

На правах рукописи

Максимов Антон Львович

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

02.00.13-нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук



Москва-2005

Работа выполнена на кафедре химии нефти и органического катализа Химического факультета Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова.

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор
Карахаяов Э.А.

Официальные оппоненты:

Член-корреспондент РАН, профессор
Хаджиев С.Н.
(Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН)

доктор химических наук, профессор
Усачев Н. Я.
(ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН)

доктор химических наук, профессор
Милаева Е.Р.
(Химический факультет, МГУ им.
М.В.Ломоносова)

Ведущее учреждение:

Российский Государственный Уни-
верситет нефти и газа им. И.М. Губ-
кина

Защита состоится «17» июня 2005 года в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.97 при Московском государственном университете им. М.В.Ломоносова по адресу 119992, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3, Химический факультет МГУ, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова

Автореферат разослан «16» мая 2005 года

Ученый секретарь
диссертационного совета



Кардашева Ю.С.

Актуальность проблемы. Гомогенные металлокомплексные катализаторы благодаря их высокой активности в мягких условиях и уникальной селективности были использованы для создания ряда современных нефтехимических процессов: стереоспецифической полимеризации непредельных соединений, гидроформилирования, карбонилирования, окисления олефинов. Основным недостатком растворимых комплексов является трудоемкость, а, зачастую, и невозможность отделения дорогостоящих соединений переходных металлов от продуктов реакции. Именно поэтому последние десятилетия двадцатого века характеризовались значительным интересом к созданию катализаторов, сочетающих в себе высокую активность гомогенных металлокомплексов с возможностью многократного использования, характерной для гетерогенных материалов. Долгое время наиболее распространенным путем достижения указанной цели являлась иммобилизация комплексов металлов на различных нерастворимых носителях, как органических, так и неорганических. Накопленный в этой области значительный экспериментальный материал свидетельствует о том, что закрепление комплексов зачастую приводит к неожиданным изменениям их катализитических свойств за счет влияния носителя. Наблюдается падение не только активности и хемиоселективности процесса, но и непрогнозируемое изменение свойств самого носителя. Поэтому разработка новых подходов к целенаправленному дизайну макромолекулярных катализаторов, в которых свойства комплекса металла объединяются с возможностью повторного использования, сохраняет свою актуальность.

В этом отношении особый интерес представляет проведение реакций в двухфазных системах с использованием в качестве катализаторов водорастворимых комплексов металлов. Очевидным их преимуществом является возможность многократного использования без потери активности благодаря легкости отделения водной фазы от продуктов реакции. Однако при проведении реакций с субстратами плохо растворимыми в воде (высшие олефины, ароматические углеводороды и др.) активность комплексных соединений оказывается невысокой.

В диссертации предложен и реализован подход к решению данной проблемы за счет применения катализитических систем на основе растворимых полимеров, таких как полизэфиры, или макроциклических рецепторов (циклогексстрины, каликсарены), образующих комплексы типа «гость-хозяин» с различными соединениями. При их использовании превращению реагирующих частиц в продукты реакции предшествует образование «супрамолекулы» за счет солюбилизации неполярного субстрата растворимыми полимерами или его селективного связывания лигандом-рецептором с образованием комплексов включения. В результате процесс протекает в своеобразном «нанореакторе», где молекула «хозяина» способна стабилизировать переходное состояние ре-

акции и увеличивать скорость последней. Применение такой стратегии открывает возможности для создания катализаторов, обладающих высокой активностью, и позволяет управлять такими важными свойствами, как регио-, стерео- и субстратная селективность.

Особую актуальность приобретает использование растворимых катализаторов, сочетающих свойства металлокомплекса и поверхностно-активного агента со способностью к молекулярному узнаванию, в реакциях с одновременным участием гидрофильных (вода, пероксид водорода) и гидрофобных (бензол, высшие алкены) реагентов, находящихся в разных фазах. Поэтому основное внимание в работе уделяется исследованию особенностей поведения подобных катализаторов в таких важнейших процессах нефтехимического синтеза, как окисление насыщенных и алкилароматических углеводородов, Вакер-окисление и эпоксидирование непредельных соединений, гидрирование диоксида углерода в водной среде, гидроксилирование бензола и фенола пероксидом водорода.

Представленные результаты исследования по созданию и изучению супрамолекулярных каталитических систем выполнены автором или под его непосредственным руководством на кафедре химии нефти и органического катализа Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова в соответствии с темой «Создание нового поколения гомогенных катализаторов для важнейших процессов нефтехимии - гидрирования, гидроформилирования, карбонилирования, окисления» (№ госрегистрации 01.9.90001227). Часть работы, связанная с разработкой высокоеффективных катализаторов гидрирования диоксида углерода, проводилась в рамках договора о выполнении НИР с ОАО «Газпром».

Целью работы являлась разработка стратегии создания новых высокоеффективных и селективных металлокомплексных катализаторов для нефтехимического синтеза на основе лигандов, способных к супрамолекулярным взаимодействиям: терминально функционализированных полизифиров и макроциклических рецепторов (циклогексстринов и каликсаренов). **Научная новизна.** Основные результаты получены в работе впервые и их научная новизна заключается в следующем.

Предложена основанная на достижениях супрамолекулярной химии принципиально новая стратегия создания селективных металлокомплексных катализаторов нефтехимических процессов путем регулирования их межмолекулярных взаимодействий с субстратом.

Проведено систематическое исследование каталитической активности комплексов переходных металлов с терминально функционализованными полизифирами (полиэтиленоксидами и блок-сополимерами этиленоксида и пропиленоксида) для ряда нефтехимических процессов. На их основе разработаны новые эффективные каталитические системы для проведения в двух-

фазных условиях окисления углеводородов кислородом и пероксидом водорода, Вакер-окисления и эпоксидирования непредельных соединений кислородом, гидроксилирования ароматических субстратов пероксидом водорода. Установлено, что объединение в одной молекуле свойств комплекса металла и растворимого полимера позволяет существенно увеличить активность катализаторов как по сравнению с гомогенными низкомолекулярными аналогами, так и с каталитическими системами на основе немодифицированного полимера и комплекса металла.

Разработаны высокоэффективные гомогенные и гетерогенные катализаторы гидрирования диоксида углерода до муравьиной кислоты. Показано, что высокая активность катализаторов связана с образованием супрамолекулярного комплекса с участием полиэтиленоксида.

Разработаны методы синтеза ряда новых водорастворимых производных каликсаренов, функционализированных олигоглицидильными, олигоэтиленоксидными, пропионитрильными и бензилнитрильными группами; производных Р-циклодекстринов, функционализированных олигоглицидильными, олигоэтиленоксидными, пропио-, бензил- и бензоилнитрильными группами. Обнаружено, что палладийсодержащие системы на основе модифицированных каликсаренов и циклодекстринов проявляют высокую каталитическую активность в Вакер-окислении непредельных соединений в двухфазных системах и могут быть использованы многократно без потери активности. Показано, что системы, содержащие макроциклические рецепторы, обладают необычной субстратной селективностью, которая напрямую связана с особенностями строения и свойствами комплексов включения «гость–хозяин», образующихся при взаимодействии лиганда и субстрата.

Установлено, что кооперативное связывание субстрата ионом палладия и полостью макроциклического фрагмента существенно увеличивает каталитическую активность металлокомплекса в Вакер-окислении непредельных соединений по сравнению с системами на основе макроциклических рецепторов, не содержащих комплексообразующих групп. Скорость реакции окисления алканов-1 и стиролов в присутствии синтезированных палладиевых комплексов определяется природой модифицирующей группы в молекуле рецептора и размером полости макроциклического рецептора.

Исследовано гидроксилирование ароматических соединений (бензол, фенол) и окисление алкилароматических соединений пероксидом водорода, катализируемое комплексами железа и меди с модифицированными циклодекстринами. Установлено, что селективность процесса зависит от строения супрамолекулярного лиганда, а ее изменение определяется строением образующихся комплексов включения «гость–хозяин».

На примере Вакер-окисления линейных алканов и стиролов, гидроксилирования фенола пероксидом водорода показано, что скорость соответствующей реакции определяется величинами констант образования комплексов включения «гость–хозяин» между молекулярным рецептором и субстратом.

Практическая значимость

Целенаправленно реализован подход по созданию новых высокоселективных макромолекулярных металлокомплексных катализаторов, основанный на объединении в одной молекуле свойств металлокомплекса со способностью к молекулярному узнаванию за счет супрамолекулярных взаимодействий между лигандом и субстратом.

На основе полиэфиров созданы новые эффективные катализаторы, которые позволяют проводить реакции Вакер-окисления и эпоксидирования непредельных соединений, гидроксилирования ароматических субстратов и окисления углеводородов пероксидом водорода в двухфазных системах в мягких условиях.

Предложены новые высокоактивные каталитические системы гидрирования диоксида углерода в водных растворах различных оснований до муравьиной кислоты на основе макрокомплексов родия и рутения с полиэтиленоксидом и трифенилfosфином в мягких условиях. Разработаны новые эффективные родий- и рутенийсодержащие гетерогенные «гибридные» катализаторы гидрирования диоксида углерода на основе носителя, полученного «зольгель» методом с использованием полиэтиленоксидов, модифицированных кремнийсодержащими группами, и фосфинсодержащих лигандов.

Впервые на основе макроциклических рецепторов (циклогексстринов и каликсаренов) и соединений палладия созданы новые высокоэффективные каталитические системы, обеспечивающие высокие выходы соответствующих метилкетонов в Вакер-окислении непредельных соединений. На основе комплексов железа и меди с макроциклическими рецепторами разработаны новые высокоэффективные катализаторы гидроксилирования ароматических и окисления алкиларomaticеских субстратов пероксидом водорода в мягких условиях с высокой хемиоселективностью. Предложен подход к управлению субстратной и хемиоселективностью реакции путем варьирования природы, полярности и строения используемых макромолекул-рецепторов.

Апробация и публикации работы

Основной материал диссертации изложен в 49 научных работах, в том числе в 1 монографии и 1 обзорной статье. Результаты диссертации докладывались на VII Международном совещании по химическим реагентам (Москва, 1994), П-ой Международной конференции «Современные тенденции кинетики и катализа» (Новосибирск, 1995), VIII Международной конференции по химическим реагентам (Москва, 1995), IX Международной конференции по хими-

ческим реагентам (Уфа, 1996), Международной конференции «Полимеры в органической химии» РОС-96 (Польша, 1996), X Всероссийской конференции по химическим реагентам, (Москва-Уфа, 1997); VII Международном симпозиуме по макромолекулярным металлокомплексам (Нидерланды, 1997), I Азиатско-тихоокеанском конгрессе по катализу (Корея, 1997); 9-ом Международном симпозиуме по связи между гомогенным и гетерогенным катализом (Великобритания, 1998), VIII Международном симпозиуме по макромолекулярным металлокомплексам (Токио, 1999), Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (Москва, 2001); 4-ом Всемирном конгрессе по окислительному катализу (Германия, 2001); 4 Международном симпозиуме по химии элементов пятой группы (Испания, 2002); X Международном симпозиуме по макромолекулярным металлокомплексам (Москва, 2003); 6-ом Европейском конгрессе по катализу (Австрия, 2003), 14 Международном симпозиуме по гомогенному катализу (Германия, 2004).

Работа удостоена Ломоносовской премии МГУ в 2004 году.

Содержание и объем работы

Диссертационная работа общим объемом 400 страниц состоит из введения, литературного обзора, трех глав обсуждения результатов и экспериментальной части. Литературный обзор посвящен описанию основных особенностей катализаторов на основе растворимых полимеров и макроциклических рецепторов. Первая глава обсуждения результатов обобщает данные по использованию катализаторов на основе полиэфиров в процессах окисления; вторая глава посвящена обсуждению результатов каталитических экспериментов гидрирования диоксида углерода, третья глава - каталитическим системам на основе модифицированных циклодекстринов и каликсаренов. Диссертация содержит 75 таблиц и 102 рисунка. Список цитируемой литературы включает в себя 458 ссылок

Основное содержание работы

1. Макромолекулярные металлокомплексные каталитические системы на основе растворимых полиэфиров

Иммобилизация гомогенных катализаторов на гетерогенных носителях, как правило, ведет к ряду нежелательных последствий, таких как изменение координации и микроокружения иона металла, локальной полярности и локального пространства вблизи иона металла; неоднородность активных центров; существенное ограничение подвижности комплексов, химически связанных с носителем; изменение скорости реакции из-за диффузионных ограничений и др. В результате создание макромолекулярных катализаторов, в которых бы были объединены свойства полимера и самого комплекса металла, оказывается зачастую невозможным.

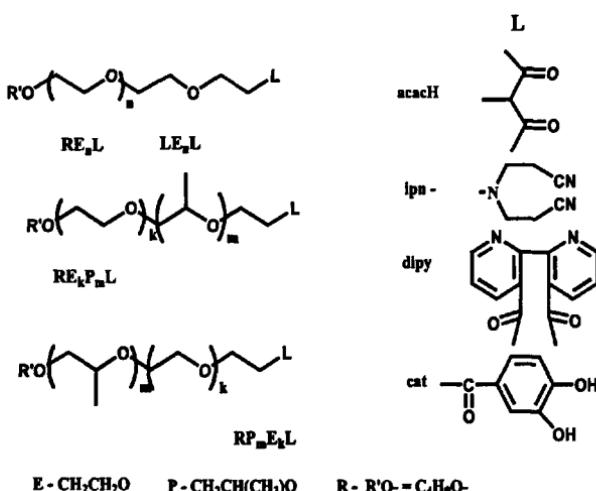


Рис.1. Макролиганды на основе полиэфиров, синтезированные в работе

ведении реакции в двухфазной системе. Наиболее перспективными в этом случае оказываются макромолекулярные комплексы с терминально функционализованными линейными полимерными лигандами. Закрепление ионов металла на концевой группе линейного полимера лишь незначительно меняет свойства активного центра гомогенного катализатора и полимерной матрицы. Поэтому использование такого подхода позволяет регулировать в процессе дизайна катализатора его свойства посредством использования соответствующих макромолекулярных фрагментов и комплексообразующей группы, а, значит, успешно совместить свойства полимерного носителя и гомогенного аналога. В качестве носителя для синтеза металлокомплексных катализаторов в работе были выбраны кислородсодержащие полиэфиры – терминально функционализованные полиэтиленоксиды и ихmonoэфиры (HE_nOH , и RE_nOH ; $\text{E} = \text{-O-CH}_2\text{-CH}_2$), блоксополимеры этиленоксида и пропиленоксида с различной комбинацией полиэтиленоксидных $\{\text{E}_n\}$ и пропиленоксидных фрагментов $\{\text{P}_k\}$, $\text{P} = \text{-O-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-}$), а также их моноалкиловые эфиры (RE_nOH , $\text{RP}_k\text{E}_n\text{OH}$ и $\text{RE}_n\text{P}_k\text{OH}$). Эти полимеры характеризуются рядом особенностей, делающих их перспективными для создания растворимых катализаторов. Возможность легкой функционализации гидроксильной группы позволяет закреплять различные комплексы металлов. При использовании блок-сополимеров активный центр может быть иммобилизован как в гидрофильной (этиленоксидной), так и в гидрофобной (пропиленоксидной) области полимера, тем самым целенаправленно менять полярность микроокружения металлоцентра в комплексе. Высокая растворимость в воде и органических растворителях полиэтиленок-

Использование растворимых полимеров в качестве носителя дает возможность в большинстве случаев избежать указанных недостатков и сохраняет возможность выделения металлокомплексного катализатора путем осаждения за счет добавления «плохого растворителя» или при про-

сидов, а, значит, лигандов и комплексов металлов, полученных на их основе, дает возможность проводить реакцию как в гомогенной, так и в двухфазной системе. Конформационная чувствительность данного типа полимеров к разнообразным внешним условиям, таким как температура, изменение растворителя делает их хорошими моделями для изучения особенностей поведения макромолекулярных каталитических систем. Благодаря их способности к солюбилизации на основе полиэфиров возможен целенаправленный синтез катализаторов, сочетающих в одной молекуле свойства как комплекса металла, так и межфазного переносчика

Для изучения свойств указанных катализаторов в работе была синтезирована серия новых макролигандов на основе полиэфиров (рис. 1, Таблица 1).

Таблица 1

Макромолекулярные метамокомплексные катализаторы на основе полиэфиров, синтезированные в работе

Катализатор	Реакция
Fe ³⁺ -acac-E ₆₁ -acac – Fe ³⁺ , Fe ³⁺ -dipy-E ₆₁ -dipy -Fe ³⁺ , RE ₁₁₁ -acac -Fe ³⁺ , RE ₂₂ P ₈₈ -acac -Fe ³⁺ , RP ₈₈ E ₂₂ -acac-Fe ³⁺	Окисление циклогексана и этилбензола H ₂ O ₂
Fe ³⁺ -dipy-E ₆₇ -dipy-Fe ³⁺ ; RP ₂₂ E ₈₈ -dipy-Fe ³⁺	
RE ₆₄ -acac-Co ²⁺ , RE ₁₁₁ -acac-Co ²⁺ ; RP ₂₂ E ₈₈ -acac-Co ²⁺	Окисление этилбензола кислородом воздуха
RE ₆₇ -cat-Fe ³⁺ , RE ₅₄ P ₁₀ -cat-Fe ³⁺ , RP ₁₀ E ₅₄ -cat -Fe ³⁺ , RE ₄₁ P ₂₁ -cat-Fe ³⁺ , RP ₂₁ E ₄₁ -cat -Fe ³⁺	Гидроксилирование бензола и фенола
RE ₁₁₁ -acac-Co ²⁺ , RE ₁₁₁ -acac-Ni ²⁺ , RE ₁₁₁ -acac-MoO ₂ , RE ₁₁₁ -acac-VO	Эпоксидирование алканов
RE ₆₇ -N(CH ₂ CH ₂ CN) ₂ PdCl ₂ , RE ₁₁₁ -N(CH ₂ CH ₂ CN) ₂ PdCl ₂ , RE ₅₄ P ₁₀ -N(CH ₂ CH ₂ CN) ₂ PdCl ₂ , RP ₁₀ E ₅₄ -N(CH ₂ CH ₂ CN) ₂ PdCl ₂ RE ₁₁₁ -N(CH ₂ CN) ₂ PdCl ₂	Вакер-окисление олефинов

Выбор терминальных модифицирующих групп определялся природой переходного металла, который является активным в катализируемой реакции:

а) как катализаторы окисления алканов и алкилароматических углеводородов использовались комплексы железа и кобальта на основе макролигандов с концевыми ацетилацетонатными или дипиридильными группами;

б) для гидроксилирования ароматических соединений были выбраны аналоги классической гидроксилирующей системы Гамильтона, содержащей комплексы железо (Ш)-пирокатехин. В качестве лигандов были использованы монобутиловые эфиры полиэтиленоксида, а также блоксополимеров этиленоксида и пропиленоксида, модифицированные протокатеховой (3,4-диоксибензойной) кислотой;

в) катализаторами Вакер-окисления углеводородов являлись комплексы палладия с нитрилсодержащими лигандами;

г) для проведения эпоксидирования непредельных соединений применялись комплексы никеля, кобальта, молибдена и ванадия с полиэфирными лигандами, модифицированными ацетилацетонатными группами.

Связывание металла терминальной группой полимера подтверждалось методами ЯМР, УФ и ИК-спектроскопии, содержание металла определялось атомно-адсорбционной спектроскопией.

1.1. Окисление углеводородов пероксидом водорода в присутствии комплексов железа с терминально-функционализированными полиэфирами

Активация и окисление углеводородов в мягких условиях является одной из наиболее значимых реакций для нефтехимического синтеза. Несмотря на большое число предложенных каталитических систем создание эффективных катализаторов этой реакции, в особенности для насыщенных углеводородов, остается актуальным. Окисление циклогексана пероксидом водорода проводили в присутствии образующихся *in situ* комплексов железа (III) с полиэфирами, модифицированными ацетилацетонатными и дипиридильными группами в интервале температур 20-60 °C. Основными продуктами реакции являлись циклогексанол и циклогексанон, причем селективность по спирту составляла более 90 % (рис.2). Объединение в один молекулярный комплекс иона железа и полимера за счет координации металла с терминальной группой ведет к увеличению эффективности катализатора по сравнению со смесевым аналогом на основе немодифицированного полиэфира, в котором ион металла может взаимодействовать с полиэтиленоксидом только за счет слабой координационной связи.

По нашему мнению это может быть объяснено тем, что в водных растворах реакция окисления циклогексана происходит в клубках и агрегатах макромолекулярного катализатора, который выступает в качестве своеобразного «микрореактора» с закрепленными в нем комплексами металла. Об образовании связей между терминальными группами соответствующих полимеров и ионом железа (III) в растворе свидетельствовали максимумы поглощения в электронных спектрах растворов при 425 и 600 нм в случае комплексов с мак-

ролигандами, содержащими ацетилацетонатные фрагменты, и при 525 нм для макролигандов, содержащих дипиридильные фрагменты. Полимерная цепь абсорбирует гидрофобный субстрат в непосредственной близости от активных центров - ионов железа, закрепленных на молекуле полимера за счет связи с соответствующими группами - дипиридилом и ацетилацетоном.

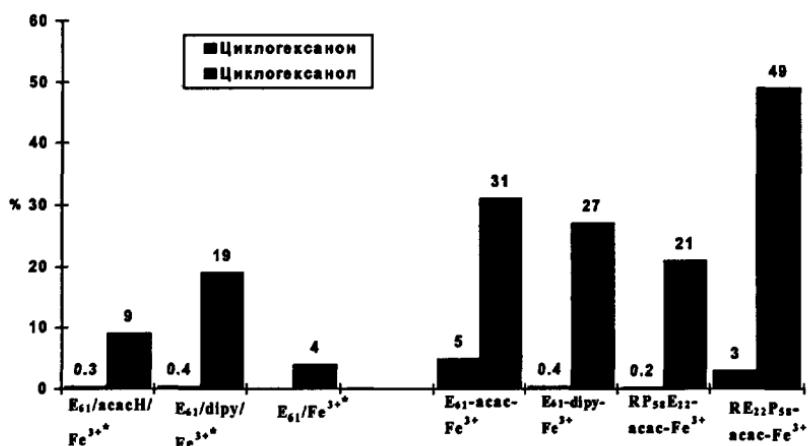


Рис. 2. Окисление циклогексана H_2O_2 в присутствии макрокомплексов на основе терминально функционализированных эфиров их смесевых аналогов.

*-Смесь: полимер + лиганд + $FeCl_3$,

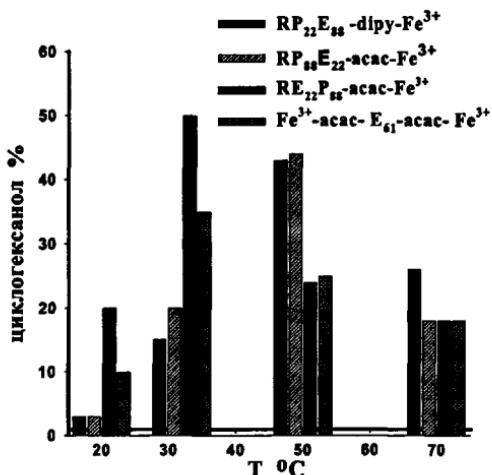


Рис. 3. Зависимость выхода продуктов окисления циклогексана от температуры

Можно говорить о своеобразном «кооперативном» взаимодействии, в результате которого как реагенты (циклогексан и пероксид водорода), так и комплекс железа оказываются внутри полимерного агрегата. В случае смесевого аналога цепь полимера выступает в качестве высоколабильного и слабосвязанного полидентатного лиганда, координирующегося полиэфирным кислородом с металлом. Поэтому реакция протекает не только

внутри клубков полимера, где концентрируется субстрат, но и во всем объеме раствора, где содержание углеводорода невелико.

Было показано, что для систем на основе используемых макролигандов наибольшей эффективности каждого катализатора соответствовала определенная температура (рис. 3). Дальнейший ее рост вел к уменьшению выхода продуктов реакции. Этот эффект может быть объяснен особенностями поведения полиэфирных полимеров в водных растворах. С увеличением температуры для полиэтиленоксида и блок-сополимеров этиленоксида и пропиленоксида характерно изменение структуры полимерных агрегатов в водных растворах за счет процессов дегидратации полиэфирных цепей молекул полимера и агрегации последних. В результате концентрация окислителя в непосредственной близости от активного центра полимера непрерывно уменьшается с увеличением температуры, и скорость реакции падает.

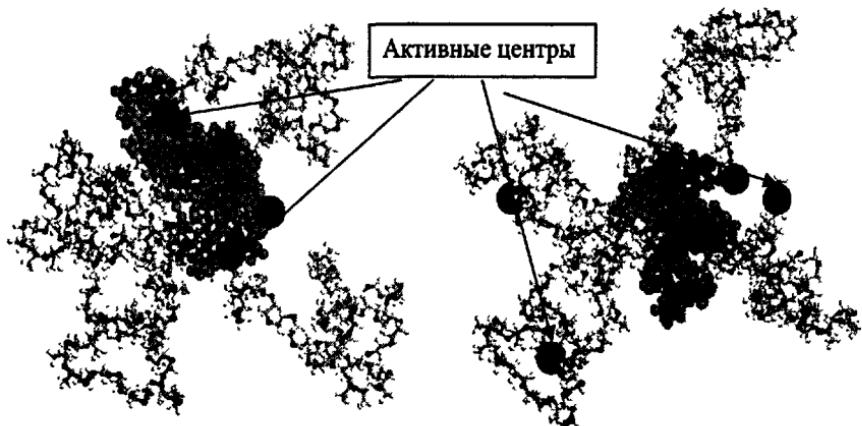


Рис 4. Сравнение строения агрегатов катализаторов на основе RP_mE_nL и RE_nP_mL полимеров

Данное предположение подтверждается тем, что оптимальная температура для катализаторов на основе лигандов, в которых металлоцентр закреплен в гидрофильной части цепи (**$RP_{88}E_{22}$ -acac** и **$RP_{22}E_{88}$ -dipy**), выше, чем для комплексов, содержащих активные центры в гидрофобной части блок-сополимера - комплекса **$RE_{22}P_{88}$ -acac- Fe^{3+}** . В каталитических системах на основе блок-сополимеров типа RE_nP_mL активные центры связаны с пропиленоксидной частью макромолекулы и находятся внутри клубков полимера, где концентрируется субстрат (рис.4) и где концентрация второго реагента - пероксида водорода, уже начиная с 30 °C начинает уменьшаться. Дегидратация,

укрупнение агрегатов и образование глобул с ростом температуры ведет к блокированию межфазной поверхности полимера от проникновения гидрофильного окислителя в гидрофобную часть молекулы и снижению активности катализатора.

В случае макрокомплексов на основе лигандов RPE_mE_nL каталитические центры расположены у поверхности агрегатов - в полиэтиленоксидной части (рис.4), где наблюдается концентрирование пероксида водорода. Максимальная активность достигается при укрупнении агрегатов, когда часть центров попадает внутрь молекулы, где находится субстрат. Дальнейшее увеличение температуры, как и в случае других катализаторов на основе полизифиров ведет к снижению скорости реакции и выходов продукта из-за затрудненного проникновения окислителя внутрь «микрореактора».

Таблица 2
Окисление этилбензола пероксидом водорода

Катализатор	T, °C	Выход, %	
		Ацетофенон	Метилфенилкарбинол
Fe^{3+} -acac- E_{61} -acac - Fe^{3+}	25	18	3
$HOE_{61}OH/acac/Fe(III)^*$	25	30	3
Fe^{3+} -acac- E_{61} -acac - Fe^{3+}	45	40	2
$HOE_{61}OH/acac/Fe(III)^*$	45	50	2
Fe^{3+} -acac- E_{61} -acac - Fe^{3+}	75	81	4
$HOE_{61}OH/acac/Fe(III)^*$	75	40	2
$RE_{22}P_{88}-acac -Fe^{3+}$,	75	37	<1
$RE_nP_mOH /acac/Fe(III)^*$	75	17	1

*- смесь: полимер + acac + $FeCl_3$

Комплексы железа (III) с терминально функционализированными ацетилацетонатными и дипиридильными группами были активны в окислении этилбензола до ацетофенона и метилфенилкарбинола пероксидом водорода в водно-ацетонитрильной системе в двухфазных условиях (Таблица 2). Выходы ацетофенона достигали 80% при селективности 93%, причем катализаторы на основе комплексов модифицированных полимеров показали значительно более высокую активность по сравнению с каталитическими системами, в которых полизифир, ацетилацетон и хлорид железа (III) были взяты в количествах, соответствующих их содержанию в макромолекулярном металлокомплексе. Как и в случае циклогексана этот факт можно объяснить протеканием реакций в клубках и агрегатах макромолекул.

Иммобилизация ионов железа на полимерах, терминально модифицированных пирокатехиновыми группами, позволила увеличить эффективность катализитической системы в гидроксилировании бензола пероксидом водорода в водно-ацетонитрильной среде (Таблица 3). Необходимо отметить, что реакция гидроксилирования ароматических соединений пероксидом водорода в присутствии ионов переходных металлов, как правило, протекает неселективно с образованием большого числа продуктов глубокого окисления, в том числе и с разрушением бензольного ядра субстрата. Для решения задачи проведения избирательного гидроксилирования ароматических соединений требуются катализитические системы, способные «упорядочить» действие интермедиатов, образующихся при активации окислителя, например, за счет использования полимерных лигандов.

Таблица 3.
Гидроксилирование бензола пероксидом водорода

Катализатор	Конверсия %	Селективность по фенолу, %
RE ₆₇ -OH+PCA+Fe ³⁺ *	23	57
RE ₆₇ -cat-Fe ³⁺	33	92
RE ₅₄ P ₁₀ -OH+PCA+Fe ³⁺ *	13	52
RE ₅₄ P ₁₀ -cat-Fe ³⁺	24	88
RP ₁₀ E ₅₄ -OH+PCA+Fe ³⁺	12	72
RP ₁₀ E ₅₄ -cat-Fe ³⁺	19	81
RE ₄₁ P ₂₁ -OH+PCA+Fe ³⁺ *	7	71
RE ₄₁ P ₂₁ -cat-Fe ³⁺	17	84

* - смесь: полимер + пирокатехин + FeCl₃

На примере гидроксилирования бензола пероксидом водорода нам удалось показать, что иммобилизация комплекса железа на молекуле полиэфира за счет образования ковалентной связи между терминальной группой макролиганда и ионом металла позволяет не только повысить эффективность катализатора, но и резко увеличить селективность образования основного продукта - фенола.

Для поиска оптимальных условий проведения реакции и подтверждения предположения о ее протекании в агрегатах полимеров нами была изучена зависимость скорости образования фенола и конверсии бензола от температуры в присутствии синтезированных катализаторов. Было найдено, что с ростом температуры скорость реакции в случае комплекса RE₆₇-cat-Fe³⁺ проходит через максимум.

Сходные зависимости наблюдались и при использовании лигандов на основе блок-сополимеров $\text{RE}_{41}\text{P}_{21}\text{-cat-Fe}^{3+}$ и $\text{RE}_{54}\text{P}_{10}\text{-cat-Fe}^{3+}$ (рис.5). Причем оптимальной температуре соответствует максимальная селективность образования фенола (более 95%). По нашему мнению, такая закономерность, как и в случае окисления циклогексана, определяется прежде всего процессами дегидратации и структурообразования в растворе полиэфиров при повышенных температурах, и, как следствие, изменением концентрации окислителя и субстрата вблизи активного центра. Разница же в строении молекулы лиганда ведет к существенному различию в температурах, при которых такие концентрации оптимальны.

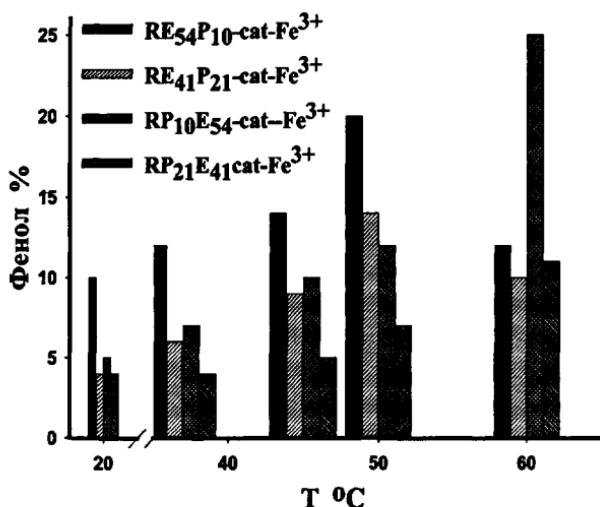


Рис.5. Гидроксилирование бензола при различных температурах

Для выявления путей дальнейшего превращения фенола в условиях реакции гидроксилирования представляло интерес исследовать окисление этого субстрата пероксидом водорода в присутствии синтезированных макрокомплексов. Выход дигидроксibenзолов достигал 75% на катализаторе $\text{RE}_{67}\text{-cat-Fe}^{3+}$.

1.2. Окисление углеводородов кислородом в присутствии комплексов переходных металлов с терминально функционализированными полимерами

1.2.1. Вакер-окисление непредельных соединений

Результаты экспериментов по Вакер-окислению непредельных соединений с использованием макромолекулярных комплексов палладия с терминально функционализированными полимерами приведены в Таблицах 4-5 и на рис. 7.

Было показано, что для выбранных субстратов возможно практическое количественное их окисление до соответствующих метилкетонов при различных температурах как при использовании воздуха, так и кислорода. Образова-

ния изомерных кетонов не наблюдалось. Существенно, что и в этом случае закрепление комплекса палладия за счет образования связи с нитрилсодержащей группой полиэфира позволяло существенно увеличить выход кетона.

Эффективность катализаторов на основе терминально функционализированных полимеров в расчете на 1 моль палладия в несколько раз выше активности низкомолекулярных аналогов, что, как и в случае других изученных реакций, определяется протеканием реакции в полимерном агрегате, где закреплен активный центр.

Таблица 4

Окисление додециена-1 и гексадециена-1 в присутствии различных катализаторов

Катализатор	Субстрат	Время реакции, ч	Выход метилкетона, %	TOF ¹
Pd(ipn) ₂ Cl ₂ ^{a)}	Додециен-1	4	18	3
	Гексадециен-1	5	10	2
RE ₁₁₁ -OH+ Pd(ipn) ₂ Cl ₂	Додециен-1	5	27	6
	Гексадециен-1	5	22	5
RE ₁₁₁ -ipn-Pd ²⁺	Додециен-1	5	91	310
	Гексадециен-1	4	45	125
	Гексадециен-1 ^{b)}	1	96	1010
RE ₅₄ P ₁₀ -ipn-PdCl ₂	Додециен-1	5	45	460
RP ₁₀ E ₅₄ -ipn-PdCl ₂	Додециен-1	18	99	280
RE ₆₇ -ipn-Pd ²⁺ Повторное исп., 5 цикл	Гексадециен-1	4	45	195
	Гексадециен-1 ^{b)}	2	92	720
	Гексадециен-1 ^{b)}	2	92	720

а) ipn - иминодипропионитрил б) 0.2 МПа O₂

При исследовании зависимости скорости реакции от состава растворителя оказалось, что существует оптимальное соотношение вода/спирт = 1/4, при котором образуется микроэмulsionия субстрата в растворе (рис.6). По-видимому, именно в этих условиях конформация молекул полимера наиболее

¹ Величина TOF равна $\frac{v_{\text{прод}}}{v_{\text{кат}} * t}$, где $v_{\text{прод}}$ - количество образовавшегося продукта, моль, $v_{\text{кат}}$ - количество металла, моль; t - время реакции, час.

благоприятна как для проведения окисления, так и для солюбилизации субстрата.

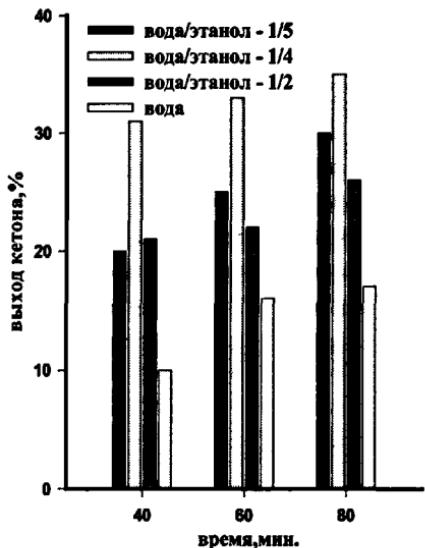


Рис. 6. Выходы додеканона-2 при различных металлокомплексах на основе соотношениях воды и спирта по объему (ка- полизифров оказались активны не только в окислении алкенов-1, но и различных не-

пределенных соединений, таких как аллилбензол, пропенилбензол, стирол, циклооктадиен-1,5 (таблица 5).

Существенным преимуществом макромолекулярных катализаторов по сравнению с низкомолекулярными аналогами, является не только высокая скорость окисления олефинов, но и легкость их отделения вместе с водосодержащей фазой для повторного использования. Было показано, что разработанная катализитическая система не теряет активности при проведении пяти циклов использования (Таблица 4).

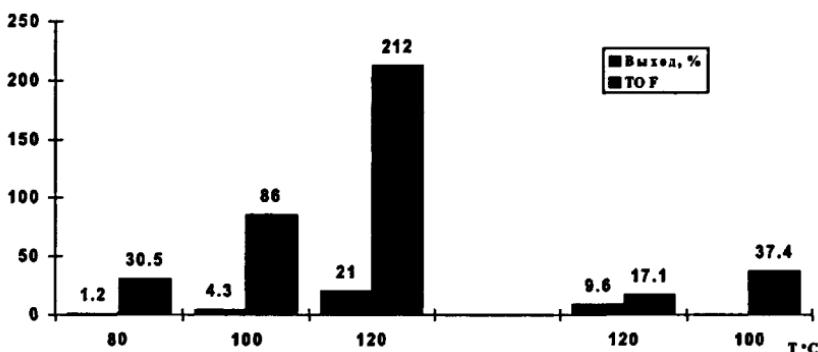
Макромолекулярные

Таблица 5
Окисление непредельных соединений в присутствии макрокомплекса
 $RE_{67}\text{-}ipn\text{-}PdCl_2$

Субстрат	Время реакции, ч.	Продукты окисления	Выход, %	TOF
Октен-1	4	октанон-2	88	545
Гексадецин-1	2	гексадеканон-2	92	720
Пропенилбензол	4	метилбензилкетон	43	265
	20	этилфенилкетон	8	
Стирол	4	метилбензилкетон	89	540
		этилфенилкетон	10	
Циклооктадиен-1,5	4	ацетофенон	48	245
		циклооктен-4-он-1	45	291
		циклооктадионы	8	

1.2.2. Окисление этилбензолакислородом

Соединения кобальта на основе терминально модифицированных ацетилацетоном полиэфиров с различным содержанием металла ($(RE_{64}\text{-acac})_2\text{Co}$; $(RP_2\text{E}_8\text{-acac})_2\text{Co}$) были активны в модельной реакции окисления этилбензола кислородом воздуха в отсутствии растворителя. Применение макрокомплексов и в этом случае привело к резкому увеличению конверсии субстрата по сравнению с аналогичными системами, содержащими немодифицированный полимер и соль кобальта (рис. 7).



$(RE64\text{-acac})_2\text{Co}$

Смесь $RE_{64}OH + CoCl_2$ $(REO)_2\text{-Co}$

Рис. 7. Окисление этилбензолакислородом воздуха при различных температурах

Было показано, что иммобилизация ионов кобальта на терминально-функционализированных полимерах оказывает влияние и на региоселективность реакции. Основными продуктами реакции являются ацетофенон и метилфенилкарбинол. Селективность образования кетона определяется содержанием металла в макрокомплексе. При соотношении лиганд/кобальт=2 наблюдалось преобладающее образование ацетофенона. Для аналогов, не содержащих терминально-функционализированных полиэтиленоксидов, как и для комплексов, в которых на один атом металла приходится меньше двух молекул терминально-модифицированного лиганда, увеличивается доля спирта в продуктах.

Изучение кинетических закономерностей окисления показало, что реакция имеет первый порядок как по кислороду, так и по катализатору. Это свидетельствует об определяющем влиянии активации кислорода на металлоцен-трe на эффективность катализатора и позволяет предложить следующее объяснение роста скорости реакции. В случае использования макрокомплексов, полученных на основе терминально функционализированных полимеров, ион кобальта связывается в первую очередь с терминальной группой макролиганда.

Вакантные места в координационной сфере кобальта занимают атомы кислорода цепи полимера. Это облегчает координацию кислорода с образованием напряженной конформации полизэфира, а, значит, увеличивает скорость активации окислителя. Образующийся в результате окисления наряду с кетоном спирт не успевает покинуть область вблизи закрепленного активного центра и быстро окисляется до ацетофенона. Для полимеров, не содержащих модифицирующих групп, иммобилизация ионов металла происходит лишь частично за счет слабых донорно-акцепторных взаимодействий с атомами кислорода полизэфира. Протекание реакции вне клубка полимера соответствует радиальному окислению и образованию наряду с ацетофеноном метилфенилкарбинола. Сходное поведение характерно и для комплексов модифицированных полизэфиров с высоким содержанием металла.

Нами также исследовалась температурная зависимость скорости окисления этилбензола кислородом. Энергия активации по величине соответствует процессу, протекающему без полимера (48.5 кДж/моль). Это подтверждает предположение об определяющей роли конформации полимера для активации окислителя при использовании макромолекулярных металлокомплексов.

1.2.3. Эпоксидирование непредельных соединений кислородом в присутствии изомасляного альдегида

Закрепление комплексов никеля и кобальта на полизэфирах, терминально функционализированных ацетилацетонатными группами, позволило предложить эффективные макромолекулярные катализаторы селективного эпоксидирования октена-1 и циклогексена при комнатной температуре с использованием в качестве восстановителя изомасляного альдегида.

Таблица 6

Эпоксидирование олефинов

Субстрат	Катализатор	Время реакции	Выход эпоксида, %	TON ²
Октен-1	RE _{III} -acac-Co ²⁺	8	22	39
	RE _{III} -acac-Co ²⁺	20	59	
	RE _{III} -acac-Ni ²⁺	8	25	466
Циклогексен	RE _{III} -acac-Co ²⁺	8	54	95
	RE _{III} -acac-Co ²⁺	20	67	
	RE _{III} -acac-Ni ²⁺	8	62	1313

² Величина TON или число оборотов реакции равна $\frac{V_{\text{прод}}}{V_{\text{кат}}}$, где V_{прод} – количество образовавшегося продукта, моль, V_{кат} – количество металла, моль

Следует подчеркнуть, что в случае эпоксидирования указанных субстратов кислородом каталитическая активность синтезированных нами катализаторов значительно превышает таковую для низкомолекулярных β -дикетонатных комплексов соответствующих переходных металлов.

2. Каталитические системы на основе комплексов родия и рутения как катализаторы гидрирования диоксида углерода до муравьиной кислоты в водной среде

Активация диоксида углерода представляет как теоретический, так и практический интерес, поскольку может позволить частично заменить традиционные исчерпаемые источники углеводородного сырья. За последние два десятилетия предложено несколько путей связывания CO_2 : биоконверсия, фотохимическое и электрохимическое восстановление, высокотемпературное гидрирование на гетерогенных катализаторах, гомогенное гидрирование с использованием металлокомплексных катализаторов до муравьиной кислоты. Отметим, что активность и селективность большинства созданных к настоящему времени металлокомплексных катализаторов гидрирования невелика, а высокий выход продукта достигается в весьма жестких условиях.

Таблица 7
Гидрирование CO_2 в присутствии макромолекулярных каталитических систем; $P(\text{H}_2)=P(\text{CO})=1,0 \text{ МПа}$

Солюбилизирующее ПАВ	Металл	Концентрация HCOOH , моль/л	Основание	TON
Додецилсульфонат натрия	Rh	0,75	NHEt ₂	325
Цетилтриметиламмоний бромид	Rh	0,75	NHEt ₂	325
ПЭО35000	Rh	1,8	NHEt ₂	900
	Rh	4,2	NHMe ₂	2150
	Rh	2,3	Na ₂ CO ₃	1312
	Ru	1,7	NEt ₃ / H ₂ NC ₂ H ₄ OH	800
	Ru	3,0	NHEt ₂	1500
	Ru	5	Na ₂ CO ₃	2700

В нашей работе для создания новых высокоактивных в гидрировании CO_2 супрамолекулярных каталитических систем был реализован подход, при котором трифенилfosфиновые комплексы родия или рутения иммобилизуются в водной фазе за счет их солюбилизации молекулой полимера. С этой целью использовались водные растворы с высокой массовой концентрацией по-

лиэтиленоксида (ПЭО), который выступает в этом случае как своеобразный «сополимер». Гидрирование проводилось в диапазоне парциальных давлений диоксида углерода от 1,0 до 5,8 МПа и водорода от 1,0 до 3,0 МПа в присутствии оснований (ди- и триалкиламинов или карбоната натрия). Предложенные катализитические системы позволили достичь высоких выходов муравьиной кислоты, образующейся с селективностью близкой к 100% (Таблица 7).

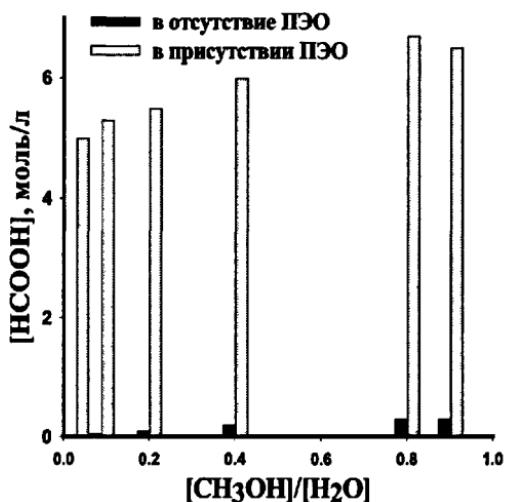
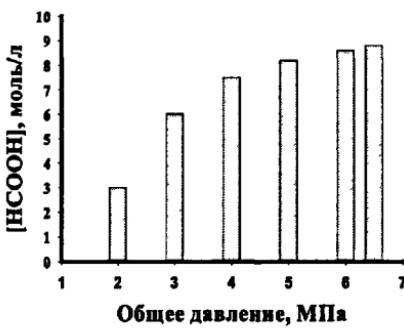
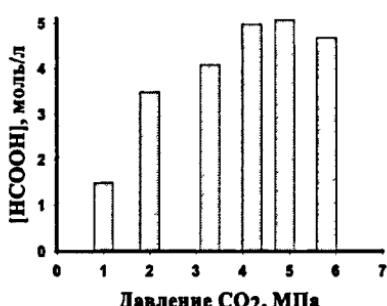


Рис. 8. Гидрирование диоксида углерода в присутствии карбоната натрия домуравьиной кислоты при различных соотношениях метанол/вода. $P(H_2)=P(CO_2)=1,0\text{ МПа}$

Роль полимера весьма существенна, что подтверждается данными экспериментов по гидрированию CO_2 в водно-метанольной смеси с использованием рутенийсодержащего катализатора. В отсутствие ПЭО образование продукта происходит крайне медленно - конечная концентрация муравьиной кислоты не превышает 0,3 моль/л несмотря на то, что полярность метилового спирта близка к полярности полимера. При добавлении в реакционную смесь ПЭО активность катализитической системы существенно воз-

растает (рис. 8). По-видимому, как и в случае гомогенного окисления углеводородов, цепь полимера не только меняет полярность микроокружения и увеличивает концентрацию реагирующих соединений вблизи активного центра, но и выступает в качестве слабосвязанного лиганда в координационной сфере металла. Это облегчает последующую активацию диоксида углерода.

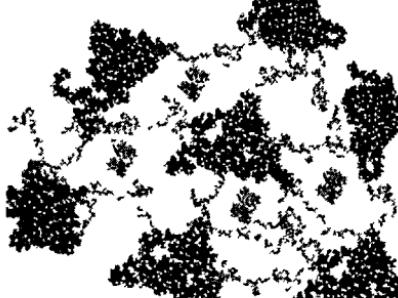
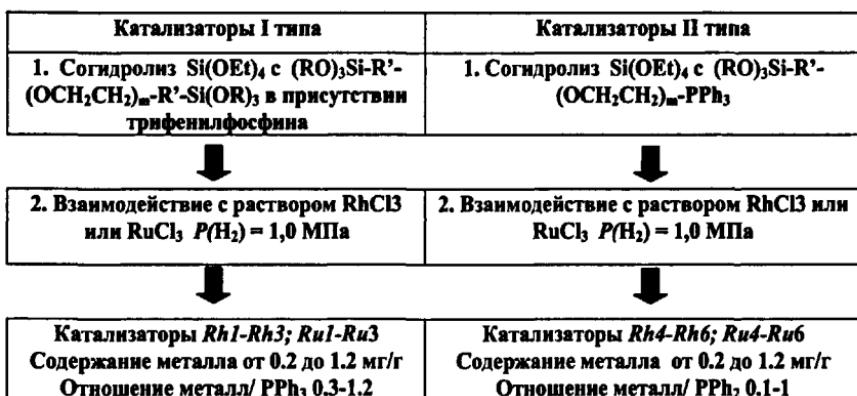
Повышения выхода муравьиной кислоты удалось добиться увеличением давления CO_2 до 4,5 МПа. Одновременное увеличение общего давления как водорода, так и диоксида углерода до 6,5 МПа позволило достичь существенного роста конечной концентрации продукта (9 моль/л), что соответствовало TON около 5000 (рис. 9).



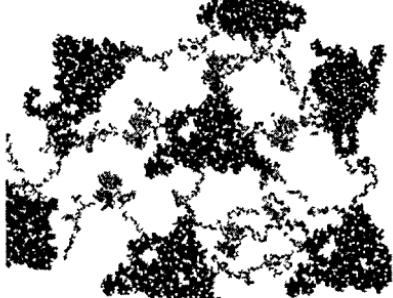
$$P(\text{H}_2) = 1 \text{ МПа}$$

$$P(\text{H}_2)/P(\text{CO}_2) = 1$$

Рис. 9. Гидрирование диоксида углерода в присутствии диэтиламина до муравьиной кислоты при различных давлениях



РФЭС. Si (110 и 160 эВ), C (285 эВ), O (350 эВ), Rh (300-310 эВ) или Ru (280-283 эВ)



РФЭС. Si (110 и 160 эВ), C (285 эВ), O (350 эВ), Rh (300-310 эВ) или Ru (280-283 эВ)

Рис 10. Синтез гетерогенизированных катализаторов гидрирования диоксида углерода

С целью создания катализаторов, которые могли бы быть легко отделены от образующихся в водном растворе муравьиной кислоты и ее солей в работе были получены гетерогенизированные родий и рутенийсодержащие макромокомплексы двух типов, в которых цепи полиэтиленоксида химически связаны с носителем.

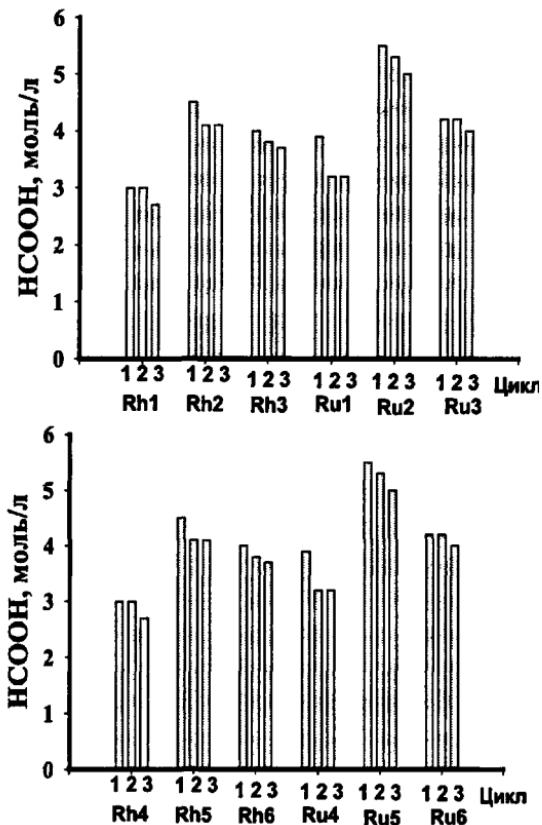


Рис. 11 Использование гетерогенизированных катализитических систем в гидрировании диоксида углерода нескольких циклах

силановыми группами, с последующим нанесением ионов металла из растворов солей в восстановительной атмосфере (рис. 10 б). Активные центры в этих образцах были закреплены на терминальных дифенилфосфиновых группах ПЭО.

При использовании полученных таким образом катализаторов гидрирования диоксида углерода концентрация муравьиной кислоты достигала 5 моль/л за 3 часа при высокой удельной каталитической активности (до 3000

Первый тип родий-(Rh1-Rh3) и рутений-(Ru1-Ru3) содержащих катализаторов был синтезирован путем совместного гидролиза силанизированного полиэтиленоксида с тетраэтоксисиланом в присутствии трифенилfosфина с последующим взаимо-действием с раствором соли металла в восстановительной атмосфере (рис.10 а). Согласно данным РФЭС фосфиноевые комплексы родия и рутения в этом случае сорбированы закрепленными на носителе цепями ПЭО.

Катализаторы второго типа (Rh4-Rh6 и Ru4-Ru6) были получены совместным гидролизом тетраэтоксисилана с полиэтиленоксидом, модифицированным дифенилфосфиновыми и триэток-

моль продукта на моль металла) (рис.11). Для всех серий катализаторов на основе идентичных носителей с ростом количества металла в образце конечная концентрация муравьиной кислоты растет, а затем падает. По-видимому, при высоких концентрациях металла наблюдаются диффузионные ограничения, из-за которых часть активных центров, находящихся в объеме образца, не участвует в реакции.

Гетерогенизированные комплексы легко отделяются от продуктов реакции и могут быть использованы повторно без потери активности. Сколь либо заметного смывания металла и лиганда не наблюдается.

3. Супрамолекулярные каталитические системы на основе молекул-рецепторов

Одним из наиболее привлекательных путей создания водорастворимых катализитических систем является использование в качестве их компонентов макроциклических рецепторов, например, циклодекстринов и каликсаренов, способных к образованию комплексов включения «гость-хозяин». Благодаря этому свойству для таких систем можно ожидать не только роста скорости реакции в двухфазных условиях, но и существенного увеличения регио- и субстратной селективности. В данной работе разработаны новые супрамолекулярные катализаторы для процессов окисления ароматических соединений пероксидом водорода и непредельных соединений до соответствующих мептилкетонов кислородом воздуха.

С этой целью нами был синтезирован ряд макроциклических рецепторов на основе каликсаренов и циклодекстринов (рис. 12-13), которые различались размером и полярностью полости; расположением и природой модифицирующих групп.

При дизайне макролигандов мы руководствовались следующими соображениями. Введение олигоглицидильных и олигоэтиленоксидных групп в молекулу рецептора позволяет получить соединения, в которых гидрофобная полость рецептора сочетается с солюбилизирующими органические молекулы полизифирными фрагментами. Поскольку способность к образованию комплексов включения может зависеть от длины олигоглицидильных и олигоэтиленоксидных фрагментов, нами были синтезированы ρ -циклодекстрины, каликс[4]- и каликс[6]арены с различными степенями олигомеризации глицидола и этиленоксида. Для выявления влияния соотношения размеров молекулы субстрата и полости рецептора на скорость и селективность реакции Вакер-окисления нами были выбраны каликсарены с различной величиной макроцикла: водорастворимые производные каликс[4]арена, каликс[6]арена и каликс[8]арена.

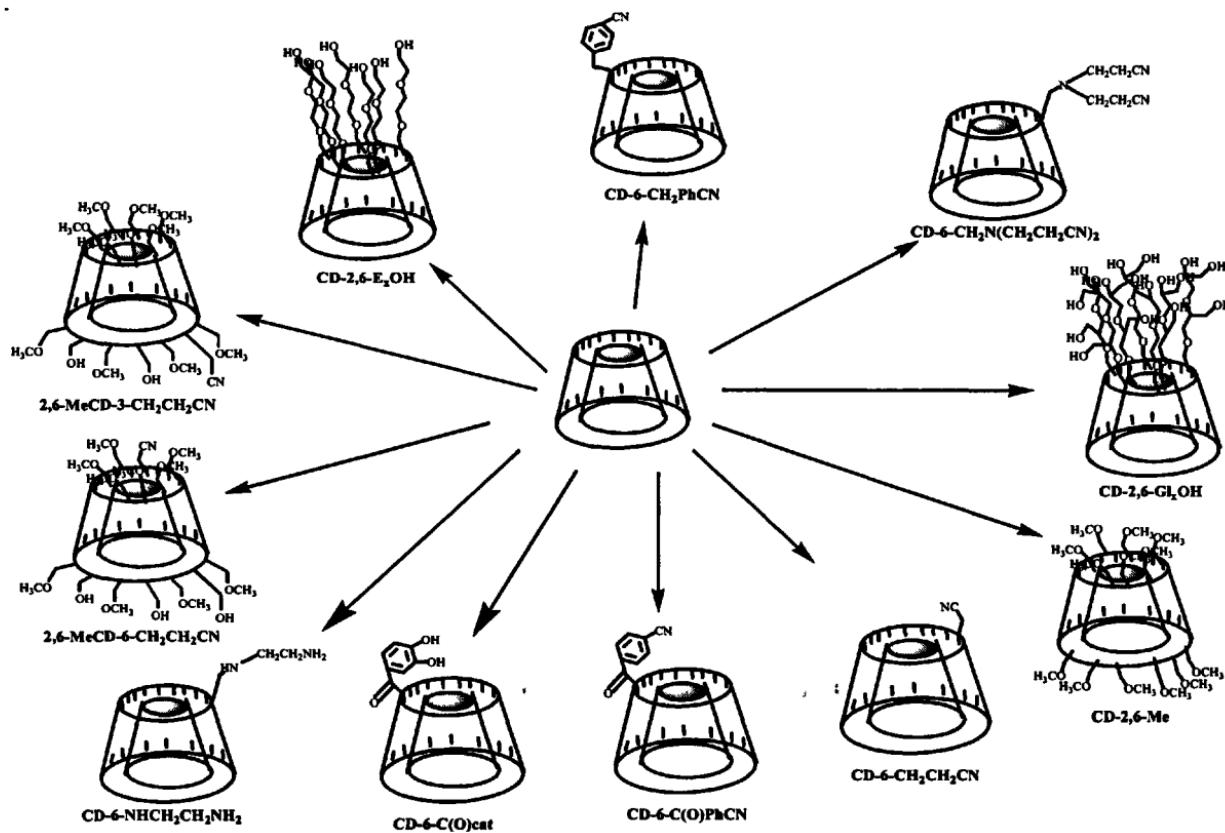
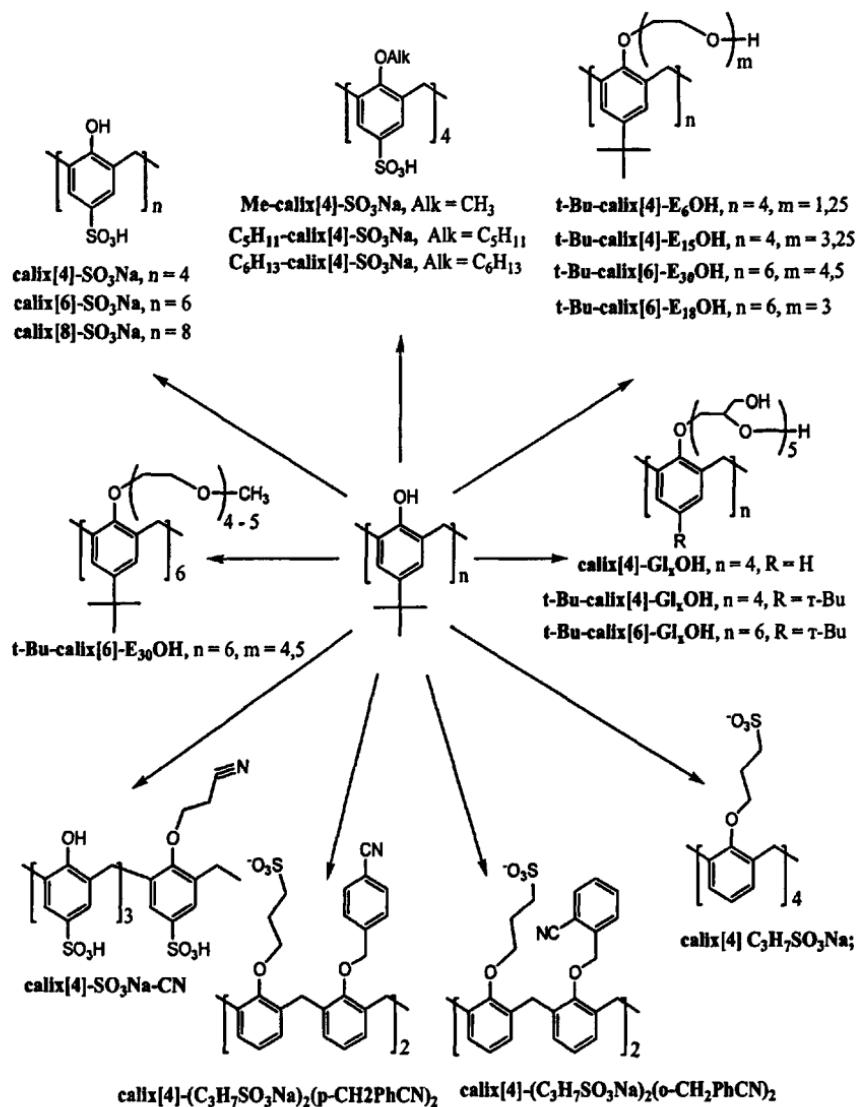


Рис. 12. Модифицированные циклодекстрины, синтезированные в работе



Ruc. 13. Водорастворимые каликсарены, синтезированные в работе

Кроме того нами был получен ряд сульфированных каликсаренов с различным размером полости, О-алкилированных производные каликс[4]арен-п-тетрасульфоновой кислоты, с различными длинами алкильного заместителя ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_5\text{H}_{11}$, $-\text{C}_6\text{H}_{13}$), а также циклодекстрины и каликсарены, функционализированные комплексообразующими группами. Использование модифицирующих групп различной полярности позволяет изменять растворимость макроцикла в воде и органических растворителях и влияет на устойчивость комплекс-

сов включения с субстратами. Применение комплексов переходных металлов в модельных реакциях позволяет изучить влияние кооперативного связывания субстрата металлоцентром и полостью макроцикла на каталитическую активность, регио- и субстратную селективность. При выборе модифицирующих групп для синтеза катализаторов Вакер-окисления непредельных углеводородов мы руководствовались имеющимися в литературе данными о высокой активности в этой реакции комплексов палладия с нитрилсодержащими лигандами. Нами были синтезированы:

- циклодекстрины, модифицированные пропионитрилом ($\text{CD-6-CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, $2\text{-}6\text{-MeCD-6-CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, $2\text{-}6\text{-Me CD-3-CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), иминодипропионитрилом ($\text{CD-6-CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$), *p*-цианобензоильной (CD-6-C(O)PhCN) и *p*-цианобензильной группами ($\text{CD-6-CH}_2\text{PhCN}$);

- водорастворимые каликсарены, модифицированные нитрилсодержащими группами ($\text{calix[4]}-(\text{C}_3\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na})_2(\text{o-CH}_2\text{PhCN})_2$ и ($\text{calix[4]}-(\text{C}_3\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na})_2(\text{p-CH}_2\text{PhCN})_2$.)

Для создания катализаторов гидроксилирования бензола и фенола нами были получены циклодекстрины, модифицированные пирокатехиновыми группами по «верхнему» ободу (CD-6-C(O)-cat), и циклодекстрины, модифицированные этилендиамином ($\text{CD-6-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2$). Первые образуют устойчивые комплексы с железом, которые являются моделью системы Гамильтона для гидроксилирования ароматических соединений пероксидом водорода. Вторые позволяют иммобилизовать на циклодекстрине ионы меди.

Полученные макроциклы и комплексы переходных металлов на их основе были охарактеризованы спектроскопией ЯМР ^1H и ^{13}C , методами масс-спектрометрии с ионизацией в режиме электрораспыления (ESI-MS) и ионизацией в процессе лазерной десорбции с использованием матрицы (MALDI).

3.1. Вакер-окисление непредельных соединений

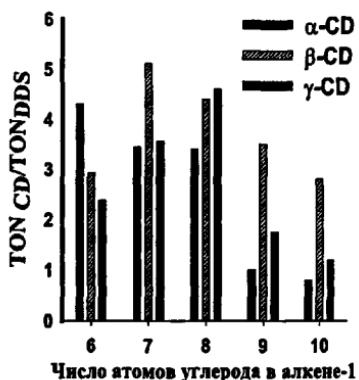
3.1.1. Окисление непредельных соединений с использованием молекул-рецепторов в качестве компонентов каталитических систем

Применение в качестве компонентов каталитической системы наряду с соединениями палладия и солью меди водорастворимых каликсаренов и циклодекстринов позволило существенно увеличить выход основного продукта реакции Вакер-окисления терминальных алkenов - метилкетона. При этом продуктов процесса изомеризации двойной связи не наблюдалось. Изменение активности и субстратной селективности, а, значит, и способности макроцикла к молекулярному распознаванию субстрата, может быть охарактеризовано как отношение числа оборотов реакции в присутствии макролиганда L (TON_{L}) к числу оборотов реакции для системы сравнения, содержащей в качестве межфазного переносчика поверхностно-активное вещество - додецилсульфат (TON_{DDS}).

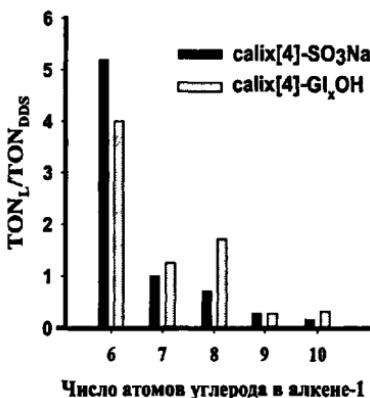
Таблица 8

Ваккер-окисление алканов-1 с использованием макроциклических рецепторов

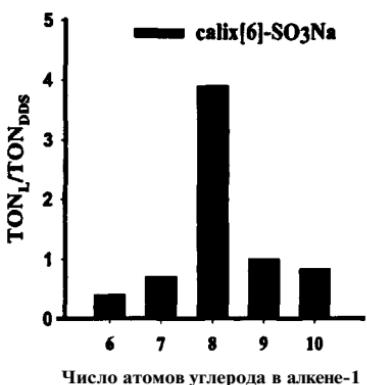
Субстрат	Выход метилкетона, %												
	α -CD	β -CD	γ -CD	CD-2,6-E ₁ OH	CD-2,6-GI ₁ OH	t-Bu-calix[4]-GI ₁ OH	t-Bu-calix[4]-E _{1a} OH	t-Bu-calix[6]-E _{3a} OH	t-Bu-calix[4]-E ₅ OH	t-Bu-calix[6]-E _{1a} OH	calix[4]-SO ₃ Na	calix[6]-SO ₃ Na	calix[8]-SO ₃ Na
Гексен-1	56	38	31	45	24	55	62	74	44	47	61	8	60
Гептен-1	31	46	33	52	25	10	24	50	50	46	15	8	37
Октен-1	17	22	28	22	15	10	24	25	6	19	12	29	22
Нонен-1	6	14	13	13	5	2	12	20	4	10	8	10	4
Децен-1	4	7	6	5	5	2	10	12	5	10	5	5	4



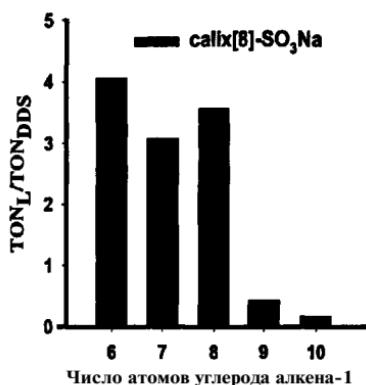
а)



б)



в)

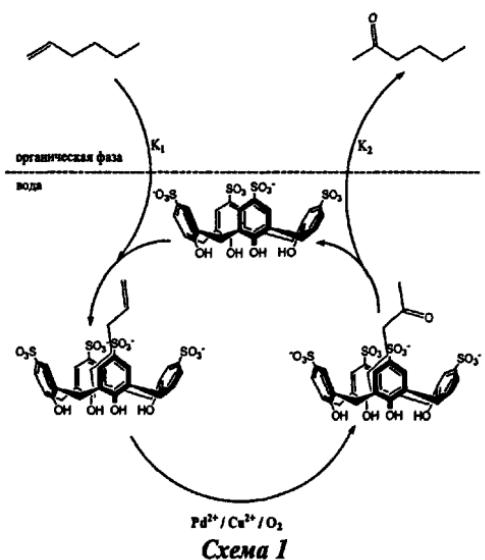


г)

Рис 14. Вакер-окисление алканов-1 с различной длиной цепи в присутствии циклодекстринов (а) и каликсаренов (б-г) TON_{CD} -число оборотов реакции в присутствии циклодекстринов; TON_{L} -число оборотов реакции в присутствии какликсаренов; TON_{DDS} -число оборотов реакции в присутствии иодоэтилсульфатанатрия)

Было показано, что влияние молекул-рецепторов на скорость реакции и выходы продуктов определяется прежде всего соотношением размеров молекулы субстрата и полости молекулы циклодекстрина или каликсарена. (рис. 14, таблица 8). Для $\alpha\text{-CD}$ наибольший рост скорости реакции наблюдался в случае гексена-1, для $\beta\text{-CD}$ - в случае гептена-1; для $\gamma\text{-CD}$ - в случае октена-1. (рис 14, а). Каталитические системы на основе каликсаренов, модифицированных олигоэтиленоксидными (**t-Bu-calix[n]-E_xOH**) и олигоглицидольными (**t-Bu-calix[n]-Gl_xOH**) группами, или сульфированных каликсаренов (**calix[n]-**

SO_3Na) существенно увеличивали выход продуктов лишь в случае определенных алkenов: гексена-1 для каликс[4]аренов, октена-1 - для каликс[6]аренов (рис. 14, в-г). Различие в субстратной селективности каталитических систем, содержащих каликс[4]арен (*calix*[4]- SO_3Na) и каликс[6]арен (*calix*[6]- SO_3Na), наблюдалось также при окислении диаллила: первая каталитическая система была заметно активнее. При использовании каликс[8]арен-п-октасульфоната натрия выходы кетона существенно возрастают как при окислении октена-1, так и гептена-1 и гексена-1. Это может быть объяснено преобладанием в условиях реакции «скрученной» конформации каликс[8]арен-п-октасульфоната натрия, которая имеет две полости, близкие по размерам к полости каликс[4]арена. Наблюдаемый эффект может быть объяснен особенностями протекания реакции Вакер-окисления с участием комплексов «гость-хозяин» в двухфазной системе субстрат/вода. Схематично этот процесс на примере каликс[4]арен тетрасульфоната натрия может быть представлен следующим образом (Схема 1)



На первой стадии происходит образование между алкеном и молекулой рецептором растворимого в воде комплекса «гость - хозяин», который и вступает дальше в реакцию. В результате молекула макроцикла переносит субстрат в водную fazу и выступает в качестве своеобразного микрореактора. В этом случае скорость Вакер-окисления должна существенным образом зависеть от стабильности образующихся комплексов включения, высокие константы устойчивости которых, в свою очередь, должны достигаться при наличии структурного соответствия между полостью водорастворимого каликсарена и молекулой субстрата. Определенные методом ВЭЖХ константы образования комплексов для октена-1 и гексена-1 подтвердили это предположение. Они существенно различаются для соответствующих каликсаренов (Таблица 9).

сти образующихся комплексов включения, высокие константы устойчивости которых, в свою очередь, должны достигаться при наличии структурного соответствия между полостью водорастворимого каликсарена и молекулой субстрата. Определенные методом ВЭЖХ константы образования комплексов для октена-1 и гексена-1 подтвердили это предположение. Они существенно различаются для соответствующих каликсаренов (Таблица 9).

Таблица 9

Константы образования комплексов включения каликс[4]арен-п-тетрасульфоната натрия (*calix[4]-SO₃Na* 1) и каликс[6]арен-п-гексасульфоната натрия (*calix[6]-SO₃Na*) с гексеном-1 и октеном-1

Каликсарен	Константа образования, M ⁻¹		Размер полости, Å	Объем гидрофобной полости в конформации «конус», Å ³
	гексен-1	октен-1		
<i>calix[4]-SO₃Na</i>	190	42	2,8-3,2	218,6
<i>calix[6]-SO₃Na</i>	18	65	5,8-7,6	980

В работе было показано, что наличие в молекуле-рецепторе модифицирующих групп, таких как олигоглицидильные и олигоэтиленоксидные, ведет к дополнительной солюбилизации субстрата и изменению субстратной селективности процесса. Активность системы зависит от полярности олигомерных фрагментов. В случае олигоглицидилированных циклодекстринов она была ниже, а оксиэтилированного - выше, чем для катализаторов, содержащих немодифицированный β -циклодекстрин (рис. 15).

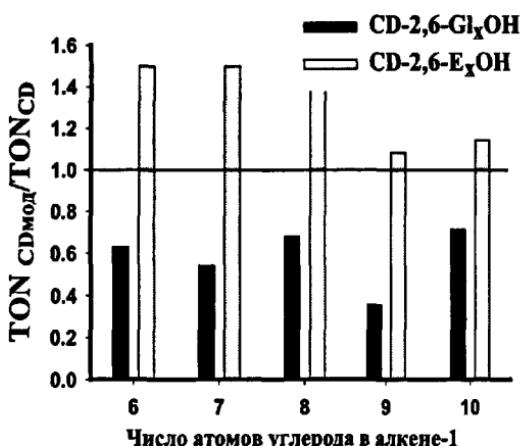


Рис. 15. Соотношение скоростей реакции Вакер-окисления алканов-1 для каталитических систем, содержащих модифицированные (TON_{CDmod}) и немодифицированный (TON_{CD}) β -циклодекстрины

гептена-1 (Таблица 8). Увеличение числа оксиэтильных фрагментов в модифицирующих группах (до 3,25 в для каликс[4]арена и до 4,5 для каликс[6]арена) ведет к росту выхода кетонов при окислении высших алканов C₈-C₁₀.

Использование оксиэтилированных производных каликсаренов позволило изучить влияние заместителя в «нижнем» ободе молекулы на активность и субстратную селективность каталитической системы (рис.16). При применении каликсаренов с невысокой степенью этоксилирования (1,25 для каликс[4]арена и 3,0 для каликс[6]арена) максимальные выходы наблюдались при окислении

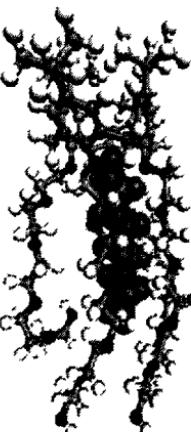
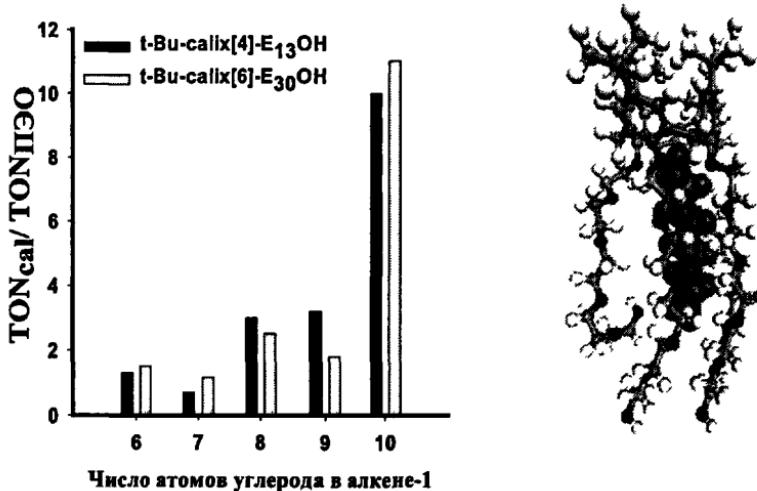


Рис 16. Соотношение скоростей реакции Вакер-окисления алканов-1 для катализитических систем, содержащих этоксилированный каликсарен (TON_{cal}), и системы на основе полиэтиленоксидамассой 150 ($\text{TON}_{\text{ПЭО}}$).

По сравнению с системами, содержащими в качестве межфазного переносчика полиэтиленоксид, активность увеличивается в 3-4 раза для октена-1 и нонена-1 и более чем в 10 раз - для дециена-1. По-видимому, часть молекулы алкена-1 солюбилизирована олигоэтиленоксидными фрагментами, а другая часть взаимодействует с полостью каликсарена, что и ведет к увеличению скорости окисления.

Исследование окисления ряда стиролов (стирола, *n*-метилстирола, *n*-*tert*-бутилстирола, *n*-метоксистирола) с применением каталитических систем, содержащих макроциклические рецепторы, показало, что и в этом случае субстратная селективность процесса зависит от соотношения размера субстрата и полости молекулы «хозяина» (Таблица 10). Так, если при окислении стирола выходы ацетофенона для обоих каликсаренов были близки, то при окислении *n*-метилстирола и *n*-метоксистирола значительные количества кетона наблюдались лишь в случае каликсарена с большим диаметром полости - каликс[6]арена. К аналогичному эффекту вело и увеличение длины полости за счет дополнительного модификации олигоэтиленоксидным группами. При использовании как циклодекстринов, так и каликсаренов наблюдался больший выход кетонов для субстратов, содержащих заместитель в *para*- положении к двойной связи.

Таблица 10

Вакер-окисление стиролов

Субстрат	Выход кетона, %					
	calix[4]-SO ₃ Na ¹⁾	calix[6]-SO ₃ Na ¹⁾	t-Bu-callix[4]-E ₁₃ OH ¹⁾	t-Bu-callix[6]-E ₃₉ OH ¹⁾	β-CD	CD-2,6-E ₅ OH
Стирол	36	40	67	14	15	18
n-метилстирол	<1	57	20	28	7	18
n-m-бутилстирол	<1	5	3	8	9	26
n-метоксистирол	<7	51	18	24	18	34

На примере CD-2,6-E₅OH и β-CD было показано, что скорость реакции определяется значением констант устойчивости комплексов включения молекул-рецепторов с субстратами. Так, комплекс β-циклоакстраина со стиролом существенно стабильнее, чем с n-метилстиролом и n-трет-бутилстиролом (Таблица I). В случае же оксиэтилированного циклоакстраина наблюдалась обратная ситуация. Максимальной была константа образования комплекса с трет-бутилстиролом. По-видимому, дополнительная модификация олигоэтиленоксидным фрагментами позволяет уменьшить гидрофобные взаимодействия между винильной группой субстрата и растворителем.

Таблица 11

Константы устойчивости комплексов циклоакстраинов со стиролами

Молекула “гость”	CD-2,6-E ₅ OH			β-CD
	K, M ⁻¹ мета- нол/вода 3/2; ВЭЖХ	K, M ⁻¹ мета- нол/вода =1/1; ВЭЖХ	K, M ⁻¹ мета- нол/вода =1/1; ЯМР	K, M ⁻¹ метанол/вода =1/9; УФ-спектроскопия
Стирол	4	12	9	228
n-Метилстирол	5	14	10	72
трет-бутилстирол	12	34	29	54

3.1.2. Окисление алkenов-1 с использованием металлокомплексов палладия с молекуламирецепторами

На основе макроциклических рецепторов, содержащих нитрильные группы, были синтезированы комплексы палладия, которые использовались в качестве катализаторов Вакер-окисления непредельных соединений. Строение и состав комплексов подтверждали методами ИК-спектроскопии, РФЭС и масс-спектрометрии (MS-ESI и MS-MALDI).

Применение комплексов с циклодекстринаами и каликсаренами, модифицированными нитрильными группами, позволило существенно увеличить выход кетона по сравнению с катализитическими системами на основе немодифицированных молекул-рецепторов (рис. 18). Качественные выходы продуктов достигались за 4-6 часов проведения реакции.

Разница в активности катализаторов, содержащих модифицированный и немодифицированный циклодекстрины, может быть объяснена эффектом кооперативного связывания субстрата.

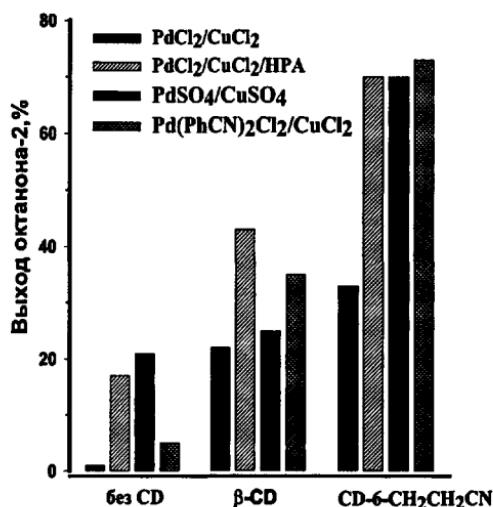


Рис 17. Окисление октена-1 в присутствии различных катализитических систем на основе

Таблица 12

Константы образования комплексов включения с октеном-1 и начальные скорости окисления субстрата

Комплекс	K, M ⁻¹	Начальная скорость, ммоль/(мин*л)
	210	9
	90	2.4

При использовании макрокомплексов палладия с циклодекстринами и каликсаренами, модифицированными нитрилсодержащими лигандами, возможно увеличение константы устойчивости за счет одновременного взаимодействия алкена как с полостью циклодекстрина, так и с ионом металла. Об этом свидетельствуют полученные нами данные по комплексообразованию с октеном-1 Р-циклодекстрина, и комплекса Р-циклодекстрина, модифицированного пропионитрильной группой ($CD-6-CH_2CH_2CN$) с палладием (Таблица 12).

Отметим, что предположение о кооперативном связывании подтверждается и данными по кажущимся энергиям активации реакции для каталитических систем на основе $CD-6-CH_2CH_2CN$. Они уменьшаются для всех изученных линейных алkenов-1 при переходе от немодифицированного циклодекстрина к комплексу палладия.

Таблица 13

Кажущиеся энергии активации (E_A) для Вакер-окисления алkenов-1

Субстрат	$TON_{CD-CN}/$ TON_{CD}	E_A , кДж/моль	
		β -CD	$CD-6-CH_2CH_2CN$
Гексен-1	1.5	33	19
Гептен-1	1.7	72	56
Октен-1	2	74	57
Нонен-1	1.5	32	16
Децен-1	1.4	66	32
Додецен-1	1.4	50	21

TON_{CD-at} – число оборотов в присутствии $CD-6-CH_2CH_2CN$; TON_{QD} – число оборотов реакции в присутствии β -CD

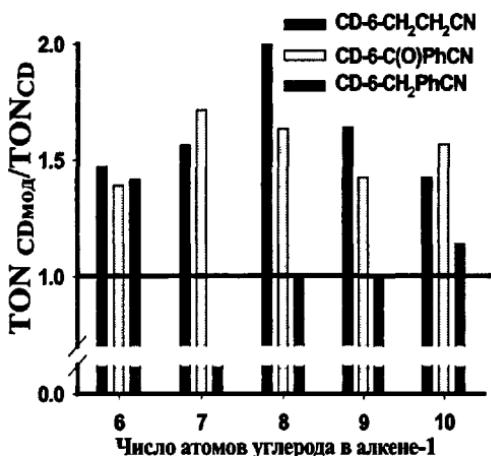


Рис. 18. Окисление алkenов-1 при использовании β -циклодекстринов, модифицированных нитрилсодержащими группами

TON_{CDmod} – число оборотов реакции в присутствии модифицированного циклодекстрина; TON_{CD} – число оборотов реакции в присутствии Р-CD

При использовании в качестве катализаторов палладиевых комплексов с циклодекстринами, модифицированными нитрилсодержащими группами, изменяется субстратная селективность (рис.18). Наибольшее увеличение выхода, по сравнению с системой, содержащей β -циклодекстрин, достигалось в случае октена-1 для комплекса палладия с **CD-6-CH₂CH₂CN**, гептена-1 для комплекса палладия с **CD-6-C(O)PhCN** и гексена-1 в случае использования макрокомплекса с палладием с **CD-6-CH₂PhCN**. Этот результат может быть объяснен следующим образом. Скорость реакции Вакер-окисления олефинов зависит от устойчивости образующегося соединения включения, которая определяется вероятностью координации двойной связи алкена на ионе металла в комплексе «гость-хозяин». Чем более благоприятным для такого взаимодействия окажется расположение алкена, тем выше будет активность катализатора.

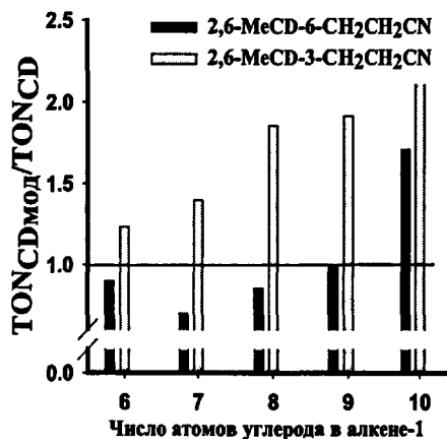


Рис.19. Окисление алкенов-1 при использовании метилированных циклодекстринов, модифицированных пропионитрильными группами.
 TON_{CDMod} - число оборотов реакции в присутствии модифицированного циклодекстрина;
 TON_{CD} - число оборотов реакции в присутствии β -CD

На эффективность катализатора также влияет расположение иона палладия относительно полости макроциклического рецептора (рис.19).

Активность металлокомплекса, в котором пропионитрильная группа, а, следовательно, и ион палладия, закреплены в широкой части то-

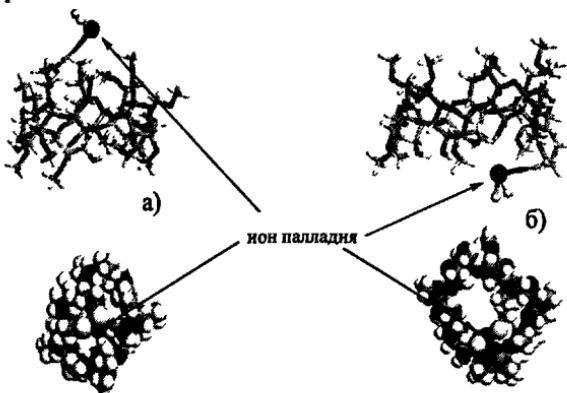


Рис. 20 . Молекулярные модели комплексов
a) 2,6-Me CD-6-CH₂CH₂CN)
б) 2,6-Me CD-3-CH₂CH₂CN

роида - со стороны вторичных гидроксилов ($2,6\text{-Me CD-3-CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), существенно отличалась от активности комплекса, где ион палладия связан с модифицирующей группой в узкой части - со стороны первичных гидроксилов ($2,6\text{-Me CD-6-CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$). Скорость Вакер-окисления для первого лиганда возрастает для всех олефинов C_6 - C_{10} , особенно в случае октена-1, нонена-1 и децена-1, а для второго такой рост наблюдался лишь для последнего субстрата. Если в первом случае метильные заместители способствуют кооперативному связыванию субстратов полостью рецептора и ионом металла, то во втором - препятствуют ему (рис.20).

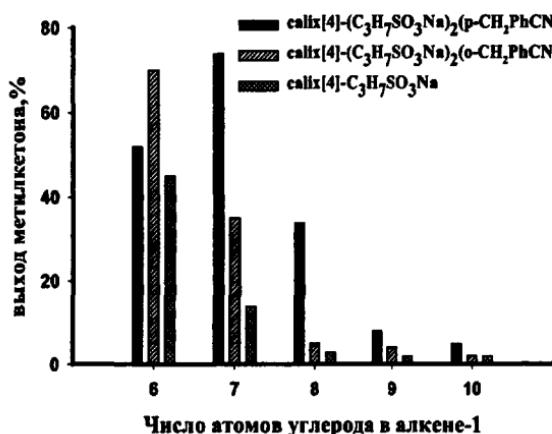
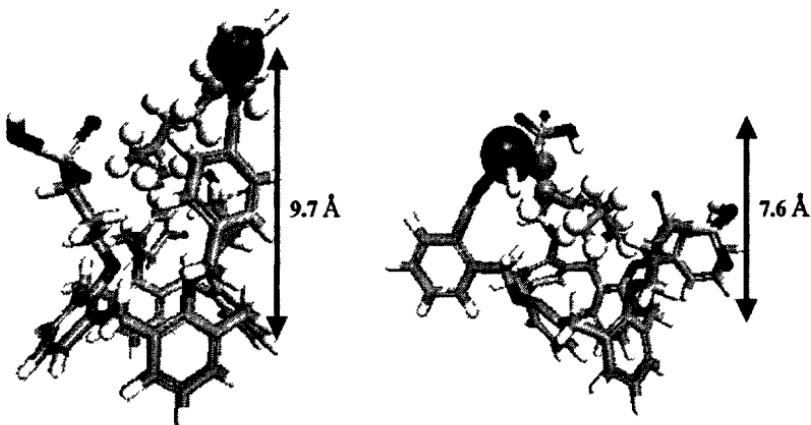


Рис 21. Субстратная селективность при окислении алкенов-1 с использованием комплексов палладия с нитрилсодержащими каликсаренами

Зависимость субстратной селективности от ориентации иона палладия относительно полости рецептора наблюдалась и в случае комплексов с лигандами на основе каликсаренов **'calix[4]-(C₃H₇SO₃Na)₂(p-CH₂PhCN)₂** и **calix[4]-(C₃H₇SO₃Na)₂(o-CH₂PhCN)₂** (рис.21).

Каталитическая система, содержащая **calix[4]-(C₃H₇SO₃Na)₂(o-CH₂PhCN)₂**, проявляет максимальную активность при окислении гексена-1. В то же время выходы продуктов в окислении гептена-1 и октена-1, катализируемом комплексом палладия с лигандом **calix[4]-(C₃H₇SO₃Na)₂(p-CH₂PhCN)₂**, больше, чем для комплекса с лигандом **calix[4]-(C₃H₇SO₃Na)₂(o-CH₂PhCN)₂** (рис. 21). Конверсия субстрата в присутствии макрокомплексов палладия с указанными каликсаренами во всех случаях превышает выходы продукта при использовании системы сравнения, содержащей помимо солей палладия и меди **calix[4] C₃H₇SO₃Na**.



calix[4]-(C₃H₇SO₃Na)₂(p-CH₂PhCN)₂ **calix[4]-(C₃H₇SO₃Na)₂(o-CH₂PhCN)₂**

Рис 22. Сравнение строение комплексов «гость-хозяин» с лигандами

Изменение субстратной селективности в этом случае может быть объяснено следующим образом. Геометрия комплекса палладия с лигандом calix[4]-(C₃H₇SO₃Na)₂(p-CH₂PhCN)₂ такова, что кооперативное связывание субстрата как полностью макроцикла, так и ионом палладия для гексена-1 маловероятно. С увеличением длины цепи углеводорода вероятность такого взаимодействия возрастает, что и ведет к росту скорости для гептена-1 и октена-1. Большой размер субстрата исключает кооперативное связывание. В комплексе же с лигандом calix[4]-(C₃H₇SO₃Na)₂(o-CH₂PhCN)₂ координированный ион палладия располагается значительно ближе к полости каликсарена, что создает предпочтительные условия лишь в случае окисления гексена-1 (рис.22)

Сходное влияние соотношения размеров молекулы субстрата и строения комплекса палладия на скорость реакции было обнаружено также на примере замещенных стиролов. Окисление стирола протекает быстрее в присутствии в качестве катализатора системы на основе calix[4]-(C₃H₇SO₃Na)₂(o-CH₂PhCN)₂, а метилстирола - на основе calix[4]-(C₃H₇SO₃Na)₂(p-CH₂PhCN)₂.

При использовании комплексов палладия с макроциклическими рецепторами наблюдается существенное изменение хемиоселективности окисления циклогексена по сравнению с классическими системами. Наряду с циклогексаноном (классическим продуктом Вакер-окисления) образуются циклогексен-2-он (продукт аллильного окисления) и фенол (Таблица 14). Каталитическая система PdSCVCuSO₄/ CD-6-CH₂CH₂CN дает возможность достигнуть количественной конверсии субстрата с селективностью по фенолу 67%.

Таблица 14

Окисление циклогексена в присутствии каталитической системы на основе сульфата палладия, 0,5 МПа O_2

Каталитическая система	Конверсия, %	Сокатализатор	Распределение продуктов		
			<chem>c1ccccc1O</chem>	<chem>c1ccccc1=O</chem>	<chem>c1ccccc1=O</chem>
$\beta\text{-CD}/\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$	42	Cu^{2+}	23	11	7
$(\text{PhCN})(\text{CD-6-CH}_2\text{CH}_2\text{CN})\text{PdCl}_2$	94	Cu^{2+}	63	12	19
$(\text{PhCN})(\text{CD-6-CH}_2\text{CH}_2\text{CN})\text{PdCl}_2$	74	HPA ^{a)}	5	3	64
$(\text{PhCN})(\text{CD-6-CH}_2\text{CH}_2\text{CN})\text{PdCl}_2$	41 ^{b)}	Cu^{2+}	39	-	2

^{a)} HPA-фосформолибденванадиевая гетерополикислота; ^{b)} 0,2 МПа O_2

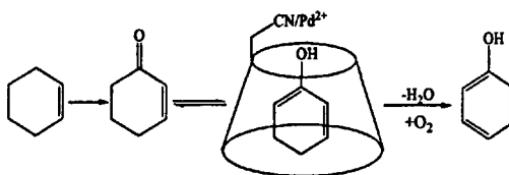


Схема 2

На наш взгляд, схема окисления циклогексена в фенол выглядит следующим образом (схема 2). На первой стадии происходит альильное окисление циклогексена с образованием циклогексен-2-она, который в дальнейшем изомеризуется в соответствующий енол, причем стабилизация енола может объясняться образованием как комплекса включения, так и водородных связей с гидроксильными группами молекулы циклодекстрин. Фенол образуется в результате окислительного дегидрирования циклогексен-2-она

Таблица 15

Окисление стирола

Каталитическая система	Время, ч.	T, °C	Конверсия, %	Выход продуктов, %	
				Ацетофенон	Фенилуксусный альдегид
$\text{PdSO}_4/\text{CuSO}_4/\text{CD-6-CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	2	60	86	35	48
$\text{PdSO}_4/\text{CuSO}_4/\text{HPA}^a/\beta\text{-CD}$	0.5	60	16	15	1
$\text{PdSO}_4/\text{CuSO}_4/\text{HPA}/2,6\text{ Me CD-3-CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	2	70	40	29	11

^{a)} HPA-фосформолибденванадиевая гетерополикислота

При окислении стирола использование комплексов с циклодекстринами, модифицированными комплексообразующими нитрилсодержащими группами, вело к росту как конверсии субстрата, так и селективности по соответствующему альдегиду (Таблица 15). Этот эффект объясняется различием в структуре образующихся комплексов включения. По-видимому, при использовании модифицированных нитрилсодержащими группами ρ -циклодекстринов ориентация молекулы «гостя» - стирола, такова, что доступность для нуклеофильной атаки водой а-атома углерода существенно падает по сравнению с немодифицированным ρ -циклодекстрином.

Влияние положения заместителя в ароматическом ядре стирола на скорость реакции было изучено на примере окисления о-, м-, п- метоксистиролов. В случае каталитической системы, содержащей этоксилированный циклодекстрин (**CD-2,6-E_xOH**), скорость окисления мета-метоксистирола была минимальной как и при применении комплекса палладия с циклодекстрином, модифицированным пропионитрильной группой (**CD-6-CH₂CH₂CN**) (Таблица 16).

Таблица 16

Окисление метоксистиролов в присутствии каталитических систем на основе сульфата палладия (II)

Субстрат	CD-6-CH₂CH₂CN		CD-2,6-E_xOH		
	Pd/HPA ^{a)} 1/3	Pd/HPA 1/10	Pd/HPA 2/3	Pd/HPA 1/3	Pd/HPA 1/10
<i>o</i> -CH ₃ OPh	13	12	11	23	30
<i>m</i> -CH ₃ OPh	11	10	5	8	8
<i>n</i> -CH ₃ OPh	20	18	15	17	34

^{a)} HPA-фосформолибденванадиевая гетерополиислота

Выход продукта окисления п-метоксистирола при применении макрокомплекса палладия с циклодекстрином, модифицированным пропионитрильной группой (**CD-6-CH₂CH₂CN**), выше, чем для о-метоксистирола. По-видимому, наличие заместителя в орто-положении к двойной связи затрудняет координацию субстрата при кооперативном связывании.

3.2. Окисление ароматических соединений пероксидом водорода

Применение модифицированных циклодекстринов в качестве компонентов каталитической системы в гидроксилировании фенола и бензола пероксидом водорода позволяет как увеличить каталитическую активность, так и существенно изменить хемиоселективность процесса (Таблица 17).

Следует отметить, что супрамолекулярные катализаторы обеспечивают высокую конверсию фенола даже при комнатной температуре, а селектив-

нность реакции зависит от используемой молекулы рецептора и иона металла. Для катализитических систем на основе железа и пирокатехинового производного ρ -циклогекстрина (**CD-6-C(O)cat-Fe³⁺**), селективность по отношению к пирокатехину в оптимальных условиях приближалась к 92%. Следует отметить, что и при окислении такого субстрата как этилфенол наблюдалось образование лишь соответствующего пирокатехина, а продуктов окисления алкильной цепи обнаружено не было.

Для комплексов меди с немодифицированным P -циклогексстрином (**β -CD-Cu²⁺**) и β -циклогексстрином, модифицированным этилендиамином (**CD-6-NHCH₂CH₂NH₂-Cu²⁺**), селективность по пирокатехину оказывается еще более высокой: гидрохинон практически не образуется.

В то же время для катализитических систем на основе этоксилированного циклогексстринана (**CD-2,6-E_xOH-Fe³⁺**) селективность по гидрохинону оказывается близка к 90%.

Таблица 17.

Гидроксилирование фенола пероксидом водорода с участием металлокомплексов на основе модифицированных β -циклогексстринов

Катализитическая система	T, °C	Время реакции, ч	Конверсия фенола, %	Выход, %	
				Гидрохинон	Пирокатехин
FeCl₃/Cat/β-CD*	40	1,5	74	8	26
CD-6-C(O)cat-Fe³⁺	50	1	65	5	46
	40	1,5	73	6	63
	20	2,5	83	3	79
	20	2	11	2	6
CD-2,6-E_xOH-Fe³⁺	50	0,5	45	41	2
CuSO₄/en /β-CD	50	0,5	57	0,2	1
CuSO₄/en	50	0,5	4	1	0,5
β-CD-Cu²⁺	50	0,5	94	-	94
	40	0,5	100	-	97
	20	2	28	0,3	24
CD-6-NHCH₂CH₂NH₂-Cu²⁺	50	0,5	70	1	68

cat- пирокатехин, *en*- этилендиамин

Разница в селективности реакции объясняется различной ориентацией субстрата в полости молекулы циклогексстринана. При взаимодействии с ком-

плексами железа с β -циклогексстрином, модифицированным пирокатехином (**CD-6-C(O)cat-Fe³⁺**), и комплексов меди с β -циклогексстринами (**β -CD-Cu²⁺**; **CD-6-NHCH₂CH₂NH₂-Cu²⁺**) фенол координируется с атомом металла таким образом, что пара-положение оказывается недоступным для атаки активной гидроксилирующей частицы, и преимущественно образуется пирокатехин. В случае реакции в присутствии комплекса железа с этоксилированным циклогексстрином экранированным оказывается орто-положение ароматического кольца субстрата и преимущественно образуется гидрохинон (рис 23).

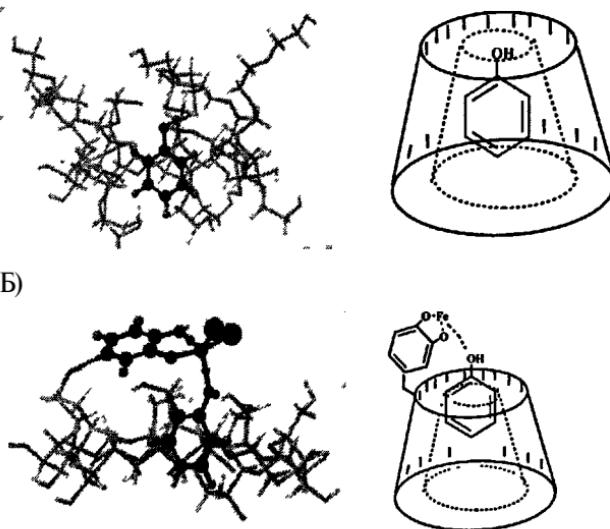


Рис.23. Различия в строении комплексов «гость-хозяин» при использовании в гидроксилировании: а) оксиэтилированного циклодекстрина; б) **CD-6-C(O)cat-Fe³⁺**

Таблица 18
Константы образования комплексов включения (K) для фенола, пирокатехина и гидрохинона

Соединение “хозяин”	K, M^{-1}		
	Фенол	Пирокатехин	Гидрохинон
β -CD	132	79	170
CD-6-C(O)cat-Fe³⁺	1995	251	631
β-CD-Cu²⁺	1585	316	631

Было показано, что константа образования комплексов включения фенола с металлокомплексами возрастает в 12-15 раз по сравнению с немодифици-

рованным циклодекстрином (Таблица 18), тогда как константы образования комплексов "гость-хозяин" с гидрохиноном и пирокатехином меняются лишь в 2-3 раза.

При гидроксилировании бензола высокой активности удалось достичь в присутствии этоксилированного циклодекстрина и соли железа (III). Конверсия составляла 75% при селективности по фенолу близкой к 100%.

Таблица 19
Окисление алкилароматических соединений пероксидом водорода в двухфазной системе

Субстрат	Выходы кетонов, %	
	ЦТМАБ/Fe ³⁺	CD-2,6-E ₁ OH/Fe ³⁺ /dipy
Этилбензол	24 (ацетофенон)	98 (ацетофенон)
<i>n</i> -Пропилбензол	6 (пропиоферон)	55 (пропиоферон)
<i>n</i> -Амилбензол	<1 (фенилбутилкетон)	55 (фенилбутилкетон)
<i>n</i> -Дизтилбензол	3 (п-этилацетилбензол) 1 (п-диацетилбензол)	44(п-этилацетилбензол) 46 (п-диацетилбензол)
Тетралин	15 (тетралон)	35 (тетралон) 15 (2,3-дигидро-1,4-нафтохинон)

dipy -2,2'-дипиридинил

Окисление алкилароматических соединений пероксидом водорода с использованием каталитических систем, содержащих циклодекстрины, приводило к селективному образованию кетонов. Использование макроциклических рецепторов позволило существенно увеличить активность катализатора по сравнению с гомогенными системами, содержащими межфазный переносчик (Таблица 19).

Выводы

1. Разработана стратегия создания новых высокоэффективных и селективных супрамолекулярных металлокомплексных катализаторов на основе модифицированных полиэфиров и макроциклических рецепторов - циклодекстринов и каликсаренов. Показана перспективность применения таких катализических систем в нефтехимическом и органическом синтезе.

2. На основе комплексов переходных металлов с терминально функционализированными полиэфирами (полиэтиленоксидами и блок-сополимерами этиленоксида и пропиленоксида) разработаны новые эффективные катализитические системы для проведения в двухфазных условиях окисления углеводородов кислородом и пероксидом водорода, Вакер-окисления и эпоксидирования непредельных соединений кислородом, гидроксилирования ароматических субстратов пероксидом водорода.

3. Установлено, что объединение в одной молекуле свойств комплекса металла и межфазного переносчика позволяет существенно увеличить активность катализаторов как по сравнению с гомогенными низкомолекулярными аналогами, так и с каталитическими системами, состоящими из немодифицированного полимера и комплекса металла. Показано, что активность катализаторов на основе блок-сополимеров этиленоксида и пропиленоксида зависит от расположения активных центров. Катализаторы с локализацией активных центров в гидрофобной части макрокомплекса проявили повышенную активность, что обусловлено более высокой концентрацией субстрата вблизи каталитического центра.

4. Предложены высокоэффективные каталитические системы гидрирования диоксида углерода до муравьиной кислоты в мягких условиях в водных растворах различных оснований на основе макрокомплексов родия и рутения с полиэтиленоксидом и трифенилфосфином. Увеличение скорости реакции связано с образованием активного супрамолекулярного комплекса с участием полиэтиленоксида. Разработаны методы синтеза высокоактивных родий- и рутенийсодержащих гетерогенных «гибридных» катализаторов гидрирования диоксида углерода на основе носителей, полученных совместным гидролизом в присутствии трифенилфосфина тетраэтоксилана и полиэтиленоксидов, модифицированных кремнийсодержащими группами.

5. Получены новые водорастворимые циклодекстрины и каликсарены, модифицированные олигоглицидильными, олигоэтиленоксидными и нитрилсодержащими функциональными группами. Показано, что системы на основе соединений палладия и синтезированных каликсаренов и циклодекстринов проявляют высокую каталитическую активность в Вакер-окислении непредельных соединений в двухфазных системах, обеспечивают достижение количественных выходов соответствующих метилкетонов и могут быть использованы многократно без потери активности.

6. Впервые синтезированы и охарактеризованы комплексы палладия с каликсаренами и циклодекстринами, модифицированными нитрилсодержащими группами. Установлено, что кооперативное связывание субстрата ионом палладия и полостью макроциклического фрагмента существенно увеличивает каталитическую активность металлокомплекса в Вакер-окислении непредельных соединений по сравнению с системами на основе макроциклических рецепторов, не содержащих комплексообразующих групп. Показано, что скорость окисления алканов-1 в присутствии синтезированных комплексов определяется природой модифицирующей группы в молекуле рецептора.

7. Установлено, что предложенные катализаторы обладают высокой субстратной селективностью. Скорость реакции окисления линейных алканов-1 (C_6 - C_{10}) в присутствии водорастворимых каликсаренов и циклодекстринов

определяется соотношением размеров полости макроцикла и молекулы субстрата. В случае гексена-1 максимальную активность проявили каталитические системы на основе сульфированных каликс[4]- и каликс[8]аренов, тогда как в случае октена-1 - системы на основе каликс[6]аренов. При окислении стирола наибольшую активность проявляют системы на основе этоксилированных каликс[4]аренов и немодифицированного Р-циклодекстрина, а в случае более объемных субстратов п-метилстирола и п-метоксистирола - системы на основе каликс[6]аренов и этоксилированных циклодекстринов.

8. Исследована активность катализаторов на основе комплексов железа и меди с модифицированными циклодекстринами в гидроксилировании бензола и фенола, окислении алкилароматических соединений пероксидом водорода в двухфазных условиях. Показано, что селективность процесса зависит от природы супрамолекулярного лиганда, а ее изменение определяется строением образующихся комплексов включения «гость-хозяин». При использовании комплексов железа(Ш) с циклодекстринами, модифицированными пирокатехиновой группой, и комплексов меди(П) с немодифицированным циклодекстрином и циклодекстрином, модифицированным этилендиамином, реакция протекает селективно с образованием пирокатехина с выходом, близким к количественному. Для каталитической системы на основе этоксилированного циклодекстрина и соединений железа (III) основным продуктом реакции был гидрохинон. Предложена эффективная каталитическая система для гидроксилирования бензола пероксидом водорода в гетерофазной системе на основе комплекса железа с этоксилированным циклодекстрином. Разработана высокоэффективная каталитическая система селективного окисления алкилароматических субстратов пероксидом водорода в двухфазных условиях до соответствующих кетонов с количественным выходом. Показано, что катализатор может быть использован повторно без потери активности.

9. Определены константы устойчивости комплексов непредельных и ароматических соединений с модифицированными циклодекстринами и каликсаренами с использованием методов ВЭЖХ, ЯМР и УФ спектроскопии. На примере Вакер-окисления линейных алканов и стиролов, гидроксилирования фенолов пероксидом водорода показано, что существует корреляция между скоростями реакций и константами образования комплексов включения «гость-хозяин» с субстратом.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях

1. Karakhanov E., Maximov A. Catalysis by Soluble Macromolecule Metal Complexes. In. Catalysis by Soluble Macromolecule Metal Complexes. In : Metal Complexes and Metals in Macromolecules. Ed. D. Wohrle and A.Pomogajlo.- Wiley-VCH.-2003.-P.457-502.
2. Карапаханов Э.А., Максимов А.Л., Рунова Е.А. Создание супрамолекулярных металлокомплексных катализитических систем для органического и нефтехимического синтеза. // Успехи химии. - 2005. - №1. - С.104-119
3. Карапаханов Э.А., Редчин А.С., Предеина В.В., Максимов А.Л. Вакер-окисление олефинов в присутствии палладиевых комплексов на основе функционализированных полиэтиленоксидов и блок-сополимеров этиленоксида и пропиленоксида. // Нефтехимия. -1997. - Т.37. - №3. - С.240-244.
4. Карапаханов Э.А., Максимов А.Л., Кардашева Ю.С., Рунова Е.А. Водорасторимые макромолекулярные металлокомплексы в двухфазном катализе. // Российский Хим. Журнал. РХО им. Д.И.Менделеева. - 2000. - Вып.2. - С.53-68.
5. Егазарьянц С.В, Карапаханов Э.А., Кардашев СВ., Максимов А.Л., Миносьянц С.С., Седых А. Д. Гидрирование диоксида углерода в водных растворах полиэтиленоксида. // Нефтехимия. - 2001. - Т.41. - №4. - С.293-297.
6. Жучкова А.Я., Карапаханов Э.А., Филиппова Т.Ю., Максимов А.Л., Карапетян Л.М. Окисление алkenов-1 до кетонов, катализируемое комплексами палладия с циклодекстринами, модифицированными нитрилсодержащими группами. // Нефтехимия.-2002.- Т.42. - № 3. - С.233-235
7. Егазарьянц С.В, Карапаханов Э.А., Кардашев СВ., Максимов А.Л., Миносьянц С.С Гидрирование диоксида углерода на макрокомплексах рутения в мягких условиях. // Нефтехимия. - 2002. - Т.42. - №6. - С.463-466.
8. Карапаханов Э. А., Бучнева Т. С, Максимов А. Л., Рунова Е. А. Катализитические системы на основе каликсаренов в двухфазном Вакер-окислении олефинов // Нефтехимия. - 2003. - Т.43. - №1. - С 42- 48.
9. Карапаханов Э.А., Жучкова А.Я., Филиппова Т.Ю., Максимов АЛ. Супрамолекулярные катализитические системы на основе циклодекстринов в Вакер-окислении. // Нефтехимия. - 2003. - Т.43. - №4. - С. 309-314.
- Ю.Максимов А. Л., Бучнева Т. С, Карапаханов Э. А. Окисление олефинов до кетонов, катализируемое водорасторимым комплексом палладия с каликс[4]аренном, модифицированным бензонитрильными группами. // Нефтехимия. - 2003. - Т.43. - №3. - С. 173-178.
- 11.Егазарьянц СВ., Карапаханов Э.А., Кардашев СВ., Максимов АЛ., Миносьянц С.С Гидрирование диоксида углерода на макромолекулярных родиевых и рутениевых комплексах. // Нефтехимия. - 2004. - Т.44. - №1. - С.1-11
- 12.Максимов АЛ., Иванова Е.А., Карапаханов Э.А. Окисление алкилароматических углеводородов пероксидом водорода в двухфазных системах.// Нефтехимия. - 2004. - № 6. - С432-435.
13. Карапаханов Э.А., Максимов АЛ., Жучкова А.Я., Филиппова Т.Ю., Карапетян Л.М. Использование метода молекулярного импринтинга для создания

- супрамолекулярных катализаторов на основе циклодекстринов в Вакер-окислении непредельных соединений. // Нефтехимия. - 2005. - Т.45. - №2. - С.97-104.
14. Karakhanov E.A., Kardasheva Yu.S., Maksimov A.L., Predeina V.V., Runova E.A. Macrocomplexes on the basis of functionalized polyethylene glycols and copolymers of ethylene oxide and propylene oxide: synthesis and catalysis.// J. Mol. Catal. A. - 1996. - V.107. - P.235-240.
 15. Karakhanov E.A., Maksimov A.L., Predeina V.V., Filippova T.Yu., Utukin A.M. Molecular design of catalysts on the basis of functionalized poly(ethylene oxide) and block copolymers of ethylene oxide and propylene oxide.// Macromol. Symp. (Macromolecular Chemistry and Physics). -1996. - V.105. - P.67-74.
 16. Karakhanov E.A., Maksimov A.L., Predeina, V.V., Filippova T.Yu., Martynova S.A., Topchieva I.N. New catalytic systems for selective oxidation of aromatic compounds by hydrogen peroxide.// Cat. Today. -1998. - V. 44. - №1-4. -P.189-198.
 17. Karakhanov E.A., Predeina V.V., Filippova T.Yu., Restakyan A.Ya. Two phase Wacker oxidation of alkenes catalyzed by water-soluble macromolecular complexes of palladium. // Macromol. Symp. -1998. - V.131. - P.87-94.
 18. Karakhanov E., Maksimov A., Poloznicova P., Suslov K. Two-phase catalytic oxidation by Macromolecule-Metal complexes. // Studies in Surface Science and Catalysis V.121. Science and Technology in Catalysis -1998. - P.127-130
 19. Karakhanov E., Kirillov A., Maksimov A. Octene-1 oxidation Catalyzed by Palladium Complexes with Modified -cyclodextrins.// J. Mol. Catal. A.- 2000. - V.157.-№1-2.-P.25-30.
 20. Karahanov E.A., Kardasheva Yu.S., Kirillov A.V., Maximov A.L., Predeina V.V., Runova E.A. Surface active macromolecular and supramolecular complexes: design and catalysis.// Macromol. Symp.. - 2000. - V.I56. - P. 137-145.
 21. Karakhanov E., Maximov A., Kardasheva Y., Buchneva T., Gayevskiy M., Zhuchkova A., Filippova T. Aqueous Catalysis by Novel macromolecule metal Complexes with Molecular Recognition Abilities. //Polymer for Adv. Technologies. - 2001. -V.12. - P.161-168.
 22. Karakhanov E., Buchneva T., Maximov A., Zavertyaeva M. Substrate selectivity in biphasic Wacker-oxidation of alkenes in the presence of water-soluble calix-arenes//J. Mol. Catal. A. - 2002. - VI84. - P. 11 - 17.
 23. Karakhanov E.A. Maximov A.L. Runova E.A.Kardasheva Y.S. Terenina M.V.Buchneva T.S. Zhuchkova A.Ya. Supramolecular Catalytic Systems Based on Calixarenes and Cyclodextrins // Macromol. Symp. - 2003. - V.204. - P. 159-173.
 24. Maksimov A.L., Buchneva T.S., Karakhanov E.A. Supramolecular Calixarene-Based Catalytic Systems in the Wacker-Oxidation of higher alkenes. //J. Mol. Catal. A. - 2004. - V.217. - N 1-2. - P.59-67.
 25. Карахранов Э.А., Максимов А.Л. Окисление этилбензола кислородом воздуха в присутствии ионов переходных металлов и модифицированных 2,2'-дипиридиолов// VII Международное совещание по химическим реагентам: Тез. докл. - Москва. -1994. - С. 6.

- 26.Karakhanov E.A., Maksimov A.L., Predeina V.V., Filippova T.Yu. Molecular design of catalysts on the basis of functionalized soluble polymers.// II Conference Modern trends in kinetics and catalysis. - Novosibirsk. -1995. - P. 240-241.
- 27.Карахранов Э.А., Максимов А.Л., Предеина В.В., Филиппова Т.Ю. Окисление углеводородов пероксидом водорода в присутствии катализаторов на основе терминально функционализированных олигомеров полиэтиленоксида. //VIH Международная конференция по химическим реагентам: Тез. докл. - Москва. -1995. - С.77.
- 28.Карахранов Э.А., Максимов А.Л., Утукин А.М. Окисление этилбензола с использованием макрокомплексов кобальта с полизтиленоксидом//VIII Международная конференция по химическим реагентам: Тез. докл. - Москва. - 1995.-С.78.
- 29.Карахранов Э.А., Филиппова Т.Ю., Предеина В.В. , Максимов А.Л. Вакер-окисление непредельных соединений в присутствии функционализированных полиэтиленоксидов/ - Тезисы DC Межд. Конф. по хим. Реактивам. - Москва-Уфа. -1996. - С.91.
- 30.Karakhanov E.A., Maksimov A.L., Predeina V.V., Filippova T.Yu. Catalysts based on of functionalized polyethylene glycols for hydroxylation and oxidation.// Abstracts of lectures and oral and poster contributions of POC-96. - Wroclaw. -Poland. -1996. - P.350.
- 31.Filippova T.Yu., Karakhanov E.A., Maksimov A.L., Predeina V.V. Soluble macromolecular palladium complexes as catalysts of Wacker-oxidation of higher olefines.// Abstracts of oral and poster contributions of MMC-7. -1997. - P.P024.
- 32.Filippova T.Yu., Karakhanov E.A., Maksimov A.L., Predeina V.V. Selective hydroxylation of aromatics by hydrogen peroxide catalyzed by soluble macromolecular iron complexes.// Abstracts of oral and poster contributions of MMC-7. - 1997.-P.P025.
- 33.Карахранов Э.А., Максимов А.Л., Предеина В.В., Рестакян А.Я., Филиппова Т.Ю. Вакер-окисление олефинов в присутствии полимерзакрепленных комплексов палладия.// X Всероссийская конференция по химическим реагентам. - Москва-Уфа. -1997. - С.130.
- 34.Karakhanov E.A., Filippova T.Yu., Martynova S.A., Maksimov A.L., Predeina V.V., Topchieva I.N. New catalytic systems for selective oxidation of aromatics by hydrogen peroxide.// Abstract book. - APCAT-97.- Korea. - P.51-52.
- 35.Maksimov A.L., Filippova T.Yu, E.A.Karakhanov, Martinova S.A., Restayan A.Yu. Supramolecular catalysts for biphasic hydroxylation and Wacker-type Oxidation // The 9th International Symposium on Relation between homogeneous and heterogeneous catalysis. - Book of abstracts.- Southampton - 1998. - P.44.
- 36.Predeina V.V., E.A.Karakhanov A.L., Kirillov A.V., Maksimov A.L. Selective Wacker-type Oxidation Catalyzed by Macromolecule Pd(II) Complexes// IUPAC 8th International Symposium on Macromolecule Metal Complexes. (MMC-8). - Tokyo.- 1999. - P.98.
- 37.Karakhanov E.A., Ershov LA, Filippova T.Yu., Maksimov A.L. Novel highly selective Hydroxylation of phenol catalyzed by enzyme-model complexes. //

- IUPAC 8th International Symposium on Macromolecule Metal Complexes. (MMC-8). - Tokyo. - 1999. - P. 105
38. Караканов Э.А., Егазарьянц СВ., Максимов А.Л., Кардашев СВ., Миносьянц СС. Гидрирование диоксида углерода в присутствии водорастворимых катализаторов на основе полиэтиленоксида. // Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии». Тезисы докладов. - Москва. - 2001. - С.203.
39. Караканов Э.А., Максимов А.Л., Иванова Е.А. Окисление алкилароматических соединений в гетерофазной системе пероксидом водорода. //Актуальные проблемы нефтехимии. Тезисы докладов. - Москва. - 2001. - С109.
40. Бучнева Т.С., Гаевский М. А., Караканов Э. А., Максимов А.Л. Вакер-окисление непредельных углеводородов в присутствии водорастворимых каликсаренов. // Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии». Тезисы докладов. - Москва. - 2001. - С. 364.
41. Жучкова А.Я. Филиппова Т.Ю. Предеина В.В. Максимов А.Л. Супрамолекулярные комплексы палладия в реакции Вакер-окисления олефинов. //Актуальные проблемы нефтехимии. Тезисы докладов. - Москва - 2001. - С.204
42. Karakhanov E., Maximov A., Buchneva T., Gaevskiy M. Water - soluble palladium complexes based on calixarenes in aqueous phase Wacker oxidation of higher olefins. /AAworld congress on oxidation catalysis. Book of extended abstracts volume 1. (Berlin/Potsdam - Germany). - 2001. - V. 1. - P. 225.
43. Karakhanov E.A., Maksimov A.L., Kardasheva Yu. Supramolecular vanadium complexes in aqueous phase oxidation. // 4th International Symposium on Group five comounds. "Bicentennial Meeting" Book of Abstract. - Toledo. - 2002 - P.85.
44. Egazaryants S., Karakhanov E., Minosyants S., Maksimov A., KardashevS. Hydrogenation of CO₂ to formic acid catalyzed by organic-inorganic Ru and Rh macromolecular complexes. //10th IUPAC International Symposium on Macromolecule-Metal Complexes (MMC-10). - Moscow. - 2003. - P.91.
45. Zhuchkova A.Ya., Karakhanov E.A., Maximov A.L., Predeina V.V. Cyclodextrin based catalysts in Wacker oxidation of unsaturated compounds. Host-guest phenomena. // IUPAC 10th International Symposium on Macromolecule Metal Complexes (MMC-10) Moscow. - 2003. - P.121.
46. Buchneva T., Karakhanov E., Maximov A., Zavertyaeva M. Water-soluble palladium complexes with modified calixarenes in biphasic Wacker-oxidation. // 10th IUPAC International Symposium on Macromolecule-Metal Complexes (MMC-10). - Moscow. - 2003. - P. 62.
47. Maximov A., Karakhanov E., Buchneva T. Water soluble calixarenes as molecular scaffolds in biphasic Wacker oxidation of unsaturated compounds. // The European Catalysis Forum (Europa Cat - VI). Conference abstracts and programme. (Innsbruck - Austria) - 2003. - P.265.
48. Karakhanov E.A., Maksimov A.L., Guchkova A.Ya., Karapetyan L.M., Filipova T.Yu. Wacker-oxidation with Modified Cyclodextrins: design of "Host" us-

- ing Molecular Imprinting Method. // 14th International Symposium on Homogeneous Catalysis. Book of Abstracts. - Munich - 2004 - P.207.
- 49.Maksimov A.L., Sakharov D.A., Zavertayeva M.A., Karakhanov E.A. Supramolecular Catalytic Systems for Oxidations. // 14th International Symposium on Homogeneous Catalysis. Book of Abstracts. - Munich - 2004 - P.203.

Подписано в печать 13 мая 2005 г.

Заказ 464. Формат 60 x 90/16.

Тираж 100 экз.

Отпечатано в салоне оперативной печати ПКФ.
Москва, Садовая-Черногрязская, 3Б. Тел. 778-97-47

932

09 ИЮН 2005