

Кластер кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{CO})_9$ в катализе обрыва цепей окисления циклогексадиена-1,3

Г.А. Ковтун, Г.Ф. Пустарнакова

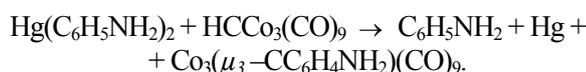
Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52

Обнаружен катализ обрыва цепей окисления циклогексадиена-1,3 кластером кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{CO})_9$ при температуре 50 °С. Обоснован механизм катализа, который реализуется в чередующихся реакциях радикалов $\text{HO}\cdot$ с NH_2 и N H-группами μ_3 -координированного лиганда:
 $\text{HO}\cdot + \mu_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \mu_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{N}\cdot\text{HCH}_3\text{-r}$; (1); $\text{HO}\cdot + \mu_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{N}\cdot\text{H} \rightarrow \text{O}_2 + \mu_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ (2).

Работы [1–3] положили начало исследованиям катализа обрыва цепей окисления органических соединений кластерами переходных металлов.

В ходе этих исследований нами обнаружен катализ обрыва цепей окисления циклогексадиена-1,3 (RH) кластером кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{CO})_9$ (I), ведущий к длительному торможению радикально-цепного окисления данного углеводорода.

Кластер (I) синтезировали согласно общей методике [4] (растворитель – бензол, атмосфера – CO, время реакции – 9 ч при температуре 80 °С):



Элементный анализ (C, H, N, Co) и ИК-спектры бензольных растворов полученного соединения соответствовали брутто-формуле (I). Структурные особенности соединений общей формулы $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CR})(\text{CO})_9$ (R= H, алкил, арил и др.) (рис. 1) обобщены в обзоре [5]. Над тремя атомами кобальта, образующими равносторонний треугольник $\text{Co}_3(\text{CO})_9$, расположен sp^3 -гибридизованный атом углерода. Три атома кобальта связаны с ним простыми Co-C-связями, направленными под углом 60° к плоскости треугольника. Тетраэдрическое окружение атома углерода несколько искажено, поскольку углы Co-C-Co составляют в среднем 80°. Все атомы электронно и координационно насыщены, поэтому кластерная группировка $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CR})(\text{CO})_9$ диамагнитна [5].

Носителями цепей окисления RH являются гидропероксильные радикалы $\text{HO}\cdot$ [6]. Скорость инициированного окисления RH измеряли волюмометрически по поглощению кислорода (методика [7]). В качестве инициатора цепей окисления (50 °С) выступал азобисизобутиронитрил [6].

Исследуемый кластер кобальта (I) при его начальных концентрациях 10^{-3} – 10^{-4} моль/л ингибирует окисление гомогенных растворов RH (рис. 2).

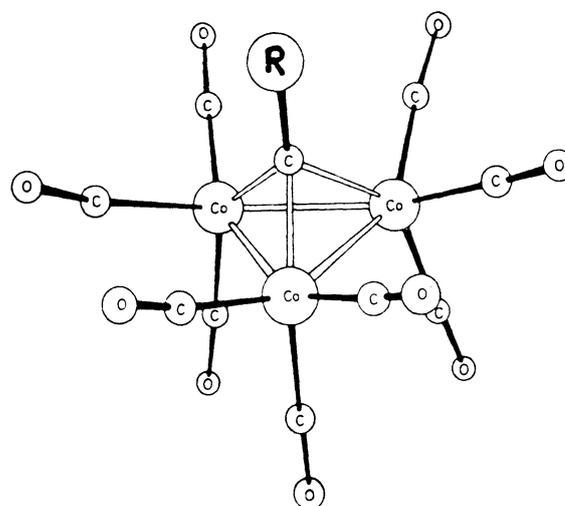


Рис. 1. Структурная формула кластеров кобальта общей формулы $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CR})(\text{CO})_9$ [5]

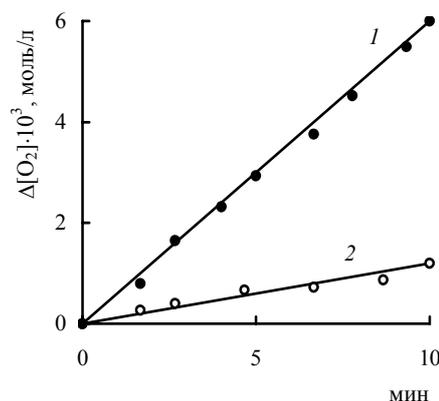


Рис. 2. Поглощение кислорода при инициированном окислении циклогексадиена-1,3 (1,0 моль/л в бензоле) в отсутствие кластера кобальта (1) и при его начальной концентрации $9,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л (2); $W_1 = 1,9 \cdot 10^7$ моль/(л · с), при температуре 50 °С

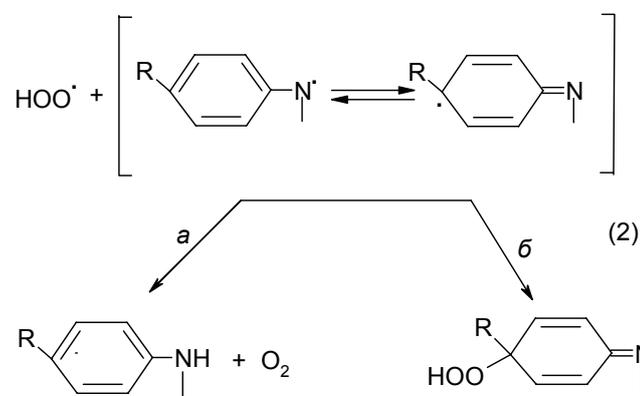
Наблюдаемый брутто-стехиометрический коэффициент обрыва цепей окисления $RH f = \tau W_i / [I]_0 = 23 \pm 8$, где τ – период индукции обрыва цепей кластером [1, 2]; W_i – скорость инициирования цепей окисления. Следовательно, исследуемый кластер кобальта (I) каталитически (многократно) участвует в обрыве цепей окисления RH.

Реакционным центром в молекуле кластера (I) является NH_2 -группа координированного лиганда $\mu_3-CC_6H_4NH_2$:



Экспериментальным подтверждением именно такого направления реакции радикалов $HO\dot{O}$ с кластером (I) является обнаружение методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) короткоживущих N -центрированных радикалов (окисление проводили в реакторе-ампуле, помещенном в резонатор прибора EX-2542 при 35 °С), а также образование пероксида водорода (метод иодометрии в сочетании с селективным разложением оксида каталазой гриба *Penicilium vitale* [6]). Использование γ -излучения изотопом ^{60}Co -источник свободных радикалов в системе $\{(I) - O_2 - \text{матрица адамантана} (-30 \text{ }^\circ\text{C})\}$ позволило наблюдать изотропные спектры ЭПР короткоживущих N -центрированных радикалов (предположительно аминильных) и оценить характерную для них константу сверхтонкого взаимодействия (СТВ) $a_N \approx 6,5\text{э}$. Использование в этих опытах матрицы адамантана обусловлено тем, что в ней затруднены поступательная диффузия и гибель свободных радикалов, но возможно их быстрое вращение – одно из важных условий получения изотропных спектров ЭПР.

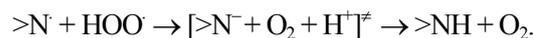
Согласно выводам из работы [6], взаимодействие гидропероксильных и свободных 4-R-фенил-аминильных радикалов (где R-алкил) протекает по двум основным реакциям (2 а, 2 б):



Реализация реакции (2 б) ведет к однократному обрыву цепей ($f = 2$), а реакции (2 а) – к регенерации ис-

ходного ароматического амина и, как следствие, – к увеличению стехиометрического коэффициента обрыва цепей ($f \gg 2$).

Можно предположить, что кластерная группировка $Co(CO)_9(\mu_3-C-)$ как заместитель в N -центрированном радикале кластера $Co_3(\mu_3-CC_6H_4NH)(CO)_9$, стерически препятствует протеканию реакции (2 б), тем самым способствует регенерации исходной NH -связи кластера (I) в реакции (2 а). Эта реакция является одноэлектронным переносом от радикала $HO\dot{O}$ (как более электронноакцепторной частицы) к N -центрированному радикалу $>N\dot{H}$ [6]:



Следовательно, из чередующихся стадий (1) – (2 а) складывается каталитический цикл обрыва цепей окисления исследуемым кластером кобальта ($f \gg 2$), а реакция (2 б) ведет к необратимому расходованию этого своеобразного кластерного катализатора (его дезактивации). Параметр f в этом случае определяется уравнением

$$f = 2 [1 + (k_{2a} / k_{2b})]$$

Таким образом, рассмотренные выше результаты дополнительно экспериментально подтверждают факт существования новой и перспективной области исследования кластеров металлов в качестве ингибиторов окисления каталитического действия в актах обрыва цепей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (проект 03.07/2).

Литература

1. Ковтун Г.А., Каменева Т.М., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (7), 16–17.
2. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., Плотникова Н.И., *Там же*, 18–20.
3. Ковтун Г.А., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (8), 10–17.
4. Seyferth D., Hallgren J.E., Spohn R.J. et al., *J. Organometal. Chem.*, 1974, **65**, 99–105.
5. Seyferth D., *Adv. Organometal. Chem.*, 1976, **14**, 97–44.
6. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук. думка, 1995.
6. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.

Поступила в редакцию 11 мая 2001 г.

Кластер кобальту $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{CO})_9$ у каталізі обриву ланцюгів окиснення циклогексадієну-1,3

Г.О. Ковтун, Г.Ф. Пустарнакова

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 253094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044)573-25-52*

Виявлено каталіз обриву ланцюгів окиснення циклогексадієну-1,3 кластером кобальту $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{CO})_9$ за температури 50 °С. Обґрунтовано механізм каталізу, який реалізується в реакціях радикалів $\text{HOO}\cdot$ з NH_2 - та NH -групами μ_3 -координованого ліганду, що чергуються:
 $\text{HOO}\cdot + \mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{N}\cdot\text{H}$ (1); $\text{HOO}\cdot + \mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{N}\cdot\text{H} \rightarrow \text{O}_2 + \mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ (2).

Cluster of cobaltous $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{CO})_9$ in catalysis of oxidation chain breaking of cyclohexadiene-1,3

G.O. Kovtun, G.F. Pustarnakova

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

The catalysis of oxidation chain breaking of cyclohexadiene-1,3 by clusters of cobaltous $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{CO})_9$ has been revealed at 50 °C. The mechanism of catalysis realized in alternating reactions of radicals $\text{HOO}\cdot$ with NH_2 - and NH -group of the μ_3 -coordinated ligand:
 $\text{HOO}\cdot + \mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{N}\cdot\text{H}$ (1); $\text{HOO}\cdot + \mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{N}\cdot\text{H} \rightarrow \text{O}_2 + \mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ (2) has been substantiated.

ДО УВАГИ ВІТЧИЗНЯНИХ ВИРОБНИКІВ ТА ПОСТАЧАЛЬНИКІВ НАФТОПРОДУКТІВ!

ВАШІ ЗРАЗКИ – НАШЕ РІШЕННЯ!

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України у своєму складі має Випробувальну лабораторію нафтопродуктів, зареєстровану у реєстрі системи сертифікації УкрСЕПРО 20 травня 1999 року, № И А6. 001. Н. 108.

Лабораторія акредитована на право проведення випробувань, в тому числі з метою сертифікації нафтопродуктів:

- бензини автомобільні;
- палива дизельні та газотурбінні;
- мазути;
- оливи моторні (карбюраторні, дизельні та ін.).

Телефон: 559-71-30