

Окиснення ацетальдегіду в розчині кластеру $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$

С.Л. Гладій^а, М.К. Старчевський^а, Ю.А. Паздерський^а, Н.С. Караман^б, В.Л. Старчевський^б,
М.Н. Варгафтік^в, І.І. Моїсєєв^б

^аБориславський НДІ "Синтез",

Україна, 82300 Борислав, вул. Трускавецька, 125; факс (03248) 4-13-69;

^бНаціональний університет "Львівська політехніка",

Україна, 79013 Львів, вул. С. Бандери, 12; факс (380-322) 74-41-43;

^вІнститут загальної та неорганічної хімії ім. М.С. Курнакова РАН,

Російська Федерація, 117907 Москва, Ленінський просп.; факс (095) 954-12-79

В оцтовокислому розчині кластеру $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$ ацетальдегід окиснюється і утворюються оцтовий ангідрид та оцтова кислота. Продукти реакції утворюються шляхом нерадикальних окиснювальних перетворень субстрата. Визначений кінетичний ізотопний ефект (КІЕ) ($KIE_1 = V_{\alpha}(CH_3CHO) / V_{\alpha}(CD_3CDO) = 7,8 \pm 0,1$) дає змогу зробити висновок, що стадія лімітування окиснення ацетальдегіду включає розрив зв'язку С-Н α -вуглецевого атома координованого альдегіду з утворенням на поверхні кластеру ацильного фрагмента $CH_3C^* = O$. Атака координованого ацильного ліганду $CH_3C^* = O$ молекулою оцтової кислоти спричинює утворення оцтового ангідриду. Взаємодія координованого ацильного ліганду з молекулою води приводить до утворення оцтової кислоти.

Розчин оцтового альдегіду в оцтовій кислоті, який містить $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$, за 0,1 МПа та 293–313 К активно поглинає кисень. Основними продуктами окиснення ацетальдегіду є оцтовий ангідрид та оцтова кислота.

Склад продуктів окиснення істотно залежить від величини конверсії субстрату, температури та вмісту води у вихідній реакційній суміші (таблиця). Так, якщо мас. доля H_2O вихідної реакційної суміші дорівнює 0,2 %, за 303 К основним продуктом реакції є оцтовий ангідрид.

Окиснення ацетальдегіду в $AcOH$ за наявності кластеру $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$ (0,1 МПа; 303 К; $[CH_3CHO]_0 = 1,38$ моль/дм³; $[H_2O]_0 = 0,06$ моль/дм³)

Температура, К	Концентрація кластеру $C \cdot 10^5$, моль/дм ³	Початкова швидкість поглинання O_2 $V_0 \cdot 10^3$, моль/(дм ³ ·хв)	Час реакції, хв	Склад реакційного середовища	
				Продукт	$C \cdot 10^3$, М
293	7,12	2,53	120	(Ac) ₂ O	256,0
				AcOH	36,0
				H ₂ O	312,0
				CH ₃ CHO	844,0
303	6,60	4,68	120	(Ac) ₂ O	494,0
				AcOH	113,0
				H ₂ O	550,0
				CH ₃ CHO	280,0
303 (1,1 M H ₂ O)	6,64	4,75	120	(Ac) ₂ O	240,0
				AcOH	680,0
				H ₂ O	1350,0
				CH ₃ CHO	216,0
313	6,02	9,20	60	(Ac) ₂ O	430,0
				AcOH	393,0
				H ₂ O	442,0
				CO ₂	8,0
				CH ₄	8,0
				CH ₃ CHO	50,0

Підвищення температури знижує вихід ангідриду та збільшує вихід кислоти. На кривій нагромадження продуктів реакції індукційний період відсутній (рис. 1).

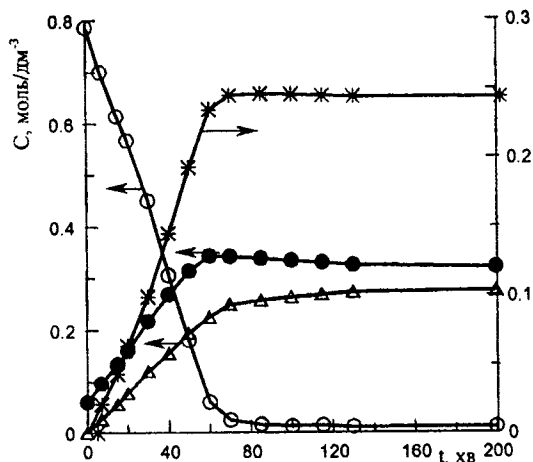


Рис. 1. Кінетичні криві витрати оцтового альдегіду (○), утворення оцтового ангідриду (*), оцтової кислоти (Δ) та води (●) за 313 К, $[I] = 6,6 \cdot 10^{-5}$ М

Відомо, що окиснення ацетальдегіду за наявності комплексів перехідних металів (Co та Cu) відбувається за радикальним механізмом із проміжним утворенням надоцтової кислоти та радикалів CH_3CO^{\cdot} , CH_3COOO^{\cdot} , [1–4].

Наші дані вказують на те, що у розчинах $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$ в $AcOH$ окиснення ацетальдегіду відбувається за нерадикальним механізмом. Нами йодометрично не виявлено надоцтової кислоти чи інші пероксидні сполуки у робочих розчинах у межах чутливості методу аналізу (в концентраціях вищих за 10^{-5} моль/дм³), тоді як під час окиснення альдегідів за ради-

кальним механізмом концентрація надкислоти звичайно досягає 0,1–0,2 моль/дм³ [1–4].

Реакції, що відбуваються за участю радикальних інтермедіатів, дуже чутливі до наявності інгібіторів окиснення [1]. Нами показано, що введення 1,2·10⁻⁶ моль/дм³ гідрокінону в реакційне середовище (у розчин оцтового альдегіду в AcOH), що містить кластер, помітно не змінює швидкість поглинання кисню чи швидкість, характер нагромадження та співвідношення продуктів реакції.

Отримані нами дані узгоджуються з результатами, робіт [5, 6], в яких описано каталіз обриву ланцюгів окиснення органічних сполук гігантським кластером Pd₅₆₁Phen₆₀(OAc)₁₈₀.

Наведені результати дають змогу припустити, що за наявності Pd₅₆₁Phen₆₀(OAc)₁₈₀ ацетальдегід окиснюється в оцтову кислоту та оцтовий ангідрид без участі вільнорадикальних інтермедіатів.

Додаткові дані щодо механізму каталізованого Pd₅₆₁Phen₆₀(OAc)₁₈₀ окиснення ацетальдегіду було отримано після визначення значень кінетичного ізотопного ефекту (КІЕ),

$$\text{КІЕ} = V_0(\text{CH}_3\text{CHO}) / V_0(\text{CD}_3\text{CDO}) = 7,8 \pm 0,1.$$

Значення КІЕ, яке істотно більше за одиницю, дає змогу зробити висновок, що лімітуюча стадія має містити розрив зв'язку С–Н α-вуглецевого атома альдегіду. При цьому утворюється координований фрагмент CH₃C*=O. Реакції останнього, координованого на поверхні кластеру, з молекулами води чи оцтової кислоти приводять до утворення відповідно оцтової кислоти та оцтового ангідриду.

Координований з кластером ліганд CH₃CHO* здатний рівноважно десорбуватися з поверхні кластерного ядра з утворенням молекули ацетальдегіду.

Припущенням щодо зворотної сорбції альдегіду можна також пояснити той факт, що залежність швидкості реакції (1) від концентрації альдегіду описується кривою з "насиченням" (рис. 2).

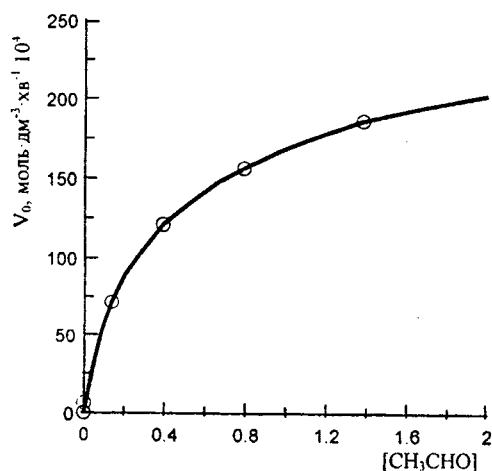
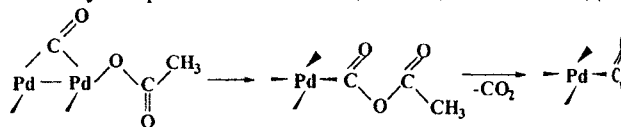


Рис. 2. Залежність початкової швидкості V_0 , (моль/(дм³·хв)) окиснення оцтового альдегіду (CH₃CHO, моль/дм³) від його концентрації за температури 313 К, [I] = 6,6·10⁻⁵ М

Це зумовлено зворотною десорбцією фрагмента CH₃CHO* з поверхні кластеру. Збільшення концентрації ацетальдегіду в зовнішньому реакційному середовищі супроводжується рівноважним збільшенням концентрації фрагмента CH₃CHO*. Проте разом з останнім блокує активні центри на поверхні кластера, що зменшує доступ до них молекул оцтової кислоти та води.

Додатковим підтвердженням запропонованого механізму стали одержані І.І. Моїсєєвим та співавторами [7–9] результати вивчення внутрішньосферних перетворень лігандів під час термолізу карбонільних комплексів Pd(I) та взаємодії отриманих продуктів із спиртами, водою та карбоновими кислотами.

Зокрема, було показано, що в ході внутрішньосферних окисно-відновних перетворень карбонільного комплексу паладію [Pd(CO)(OAc)]₄ ацетатна група трансформується у координований з паладієм ацильний ліганд



У результаті реакції ацильного комплексу з оцтовою кислотою утворився оцтовий ангідрид. Продукт гідролізу ацильного комплексу була оцтова кислота.

На відміну від результатів роботи [8], нами в реакційній суміші не зафіксовано діацетилу – продукту рекомбінації двох ацильних груп усередині координаційної сфери кластеру. Проте це пояснюється тим, що внаслідок стеричних утруднень, які існують на поверхні гігантських кластерів паладію, координація двох ацильних груп на одному активному центрі є малоймовірною.

1. Маслов С.А., Бломберг Э.А., *Успехи химии*, 1971, **45** (2), 303–328.

2. Левуш С.С., *Укр. хим. журн.*, 1985, **51** (1), 1208–1212.

3. Sheldon R.A., Kochi J.K., *Oxid. and Comb. U. Rev.*, 1973, **5**, 135.

4. Манаков М.Н., Шиман А.А., Лебедев Н.Н. и др., *Нефтехимия*, 1979, **19** (5), 789–794.

5. Ковтун Г.А., Каменева Т.М., Варгафтик М.Н. др., *Каталіз і нефтехімія*, 2001, (7), 17.

6. Ковтун Г.О., Каменева Т.М., Варгафтик М.Н. др., *Доп. НАН України*, 2001, (8), 133–137.

7. Стромнова Т.А., Тихонова Н.Ю., Шубочкин Л.И. и др., *Координац. химия*, 1993, **19** (6), 450–456.

8. Чернышева Т.В., Стромнова Т.А., Варгафтик М.Н. и др., *Докл. академии наук РАН*, 1996, **348** (6), 780–782.

9. Чернышева Т.В., Стромнова Т.А., Варгафтик М.Н. и др., *Изв. Акад. наук. Сер. хим.*, 1996, (10), 2456–2459.

Окисление ацетальдегида в растворе кластера $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$

С.Л. Гладий^а, М.К. Старчевский^а, Ю.А. Паздерский^а, Н.С. Караман^б, В.Л. Старчевский^б,
М.Н. Варгафтик^в, И.И. Моисеев^в

^аБориславский НИИ "Синтез",
Украина, 82300 Борислав, ул. Трускавецкая, 125; факс (03248) 4-13-69;
^бНациональный университет "Львовская политехника",
Украина, 79013 Львов, ул. С. Бандеры, 12; факс (380-322)74-41-43;
^вИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Российская Федерация, 117907 Москва, Ленинский просп.; факс (095) 954-12-79

В уксуснокислом растворе кластера $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$ ацетальдегид окисляется и образуется уксусный ангидрид и уксусная кислота. Продукты реакции образуются путем нерадикальных окислительных превращений субстрата. Определенный кинетический изотопный эффект (КИЭ) ($KIE_1 = V_0(CH_3CHO)/V_0(CD_3CDO) = 7,8 \pm 0,1$) позволяет сделать вывод, что лимитирующая стадия окисления ацетальдегида включает разрыв связи C–H α -углеродного атома, координированного альдегида с образованием на поверхности кластера ацильного фрагмента $CH_3C^* = O$. Атака координированного ацильного лиганда $CH_3C^* = O$ молекулой уксусной кислоты вызывает образование уксусного ангидрида. Взаимодействие координированного ацильного лиганда с молекулой воды приводит к образованию уксусной кислоты.

Oxidation of Acetic Aldehyde in the solution of cluster $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$

S.L. Hladiy^a, M.K. Starchevsky^a, Yu.A. Pazdersky^a, N.S. Karaman^b, V.L. Starchevsky^b,
M.N. Vargaftic^c, I.I. Moiseev^c

^aSynteZ Boryslav Research Institute,
Truskavetska 125, 82300 Boryslav, Ukraine, Fax: (03248) 4-13-69;
^bLvivska Polytekhnika National University,
12, Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine, Fax: (0322) 74-10-91;
^cN.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninsky prosp., 119991, Moscow, Russian Federation, Fax: (095) 954-12-79

In the acetic acid solution of the cluster $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$ acetaldehyde is oxidised by oxygen forming acetic anhydride and acetic acid. The reaction products are formed through non-radical route. The determined kinetic isotopic effect value (KIE) ($KIE_1 = V_0(CH_3CHO)/V_0(CD_3CDO) = 7,8 \pm 0,1$) implies the break of C–H bond at the α -carbon atom as a limiting stage of the process. In this way the activated acyl particles ($CH_3C^* = O$) are yielded of the cluster surface $CH_3C^* = O$. Being attacked by the outer molecules of acetic acid this ligand $CH_3C^* = O$ produces acetic anhydride. When molecules of water penetrate the reaction area acetic acid is formed.