

## Вплив стеричних факторів на селективність окиснення альдегідів $C_2-C_6$ у розчинах кластеру $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$

Н.С. Караман<sup>а</sup>, В.Л. Старчевський<sup>а</sup>, С.Л. Гладій<sup>б</sup>, М.К. Старчевський<sup>б</sup>, Ю.А. Паздерський<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Національний університет "Львівська політехніка",

Україна, 79646 Львів, пл. Святого Юра, 3/4; факс (0322) 74-10-91;

<sup>б</sup>Бориславський НДІ "Синтез",

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

Досліджено окиснення аліфатичних альдегідів  $C_2-C_6$  киснем у розчинах гігантського кластеру  $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$ . Показано, що зі збільшенням вуглеводневого ланцюга зменшуються загальна швидкість окиснення, вихід ангідридів та збільшується вихід кислот. Отримані результати пояснено здатністю лігандної оболонки кластеру контролювати об'єм та конфігурацію субстратів, які атакують з об'єму ацильну частинку, координовану на поверхні металоядра.

Рідкофазне окиснення альдегідів, каталізоване іонами чи комплексами перехідних металів, як правило, відбувається за радикальним механізмом з утворенням карбонових кислот та ангідридів [1]. Однак у розчинах гігантських кластерів паладію, які є ефективними каталізаторами обриву ланцюгів [2, 3], цей процес здійснюється за гетеролітичним механізмом [4, 5].

Поверхня металоядра гігантських кластерів паладію екранована об'ємними фенантроліновими лігандами [6, 7]. Тому можна було чекати, що у разі використання як реагентів речовин одного гомологічного ряду з різними об'ємами молекул, наприклад аліфатичних альдегідів  $C_2-C_6$ , під час переходу від реагентів з меншим об'ємом молекул до реагентів з більшим об'ємом молекул буде змінюватися не лише загальна швидкість перетворень, а й їх селективність. Експериментальна перевірка таких припущень є метою цієї роботи.

Методики синтезу кластера паладію  $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$  та проведення експерименту наведені у працях [4–7].

Наші експерименти показали (таблиця), що альдегіди  $C_2-C_6$  за температури 303 К і тиску 0,1 МПа окиснюються  $O_2$  у розчинах кластеру  $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$  з утворенням відповідних кислот та ангідридів у разі етанолу й пропанолу та карбонових кислот під час окиснення альдегідів  $C_4-C_6$ .

Швидкості окиснення альдегідів  $C_3-C_6$  помітно менші від швидкості окиснення ацетальдегіду (таблиця). Зі збільшенням довжини ланцюга альдегіду також дещо зростає вихід продуктів окиснювального декарбонілювання альдегідів. Слід зазначити, що основними продуктами перетворення ацетальдегіду є оцтова кислота та оцтовий ангідрид. У разі пропанолу вміст ангідриду зменшується, а під час окиснення бутанолу та ізовалеріанового альдегіду утворюються лише відповідні кислоти.

Таким чином, подовження вуглеводневого ланцюга збільшує вихід кислот і зменшує кількість ангідридів у продуктах окиснення.

Очевидно, що лігандна оболонка кластеру контролює певною мірою розміри і конфігурацію субстрату, так що об'ємні молекули мають значно менші шанси проникнути на поверхню металоядра.

У газовій фазі виявлено  $CO_2$  та ненасичені вуглеводні з довжиною ланцюга на один атом вуглецю меншого, ніж у вихідного альдегіду. Поряд з олефінами у процесі окиснення альдегідів  $C_3-C_6$  в продуктах реакції знайдено невелику кількість насичених вуглеводнів  $C_2-C_6$ . При окисненні пропанолу та бутанолу утворюються відповідно етилен і пропілен, а також етан і пропан у невеликій кількості.

Важких побічних продуктів (олігомеризації чи осмолення проміжних речовин), що є звичайними у радикально-окиснювальних процесах, не виявлено взагалі.

Мольне співвідношення 1:1 між кількістю  $CO_2$  та вуглеводнів, які утворилися, вказує на те, що згадані продукти виникають в основному в результаті розриву зв'язку вуглець–вуглець вихідного альдегіду. Тобто діоксид вуглецю утворюється деградуванням молекули вихідного спирту з розривом зв'язку C–C, але не є наслідком глибокого окиснення.

Кінцевий склад продуктів окиснення ацетальдегіду в усіх випадках узгоджується з механізмом, згідно з яким залежно від субстрату, який атакує з реакційного об'єму локалізовану на поверхні кластеру частинку  $RCH_2C^*=O$ , переважає певний продукт [8]. Так, у водних розчинах утворюється головним чином оцтова кислота, а в оцтовокислому розчині – оцтовий ангідрид.

Добре відомим є факт, що атоми паладію мають високу спорідненість до молекул CO і H [7]. У нашому випадку продукти дисоціації ацильного фрагменту мі-

Окиснення аліфатичних альдегідів C<sub>2</sub>–C<sub>6</sub> киснем у присутності кластеру Pd<sub>561</sub>Phen<sub>60</sub>(OAc)<sub>180</sub> (303 К, 0,1 МПа). [H<sub>2</sub>O]<sub>0</sub> = 0,06 моль/дм<sup>3</sup>

Субстрат, моль/дм <sup>3</sup>	[Кластер] С·10 <sup>5</sup> , моль/дм <sup>3</sup>	V <sub>0</sub> ·10 <sup>3</sup> моль/(дм <sup>3</sup> ·с)	Тривалість реакції, хв	Склад реакційного середовища	
				Продукти	С·10 <sup>3</sup> , моль/дм <sup>3</sup>
Етаналь, 1,36	7,03	2,51	120	CH <sub>3</sub> COOH	38
				(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	252
				H <sub>2</sub> O	253
				CO <sub>2</sub>	–
				CH <sub>4</sub>	–
Етаналь, 1,39 за 313 К	7,01	4,89	70	CH <sub>3</sub> COOH	44
				(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	246
				H <sub>2</sub> O	248
				CO <sub>2</sub>	2
				CH <sub>4</sub>	2
<i>n</i> -Пропаналь, 1,35	7,04	1,97	120	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	109
				(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO) <sub>2</sub> O	111
				H <sub>2</sub> O	113
				CO <sub>2</sub>	4
				C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3
				C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1
<i>n</i> -Бутаналь, 1,42	7,17	1,55	140	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	123
				(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO) <sub>2</sub> O	5
				H <sub>2</sub> O	6
				CO <sub>2</sub>	6
				C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	5
				C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1
<i>ізо</i> -Бутаналь, 1,38	7,17	1,55	140	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	104
				<i>i</i> -(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO) <sub>2</sub> O	–
				H <sub>2</sub> O	5
				CO <sub>2</sub>	7
				C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	5
				C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2
<i>ізо</i> -Валеріановий альдегід, 1,39	7,03	1,2	180	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COOH	80,3
				<i>i</i> -(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CO) <sub>2</sub> O	–
				H <sub>2</sub> O	6
				CO <sub>2</sub>	7
				C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	5
				C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1
<i>n</i> -Гексаналь, 1,41	7,12	0,83	200	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COOH	64,8
				(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> CO) <sub>2</sub> O	–
				H <sub>2</sub> O	4
				CO <sub>2</sub>	7
				C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	6
				C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1

Примітка. V<sub>0</sub> – початкова швидкість поглинання кисню.

цно зв'язані з поверхнею Pd і за м'яких умов каталізу гігантськими кластерами паладію рівновага такої дисоціації сильно зміщена вліво. Однак за наявності кисню у системі молекули CO і H легко знімаються з поверхні, перетворюються у CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>O. Тоді вуглеводневий фрагмент десорбується з утворенням олефіну або частково алкану як результат перенесення до вуглеводневого фрагменту гідридної частинки. Оскільки окиснення гідрид-іонів є значно швидшим процесом, ніж рекомбінація, вихід алканів невисокий. Утворення ангідридів є ще одним унікальним фактом каталізованого гігантськими кластерами паладію окиснення альдегідів. Карбонова кислота, яка вважається звичним продуктом під час окиснення етаналу та пропаналу, утворюється у меншій кількості порівняно з ангідридом.

Отже, одержані нами результати засвідчують, що зі збільшенням вуглецевого ланцюга у молекулах альдегідів зменшуються загальна швидкість окиснення та вихід ангідридів, але збільшується вихід карбонових кислот.

1. Маслов С.А., Блюмберг Э.А., *Успехи химии*, 1976, 45 (2), 303–328.
2. Ковтун Г.А., Каменева Т.М., Варгафтик М.Н. и др., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (7), 17.
3. Ковтун Г.О., Каменева Т.М., Варгафтик М.Н. и др., *Доп. НАН України*, 2001, (8), 133–137.
4. Старчевский М.К., Гладий С.Л., Ластовяк Я.В. и др., *Докл. РАН*, 1995, 342 (6), 772–775.
5. Старчевский М.К., Гладий С.Л., Ластовяк Я.В. и др., *Кинетика и катализ*, 1996, 37 (3), 408–415.
6. Моисеев И.И., Варгафтик М.Н., *Успехи химии*, 1990, 59 (12), 1931–1959.
7. Moiseev I.I., Stromnova T.A., Vargaftik M.N., *J. Mol. Catal.*, 1994, (86), 71–94.
8. Starchevsky M.K., Hladiy S.L., Pazdersky Y.A., *Ibid.*, 1999, (146), 229–236.

Надійшла до редакції 05.01.2004 р.

## Влияние стерических факторов на селективность окисления альдегидов C<sub>2</sub>–C<sub>6</sub> в растворах кластера Pd<sub>561</sub>Phen<sub>60</sub>(OAc)<sub>180</sub>

Н.С. Караман<sup>а</sup>, В.Л. Старчевский<sup>а</sup>, С.Л. Гладий<sup>б</sup>, М.К. Старчевский<sup>б</sup>, Ю.А. Паздерский<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Национальный университет "Львовская политехника",  
Украина, 79646 Львов, пл. Святого Юра, 3/4; факс (0322) 74-10-91;  
<sup>б</sup>Бориславский НИИ "Синтез",  
Украина, 82300 Борислав, ул. Трускавецкая, 125; факс (03248) 4-13-69

Исследовано окисление алифатических альдегидов C<sub>2</sub>–C<sub>6</sub> кислородом в растворах кластера Pd<sub>561</sub>Phen<sub>60</sub>(OAc)<sub>180</sub>. Показано, что при увеличении углеводородной цепи уменьшаются общая скорость окисления, выход ангидридов и увеличивается выход кислот. Полученные результаты объяснены способностью лигандной оболочки кластера контролировать объем и конфигурацию субстратов, которые атакуют с объема ацильную частицу, координированную на поверхности металлоядра.

## The influence of the steric factors on the selectivity of the oxidation of aliphatic aldehydes C<sub>2</sub>–C<sub>6</sub> in Pd<sub>561</sub>Phen<sub>60</sub>(OAc)<sub>180</sub> cluster solutions

N.S. Karaman<sup>a</sup>, V.L. Starchevsky<sup>a</sup>, S.L. Hladiy<sup>b</sup>, M.K. Starchevsky<sup>b</sup>, Yu.A. Pazdersky<sup>b</sup>

<sup>a</sup>National University "Lvivska Polytekhnik",  
3/4, Sviaty Yura sq., 79646 Lviv, Ukraine, Fax: (0322) 74-10-91  
<sup>b</sup>"Syntez" Boryslav Research Institute,  
125, Truskavetska, 82300 Boryslav, Ukraine, Fax: (03248) 4-13-69

The aliphatic aldehydes C<sub>2</sub>–C<sub>6</sub> by oxidation in large scale cluster Pd<sub>561</sub>Phen<sub>60</sub>(OAc)<sub>180</sub> solution has been investigated. It has been shown that while carbohydrate chain extends, oxidation rate decelerates, anhydride output reduces, acids output increases. The results obtained can be explained by the possibility of cluster ligand shell to control the volume and configuration of substrates attacking from the volume the acyl particle, coordinated on metalnucleus surface.