

Комплекс $[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ в катализе обрыва цепей окисления бензилового спирта

Г.А. Ковтун^а, Т.М. Каменева^а, В.В. Павлицук^б, К.С. Гавриленко^б

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

^бИнститут физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины,
Украина, 03028 Киев, просп. Науки, 31; факс: (044) 525-62-16

Обнаружен каталитический эффект трехъядерного комплекса $[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ в процессе обрыва цепей окисления бензилового спирта. Измерена константа скорости взаимодействия бензилпероксильных радикалов с исследуемым комплексом $k_{\text{РОН}} = (5,6 \pm 0,4) \cdot 10^5 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$ при 50 °С.

Координационные соединения переходных металлов зарекомендовали себя как перспективные ингибиторы свободно радикальных реакций с участием пероксильных радикалов [1–4]. Полиядерные комплексы металлов мало изучены в этом аспекте, хотя наличие в полиядерном каркасе нескольких металлоцентров позволяет надеяться на более высокую активность в реакции ингибирования радикальных процессов благодаря кооперативному действию нескольких ионов металлов [1, 4].

В данной работе обнаружен катализ обрыва цепей окисления бензилового спирта трехъядерным комплексом $[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ (I).

Экспериментальная часть

Синтез и строение комплекса (I) (рис. 1) описаны в работе [5]. Методика кинетических измерений и обработка экспериментальных данных подробно приведены в книге [6]. Бензиловый спирт (ROH) очищали от возможных ингибирующих примесей методом пропускания через колонку с активированным оксидом алюминия в среде аргона с последующей дистилляцией в вакууме (90 °С).

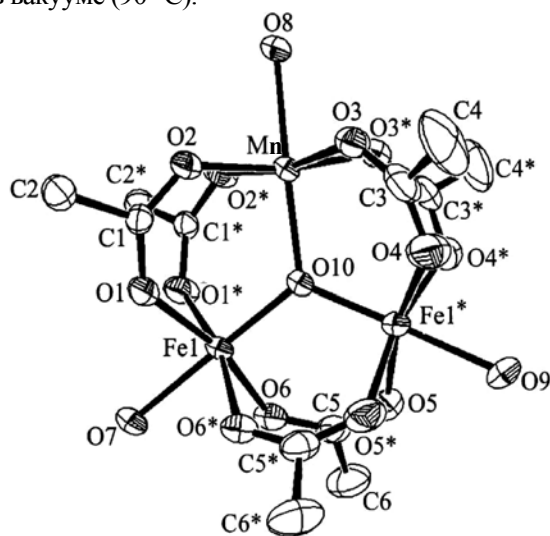
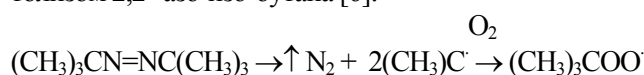


Рис. 1. Схема строения комплекса (I) [5]

В качестве инертных к окислению растворителей в работе использовали бензол и хлорбензол, очищенные аналогично. Инициатором окисления был азо-изо-бутилонитрил, перекристаллизованный из этанола. Трет-бутилпероксильные радикалы генерировали фотолитом 2,2'-азо-изо-бутана [6]:



Гидропероксид, образующийся при окислении ROH, анализировали методом йодометрии [6, 7]. Другие продукты исследуемых реакций (бензальдегид, трет-бутанол) – газожидкостной хроматографии: прибор ЛХМ-80, стеклянная колонка 80 x 0,2 см, заполненная целитом-545 с 30 % динонилфталата, гелий, 115 °С. Изобутилен определяли методом газовой хроматографии на хроматографе Хром-5, снабженным стеклянной колонкой 150 x 0,3 см, заполненной полисорбом-1, гелий, 60 °С. Трет-бутилпероксид определяли методом ИК-спектроскопии [7].

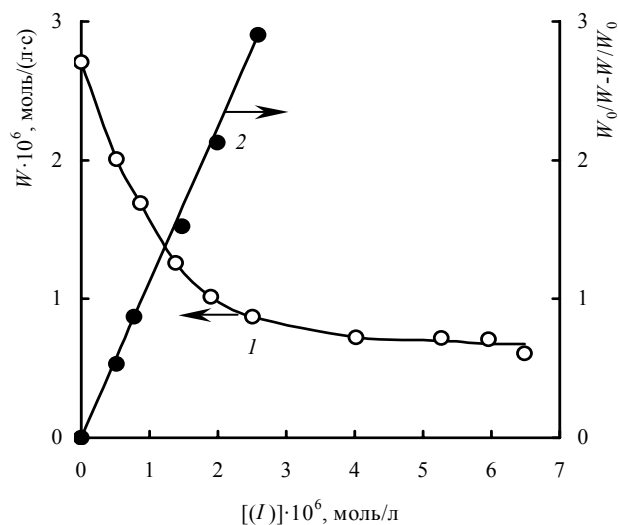


Рис. 2. Зависимость скорости окисления W (1) и параметра $W_0/(W-W_0)$ (2) от начальной концентрации комплекса (I) при 50 °С и скорости инициирования $W_1 = 3,0 \cdot 10^{-8} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$

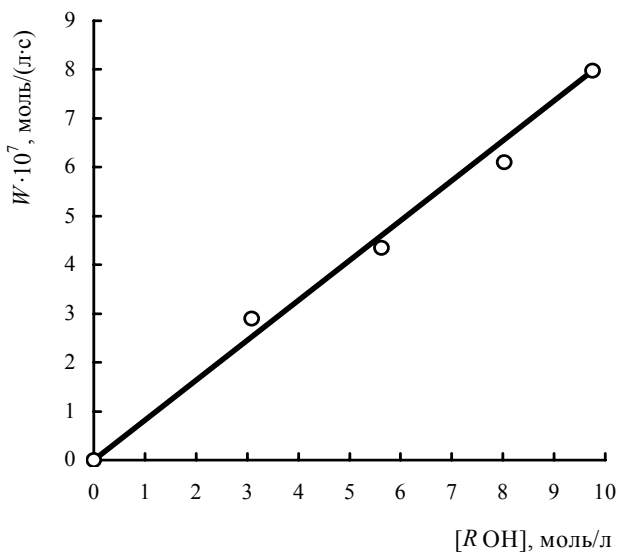


Рис. 3. Зависимость скорости окисления бензилового спирта W от его начальной концентрации (растворитель – хлорбензол) при парциальном давлении кислорода 0,02 МПа, 50 °С, $[(I)]_0 = 4,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $W_i = 3,0 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с)

Результаты и их обсуждение

Радикально-цепной механизм окисления ROH кислородом известен [8]. Носителями его цепей окисления являются пероксильные $ROO\cdot$ и алкильные радикалы $R\cdot$ ($R = C_6H_5CH_2$).

Комплекс (I) при начальных концентрациях 10^{-5} – 10^{-6} моль/л тормозил окисление ROH (рис. 2) без изменения цвета реакционной смеси на протяжении всего опыта. Наблюдаемые периоды торможения окисления во много раз превышали время однократного (стехиометрического) обрыва цепей (теоретический период индукции $\tau = 2n[(I)]_0/W_i$, где W_i – скорость иницирования цепей окисления; $n = 3$ – число ионов металлов в молекуле комплекса). Так, в опыте при начальной концентрации комплекса, равной $4,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л, рассчитанный период индукции τ составил около 13 мин (50 °С, $W_i = 3,0 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с)). Однако и после 1200 мин проведения опыта скорость окисления W оставалась практически постоянной, т. е. на одной молекуле комплекса обрывалось более 90 реакционных цепей.

В отличие от гетерометалльного комплекса (I) ни свободные лиганды (H_2O , CF_3COOH), ни аналогичные гомометалльные комплексы $[Fe_3O(CF_3COO)_6(H_2O)_3]$ и $[Mn_3O(CF_3COO)_6(H_2O)_3]$ при начальных концентрациях $(1,3$ – $12,5) \cdot 10^{-6}$ моль/л не ингибировали окисление ROH .

Скорость окисления ROH (W) в присутствии исследуемого комплекса (I), определенная по поглощению кислорода при парциальном давлении 0,02 МПа, не зависела от скорости перемешивания реакционной смеси (20 ÷ 50 встряхиваний реакционного сосуда за

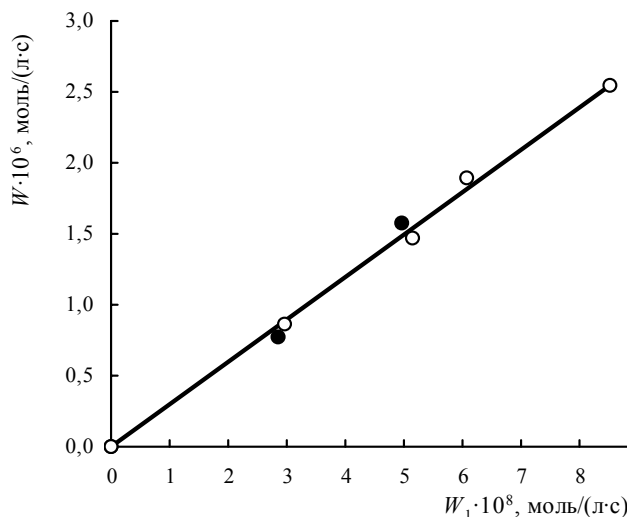


Рис. 4. Зависимость скорости окисления бензилового спирта W от скорости иницирования W_i при парциальном давлении кислорода 0,02 (1) и 0,1 МПа (2), 50 °С, $[(I)]_0 = 4,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л (○ – 1, ● – 2)

1 мин) и подчинялась кинетическому уравнению (1) (рис. 2–4):

$$W = \text{const } W_i [ROH]_0 / [(I)]_0 \quad (1)$$

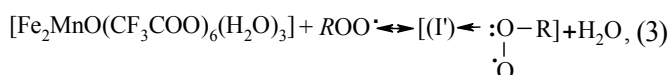
Стационарные концентрации носителей цепей окисления бензилового спирта связаны известным соотношением [6]:

$$[R\cdot] / [ROO\cdot] = (k_p [RH]) / (k [O_2]) = \text{const} / P_{O_2} \quad (2)$$

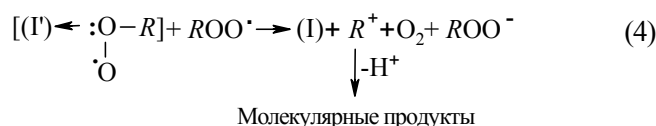
где k_p и k – константы скорости продолжения цепей окисления ($ROO\cdot + ROH$) и ($R\cdot + O_2$) соответственно; P_{O_2} – парциальное давление O_2 . Если бы обрыв цепей окисления осуществлялся при реакции радикалов $R\cdot$ с комплексом (I), то уменьшение P_{O_2} должно было бы привести к пропорциональному падению скорости окисления W . Однако экспериментальные данные, приведенные на рис. 4, свидетельствуют о том, что в интервале $P_{O_2} = 0,02$ – $0,1$ МПа скорость ингибированного окисления не зависит от концентрации растворенного кислорода, т. е. $W \sim [O_2]^0$. Следовательно, обрыв цепей окисления ROH на комплексе (I) протекал с участием только пероксильных радикалов $ROO\cdot$.

При дальнейшем увеличении начальной концентрации (I) скорость окисления стремилась к своему предельному значению $W = W_\infty \approx 7,0 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с) (рис. 2). Полученное отношение $\nu = (W_\infty/W_i)$ характеризует длину цепи стабилизированного окисления ROH и равно 23. Это свидетельствует о том, что исследуемый процесс протекает в цепном режиме. Скорость ингибированного окисления W_∞ так же, как и W , описывается уравнением (1). Это уравнение является характерным кинетическим тестом [6], указывающим на то, что акту гибели цепи предшествует стадия связывания пероксильного радикала в комплекс, который, по-

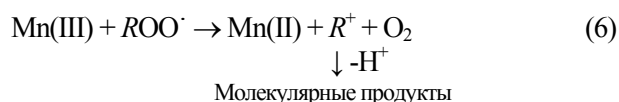
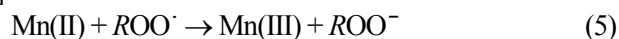
видимому, реализуется за счет замещения одной из терминальных молекул воды в комплексе (I):



повышая электрофильность пероксильного радикала и облегчая последующую стадию восстановления другого пероксильного радикала ROO^\cdot :



Не исключена кинетически неразличимая и альтернативная схема: внутрисферное окисление пероксильным радикалом Mn(II) до Mn(III) и затем восстановление Mn(III) другим пероксильным радикалом до Mn(II) [6]:



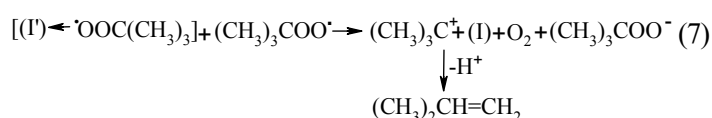
Однако методом видимой электронной спектроскопии аналогично работе [6] не удалось обнаружить в реакционной среде накопление карбоксилатных соединений Mn(III). Основным продуктом ингибированного окисления ROOH является бензальдегид. Например, в опыте при $W_i = 3,2 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·с) и $[\text{I}]_0 = 2,9 \cdot 10^{-6}$ моль/л за 70 мин образовывалось $\approx 1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л бензальдегида. Характерно, что образования бензойной кислоты и других кислородсодержащих соединений – продуктов дальнейшего окисления бензальдегида в условиях проведения эксперимента – не наблюдали. Попытка обнаружения гидропероксида ROOH йодометрически также дала отрицательный результат. В то же время в независимых пробах, проведенных с оксидатом ROOH , было обнаружено, что концентрация ROOH составляла примерно $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Это свидетельствует в пользу быстрого распада ROOH в присутствии комплекса (I).

Чередующиеся стадии (3) и (4) составляют каталитический цикл обрыва цепей окисления ($f \gg 1$), в котором комплекс (I) выполняет роль антиоксиданта многократного действия. Лимитирующей стадией в превращениях (3) и (4) является стадия (3), поскольку экспериментально наблюдается зависимость скорости $W_\infty = \nu W_i$. В случае лимитирования процесса обрыва цепей стадией (4) должна была бы реализоваться иная зависимость, а именно, $W_\infty \approx W_i^{1/2}$ [6].

В соответствии с предложенной схемой при координации пероксильного радикала комплексом (I) происходит частичный перенос электронной плотности неспаренного электрона от пероксильного радикала к комплексу (I), так как координированный пероксильный радикал сохраняет способность участвовать в

продолжении цепей окисления ($W_\infty \gg W_i$). Подчеркнем, что частичный или полный электронный перенос не спаренного электрона в O-центрированных радикалах при их координации ионами металлов – известное явление, и в ряде случаев количественно охарактеризовано, например, в работе [9].

Подтверждением протекания стадии (4) через промежуточное образование карбокатиона является образование изобутилена в системе $\{\text{I} - (\text{CH}_3)_3\text{COO}^\cdot - \text{абсолютный бензол}\}$:



Например, в эксперименте с начальной концентрацией $[\text{I}]_0 = 5,1 \cdot 10^{-6}$ моль/л и скоростью фотохимического генерирования радикалов $(\text{CH}_3)_3\text{COO}^\cdot$ $2,7 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с) за 62 мин образовалось $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л изобутилена (30 °C). В присутствии следов воды (~0,05 моль/л) наряду с последним образовывался также *трет*-бутанол:



В отсутствие комплекса (I) основным продуктом, обнаруженным в реакционной смеси, явился *трет*-бутилпероксид с незначительным следовым количеством *трет*-бутилового спирта.

Константу скорости взаимодействия пероксильных радикалов бензилового спирта с исследуемым комплексом (k_{ROH}) рассчитывали, исходя из уравнения [6]:

$$W_0 / W - W / W_0 = 2k_{\text{ROH}} [\text{I}]_0 / (W_i k_t)^{1/2},$$

где $W = W_0$ при $[\text{I}]_0 = 0$.

Из зависимости параметра $W_0 / W - W / W_0$ от $[\text{I}]_0$ и при известных $k_t = 3,0 \cdot 10^7$ л/(моль·с) [8] и $W_i = 3,0 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с) (рис. 2) была оценена константа скорости обрыва цепей окисления бензилового спирта $k_{\text{ROH}} = (5,6 \pm 0,4) \cdot 10^6$ л/(моль·с) (50 °C). Отметим, что для известного промышленного акцептора пероксильных радикалов 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (стабилизатор окисления "Агидол", Россия [10]) в аналогичных условиях окисления бензилового спирта была получена $k_A = (1,3 \pm 0,2) \cdot 10^4$ л/(моль·с) (50 °C), что более чем на два порядка меньше соответствующей величины для комплекса (I).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности использования полиядерных комплексов металлов в качестве стабилизаторов окисления органических соединений.

1. Dizdaroglu M., Jaruga P., Pirincioglu M., Rodriguez H., *Free Radical Biol. Med.*, 2002, **32** (11), 1102-1110.

2. Urso M.L., Clarkson P.M., *Toxicology*, 2003, **189** (1/2), 41-52.

3. Kovtun G.A., Kameneva T.M., Gladys S.A. et al., *Adv. Synth. and Catal.*, 2002, **344** (9), 957-964.

4. Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др., *Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного*

катализа, кластерные подходы, Киев, Наук. думка, 2002.

5. Gavrilenko K. S., Vértes A., Vanko G. et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2002, **12**, 3347–3355.

6. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.

7. Антоновский В.А., Бузланова М.И., *Аналитическая химия органических пероксидов*, Москва, Наука, 1965.

8. Шендрик А.Н., Опейда И.А., *Укр. хим. журн.*, 1978, **44** (8), 855–858.

9. Походенко В.Д., Белодед А.А., Кошечко В.Г., *Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов*, Киев, Наук. думка, 1977.

10. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук. думка, 1995.

Поступила в редакцию 30.01.2006 г.

Комплекс $[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ в каталізі обриву ланцюгів окиснення бензилового спирту

Г.О. Ковтун^а, Т.М. Каменєва^а, В.В. Павліщук^б, К.С. Гавриленко^б

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

^бІнститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України,
Україна, 03028 Київ, вул. просп. Науки, 31; факс: (044) 525-62-16

Виявлено каталітичний ефект тринуклеарного комплексу $[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ (I) у процесі обриву ланцюгів окиснення бензилового спирту. Виміряно константу швидкості взаємодії бензилпероксильних радикалів з (I) $k_{\text{РОН}} = (5,6 \pm 0,4) \cdot 10^5$ л/(моль)·с при 50 °С.

Complex $[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ in catalysis of benzyl alcohol oxidation chains breakage

G.O. Kovtun^a, T.M. Kameneva^a, V.V. Pavlischuk^b, K.S. Gavrilenko^b

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

^bL.V. Piszarzhetskii Institute of physical chemistry, National Academy Sciences of Ukraine,
31, Prospekt Nauki, Kyiv, 03028, Ukraine, Fax: (044) 525-62-16

A catalytic effect of triple nuclear complex $[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ (I) in the process of benzyl alcohol oxidation chains breakage was detected. A constant speed of interaction of benzyl peroxy radicals with (I) was calculated: $k_{\text{РОН}} = (5,6 \pm 0,4) \cdot 10^5$ l/(mol·c) (50 °C).