

УДК 661.729:542.97

КОМПЛЕКСЫ КРАУН-ЭФИРОВ С ХЛОРИДАМИ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ – КАТАЛИЗАТОРЫ РАСПАДА ГИДРОПЕРОКСИДА ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА

© 2023 г. Н. М. Нуруллина^а, *, Ю. Х. Усманова^а, Э. А. Каралин^а,
Г. Г. Елиманова^а, Х. Э. Харлампида^а

^аФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. К. Маркса, 68, Казань, 420015 Россия

*e-mail: nyryllina@mail.ru

Поступила в редакцию 13.10.2022 г.

После доработки 29.01.2023 г.

Принята к публикации 13.03.2023 г.

Экспериментально получены кинетические и термодинамические параметры процесса распада гидропероксида изопропилбензола в хлорбензоле в присутствии комплексов дибензо-18-краун-6 эфира (ДБК) с CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 . Каталитическая активность соединений щелочноземельных металлов уменьшается в ряду $\text{SrCl}_2\cdot\text{ДБК} > \text{CaCl}_2\cdot\text{ДБК} > \text{BaCl}_2\cdot\text{ДБК}$. Кинетически установлено образование промежуточных интермедиатов в системе металлокомплекс–гидропероксид. $\text{SrCl}_2\cdot\text{ДБК}$ формирует наиболее прочные и упорядоченные структуры с гидропероксидом изопропилбензола, которые распадаются с наибольшими скоростями. С помощью квантово-химического моделирования подтверждено образование промежуточных интермедиатов.

Ключевые слова: дибензо-18-краун-6 эфир, гидропероксид изопропилбензола, каталитическое разложение, квантово-химическое моделирование, комплексообразование

DOI: 10.31857/S0453881123040111, **EDN:** RRJVXD

ВВЕДЕНИЕ

Каталитическое окисление углеводородов молекулярным кислородом – один из наиболее простых и перспективных путей получения ценных кислородосодержащих соединений (гидропероксидов, спиртов, альдегидов, кетонов, кислот, эпоксидов) [1]. Окислительные превращения углеводородов лежат в основе методов синтеза различных химических продуктов (стирола и оксида пропилена [2], фенола и ацетона [3, 4], терефталевой кислоты [5] и др.).

Современные промышленные процессы окисления алкилароматических углеводородов идут с достаточно высокой селективностью по гидропероксиду (85–90%) при конверсии углеводородов 10–30% [6], однако требуют для своего осуществления относительно жестких условий. Так, например, окисление этилбензола в гидропероксид кислородом воздуха проводят при 140–145°C и давлении 0.4 МПа [7]; окисление изопропилбен-

зола – при 110–130°C и давлении 0.3–0.4 МПа [8]; селективное окисление ксилола возможно при 200°C, давлении 1.5 МПа в присутствии Mn- и Co-катализаторов [9].

Стоит отметить, что поиск и создание новых катализаторов селективного окисления алкилароматических углеводородов для синтеза первичных продуктов реакции (гидропероксидов) ведется весьма активно в связи с возрастающей потребностью в образующихся из них соединениях. Одним из таких соединений является фенол, промежуточная и самая сложная стадия получения которого – окисление изопропилбензола в гидропероксид (кумольная технология). Окисление изопропилбензола – типичный свободнорадикальный процесс, и в отсутствие иницирующих агентов зарождение цепей происходит медленно (в течение 4–6 ч). Кроме того, при повышенных температурах происходит частичное разложение гидропероксида, и селективность процесса снижается [8]. Поэтому поиск новых катализаторов, позволяющих проводить данный процесс окисления при низких температурах с высокими значениями селективности и конверсии, является весьма актуальным.

Сокращения и обозначения: ДБК – дибензо-18-краун-6 эфир; ГПИПБ – гидропероксид изопропилбензола; РВЕРВЕ – обобщенный градиентный функционал Пердью–Берка–Эрнцхоффа; SCRf – самосогласованная модель реактивного поля; E_a – энергия активации.

Одни из самых активных катализаторов для гомогенного жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов — соединения переходных металлов Fe, Co, Ni, Mn, Cu [10–17]. Реакции жидкофазного каталитического окисления органических веществ в присутствии большинства соединений переходных металлов протекают по радикально-цепному механизму [18, 19]. При этом катализатор может принимать участие во всех элементарных стадиях окисления — разветвлении, продолжении и обрыве цепи. Повышение скорости каталитической реакции по сравнению с некаталитической связано главным образом с увеличением скорости разветвления цепи за счет радикального разложения гидропероксидов соединениями переходных металлов [20]. Однако, несмотря на высокую каталитическую активность, соединения переходных металлов не нашли применения в промышленных процессах [10–17, 21, 22]: ускоряя окисление алкилароматических углеводородов в целевые продукты (гидропероксиды), соединения переходных металлов вызывают их заметное разложение с образованием множества побочных химических соединений [18].

Соединения непереходных металлов — достаточно эффективные катализаторы и гомогенного жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов [23–26]. Неоспоримым преимуществом является их доступность, простота способов получения, хорошая растворимость в углеводородах. Соединения непереходных металлов позволяют проводить окисление алкилароматических углеводородов в соответствующие гидропероксиды при атмосферном давлении в условиях невысоких температур [24, 25], что повышает селективность процесса по гидропероксиду на глубоких стадиях превращения. В развившемся процессе окисления соединения непереходных металлов, разлагая небольшую часть гидропероксида, заметно ускоряют стадию роста цепи [23, 24, 26]. Распаду гидропероксида, как правило, предшествует его активация в интермедиате соединение металла–гидропероксид [23–27].

В качестве гомогенных катализаторов окисления гидропероксидов применяются карбоксилаты [23–25, 27], нафтенаты [26], стеараты [28] непереходных металлов и др. Наши исследования показали, что 2-этилгексаноаты Zn, Cd, Hg обнаруживают высокую эффективность в реакции жидкофазного окисления изопропилбензола [23–25, 27, 29].

Несмотря на большое количество работ по окислению изопропилбензола, каталитическим системам на основе щелочноземельных металлов не уделялось должного внимания. Отсутствие интереса к данным соединениям связано, скорее всего, с тем, что они не способны к валентным превращениям, и, вероятно, их каталитическая

активность будет заметно ниже, чем у переходных металлов [18].

В связи с этим мы решили провести экспериментальное исследование определения каталитических свойств соединений щелочноземельных металлов в реакции разложения гидропероксида изопропилбензола (стадии, во многом определяющей эффективность окисления в целом).

Известно, что лигандное окружение оказывает значительное влияние на каталитические свойства соединений непереходных металлов [30]. Необходимость сравнить каталитическую активность различных металлов в идентичных условиях и связать ее с атомными свойствами металлов привела нас к поиску лиганда, придающего растворимость и одинаково подходящего для всех металлов подгруппы кальция. Для щелочноземельных металлов таковым оказался ди-бензо-18-краун-6 эфир (ДБК), главным преимуществом которого является способность перевода нерастворимых в органической среде солей в раствор [31, 32].

В настоящей работе представлены результаты исследования каталитического разложения гидропероксида изопропилбензола в присутствии комплексов краун-эфира дибензо-18-краун-6 с хлоридами кальция (CaCl_2), стронция (SrCl_2), бария (BaCl_2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Каталитический распад гидропероксида изопропилбензола (ГПИПБ) во избежание уноса растворителя (хлорбензола) изучали ампульным методом [32] при $[\text{ГПИПБ}]_0 = 0.1\text{--}2.5$ моль/л, $[\text{Cat}]_0 = (0.5\text{--}7) \times 10^{-3}$ моль/л в температурном интервале $90\text{--}130^\circ\text{C}$. За концентрацией гидропероксида следили йодометрически. Гидропероксид изопропилбензола очищали через натриевую соль [33]. Концентрация очищенного ГПИПБ составляла 6.98 моль/л (99.8%). Хлорбензол очищали кислотнo-щелочным методом [34].

Комплексы дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами кальция, стронция, бария синтезировали по методике [35] взаимодействием спиртовых растворов хлоридов металлов и раствора ДБК в ацетоне при температуре $70\text{--}75^\circ\text{C}$ в течение 1–1.5 ч. Полученные соединения промывали спиртом. После удаления растворителя металлокомплексы представляли собой мелкокристаллические вещества белого цвета. Молекулярная масса комплексов $\text{MCl}_2 \cdot \text{ДБК}$, установленная криоскопически, составила (найдено/вычислено), г/моль: Ca — 482.98/471.38, Sr — 527.55/519.13, Ba — 571.61/568.64.

Продукты распада ГПИПБ анализировали методом газожидкостной хроматографии на хроматографе “Хроматэк-Кристалл 5000.2” (Россия),

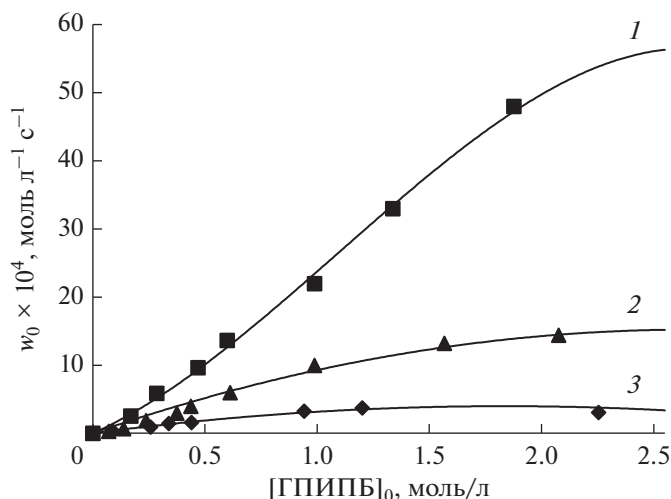


Рис. 1. Зависимость начальной скорости распада гидропероксида изопропилбензола от концентрации ГПИПБ в присутствии различных катализаторов: 1 — $\text{SrCl}_2 \cdot \text{ДБК}$; 2 — $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ДБК}$; 3 — $\text{BaCl}_2 \cdot \text{ДБК}$. Условия: $[\text{Cat}]_0 = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, $T = 130^\circ\text{C}$.

снабженном капиллярной колонкой SolGel-Wax ($60 \text{ м} \times 0.32 \text{ мм} \times 0.5 \text{ мкм}$), в диапазоне температур $30\text{--}260/280^\circ\text{C}$, полярная фаза.

Квантово-химические расчеты, на основе результатов которых оценивалась возможность образования промежуточного интермедиата гидропероксид— $\text{MCl}_2 \cdot \text{ДБК}$, проводили с помощью программных пакетов Priroda [36, 37] и Gaussian 16, Revision B.01 [38] с использованием метода теории функционала плотности [39]. Для описания атомных орбиталей применяли базисный набор 6-31G(d,p). Для оптимизации структур промежуточных интермедиатов и молекул, участвующих в их образовании, расчета равновесных частот колебаний использовали обобщенный градиентный функционал Пердю—Берка—Эрнцхоффа (РВЕРБЕ). Учет эффекта сольватации осуществляли в рамках модели самосогласованного реактивного поля (SCRF).

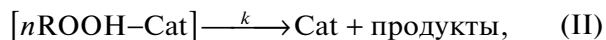
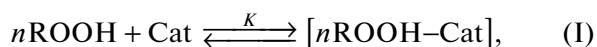
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все исследуемые краун-эфирные катализаторы проявляют активность в реакциях гомогенного распада гидропероксида изопропилбензола. На рис. 1 представлены зависимости начальной скорости распада ГПИПБ (w_0) от исходной концентрации гидропероксида для различных катализаторов. Важно отметить, что наибольшей каталитической активностью, значительно превышающей активность остальных соединений, обладает $\text{SrCl}_2 \cdot \text{ДБК}$ (кривая 1), наименьшей — $\text{BaCl}_2 \cdot \text{ДБК}$ (кривая 3).

Порядок реакций по катализатору для рассматриваемых систем из линейности зависимостей в координатах $\ln(w_0) - \ln([\text{Cat}]_0)$ определен

как близкий к первому ($n = 1.13$; 0.85 и 0.96 для кальциевого, стронциевого и бариевого катализаторов соответственно).

Реакции гидропероксида с катализатором предшествует комплексообразование:



где k — константа скорости распада образующегося комплекса гидропероксид—катализатор; K — константа равновесия образования комплекса; n — число молекул гидропероксида, связанных в комплекс.

Скорость каталитического разложения ГПИПБ описывается уравнением типа Михаэлиса—Ментен:

$$w_0 = kK[\text{Cat}] \frac{[\text{ГПИПБ}]_0^n}{1 + K[\text{ГПИПБ}]_0^n}. \quad (1)$$

Отметим, что скорость разложения в зависимости от концентрации гидропероксида описывается гиперболическим законом и стремится к предельному значению. При высоких концентрациях ГПИПБ весь катализатор связан в комплексе с гидропероксидом, реакция имеет первый порядок по катализатору и нулевой по гидропероксиду. Т.е. $K[\text{ROOH}]_0 \gg 1$, и величина скорости $w_0 = w_{\text{max}} = k[\text{Cat}]_0$, т.е. перестает зависеть от $[\text{ROOH}]_0$. Вид кривых скорости распада ГПИПБ от его начальной концентрации (“с запределиванием”) является кинетическим признаком образования промежуточного интермедиата гидропероксид—катализатор [40].

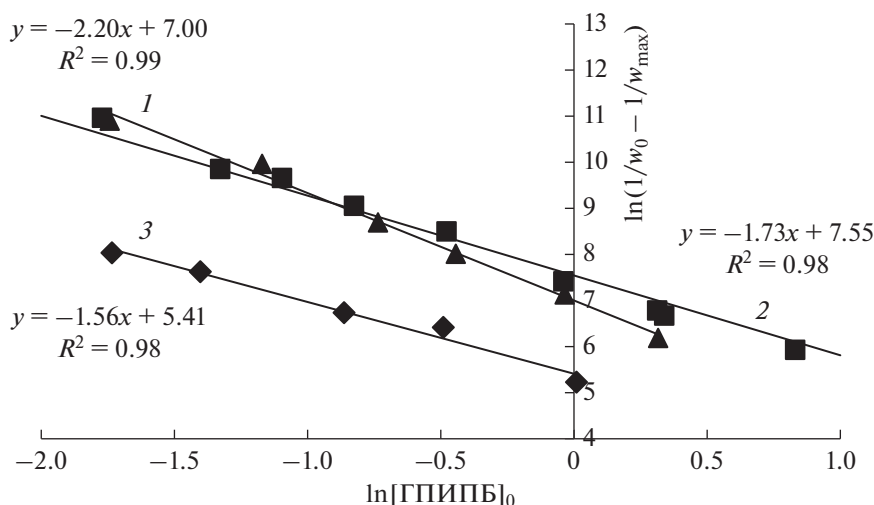


Рис. 2. К определению стехиометрии комплекса n ГПИПБ–Cat: 1 – $\text{BaCl}_2 \cdot \text{ДБК}$, 2 – $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ДБК}$, 3 – $\text{SrCl}_2 \cdot \text{ДБК}$. Условия: $[\text{MCl}_2 \cdot \text{ДБК}]_0 = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, $T = 110^\circ\text{C}$.

Состав и структура промежуточного интермедиата зависят от свойств и строения молекул реагента и катализатора. Известно, что для комплексов, содержащих катионы металлов II группы (кальций, стронций и барий), где лигандом выступает 18–24-членный краун-эфир, характерна стехиометрия 1 : 1 ($\text{L} \cdot \text{M}^{2+}$) [41]. Причем наибольшая прочность металлсодержащих комплексов краун-эфиров наблюдается при условии, когда размер частиц, входящих во внутреннюю полость краун-эфира, не превышает ее размера.

Ионы кальция, стронция, бария близки по своим размерам ($d_{\text{M}^{2+}} = 2.08, 2.40$ и 2.66 Å соответственно) к диаметру полости краун-эфира ДБК ($d_{\text{п}} = 2.6\text{--}3.2$ Å). Следовательно, ионы металлов M^{2+} могут размещаться внутри полиэфирного кольца, не образуя структур “сэндвичного” типа ($\text{L}_2 \cdot \text{M}^{2+}$). Отсутствие комплексов состава $\text{L}_2 \cdot \text{M}^{2+}$ в синтезированных нами катализаторах установлено методом криоскопии.

Формирование комплексов с участием краун-эфиров должно быть облегчено возможностью образования многочисленных водородных связей с атомами кислорода короны ДБК и координационных связей с центральным атомом металла. При взаимодействии молекул органических гидропероксидов и металлсодержащих краун-эфирных катализаторов возможно возникновение нескольких типов комплексов различной конфигурации. Для определения числа молекул гидропероксида ROOH , образующих промежуточный интермедиат с молекулой катализатора, мы использовали известное уравнение (2) [32]:

$$\ln\left(\frac{1}{w_0} - \frac{1}{w_{\max}}\right) = \ln\left(\frac{1}{K w_{\max}}\right) - n \ln[\text{ROOH}]_0, \quad (2)$$

где w_0 — начальная скорость распада гидропероксида изопропилбензола; $w_{\max} = k \times [\text{Cat}]_0$ — экспериментально полученное максимальное значение скорости реакции распада ГПИПБ.

Исходя из строения краун-эфиров, можно ожидать связывания до шести молекул гидропероксида с одной молекулой катализатора. Однако экспериментальные данные свидетельствуют, что в образовании промежуточного интермедиата формально участвуют лишь 2 молекулы ГПИПБ. Из тангенсов углов наклона полученных прямых в логарифмических координатах $\ln(1/w_0 - 1/w_{\max}) - \ln([\text{ROOH}]_0)$ найдено, что порядок реакции по ГПИПБ для комплексов ($\text{CaCl}_2 \cdot \text{ДБК}$, $\text{SrCl}_2 \cdot \text{ДБК}$, $\text{BaCl}_2 \cdot \text{ДБК}$) варьируется в диапазоне $n = 1.56\text{--}2.20$ (рис. 2). Данный факт свидетельствует об образовании промежуточных структур ГПИПБ с катализатором различного состава $\text{ROOH}\text{--Cat} = 1 : 1$; $2 : 1$ и $3 : 1$.

Вполне вероятно, процессу комплексообразования препятствует ряд факторов, среди которых можно отметить большие размеры центрального иона металла, координирующегося с атомами кислорода краун-эфира, и относительно объемистую пространственную структуру молекул гидропероксида.

В табл. 1 приведены кинетические и термодинамические характеристики образования и распада промежуточных интермедиатов $2\text{ГПИПБ}\text{--Cat}$. Совершенно очевидно, что природа металла оказывает влияние на свойства и эффективность катализаторов. Для всех краун-эфирных катализаторов формирование промежуточного интермедиата — процесс экзотермический ($\Delta H < 0$). Причем, чем больше величина ΔH , тем более прочные межмолекулярные связи образуются. Таким образом,

Таблица 1. Кинетические и термодинамические параметры комплексообразования в системе 2ГПИПБ–Cat

Катализатор	$T, ^\circ\text{C}$	$K, \text{л}^2/\text{моль}^2$	$k, \text{с}^{-1}$	$A_0, \text{с}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$	$-\Delta H, \text{кДж/моль}$	$-\Delta S, \text{Дж моль}^{-1} \text{К}^{-1}$
$\text{CaCl}_2\cdot\text{ДБК}$	110	6.08	0.05	5.44×10^{15}	125	74.28	179.78
	120	2.47	0.10				
	130	1.92	0.34				
$\text{SrCl}_2\cdot\text{ДБК}$	100	4.91	0.39	2.52×10^8	63	117.98	300.44
	110	4.06	0.50				
	130	0.33	1.71				
$\text{BaCl}_2\cdot\text{ДБК}$	110	3.20	0.06	9.47×10^7	67	92.02	230.96
	120	1.35	0.09				
	130	0.76	0.18				

если считать энтальпию мерой прочности комплекса n ГПИПБ–катализатор, интермедиат состава 2ГПИПБ– $\text{SrCl}_2\cdot\text{ДБК}$ является самой прочной структурой. Эта система обладает также максимальной отрицательной величиной изменения энтропии образования комплекса, что свидетельствует о формировании наиболее упорядоченной структуры. Возникающие межмолекулярные связи влияют на прочность молекулы ГПИПБ: чем прочнее такая межмолекулярная связь, тем существенней должна разрыхляться связь $\text{O}—\text{O}$ в молекуле гидропероксида, тем самым облегчая ее гомолиз [29].

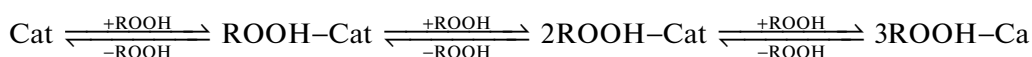
Очевидно, что комплекс 2ГПИПБ– $\text{SrCl}_2\cdot\text{ДБК}$, характеризующийся максимальной прочностью, распадается с наибольшими скоростями. Распад ГПИПБ в присутствии бариевого катализатора протекает с наименьшими скоростями несмотря на низкий энергетический барьер реакции. Значения величины энергии активации E_a являются кажущимися ввиду сложности механизма каталитического разложения ГПИПБ в жидкой среде: распад и формирование промежуточного комплекса могут протекать одновременно. Стоит отметить, что энтальпия образования промежуточного интермедиата в случае $\text{BaCl}_2\cdot\text{ДБК}$ невысока, комплексообразование протекает невыражено, вследствие чего каталитический эффект оказывается намного слабее, чем в присутствии стронциевого и кальциевого катализаторов. Подобное поведение $\text{BaCl}_2\cdot\text{ДБК}$ обусловлено, вероятно, большим размером ионного радиуса, вследствие чего перекрываются центры межмолекулярного связывания. Ион бария обладает самым слабым поляризующим действием среди рассматриваемых ионов металлов и, как следствие, самой малой

плотностью положительного заряда. Известно, что стабильность хелатных комплексонатов падает в ряду $\text{Ca}—\text{Sr}—\text{Ba}$, как и комплексообразующая способность [42]. Данный факт косвенно подтверждает различную прочность образующихся интермедиатов и достигаемые скорости процесса.

Таким образом, параметры промежуточного комплексообразования при каталитическом разложении ГПИПБ изменяются немонотонно в ряду $\text{Ca}—\text{Sr}—\text{Ba}$. В данном ряду металлические свойства усиливаются, следовательно, можно было ожидать подобного увеличения каталитической активности, однако наименьшей каталитической активностью обладает бариевый катализатор. Немонотонность изменения характеристик, вероятно, связана с особенностями поведения иона бария, который из-за слабого поляризующего действия по своим свойствам оказывается ближе к щелочным металлам.

Отметим, что для всех рассматриваемых катализаторов энергия активации распада гидропероксида изопропилбензола значительно меньше прочности связи $\text{O}—\text{O}$ в молекуле ГПИПБ (165 кДж/моль) [19]. Этот факт, а также увеличение скорости распада при введении ионов металлов разной природы, является еще одним свидетельством координации ГПИПБ с металлом.

Процесс комплексообразования достаточно сложен и состоит из нескольких элементарных актов. В реакционной среде прослеживается цепь реакций формирования и распада интермедиатов, состоящих из молекул катализатора и реагента различной стехиометрии, которую в общем виде можно выразить следующей схемой (без учета продуктов) (схема 1):

**Схема 1.** Комплексообразование в системе ГПИПБ–катализатор.

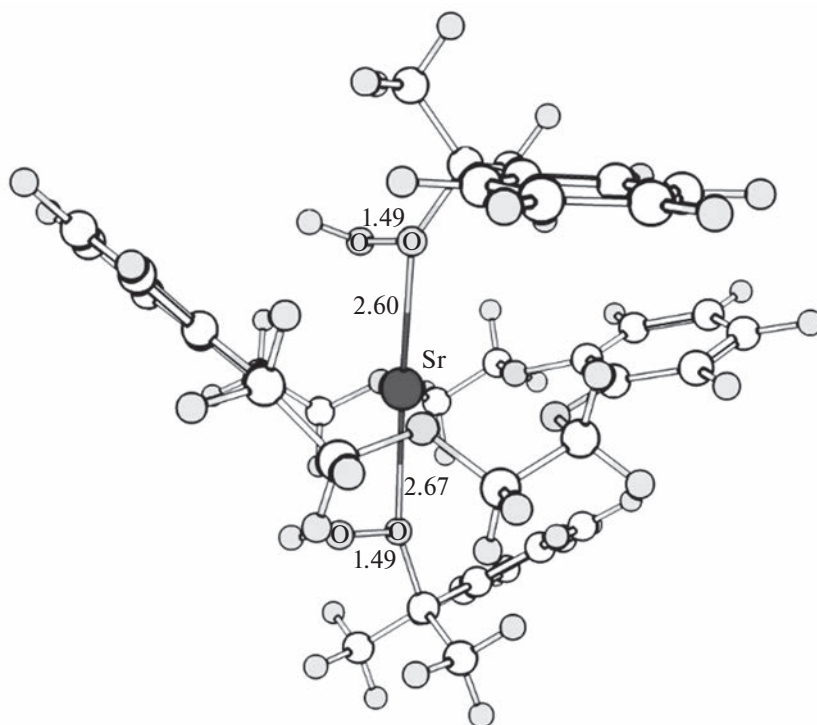


Рис. 3. Оптимизированная структура комплекса состава $2\text{ROOH-Sr}^{2+}\cdot\text{ДБК}$.

Как видно, одновременно распадаются сразу несколько комплексов различной стехиометрии, что, в свою очередь, приводит к высоким наблюдаемым значениям константы скорости распада и заниженным энергиям активации. Следовательно, константа равновесия и константа скорости распада комплекса описывают сложный суммарный процесс комплексообразования и распада и являются эффективными величинами [26].

Анализируя возможные механизмы взаимодействия реагента и катализатора, на следующем этапе мы провели квантово-химическое исследование реакций каталитического распада гидропероксида изопропилбензола под действием металлосодержащих краун-эфирных катализаторов с целью оценки термодинамической возможности существования структур различного строения и состава. В ходе проведения квантово-химических расчетов были оптимизированы структуры молекул ГПИПБ и катализаторов. На основании анализа структур этих соединений нами были предложены и смоделированы структуры промежуточных интермедиатов катализатор-гидропероксид [30]. На рис. 3 представлена оптимальная конформация интермедиата с участием ГПИПБ и стронциевого катализатора, аналогичные структуры получены для $2\text{ROOH-Ca}^{2+}\cdot\text{ДБК}$ и $2\text{ROOH-Ba}^{2+}\cdot\text{ДБК}$. Направленность неподеленных электронных пар атомов кислорода в краун-эфире и разветвленность молекулы ГПИПБ ведут к потенциальной

вероятности связывания краун-эфирного кольца с несколькими молекулами ГПИПБ. При этом стоит учесть возможность влияния стерических факторов ввиду размеров молекулы гидропероксида изопропилбензола. Интересно отметить, что молекулы гидропероксида через свои гидроксильные атомы кислорода непосредственно связываются с атомом металла, не формируя дополнительных водородных связей и циклических структур. Причем молекулы ГПИПБ располагаются в интермедиате по разные стороны полиэфирного кольца. Известно, что дибензо-18-краун-6 эфир удерживает в водородносвязанном комплексе несколько молекул ROOH [31]. Следовательно, введение иона металла во внутреннюю полость краун-эфира в силу больших размеров центрального иона и разветвленности молекулы ГПИПБ создает стерические препятствия для образования водородных связей гидропероксида с кислородными атомами краун-эфира.

Результаты теоретического и экспериментального исследования подтверждают, что изучаемые катализаторы способны удерживать одновременно 2 или 3 объемистых молекулы гидропероксида независимо от того, находятся ли эти молекулы по одну сторону краун-эфирного кольца, либо по разные. Этот факт может свидетельствовать о наличии и "открытости" центров образования межмолекулярных связей в подобных комплексах с обеих сторон относительно полиэфир-

Таблица 2. Энтальпия ступенчатого образования комплексов

Стадия	Энтальпия ступенчатого образования комплексов, кДж/моль			
	катализатор			
	ДБК	CaCl ₂ ·ДБК	SrCl ₂ ·ДБК	BaCl ₂ ·ДБК
ROOH + Cat $\rightleftharpoons$ [ROOH–Cat]	–47.30	–103.40	–175.78	–154.98
ROOH + ROOH–Cat $\rightleftharpoons$ [2ROOH–Cat]	–48.86	–34.56	–39.99	–53.61
ROOH + 2ROOH–Cat $\rightleftharpoons$ [3ROOH–Cat]	–37.23	–60.32	–86.10	–112.32

Таблица 3. Значения зарядов на ионах металлов и длины связей в оптимизированных комплексах 2ГПИПБ–M²⁺·ДБК

Катализатор	Заряд на ионе металла в катализаторе M ²⁺ ·ДБК, а. е.	Заряд на ионе металла в интермедиате 2ГПИПБ–M ²⁺ ·ДБК, а. е.	Длина связей M ²⁺ –O _{ROOH} , Å
Ca	0.57	0.25	2.4–2.6
Sr	0.69	0.40	2.60–2.67
Ba	0.75	0.38	2.8

ного кольца. При расчете системы, включающей 4 молекулы ГПИПБ, не удалось получить оптимизированную структуру промежуточного интермедиата (минимума энергии обнаружено не было), что можно объяснить стерическим фактором: объемистые молекулы гидропероксида перекрывают центры связывания.

Оптимизированные структуры исходных реагентов, катализаторов, промежуточных интермедиатов и рассчитанные значения энтальпии образования промежуточных интермедиатов позволяют судить о термодинамической возможности образования комплексов *n*ROOH–Cat (табл. 2). По данным квантово-химических расчетов для всех катализаторов изменение энтальпии при формировании промежуточного комплекса отрицательное, что согласуется с экспериментальными данными. Величина свободной энергии Гиббса образования промежуточных интермедиатов различной структуры для всех краун-эфирных катализаторов отрицательна, что также указывает на термодинамическую возможность реакции комплексообразования [43].

Оценивая данные изменения зарядов на атомах и ионах в молекулах исследуемых соединений, можем отметить, что на всех атомах кислорода краун-эфирного кольца фиксируется увеличение заряда [43]. Этот факт свидетельствует о перераспределении электронной плотности, тогда как заряд группы OOH в молекуле гидропероксида уменьшается [43]. Анализ оптимизированных структур показывает, что образуются межмолекулярные связи с двумя атомами кислорода “короны”, изменения зарядов на которых в несколько раз значительнее, чем на остальных,

что также подтверждает взаимодействие компонентов реакционной смеси.

При образовании промежуточного интермедиата заряд на ионе металла уменьшается практически вдвое (табл. 3), следовательно, происходит перераспределение электронной плотности при формировании новых связей между данным ионом и алкилароматическим реагентом.

Максимальным относительным положительным показателем характеризуется ион бария (0.75 а. е.): чем больше атомный радиус, тем сложнее удерживать электроны на внешнем уровне, следовательно, заряд рассредоточен, и заряды на ионах в системе M²⁺·ДБК возрастают от кальция к барии.

Наибольшая величина заряда иона M²⁺ в интермедиате 2ГПИПБ–Sr²⁺·ДБК и наименьшая длина связи M²⁺–O_{ROOH} свидетельствуют о большей прочности данного соединения по сравнению с Ca и Ba.

Таким образом, перераспределение электронной плотности в системах гидропероксид–катализатор может являться свидетельством межмолекулярного взаимодействия, при котором формируются связи M–O_{ГПИПБ}.

Поскольку распад гидропероксида изопропилбензола протекает в жидкой фазе, необходимо оценить роль растворителя как активного участника химического процесса. Известно, что в хорошо сольватирующих растворителях преобладают отдельные сольватированные ионы [44]. В менее полярных растворителях все более значительной становится доля контактных ионных пар и ассоциированных агрегатов. В случае краун-эфирных комплексов всегда возможен кон-

Таблица 4. Свободная энергия Гиббса стадии образования комплексов $2\text{ROOH} + \text{Cat} \rightleftharpoons [2\text{ROOH}-\text{Cat}]$ в газовой фазе и в растворителе

Катализатор	ΔG_{298}^0 системы в газовой фазе, кДж/моль	ΔG_{298}^0 системы в хлорбензоле, кДж/моль
$\text{CaCl}_2\cdot\text{ДБК}$	–180.6	–173.7
$\text{SrCl}_2\cdot\text{ДБК}$	–123.4	–116.8
$\text{BaCl}_2\cdot\text{ДБК}$	–125.9	–119.3

такт катиона металла с анионом через открытые поверхности краун-эфирного цикла. Однако при использовании объемистых краун-эфирных лигандов, охватывающих катион металла, прямое взаимодействие катион–анион слабое или вообще отсутствует (“лиганд–сольватированный катион”) [44].

При применении краун-эфиров никогда не образуются полностью несольватированные, так называемые “обнаженные” анионы, которые могут существовать лишь в отсутствие каких-либо взаимодействующих с ними частиц, например, в газовой фазе [45]. В малополярных растворителях (хлорбензол) анионы слабо сольватированы и значительно отличаются от своих сольватированных аналогов: вследствие меньшего размера они несут больший эффективный заряд и не имеют сольватной оболочки. Такие анионы уже подготовлены к вступлению в реакцию: они активированы.

“Активация” хлорид-анионов в хлорбензоле вполне вероятна. Однако необходимо подчеркнуть, что, как и в нашем случае, она легко подавляется присутствующей в реакционной среде даже в следовых количествах водой в результате сольватации анионов и соответствующего снижения их реакционной способности [46]. В свою очередь, экспериментально установленные константы скорости распада ГПИПБ комплексами хлоридов кальция, стронция, бария с ДБК в среде хлорбензола значительно различаются (табл. 1), что свидетельствует в пользу катионного механизма реакции.

Принимая во внимание эффект сольватации, в рамках проведенного исследования нами были получены значения ΔG_s сольватации компонентов реакционной смеси и найдено изменение свободной энергии Гиббса с учетом сольватации молекул в хлорбензоле. На основе ΔG_s сольватации компонентов реакционной смеси было проведено сравнение значений ΔG_{298}^0 стадии образования комплексов $\text{ROOH}-\text{Cat}$ в газовой фазе и в хлорбензоле (табл. 4). Как видно, растворитель не оказывает существенного влияния на ход основных стадий процесса распада гидропероксида.

Так, расхождение значений термодинамического потенциала комплексообразования в газовой фазе и в хлорбензоле для металлсодержащих систем составляет не более 5.5%. Значения рассчитанной свободной энергии Гиббса исследуемых катализаторов изменяются на 2–3% с учетом сольватации молекул в хлорбензоле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании анализа полученных двумя различными способами (экспериментальным и теоретическим) данных можно отметить, что образование промежуточных интермедиатов $n\text{ГПИПБ}-\text{M}^{2+}\cdot\text{ДБК}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) возможно и энергетически выгодно. Оба метода подтверждают каталитические свойства исследуемых соединений: каталитическая активность соединений щелочноземельных металлов уменьшается в ряду $\text{SrCl}_2\cdot\text{ДБК} > \text{CaCl}_2\cdot\text{ДБК} > \text{BaCl}_2\cdot\text{ДБК}$. Установлено, что в интермедиатах $2\text{ГПИПБ}-\text{M}^{2+}\cdot\text{ДБК}$ формируется связь металла с кислородом гидропероксида.

Определены кинетические и термодинамические параметры образования и распада промежуточного интермедиата $\text{ГПИПБ}-\text{MCl}_2\cdot\text{ДБК}$: в ряду $\text{Ca}-\text{Sr}-\text{Ba}$ данные характеристики изменяются немонотонно. $\text{SrCl}_2\cdot\text{ДБК}$ образует наиболее прочные и упорядоченные структуры интермедиатов с гидропероксидом изопропилбензола, которые распадаются с наибольшими скоростями. Соединения бария вследствие слабого поляризующего действия иона металла обладают наименьшей каталитической активностью.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Госзадания № 075-01261-22-00 от 28.12.2021 г. (научный проект “Катализ в нефтепереработке и нефтехимии”).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hammerich O. Oxidation of Hydrocarbons. Organic Electrochemistry, Fifth Edition, 2015. P. 891–916.
2. Seo T., Tsuji J. U.S. Patent №. 6646139 B2. 2003.
3. Hock H., Lang S. // Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1944. V. 77. P. 257.
4. Weber M., Daldrup J.B.G., Weber M. Noncatalyzed radical chain oxidation: Cumene hydroperoxide /In: Liquid phase aerobic oxidation catalysis, Eds: Sh.S. Stahl, P.L. Alsters. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016. 429 p.

5. Караханов Э.А., Максимов А.Л., Золотухина А.В., Винокуров В.А. // Журн. прикладной химии. 2018. Т. 91. Вып. 5. С. 609.
6. Новые процессы органического синтеза. Под ред. С.П. Черных. М.: Химия, 1989. 400 с.
7. Гумерова Э.Р., Ефанова Э.А., Муртазин Н.Ф. // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. № 18. С. 95.
8. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Высшая школа, 2003. 536 с.
9. Tomas R.A.F., Bordado J.C.M., Gomes J.F.P. // Chem. Rev. 2013. V. 113. № 10. P. 7421.
10. Матиенко Л.И., Мосолова Л.А., Заиков Г.Е. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 3. С. 227.
11. Gutmann B., Elsner P., Roberge D. // ACS Catal. 2013. V. 3. № 12. P. 2669.
12. Turovskij N., Raksha E., Berestneva Y., Eresko A. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 922. 121371.
13. Zhang M., Wang L., Ji H., Wu B., Zeng X. // Catal. Commun. 2021. V. 149. 106218.
14. Nowacka A., Briantais P., Prestipino C., Xamena F. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2019. V. 7. № 8. P. 7708.
15. Nowacka A., Vismara R., Mercuri G., Moroni M., Palomino M., Domasevitch K.V., Nicola C.D., Pettinari C., Giambastiani G., Xamena F., Galli S. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 12. P. 8161.
16. Wang F., Jia Sh., Li D., Yu B., Zhang L., Liu Y., Han X., Zhang R., Wu S. // Mater. Lett. 2016. V. 164. P. 72.
17. Kuznetsova N.I., Babushkin D.E., Zudin V.N., Koscheeva O.S., Kuznetsova L.I. // Catal. Commun. 2021. V. 149. 106218.
18. Denisov E.T., Afanas'ev I.B. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005. 1024 p.
19. Плисс Е.М., Денисов Е.Т. Кинетика гомолитических жидкофазных реакций. Ярославль: ЯрГУ, 2015. 312 с.
20. Скибида И.П. // Успехи химии. 1985. Вып. 9. С. 1487.
21. Kasperczyk K., Orlińska B., Zawadiak J.A. // Cent. Eur. J. Chem. 2004. № 12. P. 1176.
22. Sereda G., Rajpara V. // Tetrahedron Lett. 2007. V. 48. P. 3417.
23. Нуруллина Н.М., Батыршин Н.Н., Харлампики Х.Э. // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 5. С. 405. (Nurullina N.M., Batyrshin N.N., Kharlampidi Kh.E. // Petrol. Chem. 2009. V. 49. № 5. P. 385.)
24. Харлампики Х.Э., Нуруллина Н.М., Батыршин Н.Н., Усманова Ю.Х. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 3. С. 328. (Kharlampidi K.E., Nurullina N.M., Batyrshin N.N., Usmanova Y.K. // Kinet. Catal. 2018. V. 59. № 3. С. 328.)
25. Ulitin N.V., Kharlampidi Kh.E., Tereshchenko K.A., Novikov N.A., Shiyan D.A., Nurmurodov T.Sh., Nurullina N.M., Ziyatdinov N.N., Miroshkin N.P. // Mol. Catal. 2021. V. 515. 111886.
26. Stojanova L.F., Batyrshin N.N., Kharlampidi Kh.E. // Oxid. Comm. 2000. V. 23. № 2. P. 187.
27. Ulitin N.V., Tereshchenko K.A., Novikov N.A., Nurmurodov T.Sh., Shiyan D.A., Nurullina N.M., Kharlampidi Kh.E., Tuntseva S.N., Stoyanov O.V. // App. Catal. A: Gen. 2022. V. 636. 118584.
28. Perkel A.L., Voronina S.G., Borkina G.G. // Rus. Chem. Bull., Int. Edd. 2018. V. 67. P. 1747.
29. Нуруллина Н.М., Батыршин Н.Н., Харлампики Х.Э. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 5. С. 695. (Nurullina N.M., Batyrshin N.N., Kharlampidi Kh.E. // Kinet. Catal. 2007. V. 48. № 5. P. 649.)
30. Нуруллина Н.М., Батыршин Н.Н., Усманова Ю.Х., Маслий А.Н., Харлампики Х.Э. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 6. С. 776. (Nurullina N.M., Batyrshin N.N., Usmanova Y.K., Masliy A.N., Kharlampidi K.E. // Kinet. Catal. 2019. V. 60. № 6. P. 796.)
31. Харлампики Х.Э., Нуруллина Н.М., Батыршин Н.Н., Анисимова В.И., Суворова И.А. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 2. С. 191. (Kharlampidi K.E., Nurullina N.M., Batyrshin N.N., Anisimova V.I., Suvorova I.A. // Petrol. Chem. 2016. V. 56. № 2. С. 171.)
32. Нуруллина Н.М., Батыршин Н.Н., Харлампики Х.Э., Анисимова В.И., Суворова И.А. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 4. С. 441. (Nurullina N.M., Batyrshin N.N., Kharlampidi K.E., Anisimova V.I., Suvorova I.A. // Kinet. Catal. 2016. V. 57. № 4. P. 434.)
33. Беляев В.А., Немцов М.С. // Журн. общ. химии. 1961. Т. 31. С. 3855.
34. Цепалов В.Ф., Шляпнотех В.Я. // Доклады АН СССР. 1959. Т. 124. № 4. С. 883.
35. Раевский О.А., Ярков А.В., Зубарева В.Е., Соловьев В.П., Завельский В.О., Батыр Д.Г. // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. Вып. 12. С. 2760.
36. Лайков Д.Н. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, 2000. 97 с.
37. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 3. С. 804.
38. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G. et al. Gaussian 16. Revision B.01. Gaussian, Inc. Wallingford CT, 2016.
39. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865.
40. Нуруллина Н.М., Батыршин Н.Н., Харлампики Х.Э. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 6. С. 702. (Nurullina N.M., Batyrshin N.N., Kharlampidi K.E., Anisimova V.I., Suvorova I.A. // Kinet. Catal. 2013. V. 54. № 6. P. 662.)
41. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применение. М.: Мир, 1986. 363 с. (Hiraoka M. Crown compounds: their characteristics and applications. Elsevier Science Ltd, 1982. 275 p.)
42. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия. Ч. II: учебник. М.: Изд-во МГУ, 1994. 624 с.
43. Усманова Ю.Х. Дис. ... канд. хим. наук. Казань, Казан. нац. иссл. технол. ун-т, 2021. 156 с.
44. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. 256 с. (Burger. K. Solvation, Ionic and Complex Formation Reactions in Non-Aqueous Solvents: Experimental Methods for Their Investigation. Budapest: Akademiai Kiado, 1983.)

45. Вебер Э., Фёгтле Ф., Хильгенфельд Р., Зэнгер В., Крам Д.Дж., Трублад К.М., Блазиус Э., Янсен К.-П., Такаги М., Уэно К., Сникай С., Келлог Р., Манабе О., Зигер Х., Мюллер В.М., Гютише Ч.Д. Химия комплексов “гость–хозяин”. Синтез, структуры и применения. Москва: Мир, 1988. 511 с. (Host Guest Complex Chemistry macrocycles: Synthesis, Structures, Applications. Eds: F. Vögtle, E. Weber. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1985.)
46. Демлов Э., Демлов З. Межфазный катализ. М.: Мир, 1987. 485 с.

Crown Ether Complexes with Alkaline Earth Metal Chlorides – Catalysts for the Decomposition of Isopropylbenzene Hydroperoxide

N. M. Nurullina¹, *, Yu. Kh. Usmanova¹, E. A. Karalin¹, G. G. Elimanova¹, and Kh. E. Kharlampidi¹

¹Kazan National Research Technological University, 68 K. Marx St., Kazan, 420015 Russia

*e-mail: nyryllina@mail.ru

Kinetic and thermodynamic parameters of the decomposition of isopropylbenzene hydroperoxide in chlorobenzene in the presence of dibenzo-18-crown-6 ether (DBK) complexes with CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 have been experimentally obtained. The catalytic activity of alkaline earth metal compounds decreases in the series $\text{SrCl}_2 \cdot \text{DBK} > \text{CaCl}_2 \cdot \text{DBK} > \text{BaCl}_2 \cdot \text{DBK}$. The formation of intermediate intermediates in the metal–complex–hydroperoxide system has been kinetically established. $\text{SrCl}_2 \cdot \text{DBK}$ forms the strongest and most ordered structures with isopropylbenzene hydroperoxide, which decay at the highest rates. The formation of intermediate intermediates has been confirmed using quantum chemical modeling.

Keywords: dibenzo-18-crown-6 ether, isopropylbenzene hydroperoxide, catalytic decomposition, quantum chemical modeling, complexation