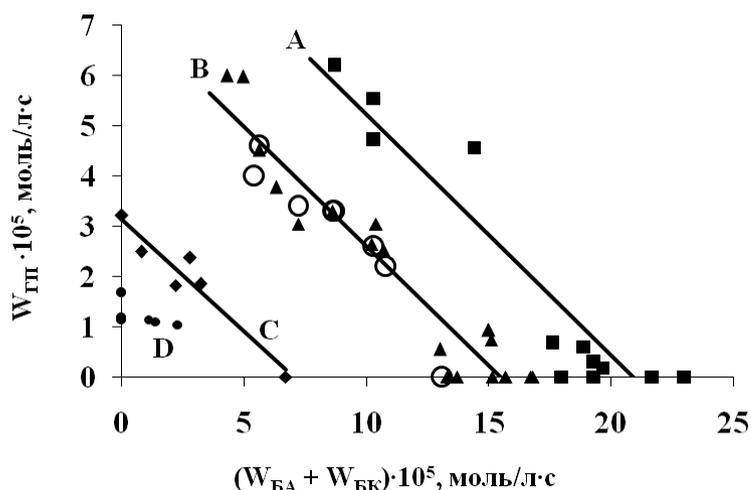


Рис. 2.5. Сопоставление скорости накопления ГП с суммой скоростей накопления БА и БК при окислении ДБЭ в условиях А, в присутствии карбоксилатных металлокомплексов (табл. 1П). Выделены (О) точки, соответствующие комплексам 1-8 (табл. 2.1А и рис.2.4А).

Таким образом, можно констатировать, что независимо от состава и строения изученных комплексов, в присутствии большинства из них окисление ДБЭ воздухом протекает в соответствии со Схемой 2.3.

При этом, постоянная для каждого «семейства» катализаторов А-С (табл. 2.2) величина  $W^0_{ГП}$ , по сути, характеризует ту максимальную скорость образования ГП, которая возможна в присутствии данной группы комплексов при определённых условиях.

Таблица 2.2

**Параметры уравнений  $W_{ГП} = W^0_{ГП} - q \cdot (W_{БА} + W_{БК})$  (2.4) для «семейств» металлокомплексных катализаторов (рис. 2.5) жидкофазного окисления дибензилового эфира воздухом**

Семейство	$W^0_{ГП} \cdot 10^5$ , моль/л·с	q	R	N	$s_y$	Комплексы**
<b>А</b>	10,0	0,48	0,94	13	0,9	<b>14, 19, 21, 26-28, 30, 34, 42-44, 46, 48</b>
<b>В</b>	7,4	0,48	0,95	25	0,7	<b>1, 2-8, 12, 13, 15, 20, 32, 35-37, 41, 45, 47, 49</b>
<b>С</b>	3,1	0,45	0,96	6	0,4	<b>16, 18, 29, 31, 33, 38</b>
<b>Д*</b>	-	-	-	7	-	<b>17, 22-25, 39, 40</b>

\*) Уравнение (2.4) не соблюдается.

\*\*\*) Нумерация комплексов соответствует приведенной в табл. 1П.

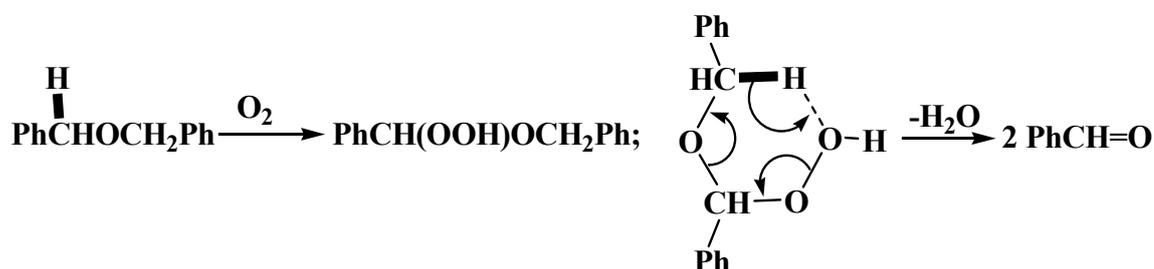
Отметим, что «семейство» **D** (табл. 2.2) составляют комплексы (см. табл. 1П), характеризующиеся низкой каталитической активностью и длительными индукционными периодами накопления продуктов.

Примечательно также, что точки, соответствующие комплексам **1-8** (табл. 2.1А и рис.2.4А) удовлетворительно «укладываются» на прямую наиболее многочисленного «семейства» комплексов **B** (рис. 2.5).

Мы обнаружили [112, 113], что изменение каталитической активности изученных пивалатов (табл. 2.1Б), в зависимости от их состава, как в реакции образования ГП ( $W^{\circ}_{\text{ГП}}$ ), так и в его разложении до БА ( $W^{\circ}_{\text{БА}}$ ) происходит сходным образом:  $7 > 2 \geq 4 \geq 9 > 3 \geq 5$  (2.5).

Следовательно, наличие подобного «ряда активности» и зависимости (2.4), позволяет высказать предположение, что для большинства изученных катализаторов жидкофазного окисления ДБЭ, факторы активации  $\alpha$ -СН-связей бензила в ДБЭ и в ГП одинаковы.

Схема 2.4



Обращает внимание (табл. 2.1Б, рис.2.2) практическое постоянство (исключая комплекс **2**) величин  $W_{\text{ГП}}=(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-4}$  моль/л·с<sup>-1</sup> и  $W_{\text{БА}}=(3\pm 1)\cdot 10^{-5}$  моль/л·с<sup>-1</sup> в интервале между 40 и 60 мин ( $t \rightarrow 60$ ). Рассчитанные, согласно (2.2) и (2.3), скорости  $W^{\circ}_{\text{ГП}}$  и  $W^{\circ}_{\text{БА}}$  (рис. 2.6) на этих участках кинетических кривых также удовлетворительно коррелируют между собой:  $W^{\circ}_{\text{ГП}}=(0,6\pm 0,1)W^{\circ}_{\text{БА}}+(0,95\pm 0,12)$ ,  $n=5$ ,  $r=0,95$ .

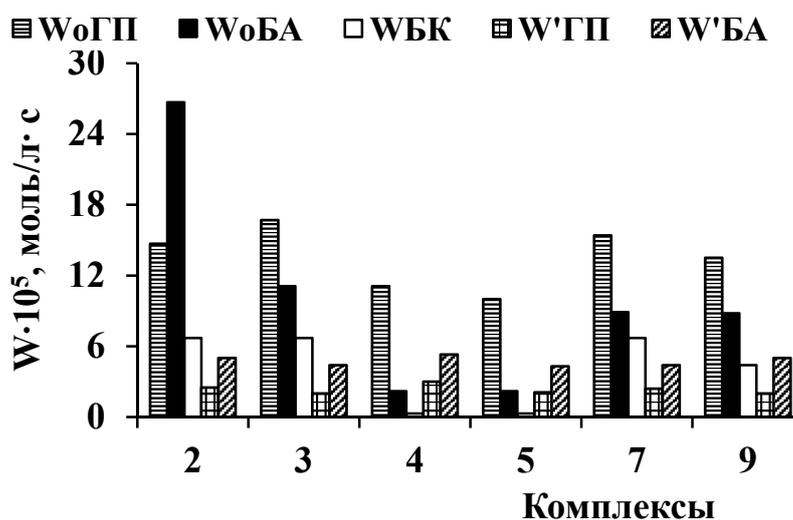


Рис.2.6. Сопоставление «поздних» ( $t \rightarrow 60$  мин) скоростей образования ( $W^0$ ) ГП, БА и БК при жидкофазном окислении ДБЭ, со скоростями разложения ( $W'$ ) ГП и накопления БА в оксидате ДБЭ в атмосфере аргона.

В указанном временном интервале скорость образования БК аналогичным образом, в соответствии со Схемой 2.3, связана со скоростями образования ГП и БА (рис.2.6):

$$W^0_{ГП} = (0,6 \pm 0,1)W_{БК} + (1,1 \pm 0,1), n = 6, R = 0,96;$$

$$W^0_{БА} = (1,2 \pm 0,2)W_{БК} + (0,3 \pm 0,1), n = 5, R = 0,97.$$

Вследствие явно автокаталитического характера окисления ДБЭ до ГП в присутствии комплексов **2-5**, **7** и **9** (рис. 2.2), можно заключить, что в изученных условиях из этих комплексов формируются интермедиаты-катализаторы, активность которых в каждой из «поздних» ( $t \rightarrow 60$ ) последовательных стадий ДБЭ  $\rightarrow$  ГП  $\rightarrow$  БА также изменяется одинаковым образом: **3** > **7**  $\approx$  **9** > **5**  $\approx$  **4**. Однако, данный «ряд активности» заметно отличается от приведенного выше для начальных скоростей ( $t \rightarrow 0$ )  $W^0_{ГП}$  и  $W^0_{БА}$ .

Характерно, что для сформировавшейся каталитической системы ( $t \rightarrow 60$ ) минимальная и максимальная скорости  $W^0_{ГП}$  (рис.2.6) отличаются менее, чем в 1,7 раза, в то время как для начальных скоростей  $W^0_{ГП}$  ( $t \rightarrow 0$ ) отношение  $\max/\min \approx 3$ .

В противоположность этому, и в первом, и во втором (исключая комплекс **3**) случаях, для скоростей  $W_{\text{БА}}^{\circ}$  отношение  $\max/\min \geq 3$ . Сопоставление величин  $W_{\text{ГП}}^{\circ}$  и  $W_{\text{БА}}^{\circ}$  (рис.2.6) при  $t \rightarrow 0$ , с одной стороны, и  $t \rightarrow 60$  – с другой, показывает, что в процессе формирования собственно катализатора из комплекса **2**, не менее 70% образующегося ГП трансформируется в БА, а в случае остальных пивалатов "доля" этой реакции составляет от 30% (комплекс **9**) до 60% (комплекс **7**).

Однако, в образовавшейся из пивалата **2** каталитической системе (рис.2.2б), процесс ГП  $\rightarrow$  БА реализуется уже более чем на 90%, в то время как аналогичный показатель для остальных комплексов уменьшается до 10% (**4, 5**) – 30% (**3, 7, 9**) и в данном случае отмечаются своеобразные "пороговые" (минимальные) величины  $W_{\text{ГП}}^{\circ} = (1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$  моль/л·с<sup>-1</sup> и  $W_{\text{БА}}^{\circ} = (2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$  моль/л·с<sup>-1</sup>, при которых БА практически не окисляется в БК.

Примечательно, что в полученных оксидах, содержащих катализатор, начальная скорость разложения (барботажа аргона) ГП ( $W'_{\text{ГП}}$ ) не зависит от природы исходного комплекса и составляет  $(2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$  моль/л·с (рис.2.6). При этом, в реакционной смеси накапливается только БА, прирост концентрации которого во всех оксидах одинаков и фактически соответствует стехиометрии ГП  $\rightarrow$  2БА –  $W'_{\text{БА}} = (4,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$  моль/л·с, т.е. в рассмотренных условиях  $W'_{\text{БА}} \equiv W^{\circ}_{\text{БА}} \equiv 2 W'_{\text{ГП}}$ .

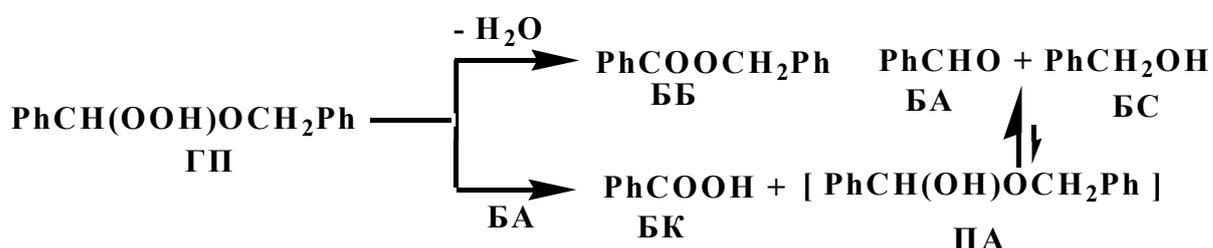
Однако, как видно из рис.2.6, величины  $W'_{\text{БА}}$  не соответствуют скоростям  $W^{\circ}_{\text{БА}}$  при  $t \rightarrow 60$  мин, когда через оксидат барботируется воздух. В атмосфере аргона ГП разлагается до БА либо в 2 раза быстрее (комплексы **4, 5**), либо в 2-2,5 раза медленнее (комплексы **3, 7, 9**). Но заметнее это различие для оксида, полученного в присутствии комплекса **2** ( $W^{\circ}_{\text{БА}}/W'_{\text{БА}} > 5$ ). Отметим, что в оксидах, от которых отделен катализатор, скорости разложения ГП изменяются в интервале  $(0,4 \div 1,2) \cdot 10^{-5}$  моль/л·с.

Таким образом, формирующаяся из комплексов **2-5, 7, 9** в процессе жидкофазного окисления ДБЭ, каталитическая система, в инертной атмосфере с одинаковой скоростью (достаточно близкой к некаталитической) проводит

дегидратацию ГП до БА, а различие между катализаторами этой реакции проявляется лишь при наличии кислорода.

Поскольку, как отмечалось выше, ни в полученных оксидах, ни в продуктах разложения ГП в этих оксидах, ББ и БС обнаружены не были, мы пришли к выводу, что в изученных условиях практически не реализуются альтернативные маршруты дегидратации ГП до ББ и окисления БА гидропероксидом до БК с образованием полуацеталя (ПА), легко разлагающегося [114] на БА и БС:

Схема 2.5



В данном случае исключается (в противоположность приведенному в монографии [115]) и диспропорционирование соответствующего радикала (RO•):

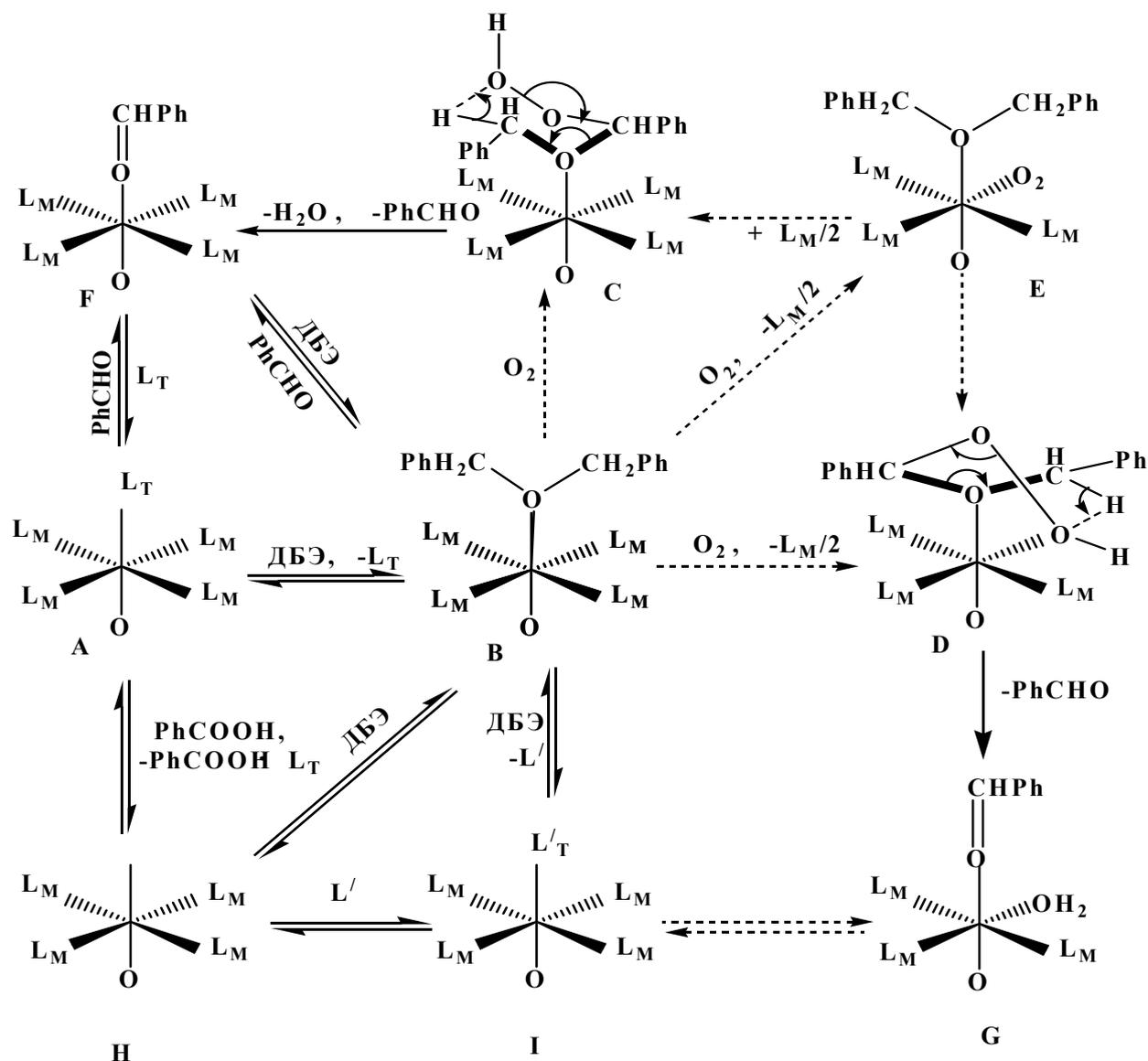
Схема 2.6



Полученные результаты позволяют предположить, что при малых степенях последовательных превращений ДБЭ→ГП→БА в присутствии изученных комплексов, активация указанных субстратов реализуется на одном и том же центре, а каталитический цикл образования БА включает фрагменты альтернативных маршрутов, представленных на Схеме 2.7\*.

---

\*) Чтобы не загромождать схему, представлен лишь один полиэдр металлоцентра соответствующих комплексов.



Поскольку процесс осуществляется в ДБЭ, вполне вероятно сольватация исходного комплекса (А) субстратом (замещение ДБЭ терминального лиганда  $L_T$ ), координированная (активированная) молекула которого (В) может превращаться в ГП либо в результате взаимодействия с дикислородом из объема (С, D), либо с координированной молекулой последнего (Е).

В Схеме 2.7 запись  $(-L_M/2)$  подразумевает возможность трансформации бидентатного мостикового диэкваториального карбоксилатного лиганда ( $\overline{RCOOL_M L_T O_M}$ ) в монодентатный ( $RCOOL_M L_T O_M$ ) либо, при отрыве второго  $L_T$  (на Схеме опущен), в бидентатный экваториально-аксиальный лиганд ( $\overline{RCOOL_M O_M}$ ). Соответственно, запись  $(+L_M/2)$  подразумевает обратный процесс.

Учитывая повышенное сродство кобальта к кислороду [115] и заметное отличие комплекса **2**, мы полагаем, что для каталитической системы, генерируемой этим пивалатом более вероятна последовательность интермедиатов  $\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{E}(\mathbf{D}) \rightarrow \mathbf{G}$ , а в случае остальных комплексов предпочтительнее маршрут  $\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{C} \rightarrow \mathbf{F}$ .

В соответствии со Схемой 2.7, где  $L'_T$  – терминальный лиганд, отличный от  $L_T$  и ДБЭ, не исключается, что продукты реакции ( $\text{H}_2\text{O}$ , БА, БК) могут конкурировать за координационные места комплексов (интермедиаты **I**, **G** и **F**), тем самым, замедляя одну из стадий обсуждаемого процесса либо весь процесс окисления ДБЭ в целом. Например, комплекс **5**, в котором  $L_T = \text{H}_2\text{O}$ , характеризуется минимальными  $W_{\text{ГП}}^0$  и  $W_{\text{БА}}^0$  как на «ранней», так и на «поздней» (см. выше) стадиях процесса.

Однако, мы обнаружили [113], что влажный ДБЭ окисляется несколько быстрее, чем безводный субстрат (табл. 2.1Б), а сочетание воды и комплекса **5** (рис. 2.7) приводит к заметному синергетическому эффекту ( $Z_{\text{ДБЭ}} = 10\%$ ) и образовавшаяся каталитическая система качественно отличается от рассмотренных выше, проявляя повышенную селективность по ГП –  $S_{\text{ГП}} > 60\%$ .

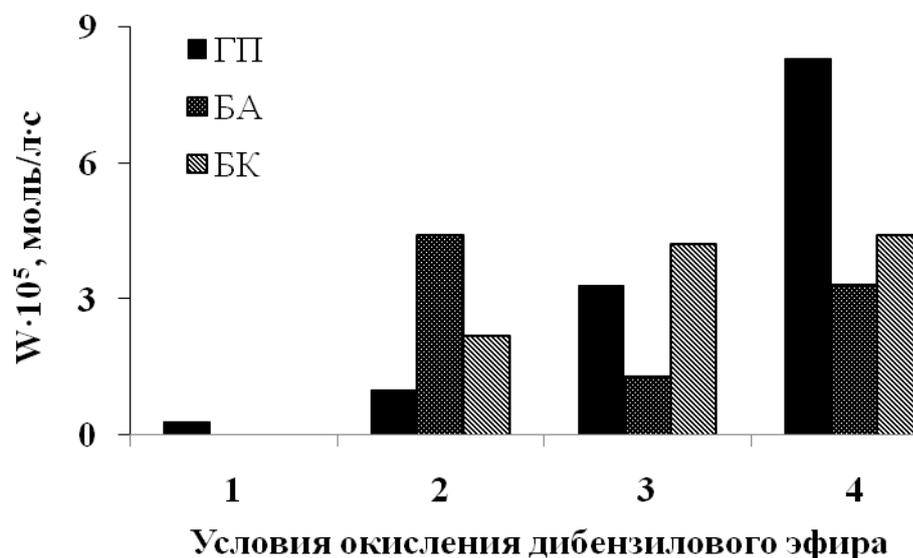


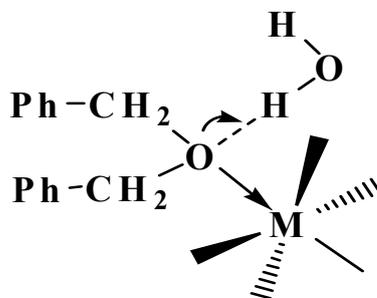
Рис. 2.7. Влияние воды на скорости накопления продуктов жидкофазного окисления ДБЭ: 1. Катализатор и вода отсутствуют. 2. Влажный ДБЭ.

3. В присутствии комплекса  $[\text{Cr}_2\text{FeOPiv}_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$  (**5**).

4. Комплекс **5** во влажном ДБЭ.

Не исключено, что наблюдаемый эффект можно объяснить дополнительным связыванием координированного ДБЭ (Схема 2.8) в комплексе В (Схема 2.7) молекулой воды (Н-комплекс), приводящем к активации СН-связи бензила (см. Схему 2.4):

Схема 2.8



Вместе с тем, добавки БА в оксидаты (содержащие катализатор) в количествах, сопоставимых с концентрацией ГП в них, приводят к уменьшению скорости разложения последнего в 1,5 – 2 раза.

Изложенное выше позволяет предположить, что в условиях жидкофазного окисления ДБЭ, генерируемые большинством изученных комплексов каталитические системы, характеризуются сходными механизмами активации ДБЭ и ГП.

Существенно иным образом разлагается ГП в оксидатах (рис.2.8), от которых отделен катализатор и добавлено эквивалентное количество исходного комплекса ( $C_{\text{Cat}} = 2,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л) — кроме БА, в реакционной смеси с заметной скоростью накапливается ББ, концентрация БК в течение всего эксперимента (30 мин) остается неизменной, а БС обнаруживается (3÷5)% в пробах оксидата лишь тогда, когда степень превращения ГП достигает 90-95%.

В соответствии с величинами начальных скоростей ( $W''$ ) убыли ГП и накопления БА и ББ (рис.2.8), в данных условиях  $W''_{\text{ГП}} = W''_{\text{ББ}} + 0,5 W''_{\text{БА}}$ , т.е. реализуются параллельные маршруты разложения ГП: **ББ ← ГП → 2 БА**.

Сравнивая рис.2.6 и 2.8, можно видеть, что добавленные в оксидаты исходные комплексы в 2,5 (комплекс 7) – 5 (комплекс 2) раз ускоряют разложение ГП в сравнении с "отработанным" катализатором ( $W''_{\text{ГП}} > W'_{\text{ГП}}$ ).

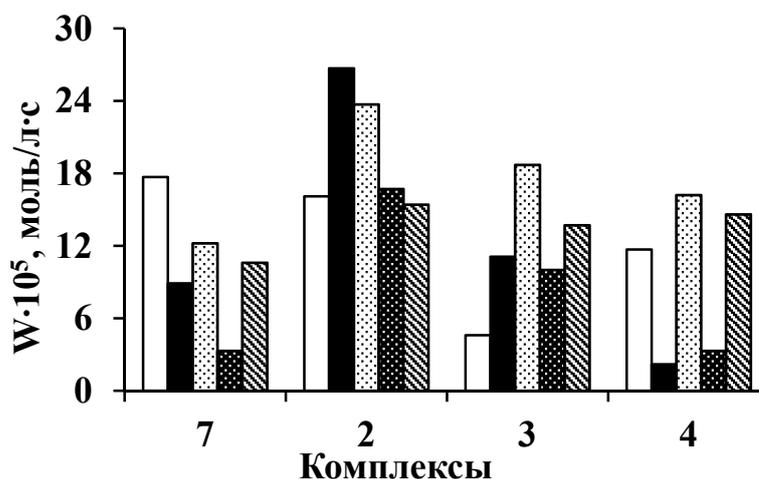
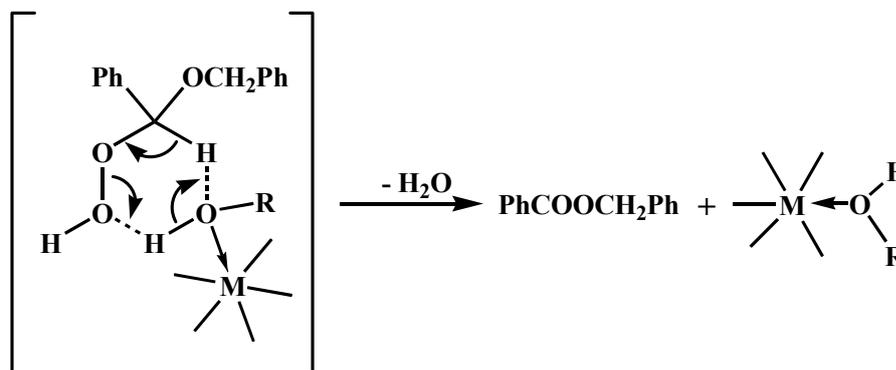


Рис.2.8. Сопоставление «ранних» (□) ( $t \rightarrow 0$ ) и «поздних» (■) ( $t \rightarrow 60$ ) скоростей образования ( $W^0$ ) БА при жидкофазном окислении ДБЭ, со скоростями ( $W''$ ) распада гидропероксида (⋯), накопления бензальдегида (▨) и бензилбензоата (▩) в оксидате в атмосфере аргона.

Состав комплексов заметно влияет на скорость образования БА и мало сказывается на величине  $W''_{\text{ББ}} = (1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$  моль/л·с<sup>-1</sup>, которая составляет минимум 65% и максимум 90% от скорости  $W''_{\text{ГП}}$  в присутствии комплексов II и IV, соответственно, т.е. маршрут ГП→ББ в данных условиях является преимущественным.

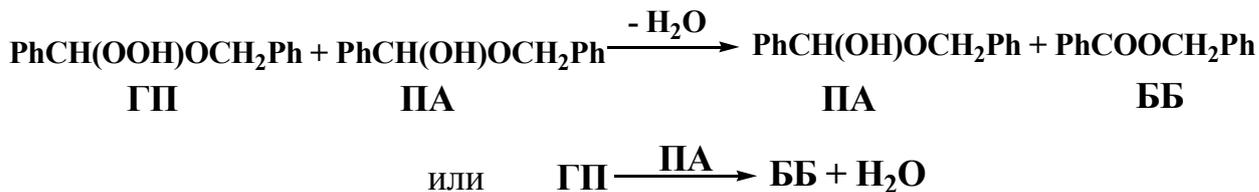
Дегидратацию ГП до ББ можно представить как синхронный окислительно-восстановительный процесс (Схема 2.8), проходящий через шестичленное переходное состояние с участием координированной металлокомплексом молекулой – донором протона (например,  $\text{H}_2\text{O}$ , БК, ПА, БС).

Схема 2.8



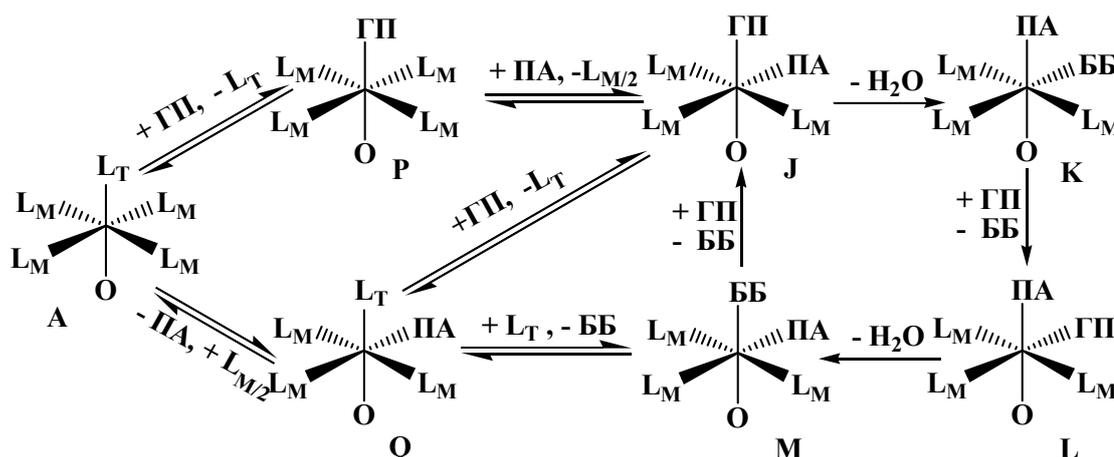
С другой стороны, ББ может быть продуктом окисления ПА гидропероксидом, который при этом, в свою очередь, трансформируется в ПА:

Схема 2.9



В соответствии с приведенной ниже Схемой 2.10, экваториально (J, M) либо аксиально (K, L) координированный ПА может играть роль восстановителя (сокатализатора), регенерируемого на всех стадиях каталитического цикла превращения ГП в ББ.

Схема 2.10

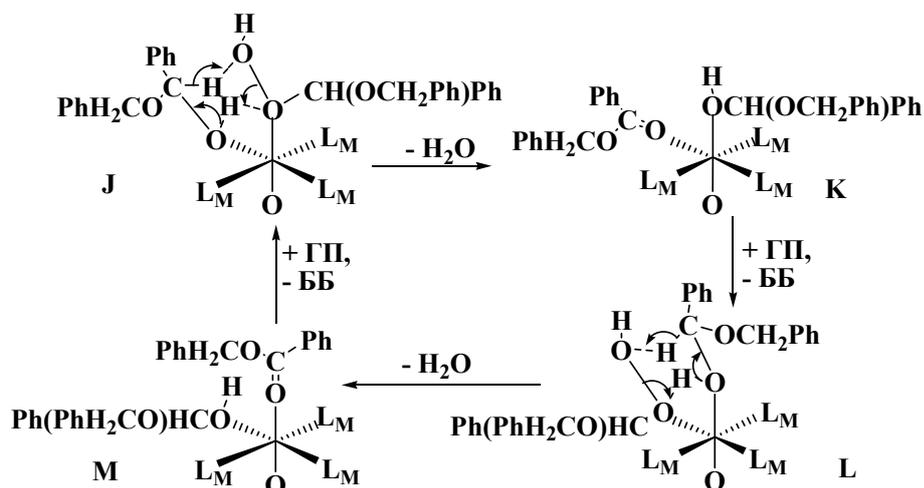


В рамках такой трактовки, мы не исключаем возможности «сборки» в координационной сфере (матрице) металлокомплекса, представленных на Схеме 2.11 переходных состояний (ПС) – тройников (J, L), способствующих переносу гидроида с ПА на перокси-группу ГП.

Если это предположение справедливо, то концентрация ПА при избытке БА должна оставаться в оксидате постоянной до тех пор, пока не израсходуется большая часть ГП (т.е. преимущественным, по сравнению с маршрутами  $\text{K} \rightarrow \text{L}, \text{M} \rightarrow \text{J}$  и  $\text{Q} \rightarrow \text{J}$ , становится маршрут  $\text{M} \rightarrow \text{Q} \rightarrow \text{A}$ ) и, вследствие смещения равновесия  $\text{ПА} \rightleftharpoons \text{БА} + \text{БС}$  вправо, в реакционной смеси начнет накапливаться БС, что и обнаружено в эксперименте.

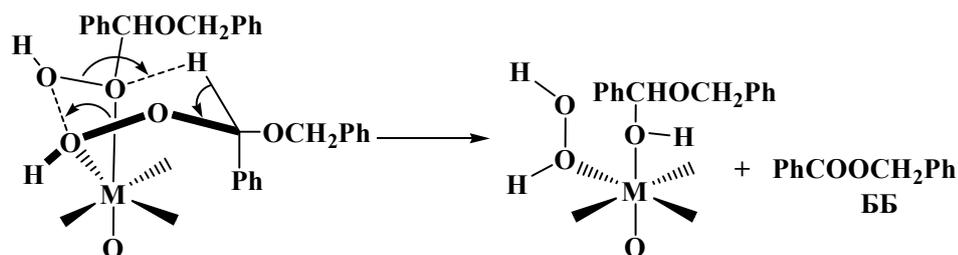
Согласно Схемам 2.10 и 2.11, «сборка» тройников типа **J** и **L** требует существенной перестройки координационного узла исходных комплексов **A**, вследствие чего, при реализации Схемы 2.10, образование подобного рода ПС может быть скоростью определяющей стадией разложения ГП, катализируемого карбоксилатными металлокомплексами.

Схема 2.11



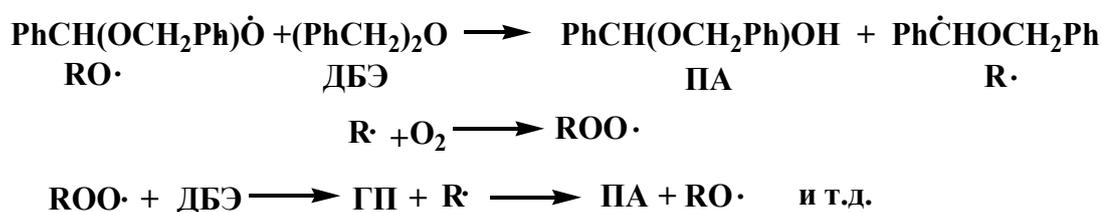
Что касается наличия в исходном оксидате ПА, то он может образоваться (даже в следовых количествах) не только в результате взаимодействия ГП с восстановителями (например, БА или ПА), но и как продукт диспропорционирования двух молекул ГП:

Схема 2.12



И, наконец, ПА может быть одним из продуктов аутоокисления ДБЭ либо гомолитического разложения ГП:

Схема 2.13



Таким образом, с большой долей вероятности можно полагать, что при жидкофазном окислении ДБЭ в изученных условиях, БС образуется из ПА (см. Схему 2.5).

Этот же интермедиат может определять один из маршрутов каталитического разложения ГП до ББ в инертной атмосфере.

Вместе с тем, из полученных результатов следует, что каталитические системы, генерируемые изученными комплексами в условиях жидкофазного окисления ДБЭ (когда молекула кислорода, согласно Схеме 2.7, может конкурировать за координационные места металлокомплекса), и в отсутствие кислорода, заметно отличаются способностью проводить разложение ГП до БА либо ББ.

Подчеркнем еще раз, что приведенные схемы во многом носят предположительный характер и, несомненно, нуждались в уточнении и детализации.

В этой связи мы изучили кинетику, катализируемого комплексами 2-5, 7 и 9, разложения ГП в хлорбензольных растворах оксидата ДБЭ [113, 116].

## **2.2. Кинетика каталитического разложения гидропероксида дибезилового эфира в его оксидатах\***

Необходимый оксидат был получен жидкофазным окислением ДБЭ воздухом в присутствии комплекса  $Mn_6O_2Piv_{14}$ , обеспечивающего высокую селективность по ГП [113]. Исходный катализатор по завершении реакции отделяли, пропуская оксидат через колонку с силикагелем.

Примеры кинетических кривых разложения ГП приведены на рис.2.8.

---

\*) Эта часть работы выполнена совместно с к.х.н. С.Й. Реутом (ФХИ НАН Украины), которому автор выражает свою искреннюю признательность.

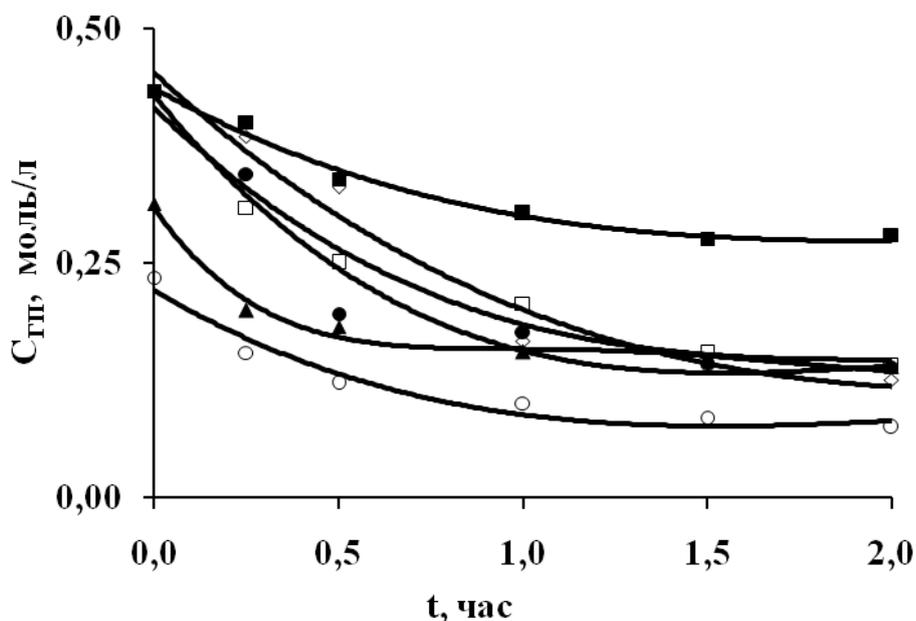


Рис. 2.8. Примеры кинетических кривых разложения гидропероксида в хлорбензольном растворе оксидата дибензилового эфира (333К,  $C_{\text{Cat}} = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л) в присутствии комплексов  $\text{CoCr}_2\text{OPiv}_6 \cdot 3\text{Pip}$  (**2**, ▲),  $\text{Cr}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{Pip})_3$  (**3**, ○),  $\text{Cr}_2\text{O}_2\text{Piv}_4$  (**4**, ■),  $[\text{Cr}_2\text{FeOPiv}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$  (**5**, ●),  $[\text{Cr}_3\text{OPiv}_6 \cdot 3\text{Pip}]\text{Piv}$  (**7**, Δ),  $[\text{Cr}_3\text{OPiv}_6 \cdot 3\gamma\text{-pic}]\text{Piv}$  (**9**, ◇).

В присутствии пивалатов **2** и **3** более 50% ГП разлагается в первые 10-15 мин, после чего кинетическая кривая практически «запределивается». Минимальная скорость разложения ГП наблюдается в присутствии биядерного комплекса **4** и гетерометаллического ( $\text{Cr}_2\text{Fe}$ ) комплекса **5**, а комплексы **7** и **9**, независимо от природы терминальных лигандов, характеризуются практически одинаковой активностью. Таким образом, по способности ускорять разложение ГП в оксидатах ДБЭ, изученные пивалаты располагаются в ряд ( $2 \approx 3 \gg 7 \approx 9 > 5 \approx 4$ ), качественно подобный приведенному выше для «поздней» ( $t \rightarrow 60$  мин) стадии жидкофазного окисления ДБЭ.

Кинетические кривые разложения ГП в присутствии изученных комплексов (рис. 2.8) удовлетворительно описываются уравнением скорости первого порядка (Табл. 2.3). Близок к первому и порядок реакции по катализатору ( $n_{\text{Cat}} = 1,1 \pm 0,2$ ).

**Константы скорости и порядки реакции разложения гидропероксида в хлорбензольных растворах оксидатов дибензилового эфирапри 333К, вычисленные по уравнению  $\lg W = n \lg C_{ГП} + \lg k$**

Комплекс	Состав	$n_{ГП}$	$-\lg k$
2	$\text{Cr}_2\text{CoOPiv}_6 \cdot 3\text{Pip}$	$0,6 \pm 0,2$	3,52
3	$\text{Cr}_2\text{NiOPiv}_6 \cdot 3\text{Pip}$	$0,7 \pm 0,2$	3,47
4	$\text{Cr}_2\text{O}_2\text{Piv}_4$	$0,7 \pm 0,2$	4,23
5	$[\text{Cr}_2\text{FeOPiv}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$	$1,0 \pm 0,1$	3,51
7	$[\text{Cr}_3\text{OPiv}_6 \cdot 3\text{Pip}]\text{Piv}$	$0,8 \pm 0,1$	3,66
9	$[\text{Cr}_3\text{OPiv}_6 \cdot 3\gamma\text{-pic}]\text{Piv}$	$0,7 \pm 0,2$	3,85

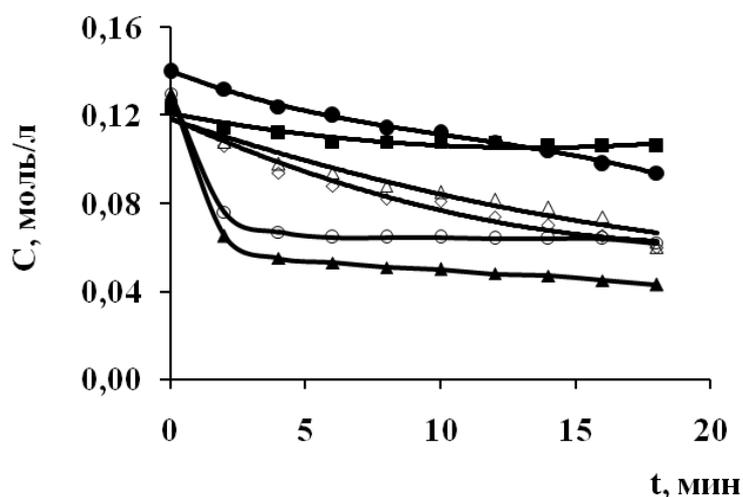


Рис. 2.9. Примеры начальных участков кинетических кривых разложения ГП в хлорбензольном растворе оксидата ДБЭ (333К,  $C_{\text{Cat}} = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л) в присутствии комплексов 2 ( $\blacktriangle$ ), 3( $\circ$ ), 4( $\blacksquare$ ), 5( $\bullet$ ), 7( $\triangle$ ) и 9( $\diamond$ ).

Учитывая близкий порядок реакции по ГП для всех рассмотренных комплексов (табл.2.3), а также то, что за 30-60 мин разлагается до 70% ГП, мы провели дополнительную серию экспериментов, в которой пробы отбирались каждые 2-3 мин, что позволило более детально проанализировать начальные

участки кинетических кривых разложения ГП (рис.2.9). Полученные кинетические кривые удовлетворительно описываются уравнениями первого порядка по ГП и катализатору (линейные зависимости  $\lg C_{\text{ГП}}$  и  $\lg C_{\text{cat}}$  от времени), а соответствующие константы скорости линейно зависят как от концентрации ГП (рис.2.10), так и концентрации катализатора (рис.2.11).

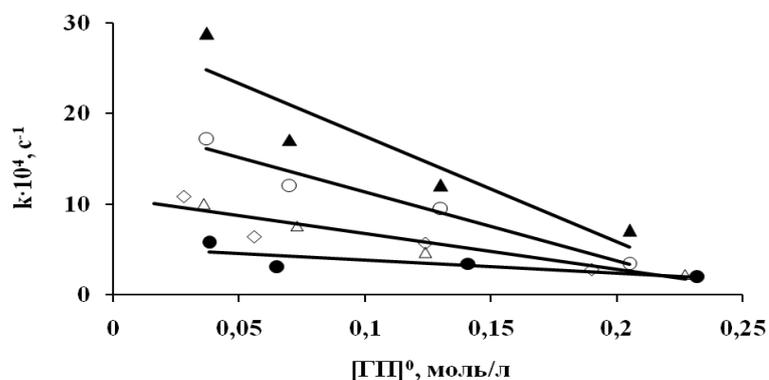


Рис.2.10. Зависимость константы скорости разложения гидропероксида от его исходной концентрации. Маркеры соответствуют рис. 2.9.

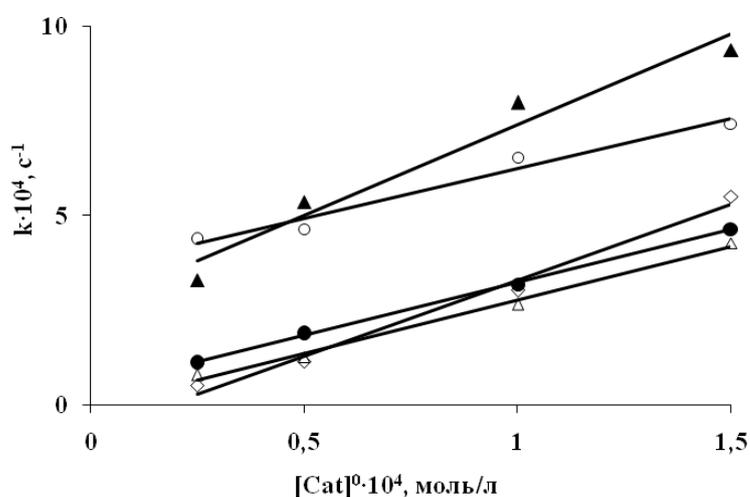


Рис.2.11. Зависимость константы скорости разложения гидропероксида от исходной концентрации катализатора. Маркеры соответствуют рис. 2.9.

Если учесть, что исходный оксидат содержит «примеси» ДБЭ, БА и БК, могущие, согласно Схеме 2.7, конкурировать с ГП за координационные места металлокомплекса, то при фиксированной концентрации катализатора увеличение концентрации ГП (т.е. оксидата) должно приводить к

пропорциональному увеличению содержания «примесей», пассивирующих (дезактивирующих, отравляющих) катализатор. Очевидно, что при фиксированном содержании «примесей» в растворе, степень дезактивации катализатора должна уменьшаться по мере увеличения его концентрации.

Разумеется, упомянутые константы скорости первого порядка являются эффективными, что обусловлено альтернативными маршрутами разложения ГП до БА и ББ, с одной стороны, и с другой - различиями в характере взаимодействия компонентов оксидата с исходным металлокомплексом, в зависимости от его состава.

Анализ начальных участков кинетических кривых при варьировании исходных концентраций ГП и катализаторов, а также температуры (323К – 343К) показал, что концентрационный порядок по катализатору остается близким (хотя и с большим разбросом) к первому –  $n^{\text{Cat}} = (1,1 \pm 0,3)$ , в то время как величины  $n^{\text{ГП}}$ , в зависимости от состава комплекса и температуры, изменяются в пределах от  $0,4 \pm 0,2$  до  $0,8 \pm 0,2$  (табл.2.4).

Таблица 2.4

**Константы и частные порядки скорости реакции разложения гидропероксида в хлорбензольных растворах оксидатов дибензилового эфира, вычисленные по уравнению  $\lg W = n \lg C + \lg k$**

Комплекс	T, К	$n^{\text{ГП}}$	$n^{\text{Cat}}$	$-\lg k$
<b>2</b>	323	$0,4 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,2$
	333	$0,5 \pm 0,1$		$2,8 \pm 0,1$
	334	$0,8 \pm 0,0$		$2,3 \pm 0,0$
<b>3</b>	323	$0,4 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,4$	$3,3 \pm 0,1$
	333	$0,7 \pm 0,1$		$2,7 \pm 0,1$
	334	$0,7 \pm 0,3$		$2,5 \pm 0,3$
<b>5</b>	323	$0,6 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$	$3,7 \pm 0,1$
	333	$0,7 \pm 0,1$		$3,5 \pm 0,1$
	334	-		$3,2 \pm 0,4$
<b>7</b>	323	$0,8 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,3$	$3,6 \pm 0,2$
	333	-		$3,3 \pm 0,2$
	334	$0,4 \pm 0,0$		$3,1 \pm 0,0$
<b>9</b>	323	$0,8 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,2$
	333	$0,4 \pm 0,2$		$3,6 \pm 0,2$
	334	$0,4 \pm 0,0$		$3,4 \pm 0,0$

Отметим, что в присутствии комплексов **7** и **9** порядок реакции  $n_{\text{ГП}}$  уменьшается с ростом температуры, а в случае комплексов **2**, **3** и **5** – увеличивается.

Характер терминальных лигандов в комплексах **7** и **9**, по всей видимости, не сказывается на механизме разложения ГП – порядки скорости реакции как по ГП, так и катализатору близки. Самыми эффективными катализаторами разложения ГП являются кобальт- и никель-хромовые комплексы (**2** и **3**), а наименьшую активность проявляет биядерный комплекс хрома (**4**). Это может быть обусловлено отсутствием в нем терминальных лигандов, способных замещаться на активируемый ГП.

Еще одной отличительной чертой комплексов **2** и **3** является то, что в их присутствии происходит быстрое разложение ГП в первые 2-4 мин, после чего кинетическая кривая выходит практически на плато (рис.2.9). Это можно объяснить тем, что ГП, взаимодействуя с исходным комплексом  $[\text{Cr}_2\text{MOPiv}_6 \cdot 3\text{Pip}]$ , переводит его в заряженный комплекс  $[\text{Cr}_2\text{MOPiv}_6 \cdot 3\text{Pip}]^+$  ( $\text{M}^{2+} \rightarrow \text{M}^{3+}$ ), который, аналогично комплексам **5**, **7** и **9**, менее активен в разложении ГП.

Мы предприняли попытку описать обсуждаемый процесс в рамках модели Михаэлиса-Ментен [117], согласно которой в нашем случае скорость превращения ГП в продукты реакции должна определяться скоростью разложения комплекса (интермедиата) «ГП·катализатор»:



В соответствии с [117], обработка начальных участков кинетических кривых разложения ГП в координатах  $C_{\text{ГП}}^0/W_{\text{ГП}}^{\text{II}} - C_{\text{ГП}}^0$  привела к удовлетворительным ( $r \geq 0,93$ ) линейным зависимостям (исключая биядерный пивалат **4**), что позволило определить приведенные в табл. 2.5 параметры уравнения Михаэлиса-Ментен:

$$W_{\text{ГП}}^{\text{II}} = V_{\text{max}} \cdot C_{\text{ГП}}^0 / (K_M + C_{\text{ГП}}^0), \quad (2.6)$$

$$\text{где } V_{\max} = k_2 \cdot C_{\text{Cat}}^0 \quad (2.7)$$

Таблица 2.5

**Константы Михаэлиса ( $K_M$ ), максимальные скорости ( $V_{\max}$ ) и каталитические константы ( $k_2$ ) разложения гидропероксида в хлорбензольных растворах оксидатов дибензилового эфира при 333К**

Комплекс	$K_M$ , моль/л	$V_{\max} \cdot 10^5$ , моль/л·с	$k_2$ , с <sup>-1</sup>
<b>2</b>	0,08	83,1	4,2
<b>3</b>	0,22	113,7	5,7
<b>5</b>	0,11	4,6	0,2
<b>7</b>	0,12	13,9	0,7
<b>9</b>	0,00	3,8	0,2

Как видно, и в данном случае «ряд активности» комплексов **2, 3, 5, 7** и **9** во многом подобен приведенному выше.

Однако, строго говоря, уравнение (2.6) неадекватно описывает скорость разложения ГП в присутствии этих комплексов, поскольку, при изменении  $C_{\text{Cat}}^0$  в пределах порядка, величины  $k_2$  не остаются постоянными, а увеличиваются или уменьшаются (в зависимости от состава комплекса) в 2-7 раз (табл. 2.6).

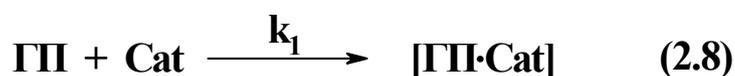
Не исключено, что наблюдаемое в данном случае также обусловлено различным составом и структурой комплексов исходных пивалатов с «примесями» (**Пр**), которые содержатся в оксидате ДБЭ.

**Влияние концентрации комплексов на величины каталитических констант ( $k_2$ ) уравнения Михаэлиса-Ментен**

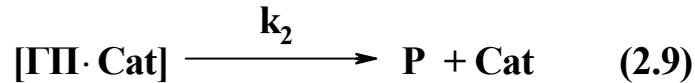
Комп-лекс	$C_{Cat} \cdot 10^4$ , моль/л·с	$k_2$ , с <sup>-1</sup> эксп.	$k_2$ , с <sup>-1</sup> расч.	Комп-лекс	$C_{Cat} \cdot 10^4$ , моль/л·с	$k_2$ , с <sup>-1</sup> эксп.	$k_2$ , с <sup>-1</sup> расч.
<b>2</b>	2,0	4,7	4,2	<b>7</b>	2,0	0,5	0,7
	1,5	4,3			1,5	0,7	
	1,0	5,9			1,0	0,4	
	0,5	4,1			0,5	0,7	
	0,25	2,4			0,25	0,9	
<b>3</b>	2,0	5,8	5,7	<b>9</b>	2,0	0,4	0,2
	1,5	4,5			1,5	0,4	
	1,0	12,8			1,0	0,3	
	0,5	7,2			0,5	0,6	
	0,25	8,9			0,25	0,3	
<b>5</b>	2,0	0,3	0,2				
	1,5	0,8					
	1,0	0,9					
	0,5	0,9					
	0,25	1,4					

Учитывая, что полученные кинетические данные разложения ГП адекватно не описываются ни уравнением первого порядка, ни схемой Михаэлиса-Ментен, а продукты окисления ДБЭ (бензальдегид и бензойная кислота), находящиеся в оксидате наряду с ГП, приводят к дезактивации катализатора, мы предложили следующую модель (схему) каталитического разложения ГП в разбавленных хлорбензолом оксидатах ДБЭ:

1) Образование интермедиата «ГП – катализатор» (лимитирующая стадия):



2) Распад интермедиата с образованием продуктов (**P**) и регенерация катализатора:



3) Дезактивация (отравление) катализатора **Пр**, содержащимися в оксидате ДБЭ:



Согласно (2.8), для скорости убыли концентрации ГП в оксидате ДБЭ можно записать:

$$\frac{-d[\text{ГП}]}{dt} = k_1[\text{ГП}][\text{Cat}] \quad (2.11)$$

Аналогично для скорости дезактивации (расходования) катализатора примесями, согласно (2.9), предполагая, что  $[\text{Пр}] \gg [\text{Cat}]$  и концентрация примеси в ходе реакции не меняется, можно записать:

$$\frac{-d[\text{Cat}]}{dt} = k_3 [\text{Cat}][\text{Пр}], \text{ или в интегральной форме:}$$

$$[\text{Cat}] = [\text{Cat}]_0 \exp(-k_3 [\text{Пр}] \cdot t) \quad (2.12)$$

Подставляя в (2.11) уравнение (2.12), получаем:

$$-\frac{d[\text{ГП}]}{dt} = k_1[\text{Cat}]_0 [\text{ГП}] \exp(-k_3 [\text{Пр}] t), \quad (2.13)$$

или

$$\ln[\text{ГП}] = \ln[\text{ГП}]_0 - \frac{k_1[\text{Cat}]_0}{k_3 [\text{Пр}]} [\exp(-k_3 [\text{Пр}] t) - 1] \quad (2.14)$$

Уравнение (2.14) содержит неизвестную величину  $[\text{Пр}]$ , но поскольку, как отмечалось выше,  $[\text{Пр}] = \alpha [\text{ГП}]_0$ , (2.15),

то, обозначив  $\alpha k_3 = k_3^*$  (эффективная константа скорости дезактивации катализатора) и подставив соотношение (2.13) в (2.14), получаем:

$$\ln[\text{ГП}] = \ln[\text{ГП}]_0 + \frac{k_1 [\text{Cat}]_0}{k_3^* [\text{ГП}]_0} [\exp(-k_3^* [\text{ГП}]_0 t) - 1] \quad (2.16)$$

Поведение функции (2.16) при невысоких степенях превращения ГП, можно проанализировать, разложив (2.16) в ряд Макларена:

$$\ln[\text{ГП}] = \ln[\text{ГП}]_0 - k_1[\text{Cat}]_0 t + \frac{k_3^* k_1}{2} [\text{Cat}]_0 [\text{ГП}]_0 t^2 + \dots \quad (2.17)$$

Из (2.17) видно, что в начале процесса ( $t \rightarrow 0$ ) распад ГП может описываться, как отмечалось выше, уравнением первого порядка:

$$\ln \frac{[\text{ГП}]}{[\text{ГП}]_0} = -k_1[\text{Cat}]_0 t \quad (2.18)$$

Для «поздних» стадий процесса ( $t \rightarrow \infty$ ), уравнение (2.17) трансформируется в независящее от времени выражение

$$\ln \frac{[\text{ГП}]_\infty}{[\text{ГП}]_0} = -\frac{k_1[\text{Cat}]_0}{k_3^*[\text{ГП}]}, \quad (2.19)$$

из которого следует возможность прямолинейной зависимости между величинами  $\ln([\text{ГП}]_0/[\text{ГП}]_\infty)$  и  $[\text{Cat}]_0/[\text{ГП}]_0$ , что и наблюдается в реальном эксперименте (табл.2.7) при варьировании начальных концентраций ГП (оксидата) и катализаторов.

Поскольку оксидаты ДБЭ характеризуются нестабильным составом примесей (см. выше), мы получили две группы экспериментальных данных для случаев, когда  $[\text{ГП}]_0 = \text{const}$  и  $[\text{Cat}]_0 = \text{const}$ , соответственно (табл. 2.7).

Таблица 2.7

**Параметры линейного уравнения (2.19) вида  $y = ax+b$   
( $\alpha = 0,95$ ; R - коэффициент корреляции) для  
каталитического разложения (333К) ГП в хлорбензольных  
растворах оксидатов дибензилового эфира**

Катали- затор	[Cat] <sub>0</sub> = 2·10 <sup>-4</sup> моль/л, [ГП] <sub>0</sub> = (0,4÷2,0)·10 <sup>-1</sup> моль/л			[ГП] <sub>0</sub> = 1,4·10 <sup>-1</sup> моль/л, [Cat] <sub>0</sub> = (0,25÷2,00)·10 <sup>-4</sup> моль/л		
	R	<i>a</i>	<i>b</i>	r	<i>a</i>	<i>b</i>
<b>2</b>	0,99	360±44	0,3±0,1	0,99	869±31	0,19±0,02
<b>3</b>	0,92	171±52	0,4±0,2	0,98	589±89	0,24±0,05
<b>4</b>	0,99	140±16	0,10±0,05	0,96	273±57	0,09±0,04
<b>5</b>	0,93	94±26	0,4±0,1	0,99	789±8	0,05±0,01
<b>7</b>	0,94	298±74	0,5±0,2	0,99	1031±21	-(0,13±0,01)
<b>9</b>	0,94	180±45	0,9±0,2	0,99	1365±105	-(0,16±0,07)

Более точное описание кинетических кривых стало возможным при учете некаталитического маршрута распада ГП в хлорбензольном растворе оксидата ДБЭ:



В специально поставленном эксперименте при 333К была определена  $k_4 = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  и с учетом стадии (2.20) уравнение (2.16) приобретает вид:

$$\ln[\text{ГП}] = \ln[\text{ГП}]_0 + \frac{k_1[\text{Cat}]_0}{k^*_3[\text{ГП}]_0} [\exp(-k^*_3[\text{ГП}]_0 t) - 1] - k_4 t \quad (2.21)$$

Оптимизацией величин  $k_1$  и  $k^*_3$  (табл.2.8) методом наименьших квадратов, нам удалось адекватно описать уравнением (2.21) все кинетические кривые распада ГП в присутствии комплексов **2-5**, **7** и **9** не только в хлорбензольных растворах оксидатов ДБЭ (рис.2.12), но и в «нативных» оксидатах (табл. 2.8), полученных окислением ДБЭ в присутствии этих комплексов.

Как видно из табл. 2.8, в хлорбензоле константы скорости ( $k_1$ ) образования интермедиата ГП·Cat практически одинаковы для большинства комплексов в обеих «реакционных сериях», а константы  $k^*_3$  в 2-3 раза отличаются между собой, что вполне объяснимо, если учесть различное содержание **Pr** в изученных оксидатах ДБЭ (см.ниже).

Заметно выделяется из рассмотренного ряда пивалатов биядерный комплекс **4**, для которого в хлорбензоле константы  $k_1$  и  $k^*_3$  в обоих случаях (табл. 2.8) отличаются на порядок.

Не исключено, что активация ГП в координационной сфере этого комплекса и взаимодействие (пассивация) его с компонентами оксидата ДБЭ протекают по иному механизму, одной из ключевых стадий которого является, например, трансформация биядерного пивалата **4** (при наличии в оксидате избытка БК) в соответствующий  $\mu_3$ -оксотрихромпивалатобензоат [111]:

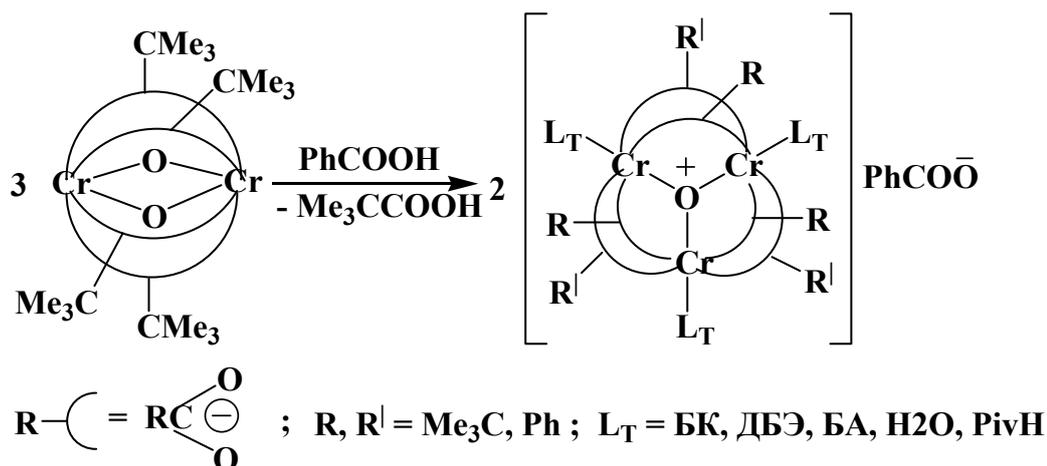
Таблица 2.8

**Константы скорости образования интермедиатов ГП·Cat ( $k_1$ ) и дезактивации катализатора ( $k^*_3$ )  
при разложении (333К) гидропероксида в оксидах дибензилового эфира**

Катализатор	Растворы оксидатов <sup>1)</sup> ДБЭ в хлорбензоле				Оксидаты <sup>2)</sup> ДБЭ, $[Cat]_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л			
	$[Cat]_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л $[ГП]_0 = (0,4 \div 2,0) \cdot 10^{-1}$ моль/л		$[ГП]_0 = 1,4 \cdot 10^{-1}$ моль/л $[Cat]_0 = (0,25 \div 2,00) \cdot 10^{-4}$ моль/л		"Отработанный" катализатор		Исходный комплекс	
	$k_1$ , л/моль·с	$k^*_3 \cdot 10^3$ , л/моль·с	$k_1$ , л/моль·с	$k^*_3 \cdot 10^3$ , л/моль·с	$k_1$ , л/моль·с	$k^*_3 \cdot 10^3$ , л/моль·с	$k_1$ , л/моль·с	$k^*_3 \cdot 10^3$ , л/моль·с
<b><math>[Cr_3OPiv_6 \cdot 3Pip]Piv</math></b>	5,1±0,3	12±1	4,5±0,2	6,1±0,5	0,8±0,2	3,3±1,6	5,5±0,2	4,3±0,3
<b><math>[Cr_3OPiv_6 \cdot 3\gamma-Pic]Piv</math></b>	2,4±0,1	3,0±0,3	3,3±0,2	1,8±0,5	-	-	-	-
<b><math>[Cr_2FeOPiv_6 \cdot (H_2O)]Piv</math></b>	1,7±0,1	4,5±0,5	7,7±0,6	11±1	-	-	-	-
<b><math>Cr_2CoOPiv_6 \cdot 3Pip</math></b>	75±7,4	149±15	81±8,3	74±8,0	0,4±0,1	0,0±1,7	35±4,3	18±3,0
<b><math>Cr_2NiOPiv_6 \cdot 3Pip</math></b>	45±8,8	157±32	48±5,2	55±6,3	0,9±0,3	20±6,7	15±1,3	16±1,7
<b><math>Cr_2O_2Piv_4</math></b>	1,1±0,1	5,0±0,1	14,3±4,3	48±2	0,9±0,3	5,0±1,6	9,6±0,8	8,0±1,3

Примечание. Оксидаты получены: 1) в присутствии комплекса  $Mn_6O_2Piv_{14}$ , 2) в присутствии исследованных комплексов.

Схема 2.14



В этой связи отметим, что изменение величин  $k_1$  и  $k_3^*$ , при прочих равных условиях (табл. 2.8), достаточно адекватно, в рамках Схемы 2.7, «реагирует» на способность изученных комплексов к лигандному обмену. Очевидно, например, что чем быстрее реализуются стадии  $\text{A} \rightarrow \text{B}$  или  $\text{H} \rightarrow \text{I} \rightarrow \text{G}$ , тем с большей легкостью будет взаимодействовать (деактивироваться) исходный комплекс с **Пр** оксидата. Так, наиболее активные в разложении ГП нейтральные комплексы **2** и **3** (табл. 2.8), проявляют в хлорбензоле максимальную (более, чем на порядок) «чувствительность» к компонентам оксидата ДБЭ.

Характерно, что именно в случае комплексов **2-4** величины  $k_1$  и  $k_3^*$  заметно уменьшаются в «неразбавленном» хлорбензолом оксидате ДБЭ (табл. 2.8, исходный комплекс), когда последний, в качестве растворителя, может эффективно конкурировать как с ГП, так и с **Пр** оксидата за координационные места металлокомплекса. И, наконец, отметим фактическое равенство констант  $k_1$  (табл. 2.8, «отработанный» катализатор) для каталитических систем ( $\text{Cat}^*$ ), сформировавшихся из исходных комплексов в условиях жидкофазного окисления ДБЭ. По сути, эти константы, в рамках модели (2.8), соответствуют лимитирующей стадии (образование интермедиата  $[\text{ГП} \cdot \text{Cat}^*]$ ), когда единственным продуктом разложения ГП в оксидате является БА (см. выше). Поскольку изученные комплексы характеризуются различной селективностью в жидкофазном окислении ДБЭ (табл. 2.1), вполне ожидаемым в данном случае является и различие величин констант скорости  $k_3^*$ .

Таким образом, с большой долей вероятности можно полагать, что при катализируемом гомо- и гетероядерными  $\mu_3$ -оксотриметаллгексакарбоксилатами разложении ГП до БА и ББ в оксидах ДБЭ, лимитирующей стадией процесса может быть образование комплекса-интермедиата "гидропероксид-катализатор".

### **2.3. Жидкофазное окисление дибензилового эфира воздухом в присутствии карбоксилатных и карбоксилат-пиразолатных комплексов кобальта и меди\***

Широкие возможности структурной функции полидентатного лиганда  $\text{RCOO}^-$  позволяют варьировать состав и структуру карбоксилатных комплексов (см. вступление). Это, с одной стороны, приводит к необычным (каталитическим, магнитным и др.) свойствам таких соединений (см., например, [118, 119]), а с другой – позволяет использовать их в качестве «платформ» для получения металлокомплексов, рассматриваемых в качестве синтетических аналогов активной части металлоферментов [120-121].

Так, авторами работ [123-127] разработаны подходы к синтезу подобного рода пивалатных комплексов цинка, меди, никеля и кобальта, содержащих координированный 3,5-диметилпиразол ( $\text{Ndmpz}$ ), моделирующий фрагмент гистидина в белковой части металлоферментов.

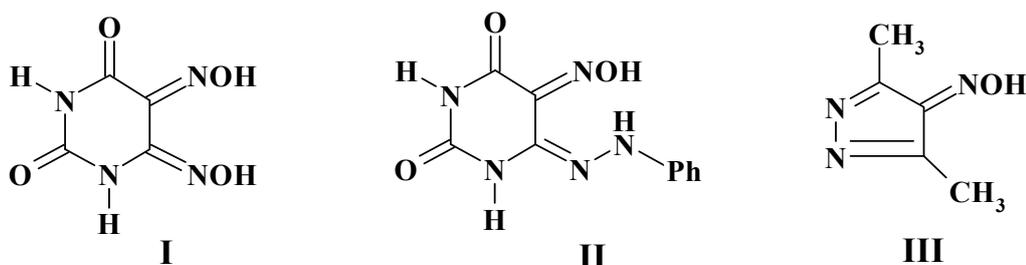
В настоящем разделе обсуждаются особенности окисления ДБЭ в присутствии комплексов кобальта и меди (в основном, би- и трёхъядерных), металлоостов которых сформирован посредством мостиковых пивалатных ( $\mu\text{-Piv}$ ) либо 3,5-диметилпиразолатных ( $\mu\text{-dmpz}$ ) лигандов.

Как видно из табл. 2.9, терминальные лиганды в этих комплексах являются либо нейтральными молекулами (в т.ч.  $\text{Ndmpz}$ ), либо моноанионами (в т.ч.  $\text{Piv}$ ), что (в сочетании с двумя типами мостиковых лигандов) обуславливает заметное

---

\*) Результаты, обсуждаемые в разделах 2.3 и 2.4 получены в тесном сотрудничестве с проф. С.Е. Нефёдовым и его коллегами (ИОНХ РАН), которым автор выражает свою искреннюю признательность.

разнообразие лигандного окружения металлоостова в обсуждаемом ряду комплексов-катализаторов. Кроме того, на примерах комплексов **1** и **9** (табл.2.9), мы рассмотрели влияние на скорость и селективность окисления ДБЭ эквимольных количеств добавок оксимов **I-III\***, потенциально способных к депротонированию и конкурентному замещению лигандов в исходном металлокомплексе [150].



Основными продуктами окисления ДБЭ в присутствии соответствующих одно- и разнородных карбоксилатных и карбоксилат-пиразолатных комплексов кобальта и меди, аналогично рассмотренному в Разделе 2.1 (табл. 2.1 и Схема 2.3), также являются ГП, БА и БК (табл. 2.9 и 2.30).

Как видно из величин конверсии ДБЭ, комплексы кобальта (11÷25%) заметно активнее медных комплексов (4÷16%). Отметим также, что в присутствии последних (табл. 2.30), в отличие от комплексов кобальта (табл. 2.29), наблюдается индукционный период накопления БА, что указывает на возможность альтернативного (отличного от Схемы 2.3) маршрута окисления ДБЭ до БА.

В каждой из обсуждаемых групп катализаторов различаются и распределения по продуктам окисления ДБЭ – в присутствии комплексов кобальта средние селективности по ГП, БА и БК составляют 33%, 45% и 22%, соответственно, а для медных комплексов – 57%, 9% и 34%.

---

\*) Образцы этих гетероциклов синтезированы и любезно предоставлены д.х.н., вед.н.с. А.А. Яволовским (ФХИ НАН Украины), которому автор выражает искреннюю признательность.

**Конверсия дибензилового эфира ( $Z_{\text{ДБЭ}}$ ), скорости накопления ( $W$ ) и селективности ( $S^*$ ) продуктов его окисления воздухом в присутствии комплексов кобальта.  
Скорость воздуха 500 мл/мин,  $C_{\text{Cat}}$  (добавка) =  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л, 343 К**

Катализатор	Состав (добавка)	$W \cdot 10^5$ , моль/л·с			$S, \%$			$Z_{\text{ДБЭ}}, \%$
		ГП	БА	БК	ГП	БА	БК	
<b>50</b>	$\text{Co}_2(\mu\text{-Piv})_4(\text{NEt}_3)_2$	1,2	17,2	3,2	20	57	23	18
<b>50а</b>	$\text{Co}_2(\mu\text{-Piv})_4(\text{NEt}_3)_2$ (I)	1,2	17,8	4,0	37	41	22	25
<b>50б</b>	$\text{Co}_2(\mu\text{-Piv})_4(\text{NEt}_3)_2$ (II)	0,8	17,0	4,5	25	56	19	18
<b>50в</b>	$\text{Co}_2(\mu\text{-Piv})_4(\text{NEt}_3)_2$ (III)	1,5	15,8	3,3	44	38	18	21
<b>51</b>	$\text{Co}_2(\mu\text{-dmpz})_2(\text{Hdmpz})_2(\text{Piv})_2$	1,3	14,9	4,0	35	40	25	20
<b>52</b>	$[\text{Co}_2(\mu\text{-Piv})_2(\mu\text{-OH}_2)(\text{Hdmpz})_4(\text{tf})_2] \cdot \text{TGF}$	4,1	12,2	2,8	52	33	15	14
<b>53</b>	$[\text{Co}_2(\mu\text{-Piv})_2(\mu\text{-OH}_2)_2(\text{Hdmpz})_4(\text{tf})_2] \cdot 2\text{TGF}$	3,2	12,2	5,1	49	33	18	15
<b>54</b>	$[\text{Co}_2(\mu\text{-Piv})_2(\text{Hdmpz})_4(\text{MeCN})_2(\text{tf}_2)]$	4,5	12,5	6,5	55	31	14	14
<b>56</b>	$\text{Co}_2(\text{Piv})_4(\text{PPh}_3)_2$	1,3	17,8	6,3	21	53	26	20
<b>57</b>	$\text{Co}_2(\text{Piv})_4(\text{OPPh}_3)_2$	1,0	16,2	5,3	22	48	30	19
<b>58</b>	$\text{Co}_3(\mu\text{-Piv})_6(\text{NEt}_3)_2$	1,3	18,8	5,0	27	49	24	23
<b>59</b>	$\text{Co}_3(\mu\text{-dmpz})_4(\text{Hdmpz})_2(\text{OAc})_2$	0,8	16,8	6,7(30)**	15	60	25	17
<b>59а</b>	$\text{Co}_3(\mu\text{-dmpz})_4(\text{Hdmpz})_2(\text{OAc})_2$ (I)	0,7	14,8	6,2(15)	9	66	25	13
<b>59б</b>	$\text{Co}_3(\mu\text{-dmpz})_4(\text{Hdmpz})_2(\text{OAc})_2$ (II)	0,8	14,7	3,3	12	66	22	13
<b>59в</b>	$\text{Co}_3(\mu\text{-dmpz})_4(\text{Hdmpz})_2(\text{OAc})_2$ (III)	2,0	15,3	2,2	51	32	17	21
<b>60</b>	$\text{Co}_3(\mu\text{-OOCPh})_6[\eta\text{-OC(Ph)OHNEt}_3]_2$	0,9	16,7	5,7	10	65	25	15
<b>61</b>	$\text{Co}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-Piv})_2(\text{Hdmpz})(\text{tf})_2$	6,0	8,8	5,3	43	35	22	11
<b>62</b>	$\text{Co}(\text{OOCPh})_2(\text{Hdmpz})_2$	2,0	17,8	5,8	42	37	21	21
<b>55</b>	$[\text{Co}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-Piv})_2(\text{Hdmpz})_4][\text{tf}]_2 \cdot 2\text{TGF}$	5,8	11,1	4,1	50	32	18	14
<b>63</b>	$\text{Co}_2\text{Pd}(\mu\text{-dmpz})_4(\text{Hdmpz})_2(\text{OOCBu-t})_2$	2,8	16,3	6,7(15)	42	34	23	25

\*\* - через 1,5 ч после начала окисления; \*\* - индукционный период, мин.

Конверсия дибензилового эфира ( $Z_{ДБЭ}$ ), скорость накопления ( $W$ ) и селективность ( $S^*$ ) продуктов его окисления воздухом в присутствии комплексов меди. Скорость воздуха 500 мл/мин,  $C_{Cat} = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л, 343 К

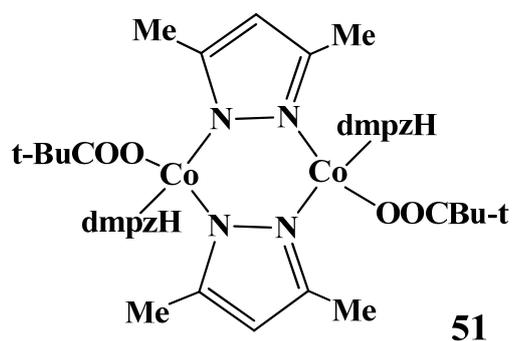
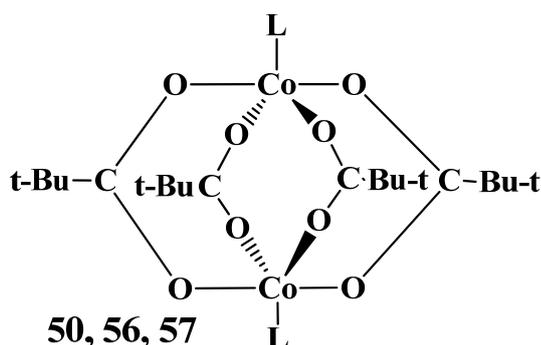
Катализатор	Состав	$W \cdot 10^5$ , моль/л·с			$S^*$ , %			$Z_{ДБЭ}$ , %
		ГП	БА	БК	ГП	БА	БК	
64	$Cu_2(\mu-Piv)_4(NEt_3)_2$	7,0	2,0	3,8	57	11	32	10
65	$Cu_2(Piv)_4(PCy_3)_2$	7,7	1,5	7,3	54	9	37	10
66	$Cu_2(Piv)_4[CO(NH_2)]_2$	2,8	2,2(60)	9,0	52	5	43	6
67	$Cu_2(Piv)_4(MeOH)_2$	4,5	0,8(30)	6,0	60	7	33	10
68	$Cu_2(\mu-Piv)_4(Hdmpz)_2MeCN$	6,8	3,8	9,7	49	13	38	16
69***	$Cu_2(\mu-OAc)_4[\eta-AcOH \cdot NEt_3]_2$	5,2	1,5(15)	6,7	53	8	39	8
70	$Cu_2(Piv)_4(OPPh_3)_2$	2,5	0	9,2	73	0	27	5
71	$Cu_2(Piv)_4(PPh_3)_2$	1,8(15)**	0	1,3	61	0	39	4
72	$Cu(Piv)_2(Hdmpz)_2$	8,7	3,3	6,5	53	13	34	14
73	$CuPd(\mu-dmpz)_4(Hdmpz)_2(Piv)_2$	8,8	1,7	6,1	57	10	32	13
74	$Cu_2Pd(\mu-dmpz)_4(OOCMe)_2(NCMe)_2$	8,3	6,7(15)	1,5(15)	67	6	27	11
75	$Cu_2Pd(\mu-dmpz)_4(OOCBu-t)_2(NCMe)_2$	9,2	2,2	4,8	54	13	33	9
76	$(\eta^2-Piv)Cu((\mu-CF_3)_2pz)_2(\mu-Piv)Cu(PivH \cdot NEt_3)$	4,7	2,2(30)	4,4	60	5	35	6
77	$[Cu_2((\mu-CF_3)_2pz)(\mu-OH_2)(AcOH \cdot NEt_3)OAc(\mu-OAc)]_2$	6,2	2,2(30)	4,4	57	7	36	9
78	$[Cu_3(\mu_3-OHNEt_3)(\mu-(CF_3)pz)_3]_2(\mu-\eta^2-OAc)_6Cu$	6,7	2,0(30)	3,3(15)	58	14	28	9
79	$[Cu_3(\mu_3-OH)(\mu-pz)_3(OAc)(AcOH \cdot NEt_3)(\mu-OAc)]_2$	5,3	2,2	4,4	57	9	34	7
80	$Cu_3(\mu_3-OH)(\mu-pz)_3(\eta^2-Piv)(PivOHNEt_3)(Hpz)(PivH)$	8,5	4,4(15)	7,2	45	16	39	14

\*- через 1,5 ч после начала окисления; \*\*- индукционный период, мин; \*\*\*- слабая растворимость.

В присутствии комплексов кобальта процесс характеризуется, как правило, большей селективностью по БА (до 60%), в то время как в случае медных комплексов в оксидате доминирует ГП. Характерно, однако, что медные комплексы проводят более глубокое окисление ДБЭ до БК ( $27\% < S_{БК} < 43\%$ ), нежели комплексы кобальта –  $14\% < S_{БК} < 30\%$ .

Влияние гетероциклов **I-III** на каталитические свойства комплексов **50** и **59** (табл. 2.9) неоднозначно и трудно поддается интерпретации. Так, добавка диоксима **I** к комплексу **50** приводит к заметному росту величин  $Z_{ДБЭ}$  и  $S_{ГП}$  и соответствующему уменьшению  $S_{БА}$ . Вместе с тем, та же добавка к комплексу **59**, несколько уменьшая величину  $Z_{ДБЭ}$ , оказывает противоположное влияние на изменение величин  $S_{ГП}$  и  $S_{БА}$ . Добавка монооксима **II** к комплексу **50** практически не изменяет  $Z_{ДБЭ}$  и  $S_{БА}$ , но при этом на 5% увеличивается  $S_{ГП}$  и, соответственно, уменьшается содержание в оксидате БК. В случае же комплекса **59** добавка **II** несколько замедляет процесс окисления ДБЭ, увеличивая на 6% величину  $S_{БА}$ . Лишь влияние соединения **III** проявляется одинаковым образом (табл. 2.9) в обоих случаях – увеличиваются  $Z_{ДБЭ}$  и заметно падают  $S_{БА}$ , приводя к соответствующему росту величин  $S_{ГП}$ .

В группе комплексов **50**, **56** и **57**, имеющих структуру «китайского фонарика», характер терминальных лигандов (L) мало сказывается (табл. 2,9) на



$Z_{ДБЭ}$  и селективности процесса –  $S_{ГП}$  практически не изменяется, для  $S_{БА}$  (в пределах 10%) наблюдается ряд  $NEt_3 > PPh_3 > OPh_3$ , который для  $S_{БК}$  (в пределах 7%) противоположен.

Хотя структура металлоостова и лигандное окружение в комплексе **51**

существенно отличаются от таковых в комплексах **50**, **56** и **57**, это практически не приводит к изменениям  $Z_{\text{ДБЭ}}$ ,  $S_{\text{БК}}$  и начальных скоростей накопления продуктов реакции (табл. 2.9). Наблюдается лишь заметный рост  $S_{\text{ГП}}$ , компенсируемый падением  $S_{\text{БА}}$ .

Биядерные комплексы **52-53** и **61**, содержащие два  $\mu\text{-Piv}$  мостика, в целом, отличаются более высокими величинами  $W_{\text{ГП}}$  и  $S_{\text{ГП}}$  (табл. 2.9), но несколько меньшей  $Z_{\text{ДБЭ}}$ , что может указывать на бóльшую склонность этих комплексов пассивироваться продуктами реакции. Отметим, что характер лигандного окружения металлоцентра, а также мостиковых ( $\mu\text{-OH}$  и  $\mu\text{-OH}_2$ ) и терминальных лигандов, степень окисления кобальта и состав таких комплексов практически не влияют на их каталитические свойства в окислении ДБЭ.

Сопоставляя трёхъядерные комплексы **58** и **59** (табл. 2.9), можно констатировать, что, аналогично биядерным комплексам, замена  $\mu\text{-пивалатных}$  мостиков на  $\mu\text{-пиразолатные}$  не приводит к существенным различиям каталитических свойств. Вместе с тем, в противоположность последним, комплекс **58** несколько активнее и менее селективен по БА, чем комплекс **59**, в присутствии которого для БК наблюдается получасовой индукционный период. Примечательны одинаковость величин  $S_{\text{БК}}$  в случае комплексов **50**, **51**, **58** и **59**, а также заметная схожесть их активности и селективности, невзирая на различия в нуклеарности.

Аналогичное отмечается для медного комплекса **72** и его биядерного аналога **68** (табл. 2.9). Сопоставление величин  $Z_{\text{ДБЭ}}$  для биядерных комплексов меди, также имеющих структуру «китайского фонарика», позволяет выявить следующий ряд «влияния» терминальных лигандов:  $\text{Hdmpz} > \text{NEt}_3 \approx \text{PCu}_3 \approx \text{MeOH} > \text{PPh}_3 \approx \text{OPPh}_3 \approx \text{OC(NH}_2\text{)}$ .

Сопоставление селективностей по ГП и БА (рис. 2.12) позволяет выделить два семейства, первое из которых (**1**) составляют все кобальт содержащие комплексы, а также четыре медных комплекса **64**, **73-75**. Это семейство характеризуется  $S_{\text{БА}} > 30\%$  и тесной связью ( $r = 0,97$ ) между сравниваемыми величинами. Второе семейство (**2**, рис. 2.12) включает все палладиевые (кроме

63) и медные (кроме указанных выше) комплексы, в присутствии которых  $S_{\text{БА}} \leq 9\%$ ,  $S_{\text{ГП}}$  составляет от 52% до 85%, а конверсия ДБЭ, как правило, невелика.

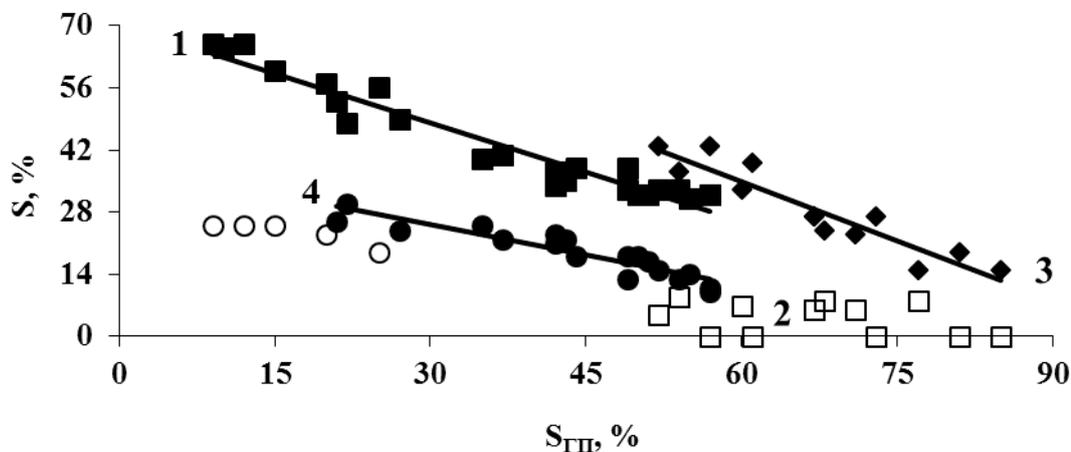


Рис. 2.12. Сопоставление селективности образования ГП с селективностями по БА (■, □) и БК (◆, ●, ○) при окислении ДБЭ воздухом в присутствии исследованных комплексов.

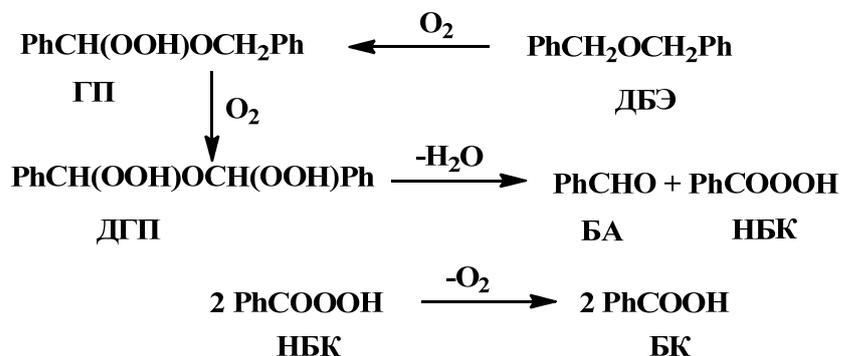
В координатах  $S_{\text{БК}}-S_{\text{ГП}}$  также обнаруживаются два семейства (3 и 4, рис. 2.12), которые составляют практически те же комплексы, что и в семействах 1 и 2. При этом, в семействах 3 и 4 большинство сопоставляемых величин удовлетворительно связаны ( $0,97 > r > 0,94$ ) между собой, а наклоны соответствующих прямых в этих семействах (рис. 2.12) отличаются в два раза – 0,90 и 0,45, соответственно. Примечательно, что точки, отклоняющиеся от прямолинейной зависимости в семействе 4, соответствуют (табл. 2.9) каталитическим системам 50, 50(I), 59, 59(I) и 59(II), для которых, аналогично семейству 2 (рис. 2.12), характерно практическое постоянство величины  $S_{\text{БА}} = (23 \pm 4)\%$  при изменении  $S_{\text{ГП}}$  на 10%.

Не исключено, что причиной отмеченного могут быть альтернативные Схемам 2.1 и 2.3 маршруты накопления БК – например, в результате разложения надбензойной кислоты (НБК), образующейся не из БА ( $\text{PhCHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{PhC(O)OOH}$ ), а при дегидратации дигидропероксида ДБЭ (ДГП), который, в свою очередь (Схема 2.15), является продуктом последовательного «внедрения» молекулы кислорода по двум бензильным фрагментам ДБЭ.

Как отмечалось в Разделе 2.2, при сравнительно небольших (10 – 15%) степенях превращения ДБЭ реализуется Схема 2.3, а величины  $W_{\text{ГП}}$  и  $W_{\text{БА}}$

(аналогично селективностям), как правило, тесно связаны обратной линейной зависимостью.

Схема 2.15



Согласно рис. 2.13, подобная зависимость (прямая 1,  $r > 0,96$ ) характерна и для катализа окисления ДБЭ обсуждаемыми комплексами кобальта, т.е. можно полагать, что и в данном случае доминирующей является последовательность превращений, соответствующая Схеме 2.3.

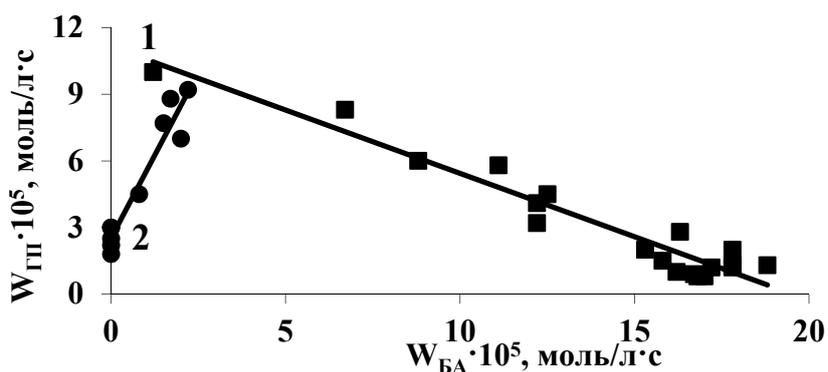


Рис. 2.13. Сопоставление начальных скоростей накопления ГП и БА при окислении ДБЭ воздухом в присутствии исследованных комплексов.

Неожиданной и прямо противоположной оказалась зависимость между величинами  $W_{\text{ГП}}$  и  $W_{\text{БА}}$  (рис. 2.13, прямая 2,  $r > 0,96$ ) при окислении ДБЭ в присутствии медных комплексов (табл. 2.9). Этот результат позволяет сделать сугубо предварительный вывод, что в данном случае основные маршруты жидкофазного окисления ДБЭ и альтернативные каталитические циклы [см., например, Схему 2.15] образования продуктов этой реакции заметно отличаются от изученных ранее.

Для всех комплексов кобальта обнаружена (рис. 2.14, а) зависимость  $W_{ГП} = W_{ГП}^0 - 0,5(W_{БА} + W_{БК})$ , аналогичная (уравнение 2.4) подробно обсуждённой в Разделе 2.1.

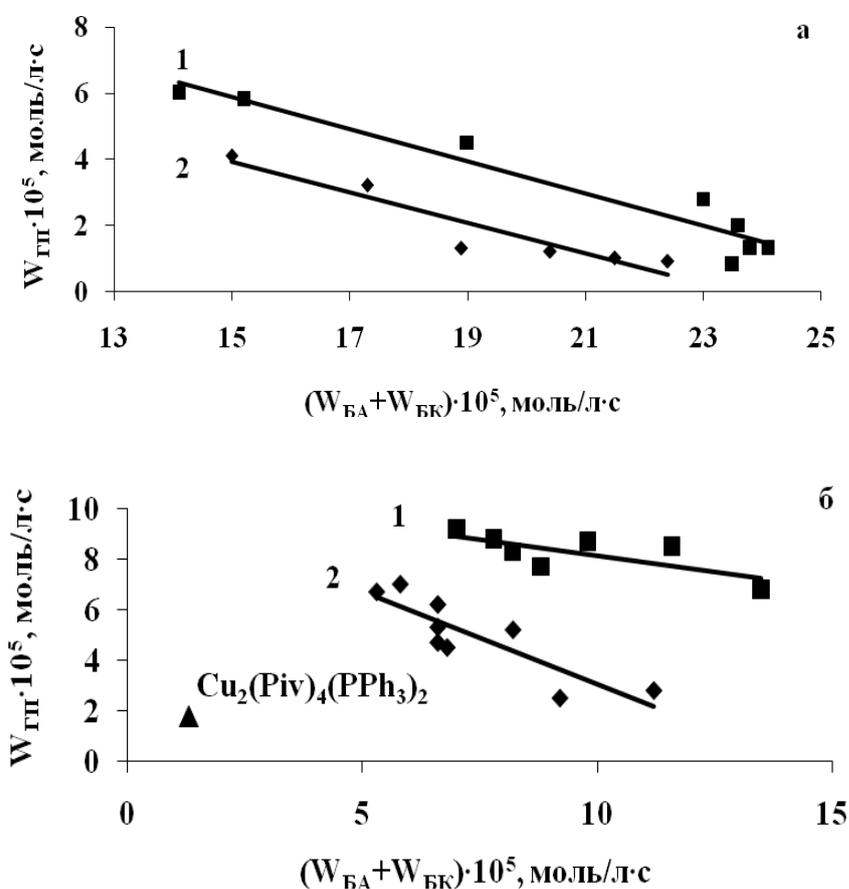


Рис. 2.14. Сопоставление скорости накопления гидропероксида ( $W_{ГП}$ ) с суммой скоростей накопления бензальдегида ( $W_{БА}$ ) и бензойной кислоты ( $W_{БК}$ ) при окислении дибензилового эфира воздухом в присутствии комплексов кобальта (а) и меди (б).

Катализаторы составляют два «семейства», в меньшее из которых (2) входят шесть (50-53, 57, 60) каталитических систем, а соответствующие уравнения имеют вид:

$$(1) W_{ГП} = (13 \pm 1) - (0,49 \pm 0,06) (W_{БА} + W_{БК}); R^2 = 0,93; S_y = 0,6; N = 8;$$

$$(2) W_{ГП} = (11 \pm 2) - (0,46 \pm 0,08) (W_{БА} + W_{БК}); R^2 = 0,89; S_y = 0,5; N = 6.$$

В случае медных комплексов (рис. 2.14, б) также выделяются два семейства с антибатными тенденциями, подобными приведенным на рис. 2.14,а. Меньшее из этих

«семейств» (1) составляют семь комплексов (65, 68, 72-75, 80), и «удалив» из него две точки (65 и 80), удаётся получить удовлетворительную линейную зависимость. Аналогичным образом, «удалив» из «семейства» (2) три точки (70, 67, 76), получена такая же зависимость, а соответствующие уравнения имеют вид:

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

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

Как видно, наклоны этих прямых достоверно отличимы от 0,5, в то время как величины  $W_{ГП}^0$  для «семейств» медных и кобальтовых комплексов практически совпадают. Кроме того, следует подчеркнуть, что в отличие от комплексов кобальта, «выбросы» из обсуждаемых корреляций в случае медных комплексов достаточно заметны – 6 из 17.

Вместе с тем, для комплексов меди удаётся обнаружить связь (рис. 2.15) между скоростями накопления ГП и БК, а также суммой скоростей ГП и БА. Отметим, что в случае комплексов кобальта такие сопоставления приводят к типичным «разбросограммам».

Как видно из рис. 2.15.а, обнаруживаются два «семейства», меньшее из которых ( $R^2=0,91$ ) составляют шесть комплексов, а из большего «семейства» ( $R^2=0,94$ ) заметно «отклонение» комплекса 76 и, особенно, 71. Примечательно, однако, что график, приведенный на рис. 2.15б представляет собой исходящую из начала координат прямую ( $R^2=0,93; S_y=0,9; N=16$ ) с заметно «выпадающей» точкой, соответствующей медь-палладиевому комплексу 74.

Нам представляется, что подобного рода сопоставления начальных скоростей накопления продуктов окисления ДБЭ могут способствовать своеобразной «классификации» исследуемых комплексов для выявления основных факторов, определяющих их каталитическую активность и селективность по продуктам реакции.

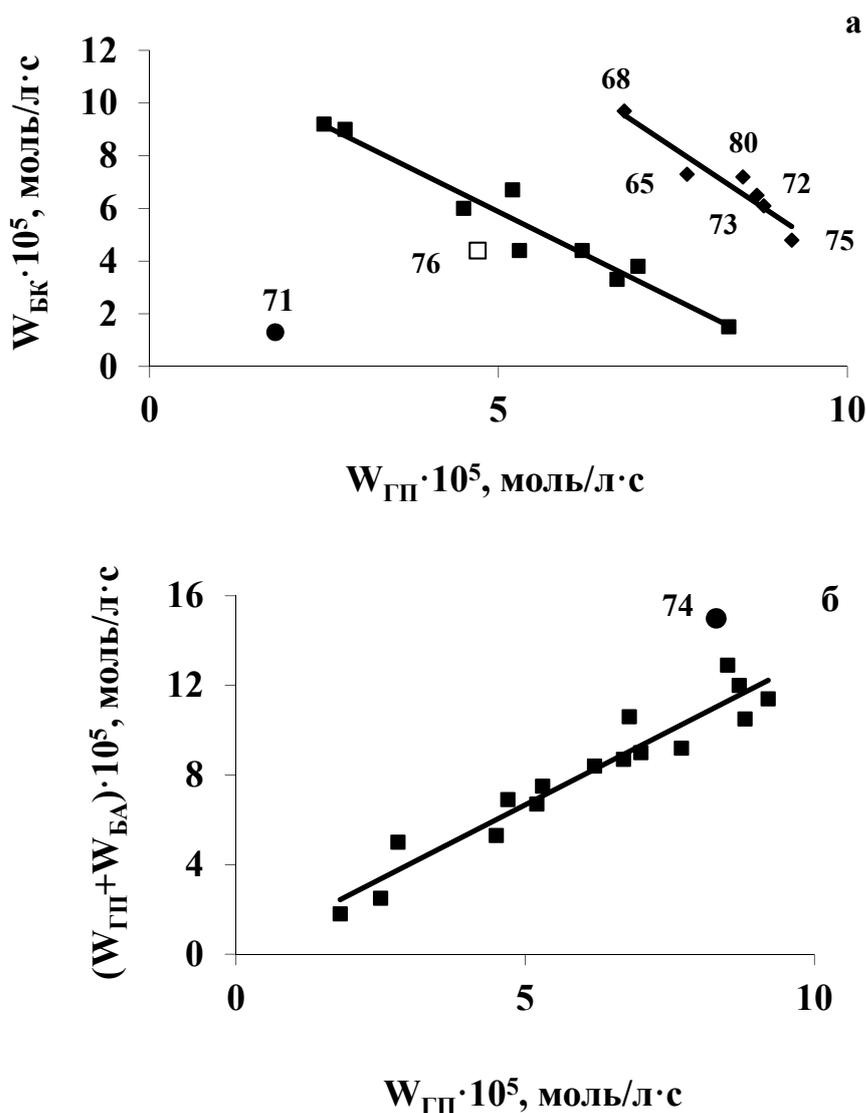


Рис. 2.15. Сопоставление скорости накопления гидропероксида дибензилового эфира со скоростью накопления бензойной кислоты (а) и суммой скоростей накопления бензальдегида и гидропероксида дибензилового эфира (б) при окислении последнего воздухом в присутствии комплексов меди.

Как видно из табл. 2.11, двадцать каталитических систем, содержащих комплексы кобальта, можно разбить на три группы, конверсия ДБЭ в которых хорошо аппроксимируется линейной комбинацией двух (I и III) либо трёх (II) начальных скоростей накопления соответствующих продуктов реакции. Отметим, что параметр  $W_{БА}$  во всех трёх группах является значимым.

**Параметры линейных зависимостей  $Z, \%$  =  $k_1W_{ГП} + k_2W_{БА} + k_3W_{БК} + C$   
конверсии ДБЭ от начальных скоростей ( $W$ ) накопления ГП, БА и БК  
при жидкофазном окислении дибензилового эфира воздухом в  
присутствии изученных комплексов кобальта(II) и меди(II)**

Ме-талл	Группа	Катализаторы	$k_1$	$k_2$	$k_3$	C	$R^2$	N	$s_y$
Co	I	51, 53-57, 61, 62	0	$1,2 \pm 0,1$	$-1,1 \pm 0,2$	$6 \pm 1$	0,99	8	0,5
	II	50, 50а-50в, 52, 63	$3,6 \pm 0,5$	$3,9 \pm 0,3$	$3,9 \pm 0,2$	$-33 \pm 6$	0,99	6	0,5
	III	58, 59, 59а-59в, 60	$6 \pm 1$	$1,6 \pm 0,3$	0	$-16 \pm 5$	0,95	6	1,2
Cu	IV	64-66, 68, 70-72, 75	0	$2,7 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,8$	0,97	8	0,8
			0	$2,7 \pm 0,3$	0	$4,9 \pm 0,6$	0,94		1,1
	V	73, 74, 76-80	$1,7 \pm 0,1$	0	$0,4 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,8$	0,99	7	0,4
			$1,8 \pm 0,2$	0	0	$-2 \pm 2$	0,93		0,9

В случае же комплексов меди (табл. 2.11) удаётся выделить две группы, удовлетворительные корреляции в которых могут быть и однопараметровыми –  $W_{БА}$  в группе IV и  $W_{ГП}$  в группе V. При этом, комплексы 67 и 69 не «включаются» в эти группы даже при попытке трёхпараметровой аппроксимации ( $R^2 < 0,80$ ).

Аналогичные аппроксимации селективностей (табл. 2.12) позволяют выделить среди комплексов кобальта две группы, в которых  $S_{ГП}$  и  $S_{БА}$  хорошо и удовлетворительно описываются двух- и трёхпараметровыми уравнениями, соответственно. Выявить подобные зависимости для  $S_{БК}$  в этих же группах катализаторов не удаётся ( $R^2 < 0,80$ ).

В случае комплексов меди (табл. 2.12), в небольшой группе (III) из пяти катализаторов, выявлены двухпараметровые корреляции для селективностей по каждому из продуктов, в то время как в группе (IV) из восьми комплексов такая зависимость обнаружена лишь для  $S_{БА}$ .

**Параметры линейных зависимостей  $S, \% = k_1 W_{ГП} + k_2 W_{БА} + k_3 W_{БК} + C$   
селективности образования ГП, БА и БК от начальных скоростей (W) их  
накопления при жидкофазном окислении дибензилового эфира воздухом  
в присутствии изученных комплексов кобальта(II) и меди(II)**

Ме-талл	S, %	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>3</sub>	C	R <sup>2</sup>	N	S <sub>y</sub>	Комп-лексы	Группа	
<b>Co</b>	ГП	0	-5,8±0,7	1,2±1,3	115±11	0,93	8	4,7	50-55	<b>I</b>	
	БА	1,7±1,3	5,1±0,9	-1,4±0,7	-30±16	0,97		2,6			
		1,3±1,5	4,7±1,1	0	-30±20	0,93		3,2			
		0	4,0±0,4	-1,2±0,8	-10±7	0,95		2,8			
	ГП	17±2	6,8±1,3	4,2±2,7	-141±32	0,97	6	4,1	58-63	<b>II</b>	
		16±3	6,5±1,5	0	-111±30	0,93		4,9			
		БА	-5,8±1,4	-6,3±0,7	-4,5±1,6	209±19		0,99			2,4
			-4,9±2,4	-6,0±1,3	0	176±26		0,94			4,4
<b>Cu</b>	ГП	2,0±0,5	0	-2,4±0,5	79±2	0,99	5	1,1	76-80	<b>III</b>	
	БА	16±4	-9±3	0	13±4	0,91		2,0			
	БК	0	-8,2±2,0	7,9±1,4	19±2	0,97		1,0			
	БА	1,3±0,3	1,7±0,5	0	-2,1±1,1	0,95	8	1,3	64-71	<b>IV</b>	

Исходя из того, что разрыв связей О-О в дегидратации ГП до БА и в окислении последнего до БК (диспропорционирование надбензойной кислоты) играет важную роль в окислении ДБЭ, нам представлялось целесообразным сопоставить конверсию ДБЭ в присутствии изученных комплексов с их каталитической активностью в разложении пероксида водорода.

Из рис. 2.16 можно видеть, что симбатность между сопоставляемыми величинами в наблюдаемых «семействах» комплексов явно имеет место. При этом, «чувствительность» величин  $Z_{ДБЭ}$  по отношению к «реакционной способности» катализаторов заметно выше для комплексов кобальта – наклоны прямых составляют  $\approx 0,9$  и  $\approx 0,2$ , соответственно.

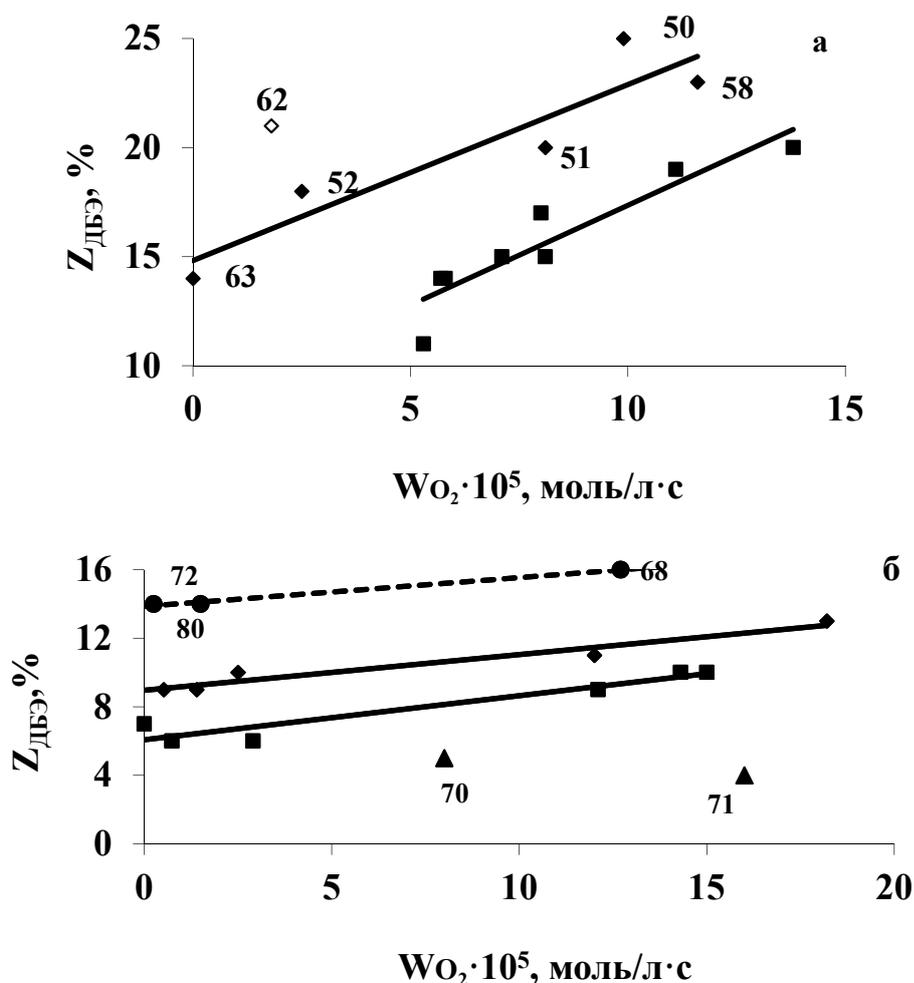


Рис. 2.16. Сопоставление скоростей выделения кислорода при разложении пероксида водорода и конверсии ДБЭ ( $Z_{DBЭ}$ ) при его жидкофазном окислении в присутствии исследованных комплексов кобальта (а) и меди (б).

Соответствующие скорости разложения  $H_2O_2$  представлены в табл. 2П.

#### 2.4. Комплексы-интермедиаты каталитического жидкофазного окисления дибензилового эфира

В соответствии с представленными в предыдущих разделах схемами возможных механизмов активации ДБЭ и интермедиатов его жидкофазного окисления в условиях металлокомплексного катализа (см., например, Схемы 2.7, 2.10 и 2.14), определённый интерес для нас представляла возможность выделения (обнаружения) комплексов-интермедиатов, могущих образовываться из продуктов обсуждаемой реакции.

Первый пример получения такого комплекса был недавно описан в работе [128], авторы которой обнаружили, что реакция полимерного комплекса  $[\text{FeCl}_2(\text{NCMe})_2]_n$  с Hdmpz приводит к комплексу состава  $[\text{Fe}(\text{Hdmpz})_3\text{Cl}]\text{Cl}$ , который при окислении воздухом в ацетонитриле образует комплекс  $[\text{Fe}(\text{Hdmpz})_3\text{Cl}_2]_2(\mu\text{-O})$  (**X**), образующийся также при взаимодействии  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с Hdmpz. Последующее окисление воздухом комплекса **X** в дихлор-

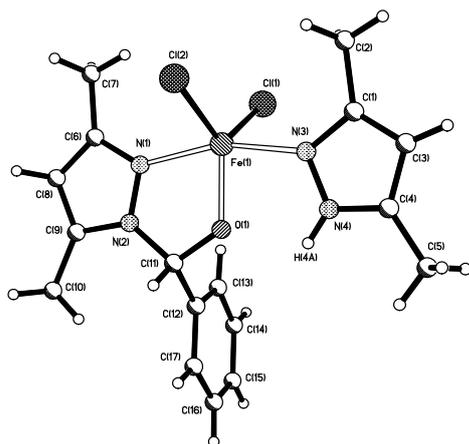
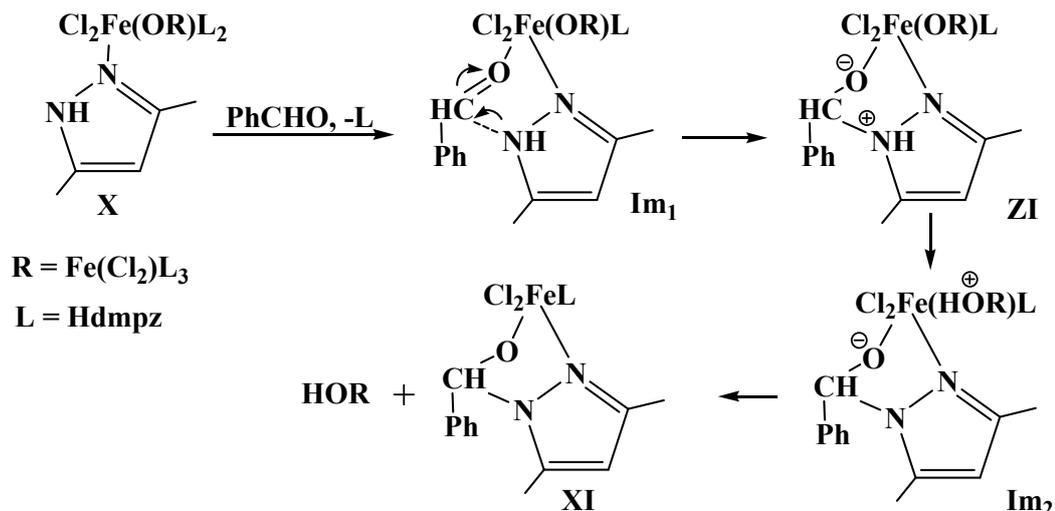


Рис. 2.13. Строение комплекса **XI**. внутрисферного нуклеофильного

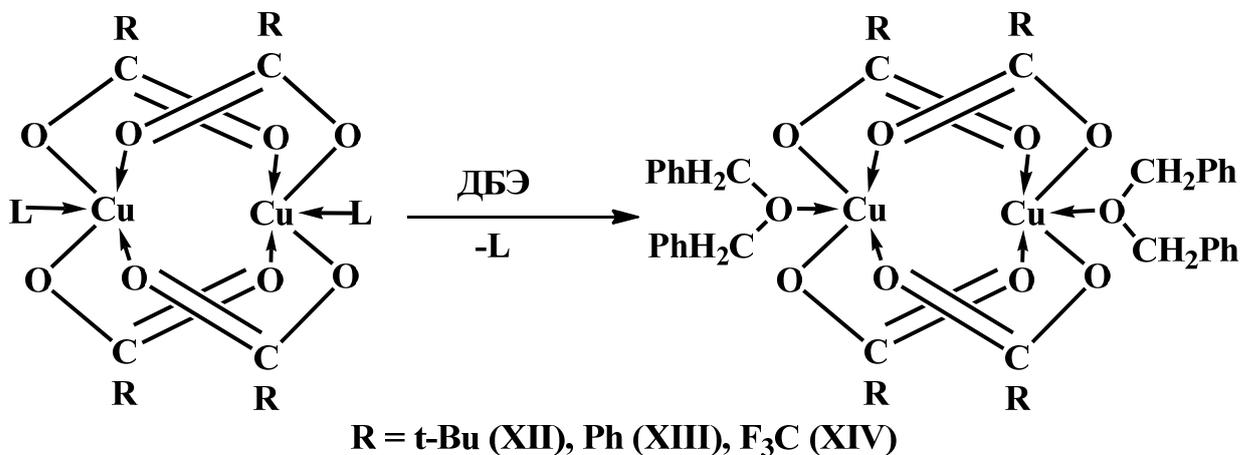
присоединения достаточно слабого основания (Hdmpz) по карбонильной группе альдегида, координированного (активированного) железом(III).

Авторы [128] предполагают (Схема 2.15), что в изученных условиях (см. выше) замещение одного из Hdmpz-лигандов комплекса **X** на БА, образующийся из ДБЭ, создает предпосылки для дальнейшей трансформации интермедиата **Im<sub>1</sub>** в цвиттер-ион **ZI**, перенесение протона в котором на мостиковый атом кислорода приводит к интермедиату **Im<sub>2</sub>**, "подготовленному" для элиминирования гидрокси-комплекса **РОН**, дегидратация двух молекул которого приводит к комплексу **XI**.

метановом растворе ДБЭ приводит к комплексу  $(\text{Hdmpz})\text{FeCl}_2[\eta^2\text{-N,O-(dmpz)C(O)H(Ph)}]$  (**XI**), содержащему координированный железом тетраэдрический промежуточный продукт (ТПП) конденсации Hdmpz и БА. Образование комплекса **XI** представляет самостоятельный интерес, как пример



Мы обнаружили [129], что растворение в ДБЭ пивалатного комплекса  $\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\text{NEt}_3)_2$  с последующим нагреванием на воздухе до  $165^\circ\text{C}$  и медленным охлаждением до комнатной температуры, приводит к достаточно низкому выходу (15%) комплекса XII (Схема 2.16).



В противоположность этому, в случае исходных аддуктов, содержащих вместо триэтиламина более лабильные терминальные лиганды (например, ацетонитрил), комплексы состава  $\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCR})_4(\text{ДБЭ})_2$  (XII-XIV) образуются с заметно большими выходами (45-85%) и в более мягких ( $60^\circ\text{C}$ ) условиях. Отметим, что при этом выходы комплексов XII-XIV симбатны основности соответствующих карбоксилат-анионов в исходных комплексах:



По данным РСА, комплексы **XII-XIV** представляют собой традиционные димеры-фонарики (рис. 2.14) с коротким несвязывающим расстоянием  $\text{Cu}\dots\text{Cu}$ , зависящим от характера заместителя R в мостиковых карбоксилат-анионах: для пивалат-аниона это расстояние оказывается несколько короче, по сравнению с акцепторными бензоат- и трифторметилацетат-анионами при близких значениях длин связей  $\text{Cu-O}$ .

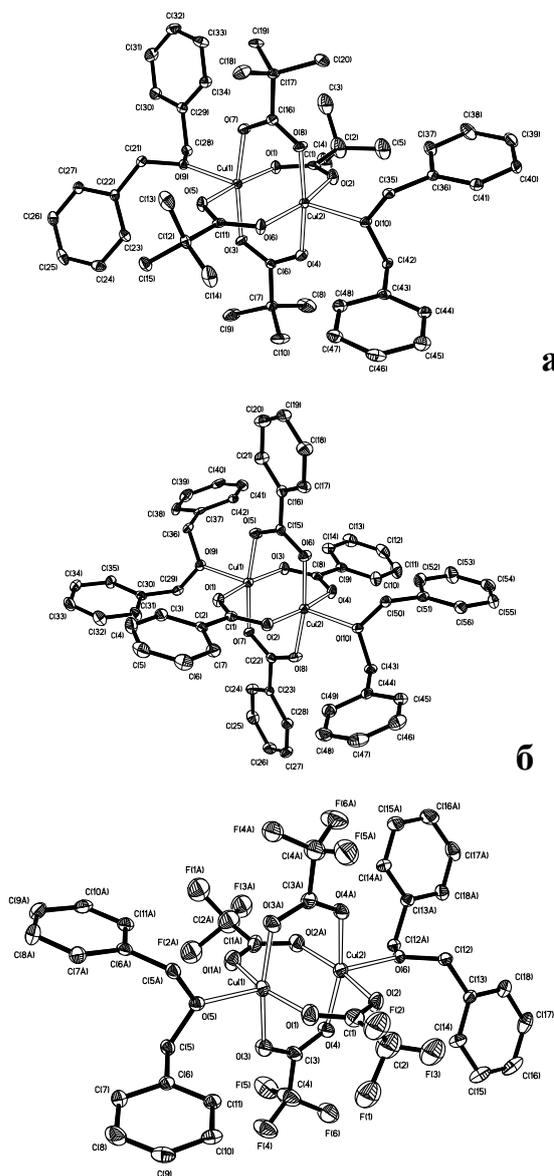


Рис. 2.14. Структура комплексов **XII**(а), **XIII**(б) и **XIV**(в).

Пятое положение в тетрагонально-пирамидальном окружении каждого атома меди(II), входящего в биядерный комплекс, занимает координированная молекула ДБЭ, причем расстояния  $\text{Cu-O}$  также меняются в зависимости от природы заместителя в карбоксилат-анионе. И, наконец, в комплексе **XIII** длины связей  $\text{Cu-O}$  заметно увеличены, по сравнению с комплексами **XII** и **XIV**, что, возможно, помимо электронных факторов, обусловлено  $\pi$ -стекинг-контактами бензольных колец координированных молекул ДБЭ (рис. 2.15) с фенильными заместителями мостиковых бензоат-анионов.

В кристаллической ячейке комплекса **XIII** присутствует сольватная молекула ДБЭ, не участвующая в заметных контактах с другими

молекулами, входящими в ячейку, и геометрия этой молекулы ДБЭ близка к геометрии координированных молекул ДБЭ.

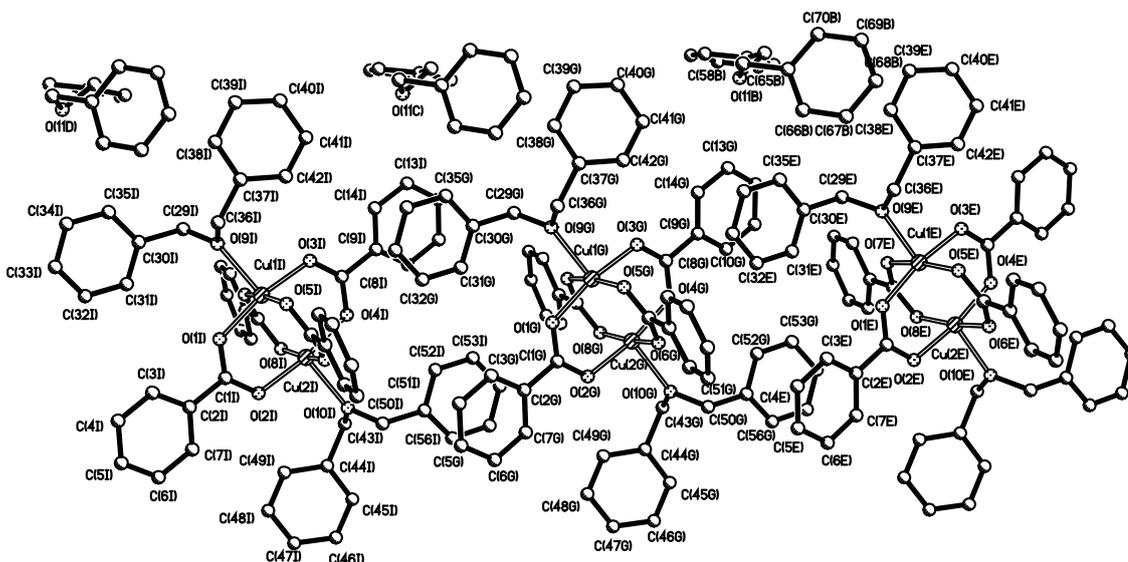


Рис. 2.15. Фрагмент упаковки комплекса XIII.

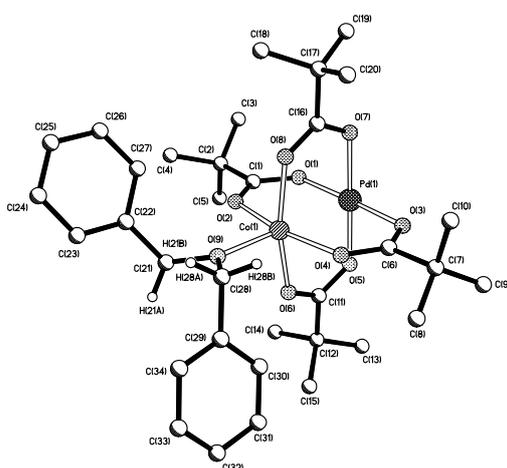


Рис. 2.16. Строение комплекса XV.

Отметим также, что при комнатной температуре в комплексе  $\text{Pd}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4\text{Co}(\text{MeNC})$  происходит замещение ацетонитрила на ДБЭ с образованием аддукта XV состава  $\text{Pd}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4\text{Co}(\text{ДБЭ})$ , структура металлоостова в котором (рис. 2.16) практически идентичная начальной.

Примечательно, что при выдерживании реакционного раствора, содержащего комплекс XIII, на воздухе (Схема 2.17) при комнатной температуре в течение месяца, образуются зелёные монокристаллы комплекса XVI, который также представляет собой биядерный димер-«фонарик» (рис. 2.17) с двумя аксиально-координированными (монодентатными) молекулами БК – «тупиковым» продуктом каталитического окисления ДБЭ (см. выше).

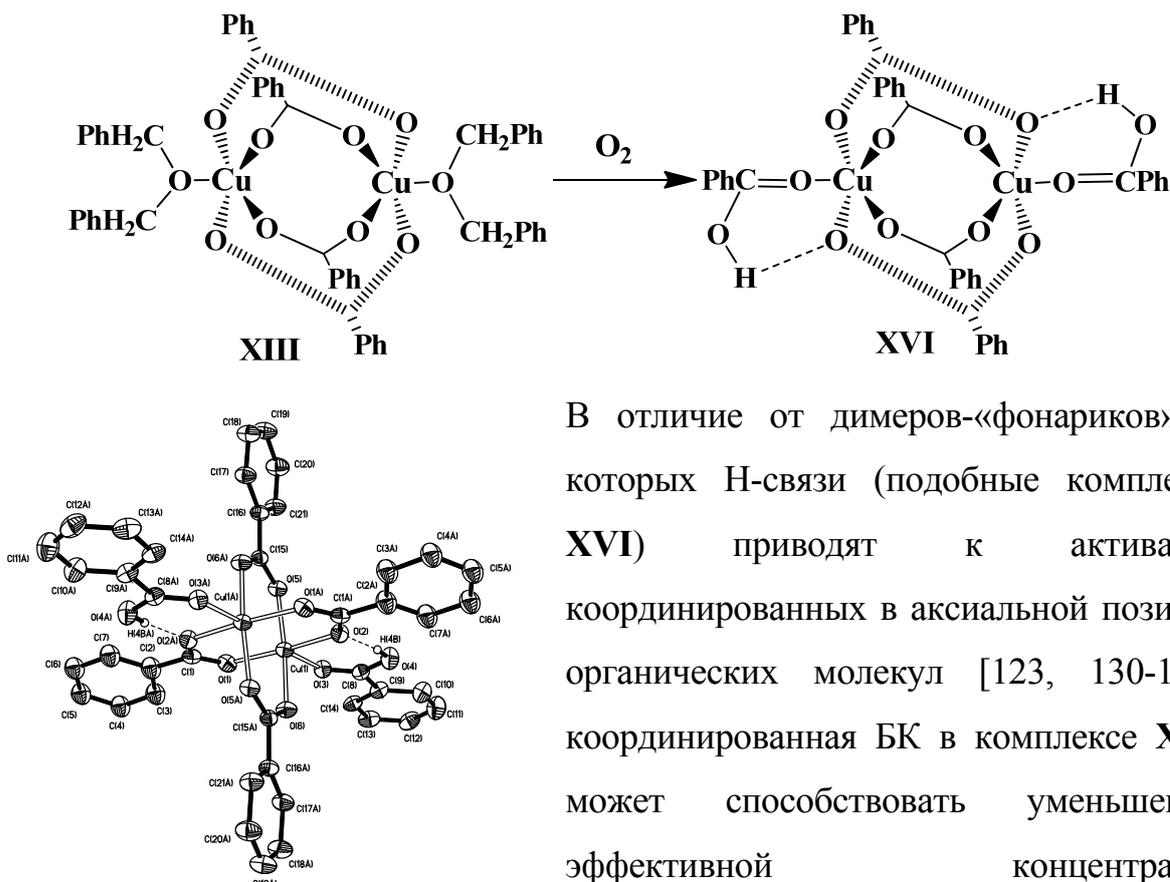


Рис. 2.17. Структура комплекса XVI. В отличие от димеров-«фонариков», в которых Н-связи (подобные комплексу XVI) приводят к активации координированных в аксиальной позиции органических молекул [123, 130-132], координированная БК в комплексе XVI, может способствовать уменьшению эффективной концентрации интермедиатов-катализаторов, в роли которых выступают

комплексы, подобные XIII-XIV. Несмотря на то, что комплексы-фонарики Cu(II), содержащие в аксиальной позиции слабые О-доноры достаточно хорошо изучены [133-138], обнаруженные нами соединения XIII-XIV являются первыми примерами стабильных комплексов переходных металлов с координированным ДБЭ, окисляющимся до БК.

Похожий процесс наблюдается [139] в случае нагрева (180°C) в ДБЭ на воздухе (с последующим медленным охлаждением) комплекса  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-(CF}_3)_2\text{pz})_2(\mu\text{-OH}_2)(\text{OC}(\text{Me})\text{OHNEt}_3)(\text{OH}_2)(\text{HCCl}_3)(\text{OOCMe})(\mu\text{-OOCMe})_2]_2$ , который трансформируется в необычный четырехъядерный пирозолат-бензоатный кластер XVII состава  $\text{Cu}_4(\mu_4\text{-OH})(\mu\text{-(CF}_3)_2\text{pz})_4(\mu\text{-OOPh})_2(\mu\text{-OH})_2(\text{OH}_2)(\text{Et}_3\text{NH})(\text{ДБЭ})_2$ , содержащий в кристалле (рис. 2.17) две неравноценные сольватные молекулы ДБЭ (см. также табл. 2.13).

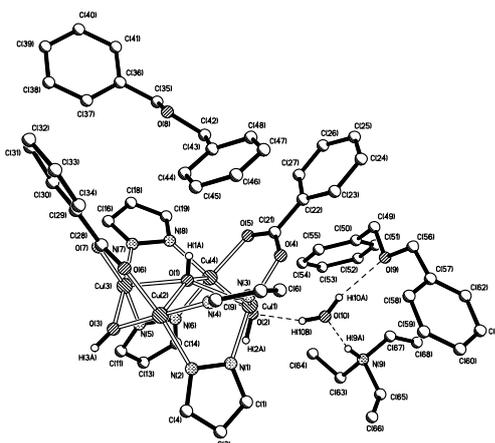


Рис 2.17. Фрагмент упаковки молекулы комплекса XVII в кристалле.

В кристаллической ячейке комплекса XVII присутствует сольватная молекула воды, атомы водорода которой образуют связи с мостиковой НО-группой и сольватной молекулой ДБЭ (А). Еще одна сольватная молекула ДБЭ (В) расположена практически внутри «полости»  $(\mu^4\text{-OH})/(\mu\text{-OOCPh})_2/(\mu\text{-(CF}_3)_2\text{prz})_2$  и имеет достаточно короткие  $\pi\cdots\text{H}$  контакты с атомами углерода фенила одного из бензоат-анионов.

Таблица 2.13

**Изменение длин основных связей молекулы дибензилового эфира в кристаллах комплексов XII-XIV, XVII, XX и монокристалле ДБЭ**

Соединение	Усредненные длины связей (d), Å				Примечание	
	O-CH <sub>2</sub>	$\Delta d^*$	H <sub>2</sub> C-Ph	$\Delta d^*$		
ДБЭ	1.413	-	1.498	-	Кристалл	
XII	1.440	0.027	1.498	0.001	Лиганд	
XIII	1.438	0.026	1.503	0.005	Лиганд	
XIV	A	1.444	0.031	1.5095	0.011	Лиганд, Ph...Ph
	B	1.430	0.017	1.493	-0.006	Сольват
XVII	A	1.370	-0.043	1.305	-0.188	Сольват, Н-связь
	B	1.415	0.003	1.395	-0.104	Сольват
XX	1.413	0.001	1.487	-0.012	Сольват	

\*)  $\Delta d = d - d_{\text{ДБЭ}}$

Такое расположение молекулы ДБЭ, вероятно, определяется отсутствием Н-акцепторных молекул или фрагментов, необходимых для образования водородной связи с тетраэдрично связанным гидроксилом.

Не исключено, что указанные контакты и обуславливают разворот бензольных колец в молекуле (**B**) по отношению к плоскости  $O(CH_2)_2$  ДБЭ до  $54,6^\circ$ , в сравнении с молекулой (**A**), где эти углы близки к  $90^\circ$  при обычной для простых эфиров геометрии фрагмента  $OR_2$  [140].

Мы предполагаем, что подобные **XVII** комплексы-интермедиаты могут образовываться при жидкофазном окислении ДБЭ в присутствии пиразолат-мостиковых комплексов меди (см. Раздел 2.3).

Возвращаясь к превращениям комплексов состава  $M_2(\mu-OOCBu^t)_4(NEt_3)_2$  при нагревании ( $165^\circ C$ ) на воздухе в растворе ДБЭ (см. выше), отметим, что в случае  $M = Ni$  и  $Zn$  также удаляется координированная молекула амина, но образуются полимеры состава  $[M(\mu-OOCBu^t)_2]_n$ , пример структуры которых представлен на рис. 2.18.

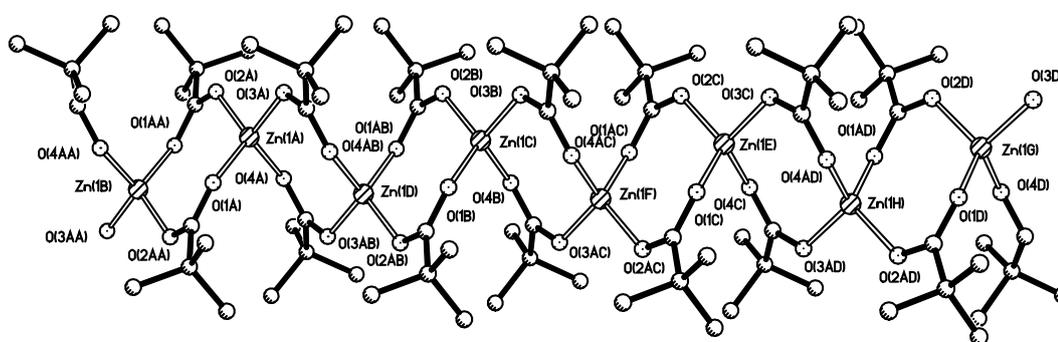


Рис. 2.18. Фрагмент полимерной цепи комплекса  $[Zn(\mu-OOCBu^t)_2]_n$ .

Однако, в случае, когда  $M = Cu$ , помимо образующегося с небольшим выходом комплексом **XII** (рис. 2.14), из реакционной смеси удаётся выделить полимерный бензоатный комплекс состава  $[Cu_2(\mu-OOCPh)_4]_n$ , образованный димерами-фонариками (рис. 2.19).

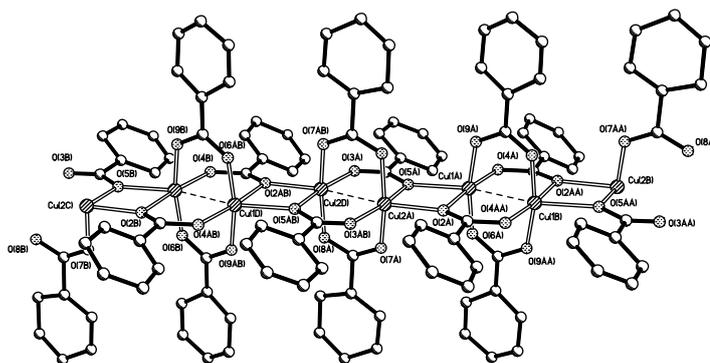


Рис. 2.19. Фрагмент полимерной цепи комплекса  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCPh})_4]_n$ .

Таким образом, подтверждается высказанное выше предположение (Схема 2.14), что накопление в оксидате БК способствует обмену мостиковых пивалат-анионов в исходных комплексах на бензоат-анионы, т.е. образованию менее активных (сравнительно с пивалатными) в окислении ДБЭ бензоатных комплексов.

В отличие от обсуждаемых комплексов **Zn**, **Ni** и **Cu**, комплекс состава  $\text{Co}_2(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\text{NEt}_3)_2$  мгновенно окисляется в оксидате ДБЭ при комнатной температуре, образуя, соответственно, шести- (**XVIII**) и четырнадцатиядерный (**XIX**) оксо-гидроксо-кластеры **Co(III)** состава  $[\text{Co}_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{OH})_2(\mu\text{-OOCBu}^t)_9]^+$   $(\text{OOCBu}^t)^-(\text{HOOCBu}^t)$  и  $\text{Co}_{14}(\mu_5\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_{12}(\text{OH})_4(\mu\text{-OOCBu}^t)_8(\text{OOCBu}^t)_{10}$ , которые, возможно, и обуславливают бóльшую активность кобальтового биядерного пивалата-«фонарика» (см. раздел 2.3).

При окислении трикобальт(II)гексапивалата  $\text{Co}_3(\mu\text{-OOCBu}^t)_6(\text{NEt}_3)_2$  в присутствии ДБЭ преимущественно образуется шестиядерный комплекс **XX** состава  $\text{Co}_6(\mu_4\text{-O})_4(\mu\text{-OOCBu}^t)_9(\text{OH})_2(\text{HOOCBu}^t)(\text{HNEt}_3)$ , кристалл которого содержит сольватную молекулу ДБЭ (рис. 2.20) [140].

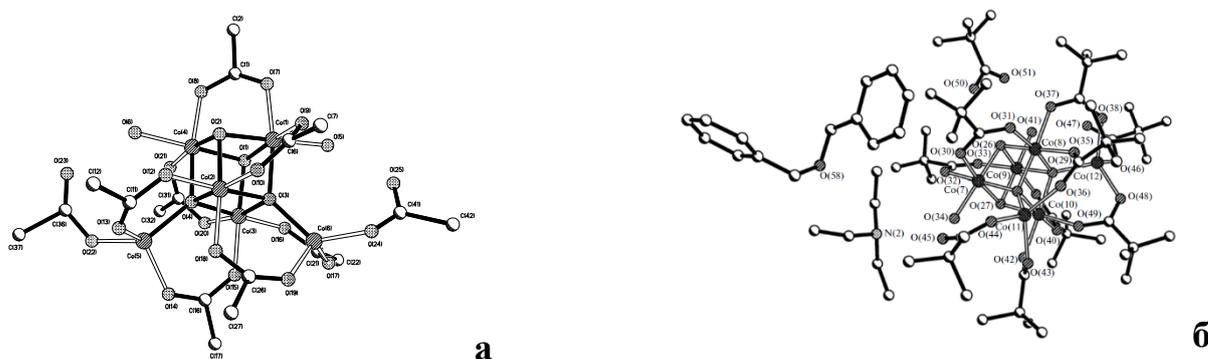


Рис.2.20. Структуры комплексов **XVIII** (а) и **XX** (б).

В данном случае молекула ДБЭ имеет “скрученную” конформацию (рис. 2.21, а) с характерными для простых эфиров длинами связей (табл. 2.13).

Вместе с тем, в монокристалле молекула ДБЭ (рис. 2.21, б) имеет практически плоскую конформацию, что наглядно демонстрируется величинами соответствующих межплоскостных углов [129], а контакты между молекулами ДБЭ практически отсутствуют.

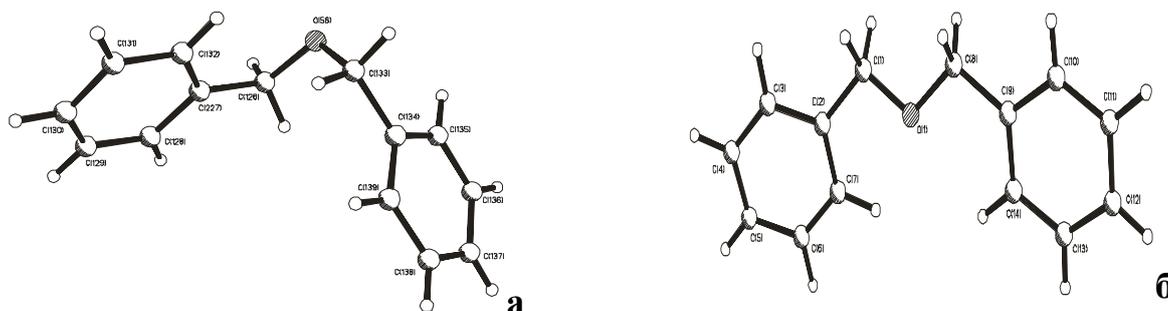


Рис.2.21. Конформации молекулы ДБЭ в кристаллической ячейке комплекса **XX** (а) и в монокристалле ДБЭ (б).

Отметим, что при координации ДБЭ атомами меди(II) в комплексах **XII–XIV**, длины связей О–С и С–С (табл. 2.13) остаются характерными для простых эфиров, однако величины межплоскостных углов [140] указывают на ориентацию бензольных колец ДБЭ (рис. 2.22), близкую к параллельной. При этом, если закономерное удлинение в молекуле ДБЭ связей О–СН<sub>2</sub> (табл. 2.13), практически не зависит от характера заместителя в карбоксилат-анионах комплексов **XII–XIV** и составляет  $\approx 0.03 \text{ \AA}$ , то для связей Н<sub>2</sub>С–Ph можно отметить следующую тенденцию:  $\text{Vu}^t < \text{Ph} \ll \text{CF}_3$ . Вместе с тем, в сольватных

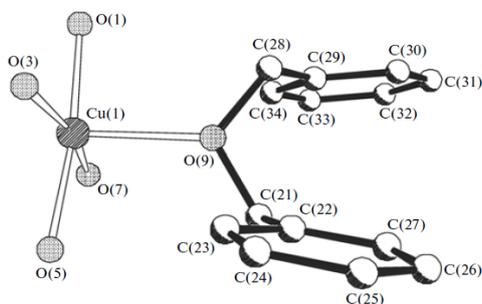


Рис. 2.22. Конформация молекулы координированного ДБЭ в комплексах **XII–XIV**.

молекулах ДБЭ эти связи заметно укорачиваются (табл. 2.13), особенно в случае Н-связанной молекулы **XVII(A)** ( $\Delta d = -0.188 \text{ \AA}$ ), для которой наблюдается укорочение и связи О–СН<sub>2</sub>. В целом,

можно заметить, что величины длин связей  $\text{H}_2\text{C-Ph}$  достаточно «чутко» реагируют на изменение характера «невалентных» контактов сольватных молекул ДБЭ в кристаллах рассмотренных комплексов.

Мы не исключаем, что комплекс **XX**, содержащий тетраоксопсевдокубановый фрагмент  $[(\text{Co}^{\text{III}})_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_4\text{-O})_2]$ , может быть интермедиатом-катализатором жидкофазного окисления ДБЭ, так как известно, что кубановые комплексы с металлоостовом  $[(\text{Co}^{\text{III}})_4(\mu_3\text{-O})_4]$  эффективно ускоряют окисление алкилбензолов воздухом и бензиловых спиртов –*трет*-бутилпероксидом [141-143].

Таким образом, в процессе жидкофазного окисления ДБЭ воздухом в присутствии изученных комплексов, последние могут претерпевать различные превращения под действием компонентов оксидата, а именно – лигандный обмен как терминальных, так и мостиковых лигандов исходного комплекса, полимеризацию, диспропорционирование, а также взаимодействие координированных молекул компонентов оксидата с лигандами металлоостова не только исходного комплекса, но и соответствующего комплекса-интермедиата, являющегося собственно катализатором реакции.

Подчеркнём, что информация об особенностях геометрии координированных и сольватных молекул ДБЭ в рассмотренных комплексах может иметь самостоятельное значение при моделировании элементарных стадий активации простых эфиров и родственных им соединений в условиях металлокомплексного катализа.

## РАЗДЕЛ 3

## ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСЕНА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИАДЕРНЫХ ПИВАЛАТОВ 3d МЕТАЛЛОВ

Как указывалось выше, жидкофазное окисление циклогексена (ЦГ) кислородом воздуха представляет значительный практический интерес в связи с большими (широкими) синтетическими возможностями продуктов его окисления – эпоксида (ОЦГ), 3-гидроперокси-циклогексена (ГПЦГ), 3-гидрокси-циклогексена (ЦГол), циклогексен-3-она (ЦГон) и др.

Предварительные эксперименты показали, что, в отличие от ДБЭ, при барботаже воздуха через ЦГ (323-343К), его окисление не наблюдается.

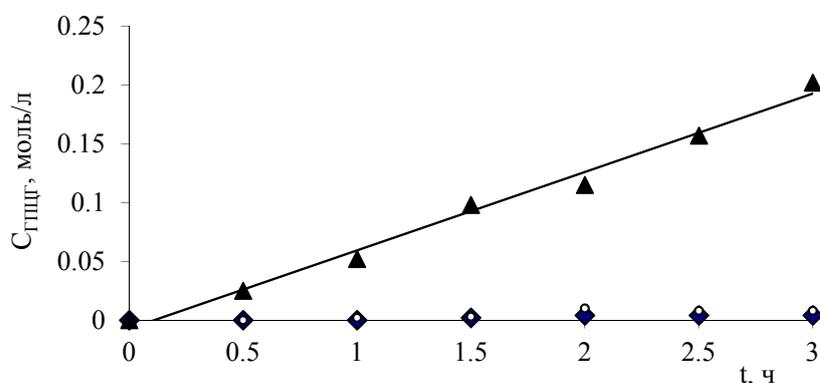


Рис. 3.1. Накопление гидропероксида циклогексена (ГПЦГ) в оксидате при концентрации АИБН  $5 \cdot 10^{-4}$  (○),  $5 \cdot 10^{-3}$  (◆) и  $5 \cdot 10^{-2}$  (▲) моль/л.

При инициировании реакции 2,2'-азо-бис-изобутиронитрилом (АИБН) [25], в оксидате обнаруживается только гидропероксид (ГПЦГ), который, как видно из рис. 3.1, с заметной скоростью ( $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л·с) образуется лишь при концентрации инициатора  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Отметим, что, когда концентрация АИБН на порядок меньше (рис. 3.1), максимальная концентрация ГПЦГ в оксидате через 3 часа не превышает 0,01 моль/л.

В данном разделе обсуждаются особенности жидкофазного окисления ЦГ, катализируемого пивалатными комплексами в условиях «прямого» воздействия кислорода воздуха.

### 3.1. Окисление циклогексена в присутствии $\mu_3$ -оксотриметаллгексапивалатов

Аналогично предыдущему, мы рассмотрели окисление ЦГ [144] в присутствии ряда гомо- и гетероядерных комплексов с остовом  $\text{CoM}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}$ ), а именно:

$[\text{Co}_3\text{OPiv}_6(\gamma\text{-Pic})_3]\text{Piv}$ (92),  $\text{CoCr}_2\text{OPiv}_6 \cdot 3\text{Ppy}$ (2) и  $\text{CoFe}_2\text{OPiv}_6 \cdot 3\text{Ppy}$ (1).

Для сравнения, в этот ряд был включен и пивалат  $\text{NiCr}_2\text{OPiv}_6 \cdot 3\text{Ppy}$  (3), проявивший в разложении гидропероксида ДБЭ (см. Раздел 2) каталитические свойства, близкие к таковым его кобальтового аналога (2). Как видно из рис. 3.3 и табл. 3.1, основными продуктами окисления ЦГ в изученных условиях являются ГПЦГ, ЦГол и ЦГон, а ОЦГ образуется в незначительных количествах.

Отметим, что, в сравнимых условиях, конверсия ( $Z^*$ ) ЦГ и начальные скорости накопления (образования) ГПЦГ в присутствии комплексов 1-3 и 92 сопоставимы с таковыми для ДБЭ (см. табл. 1 и рис. 3.2).

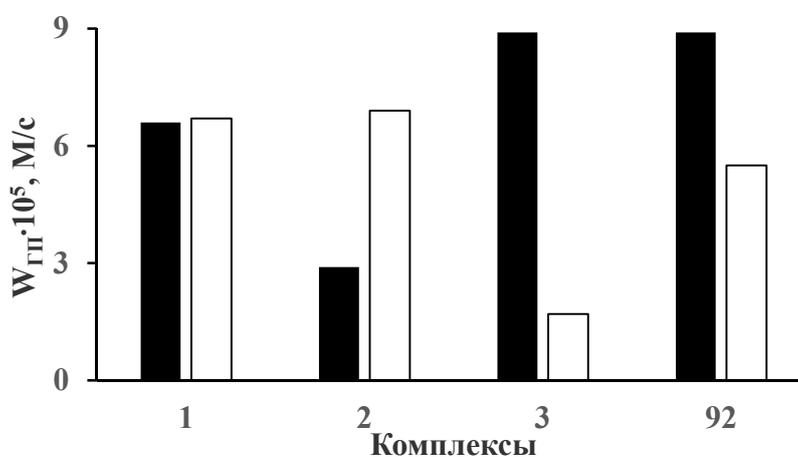


Рис. 3.2. Сопоставление скоростей образования гидропероксидов (ГП) при окислении ДБЭ (■) и ЦГ (□) в присутствии  $\mu_3$ -оксотриметаллгексапивалатов.

\*) Степень превращения ( $Z$ ) ЦГ и селективности ( $S$ ) по продуктам его окисления определены на 3 часа реакции.

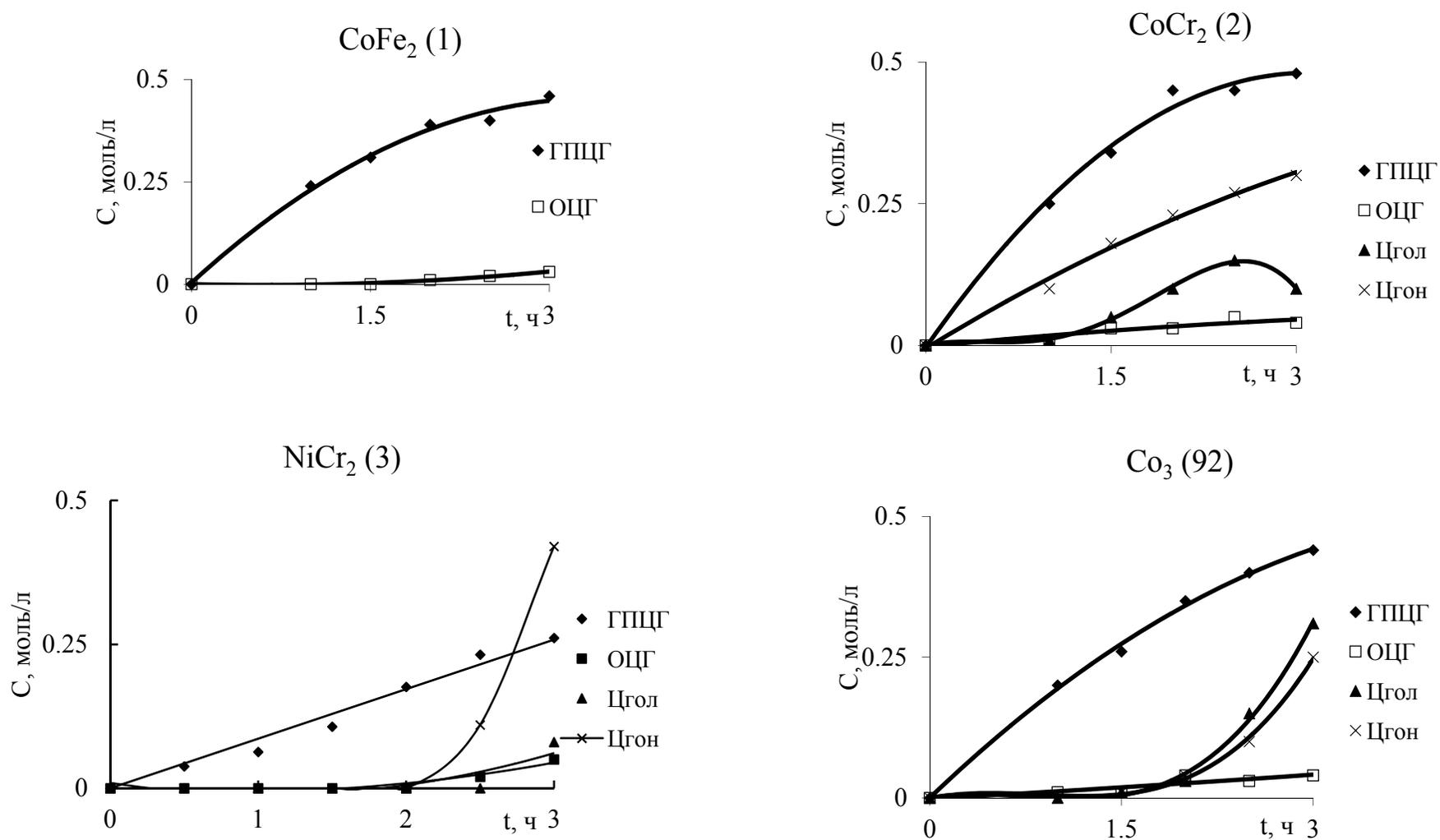


Рис. 3.3. Кинетические кривые накопления продуктов жидкофазного окисления циклогексена в присутствии комплексов 1-3, 92 при 333К,  $V_{\text{возд.}} = 3,6 \cdot 10^2 \text{ ч}^{-1}$  и  $C_{\text{Cat}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot \text{с}$ .

Степень превращения (*Z*) циклогексена при жидкофазном окислении его кислородом воздуха в присутствии  $\mu_3$ -оксотриметаллгексапивалатов, начальные скорости накопления (*W*) продуктов реакции и селективности (*S*) по ним при 333К и  $V_{\text{возд.}} = 3,6 \cdot 10^2 \text{ ч}^{-1}$

Опы- ты	Катализатор	$C_{\text{Cat}} \cdot 10^4$ , моль/л	<i>Z</i> , %	$W \cdot 10^5$ , моль/л·с (индукц. период, ч)					<i>S</i> , %			
				ГПЦГ <sub>0</sub>	ГПЦГ'	ОЦГ	ЦГ <sub>ол</sub>	ЦГ <sub>он</sub>	ГПЦ Г	ОЦГ	ЦГ <sub>ол</sub>	ЦГ <sub>он</sub>
1.	[Co <sub>3</sub> OPriv <sub>6</sub> ( $\gamma$ -Pic) <sub>3</sub> ]Priv (92)	1	7	9,4	-1,1	1,1 (2)	2,5 (2)	8,0 (2)	41	6	13	40
2.	Тотже	2	11	5,5	2,5	1,7 (1,5)	7,5 (1,5)	11,7 (1,5)	42	4	30	24
3.	-//-	3	11	8,9	2,8	0,5 (1)	4,4 (2,5)	9,2 (1,5)	41	5	7	47
4.	-//-	4	9	8,3	0	0,8 (1)	5,5 (1,5)	10,3 (1)	44	5	12	39
5.	-//-	5	14	8,9	-8,3	1,1 (1)	5,5 (1,5)	12,2 (1)	24	4	37	35
6.	CoCr <sub>2</sub> OPriv <sub>6</sub> ·3Ppy (2)	1	9	5,5	-1,1	0,8 (1)	13,3 (2)	23,9 (1,5)	32	3	35	30
7.	Тотже	2	9	6,9	0,8	0,8 (1)	8,3 (2)	10,3 (1)	52	4	11	33
8.	-//-	3	10	8,9	1,9	1,1 (0,5)	8,9 (2)	5,0 (0,5)	57	3	7	33
9.	-//-	4	9	8,9	3	0,8 (0,5)	16,1(1,5)	5,8 (0,5)	66	5	4	25
10.	-//-	5	11	7,2	3,3	0,8 (0,5)	3,9 (0,5)	4,2 (0,5)	38	4	29	29
11.	CoFe <sub>2</sub> OPriv <sub>6</sub> ·3Ppy (1)	1	3	11,1	1,9	0,5 (2)	-	-	99	1	-	-
12.	Тотже	2	5	6,7	2,2	1,7 (2,5)	-	-	94	6	-	-
13.	-//-	3	6	7,8	3	1,7 (2)	-	2,6 (1)	69	5	-	26
14.	-//-	4	5	8,9	1,1	0,8 (1,5)	-	3,0 (1,5)	71	6	-	22
15.	-//-	5	9	8,3	2,8	0,8 (1)	10,0 (1,5)	8,3 (1)	52	5	24	19
16.	NiCr <sub>2</sub> OPriv <sub>6</sub> ·3Ppy (3)	2	8	2,4	2,4	1,4 (2)	4,4 (2,5)	17,2 (2)	32	6	10	52

Примечание: ГПЦГ<sub>0</sub> и ГПЦГ' - начальные скорости накопления гидропероксида циклогексена до и после индукционного периода по другим продуктам реакции, соответственно.

Вместе с тем, если в случае ДБЭ (рис. 3.2) каталитическая активность ( $W_{ГП}$ ) этих комплексов изменяется в ряду  $3 \approx 92 > 1 > 2$ , то при окислении ЦГ наблюдается противоположная тенденция:  $3 < 92 < 1 \approx 2$ . Однако, несмотря на различный состав комплексов, в интервале их концентраций  $(1 \div 5) \cdot 10^{-4}$  моль/л, начальные скорости накопления ГПЦГ и ОЦГ практически не изменяются (табл. 3.1) и составляют, в среднем,  $W^0_{ГПЦГ} = (8,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$  моль/л·с и  $W^0_{ОЦГ} = (1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$  моль/л·с, соответственно.

При этом, заметные различия в каталитических свойствах комплексов **1-2, 92** проявляются лишь после индукционного периода, когда в оксидате начинают накапливаться (табл. 3.1, рис. 3.3) ЦГол и ЦГон. Замена двух атомов Со в комплексе **92** на атомы Fe и Cr (комплексы **1** и **2**, соответственно) приводит к увеличению селективности по ГПЦГ, максимальной для железосодержащего пивалата **1** (табл. 3.1). Таким образом, в рассматриваемом ряду комплексов величина  $S_{ГПЦГ}$  (в сопоставимых условиях) изменяется следующим образом:

$$3 < 92 < 2 \ll 1.$$

Вместе с тем, можно отметить заметную селективность никелевого комплекса **3** по ЦГону ( $S_{ЦГон} = 52\%$ ):

$$3 > 2 > 92 \gg 1.$$

Как видно из табл.3.1 и рис.3.4, увеличение концентрации катализатора неодинаковым образом сказывается на селективности процесса в присутствии комплексов **1-2, 92**.

Так, в случае гомоядерного пивалата **92** не обнаруживается какая-либо тенденция изменения величин  $S_{ГПЦГ}$ ,  $S_{ЦГол}$  и  $S_{ЦГон}$  от концентрации этого комплекса.

В интервале концентраций комплекса **2**  $(1 \div 4) \cdot 10^{-4}$  моль/л, селективность окисления ЦГ до ГПЦГ и ЦГола (рис. 3.4) практически линейна концентрации катализатора, будучи симбатной для первого и антибатной – для второго. При этом, хотя заметные “выбросы” из обеих

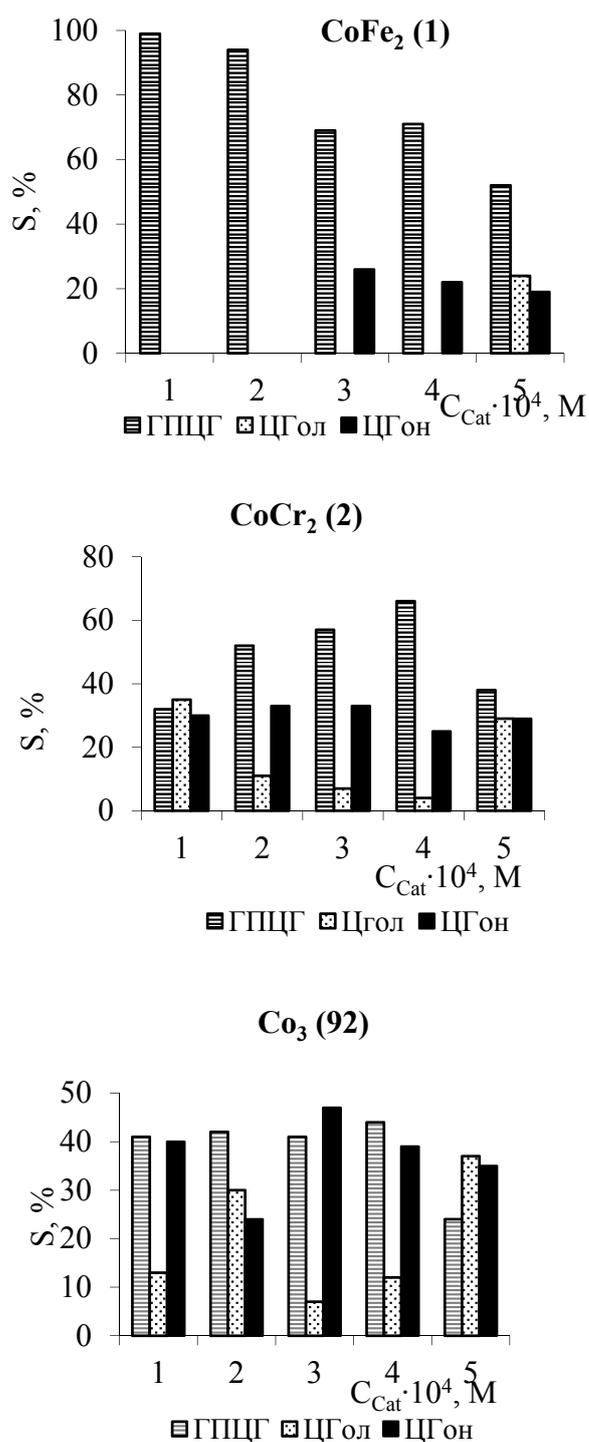


Рис. 3.4. Влияние концентрации катализатора на селективность окисления циклогексена до ГПЦГ, ЦГола и ЦГона.

тенденций отмечаются при концентрации катализатора  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л (рис. 3.4), величины  $S_{ГПЦГ}$  и  $S_{ЦГол}$  в данном случае тесно связаны между собой ( $r = 0,98$ ). Вместе с тем, концентрация **2** практически не сказывается на селективности по ЦГону –  $S_{ЦГон} = (30 \pm 5)\%$ .

Как уже отмечалось, комплекс **1** характеризуется высокой селективностью по ГПЦГ (табл. 3.1), которая, в отличие от пивалата **2**, антибатна концентрации катализатора (рис. 3.4), а заметное образование ЦГона и ЦГола наблюдается при концентрации **1**, соответственно,  $3 \cdot 10^{-4}$  и  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

В последнем случае для обсуждаемых Со-содержащих комплексов можно отметить следующую тенденцию изменения селективности по ГПЦГ: **92** < **2** < **1**, и обратную – для селективностей по ЦГону и ЦГолу **92** > **2** > **1**.

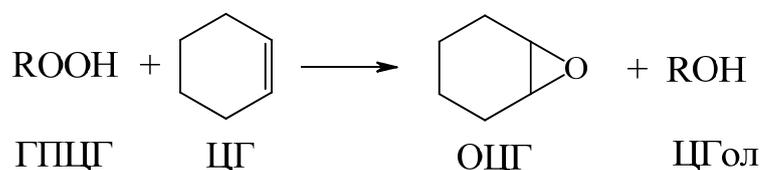
Выше мы отмечали, что во всех случаях начальная скорость

накопления (образования) ГПЦГ (табл. 3.1,  $W^0_{ГПЦГ}$ ) не зависит от концентрации комплексов **1**, **2**, **92**, т.е. порядок скорости данной реакции по

катализатору  $n_{\text{Cat}} = 0$ . Возможно, это обусловлено существенным избытком концентрации комплекса-катализатора по отношению к концентрации кислорода, растворенного в объеме жидкости (ЦГ). Из табл. 3.1 можно видеть также, что при практическом постоянстве величин  $W_{\text{ОЦГ}}$ ,  $\text{ЦГ}_{\text{Ол}}$  в присутствии комплексов **1-3, 92** накапливается в 2-10 раз быстрее ОЦГ.

Если принять [17], что ОЦГ является продуктом взаимодействия ГПЦГ и ЦГ то следует вывод об альтернативном (Схема 3.1) маршруте образования ЦГола.

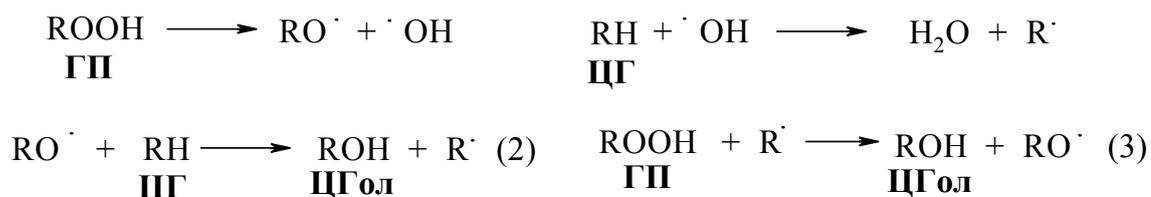
Схема 3.1



Учитывая, например, явно автокаталитический характер кривых накопления ЦГола (рис.3.3), можно, аналогично [19], говорить о радикальном механизме трансформации (Схема 3.2) ГПЦГ в ЦГол.

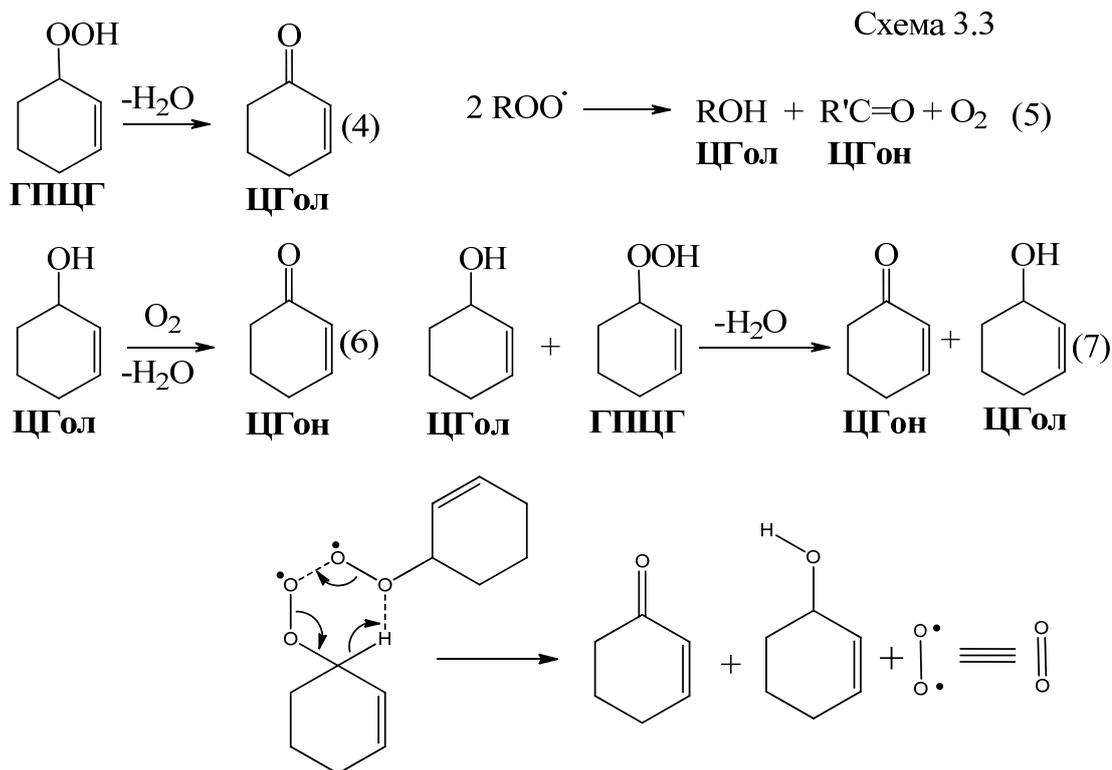
Кроме реакций (2) и (3), нельзя исключать образование ЦГола в результате рекомбинации  $\text{R}\cdot + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{ROH}$ .

Схема 3.2



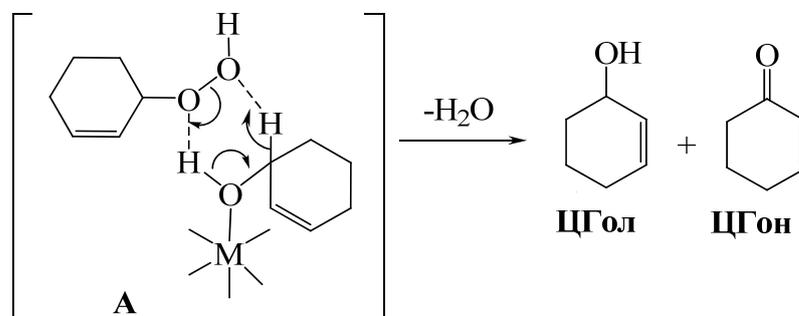
Что касается ЦГона, то он может образовываться (Схема 3.3) либо при дегидратации ГПЦГ (4), либо при диспропорционировании двух пероксо-радикалов (5), а также при окислении ЦГола кислородом (6) либо ГПЦГ (7).

Таким образом, одним из «поточков» одновременного образования ЦГола и ЦГона может быть реакция (5), дополняющая Схему 3.2.



Отметим также, что реакция (7), по сути, подобна реакции полуацетала (ПА) (см. Раздел 2.2) с гидропероксидом ДБЭ, ведущей к образованию бензилбензоата (ББ). В этой связи, не исключено, что брутто-реакция (4), аналогично дегидратации гидропероксида ДБЭ до БА либо ББ, катализируется рассматриваемыми комплексами при «содействии» (7) соответствующего спирта – ПА в случае гидропероксида ДБЭ и ЦГола (ПС А, Схема 3.4) при разложении гидропероксида ЦГ.

Схема 3.4



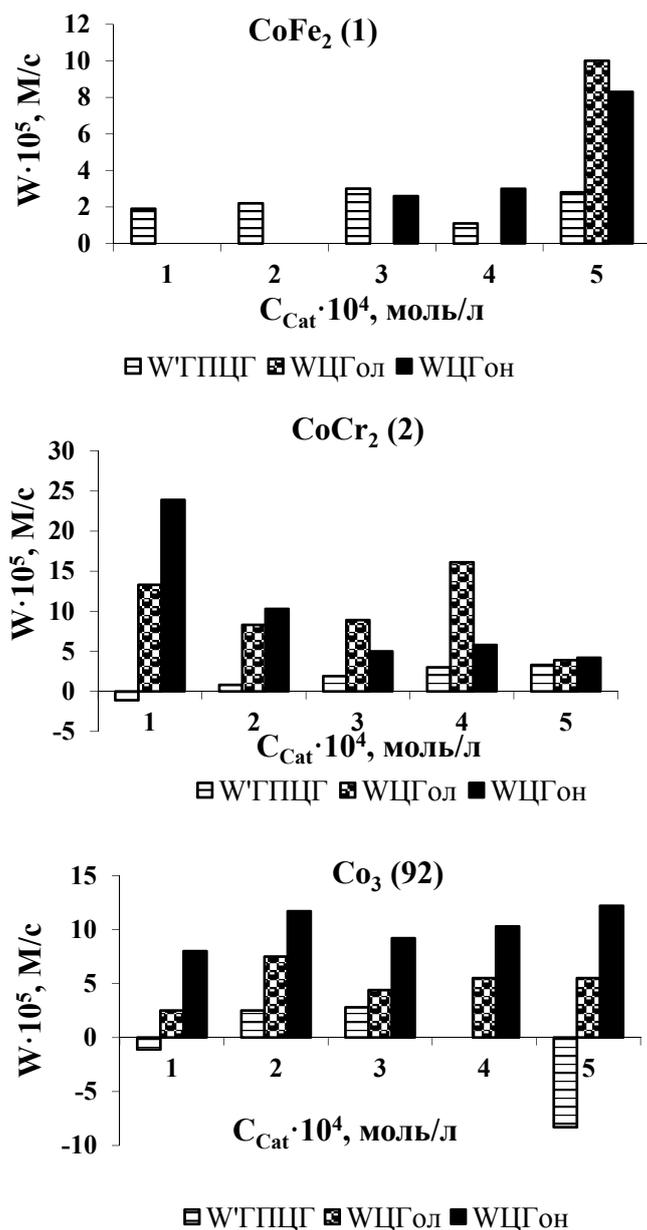


Рис. 3.5. Влияние концентрации катализатора на скорость накопления ГПЦГ, ЦГола и ЦГона в оксидате циклогексена.

Для обоснованного вывода о возможных маршрутах образования основных продуктов окисления ЦГ в присутствии комплексов 1-2, 92, мы рассмотрели влияние исходной концентрации катализатора на скорости накопления ГПЦГ, ЦГола и ЦГона (рис. 3.5), сопоставили эти скорости между собой, а также с суммой скоростей накопления всех продуктов реакции ( $\sum W_i = W_{\text{ГПЦГ}} + W_{\text{ОЦГ}} + W_{\text{ЦГол}} + W_{\text{ЦГон}}$ ), адекватной скорости окисления ЦГ в последние. Как видно из табл. 3.1 и рис. 3.5, по окончании индукционного периода, накопление ГПЦГ ( $W_{\text{ГПЦГ}}$ ) в заметной степени тормозится ( $W_{\text{ГПЦГ}} < W_{\text{ГПЦГ}0}$ ), в ряде случаев величины  $W_{\text{ГПЦГ}} < 0$ , а “доля”  $W_{\text{ГПЦГ}}$  в  $\sum W_i$  сопоставима с “вкладом”  $W_{\text{ОЦГ}}$ , т.е. можно полагать, что реализуются маршруты образования ЦГола и ЦГона (см. Схемы 3.2 и 3.3) непосредственно из ГПЦГ. Характерно, что сопоставляя величины  $W_{\text{ГПЦГ}}$  и  $\sum W_i$ , можно из всего массива данных выделить два “семейства” (рис. 3.6) с практически одинаковыми (в пределах погрешности эксперимента) скоростями накопления ГПЦГ ( $\approx 0$  и  $2,6 \cdot 10^{-5}$  моль/л·с, соответственно) при изменении  $\sum W_i$  более чем на порядок. Отметим, также, что оба “семейства”

составляют точки, соответствующие  $W'_{\text{ГПЦГ}}$  в присутствии комплексов **1-2, 92** при различной их концентрации, а в более многочисленное “семейство” входит  $W'_{\text{ГПЦГ}}$  в присутствии комплекса **3**, но заметно “выпадает” точка, соответствующая комплексу **92** при  $C_{\text{Cat}} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л (рис. 3.6).

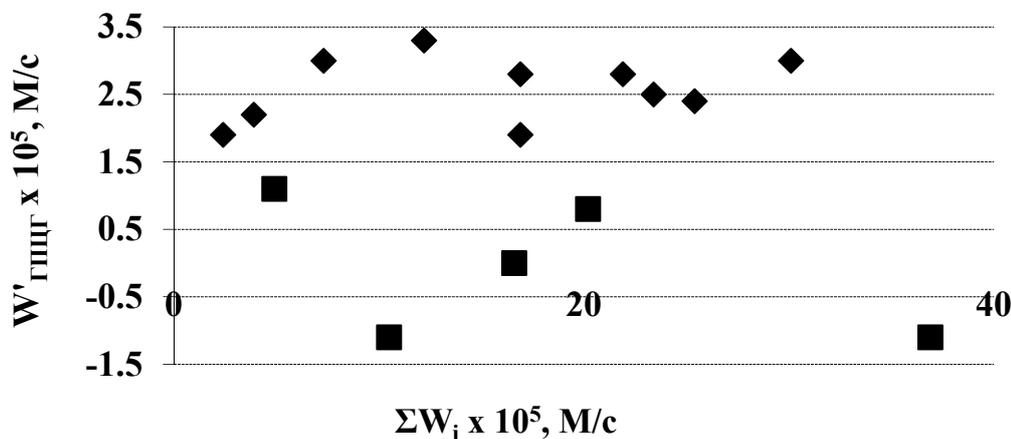


Рис. 3.6. Сопоставление «поздних» скоростей накопления ГПЦГ и  $\Sigma W_i$  :

$$(\blacksquare) W'_{\text{ГПЦГ}}(\text{cp}) = (-0,1 \pm 1,0) \cdot 10^{-5}, \text{ моль/л} \cdot \text{с};$$

$$(\blacklozenge) W'_{\text{ГПЦГ}}(\text{cp}) = (2,6 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}, \text{ моль/л} \cdot \text{с}.$$

Таким образом, можно обоснованно полагать, что в присутствии комплексов **1-3, 92** окисление ЦГ до ЦГ<sub>ола</sub> и ЦГ<sub>она</sub> протекает в условиях, близких к стационарности по ГПЦГ.

Отметим, что кинетические кривые накопления ГПЦГ, ЦГ<sub>ола</sub> и ЦГ<sub>она</sub> удовлетворительно описываются уравнением скорости первого порядка ( $\ln C = \ln C_0 - kt$ ,  $r > 0,95$ ), и в случае комплексов **1-2, 92** константа скорости накопления ГПЦГ составляет  $\sim 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  (табл. 3.2), независимо от концентрации и состава катализатора, а в присутствии комплекса **3** разность скоростей образования и разложения ГПЦГ ( $W'_{\text{ГПЦГ}}$ ) в два раза выше.

**Эффективные константы скорости накопления 3-гидропероксициклогексена (ГПЦГ), циклогексен-3-ола (ЦГол) и циклогексен-3-она (ЦГон) в оксидате циклогексена**

Опыт	Катализатор	$C_{Cat} \cdot 10^4$ , моль/л	$k_{эфф.} \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>		
			ГПЦГ'	ЦГол	ЦГон
1.	[Co <sub>3</sub> OPiv <sub>6</sub> (γ-Pic) <sub>3</sub> ]Piv (92)	2	<b>1,1</b>	<b>6,6</b>	<b>5,9</b>
2.	Тотже	3	<b>1,2</b>	-	<b>3,4</b>
3.	-//-	4	-	-	<b>7,0</b>
4.	-//-	5	<b>1,4</b>	<b>4,5</b>	<b>1,6</b>
5.	CoCr <sub>2</sub> OPiv <sub>6</sub> ·3Ppy (2)	1	<b>2,0</b>	-	<b>4,0</b>
6.	Тотже	2	<b>0,9</b>	-	-
7.	-//-	3	-	-	<b>1,3</b>
8.	-//-	4	<b>0,8</b>	-	<b>4,2</b>
9.	-//-	5	<b>1,1</b>	<b>2,0</b>	<b>1,9</b>
10.	CoFe <sub>2</sub> OPiv <sub>6</sub> ·3Ppy (1)	1	<b>0,8</b>	-	-
11.	Тотже	2	<b>0,8</b>	-	-
12.	-//-	3	<b>0,9</b>	-	-
13.	-//-	5	<b>1,1</b>	<b>0,43</b>	-
14.	NiCr <sub>2</sub> Piv <sub>6</sub> ·3Ppy (3)	2	<b>2,2</b>	-	-

В то же время, как видно из табл. 3.2, для эффективных констант скорости накопления ЦГола и ЦГона не прослеживается какая-либо связь с исходной концентрацией изученных комплексов.

Выше мы отмечали, что за время индукционного периода начальная («ранняя») скорость накопления ГПЦГ ( $W_{ГПЦГ}^0$ , фактически скорость образования ГПЦГ) не зависит от концентрации и состава комплексов **1-3, 92**, т.е. в данном случае порядок скорости реакции по катализатору ( $n_{Cat}$ ) нулевой. Очевидно (табл. 3.1), что  $n_{Cat} = 0$  и для  $W_{ОЦГ}$ .

Величина  $n_{Cat}$  весьма информативна для интерпретации механизмов реакций, в которых исходный металлокомплекс может играть роль полифункциональной компоненты сложного процесса. А именно (применительно к окислению ЦГ) – катализатора элементарных стадий

радикально-цепных и молекулярных реакций (см., например, схемы 3.2 и 3.3), а также инициатора, ингибитора, переносчика кислорода и, кроме того, реагента, генерирующего в реакционной системе собственно “активные центры” альтернативных маршрутов трансформации субстратов (ЦГ, ГПЦГ) и интермедиатов (ГПЦГ, ЦГола). Определенные из логарифмических анаморфоз (рис. 3.7) величины  $n_{\text{Cat}}$  и  $k_{\text{Cat}}$  представлены в табл. 3.3.

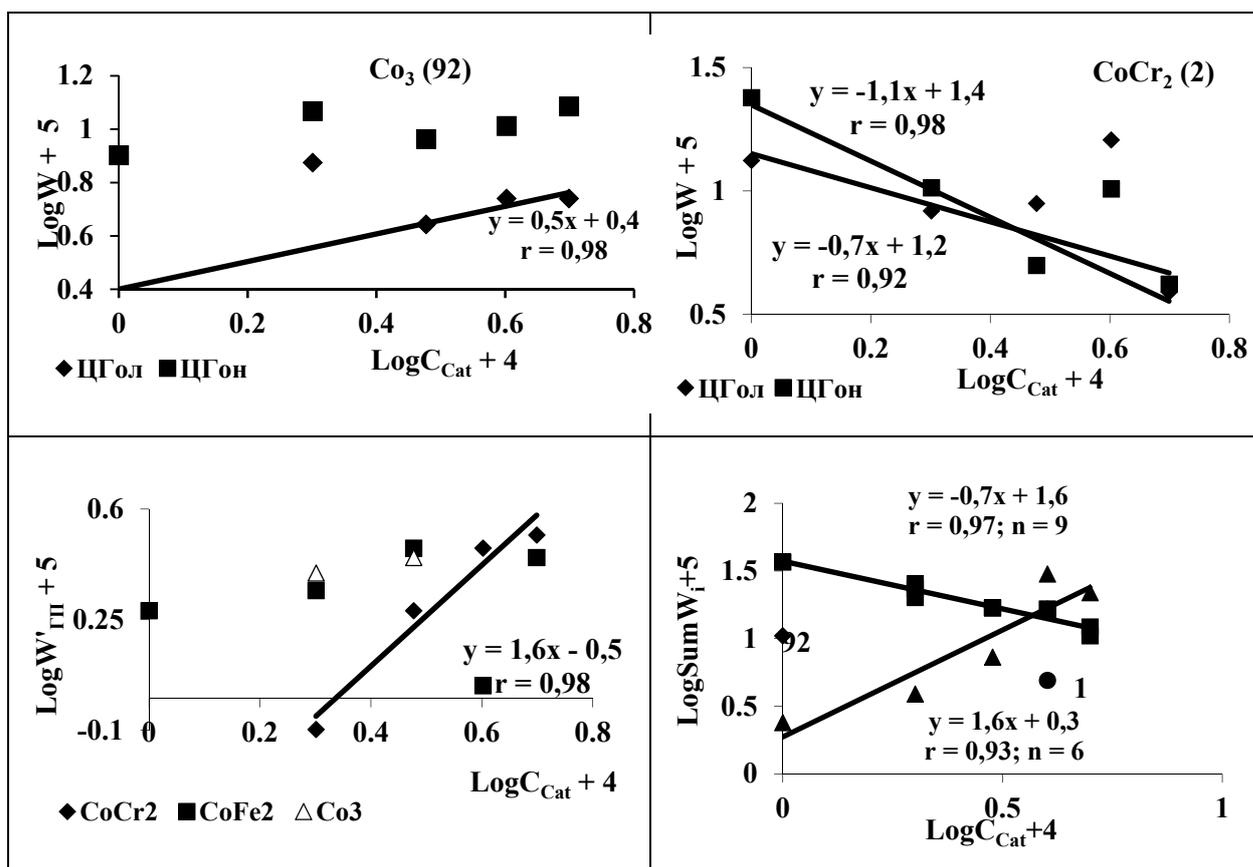
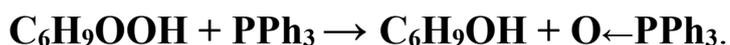


Рис. 3.7. Определение порядка скорости реакции по катализатору согласно уравнению  $\text{Log}W = n_{\text{Cat}}\text{Log}C_{\text{Cat}} + \text{Log}k_{\text{Cat}}$

Как видно, своеобразная «индивидуальность» каталитических свойств комплексов **1-2**, **92** проявляется в различии величин  $n_{\text{Cat}}$  для скоростей накопления продуктов реакции. Так,  $n_{\text{Cat}}$  для  $W_{\text{ЦГоЛ}}$  и  $W_{\text{ЦГоН}}$  в присутствии комплекса **92** (рис. 3.7) отличаются, в то время как для комплекса **2** величины  $n_{\text{Cat}}$  практически одинаковы, а в случае железосодержащего комплекса **1** (вследствие его высокой селективности по ГПЦГ) не удастся определить  $n_{\text{Cat}}$  по  $W_{\text{ЦГоЛ}}$  и  $W_{\text{ЦГоН}}$  из-за недостаточного числа экспериментальных данных (см. табл. 3.3) для построения обсуждаемых анаморфоз.

Следует особо отметить, что соответствующие зависимости для  $W_{\text{ЦГол}}$  (рис. 3.7), как правило, характеризуются бóльшим “разбросом” точек и, следовательно, менее тесной корреляцией.

Наиболее вероятной причиной этого является заметная погрешность определения ЦГола (ГЖХ) в оксидате (подробнее см. ниже) после предварительной обработки последнего трифенилфосфином для перевода ГПЦГ в ЦГол:



Причина обсуждаемого состоит, очевидно, в возможности альтернативных маршрутов превращения ГПЦГ (см. схемы 3.2 и 3.3) при взаимодействии с  $\text{PPh}_3$ .

Таблица 3.3

**Порядки по катализатору ( $n_{\text{Cat}}$ ) и константы скорости ( $k_{\text{Cat}}$ ) окисления ЦГ ( $\Sigma W_i$ ) и накопления ГПЦГ, ЦГол и ЦГон в оксидате циклогексена**

Катализатор	ЦГол		ЦГон		ГПЦГ'		$\Sigma W_i$	
	$n_{\text{Cat}}$	$k_{\text{Cat}} \cdot 10^4$	$n_{\text{Cat}}$	$k_{\text{Cat}} \cdot 10^4$	$n_{\text{Cat}}$	$k_{\text{Cat}} \cdot 10^5$	$n_{\text{Cat}}$	$k_{\text{Cat}} \cdot 10^4$
$\text{Co}_3$ ( <b>92</b> )	0,5 <sup>a</sup> ( <b>0<sup>b</sup></b> )	0,3 <sup>a</sup> (0,6 <sup>b</sup> )	<b>0</b>	1,0	-	-	<b>-0,7*</b>	4,0*
$\text{CoCr}_2$ ( <b>2</b> )	-0,7( <b>-0,9<sup>b</sup></b> )	1,6(2,0 <sup>b</sup> )	-1,1( <b>-0,9<sup>b</sup></b> )	2,5(2,0 <sup>b</sup> )	<b>1,6</b>	0,3		
$\text{CoFe}_2$ ( <b>1</b> )	-	-	-	-	<b>0</b>	2,0	<b>1,6**</b>	0,2**

*а) Исключена точка  $[\text{Cat}] = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л (рис. 3.7). б) Исключена точка  $[\text{Cat}] = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л (рис. 3.7). в) “Усредненная” прямая (см. пояснения в тексте).*

*\*) Включены данные для комплекса **3** при  $[\text{Cat}] = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л (табл. 3.1).*

*\*\*\*) Включены данные для комплексов **92** и **2** при  $[\text{Cat}] = 4 \cdot 10^{-4}$  моль/л.*

Так, в случае комплекса **92**, исключив из зависимости в координатах  $\text{Log}C_{\text{Cat}} - \text{Log}W_{\text{ЦГол}}$  точку  $[\mathbf{1}] = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л (рис. 3.7, табл. 3.3), мы получаем  $n_{\text{Cat}} = 0$  и  $k_{\text{Cat}} = 0,6 \cdot 10^{-4}$  моль/л·с, что близко аналогичным параметрам для  $W_{\text{ЦГон}}$  и качественно подобно ситуации для комплекса **2** – одинаковость  $n_{\text{Cat}}$  и  $k_{\text{Cat}}$ , соответственно. Примечательно, что в последнем случае (рис. 3.7) все восемь точек  $W_{\text{ЦГол}}$  и  $W_{\text{ЦГон}}$  (исключая две точки с  $[\mathbf{2}] = 4 \cdot 10^{-4}$  моль/л) хорошо “укладываются” на одну (усредненную) прямую ( $r=0,95$ ) с  $n_{\text{Cat}} = -0,9$  и  $k_{\text{Cat}} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$ .

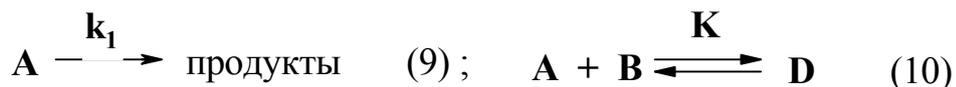
На основании изложенного можно обоснованно полагать, что в присутствии комплексов **92** и **2**, на одних и тех же каталитических центрах, состав которых определяется составом и концентрацией исходных комплексов, происходит практически одновременное (синхронное) образование ЦГона и ЦГола.

Интересно, что для  $W'_{\text{ГПЦГ}}$  лишь в присутствии комплекса **2**  $n_{\text{Cat}} \neq 0$ , (рис. 3.7, табл. 3.3), тогда как точки, соответствующие комплексам **92** и **1** (исключая точку  $[1] = 4 \cdot 10^{-4}$  моль/л) образуют (подобно приведенному на рис. 3.6) “семейство” с  $n_{\text{Ca}} \approx 0$  и  $k_{\text{Ca}} \approx 2,6 \cdot 10^{-5}$  моль/л·с. Впрочем, в обсуждаемый “коридор”  $W'_{\text{ГПЦГ}} = (2,6 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$  моль/л·с входят три точки из четырех, составляющих линейную анаморфозу, соответствующую комплексу **2** (рис. 3.7).

Весьма примечательна и характерна зависимость в координатах  $\text{Log}C_{\text{Cat}} - \text{Log}\Sigma W_i$  (рис. 3.7, табл. 3.3). За исключением явно «выпадающих» точек  $[92] = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л и  $[1] = 4 \cdot 10^{-4}$  моль/л, весь “массив” экспериментально определенных величин  $\Sigma W_i$  представлен двумя “семействами” с  $n_{\text{Cat}} \approx -1$  и  $n_{\text{Cat}} \approx 2$ , в первое из которых входят точки, соответствующие комплексам **92**, **2** и **3**, а во второе – комплексу **1**, а также  $[Cat] = 4 \cdot 10^{-4}$  моль/л для комплексов **2** и **92**. Отметим, что последняя, в равной степени “принадлежащая” обоим рядам, представляет собой точку пересечения прямых с противоположными знаками коэффициентов регрессии ( $n_{\text{Cat}}$ ). При этом, «семейство» с  $n_{\text{Cat}} \approx -1$  составляют каталитические системы (рис. 3.7), для которых  $\Sigma W_i$  изменяется в интервале  $(11 \div 37) \cdot 10^{-5}$  моль/л·с ( $\text{max}/\text{min} \approx 3$ ), а в ряду с  $n_{\text{Cat}} \approx 2$  активность соответствующих катализаторов изменяется в пределах одного порядка –  $\Sigma W_i = (2,4 \div 30) \cdot 10^{-5}$  моль/л·с ( $\text{max}/\text{min} \approx 10$ ). И, наконец, нельзя не обратить внимание на то, что в случае «семейства» (“**92+2**”), когда скорость окисления ЦГ ( $\Sigma W_i$ ) описывается уравнением с  $n_{\text{Cat}} \approx -1$  (табл. 3.3), величина  $k_{\text{Cat}(\Sigma W_i)}$  равна сумме ( $k_{\text{Cat}(W_{\text{ол}})} + k_{\text{Cat}(W_{\text{он}})})$  в присутствии комплекса **2**. Таким образом, можно полагать, что в данном случае окисление ЦГ и синхронное образование ЦГола и ЦГона происходят также на одном и том же каталитическом центре.

В дополнение к изложенному заметим, что дробный  $n_{\text{Cat}} = 1,6$  является кажущимся и может указывать [145] на альтернативные маршруты окисления ЦГ с участием, соответственно, одной либо двух молекул исходного комплекса.

С другой стороны, в соответствии с [145], для мономолекулярного превращения **A** в присутствии **B**, образующего с **A** неактивный комплекс **D**, скорость реакции  $W_A = k_1 C_A = k_1 K^{-1} C_D C_B^{-1}$ :



Если равновесие (10) сдвинуто вправо ( $C_D > C_A$ ), то  $n_B = -1$ .

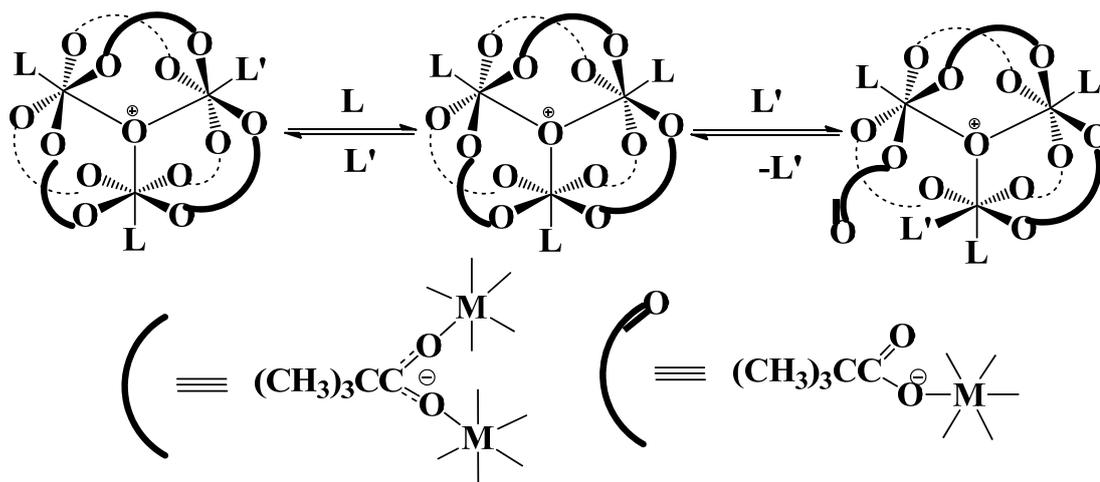
Применительно к нашему случаю, если **B** – катализатор (Cat), **A** – активный комплекс-интермедиат (например,  $[\text{Cat} \cdot \text{O}_2]$  или  $[\text{Cat} \cdot \text{ГПЦГ}]$ ), а **D** – менее активный комплекс-интермедиат (например,  $[\text{Cat} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{Cat}]$  или  $[\text{Cat} \cdot \text{ГПЦГ} \cdot \text{Cat}]$ ), то  $n_{\text{Cat}}$  должен приближаться к -1. Отметим, что на возможность образования менее активной формы металлокомплексного катализатора в жидкофазном окислении ЦГ указывают авторы работ [26].

Очевидно также, что если комплексы  $[\text{Cat} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{Cat}]$  или  $[\text{Cat} \cdot \text{ГПЦГ} \cdot \text{Cat}]$  активно проводят процесс окисления ЦГ, то  $n_{\text{Cat}} \rightarrow 2$ .

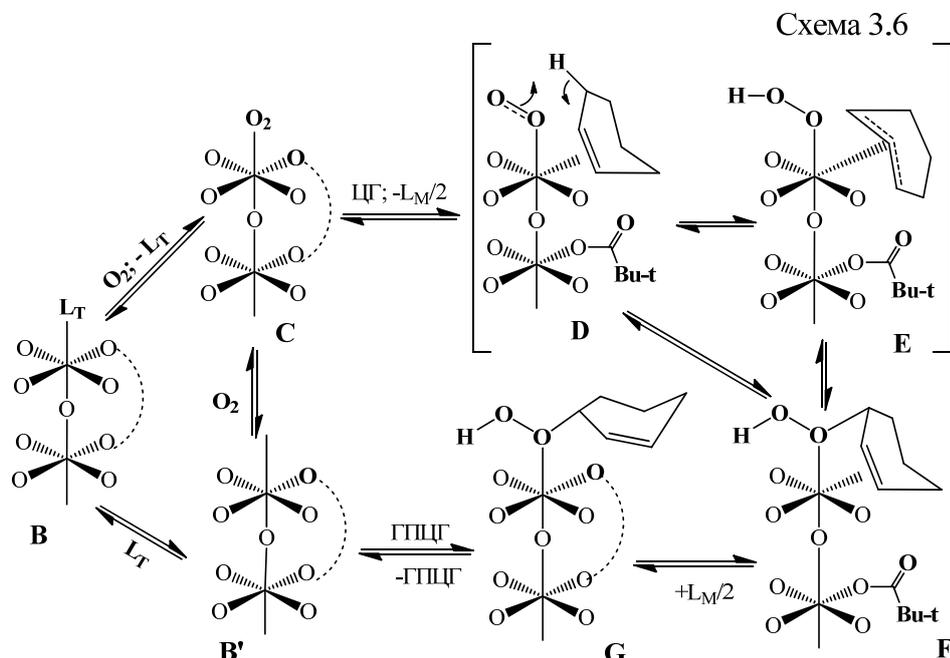
В предыдущих разделах мы неоднократно обращали внимание на возможность лигандного обмена в изученных комплексах как в результате замещения аксиальных терминальных лигандов (Схема 3.5), так и путем трансформации экваториального бидентатного мостикового карбоксилат-аниона в монодентатный лиганд ( $\eta_2\text{-OOCR} \rightarrow \eta_1\text{-OOCR}$ ).

Вследствие этого, активация дикислорода, ЦГ и ГПЦГ (внутрисферное превращение в активный интермедиат) может осуществляться на «координационных местах» путем лигандного обмена, в соответствии со Схемой 3.5.

Схема 3.5



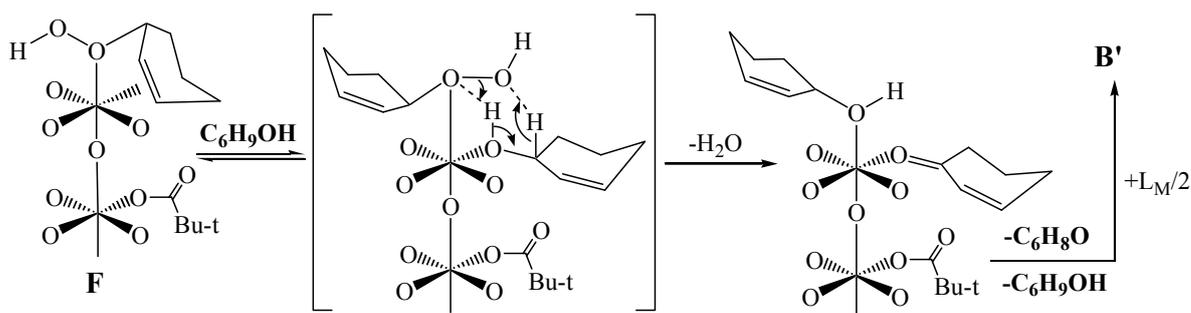
Так, образование ГПЦГ можно представить (схема 3.6; для удобства третий октаэдр не показан) как последовательное замещение терминального ( $L_T$ ) и мостикового ( $L_M$ ) лигандов в исходном комплексе **B**, соответственно,  $O_2$  и ЦГ, внутрисферное взаимодействие между которыми в случае синхронного переноса электронов в переходном состоянии (ПС) **D** приводит к комплексу **F**, который, подобно комплексу **G** [24], может быть интермедиатом дальнейшей трансформации ГПЦГ в ОЦГ, ЦГол и ЦГон.



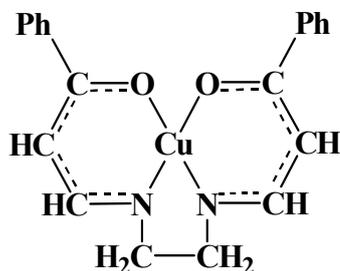
Нельзя исключать и асинхронность ПС **D** ( $O_2 + HR \rightarrow HO_2 + R \cdot$ ), приводящего к комплексу **E** с координированными радикалами  $HO_2 \cdot$  и  $\cdot C_6H_9$ , первый из которых может восстанавливаться металлом до гидропероксид-аниона ( $HO_2 \cdot + M^{2+} \rightarrow HO_2M^{3+}$ ), а второй связан с центральным атомом за счет

$\pi$ -аллильного взаимодействия [19]. Таким образом, комплекс **E** можно рассматривать, с одной стороны, как инициатор зарождения цепи, генерирующий активные радикалы  $\text{HO}\cdot$  и  $\cdot\text{C}_6\text{H}_9$ , а с другой – как интермедиат, на «матрице» которого последние рекомбинируют, образуя ГПЦГ.

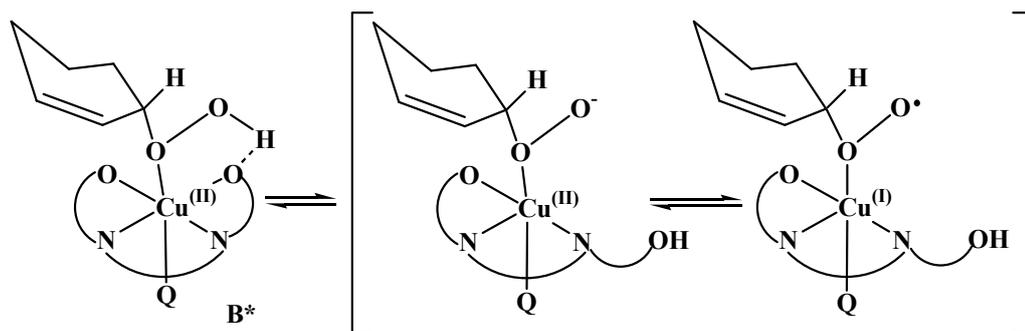
В соответствии со Схемой 3.6, координационно ненасыщенный комплекс **B'** может являться «узловым» интермедиатом не только каталитического цикла окисления ЦГ до ГПЦГ, но и последующих превращений последнего в ЦГол и ЦГон через комплекс **G**. Очевидно, например, что дегидратация дестабилизированной (либо «активированной» ЦГолом) молекулы ГПЦГ (см. Схему 3.3) в комплексах **G** (либо **F**) должна привести к образованию ЦГона и регенерации комплекса **B'**.



Согласно предложенной авторами работ [146, 147] схеме механизма жидкофазного окисления ЦГ молекулярным кислородом в присутствии ГПЦГ, третичных алифатических аминов (экстралигандов Q) и плоскоквадратного хелата  $\text{Cu}(\text{II})$  на основе бензоилацетона и 1,2-этилендиамина,

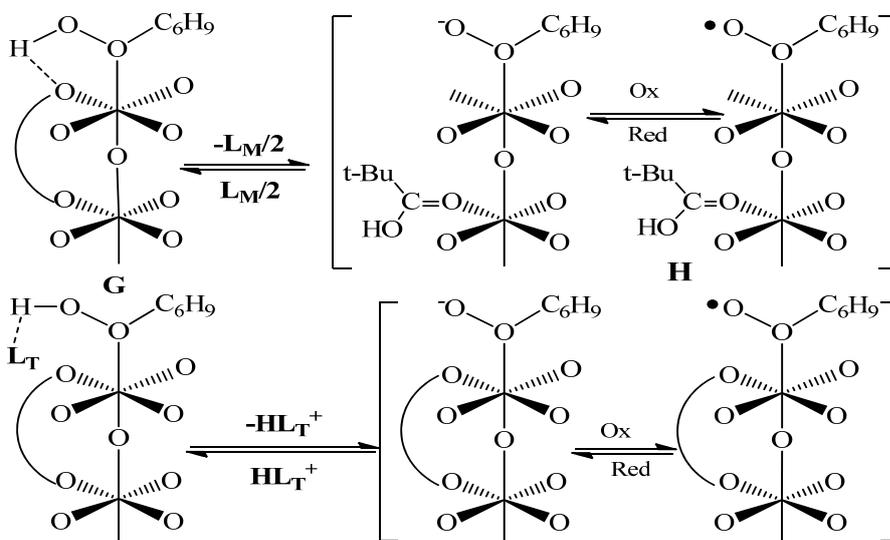


образование комплекса **B'** облегчает внутрисферное превращение ГПЦГ в активный интермедиат, содержащий координированный фрагмент  $\text{ROO}\cdot$ , вследствие миграции протона на мостиковый лиганд с последующим окислением аниона металлом ( $\text{ROO}^- + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{ROO}\cdot + \text{Cu}^+$ ):

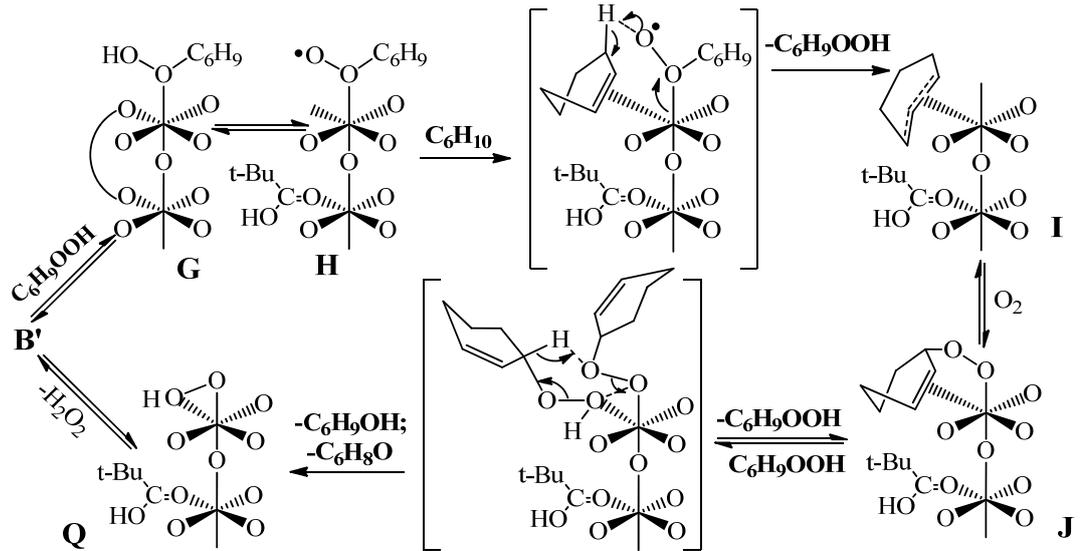


Применительно к катализу обсуждаемой реакции комплексами **1-3, 92**, предварительный перенос протона от координированной молекулы ГПЦГ в комплексе **G** (схема 3.6), подобно **B\***, может происходить также посредством мостикового (пивалатного) лиганда. Однако, нельзя исключать и участие в этом процессе «свободного» (замещенного) либо координированного терминального лиганда (схема 3.7) – в нашем случае (напомним)  $L_T = \gamma\text{-Pic}$  либо **Pip**.

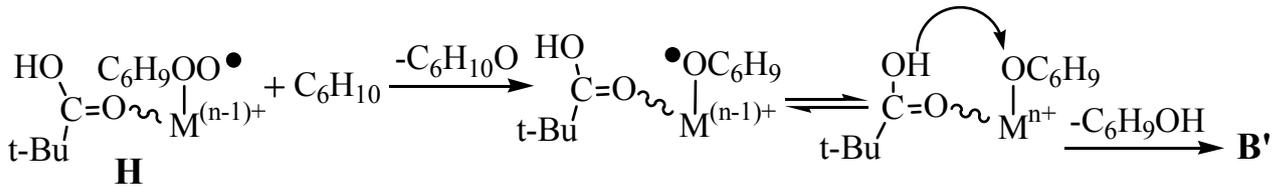
Схема 3.7



Таким образом, комплекс **H**, содержащий координированный пероксирадикал  $C_6H_9OO\cdot$  может активно “включаться” в элементарные стадии (Схема 3.8) инициирования процесса, генерируя радикалы  $\cdot C_6H_9$ , образования ГПЦГ вследствие отрыва атома водорода 3-СН-связи ЦГ, диспропорционирования радикалов  $C_6H_9OO\cdot$  с одновременным (“синхронным”) образованием ЦГола и ЦГона и др.



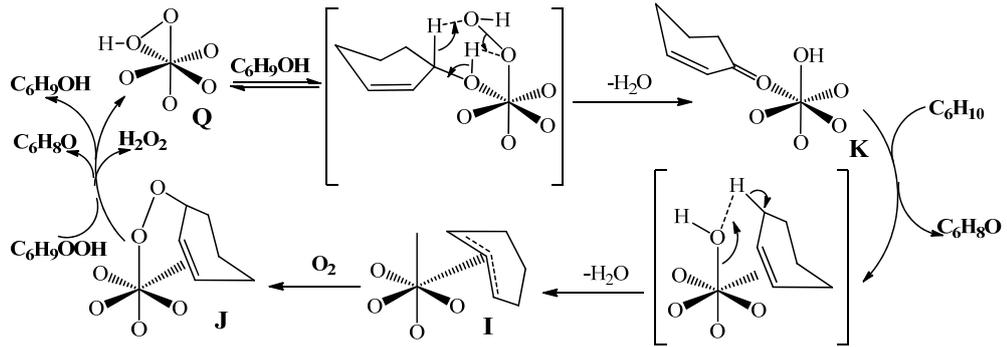
Нельзя при этом исключить и предложенную авторами [147] возможность эпексидирования ЦГ комплексом **H**, в результате чего образуется новый интермедиат, содержащий координированный радикал  $C_6H_9O^\bullet$ , внутрисферное восстановление которого до  $C_6H_9O^-$  и последующий



перенос протона с пивалевой кислоты либо  $\mathbf{HL}_T^+$  (Схема 3.8) заканчиваются образованием ЦГола с регенерацией комплекса **B'**.

Однако, выше мы уже отмечали, что такой маршрут образования ЦГола противоречит эксперименту –  $W_{\text{ЦГол}} \gg W_{\text{ОЦГ}}$ .

Возвращаясь к с Схеме 3.8, можно заметить, что комплекс **Q** также может выступать в качестве своеобразного “ключевого” интермедиата в последующих элементарных актах (Схема 3.9; показан лишь один октаэдр) окисления (например, ЦГола и ЦГ), инициирования, активации дикислорода и др.



Итоговая картина рассмотренного выше может быть представлена (рис. 3.8) схемой каталитических циклов жидкофазного окисления ЦГ до ГПЦГ, ЦГола и ЦГона в присутствии комплексов **1-3** и **92**.

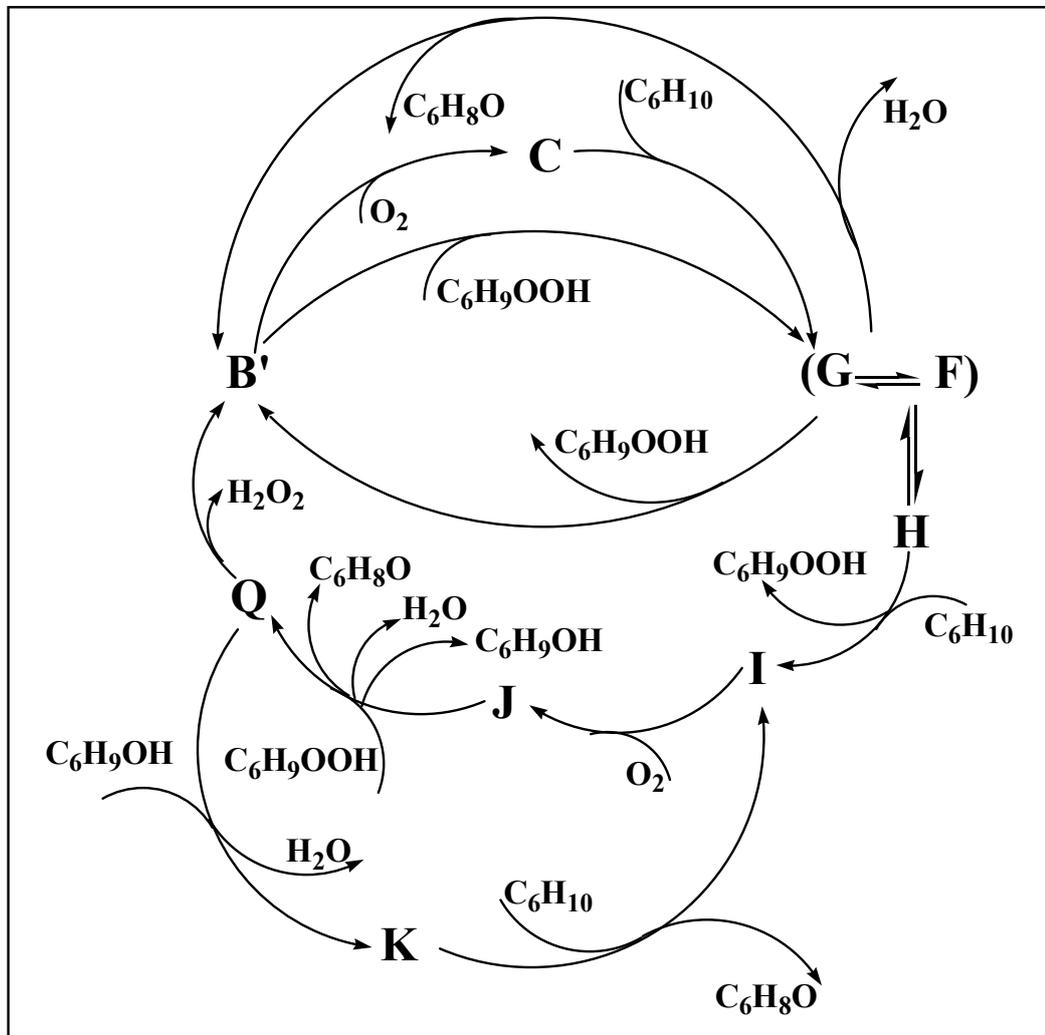


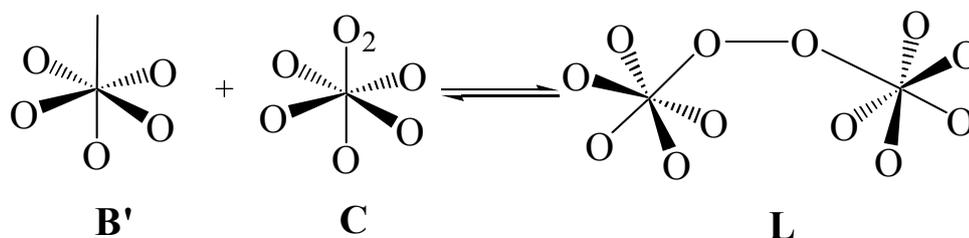
Рис. 3.8. Предполагаемая схема каталитических циклов жидкофазного окисления циклогексена до гидропероксида ( $C_6H_9OOH$ ), циклогексен-3-ола ( $C_6H_9OH$ ) и циклогексен-3-она ( $C_6H_8O$ ) в присутствии  $\mu_3$ -оксотриметаллгексапивалатов **1-3**, **92**.

В соответствии с рис. 3.8, следствием накопления в оксидате ГПЦГ ( $\mathbf{V}' \rightarrow \mathbf{C} \rightarrow \mathbf{G} \rightarrow \mathbf{V}'$ ) является смещение равновесия в сторону комплекса  $\mathbf{H}$ , являющегося “родоначальником” нового каталитического цикла  $\mathbf{H} \rightarrow \mathbf{I} \rightarrow \mathbf{J} \rightarrow \mathbf{Q} \rightarrow \mathbf{V}' \rightarrow (\mathbf{G}, \mathbf{F}) \leftrightarrow \mathbf{H}$ , в процессе реализации которого образуются все три обсуждаемых продукта жидкофазного окисления ЦГ. Видно также, что дегидратация ГПЦГ до ЦГона ( $\mathbf{G}, \mathbf{F} \rightarrow \mathbf{V}'$ ) может предшествовать синхронному образованию ЦГона и ЦГола на стадии  $\mathbf{J} \rightarrow \mathbf{Q}$  указанного каталитического цикла, а также “автономного” каталитического цикла  $\mathbf{Q} \rightarrow \mathbf{K} \rightarrow \mathbf{I} \rightarrow \mathbf{J} \rightarrow \mathbf{Q}$ , реализуемого вследствие окисления ЦГола интермедиатом  $\mathbf{Q}$  до ЦГона. Очевидно, этим можно объяснить тот факт, что, как правило, ЦГол обнаруживается в оксидате позже ЦГона, а  $W_{\text{ЦГон}} \geq W_{\text{ЦГол}}$ .

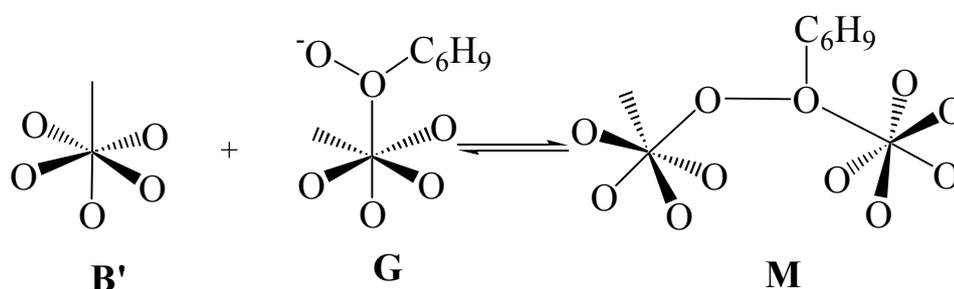
Таким образом, в рамках предлагаемой схемы (рис. 3.8), ЦГон является “тупиковым” продуктом жидкофазного окисления ЦГ в изученных условиях, а ГПЦГ – своеобразным “интермедиатом-демпфером”, обуславливающим (“обеспечивающим”) реализацию альтернативных маршрутов (каталитических циклов) образования ЦГона – дегидратацию ГПЦГ, диспропорционирование двух его молекул (либо радикалов  $\text{C}_6\text{H}_9\text{OO}^\bullet$ ) и окисление ЦГола (см. также схему 3.3).

Рассматривая выше возможность образования “димерных” форм исходных комплексов  $[\text{Cat} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{Cat}]$  или  $[\text{Cat} \cdot \text{ГПЦГ} \cdot \text{Cat}]$ , мы руководствовались хорошо известной способностью большинства комплексов 3d металлов (и, в частности, Co, Cr и Fe) непосредственно реагировать с молекулярным кислородом, образуя соответствующие пероксокомплексы (M-O-O-M) [17, 24].

Так, в результате реакций  $2\mathbf{V} + \text{O}_2$  (см. Схему 3.6) либо  $2\mathbf{V}^+ + \text{O}_2$ , а также  $\mathbf{V}^+ + \mathbf{C}$ , исходные трехъядерные “мономеры” могут трансформироваться в гексаъядерные пероксо-комплексы, в которых каждый из центров координации диоксида увеличивает свою степень окисления на единицу:  $2\mathbf{M}^{n+} + \text{O}_2 \rightarrow \mathbf{M}^{(n+1)+} - \text{O} - \text{O} - \mathbf{M}^{(n+1)+}$ . Например, (показано по одному октаэдру комплексов  $\mathbf{V}^+$  и  $\mathbf{C}$ ):



С другой стороны, при взаимодействии комплексов **V'** и **G** (см. Схемы 3.6 и 3.7), образовавшийся в последнем (при переносе протона с координированной молекулы ГПЦГ на  $L_T$  либо  $L_M$ ) анион может дополнительно координировать «вакансию» комплекса **V'**, что, в конечном итоге, также приведет к соответствующему «димеру».



Таким образом, если интермедиаты-«димеры» типа **L** и **M** менее активны, чем соответствующие «мономеры», то увеличение исходной концентрации катализатора должно приводить к уменьшению эффективной концентрации «узловых» интермедиатов (см. рис. 3.8) соответствующих каталитических циклов и, как следствие, величина  $n_{\text{Cat}} \rightarrow -1$  (см. табл. 3.3). Очевидно, например, что трансформация («блокировка») аниона ГПЦГ комплекса **G** в бидентатный пероксо-лиганд комплекса **M**, должна препятствовать образованию комплекса **H** (фактически, координированного радикала  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OO}^\cdot$ ; Схема 3.6, рис. 3.8), т.е. реализации каталитического цикла, «ответственного» за совместное образование ЦГона и ЦГола и окисление последнего.

С другой стороны, известно, что энергия связи O-O закономерно уменьшается с уменьшением порядка этой связи, который антибатен ее длине [148]. Так, в ряду  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$  величины  $\text{lo-o}$  (нм) составляют 0,121, 0,128 и  $\sim 0,15$ , соответственно. По этой причине, образование пероксо-комплексов типа **L** и **M** может приводить к дополнительной активации связей O-O и, как

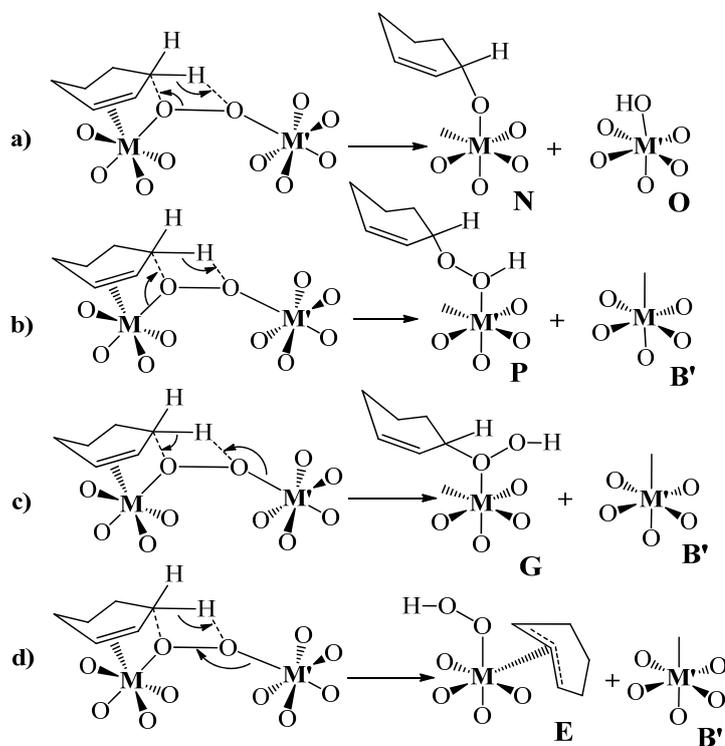
следствие, к росту скорости реакций (стадий), лимитируемых разрывом этих связей в  $O_2$  и ГПЦГ.

Иными словами, если образующийся “пероксо-димер” активнее соответствующего “супероксо-мономера” ( $M-O-O$ ), то ожидаемым является  $n_{Cat} \rightarrow 2$  (см. табл. 3.3).

Очевидно, что в случае гетерометаллических пивалатов **1-3** возможно образование “пероксо-димеров” с фрагментами как  $M-O-O-M$ , так и  $M-O-O-M'$  ( $M \neq M'$ ), в которых, из-за различия  $M$  и  $M'$  (в частности, их окислительно-восстановительных потенциалов), реакционная способность связей  $O-O$  (а следовательно, и комплексов-интермедиатов) будет различной.

Таким образом, изложенные факторы могут определять основные направления разрыва старых и образования новых связей в соответствующих ПС, в результате чего будет изменяться не только скорость окисления ЦГ, но и селективность процесса. На Схеме 3.10 рассмотрены примеры ПС окисления ЦГ пероксо-комплексом типа **L**.

Схема 3.10



Можно видеть, в частности, что маршруты (a) и (b) приводят к интермедиатам **N**, **O** и **P**, заметно отличающимся от реализующихся в

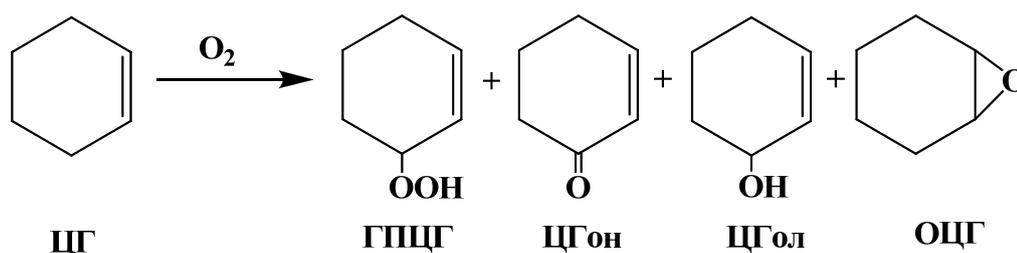
соответствии со Схемами 3.6-3.9. Вместе с тем, в результате маршрутов (с) и (d) образуются интермедиаты **E** и **G**, “обеспечивающие” каталитические циклы, представленные на рис. 3.8.

Поскольку, как отмечалось выше, независимо от катализатора и его концентрации, ОЦГ в системе накапливается со средней скоростью  $(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$  моль/л·с и селективность по ОЦГ не превышает 6%, а кроме того ЦГол образуется гораздо позже (индукционный период 1-2 ч) и с большей скоростью (до 10 раз превышающей скорость накопления ОЦГ), мы полагаем, что в нашем случае ОЦГ образуется непосредственно прямым эпексидированием ЦГ кислородом воздуха.

### 3.2. Окисление циклогексена кислородом воздуха в присутствии одно- и разнородных пивалатных комплексов кобальта

Основными продуктами окисления ЦГ (Схема 3.11, рис. 3.9) являются гидропероксид циклогексена (ГПЦГ), циклогексен-3-он (ЦГон) и циклогексен-3-ол (ЦГол), а соответствующий эпоксид (ОЦГ) образуется в незначительных количествах [149].

Схема 3.11



Как видно из табл.3.4, комплексы **52** и **54** практически не ускоряют окисление ЦГ, тогда как в присутствии остальных комплексов конверсия ЦГ за три часа составляет от 7% до 90%. В то же время, независимо от строения и состава би- и тетраядерных комплексов **12-15**, **51**, скорость накопления ГПЦГ составляет, в

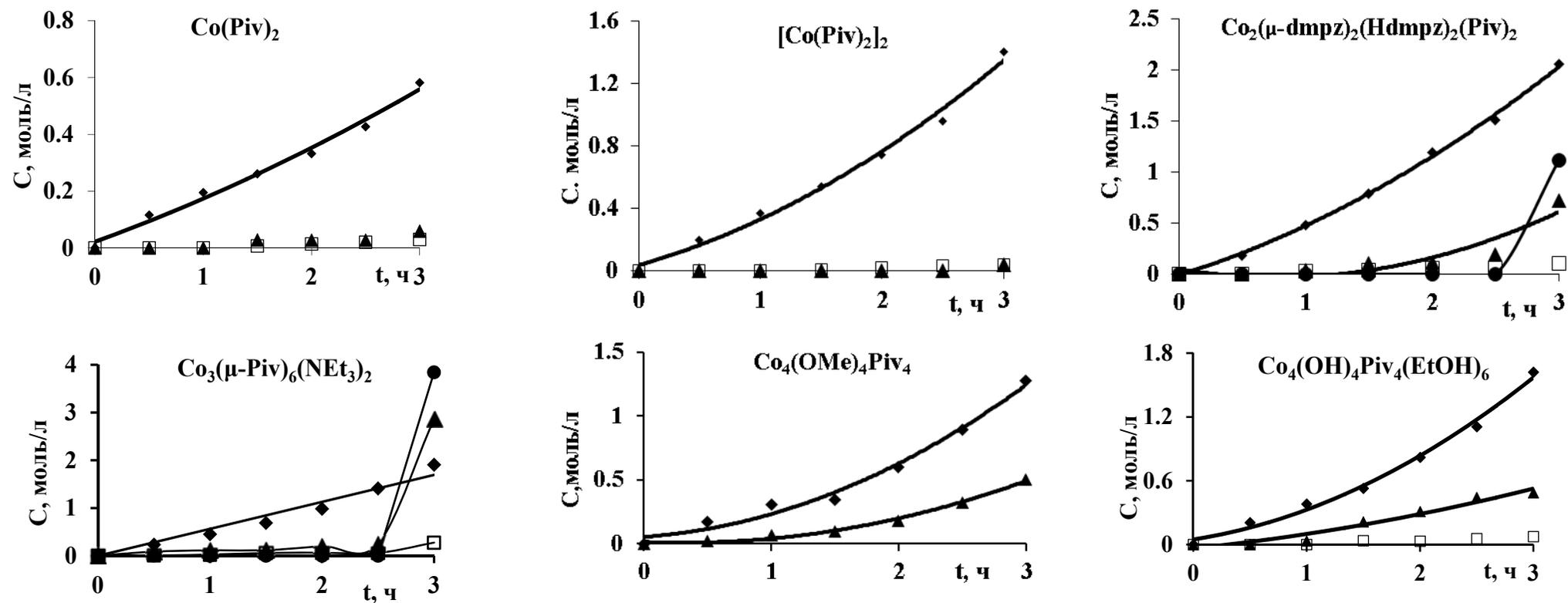


Рис. 3.9. Примеры кинетических кривых накопления продуктов жидкофазного окисления циклогексена воздухом в присутствии исследованных комплексов: ◆ – ГПЦГ, ▲ – ЦГон, ● – ЦГол, □ – ОЦГ.

Таблица 3.4

Конверсия циклогексена, скорости накопления (W) и селективности (S) по продуктам его окисления воздухом в присутствии пивалатных комплексов кобальта. Скорость воздуха 300 мл/мин,  $C_{Cat} = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л, 313 К

Ком-плекс	Состав	$W \cdot 10^5$ , моль/л·с					$S^*$ , %				Конверсия ЦГ, %
		ГПЦГ'	ГПЦГ	ОЦГ	ЦГОл	ЦГон	ГПЦГ	ОЦГ	ЦГОл	ЦГон	
93	$Co(Piv)_2$	3,8	4,8	0,4(1)**	-	1,6 (1)	87	4	-	9	7
12	$[Co(Piv)_2]_2$	24,7	10,5	0,8(1)	-	2,4 (2,5)	94	3	-	3	15
13	$Co_4(\mu_3-OMe)_4Piv_4$	8,6	8,6	-	-	1,8	72	-	-	28	18
15	$Co_4(\mu_3-OH)_2Piv_6(EtOH)_6$	12,2	10,6	0,6(1)	-	2,6(0,5)	74	3	-	23	22
14	$Co_4(\mu_3-OH)_2Piv_6(PrOH)_6$	8,8	9,8	0,4(0,5)	-	2,7(0,5)	78	3	-	19	20
51	$Co_2(\mu-dmpz)_2(Hdmpz)_2(Piv)_2$	19,8	13,4	1,0(0,5)	63(2,5)	2,8(0,5)	51	3	28	18	40
54	$[Co_2(\mu-Piv)_2(Hdmpz)_4(MeCN)_2][otf]_2$	-	следы	-	-	-	-	-	-	-	-
55	$[Co_2(\mu-OH)_2(\mu-Piv)_2(Hdmpz)_4][otf]_2 \cdot 2TGF$	29,1	9,2(0,5)	2,3(1,5)	0	27,5 (2)	56	4	0	40	25
58	$Co_3(\mu-Piv)_6(NEt_3)_2$	15,7	15,7	1,1	214(2,5)	3,8	21	3	43	33	90
52	$Co_2(\mu-OH_2)(\mu-Piv)_2(Hdmpz)_4[otf]_2 \cdot TGF$	-	следы	-	-	-	-	-	-	-	-

\*- через 3 часа с начала окисления; \*\*- индукционный период в часах

ГПЦГ' – скорость накопления ГПЦГ после индукционного периода по ЦГону; **otf** (трифлат) =  $OS(O)_2CF_3$ ;

**Hdmpz** -3,5-диметилпиразол.

среднем,  $11 \cdot 10^{-5}$  моль/л·с (что близко к средней скорости накопления ГПЦГ в присутствии  $\mu$ -оксотриметаллгексапивалатов, см. раздел 3.1), а для моноядерного комплекса **93** – практически в два раза меньше –  $0,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л·с. Кроме того, независимо от нуклеарности катализаторов (за исключением тетраядерного комплекса **13**, в присутствии которого выявлены лишь следовые количества ОЦГ, скорость накопления ОЦГ (после индукционного периода до одного часа) составляет, в среднем,  $0,6 \cdot 10^{-5}$  моль/л·с, а селективность – 3%. При этом, независимо от состава комплексов (за исключением биядерного **55**) и индукционного периода (ИП) образования ЦГона, средняя скорость его накопления составляет  $2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л·с. В отличие от других пиразолатных комплексов, в случае катализатора **51**, после ИП в 2,5 часа, в оксидате (со скоростью в 5 раз выше, чем скорость накопления ГПЦГ) начинает накапливаться ЦГол и конверсия ЦГ вырастает до 40%, то время как в присутствии большинства комплексов (за исключением трехядерного пивалата **58**) последняя значительно ниже (табл. 3.4) и ЦГол в оксидате отсутствует.

Из табл. 3.5 и рис. 3.10 можно видеть также, что после ИП скорость накопления ГПЦГ заметно увеличивается ( $\Delta W_{\text{ГПЦГ}} = W_{\text{ГПЦГ}} - W_{\text{ГПЦГ}^0}$ ) лишь в присутствии биядерных комплексов ( $\Delta W_{\text{ГПЦГ}} < 0$ ), тогда как в остальных случаях ГПЦГ продолжает накапливаться практически с той же скоростью ( $\Delta W_{\text{ГПЦГ}} \approx 0$ ).

Если учесть, что ЦГ участвует в образовании всех продуктов реакции, то скорость окисления ЦГ (табл. 3.5) может быть определена как сумма скоростей накопления соответствующих продуктов:

$$W_{\text{ЦГ}} = \sum W_i = W_{\text{ГПЦГ}} + W_{\text{ГПЦГ}'} + W_{\text{ОЦГ}} + W_{\text{ЦГон}} + W_{\text{ЦГол}}$$

Таблица 3.5

**Разница и сумма скоростей накопления ГПЦГ, скорость его окисления и  
удельные скорости соответствующих реакций**

Ком- плекс	n	$\Delta W_{ГПЦГ}$	$\Sigma W_{ГПЦГ}$	$\Sigma W_{ГПЦГ}/n$	$W_{ГПЦГ}/n$	$W_{ЦГ}$	$W_{ЦГ}/n$	$W_{ЦГ_{он}}/n$
93	1	1	8,6	8,6	3,8	10,6	10,6	1,6
12	2	-14,2	35,2	17,6	12,4	38,4	19,2	1,2
13	4	0	17,2	4,3	2,2	19	4,8	0,5
15	4	-1,6	22,8	5,7	3,1	26	6,5	0,7
14	4	1	18,6	4,7	2,2	21,7	5,5	0,7
51	2	-6,2	33,2	16,6	9,9	100	50	1,4
55	2	-19,9	38,3	19,5	14,6	68,1	39	13,8
58	3	0	31,4	10,5	5,2	250	83	1,1

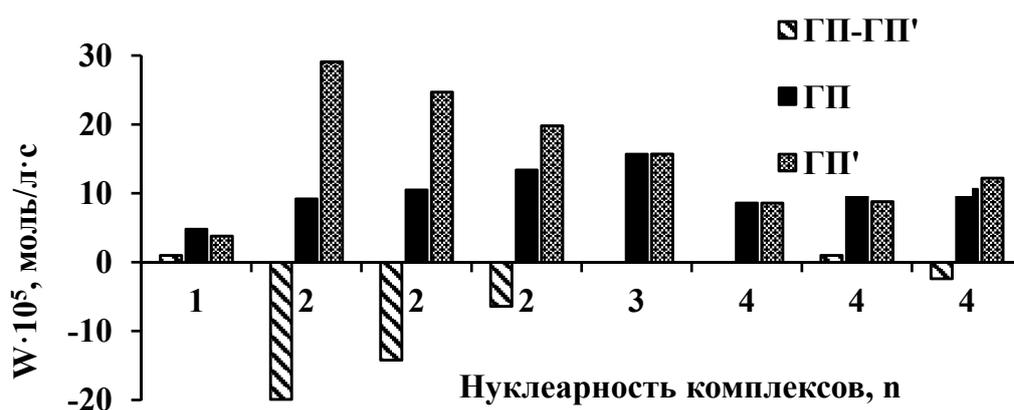


Рис. 3.10. Изменение скорости накопления гидропероксида циклогексена  
после индукционного периода в зависимости от нуклеарности  
исследованных комплексов.

В этой связи, логической представляется тесная линейная связь ( $r > 0.98$ ) между скоростью окисления ЦГ и его конверсией (рис. 3.11) для всего ряда изученных комплексов. Ожидаемой является и антибатность (рис. 3.12)

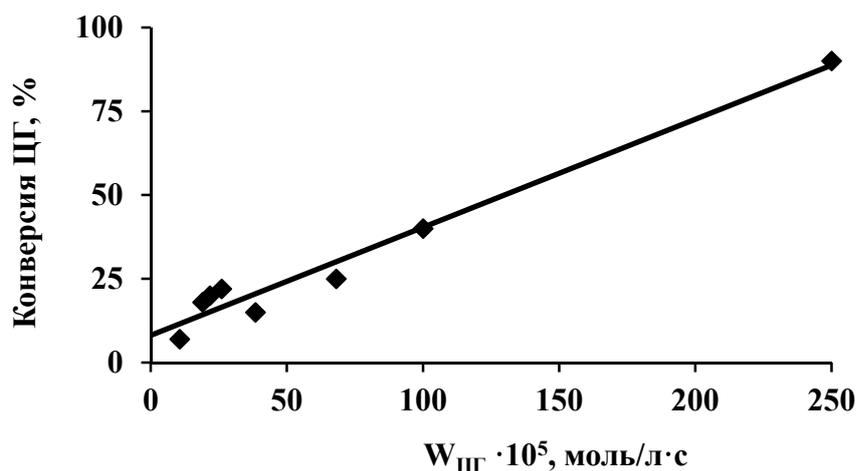


Рис. 3.11. Сопоставление скорости окисления и конверсии циклогексена в присутствии исследованных комплексов.

селективности по ГПЦГ и конверсии ЦГ, тогда как для селективности по ЦГону можно говорить лишь о качественной тенденции ее роста при увеличении конверсии ЦГ.

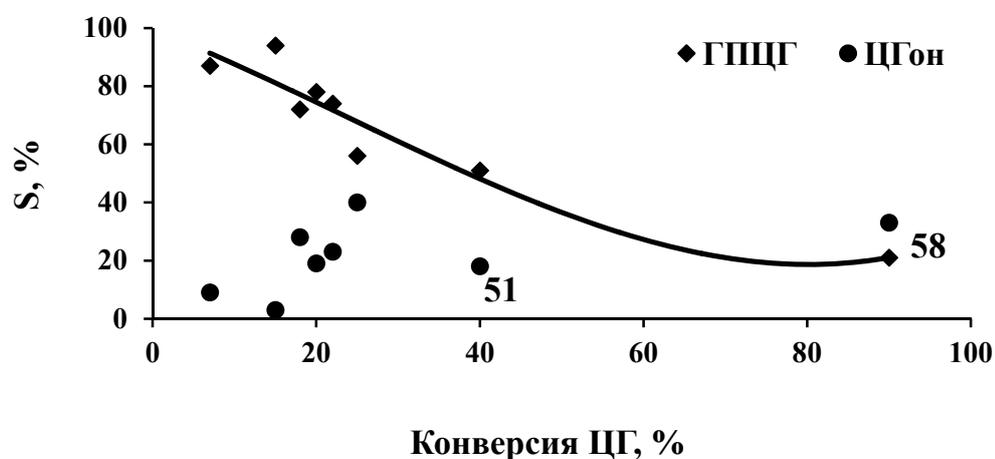


Рис. 3.12. Сопоставление селективностей по циклогексенону и гидропероксиду циклогексена с конверсией циклогексена в присутствии исследованных комплексов.

Однако даже из такой тенденции явно "выпадают" комплексы **51** и **58**, в присутствии которых (см. табл. 3.4) с заметной скоростью в оксидате накапливается ЦГол. Похожая картина наблюдается при сопоставлении величин  $S_{ГПЦГ}$  и  $S_{ЦГол}$  (рис. 3.13) со скоростью окисления ЦГ.

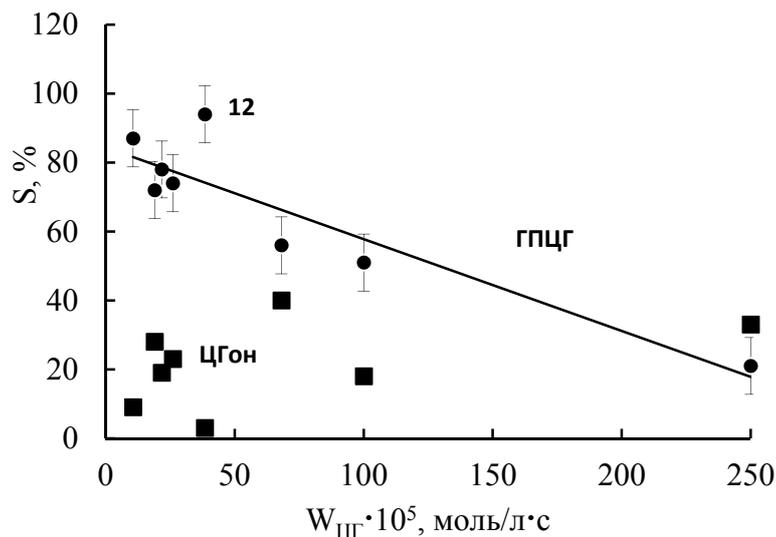


Рис. 3.13. Сопоставление селективностей по циклогексенону и гидропероксиду циклогексена со скоростью окисления циклогексена в присутствии исследованных комплексов.

В данном случае из линейной зависимости  $W_{\text{ЦГ}} - S_{\text{ГПЦГ}}$  ( $r > 0,96$ ) выпадает биядерный пивалат **12**, в присутствии которого скорость накопления ГПЦГ после **III** ( $W_{\text{ЦГ}}$ ) и величина  $\Delta W_{\text{ГПЦГ}}$  одни из наибольших (см. табл. 3.4 и 3.5), а селективность по ГПЦГ максимальна. Вместе с тем, проявляется тесная линейная связь ( $r > 0,99$ ) между селективностями по ГПЦГ и ЦГону (рис. 3.14), явным исключением из которой являются все те же комплексы **51** и **58**.

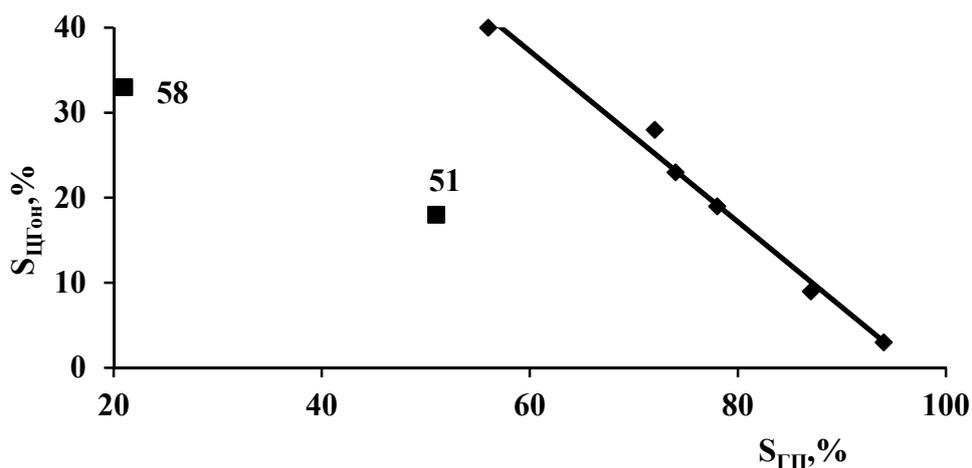


Рис. 3.14. Сопоставление селективностей по циклогексенону и гидропероксиду циклогексена, которые образуются в присутствии исследованных комплексов.

Более наглядно отмеченные тенденции проявляются при сопоставлении величин  $S_{\text{ГПЦГ}}$  и  $S_{\text{ЦГон}}$  (рис. 3.15) с суммой скоростей накопления ГПЦГ (табл. 1.2  $\sum W_{\text{ГПЦГ}} = W_{\text{ГПЦГ}} + W_{\text{ГПЦГ}}'$ ) до и после **ИП** образования ЦГона.

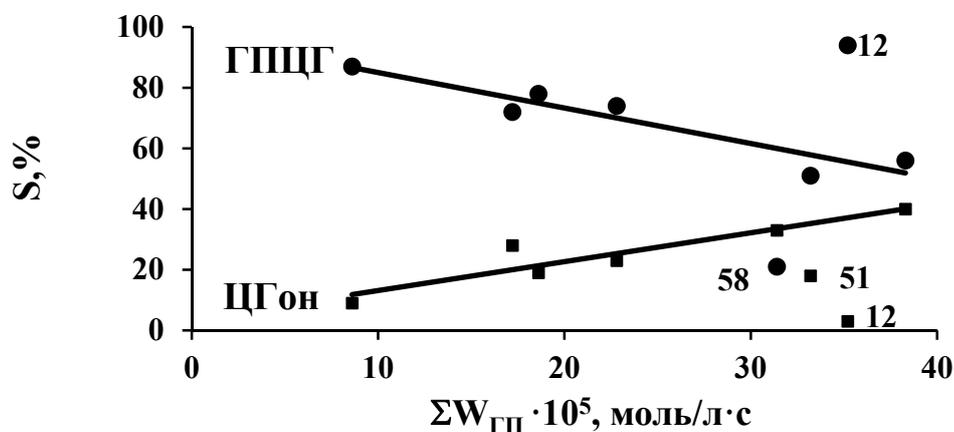


Рис. 3.15. Сопоставление селективностей по циклогексенону и гидропероксиду циклогексена с суммарной скоростью накопления последнего до и после индукционного периода образования циклогексена в присутствии исследованных комплексов.

Полученные результаты позволяют допустить, что в присутствии комплексов **51** и **58** реализуются, отличающиеся от остальных комплексов, альтернативные маршруты образования продуктов окисления ЦГ (см. Схемы 3.2 и 3.3, раздел 3.1).

А именно - для большей части обсуждаемых комплексов, вероятнее всего, имеет место следующая последовательность превращений  $\text{ЦГ} \rightarrow \text{ГПЦГ} \rightarrow \text{ЦГон}$ , что согласуется с антибатностью величин  $S_{\text{ГПЦГ}}$  и конверсии ЦГ (рис. 3.12), а также  $S_{\text{ГПЦГ}}$  и  $S_{\text{ЦГон}}$  (рис. 3.13 и 3.14).

Поскольку маршруты образования основных продуктов окисления ЦГ (ГПЦГ, ЦГон, ЦГол и ОЦГ) были детально обсуждены в разделе 3.1, в данном разделе более подробно рассмотрено влияние состава изученных комплексов на их относительную активность в окислении ЦГ до ГПЦГ, как основного

интермедиата, который участвует во всех альтернативных маршрутах обсуждаемой реакции.

Как видно из рис. 3.16, суммарная скорость накопления ГПЦГ ( $\Sigma W_{\text{ГПЦГ}}$ ) монотонно увеличивается ( $W_{\text{max}}/W_{\text{min}} \approx 4,5$ ) с ростом более "поздней" (после ИП,  $W_{\text{ГПЦГ}}$ ) скорости его накопления ( $W_{\text{max}}/W_{\text{min}} \approx 7,7$ ).

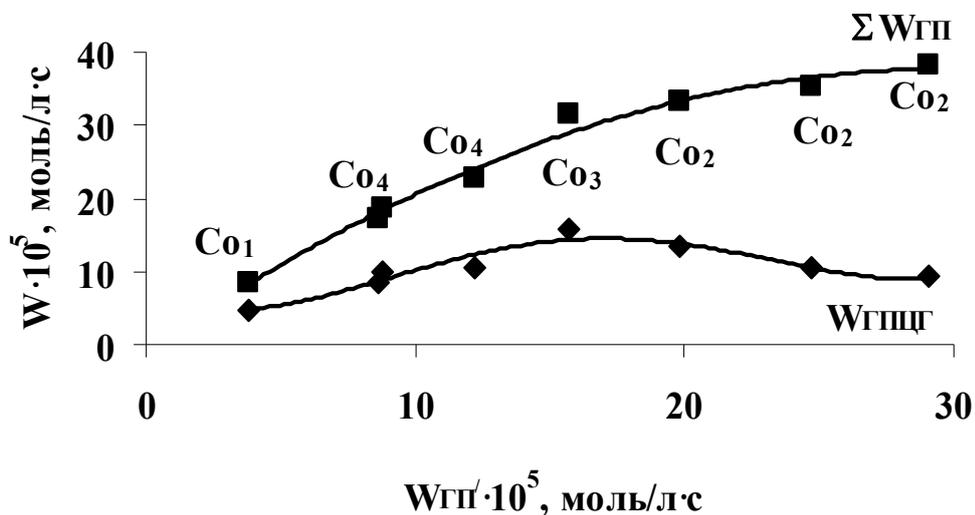


Рис. 3.16. Сопоставление суммарной и "ранней" скоростей с "поздней" скоростью накопления гидропероксида циклогексена при его окислении в присутствии изученных комплексов.

Более наглядное наличие двух "семейств" ( $\text{Co}_1$ ,  $\text{Co}_4$ ,  $\text{Co}_3$  и  $\text{Co}_2$ ,  $\text{Co}_3$ ) в ряде рассмотренных комплексов видно из рис. 3.17, в соответствии с которым величины  $\Sigma W_{\text{ГПЦГ}}$  и  $W_{\text{ГПЦГ}}'$  линейно ( $r > 0,96$ ) возрастают ( $\Sigma W_{\text{ГПЦГ}} = 2W_{\text{ГПЦГ}}$ ;  $W_{\text{ГПЦГ}}' = W_{\text{ГПЦГ}}$ ) в первом «семействе» и уменьшаются ( $\Sigma W_{\text{ГПЦГ}} = 47 - W_{\text{ГПЦГ}}$ ;  $W_{\text{ГПЦГ}}' = 47 - 2W_{\text{ГПЦГ}}$ ) во втором с ростом «ранней» скорости накопления ГПЦГ.

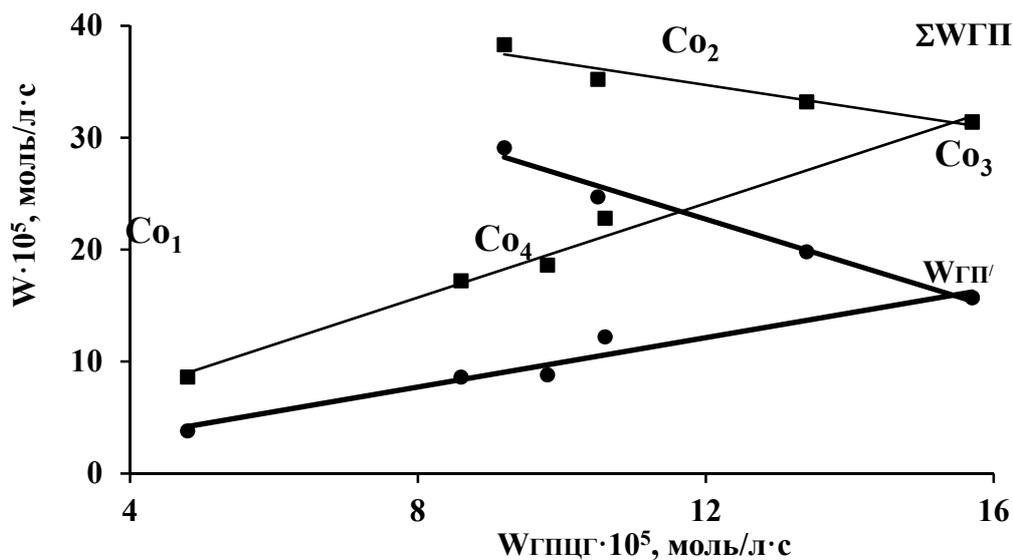


Рис. 3.17. Сопоставление суммарной и "поздней" скоростей с "ранней" скоростью накопления гидропероксида циклогексена при его окислении в присутствии изученных комплексов.

Таким образом, руководствуясь величинами  $W_{\text{ГПЦГ}}$  и  $\Sigma W_{\text{ГПЦГ}}$ , можно констатировать более резкое изменение каталитической активности биядерных комплексов в окислении ЦГ до ГПЦГ ( $\Sigma W_{\text{ГПЦГ}} < 0$ , см. табл. 3.5) после **III** по ЦГону. Нуклеарность изученных комплексов влияет на их активность в этой же реакции следующим образом:  $Co_1 < Co_4 < Co_3 < Co_2$ , что обусловлено, возможно, близостью соответствующих скоростей накопления ГПЦГ в группах би- и тетраядерных комплексов (см. табл. 3.4 и 3.5), то есть малым влиянием лигандного окружения металлоостова в каждой из этих групп комплексов на скорость трансформации ЦГ → ГПЦГ. Не исключено также, что в присутствии моно-, три- и тетраядерных комплексов процесс окисления ЦГ до соответствующих продуктов проходит в условиях стационарности по ГПЦГ ( $\Sigma W_{\text{ГПЦГ}} \approx 0$ ).

В случае полиядерных комплексов величина скорости реакции, которая отнесена к нуклеарности комплекса ( $W/n$ ), характеризует, по существу,

удельную (атомную) каталитическую активность (АКА) такого комплекса. Величина  $W/n$  (табл. 3.5) позволяет, при других условиях, сопоставить влияние металлоостова на формирование "активных центров" каталитического процесса и, таким образом, выявить возможный механизм активации участников (реагент, субстрат, интермедиат) реакции соответствующим металлокомплексом.

Как видно из табл. 3.5 и рис. 3.18, характер изменения величин АКА с ростом нуклеарности комплексов одинаков в случае суммарной и "поздней" скоростей накопления ГПЦГ, а оба ряда АКА ( $Co_4 < Co_1 < Co_3 < Co_2$ ) несколько отличаются от приведенного выше – АКА минимальна для тетраядерных комплексов.

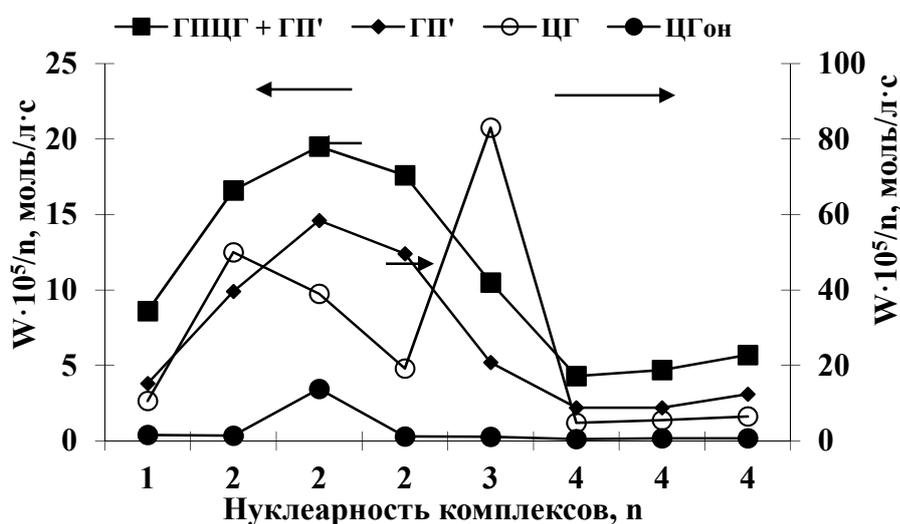


Рис. 3.18. Влияние нуклеарности комплексов на их атомную каталитическую активность в окислении циклогексена и образовании продуктов реакции.

Вместе с тем, ряд АКА изученных комплексов в окислении ЦГ не только существенно отличается от предыдущего, но величины АКА в "семействе" биядерных комплексов заметно отличаются ( $W_{max}/W_{min} > 2,5$ ) один от другого:  $Co_1 < Co_2 [12 < 55 < 51] < Co_3$ .

Можно считать, что в случае данных  $Co_2$ -комплексов лигандное окружение металлоостова определенным образом влияет на скорости

альтернативных маршрутов трансформации образующегося ГПЦГ.

Интересно, что величины АКА тесно связаны с соответствующими скоростями  $W_{\text{ГПЦГ}}$  и  $\Sigma W_{\text{ГПЦГ}}$  и из приведенных на рис. 3.19 зависимостей явно "выпадает" лишь монойдерный комплекс 93, что может быть, вероятно, объяснено его трансформацией, в условиях реакции, в комплекс другого состава.

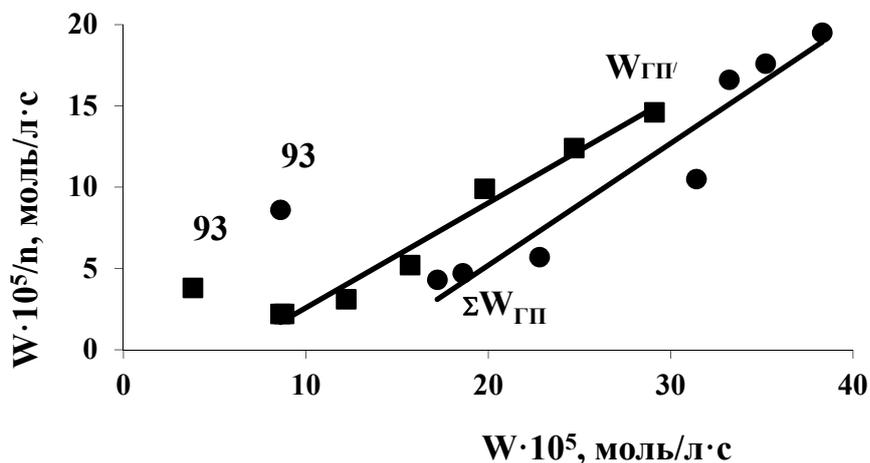


Рис. 3.19. Сопоставление удельных каталитических активностей комплексов с "ранней" и суммарной скоростями образования ГПЦГ.

Аналогичная зависимость (рис. 3.20) обнаруживается между АКА комплексов и скоростью окисления ЦГ.

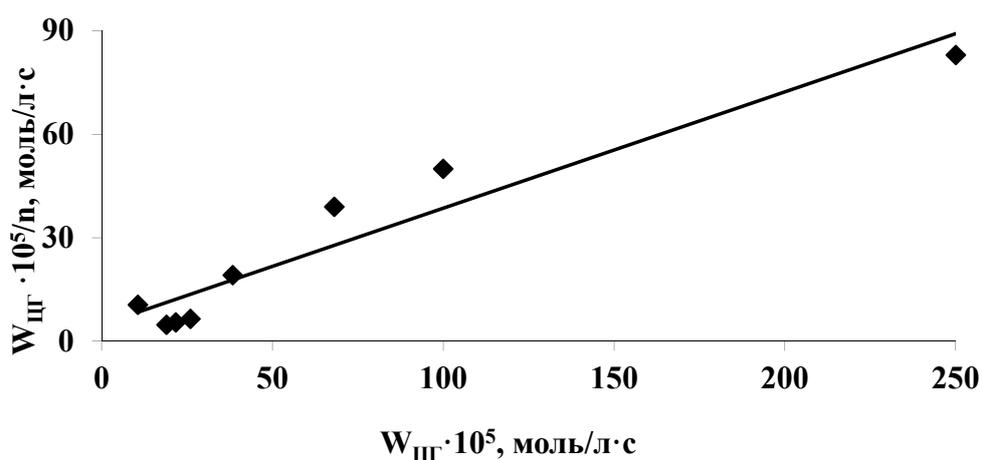
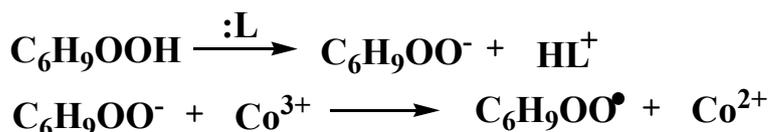
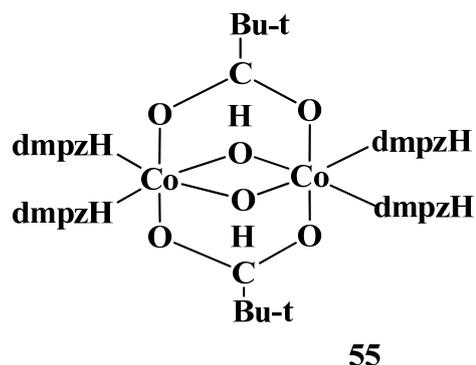
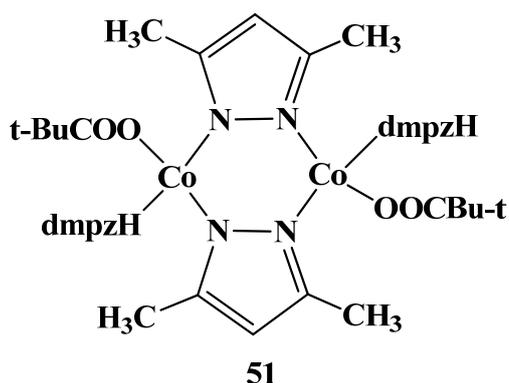


Рис. 3.20. Сопоставление удельных каталитических активностей комплексов со скоростью окисления циклогексена.

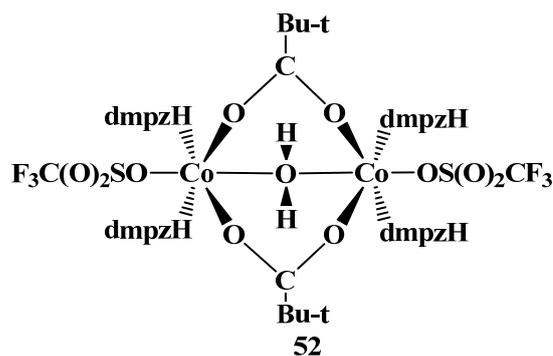
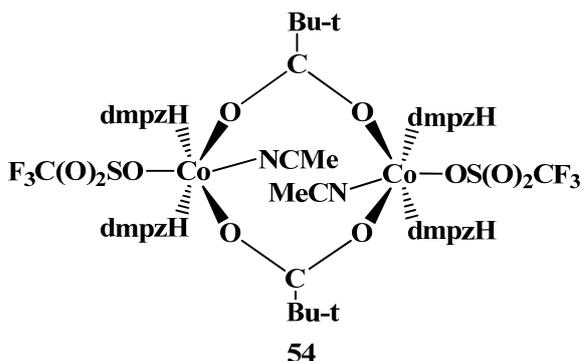
В заключение данного раздела отметим, что сходство каталитических свойств тетрадерных комплексов (табл. 3.4 и 3.5), вероятнее всего, обусловлена подобием структуры их металлоостова и его лигандного окружения. В случае биядерных комплексов, меньшую каталитическую активность **12** можно объяснить отсутствием терминальных основных лигандов (L), содействующих депротонированию ГПЦГ с дальнейшим окислением аниона металлом до пероксо-радикала:



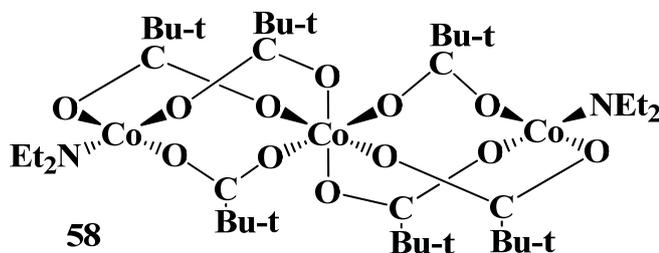
Сравнение каталитических свойств комплексов **51** и **55** позволяет сделать вывод, что их отличия, вероятно, определяются существенной разницей в составе и структуре координационного узла, содержащего в комплексе **51** мостики  $\mu$ -dmpz, а в комплексе **55** –  $\mu$ -OH и  $\mu$ -Piv:



Замена двух мостиков  $\mu$ -OH в комплексе **55** на нейтральные лиганды ( $\mu$ -OH<sub>2</sub> и два терминальных H<sub>3</sub>CN) и два трифлатных лиганда приводит, соответственно, к комплексам **52** и **54**, которые не проводят окисление ЦГ в изученных условиях.



Что касается трехъядерного комплекса **58**, в присутствии которого конверсия ЦГ (табл. 3.4) и его глубина окисления ( $S_{\text{ЦГон}} + S_{\text{ЦГол}} = 76\%$ ) максимальны, то структура **58** является своеобразным сочетанием центрального октаэдра с двумя тетраэдрами, объединенных с помощью  $\mu$ -Piv-мостиковых лигандов.



Можно считать, что наличие двух координационно ненасыщенных центров и обеспечивает возможность дополнительной координации (активации) на этих центрах как начальных субстратов ( $\text{O}_2$ , ЦГ), так и интермедиатов - например, ГПЦГ и ЦГола (см. Схемы 3.2 и 3.3, раздел 3.1).

Таким образом, в ряду изученных комплексов кобальта, увеличение нуклеарности, как правило, приводит к росту скорости и глубины окисления ЦГ и селективности по продуктам дальнейших превращений ГПЦГ. При этом увеличивается и АКА, что указывает на возможность реализации переходных состояний, которые включают два и больше атомов металла.

### 3.3. Разложение гидропероксида циклогексена в присутствии одно- и разнородных пивалатных комплексов кобальта

Оксидаты, полученные окислением ЦГ кислородом воздуха в присутствии соответствующих металлокомплексов, пропускали через колонку с силикагелем для отделения "отработанного" катализатора. После этого определяли концентрацию ГПЦГ в бесцветном оксидате и готовили растворы в хлорбензоле, добавляя к ним необходимую навеску "свежего" катализатора. Скорость процесса определяли по снижению концентрации ГПЦГ в хлорбензольном растворе. Предварительные эксперименты показали,

что в изученных условиях (табл. 3.6) ГПЦГ разлагается в атмосфере аргона с заметной скоростью при 50°C. Примеры кинетических кривых разложения ГПЦГ представлены на рис. 3.21.

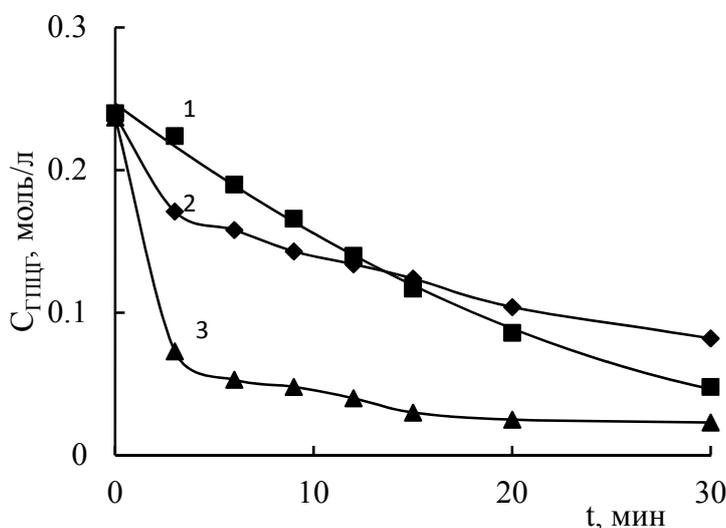


Рис. 3.21. Кинетические кривые убыли концентрации гидропероксида циклогексена в хлорбензольных растворах оксидатов циклогексена при 323К в присутствии комплексов ( $2,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л)  $\text{Co}(\text{Piv})_2$  (◆),  $\text{Co}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-Piv})_2(\text{Hdmpz})_4(\text{otf})_2(\text{thf})_2$  (■) и  $\text{Co}_4(\text{OH})_2\text{Piv}_6(\text{PrOH})_6$  (▲).

Как видно из табл. 3.6, в отсутствие изученных комплексов, которые проявляют заметную каталитическую активность, ГПЦГ практически не разлагается. Конверсия (Z) ГПЦГ за 30 мин, в зависимости от концентрации и состава начального комплекса, составляет от 15 до 96%.

При этом, с ростом концентрации катализатора на порядок, степень разложения ГПЦГ увеличивается в 4-8 раз. Обращает внимание то, что комплексы **54** и **52**, в присутствии которых ЦГ не окисляется воздухом, проявляют заметную активность в разложении ГПЦГ (табл. 3.6).

Анализ кинетических кривых показывает, что в большинстве случаев они состоят из двух участков (**a** и **b**, табл. 3.6), которые характеризуются

Скорости и конверсии разложения гидропероксида циклогексена ( $Z_{\text{ГПЦГ}}$ ) в хлорбензольном растворе оксидатов циклогексена ( $C^0_{\text{ГПЦГ}} = 0,2$  моль/л, 323К) в присутствии комплексов кобальта

Комплекс	Состав	$C_{\text{Cat}} \cdot 10^4$ , моль/л	$n_{\text{Cat}}$	$W^P \cdot 10^5$ , моль/л·с		$Z_{\text{ГПЦГ}}$ , %
				a	b	
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
<b>58</b>	$\text{Co}_3(\mu\text{-Piv})_6(\text{NEt}_3)_2$	2	-	20	3	40
<b>57</b>	$\text{Co}_2(\text{Piv})_4(\text{OPPh}_3)_2$	2	-	10	3	21
<b>62</b>	$\text{Co}(\text{OOCPh})_2(\text{Hdmpz})_2$	2	0,4	4	0	15
		5		8	4	51
		10		10	4	63
		20		10	5	76
<b>51</b>	$\text{Co}_2(\mu\text{-dmpz})_2(\text{Hdmpz})_2(\text{Piv})_2$	2	0,7	9	3	22
		5		10	5	69
		10		20	4	77
		20		40	5	92
<b>2</b>	$\text{CoCr}_2(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-Piv})_6 \cdot 3\text{PPy}$	2	0,9	6	1	25
		5		10	4	83
		20		50	1	96
<b>93</b>	$\text{CoPiv}_2$	2	0,6	0,4		5
		5		9,0	0	28
		10		20	0	48
		20		20	5	66
<b>12</b>	$[\text{Co}(\text{Piv})_2]_2$	2	0,5	3	0	23
		5		20	4	63
		10		30	5	84
		20		40	4	88

Продолжение табл. 3.6

1	2	3	4	5	6	7
54	$[\text{Co}_2(\mu\text{-Piv})_2(\text{Hdmpz})_4(\text{MeCN})_2](\text{otf})_2$	5	0,8	7,0	-	51
		10		10	-	68
		20		20	7,0	83
				a	b	
55	$\text{Co}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-Piv})_2(\text{Hdmpz})_4(\text{otf})_2(\text{thf})_2$	5	0,4	6	-	34
		10		7	-	37
		20		10	-	80
52	$\text{Co}_2(\mu\text{-OH}_2)(\mu\text{-Piv})_2(\text{Hdmpz})_4(\sigma\text{-otf})_2(\text{thf})$	2	0,9	4	-	34
		5		10	-	64
		10		20	-	72
		20		30	7,0	87
13	$\text{Co}_4(\text{OMe})_4\text{Piv}_4$	2	1,5	2	-	10
		5		20	3	41
		10		40	2	51
		20		60	5,0	81
15	$\text{Co}_4(\text{OH})_2\text{Piv}_6(\text{EtOH})_6$	2	1,3	3	-	24
		5		30	6	68
		10		50	9	90
		20		70	7,0	89
14	$\text{Co}_4(\text{OH})_2\text{Piv}_6(\text{PrOH})_6$	2	1,3	5	-	29
		5		30	5	55
		10		60	6	84
		20		90	4,0	90
Без катализатора		-	-	0,1	-	2

заметно отличающимися скоростями, и могут описываться как уравнениями нулевого, такого первого и второго порядков (рис. 3.21, кривые 1, 2 и 3, соответственно). В добавление к этому, порядки по катализатору ( $n_{\text{Cat}}$ ) практически для всех комплексов дробные (табл. 3.6) и изменяются в пределах  $0,4 \div 1,5$ .

Как правило, с изменением концентрации катализатора на порядок, величины  $W_a$  могут изменяться в несколько десятков раз (табл. 3.6), тогда как скорости  $W_b$  (если такие наблюдаются) изменяются незначительно.

Наблюдается удовлетворительная линейность ( $R^2 \geq 0,93$ ) между скоростями разложения ГПЦГ (рис. 3.22) при разных начальных концентрациях комплексов.

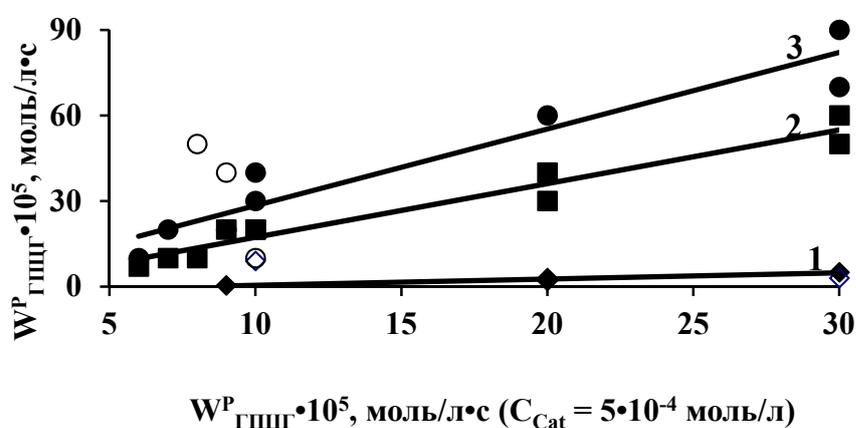


Рис. 3.22. Сопоставление скоростей разложения ГПЦГ при разных начальных концентрациях комплексов:  $C_{\text{Cat}} = 2 \cdot 10^{-4}$  (◆, ◇),  $1 \cdot 10^{-3}$  (■) и  $2 \cdot 10^{-3}$  (●, ○) моль/л.

Вместе с тем, чем больше разница начальных концентраций комплексов, тем хуже связь между сопоставляемыми скоростями. Так, от прямой 1 (рис. 3.22) отклоняются две точки, а от прямой 3 - три точки.

Отмеченное однозначно указывает на сложность кинетики обсуждаемого процесса в изученных условиях, которая обусловлена, вероятно, не только альтернативными маршрутами разложения ГПЦГ (см. выше), но и взаимодействием (в т.ч. пассивацией) начального комплекса с компонентами оксидата.

В соответствии с табл. 3.6 и диаграммой, представленной на рис. 3.23, скорость разложения ГПЦГ монотонно увеличивается с ростом нуклеарности

изученных комплексов – усредненные величины  $W_a^{av}_{ГПЦГ}$  для моно-, би- и тетраядерных комплексов составляют, соответственно  $1,5 \cdot 10^{-4}$ ,  $2,8 \cdot 10^{-4}$  и  $7,3 \cdot 10^{-4}$  моль/л·с.

Вместе с тем, активность биядерных комплексов **54**, **55** и **52**, которые содержат трифлатные лиганды, сравнима с таковой для моноядерных **93** и **62**:  $C_{O1} \leq C_{O2} < C_{O4}$ . Однако, при сопоставлении величин  $W_{ГПЦГ}/n$  (АКА) можно констатировать их существенную близость ( $C_{O1} \geq C_{O2} \leq C_{O4}$ ), обусловленную, очевидно, одноцентровой  $[Co \cdot ГПЦГ]$  координацией (активацией) гидропероксида, аналогично рассмотренному в работе [148]. Другими словами – увеличение нуклеарности начального комплекса приводит, в данном случае, к простому увеличению концентрации "активных центров".

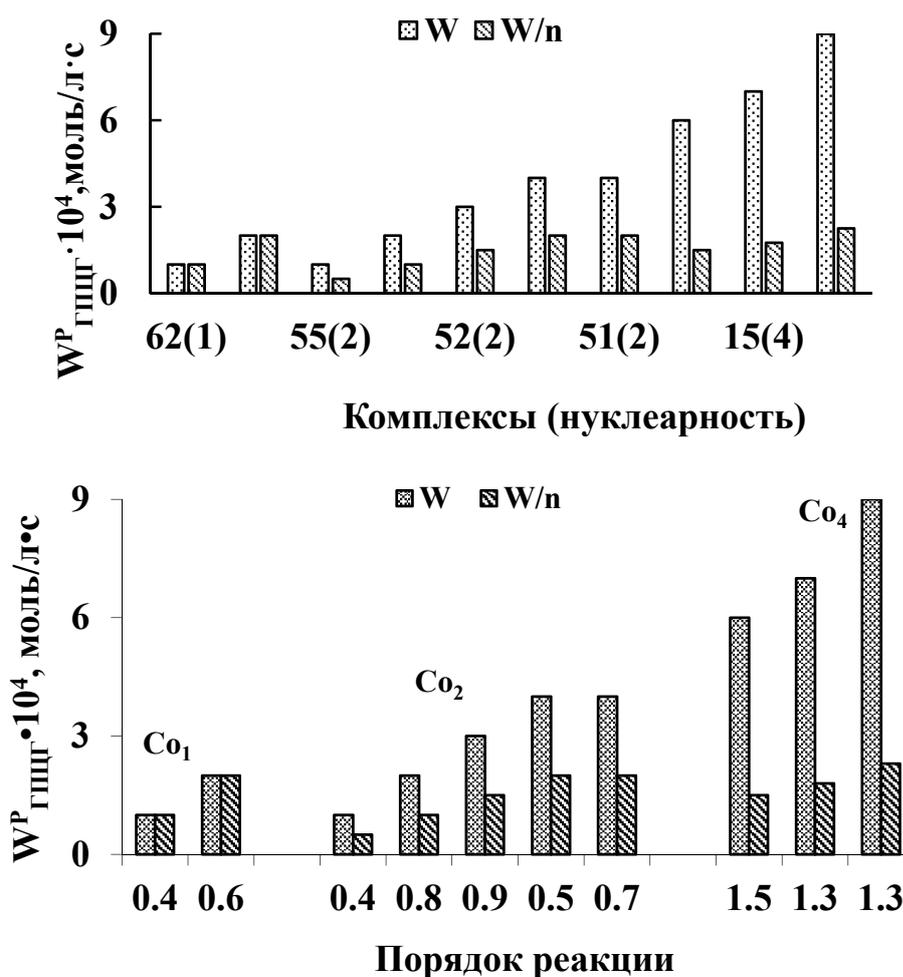


Рис. 3.23. Сопоставление скорости разложения ГПЦГ и АКА комплексов с их нуклеарностью и порядком реакции по катализатору ( $C_{Cat} = 2 \cdot 10^{-3}$ , моль/л).

Подобная тенденция наблюдается и при сопоставлении величин  $W_{\text{ГПЦГ}}$  с порядками реакции (рис. 3.23) по катализатору ( $n_{\text{Cat}}$ ), усредненные значения которых ( $n_{\text{Cat}}^{\text{av}}$ ) для **Co**<sub>1</sub>-, **Co**<sub>2</sub>- и **Co**<sub>4</sub>-комплексов составляют 0.5, 0.7 и 1.4, соответственно. При этом, усредненные величины  $W^{\text{av}}/n$  для **Co**<sub>1</sub>-, **Co**<sub>2</sub>- и **Co**<sub>4</sub>-комплексов составляют 1.5, 1.4 и 1.9, соответственно, и обнаруживается тесная ( $R^2 = 0,99$ ) линейность (рис. 3.24) между значениями  $W^{\text{av}}_{\text{ГПЦГ}}$  и  $n^{\text{av}}_{\text{Cat}}$ , что не противоречит изложенному выше предположению.

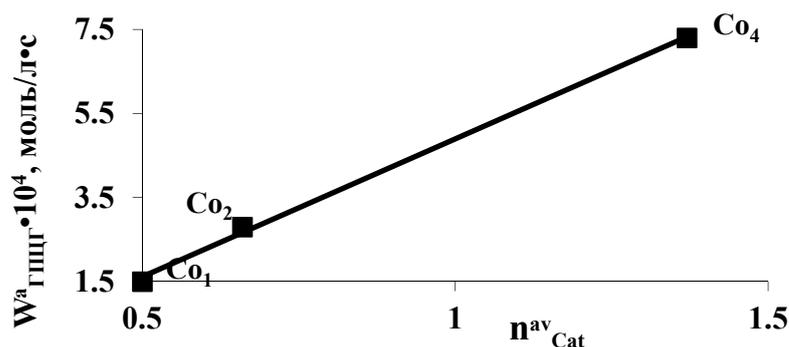


Рис. 3.24. Сопоставление усредненных скоростей разложения ГПЦГ ( $C_{\text{Cat}} = 2 \cdot 10^{-3}$ , моль/л) и порядков реакции по катализатору в присутствии исследованных комплексов кобальта.

По аналогии с окислением ЦГ, рассмотрим взаимосвязь между скоростью и конверсией разложения ГПЦГ в присутствии обсуждаемых комплексов.

Как и следовало ожидать, эти два параметра симбатны (рис. 3.25) и, в зависимости от концентрации и состава начальных комплексов, соответствующие катализаторы составляют два семейства с разной "чувствительностью" конверсии ГПЦГ к начальной скорости его разложения.

Так, при  $C_{\text{Cat}} = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л (рис. 3.25.а) наклон прямой, соответствующей семейству пивалатов **12-14** и **93**, составляет 5,7, тогда как при  $C_{\text{Cat}} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л (рис. 3.25.б) этот наклон гораздо меньше – 1,6. Однако при больших концентрациях катализатора (рис. 3.25.в, г) отмеченные прямые практически параллельны, но при этом биядерный пивалат **12** фактически "вливается" во второе семейство комплексов, тогда как при  $C_{\text{Cat}} = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л (рис. 3.25.в) комплекс **55** "перемещается" в первое семейство.

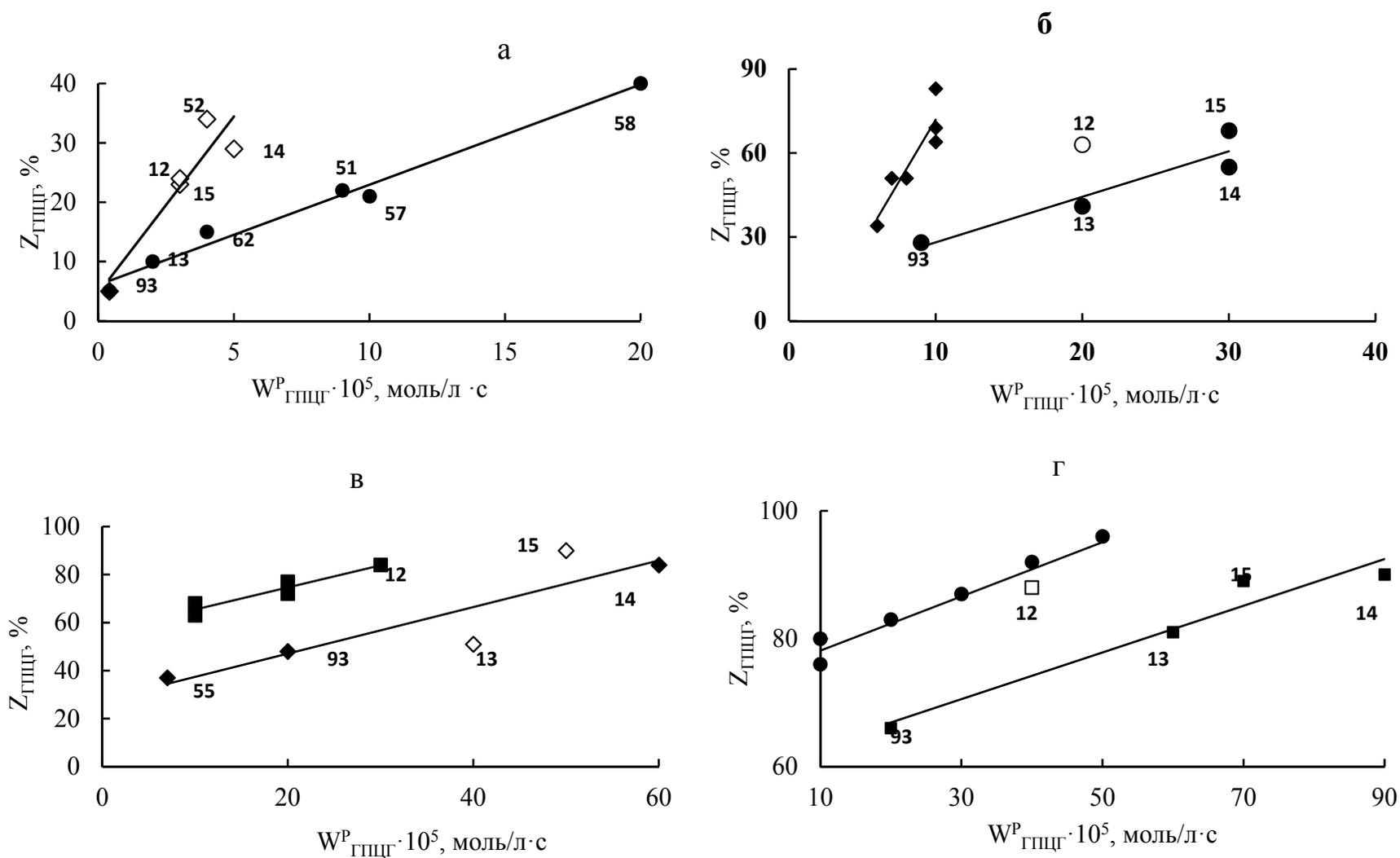
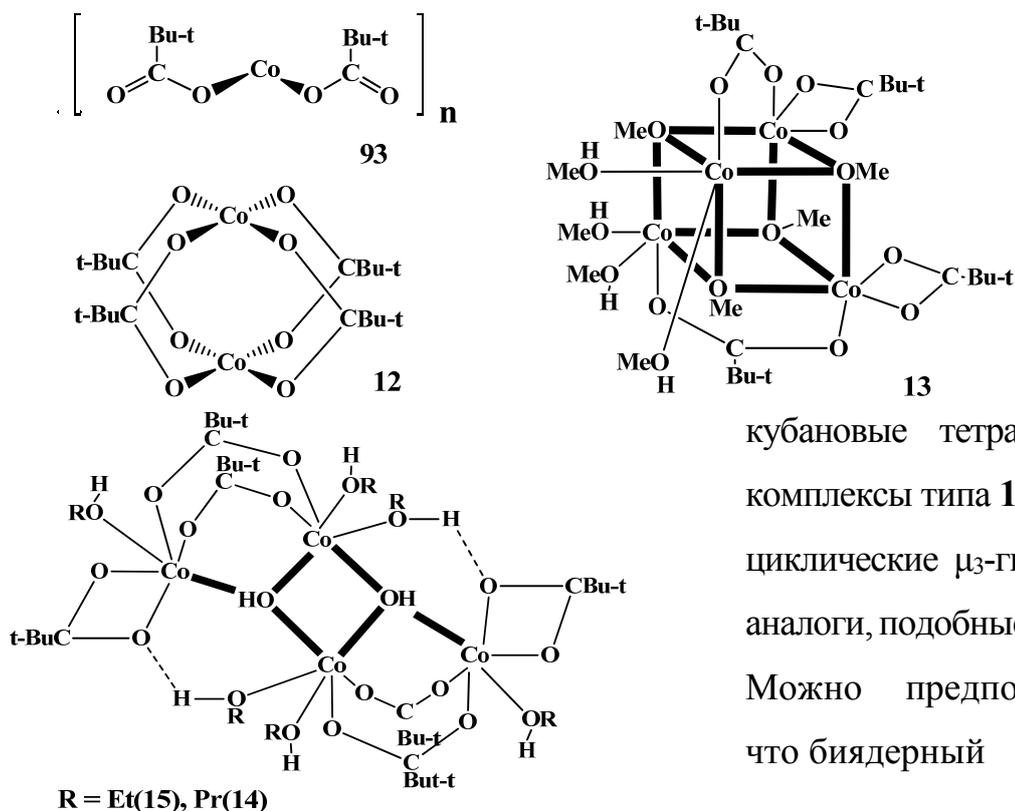


Рис. 3.25. Сопоставление конверсии и скорости разложения ГПЦГ в присутствии исследованных комплексов:

**а** –  $C_{\text{Cat}} = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л, **б** –  $C_{\text{Cat}} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л, **в** –  $C_{\text{Cat}} = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, **г** –  $C_{\text{Cat}} = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

На данном этапе исследования трудно объяснить является ли отмеченное результатом погрешностей эксперимента (см. табл. 3.6 и рис. 3.22) или обусловлено влиянием состава исходного комплекса на специфику разложения ГПЦГ в изученных условиях. Вместе с тем, обращает внимание "генетическая связь" между структурами пивалатов **12-15** и **93** (схематически приведены ниже, согласно данным [140]), которые содержат фрагменты (блоки)  $\text{Co}(\eta\text{-OOCBu}^t)$  и  $\text{Co}_2(\mu\text{-OOCBu}^t)$ . В соответствии с [140], полимерный комплекс **93** под воздействием спиртов может трансформироваться в пивалат-алкоголятные



кубановые тетрадерные комплексы типа **13** или их циклические  $\mu_3$ -гидрокси-аналоги, подобные **15** и **14**. Можно предположить, что биядерный

комплекс **12**, который имеет структуру "китайского фонарика", будет взаимодействовать с компонентами оксида подобно другим биядерным комплексам из второго семейства, формируя тем самым похожую каталитическую систему.

Примечательно, что внешне похожая картина (рис. 3.26) наблюдается при сопоставлении конверсии ГПЦГ с величинами скоростей его разложения, отнесенных к нуклеарности комплексов  $\mathbf{W}^{\text{P}}_{\text{ГПЦГ}/n}$  (АКА, см. Раздел 3.2).

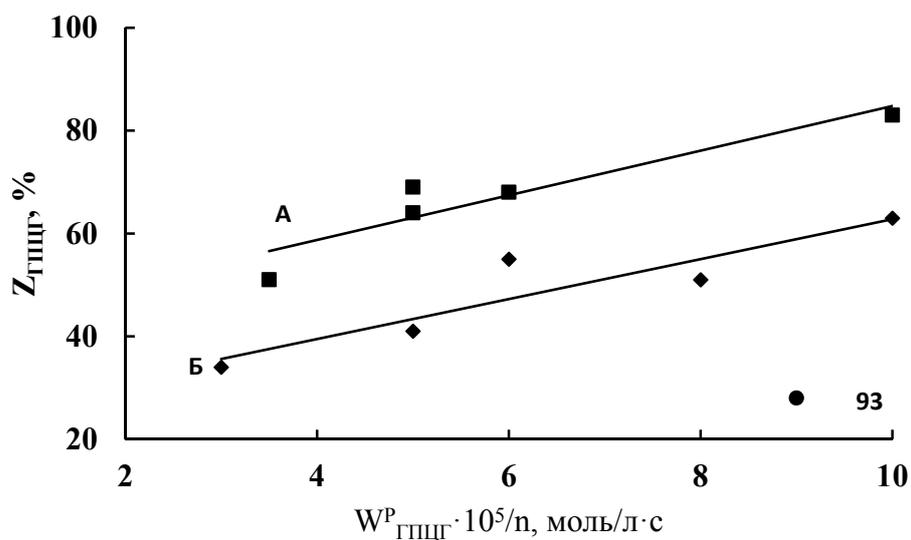


Рис. 3.26. Сопоставление конверсии ГПЦГ и атомной каталитической активности комплексов **2, 15, 51, 52, 54**, (А) и **12, 13, 14, 55, 62** (Б) в разложении ГПЦГ,  $C_{Cat} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Как видно из рис.3.26, исследованные комплексы (за исключением **93**) и в данном случае составляют два семейства (А и Б) с одинаковым наклоном соответствующих прямых. Вместе с тем, какую-либо общность, обусловленную составом и строением комплексов, образующих эти семейства, выявить не удастся.

Поскольку разложение ГПЦГ проводилось в отсутствие кислорода, который может конкурировать за координационные места металлокомплексного катализатора, представлялось интересным сопоставить скорости разложения ГПЦГ ( $W^P_{GPCG}$ ) и скорости его образования ( $W^0_{GPCG}$ ) при окислении ЦГ воздухом (см. раздел 3.2) в присутствии соответствующих комплексов (см. табл. 3.4 и 3.6).

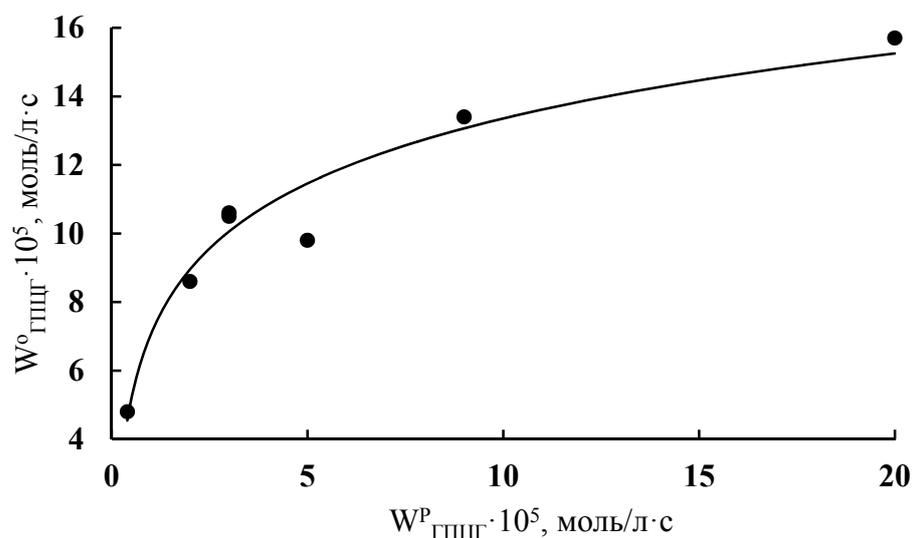


Рис. 3.27. Сопоставление скоростей образования ГПЦГ при окислении циклогексена воздухом и разложении ГПЦГ в оксидате циклогексена в присутствии исследованных комплексов ( $C_{Cat} = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л).

Оказалось (рис. 3.27), что между этими величинами есть тесная связь ( $W^O_{GPC} = 2,7 \ln W^P_{GPC} + 7,1$ ;  $R^2 = 0,95$ ) в случае, когда в обеих реакциях  $C_{Cat} = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л и можно было бы обоснованно допустить, что образование и разложение ГПЦГ (образование и разрыв связи O-O) происходят на одном и том же "каталитическом центре".

Однако, при сопоставлении тех же скоростей  $W^O_{GPC}$  со скоростями  $W^P_{GPC}$  при  $C_{Cat} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л (рис. 3.28) наблюдаются (в первом приближении) два семейства комплексов (исключая точку, соответствующую комплексу **51**), скорости  $W^O_{GPC}$  и  $W^P_{GPC}$  для которых связаны также логарифмическими зависимостями. Изложенное приводит к выводу о необходимости дополнительного исследования механизмов активации изученными комплексами связей O-O.

В этой связи, нам представлялось интересным сопоставить скорости разложения ГПЦГ ( $W^P_{GPC}$ ) и пероксида водорода.

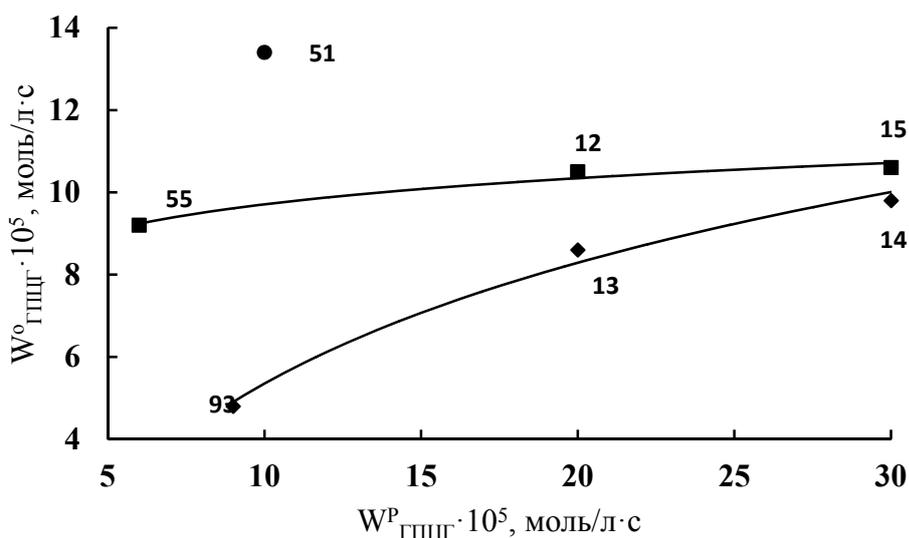


Рис. 3.28. Сопоставление скоростей образования ГПЦГ при окислении циклогексена воздухом ( $C_{\text{Cat}}=2 \cdot 10^{-4}$  моль/л) и разложения ГПЦГ в оксидате циклогексена ( $C_{\text{Cat}}=5 \cdot 10^{-4}$  моль/л) в присутствии исследованных комплексов.

Поскольку последняя определялась методом волюмометрии (см. Приложение, табл. 3П), обозначим её  $W_{O_2}$ . Отметим, кстати, что комплексы **54** и **52**, неактивные в окислении ЦГ при  $60^\circ\text{C}$  (см. табл. 3.4), не катализируют и разложение  $\text{H}_2\text{O}_2$  при  $25^\circ\text{C}$  (см. Приложение, табл. 3П).

В соответствии с рис. 3.29, можно констатировать, что есть определенная связь между скоростями  $W^P_{\text{ГПЦГ}}$  и  $W_{O_2}$ . Вместе с тем, как и при сопоставлениях  $Z_{\text{ГПЦГ}}-W^P_{\text{ГПЦГ}}$  (рис. 3.25) и  $W^O_{\text{ГПЦГ}}-W^P_{\text{ГПЦГ}}$  (рис. 3.27 и 3.28), "распределение" изученных комплексов по соответствующим "семействам" и наличие таких семейств, в заметной степени определяется начальной концентрацией, составом и строением металлокомплексного катализатора разложения ГПЦГ.

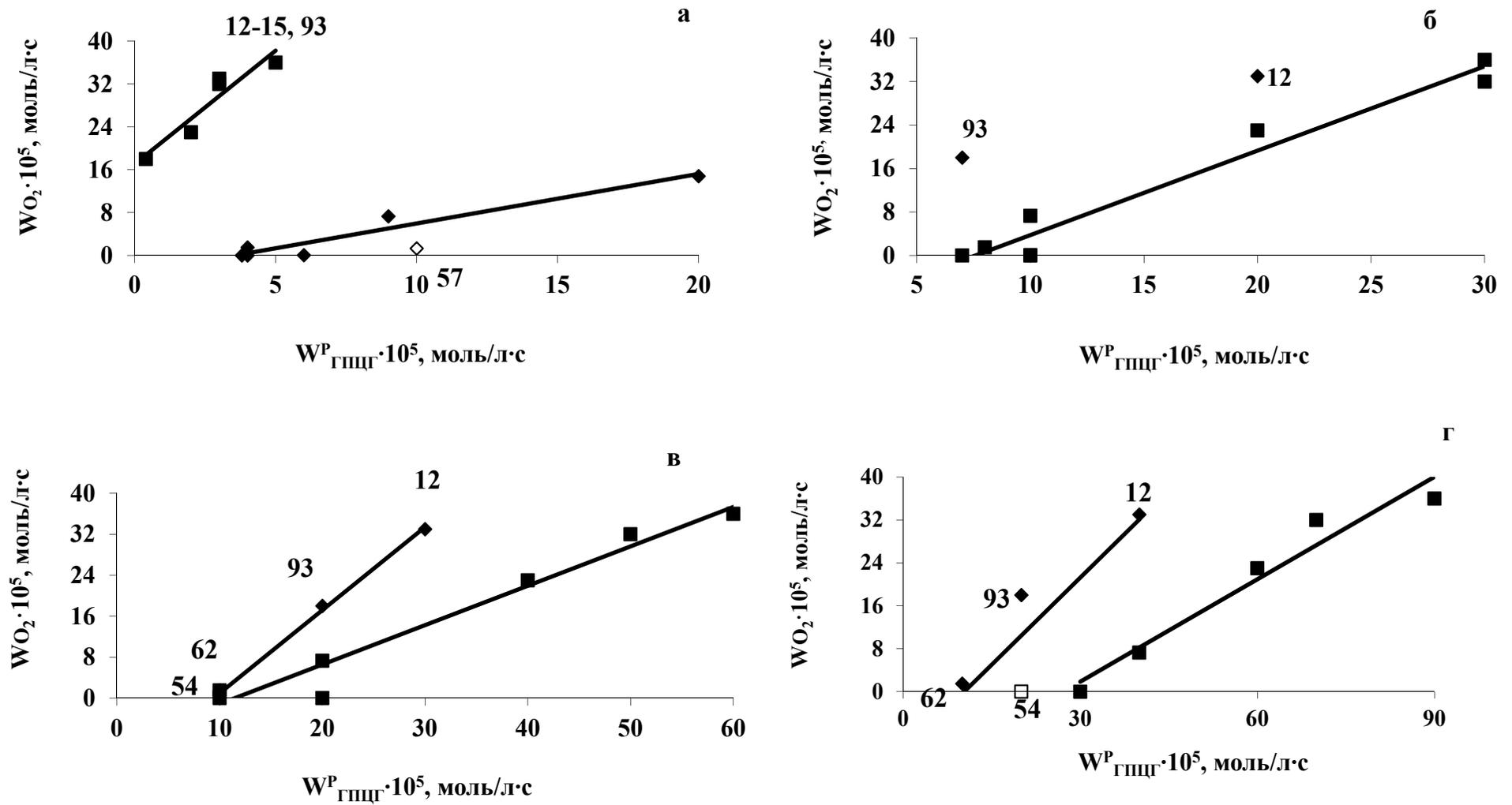


Рис. 3.29. Сопоставление скорости выделения кислорода ( $W_{O_2}$ ) при разложении пероксида водорода ( $C_{Cat} = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $25^\circ\text{C}$ ) и скорости разложения гидропероксида циклогексена [ $C_{Cat} = 2 \cdot 10^{-4}$  (а),  $5 \cdot 10^{-4}$  (б),  $1 \cdot 10^{-3}$  (в) и  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л (г),  $60^\circ\text{C}$ ] в присутствии исследованных комплексов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы следующие химические реактивы: *изо*-пропиловый спирт (ч), гидроксиламин солянокислый (ч), калия иодид (чда), уксусный ангидрид (чда), тиосульфат натрия (фиксанал), хлорбензол (ч), циклогексен (ч), бензальдегид (ч), N-бромсукцинимид (ч), нитрат серебра (ч), циклогекс-2-енон (Acros).

**Дибензиловый эфир** (ДБЭ) очищали вакуум-перегонкой в атмосфере аргона, отбирая фракцию, выкипавшую в интервале 110-112°C при 5 мм рт. ст. ( $n_D^{20} = 1,5627$  [151]).

**Бензальдегид** (ч) отмывали от бензойной кислоты 10%-ным раствором бикарбоната натрия, затем водой до нейтральной реакции, сушили прокаленным сульфатом магния и фракционировали в вакууме в атмосфере аргона, отбирая фракцию, выкипавшую в интервале 59-60°C при 7 мм рт.ст.

Технический **хлорбензол** обрабатывали концентрированной серной кислотой, согласно [152]. Промывали водой до нейтральной реакции и сушили над безводным хлоридом кальция. Перегоняли над фосфорным ангидридом, собирая фракцию, выкипавшую в интервале 131-132°C.

**Циклогексен** квалификации ч, не содержащий пероксидов, перегоняли при атмосферном давлении над гидрохиноном, собирая фракцию, выкипавшую в интервале 83-84°C.

**Оксид циклогексена** получали его эпоксидированием надбензойной кислотой, согласно [153]. К 100 мл эфирного раствора, содержащего 51 г (0,37 моль) надбензойной кислоты осторожно, при 0°C, прибавляли 28,7 г (35,4 мл, 0,35 моль) циклогексена. Раствор при сильном перемешивании оставляли на 24 часа при 0°C. По окончании эпоксидирования реакционный раствор три раза промывали 10%-ным раствором гидроксида натрия, сушили сульфатом магния и фракционировали, отбирая фракцию в интервале 131-132°C.

Выход 25 г (73%).

**Надбензойную кислоту** получали согласно [154]. В литровой круглодонной колбе, снабженной мешалкой, термометром и капельной

воронкой, охлаждали до 8°C раствор 60 г (1,5 моль) гидроксида натрия в 265 мл воды. При сильном перемешивании прибавляли при 8-10°C последовательно 85 г (0,75 моль) 30%-ной перекиси водорода и 300 мл 96%-ного этанола, а затем по каплям 68 г (56 мл, 0,5 моль) бензоилхлорида. Выпавший осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре, фильтрат помещали в делительную воронку, в которой находилось 100 мл эфира и 150 г измельченного льда. Подкисляли 10%-ной серной кислотой по метилоранжу и разбавляли водой до почти полного растворения выпавшего сульфата натрия. Водный слой отделяли и еще 2 раза извлекали эфиром (по 50 мл). Осадок со стеклянного фильтра растворяли в 500 мл ледяной воды, фильтровали и обрабатывали так же, как и фильтрат. Эфирные растворы объединяли, промывали водой и затем 3 раза (по 60 мл) 40%-ным раствором сульфата аммония, сушили над сульфатом натрия и сохраняли в холодильнике.

Перед использованием для эпоксидирования в эфирном растворе определяли содержание надбензойной кислоты йодометрически, как описано ниже.

**Циклогексен-3-ол** получали, согласно [155], аллильным бромированием циклогексена N-бромсукцинимидом (NBS) с последующим ацетоксилированием ацетатом серебра и гидролизом водно-спиртовым раствором едкого натра.

Растворяли 7,55 г (0,05 моль) ацетата циклогексена в 20 мл этанола и добавляли 11 мл 35%-го водного раствора гидроксида натрия и перемешивали 4 часа. Образовавшийся циклогексен-3-ол экстрагировали пятью порциями хлороформа по 15 мл каждая, а затем хлороформный экстракт сушили поташем. Хлороформ отгоняли, а остаток перегоняли в вакууме, собирая фракцию с температурой кипения 78-80°C при 20 мм рт. ст.

Получено 4,2 г (0,043 моль) циклогексен-3-ола,  $n_D^{20}=1,4858$  (85%).

**3-Бромциклогексен** [153]. Растворяли 41 г (50,5 мл, 0,5 моль) циклогексена в 500 мл четыреххлористого углерода, предварительно перегнанного над фосфорным ангидридом, добавляли 89 г (0,5 моль) NBS,

высушенного над фосфорным ангидридом и 1 г азодиизобутиронитрила. Эту смесь осторожно нагревали в круглодонной колбе с обратным холодильником до тех пор, пока не начиналась реакция, что обнаруживалось по выделению тепла (сильное вскипание). Когда NBS переходил в сукцинимид (всплывает на поверхности), нагревание до кипения продолжали еще 10 мин для полноты реакции.

После охлаждения реакционной смеси, сукцинимид отфильтровывали и промывали небольшим количеством четыреххлористого углерода. Фильтраты объединяли и растворитель отгоняли в слабом вакууме на водяной бане.

Полученный 3-бромциклогексен очищали, перегоняя в вакууме (Т.кип. = 75°C при 16 мм рт. ст.).

Выход 20 г (25%).

**Ацетат серебра** [156]. 17 г (0,1 моль) нитрата серебра растворяли в дистиллированной воде и добавляли водный раствор 11 г (0,13 моль) ацетата натрия. Осадок отфильтровывали и трижды промывали ледяной уксусной кислотой. Получено 16 г (0,096 моль) ацетата серебра.

**Ацетокси-3-циклогексен** [156]. 16 г (0,096 моль) ацетата серебра растворяли в 100 мл уксусной кислоты и добавляли 15 г (0,093 моль) 3-бромциклогексена. Реакционную массу перемешивали 24 часа. Осадок бромида серебра отфильтровывали и удаляли на роторном испарителе уксусную кислоту. Остаток перегоняли в вакууме (57-59°C при 9 мм рт. ст.,  $n_D^{15} = 1,461$ ).

Получено 7,55 г (0,054 моль) ацетата циклогексена (выход на прореагировавший 3-бромциклогексен – 58%).

Очистку **пероксида водорода** осуществляли ионообменным способом [157].

К 1,0 л пероксида водорода прибавляли смесь 10 г катионита КУ-2 и 15 г анионита АВ-17 и перемешивали жидкость с помощью магнитной мешалки в течение 15 мин (не более!), после чего жидкость отфильтровывали через

беззольный фильтр.

Ионообменные смолы, применяемые для очистки  $\text{H}_2\text{O}_2$ , предварительно подвергали специальной обработке: смолу загружали в стеклянную колонку и промывали последовательно 10%-ной  $\text{HCl}$  (х.ч.) до отсутствия железа в фильтрате (проба с роданистым аммонием), дистиллированной водой до нейтральной реакции фильтрата, ректифицированным этиловым спиртом до получения бесцветного фильтрата и снова водой до исчезновения запаха спирта. Катионит подсушивали на воздухе, а анионит дополнительно обрабатывали 5%-ным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (или  $\text{NaOH}$ ) (х.ч.) до полного отсутствия хлорид-ионов в фильтрате, а затем дистиллированной водой.

Очистку **1,4-диоксана** проводили согласно [152].

Диоксан (1,0 л) встряхивали с твердым едким кали для удаления воды и перекисей. При этом щелочь прибавляли небольшими порциями до прекращения растворения. Слой диоксана отделяли и сушили свежей порцией твердого едкого кали. Затем диоксан переливали в сухую колбу и нагревали его 3-4 ч с 10-15 г металлического натрия. Операцию очистки считали законченной, если часть металлического натрия при этом оставалась неизменной (если весь натрий прореагировал, то добавляли новую порцию и продолжали высушивание). Затем диоксан перегоняли с колонкой высотой 30-40 см.

#### **Общая методика окисления.**

Окисление субстратов (50 мл) проводили при атмосферном давлении в термостатированном стеклянном реакторе барботажного типа емкостью 100 мл, снабженном обратным холодильником и краном для отбора проб. Температура поддерживалась с точностью  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ , подача воздуха – до 10 мл/мин.

В процессе окисления в оксидате определяли гидропероксиды йодометрически [153], БА – методом оксимирования, БК – алкалиметрически, согласно [158]; методом ГЖХ определяли содержание ББ, БА, БК, БС, ОЦГ,

ЦГола и ЦГона.

### **Определение гидропероксидов.**

В колбу Эрленмейера емкостью 200 мл, снабженную пришлифованной пробкой, помещали 0,5 мл оксидата. Добавляли 1 г йодида калия, 10 мл уксусного ангидрида и встряхивали до полного растворения йодида калия. Через 10 мин реакционную смесь разлагали 70 мл воды, далее энергично встряхивали колбу в течение 30 с. Выделившийся йод оттитровывали 0,05N раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала в качестве индикатора.

Содержание гидропероксида рассчитывали по формуле:

$$C_{гп} = \frac{N \cdot V}{2V_1} \text{ моль/л}$$

где N – нормальность тиосульфата натрия,

V - объем тиосульфата натрия, пошедшего на титрование, мл,

V<sub>1</sub> – объем пробы, мл.

### **Совместное определение бензальдегида и бензойной кислоты.**

Для потенциометрического титрования использовали иономер универсальный И-130 со стеклянным электродом ЭСЛ-63-07 и в качестве электрода сравнения был взят проточный хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М31, корпус которого заполнен насыщенным раствором КСl.

В химический стакан емкостью 50 мл, содержащий 20 мл *изо*-пропилового спирта и 10 мл 0,5N гидроксилamina солянокислого прибавляли 0,5 мл оксидата и при перемешивании магнитной мешалкой титровали 0,5N раствором гидроксида натрия. Содержание бензальдегида и бензойной кислоты рассчитывали по формулам:

$$N_{БА} = \frac{N \cdot V}{0,5}, \quad N_{БК} = \frac{N \cdot (V' - 10)}{0,5},$$

где N – нормальность рабочего раствора NaOH.

Контроль расхода NaOH осуществляли по точкам эквивалентности для бензальдегида (pH 3,6) (V) и бензойной кислоты (pH 9,8) (V').

Идентификацию и определение концентрации продуктов окисления в

оксидате проводили на хроматографе ЛХМ–60, детектор – пламенно-ионизационный, скорость подачи гелия 30 см<sup>3</sup>/мин, скорость ленты – 720 мм/час,  $t_{исп.} = 280^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{дет.} = 200^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{кол.} = 100\text{-}180^{\circ}\text{C}$  (программирование 16<sup>o</sup>C/мин), колонка 2000×3мм с 5% ДС–550 на Хромотоне N–AW–НМДС.

Перед хроматографированием в пробу добавляли трифенилфосфин для разложения гидропероксидов и пропускали через колонку с силикагелем для удаления катализатора.

Определение проводили методом внутреннего стандарта с предварительным расчетом поправочных коэффициентов [159]. В качестве внутреннего стандарта использовали додекан/октадекан.

Поправочные коэффициенты определяли по формуле:

$$K = \frac{S_{см} \cdot C_i}{S_i \cdot C_{см}}$$

где  $S_{ст.}$ ,  $S_i$  - площадь пика стандартного вещества и компонента, входящего в состав смеси, соответственно;

$C_{ст.}$ ,  $C_i$  - концентрации стандарта и компонента соответственно.

В результате получены следующие значения поправочных коэффициентов:

$$K_{ОЦГ} = 1,05 \pm 0,06; K_{ЦГола} = 1,20 \pm 0,02$$

$$K_{БА} = 1,20 \pm 0,05; K_{ЦГона} = 1,00 \pm 0,04$$

Концентрацию компонента в анализируемой смеси находили по формуле

$$C_i, \% = \frac{S_i \cdot K_i}{S_{см}} \cdot R \cdot 100$$

где  $K_i$  – поправочный коэффициент  $i$ -го компонента,

$R$  – отношение массы стандарта к массе анализируемой смеси.

**Степень превращения ДБЭ и ЦГ в анализируемые продукты**

рассчитывали по формулам:

$$S_{\text{ДБЭ}}, \% = \frac{C_{\text{ГП}} + 0,5C_{\text{БА}} + 0,5C_{\text{БК}}}{C_{\text{ДБЭ}}} \cdot 100$$

$$S_{\text{ЦГ}}, \% = \frac{C_{\text{ГП}} + C_{\text{ОЦГ}} + C_{\text{ЦГол}} + C_{\text{ЦГон}}}{C_{\text{ЦГ}}} \cdot 100$$

Селективность по определяемым продуктам рассчитывали по формуле:

$$Z_i, \% = \frac{C_i}{\sum_i C_i} \cdot 100$$

### **Общая методика разложения гидропероксидов.**

Оксидат ДБЭ получали его жидкофазным окислением в присутствии марганцевого комплекса  $\text{Mn}_6\text{O}_2\text{Piv}_{14}$  ( $60^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{возд.}}=600$  мл/мин,  $C_{\text{Cat}}=2 \cdot 10^{-4}$  моль/л). Профильтрованный через силикагель оксидат содержал, наряду с ГП ( $0,23 \div 0,47$  моль/л), БА ( $0,10 \div 0,40$  моль/л) и БК ( $0,18 \div 0,51$  моль/л).

Разложение (25 мл) проводили при атмосферном давлении в термостатированном стеклянном реакторе барботажного типа емкостью 50 мл, снабженном обратным холодильником. Температура поддерживалась с точностью  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ . Перемешивание осуществляли, барботируя через систему предварительно очищенный от кислорода аргон.

В процессе разложения в растворе определяли гидропероксиды йодометрически, БА и БК – потенциометрически при их совместном присутствии, как описано выше.

Влажный ДБЭ получали интенсивным встряхиванием его с водой с последующим отстаиванием в течение суток.

Титрованные растворы готовили, согласно [160].

### **Определение скорости разложения пероксида водорода [161].**

В ячейку-реактор волюмометрической установки последовательно вводили рассчитанные количества катализатора, затем добавляли раствор пероксида водорода, момент введения которого считали началом реакции. В ходе реакции через определенные промежутки времени определяли (при

помощи газовой бюретки с уравнителем) объем ( $V_{O_2}$ ) выделившегося кислорода. Затем, по значениям  $V_{O_2}$ , в зависимости от времени ( $t$ , с), строили кинетические кривые газовыделения.

Скорость выделения кислорода определяли по формуле:

$$W_{O_2} = \Delta V / \Delta t \cdot 24,5 \cdot 25 \text{ (моль/л}\cdot\text{с)},$$

где,  $\Delta V$  – объем выделившегося кислорода (мл за время  $\Delta t$ ),

25 – общий объем реагирующей смеси (мл),

24,5 – поправочный коэффициент перевода объема кислорода к нормальным условиям.

Скорости, порядки, константы скорости реакций, константы Михаэлиса-Ментен рассчитывали согласно [162].

## ВЫВОДЫ

Выявленные особенности жидкофазного окисления дибензилового эфира (ДБЭ) и циклогексена (ЦГ) кислородом воздуха, а также разложения соответствующих моногидропероксидов (ГП и ГПЦГ) в присутствии моно- и полиядерных карбоксилатных и карбоксилат-пиразолатных комплексов Co(II,III), Cu(II), Ni(II), Fe(II,III), Cr(III), Mn(II,III), Pd(II) и Zn(II), позволяют сделать следующие выводы:

1. При малых степенях последовательных превращений ( $Z_{\text{ДБЭ}} \leq 15\%$ ) ДБЭ → ГП → БА → БК в жидкофазном окислении воздухом в присутствии изученных карбоксилатных комплексов 3d металлов, активация указанных субстратов и интермедиатов реализуется на одном и том же металлоцентре, а каталитические циклы образования БА и БК включают фрагменты альтернативных маршрутов.
2. Каталитические системы, формирующиеся из пивалатных комплексов в процессе жидкофазного окисления ДБЭ, характеризуются сходными механизмами активации ДБЭ и ГП, а в инертной атмосфере с одинаковой скоростью (близкой к некаталитической) проводят дегидратацию ГП до БА и различия между катализаторами этой реакции проявляется лишь при наличии кислорода. В таких условиях практически не реализуются альтернативные маршруты дегидратации ГП до бензилбензоата (ББ) и окисления БА гидропероксидом до БК с образованием полуацетала PhCH(OH)OCH<sub>2</sub>Ph (ПА).
3. Дегидратацию ГП до БА либо гидропероксида циклогексена (ГПЦГ) до ЦГона можно представить как синхронные окислительно-восстановительные процессы, реализуемые через шестичленные переходные состояния с участием координированных металлокомплексом доноров протона (например, H<sub>2</sub>O, БК, ПА, БС, ЦГол). Вместе с тем, ББ и ЦГон могут быть продуктами окисления ПА и ЦГола соответствующими гидропероксидами, которые, в свою очередь, трансформируются в ПА и ЦГол, т.е. эти спирты являются сокатализаторами дегидратации ГП до ББ и ГПЦГ до ЦГона.

4. Аппроксимации величин конверсии ДБЭ и селективностей по продуктам его жидкофазного окисления, начальными скоростями накопления продуктов в присутствии би- и трёхъядерных комплексов кобальта и меди, металлоостов которых сформирован посредством пивалатных ( $\mu$ -Piv) либо 3,5-диметилпиразолатных ( $\mu$ -dmpz) мостиков, могут способствовать своеобразной «классификации» исследуемых комплексов для выявления основных факторов, определяющих их каталитические свойства в обсуждаемой реакции.
5. В жидкофазном окислении ЦГ воздухом в присутствии  $\mu$ 3-оксотриметалл-гексапивалатов Co, Cr, Fe и Ni, ГПЦГ является своеобразным «узловым» интермедиатом, «обеспечивающим» альтернативные каталитические циклы окисления ЦГ до ЦГона и ЦГола, образующихся на одном и том же «каталитическом центре».
6. В ряду моно- и полиядерных пивалатов Co(II,III), увеличение нуклеарности, как правило, приводит к росту скорости и глубины окисления ЦГ, а также селективности по продуктам его превращений. При этом увеличивается и атомная каталитическая активность комплексов, что указывает на возможность реализации комплексов-интермедиатов (переходных состояний), «активные центры» которых включают два и более атома металла.
7. Сложность кинетики разложения ГПЦГ в оксидах ЦГ, полученных в присутствии моно- и полиядерных пивалатов Co(II,III), обусловлена, вероятно, не только альтернативными маршрутами, но и взаимодействием (в т.ч. пассивацией) исходных комплексов с компонентами оксида. Рост нуклеарности исходного комплекса приводит, в данном случае, к увеличению концентрации "активных центров". Активация связей O-O молекул ГПЦГ и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> изученными комплексами реализуется на одних и тех же «каталитических центрах».

## ЛИТЕРАТУРА

1. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы / В. В. Гончарук, Г. Л. Камалов, Г. В. Ковтун и др. – К.: Наукова думка, 2002. – 541с.
2. Порай-Кошиц М. А. Кристаллохимия и стереохимия карбоксилатов. Стереохимическая систематика одноосновных карбоксилатов и факторы, определяющие структурную функцию карбоксилатных лигандов в комплексах переходных металлов / М. А. Порай-Кошиц // Итоги науки и техники, Сер. кристаллохимия. – М. – Т.15, 1981. – С. 3-129.
3. Богатский А. В. Мезо- и макрогетероциклы / А. В. Богатский; Избр. тр. – Киев: Наук. думка. – 1986. – 203с.
4. Ямасито. Гидролиз бензилхлорида и  $\alpha$ -хлорметилнафталина / Ямасито, Симамура // Кагё кагаку дзасси. – 1958. – Т.61, N 4. – С.1185-1189.
5. Rieche A. Spalting von Benzyläthern in flüssiger Phase / A. Rieche, H. Seeboth // Chem. Techn. – 1961. – N 11. – S. 614-615.
6. Laftoxidation av toluen i vätskefas ger bensoesyra // Kemikaliefaket. – 1967. – V.26, N 10. – P. 264-266.
7. Pat. 4514577 США, C07C39/14 Chemical process for preparing di-ortho benzyl phenols/ A.H. Filbey, H.G. Braxton, B.R. Meltsner; № US 06/434.827; заявл. 15.10.82; опубл. 30.04.85.
8. Торосян Г.О. N-алкилирование ацетамида / Г.О. Торосян, Н. К. Тагмазян, А.Т. Бабаян // Журн. орган. химии. –1984. – 20, № 3. – С.506-511.
9. Заявка 60-32740, Япония. // Т. Цутому, К. Мицумасо, И. Киетака и др.; опубл.19.02.85.
10. Братус И.Н. Химия душистых веществ / И.Н. Братус – М.: Пищевая промышленность, 1979. – 126с.
11. Эфрос Л.С. Химия и технология ароматических соединений в задачах и упражнениях / Л.С. Эфрос, И.Т. Квитко – Л.: Химия, 1971. – 496 с.
12. Беликов В.Г. Фармацевтическая химия / В.Г. Беликов – М.: Высшая школа, 1985. – 768 с.

13. Ионас Р.Э. Новое производство бензойной кислоты/ Р.Э. Ионас, Н.Д. Серебрянников // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1976. – № 9. – С.23-25.
14. Rieche A. Isolierung von Dibenzyläther hydroperoxid aus den peroxygenaten von benzylalkogol und Dibenzylater / A. Rieche, H. Leyfart, F. Braud // Liebig's Annalen Chemie. – 1969. – V. 725. – S.93–98.
15. Yiqiang Wen. A large-scale continuous-flow process for the production of adipic acid *via* catalytic oxidation of cyclohexene with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / Wen Yiqiang , Xiangyu Wang, Huijuan Wei, Baojun Li et al. // Green Chem. – 2012. – N 14. – P. 2868-2875.
16. Yonghai Cao. Selective Allylic Oxidation of Cyclohexene Catalyzed by Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes / Cao Yonghai, Hao Yu, Feng Peng, and Hongjuan Wang/ ACS Catal. – 2012. – N 2. – P. 2446–2451.
17. Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами / Мастерс К.; [пер. с англ. Ю. И. Ермаков]. – М.: Мир, 1983. – 300 с.
18. Bregtault J.-M. Transition-metal complexes for liquid-phase catalytic oxidation: some aspects of industrial reactions and emerging technologies / J.-M. Bregtault // Dalton Transactions – 2003. – P. 3289-3302.
19. Жидкофазное окисление непредельных соединений в окиси олефинов / Р.В. Кучер, В.И. Тимохин, И.П. Шевчук, Я.М. Васютын – К.: Наукова думка, 1986. – 160 с.
20. Новые процессы органического синтеза / [под ред. С.П. Черных] – М.: Химия, 1989. – 400 с.
21. Денисов Е.Т. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений / Е.Т. Денисов, И.Н. Мицкевич, В.Г. Агабеков – Минск: Наука и техника, 1975. – 381с.
22. Чихичин Д.Г. Синтезы на основе дибензилового эфира/ Д.Г. Чихичин, Г.Л. Камалов – О., 1988. – 37с. – Деп. в ВИНТИ 19.10.88, № 7530-13В88.
23. Чихичин Д.Г. Каталитические синтезы на основе дибензилового эфира: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03 / Дмитрий Герасимович Чихичин. – О., 1987. – 159с.

24. Коцеруба В.А. Металлокомплексные катализаторы эпокси́рования гидропероксидами / В.А. Коцеруба, Д.Г. Чихичин, Г.Л. Камалов – О., 1997. – 42с. – Деп. в НИИТЭХИМ, г. Черкассы 03.03.97, №24-хп97.
25. Сапунов В.Н. Эпокси́рование циклогексена молекулярным кислородом в присутствии ацетилацетоната молебденила/ В.Н. Сапунов, И.А. Крылов, С.П. Лаврова // Проблемы катализа. Труды МХТИ, 1978. – №99. – С.112-117.
26. Каталитическое окисление циклогексена молекулярным кислородом/ В.Н. Сапунов, И.А. Крылов, И.Ю. Литвинцев и др. // Основы органической химии и нефтехимия. – Ярославль, 1981. – вып.15. – С. 47-56.
27. Lyons J.E. The stereoselective oxidation of cyclohexene to cis-1,2-epoxycyclohexane-3-ol in the presence of  $[C_5H_5V(CO_4)]$  / J.E. Lyons // Tetrahedron Letters. – 1974. – N 32. – P. 2737-2738.
28. Direct epoxy alcohol synthesis from cyclic olefins using  $O_2$  and  $VO(acac)_2$ -AIBN catalyst system / K. Kaneda, K. Jitsukawa, T. Itoh and S. Teranishi // Journal of Organic Chemistry. – 1985. – V. 5. – P. 3004-3009.
29. Кинетика и механизм реакций жидкофазного окисления циклогексена. I. Эпокси́рование циклогексена гидропероксидом циклогексена / И. А. Крылов, И.Ю. Литвинцев, В.Н. Сапунов, Н.Н. Лебедев // Кинетика и катализ. – 1982. – Т. 23. № 4. – С.858-861.
30. Каталитическое окисление циклогексена кислородом/ С.П. Белов, С.А. Низова, Р.Н. Федорова, В.В. Митина // Журнал прикладной химии. – 1989. – Т. 62. №2. – С. 353-357.
31. Окисление циклогексена кислородом воздуха в присутствии бинарной каталитической системы / Р.И. Федорова, С.А. Низова, П.С. Белов и др. // Журнал прикладной химии. – 1989. – Т. 62. № 6. – С. 1299-1302.
32. Баевский М.Ю. Кинетика и механизм реакций жидкофазного окисления циклогексена. V. Окисление циклогексена в присутствии биметаллических катализаторов/ М.Ю. Баевский, И.Ю. Литвинцев, В.Н. Сапунов // Кинетика и катализ. – 1988. – Т. 29. № 3. – С. 575-580.
33. Flussigphasenoxydation von cyclohexen in gegenwart von kombinationen von

verbindungen verschiedener metalle / H.F. Bolder, J. Dahlmann, H.-J. Hamann, E. Hoft // Journal für Praktische Chemie. – 1982. – Vol. 324, N 4. – P. 526-536.

34. Крылов И.А. Кинетика и механизм реакций жидкофазного окисления циклогексена. III. Совместный катализ соединениями кобальта и молибдена / И.А. Крылов, И.Ю. Литвинцев, В.В. Сапунов // Кинетика и катализ. – 1983. – Т. 24, № 1. – С. 575-580.

35. Баевский М.Ю. Кинетика и механизм реакций жидкофазного окисления циклогексена. IV. Разложение гидропероксида циклогексена в присутствии биметаллических катализаторов / М.Ю. Баевский, И.Ю. Литвинцев, В.Н. Сапунов // Кинетика и катализ. – 1988. – Т. 29, № 3. – С.571-574.

36. Окисление циклогексена кислородом воздуха / Р.Н. Федорова, П.С. Белов, В.В. Митина, Л.П. Тюгаева // Нефтехимия. – 1989. – Т. 29, № 4. – С. 516-519.

37. Satoru T.  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{RCO}_2)_6\text{L}_3]^+$  - catalyzed epoxidation of olefinic alcohol acetates by molecular oxygen/ T. Satoru, I. Koh, M. Mesatsu // Journal of the American Chemical Society. – 1982. –Vol. 104, N 23. – P. 6450-6452.

38. Hage J.P. Iron(II)-Indused activation of dioxygen for oxygenation of cyclohexene and metyl linoleat and initiation of the autoxidation of 1,4-cycloheadiene / J.P. Hage, J.A. Powell, D.T. Sawyer // Journal of the American Chemical Society. – 1995. – Vol. 117. – P. 12897-12898.

39. Vanadium diboride catalyzed oxidation of cyclooctene by molecular oxygen: Kinetic study / Yuriy B. Trach, Lidia V. Bulgakova, Oksana I. Makota et al. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2009. – Vol. 302. – P.124–128.

40. Bhattacharjee Samiran. Comparison of Co with Mn and Fe in LDH-hosted Sulfonato-Salen Catalysts for Olefin Epoxidation / Samiran Bhattacharjee, Dines Trevor J. and Anderson James A. // Journal of Physical Chemistry. C. – 2008. – Vol. 112, N 36. – P.14124-14130.

41. Solvent-free allylic oxidation of cycloolefins over mesoporous CrMCM-41 molecular sieve catalyst at 1 atm dioxygen / Dapurkar Sudhir E., Kawanami Hajime, Komura Kenichi et al. // Applied Catalysis A: General. – 2008. – Vol. 346. – P.112–116.

42. Dhakshinamoorthy Amarajothi. Aerobic oxidation of cycloalkenes catalyzed by iron metal organic framework containing N-hydroxyphthalimide / Amarajothi Dhakshinamoorthy, Mercedes Alvaro, Hermenegildo Garcia // *Journal of Catalysis*. – 2012. – Vol. 289. – P. 259–265.
43. Krishna Mohan Jinka. Epoxidation of cycloalkenes with cobalt(II)-exchanged zeolite X catalysts using molecular oxygen/ Jinka Krishna Mohan, Jince Sebastian, Raksh Vir Jasra // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2007. – Vol. 274. – P. 33–41.
44. Chiral Co(II) Metal–Organic Framework in the Heterogeneous Catalytic Oxidation of Alkenes under Aerobic and Anaerobic Conditions / Giulia Tuci, Giuliano Giambastiani, Stephanie Kwon et al. // *ACS Catal*. – 2014. – N 4. – P. 1032–1039.
45.  $\{[\text{Co}_2(\text{btec})(2,2'\text{-bipy})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  metal–organic framework: Structure and activity in the solvent-free oxidation of cyclohexene with oxygen/ Jianmin Hao, Sijia Li, Limin Han, et al. // *Inorganica Chimica Acta*. – 2014. – Vol. 421. – P. 246–254.
46. Masoud Salavati-Niasari. Host (nanocage of zeolite–Y)/guest (manganese(II), cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes of 12-membered macrocyclic Schiff-base ligand derived from thiosemicarbazide and glyoxal) nanocomposite materials: Synthesis, characterization and catalytic oxidation of cyclohexene / Salavati-Niasari Masoud // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2008. – Vol. 283. – P. 120–128.
47. Masoud Salavati-Niasari. Synthesis, characterization and catalytic oxyfunctionalization of cyclohexene with tert-butylhydroperoxide over a manganese(II) complex covalently anchored to multi-wall carbon nanotubes (MWNTs) / Salavati-Niasari Masoud, Mirsattari Seyed Nezamoddin, Bazarganipour Mehdi // *Polyhedron*. – 2008. – Vol. 27. – P. 3653–3661.
48. Amir Abdolmaleki. Copper-cationic salphen catalysts for the oxidation of cyclohexene by oxygen / Amir Abdolmaleki, Soheila Rezaei Adariani // *Catalysis Communications*. – 2015. N 59. – P. 97–100.
49. Partha R. A copper(II) complex with rare  $\mu_{1,1,1}$ -azide ligand: Active catalyst for heterogeneous olefin epoxidation / Roy Partha, Dhara Koushik, Manassero Mario,

Banerjee Pradyot// Inorganic Chemistry Communications. – 2008. – Vol. 11. – P. 265–269.

50. Epoxidation of olefins catalyzed by novel Mn(III) and Mo(IV)-Salen complexes immobilized on mesoporous silica gel. Part II: Study of the catalytic epoxidation of olefins / Tatiana Luts, Rene Frank, Wladimir Suprun et al. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2007. – Vol. 273. – P. 250-258.

51. Catalytic oxidation of cyclohexene by molecular oxygen over isopolyoxometalates / Yanyong Liu, Kazuhisa Murata, Megumu Inada et al. // Chemistry letters. – 2004. – Vol. 33. – P. 200-201.

52. Имобилизованные кластеры осмия в процессах жидкофазного окисления циклогексена / С.Н. Холуйская, А.Д. Помогайло, Н.М. Бравая и др. // Кинетика и катализ. – 2003. – Т. 44, № 6. – С. 831-835.

53. Trimanganese Complexes Bearing Bidentate Nitrogen Ligands as a Highly Efficient Catalyst Precursor in the Epoxidation of Alkenes / Byungman Kang, Min Kim, Junseong Lee et al. // Journal of Organic Chemistry. – 2006. – Vol. 71, N 18. – P. 6721-6727.

54. Investigation of catalytic activity of new Co(II) phthalocyanine complexes in cyclohexene oxidation using different type of oxidants / Ayse Aktas, Ece Tugba Saka, Zekeriya Biyiklioglu, Irfan Acar, Halit Kantekin // Journal of Organometallic Chemistry. – 2013. – P. 745-746.

55. Noyori R. Pursuing practical elegance in chemical synthesis / Ryoji Noyori // Chemical Communication. – 2005. – P. 1807-1811.

56. Oxidations by the system ‘hydrogen peroxide– $[\text{Mn}_2\text{L}_2\text{O}_3]^{2+}$  (L = 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane)–oxalic acid’. Part 11. Degradation of dye Rhodamine 6G and oxygenation of cyclohexene / G.B. Shul’pin, Y.N. Kozlov, S.N. Kholuiskaya, M. I. Plieva // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2009. – Vol. 299. – P.77–87.

57. Regioselectivity and Diastereoselectivity in Pt(II)-Mediated “Green” Catalytic Epoxidation of Terminal Alkenes with Hydrogen Peroxide: Mechanistic Insight into

a Peculiar Substrate Selectivity / M. Colladon, A. Scarso, P. Sgarbossa et al. // Journal of American Chemical Society. – 2007. –Vol. 129, N 24. – P. 7680-7689.

58. Ruddy D. A. Kinetics and Mechanism of Olefin Epoxidation with Aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and a Highly Selective Surface-Modified TaSBA15 Heterogeneous Catalyst / Daniel A. Ruddy and Tilley T. Don // Journal of American Chemical Society. – 2008. – Vol. 130, N 33. – P. 11088-11096.

59. Investigation of catalytic activity of cobalt–Schiff base complex covalently linked to the polyoxometalate in the alkene and benzyl halide oxidation with hydrogen peroxide / Mirkhani Valiollah, Moghadam Majid, Tangestaninejad Shahram et al. // Catalysis Communications. – 2008. –Vol. 9. – P. 219–223.

60. Ruben Mas-Balleste. Iron-Catalyzed Olefin Epoxidation in the Presence of Acetic Acid: Insights into the Nature of the Metal-Based Oxidant / Mas-Balleste Ruben and Lawrence Que Jr. // Journal of American Chemical Society. – 2007. – Vol. 129, N 51. – P.15964-15972.

61. McAteer Ben. Catalytic oxidation of cyclohexene by aqueous iron(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in mildly acidic solution: Epoxidation versus allylic oxidation / Ben McAteer, Nicola Beattie, David T. Richens // Inorganic Chemistry Communications. – 2013. – N 35. P. 284–289.

62. Xu-Wei Wu. Preparation of high purity 1,2-diols by catalytic oxidation of linear terminal alkenes with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the presence of carboxylic acids under solvent-free conditions / Xu-Wei Wu, Bin-Dong Li // Chinese Chemical Letters. – 2014. – N 25. – P. 459–462.

63. Immobilisation of oxovanadium(IV), dioxomolybdenum(VI) and copper(II) complexes on polymers for the oxidation of styrene, cyclohexene and ethylbenzene / Mannar R. Maurya, Arya Aarti, Adão Pedro, Pessoa João Costa // Applied Catalysis A: General. – 2008. –Vol. 351. – P. 239–252.

64. Synthesis and characterization of Co(II) and Cu(II) supported complexes of 2-pyrazinecarboxylic acid for cyclohexene oxidation / Pratap Chutia, Shigeru Kato, Toshinori Kojima, Shigeo Satokawa // Polyhedron. – 2009. –Vol. 28. – P. 370–380.

65. Meunier B. Metalloporphyrins as versatile catalyst for oxidation reactions and oxidative DNA cleavage / B. Meunier // *Chemical Reviews*. – 1992. – Vol. 92. – P. 1411–1456.
66. Rutkowska-Zbik D. Quantum Chemical Description of Oxygen Activation Process on Co, Mn, and Mo Porphyrins / D. Rutkowska-Zbik, R. Tokarz-Sobieraj, M. Witko // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2007. – Vol. 3. – P. 914–920.
67. Synthetic and Mechanistic Aspects of a New Method for Ruthenium-Metalation of Porphyrins and Schiff-Bases / Julio S. Reboucas, Elizabeth L. S. Cheu, Caroline J. Ware et al. // *Inorganic Chemistry*. – 2008. – Vol. 47, N 17. – P. 7894–7907.
68. Catalytic oxidation of alkenes by manganese(III) porphyrin-encapsulated Al, V, Si-mesoporous molecular sieves / A. Kalilur Rahiman, K. Rajesh, Bharathi K. Shanmuga et al. // *Inorganica Chimica Acta*. – 2009. – Vol. 362. – P. 1491–1500.
69. Wonwoo N. Zinc (II) complexes and aluminium (III) porphyrin complexes catalyze the epoxidation of olefins by iodozylbenzene / N. Wonwoo, V. Selverstone // *Journal of American Chemical Society*. – 1990. – Vol. 112, N 12. – P. 4977–4979.
70. Mansuy D. In the presence of imidazole, iron- and manganeseporphyrins catalyse the epoxidation of alkenes by alkyl hydroperoxides / D. Mansuy, P. Battioni, J.-P. Renaud // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communication*. – 1984. – N 19. – P. 1255–1257.
71. Amatsu H. Olefin epoxidation catalyzed by sterically bulky metalloporphyrins (metal=Fe, Mn) by use sodium hypochlorite as an oxygen source - a kinetic study / H. Amatsu, T. Ken Miyamoto, Yu Sasaki // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1988. – Vol. 61, N 9. – P. 3193–3198.
72. Epoxidations catalyzed by an ionic manganese(III) porphyrin and characterization of manganese(V, IV)-oxo porphyrin complexes by UV-vis spectrophotometer in ionic liquid solution / Zhang Hong-Jiao, Liu Ye, Lu Yong et al. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2008. – Vol. 287. – P.80–86.

73. Groves John T. Paramagnetic  $^1\text{H-NMR}$  Relaxation Probes of Stereoselectivity in Metalloporphyrin Catalyzed Olefin Epoxidation / John T. Groves, Stephen J. Crowley, Kirill V. Shalyaev // *Chirality*. – 1998. – Vol. 10. – P. 106–119.
74. Kinetics of (Porphyrin)manganese(III)-Catalyzed Olefin Epoxidation with a Soluble Iodosylbenzene Derivative / James P. Collman, Li Zeng, J. H. Wang Hong et al. // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2006. – P. 2707–2714.
75. Harden G. J. Kinetics of the iron porphyrin-catalyzed oxidation of cyclohexene with substituted iodosylbenzenes / G. J. Harden // *Journal of the Chemistry Society. Perkin Transactions 2*. – 1995. – № 10. – P. 1883–1887.
76. Yang Li. Cocatalytic effect of cobalt acetate on aerobic cyclohexene oxidation catalyzed by manganese porphyrin / Yang Li, Xian-Tai Zhou, Hong-Bing Ji // *Catalysis Communications*. – 2012. – № 27. – P. 169–173.
77. Saeed Rayati. Catalytic activity of carbon nanotube supported iron(III) and manganese(III) porphyrins in oxidation of olefins with tert-butyl hydroperoxide: Higher activity of the iron(III) porphyrin / Saeed Rayati, Parisa Jafarzadeh, Saeed Zakavi // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2013. – № 29. – P. 40–44.
78. Xiao Dong Li. Crown ether-appended Fe (III) porphyrin: Synthesis, characterization and catalytic oxidation of cyclohexene with molecular oxygen / Xiao Dong Li, Yuan Cheng Zhu, Ling Juan Yang // *Chinese Chemical Letters*. – 2012. – № 23. – P. 375–378.
79. Скибида И.П. Кинетика и механизм распада органических гидроперекисей в присутствии соединений переходных металлов / И.П. Скибида // *Успехи химии*. – 1975. – Т. 44, № 10. – С. 1729–1747.
80. О роли комплексообразования в реакции каталитического разложения 1-фенилгидропероксида / М.В. Нестеров, В.А. Иванов, Г.Е. Дмитриева, В.М. Потехин // *Кинетика и катализ*. – 1982. – Т. 23, № 6. – С. 1466–1470.
81. Нестеров М.В. Разложение 1-фенилэтилгидропероксида в присутствии смешанного катализатора / М.В. Нестеров, В.А. Иванов, В.М. Потехин // *Кинетика и катализ*. – 1982. – Т. 23, № 6. – С. 1461–1465.

82. Oxygen evolution during the catalytic decomposition of hydroperoxides in the presence of cobalt complexes / T.V. Sirota, S.K. Ivanov, S.K. Tanielyan, A.V. Gagarina // *Oxidation Communications*. – 1988. – Vol. 11, № 1–2. – P. 99–116.
83. Артемов А.В. Каталитическая активность тетразопорфириновых комплексов металлов в реакции жидкофазного окисления тетралина и распада его гидропероксида / А.В. Артемов, Р.А. Борисенков // *Труды 5 Всесоюзной конференции по координационной и физическому химии порфиринов: тезисы докл.* – Иваново, 1988. – С. 173.
84. Qiwen Jiang. Изучение каталитического разложения гидроперекиси кумола с металлопорфиринами / Jiang Qiwen, Cheng Dadian // *Сямэнь дасюэ сюэбао. Цзыжань кэсюэбань, J. Xiamen Univ. Nat. Sci.* – 1984. – Т. 23, № 3. – С. 398–402. – *РЖХим*: 1985. – 17Б4156.
85. Bruce T.C. The mechanism of hydroperoxides O-O bond scission on reaction of hydroperoxides with iron (III) porphyrins / T.C. Bruce, P.N. Balasubramanian, R.W. Lee // *Journal of the American Chemical Society*. – 1988. – Vol. 110, № 23. – P. 7890–7892.
86. Smith J.R. The dynamics of reaction of water-soluble and non-m-oxodimer forming iron(III) porphyrin with tert-butyl hydroperoxide in aqueous solution. 1. Studies using a trap for immediate oxidation products / J.R. Smith, P.N. Balasubramanian, T.C. Bruce // *Journal of the American Chemical Society*. – 1988. – Vol. 110, № 2. – P. 7111–7118.
87. Рубайло В.А. Жидкофазное окисление непредельных соединений / В.А. Рубайло, С.А. Маслов. – М.: Химия, 1989. – 221 с.
88. Матиенко Л.И. Катализ распада ацетилацетонатом никеля / Л.И. Матиенко, И.П. Скибида, З.Н. Майзус // *Известия АН СССР, Сер. Хим.* – 1974. – № 12. – С. 2834–2837.
89. Катализированное ацетилацетонатом хрома (III) разложение кумил- и трет-бутилгидропероксидов / Э.А. Артемова и др.; Горьковский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского. – Г., 1982. – 18 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ 21.05.82, № 610-ХП-Д82.

90. Катализируемое соединениями хрома разложение органических гидропероксидов / Э.А. Артемова и др.; Горьковский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского. – Г., 1985. – 23 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ 06.05.85, № 432-ХП-85Деп.
91. Yadav Ganapati D. Selective decomposition of cumene hydroperoxide into phenol and acetone by a novel cesium substituted heteropolyacid on clay / Ganapati D. Yadav, Navinchandra S. Asthana // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – Vol. 244. – P. 341–357.
92. Катализируемое ацетилацетонатом ванадила разложение органических гидропероксидов / М.К. Щенникова и др.; Горьковский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского. – Г., 1986. – 18 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ 03.11.86, № 1312-ХП-86.
93. Decomposition of tert-butyl hydroperoxide into tert-butyl alcohol and O<sub>2</sub> catalyzed by birnessite-type manganese oxides: Kinetics and activity / Lin Qi, Xingyi Qi, Lili Wang, Lili Feng, Shupeil Lu // *Catalysis Communications*. – 2014. – № 49. – P.6–9.
94. Алжикова Р.М. Кинетические закономерности и состав продуктов каталитического разложения 1-метилциклогексилгидропероксида / Р.М. Алжикова, А.М. Сыроежко, В.А. Проскуряков // *Журнал прикладной химии*. – 1984. – Т. 57, № 8. – С. 1792–1797.
95. Закономерности каталитического распада технического гидропероксида этилбензола / Романов О.В. и др.; Казанский химико-технологический институт им. С.И. Кирова. – Казань, 1988. – 13 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ 20.07.88, № 719-ХП-88.
96. Ингибирующая способность спиртов в реакции каталитического распада кумилгидропероксида / В.Н. Леонов, Г.А. Стожкова, В.М. Леонова и др. // *Кинетика и катализ*. – 1989. – Т. 30, № 2. – С. 462–466.
97. Смурова Л.А. Особенности распада гидропероксидов, катализируемого соединениями Cu(II), в разных растворителях / Л.А. Смурова, Т.Д. Некипелова // *Нефтехимия* – 2008. – Т. 48, № 6. – С. 450–453.
98. Каталитический распад гидропероксида трет-бутила в присутствии органических кислот и ацетилацетоната ванадила / И.Н. Батырин,

Х.Э. Харламинди, А.А. Гайфуллин, Н.М. Лебедева // Нефтехимия. – 1985. – Т. 25, № 2. – С. 244–248.

99. Реакции гидроперекисей. V. Влияние уксусной кислоты и фенола на разложение гидроперекисей при катализе ацетилацетонатами переходных металлов / В.Н. Сапунов, А.Б. Кудрявцев, И.Ю. Литвинцев, Х.М. Диалл // Труды Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева. Проблемы катализа. – 1978. – № 99. – С. 123–127.

100. Шиманска-Бузар Т.  $\mu_3$ -Оксотриметалл-карбоксилаты d-элементов. Электронная структура и каталитические свойства / Т. Шиманска-Бузар, Ю.Ю. Зюлковски // Координационная химия. – 1976. – С. 1172–1192.

101. Szymanska-Buzar T.  $\mu_3$ -Oxotrimetalhexacarboxylates as heterogenized catalysts in hydroperoxide decomposition and olefin epoxidation reactions / T. Szymanska-Buzar, J.J. Ziolkovski // Journal of Molecular Catalysis. – 1981. – Vol. 11, № 2–3. – P. 371–381.

102. Decomposition of cyclohexyl hydroperoxide over transition metal-free zeolite H-beta / Zhiqiang Sun, Jie Xu, Zhongtian Du, Wei Zhang // Applied Catalysis A: General. – 2007. – Vol. 323. – P.119–125.

103. Preparation of copper (II) ion-containing bisimidazolium ionic liquid bridged periodic mesoporous organosilica and the catalytic decomposition of cyclohexyl hydroperoxide / Xi Zheng, Min Wang, Zhiqiang Sun, Chen Chen, Jiping Ma, Jie Xu // Catalysis Communications. – 2012. – № 29. – P. 149–152.

104. Жидкофазное окисление дибензилового эфира воздухом в присутствии некоторых комплексов переходных металлов / Г.Л. Камалов, В.П. Нехорошков, Ю.В. Гавсевиц и др. // Нефтехимия. – 1982. – Т. 22, № 1, – С.788–792.

105. Сравнительная характеристика свойств ряда  $\beta$ -дикетонатов 3d-переходных металлов в жидкофазном окислении дибензилового эфира / В.П. Нехорошков, Г.Л. Камалов, М.Д. Аргирова и др. // Кинетика и катализ. – 1983. – Т. 24, № 6. – С. 1371–1374.

106. Каталитические методы комплексной утилизации дибензилового эфира / Г.Л. Камалов, В.П. Нехорошков, О.А. Левченко и др. // VI Советско-французский семинар по катализу. Сб. докладов. – Москва, 1983. – С. 153–158.
107. Нехорошков В.П. Влияние строения  $\beta$ -дикарбонильных соединений Cu (II) и условий реакции на жидкофазное окисление дибензилового эфира / В.П. Нехорошков, Г.Л. Камалов, О.А. Левченко // Сб. Катализ и катализаторы. – 1984. – Вып. 22. – К.: Наукова думка. – С.94–98.
108. Nekhoroshkov V.P. Comparative analysis of catalytic properties of 3d metal acetylacetonates in liquid-phase oxidation of dibenzyl ether / V.P. Nekhoroshkov, G.L. Kamalov, V.I. Melnik // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1984. – V. 24, № 1-2. – P. 103–106.
109. Eichel F.G. Benzaldehyde by autoxidation of dibenzyl ether / F.G. Eichel, D.F. Othmer // Industrial & Engineering Chemistry. – 1949. – V. 41, № 11. P. 2623–2628.
110. Синтез и строение некоторых  $\mu_3$ -оксогетероядерных пивалатов разновалентных 3d-металлов / А.С. Бацанов, Г.А. Тимко, Ю.Т. Стручков и др. // Координационная химия. – 1991. – Т. 17, № 7. – С. 922–926.
111. Синтез, свойства и строение перхлоратов ( $\mu_3$ -оксо)-гексабензоатотриаминтрихрома (III) // М.Д. Ревенко, А.К. Урсу, М.Д. Мазус и др. // Координационная химия. – 1995. – Т. 21, № 6. – С.463–468.
112. Жидкофазное окисление дибензилового эфира в присутствии гомо- и гетероядерных  $\mu_3$ -оксотриметаллгексапивалатов хрома (III) / В.А. Коцеруба, Д.Г. Чихичин, Г.Л. Камалов и др. // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1999. – Т. 35, № 3. – С. 183–189.
113. Катализ реакций жидкофазного окисления дибензилового эфира и разложения его гидропероксида полиядерными карбоксилатами 3d металлов / Г.Л. Камалов, Д.Г. Чихичин, В.А. Коцеруба и др. // Украинский химический журнал. – 1999. – Т. 65, № 9–10. – С. 86–103.
114. Яновская Л.А. Химия ацеталей / Л.А. Яновская, С.С. Юфит, В.Ф. Кучеров – Москва: Наука, 1975. – 275с.

115. Хенрици-Оливэ Г. Координация и катализ / Г. Хенрици-Оливэ, С. Оливэ; пер. с англ. С.Л. Давыдова. – Москва: Мир, 1980. – 421с.
116. Разложение гидропероксида дибензилового эфира в присутствии гомо – и гетероядерных  $\mu_3$ -оксотриметаллгексапивалатов хрома (III) / В.А. Коцеруба, С.Й. Реут, Д.Г. Чихичин, Г.Л. Камалов // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2001. – Т. 31, № 1. – С. 28-35.
117. Корниш-Боуден Э. Основы ферментативной кинетики / Э. Корниш-Боуден; пер. с англ. Б.И. Курганова. – Москва: Мир, 1979. – 280 с.
118. *Advanced Inorganic Chemistry* / F. A Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann; New York: Wiley, Inc., 1999. – 1376 p.
119. Mehrotra, R.C. *Metal Carboxylates* / R. C. Mehrotra, R. Bohra; London: Acad. press, 1983. – 396 p.
120. Holm R.H. *Structural and Functional Aspects of Metal Sites in Biology* / R. H. Holm, P. Kennepohl, E. I. Solomon // *Chem. Rev.* – 1996. – Vol. 96, № 7. – P. 2239–2314.
121. Lippard, S.J. *Principles of Bioinorganic Chemistry* / S. J. Lippard, J. M. Berg; Mill Valley, CA: Univ. Sci. Books, 1994. – 411 p.
122. Tshuva Y. *Synthetic Models for Non-Heme Carboxylate-Bridged Diiron Metalloproteins: Strategies and Tactics* / Y. Tshuva, S. J. Lippard // *Chem. Rev.* – 2004. – Vol. 104, № 2. – P. 987–1012.
123. Nefedov S. E. Binuclear transition-metal trimethylacetato complexes containing coordinated 3,5-dimethylpyrazole as structural analogues of the active site of natural metalloenzymes / S. E. Nefedov // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2006. – 51, Suppl. 1. – P. S49-S96.
124. Реакции девятиядерного триметилацетатного комплекса никеля(II) с 3,5-диметилпиразолом. Синтез и строение биядерных комплексов  $Ni_2(\mu-OOCCMe_3)_2(\mu-OH_2)(OOCCMe_3)_2(PIRH)_4$ ,  $Ni_2(\mu-OOCCMe_3)_4(PIRH)_2$  и моноядерного комплекса  $Ni(\eta^2-OOCCMe_3)_2(PIRH)_2 \cdot PIRH$ , где  $PIRH = 3,5$ -диметилпиразол / Т.О. Денисова, Г.Г. Александров, О.П. Фиалковский, С.Е. Нефедов // *Журн. неорг. химии.* – 2003. – Т.48, № 9. – С. 1476-1485.

125. Амельченкова Э.В. Синтетическое моделирование активной части природных металлоферментов триметилацетатными комплексами цинка / Э.В. Амельченкова, Т.О. Денисова, С.Е. Нефедов // Журн. неорг. химии. – 2006. – Т. 51, № 8. – С. 1303-1348.
126. Синтез и строение электронодефицитных биядерных триметилацетатных комплексов Co(II) с 3,5-диметилпиразолом - структурных аналогов активной части металлоферментов / Т.О. Денисова, Ж.В. Доброхотова, В.Н. Икорский, С.Е. Нефедов // Журн. неорг. химии. – 2006. – Т.51, № 9. – С. 1454-1459.
127. Синтез и строение трехъядерных пиразолат-мостиковых ацетатов  $M_3(\mu -Dmpz)_4(Hdmpz)_2(OOCMe)_2$  ( $M = Zn, Co$ ;  $Hdmpz = 3,5$ -диметилпиразол) / С.Е. Нефедов, И.В. Прусс, Е.В. Перова, Г.Л. Камалов // Журн. неорг. химии. – 2009. – Т. 54, № 11. – С. 1792-1807.
128. Окисление комплекса хлорида железа(II) с 3,5-диметилпиразолом кислородом воздуха в ацетонитриле и дибензиловом эфире / Е.В. Перова, С.Е. Нефедов, Д.Г. Чихичин, Г.Л. Камалов // Журнал неорг. химии. – 2009. – Т.54, №12. – С. 2018-2028
129. Биядерные комплексы с геометрией «китайского фонарика» — интермедиаты жидкофазного окисления дибензилового эфира кислородом воздуха в присутствии карбоксилатов меди (II) / С.Е. Нефедов, Е.В. Кушан, М.А. Яковлева и др. // Координационная химия. – 2012. – Т. 38, № 3. – С. 233-240.
130. Триметилацетатные комплексы меди (II), содержащие координированный 3,5-диметилпиразол / Т.О. Денисова, Э.В. Амельченкова, И.В. Прусс и др. / Журнал неорг. химии. – 2006. – Т. 51, № 7. – С. 1098–1142.
131. Palladium (II) – rare-earth metal (III) paddlewheel carboxylate complexes. Easy total acetate to pivalate methathesis / Sergei E. Nefedov, Natalia Yu. Kozitsyna, Michael N. Vargaftik, Ilya I. Moiseev // Polyhedron. – 2009. – V. 28. – P. 172–180.
132. Rao V.M. X-Ray crystal structures of some adducts of dimeric copper (II) acetate. Nature of copper-copper interaction / V.M. Rao, D.N. Sathyanarayana, H. Manohar // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1983. – P. 2167-2173.

133. Rap V. M. Synthesis and crystal structure of methanol and acetic acid adducts of copper acetate. Predominance of  $\sigma$ -interaction between the two copper atoms in the dimer / V. M. Rap, H. Manohar // *Inorganica Chimica Acta*. – 1979. V.34. – P. L213–L214.
134. Magneto-structural correlation of dimeric copper (II) carboxylates with pyridyl-substituted nitroyl nitroxides / Y.-H. Chung, H.-H. Wei, G.-H. Lee, Y. Wang // *Inorganica Chimica Acta*. – 1999. – V.293. – P. 30–36.
135. Structural comparison between dimeric copper(II) formate and acetate in pyridine and urea adducts / H. Uekusa, Y. Ohba, Y. Saito et al. // *Acta Crystallographica*. – 1989. – C 45. – P. 377–380.
136. Unusual polymers containing alternating s and d elements connected by bridging pivalate / E. Fursova, O. Kuznetsova, G. Romanenko et al. // *Journal of Cluster Science*. – 2005. – V. 16. – P.319–329.
137. Del Sesto R. E. Copper (II) benzoate nitroxide dimers and chains: Structure and magnetic studies / R. E. Del Sesto, A. M. Arif, J. S. Miller // *Inorganic Chemistry*. – 2000. – V. 39 (21). – P. 4894–4902.
138. Intramolecular versus intermolecular hydrogen bonding of coordinated acetate to organic acids: A neutron, X-ray and database study / G. Vives, S. A. Mason, P. D. Prince et al. // *Crystal Growth & Design*. – 2003. – V.3. – P. 699–704.
139. Образование необычного кластера  $\text{Cu}_4(\mu_4\text{-OH})(\mu\text{-(CF}_3)_2\text{pz})_4(\mu\text{-OOCPh})_2(\mu\text{-OH})_2(\text{OH}_2)(\text{Et}_3\text{NH})[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{Ph}_2]_2$  при термолизе пиразолат-ацетат-мостикового  $\mu$ -аквакомплекса меди в дибензиловом эфире в присутствии кислорода воздуха / С. Е. Нефедов, Е. В. Кушан, М. А. Яковлева и др. // *Журнал неорг. химии*. – 2012. – Т. 57, № 3. – С. 409-418.
140. Гексаядерный комплекс кобальта(III) с псевдокубановым фрагментом  $[\text{Co}_4(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_2]$  металлоостова и сольватной молекулой дибензилового эфира/ С. Е. Нефедов, М. А. Уварова, М. А. Голубничая и др. // *Координационная химия*. – 2014. –Т. 40, № 6 – С. 338–345.
141. Chakrabarty Rajesh. Synthesis, Structure, Spectral and Electrochemical Properties, and Catalytic Use of Cobalt(III)–Oxo Cubane Clusters / Rajesh

Chakrabarty, Sanchay J. Bora , and Birinchi K. Das // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46. – P. 9450–9462.

142. Selective oxidation of alcohols catalysed by a cubane-like Co(III) oxo cluster immobilised on porous organomodified silica / Purabi Sarmah, Rajesh Chakrabarty, Prodeep Phukan, Birinchi K. Das // *J. Mol. Cat. A.* – 2007. – V. 268. – P. 36-44.

143. Chakrabarty Rajesh. Catalytic Properties of Cobalt(III)–Oxo Cubanes in the TBHP Oxidation of Benzylic Alcohols / Rajesh Chakrabarty, Purabi Sarmah, Bapan Saha , Stutee Chakravorty and Birinchi K. Das // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. – P. 6371-6379.

144. Кинетика и основные маршруты жидкофазного окисления циклогексена воздухом в присутствии  $\mu_3$ -оксотриметаллпивалатов кобальта, хрома, железа и никеля / Д.Г. Чихичин, В.А. Коцеруба, Н.В. Гэрбэлэу и др. // *Теорет. и эксперим. химия.* – 2007. – Т. 43, №2. – С.85-90.

145. Химическая энциклопедия: В 5-ти т.: Т. 4: Полимерные-Трипсин/ Гл. ред. Н.С. Зефирова – М.: Большая Российская энцикл., 1995. – 639с.

146. Захаров А.Н. Роль хелатирующих лигандов в формировании каталитической функции комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  на основе гидразониминов в реакции жидкофазного окисления циклогексена молекулярным кислородом / А.Н. Захаров, Г.В. Панова, Н.С. Зефирова // *Кинетика и катализ.* – 1994. – Т. 35, № 5. – С. 654-661.

147. Захаров А.Н. Транс-влияние аксиального экстралиганда на каталитическую активность трициклического комплекса  $\text{Cu(II)}$  / А.Н. Захаров, Н.С. Зефирова // *Кинетика и катализ.* – 1997. – Т. 38, №4. – С. 560-567.

148. Химическая энциклопедия: В 5-ти т.: Т. 4: Меди-Полимерные/ Гл. ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Большая Российская энцикл., 1992. – 639с.

149. Влияние нуклеарности и лигандного окружения кобальта на каталитические свойства его пивалатных комплексов в жидкофазном окислении циклогексена воздухом / Д.Г. Чихичин, В.А. Коцеруба, О.А. Левченко и др. // *Теорет. и эксперим. химия.* – 2010. – Т.46, №1. – С. 14-19.

150. Жидкофазное окисление дибензилового эфира в присутствии гомо- и гетеролигандных пивалатных и 3,5-диметилпиразолатных комплексов 3d металлов / Д.Г. Чихичин, В.А. Коцеруба, О.А. Левченко и др. // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2009. – Т. 45, № 6. – С. 341–347.
151. Lawesson S.O. Studies on peroxy compounds. IV. The introduction of the benzyloxy group into benzyl ethers according to the Kharasch-Sosnovsky method / S.O. Lawesson, C. Berglund // Arkiv för kemi. – 1960. – V. 16, N 25. – P. 287-294.
152. Лабораторная техника органической химии / Под ред. Б. Кейла. – М.: Мир. – 1966. – 751 с.
153. Органикум. Практикум по органической химии / Пер. с нем. В.М. Потапова, С.В. Пономарева в 2 Т. – М.: «Мир». – 1979. – Т.1. – С. 343.
154. Органикум. Практикум по органической химии / Пер. с нем. В.М. Потапова, С.В. Пономарева в 2 Т. – М.: «Мир». – 1979. – Т.2. – 442 с.
155. Vanadium-catalyzed epoxidation of cyclic allylic alcohols. Stereoselectivity and stereocontrol mechanism / Takashi Itoh, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Shiichiro Teranishi // J.Am.Chem.Soc. – 1979. – V. 101, № 1. – P. 159-169.
156. Бюлер К. Органические синтезы / К. Бюлер, Д. Пирсон. - М.: Мир. – 1973. – ч. 1. – с. 204.
157. Карякин Ю.В. Чистые химические вещества / Ю.В. Карякин, И.И. Ангелов // М., Химия, 1974. – 408 с.
158. Debiais L. Contribution à l'école cinétique du mécanisme d'oxydation des esters en phase liquide / L. Debiais, M. Niclause, M. Letort // J. Chim. Phys. – 1959. – V. 56. – P. 41-53.
159. Вигдергауз М.С. Расчеты в газовой хроматографии / М.С. Вигдергауз. – Л.: Химия, 1978. – 247 с.
160. Сусленикова В.М. Руководство по приготовлению титрованных растворов / В.М. Сусленикова, Е.К. Киселева. – Л.: Химия. – 1986. – 144 с.
161. Исак В.Г. Окислительно-восстановительный катализ комплексами переходных металлов. Методическая разработка для студентов химического факультета к спецпрактикуму «Реакционная способность координационных

соединений» / В.Г. Исак, А.Я. Сычев; Кишиневский государственный университет. – Кишинев: Отдел печати КГУ, 1984. – 76с.

162. Березин И.В. Практический курс химической и ферментативной кинетики / И.В. Березин, А.А. Клесов. – Из-во Московского университета, 1976. – 320 с.

**ПРИЛОЖЕНИЕ**

**Конверсия дибензилового эфира ( $Z_{\text{ДБЭ}}$ ), скорости накопления ( $W$ ) и селективности ( $S$ ) продуктов его окисления  
воздухом в присутствии гомо- и гетероядерных комплексов 3d переходных металлов  
Скорость воздуха 500 мл/мин,  $C_{\text{Cat}} = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л, 343 К**

Ката- лизатор	Состав	$W \cdot 10^5$ , моль/л·с			$S^*$ , %			$Z_{\text{ДБЭ}}$ , %
		ГП	БА	БК	ГП	БА	БК	
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
12	[Co(Piv) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	5,8 (60)***	15,7	4,9 (30)	19	45	36	21
13	Co <sub>4</sub> (OMe) <sub>4</sub> (Piv) <sub>4</sub>	5,2 (60)	16,8	7,6 (30)	18	46	36	29
14	Co <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> (Piv) <sub>6</sub> (PrOH) <sub>6</sub>	4,4 (90)	15,9	3,3	10	53	37	29
15	Co <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> (Piv) <sub>6</sub> (EtOH) <sub>6</sub>	3,7 (90)	16,7	4,4 (30)	9	53	38	30
16	Fe <sub>2</sub> CoO(Piv) <sub>6</sub> (HPiv) <sub>3</sub>	4,1 (90)	6,7	8,7 (30)	13	40	47	19
17	Fe <sub>2</sub> NiO(Piv) <sub>6</sub> (HPiv) <sub>3</sub>	1,7	1,9 (90)	2,4 (30)	32	21	47	6
18	Fe <sub>2</sub> NiO(Piv) <sub>6</sub> (Pip) <sub>3</sub>	1,8 (30)	1,4 (60)	2,2 (30)	31	23	46	6
19	Co <sub>3</sub> OPiv <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>3</sub>	3,3 (60)	17,8	3,9	11	47	42	27
20	CoPiv <sub>2</sub> ·2γ-pic	2,6 (60)	13,3	4,3 (30)	26	41	33	15
21	CoPiv <sub>2</sub> ·2(2,2'-пипиридил)	3,6 (60)	13,3	4,6	19	42	39	22
22	Fe <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Piv <sub>8</sub> (DMSO) <sub>2</sub>	1,1	3,2 (90)	2,3	20	33	47	6
23	[Fe <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> Piv <sub>12</sub> (THF) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CN	1,1	2,5 (30)	1,1	17	47	36	8
24	[Fe <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> Piv <sub>12</sub> ](C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,2	2,1 (30)	2,1 (30)	19	42	39	9
25	[Fe <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> )Piv <sub>12</sub> (THF) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> THF(перохо)	1,1	2,7 (30)	1,4	19	42	39	9
26	Co <sub>2</sub> (Piv) <sub>4</sub> (γ-pic) <sub>2</sub>	11,2 (60)	14,4	3,2	32	35	33	24
27	Co <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)Piv <sub>4</sub> (HPiv) <sub>4</sub>	11,9 (60)	18,1	4,8	38	32	30	35
28	Co <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)Piv <sub>4</sub> (HPiv) <sub>2</sub> (Py) <sub>2</sub>	15,8 (60)	17,6	5,3	38	31	31	28
29	Zn <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Piv) <sub>10</sub>	2,4	0,7	2,1	40	24	36	5

1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	$[\text{Mn}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	8,6	6,4	3,3	51	23	26	14
31	$\text{Fe}_{11}\text{O}_6(\text{OH})_6(\text{PhCO}_2)_{15}$	1,9	3,2	2,7(60)	36	29	35	14
32	$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}_2(\text{Piv})_{10}$	0,9	9,6	5,3	15	39	46	30
33	$\text{Mn}_6\text{O}_2\text{Piv}_{10}(\text{HPiv})_4$	3,2	8,4 (30)	3,1 (30)	50	25	25	18
34	$\text{Cr}_{12}\text{O}_8(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_4$	4,7	6,0	4,3	22	54	24	11
35	$[\text{Co}(\text{OH})_n(\text{Piv})_{2-n}]_x, (n = 1; x = 2)$	7,2 (90)	15,1	7,2 (60)	22	44	34	19
36	$\text{Co}_2\text{dipy}_2(\mu\text{-Piv})_2(\eta^2\text{-Piv})_2$	7,7 (90)	13,4	9,5 (30)	20	45	35	23
37	$\text{Co}_4(\mu_3\text{-OH})_2\text{Piv}_6(\text{HOEt})_6$	6,0 (90)	13,7	11,2 (60)	12	54	34	25
38	$\text{Ni}_9(\text{Hpiv})_4(\mu_4\text{-O})_3(\mu_3\text{-OH})_3(\mu\text{-O},\text{O}'\text{-Piv})_7(\mu\text{-O},\text{O}'\text{-Piv})_3(\mu_4\text{-O},\text{O}'\text{-Piv})_3$	2,5	0,8 (60)	0,8	45	16	39	5
39	$\text{Ni}_4(\mu_3\text{-OH})_2\text{Piv}_6(\text{HOEt})_6$	1,2	1,1 (150)	1,1 (90)	62	9	29	3
40	$\text{Ni}_2\text{dipy}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu\text{-Piv})_2(\text{Piv})_2$	1,7	0,5 (30)	1,9 (30)	51	11	38	5
41	$\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{PhCOO})_{10}(\text{MeCN})_4$	4,2	7,4	5,3	55	25	20	18
42	$[\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}}(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{Tea})_2(\text{Tea})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} (221)$	0,2	11,2	8,4	1	54	45	21
43	$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{HDea})_2(\text{Dea})_2]_2 \cdot \text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	0,2	11,7	7,6	1	51	48	25
44	$\text{Cu}_{0,33}\text{Co}_{0,67}\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{Tea})_3$	0,6	10,2	8,6	3	53	44	22
45	$\text{Cu}_{0,67}\text{Co}_{0,33}\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{Tea})_3$	0,8	9,7	5,4	4	50	46	22
46	$\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{H}_2\text{Tea})\text{Cl}$	4,6	8,3	6,1	16	38	46	21
47	$[\text{Cu}_2\text{Zn}_2\text{Br}_2(\text{NH}_3)_2(\text{HDea})_4]\text{Br}_2 \cdot 1/2\text{CH}_3\text{OH}$	5,70	1,10	3,85	53	9	38	14,2
48	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{Tea})\text{Cl}$ (слабая растворимость)	7,44	3,86	6,41	33	23	44	22,9
49	$\text{Co}(\text{H}_2\text{Tea})\text{Cl}$ (не растворяется)	6,77	1,50	2,75	63	14	23	16,6

\*\* - через 1,5 часа с начала окисления; \*\*\* - индукционный период в минутах

Таблица 2П

**Скорости выделения кислорода при разложении  $\text{H}_2\text{O}_2$  в  
присутствии изученных комплексов  
( $35^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}_2=0,0225-0,0255$  моль/л,  $\text{C}_{\text{Cat}}=2 \cdot 10^{-4}$  моль/л)**

Катализатор	Состав	$\text{WO}_2 \cdot 10^5$ , моль/л·с
50	$\text{Co}_2(\mu\text{-Piv})_4(\text{NEt}_3)_2$	9,9
51	$\text{Co}_2(\mu\text{-dmpz})_2(\text{Hdmpz})_2(\text{Piv})_2$	8,1
52	$[\text{Co}_2(\mu\text{-Piv})_2(\mu\text{-OH}_2)(\text{Hdmpz})_4(\text{tf})_2] \cdot \text{TGF}$	2,5
53	$[\text{Co}_2(\mu\text{-OH}_2)_2(\mu\text{-Piv})_2(\text{Hdmpz})_4(\text{tf})_2] \cdot 2\text{TGF}$	7,1
54	$[\text{Co}_2(\mu\text{-Piv})_2(\text{Hdmpz})_4(\text{MeCN})_2(\text{tf}_2)]$	5,8
56	$\text{Co}_2(\text{Piv})_4(\text{PPh}_3)_2$	13,8
57	$\text{Co}_2(\text{Piv})_4(\text{OPPh}_3)_2$	11,1
58	$\text{Co}_3(\mu\text{-Piv})_6(\text{NEt}_3)_2$	11,6
59	$\text{Co}_3(\mu\text{-dmpz})_4(\text{Hdmpz})_2(\text{OAc})_2$	8,0
60	$\text{Co}_3(\mu\text{-OOCPh})_6[\eta\text{-OC(Ph)OHNEt}_3]_2$	8,1
61	$\text{Co}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-Piv})_2(\text{Hdmpz})(\text{tf})_2$	5,3
62	$\text{Co}(\text{OOCPh})_2(\text{Hdmpz})_2$	1,8
55	$[\text{Co}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-Piv})_2(\text{Hdmpz})_4][\text{tf}]_2 \cdot 2\text{TGF}$	5,7
63	$\text{Co}_2\text{Pd}(\mu\text{-dmpz})_4(\text{Hdmpz})_2(\text{OOCBu-t})_2$	0
64	$\text{Cu}_2(\mu\text{-Piv})_4(\text{NEt}_3)_2$	15,0
65	$\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{PCy}_3)_2$	14,3
66	$\text{Cu}_2(\text{Piv})_4[\text{CO}(\text{NH}_2)]_2$	2,9
67	$\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{MeOH})_2$	2,5
68	$\text{Cu}_2(\mu\text{-Piv})_4(\text{Hdmpz})_2\text{MeCN}$	12,7
69	$\text{Cu}_2(\mu\text{-OAc})_4[\eta\text{-AcOH} \cdot \text{NEt}_3]_2$	0,7
70	$\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{OPPh}_3)_2$	8,0
71	$\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{PPh}_3)_2$	16,0
72	$\text{Cu}(\text{Piv})_2(\text{Hdmpz})_2$	1,5
73	$\text{CuPd}(\mu\text{-dmpz})_4(\text{Hdmpz})_2(\text{Piv})_2$	18,2
74	$\text{Cu}_2\text{Pd}(\mu\text{-dmpz})_4(\text{OOCMe})_2(\text{NCMe})_2$	12,0
75	$\text{Cu}_2\text{Pd}(\mu\text{-dmpz})_4(\text{OOCBu-t})_2(\text{NCMe})_2$	12,1
76	$(\eta^2\text{-Piv})\text{Cu}((\mu\text{-CF}_3)_2\text{pz})_2(\mu\text{-Piv})\text{Cu}(\text{PivH} \cdot \text{NEt}_3)$	0,74
77	$[\text{Cu}_2((\mu\text{-CF}_3)_2\text{pz})(\mu\text{-OH}_2)(\text{AcOH NEt}_3)\text{OAc}(\mu\text{-OAc})]_2$	0,52
78	$[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OHNEt}_3)(\mu\text{-}(\text{CF}_3)\text{pz})_3]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-OAc})_6\text{Cu}$	1,4
80	$\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\eta^2\text{-Piv})(\text{PivOHNEt}_3)(\text{Hpz})(\text{PivH})$	0,25

Таблица 3П

**Скорости выделения кислорода при разложении  $\text{H}_2\text{O}_2$  в  
присутствии изученных комплексов  
( $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}=0,0225-0,0255$  моль/л,  $\text{C}_{\text{Cat}}=2 \cdot 10^{-4}$  моль/л)**

Катализатор	Состав	$\text{WO}_2 \cdot 10^5$ , моль/л·с
<b>57</b>	$\text{Co}_2(\text{Piv})_4(\text{OPh}_3)_2$	1,1
<b>51</b>	$\text{Co}_2(\mu\text{-dmpz})_2(\text{Hdmpz})_2(\text{Piv})_2$	7,3
<b>58</b>	$\text{Co}_3(\mu\text{-Piv})_6(\text{NEt}_3)_2$	14,8
<b>52</b>	$[\text{Co}_2(\mu\text{-Piv})_2(\mu\text{-OH}_2)(\text{Hdmpz})_4(\text{tf})_2] \cdot \text{TGF}$	0
<b>55</b>	$[\text{Co}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-Piv})_2(\text{Hdmpz})_4(\text{tf})_2] \cdot 2\text{TGF}$	0
<b>62</b>	$\text{Co}(\text{OOCPh})_2(\text{Hdmpz})_2$	1,1
<b>2</b>	$\text{CoCr}_2(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-Piv})_6 \cdot 3\text{PPy}$	0,06
<b>93</b>	$\text{CoPiv}_2$	18,0
<b>12</b>	$[\text{Co}(\text{Piv})_2]_2$	33,0
<b>13</b>	$\text{Co}_4(\text{OMe})_4\text{Piv}_4$	23,0
<b>15</b>	$\text{Co}_4(\text{OH})_2\text{Piv}_6(\text{EtOH})_6$	32,0
<b>14</b>	$\text{Co}_4(\text{OH})_2\text{Piv}_6(\text{PrOH})_6$	36,0