

Катализ обрыва цепей окисления органических соединений кластерами металлов

Г.А. Ковтун, Г.Ф. Пустарнакова, Н.И. Плотникова

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

Обнаружен катализ обрыва цепей окисления органических соединений кластерами металлов ($M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Pd}, \text{Sn}$) с составом остова металла $M_3 \div M_9, \text{Pd}_{561}$. Измерены стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления циклогексиламина $f \gg 1$ (75 °C).

Активно проводится синтез и исследуются каталитические свойства химических веществ, молекулы которых содержат остов, состоящий из атомов металлов, соединенных прямыми связями металл–металл [1–3]. Соединения этого класса названы кластерными (от англ. cluster – гроздь, рой, скопление) [4]. Кластерный катализ сегодня стал одним из ведущих направлений в катализе химических реакций [1–3].

В статье [5] описан, по-видимому, первый пример катализа обрыва цепей окисления органических соединений гигантским кластером палладия $\text{Pd}_{561} \text{Phen}_{60} (\text{OAc})_{180}$ (*Phen* – 1,10-фенатролин, *OAc* – ацетат анион.).

В данной работе при исследовании инициированного окисления индивидуальных органических соединений молекулярным кислородом (40–90 °C): алифатических аминов (циклогексил-, ди-*n*-бутил-, бензиламин), спиртов (циклогексильный, *n*-октиловый, бензиловый), сульфоксидов (диметил-, диэтилсульфоксид), винильных мономеров (стирол) – обнаружен каталитический обрыв цепей кластерами переходных металлов M_n , ведущий к длительному торможению окисления, где M_n находится в диспергированном или растворенном состоянии.

В качестве объектов исследования использованы кластеры M_n (таблица), имеющие различный состав металлоостова, $M_n = M_3 \div M_9$ (малые кластеры металлов [1]), и Pd_{561} (гигантские кластеры палладия [2]). Отметим, что термин “гигантский кластер” предложен и стал общепринятым [1, 2], когда соревнование за наращивание величины металлоостова кластера M_n приблизилось к разумной границе возможностей метода рентгеноструктурного анализа.

Лиганды в исследуемых кластерах имеют реберную (μ), граневую (μ_3) и внутривершинную (μ_m^{BH}) координации (m – число вершин, с которыми связан внутренний атом) [1]. Элементный анализ (M, C, H, N, S) металлокластеров, синтезированных по известным методикам (таблица), соответствовал приведенным в таблице формулам.

Исследуемые кластеры металлов в концентрациях 10^{-3} – 10^{-6} моль/л ингибируют инициированное окисле-

ние органических соединений (вольнометрический метод поглощения кислорода окисляемым субстратом [15]). Скорость окисления (W) не зависит от парциального давления кислорода в интервале 0,02–0,1 МПа, т. е. обрыв цепей происходит по реакции M_n с пероксильными радикалами ROO [15].

Брутто-стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления циклогексиламина f при 75 °C и $W_i = 7,5 \cdot 10^7$ моль/(л·с)

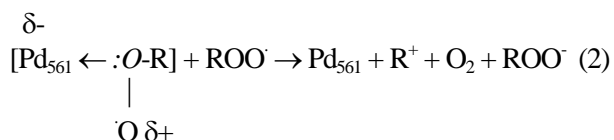
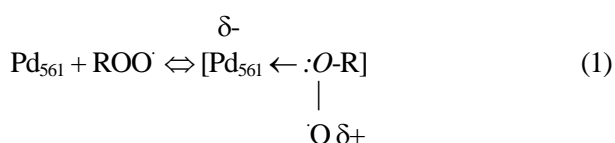
Состав металлоостова M_n	Формула кластера	f	Ссылка на методику синтеза и строения кластера
Fe ₃	Fe ₃ (PhC≡CPh) ₂ (CO) ₈	65 ± 8	[6]
Fe ₃	Fe ₃ (μ–NC ₆ H ₄ OH) ₂ (CO) ₉	>15	[1]
Co ₃	Co ₃ (μ ₃ –CCH ₃)(CO) ₉	120 ± 9	[7]
Fe ₄	Fe ₄ (CO) ₄ (μ ₄ –NC ₂ H ₅)(μ ₄ –ONC ₂ H ₅)	> 100	[8]
Fe ₄	[Fe ₄ (μ ₃ –S) ₄ (SC ₆ H ₅) ₄] ²⁻	> 20	[1]
Cu ₄	Cu ₄ [μ ₃ –S(S)P(OC ₃ H ₇ –изо) ₂] ₄	380 ± 10	[9]
Co ₄	Co ₄ (<i>acac</i>) ₄ (CH ₃ OH) ₄ [μ–(OCH ₃) ₄]	≈ 300	[1,10]
Fe ₅	[Fe ₅ (μ ₈ ^{BH} –C)(CO) ₁₅] ²⁻	85 ± 7	[11]
Fe ₅ Co	[Fe ₅ Co((μ ^{BH} –C)(CO) ₁₆) ¹⁻	> 10	[1]
Co ₆	Co ₆ (μ ^{BH} –C)(CO) ₁₂ (S ₂)	> 40	[12]
Co ₆	[Co ₆ (μ ^{BH} –N)(CO) ₁₅] ⁻	> 100	[13]
Co ₈	[Co ₈ (μ ^{BH} –C)(CO) ₁₈] ⁻	> 100	[14]
Sn ₉	JSn(C ₆ H ₅) ₂ [Sn(C ₆ H ₅) ₂] ₇ (C ₆ H ₅) ₂ J	51 ± 8	[1]
Pd ₅₆₁	Pd ₅₆₁ Phen ₆₀ (O ₂) ₆₀ (PF ₆) ₆₀	> 40	[2]
Pd ₅₆₁	Pd ₅₆₁ Phen ₆₀ (OAc) ₁₈₀	> 30	[2]

В отдельных опытах показано, что органические лиганды в M_n (*Phen*, *AcOH*, *CH₃OH*, *C₂H₅NOH*) при концентрациях $<10^{-2}$ моль/л не влияют на скорость инициированного окисления алифатических аминов и спиртов. Период торможения окисления кластерами M_n во много раз превышает время однократного (стехиометрического) обрыва цепей (теоретический

период индукции $\tau = n [M_n]_0 / W_i$, где W_i – скорость инициирования цепей окисления азобисизобутиронитрилом). Так, при начальной концентрации кластера $Cu_4[\mu_3-S(S)P(OC_3H_7-изо)_2]$, равной $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, когда окисление ди-*n*-бутиламина заторможено в 10 раз, теоретический период индукции $\tau = 3$ мин. Но и после 3 ч проведения опыта скорость окисления W не изменяется, т. е. на одной молекуле исследуемого кластера обрывается более 60 цепей. Величины брутто-стехиометрических коэффициентов f , оцененные по этой методике, обобщены в таблице на примере окисляемого циклогексиламина при 75 °С. Из анализа этих данных следует, что параметр $f \gg n$. Подчеркнем, что для гигантских кластеров Pd_{561} число атомов Pd, доступных на поверхности кластера для координации реагентов, ≈ 20 [2].

На основании показателей таблицы выявить характерные “кластерные особенности” в изменении брутто-параметров f , по сравнению с таковыми для ранее изученных многочисленных моноядерных комплексов металлов [15], нам не удалось – исследуемые кластеры M_n являются характерными катализаторами обрыва цепей окисления, обеспечивая достаточно высокие значения параметров f . Возможные особенности катализа обрыва цепей, по-видимому, кроются в детальном механизмах катализа кластерами M_n , которые предстоит еще исследовать.

На наличие таких особенностей указывают уже первые результаты исследования механизма катализа обрыва цепей окисления бензилового спирта в присутствии гигантского кластера $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$ [5]. Полученные данные согласуются со способностью кластера Pd_{561} повышать электрофильность носителя цепей – пероксильного радикала – за счет координации, облегчающей последующую стадию восстановления, в результате реагирования с другим пероксильным радикалом:



Моноядерные хелатные комплексы металлов имеют иной механизм катализа обрыва цепей окисления спиртов: одноэлектронные превращения валентных форм центрального атома при их последовательном взаимодействии с пероксильными радикалами ($M^n \leftrightarrow M^{n+1}$) [15].

Таким образом, полученные результаты, а также результаты работы [5] свидетельствуют о возникновении нового направления в использовании металлокластеров – в качестве ингибиторов окисления каталитического действия в актах обрыва цепей.

Литература

1. Губин С.П., *Химия кластеров*, Москва, Наука, 1987.
2. Моисеев И.И., Варгафтик М.Н., *Успехи химии*, 1990, **59** (12), 1931.
3. Moiseev I.I., Stromnova T.A., Vargaftik M.N., *J. Molec. Catal.*, 1994, **86**, 71.
4. Cotton F.A., *Quart. Rev.*, 1966, **20**, 390.
5. Ковтун Г.А., Каменева Т.М., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (7), 16–17.
6. Hubel W., Braye E.N., *J. Inorg. And Nucl. Chem.*, 1959, **10**, 204.
7. Seyferth D., *Adv. Organometal. Chem.*, 1976, **14**, 97.
8. Gerasio G., Rosseti R., Stanghellini P.L., *J. Soc. Chem. Commun.*, 1977, 387.
9. Lawton S.L., Rohrbaugh W.J., Kokotailo G., *Inorg. Chem.*, 1972, **11**, 612.
10. Bertrand J.A., Caine D., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 2298.
11. Jackson P.F., Johnson B.F.G., Lewis J. et al., *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, 1980, 564.
12. Лопатин В.Е., Губин С.П., *Изв. СО АН СССР, Сер. химия*, 1982, **4** (9), 42.
13. Martinengo S., Ciani G., Sironi A. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 7095.
14. Albano V.G., Chini P., Ciani G. Et. et al., *J. Chem. Dalton. Trans.*, 1978, 463.
15. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.

Поступила в редакцию 3 марта 2001 г.

Каталіз обриву ланцюгів окиснення органічних сполук кластерами металів

Г.О. Ковтун, Г.Ф. Пустарнакова, Н.І. Плотнікова

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52*

Виявлено каталіз обриву ланцюгів окиснення органічних сполук кластерами металів ($M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Pd}, \text{Sn}$) зі складом остова металу $M_3 \div M_9, \text{Pd}_{561}$. Виміряно стехіометричні коефіцієнти обриву ланцюгів окиснення циклогексиламіну $f \gg 1$ (75 °C).

Catalysis of chains breaking of organic compounds acidification by clusters of metals

G.O. Kovtun, G.F. Pustarnakova, N.I Plotnikova

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

The catalysis of chains breaking of organic compounds acidification by clusters of metals ($M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Pd}$) with structure of a stroma of metal $M_3 \div M_9, \text{Pd}_{561}$ has been revealed. Stoichiometric coefficients of chains breaking of cyclohexylamine acidification $f \gg 1$ (75 °C) have been determined.

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 інші).

Телефон: 559-71-30