

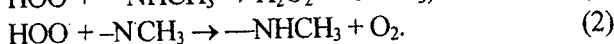
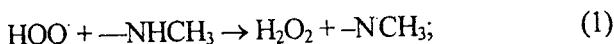
Кластеры кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHR-}p)(\text{CO})_9$ в катализе обрыва цепей окисления органических соединений

С.А. Цыганков, Г.А. Ковтун, О.В. Москаленко

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, синтетического смазочного масла на основе эфиров пентаэритрита и дизельного топлива кластерами кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHR-}p)(\text{CO})_9$ ($R = \text{H, CH}_3, \text{изо-C}_3\text{H}_7, \text{трет-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$). Измерены стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления $\beta > 2$ (50–110 °C).

В работах [1, 2] описаны первые примеры катализа обрыва цепей окисления дигидробензолов кластером кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3\text{-}p)(\text{CO})_9$. Механизм катализа включает чередующиеся реакции гидропероксильных радикалов HOO с $-\text{NHCH}_3$ и $-\text{NCH}_3$ -группами, координированного кластерным остовом лиганда $\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3\text{-}p$ [2]:



В данной работе исследован катализ обрыва цепей окисления циклогексадиена-1,3 и нефтепродуктов (базовое смазочное масло на основе эфиров пентаэритрита, дизельное топливо) кластерами металлов общей формулы $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHR-}p)(\text{CO})_9$, где $R = \text{H}$ (I), CH_3 (II), $\text{изо-C}_3\text{H}_7$ (III), $\text{трет-C}_4\text{H}_9$ (IV), C_6H_5 (V).

Кластеры кобальта синтезированы согласно методикам [3–5]. Элементный анализ (C, H, N, Co) и ИК-спектры бензольных растворов полученных соединений соответствовали формулам (I)–(V). Структурные особенности кластеров кобальта общей формулы $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CR})(\text{CO})_9$ ($R = \text{H}$, алкил, арил, алкиларил) (рис. 1) изложены в статье [3].

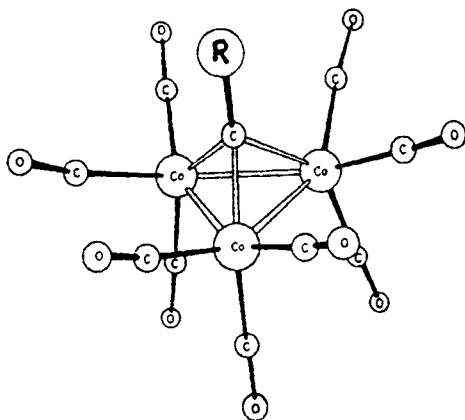


Рис. 1. Структурная формула кластеров кобальта общей формулы $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CR})(\text{CO})_9$ [3]

В качестве окисляемых субстратов использованы циклогексадиен-1,3, базовое синтетическое масло на основе эфиров пентаэритрита и фракции жирных кислот $\text{C}_5\text{–C}_9$, а также углеводородное дизельное топливо марки Л-0,2–40 (ГОСТ 305–82). Перед окислением субстраты очищали от возможных ингибирующих примесей пропусканием их через колонку с активированным оксидом алюминия в атмосфере аргона, согласно работе [6]. Циклогексадиен-1,3 дополнительно перегоняли в атмосфере аргона в присутствии $1,5 \cdot 10^3$ моль/л стеарата кобальта (катализатор разложения пероксидов). В качестве инертного к окислению растворителя использовали бензол, очищенный по тем же методикам. Скорость инициирования окисления субстратов измеряли волнометрически по поглощению кислорода (методика [7]). Термическим инициатором цепей окисления выступали очищенные перекристаллизацией из этанола (30 °C) азобисизобутиронитрил (50 °C) и азобисциклогексанитрил (110 °C) [7].

Исследуемые кластеры кобальта (I)–(V) ингибируют окисление гомогенных растворов исследуемых субстратов (рис. 2).

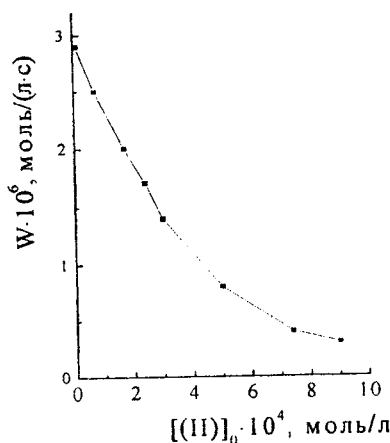


Рис. 2. Зависимость скорости окисления базового смазочного масла на основе эфиров пентаэритрита и монокарбоновых синтетических кислот фракции $\text{C}_5\text{–C}_9$ от начальной концентрации кластера кобальта (II) при 110 °C, $W_1 = 4,1 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с)

!! - , :: ↓ C \ X

Наблюдаемые периоды торможения окисления субстратов кластерами кобальта во много раз превышают время однократного (стехиометрического) обрыва цепей (теоретический период индукции $\tau = 2$ [кластер] $_0 / W_i$, где W_i – скорость инициирования цепей окисления). Так, в опыте при начальной концентрации кластера кобальта (V), равной $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, когда окисление циклогексана-1,3 (0,9 моль/л в бензоле) заторможено примерно в 10 раз, теоретический период индукции $\tau = 24,5$ мин ($W_i = 1,7 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с)). Экспериментально же наблюдаемый период индукции составляет 3185 мин, что соответствует обрыву 130 реакционных цепей.

Брутто-стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления циклогексана-1,3 и нефтепродуктов кластерами кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{R-p})(\text{CO})_9$

Заместитель R в кластере кобальта	f		
	Циклогексаниен-1,3, 50 °C	Смазочное масло, 110 °C	Дизельное топливо, 100 °C
H	29 ± 8	10 ± 3	12 ± 4
CH ₃	80 ± 10	18 ± 4	–
Изо-C ₃ H ₇	73 ± 6	–	10 ± 4
Трет-C ₄ H ₉	89 ± 8	29 ± 9	–
C ₆ H ₅	130 ± 10	–	14 ± 7

Величины брутто-стехиометрических коэффициентов f , оцененные по этой методике в окисляющихся субстратах, обобщены в таблице. Из анализа этих данных следует, что параметры $f \gg 2$. На основании данных таблицы нам не удалось выявить характерные “кластерные особенности” в изменении параметров f по сравнению с таковыми для ранее изученных моно

ядерных комплексов кобальта [7]. Исследуемые кластеры кобальта являются характерными катализаторами обрыва цепей окисления органических соединений, обеспечивая высокие значения параметров f . Возможные особенности катализа обрыва цепей кроются в детальном механизме катализа кластерами (I)–(V).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что кластеры кобальта общей формулы $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{R-p})(\text{CO})_9$ являются катализаторами стадий обрыва цепей окисления исследуемых субстратов и представляют практический интерес в качестве стабилизаторов окисления органических материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Украины (проект 03.07/002) и фирмы “Берстед Украина”.

1. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., *Доп. НАН України*, 2002, (2), 148–151.
2. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., Цыганков С.А., *Укр. хим. журнал*, 2002, 68, (7/8), 11–14.
3. Seyferth D., *Adv. Organometall. Chem.*, 1976, 14, 97–144.
4. Seyferth D., Hallgren J.E., Hung P.L.K., *J. Organometall. Chem.*, 1973, 50, 265–271.
5. Seyferth D., Hallgeren J.E., Spohn R.J. et al., *Ibid*, 1974, 65, 99–107.
6. Ковтун Г.А., Лукоянова Г.Л., Беренблом А.С., Моисеев И.И., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1976, (10), 2179–2184.
7. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.

Поступила в редакцию 14.10.2003 г.

Кластеры кобальту $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHR-p})(\text{CO})_9$ у каталізі обриву ланцюгів окиснення органічних сполук

С.А. Цыганков, Г.О. Ковтун, О.В. Москаленко

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

Виявлено каталіз обриву ланцюгів окиснення циклогексаниену-1,3, синтетичної оливи на основі естерів пентаеритриту і дизельного палива кластерами кобальту $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHR-p})(\text{CO})_9$ ($R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{изо-C}_3\text{H}_7, \text{трет-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$). Виміряно стехіометричні коефіцієнти обриву ланцюгів окиснення $f \gg 2$ (50–110 °C).

Cluster of cobaltous $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHR-}p)(\text{CO})_9$ in catalysis oxidation of breakaway of organic compounds

S.A. Tsigankov, G.O. Kovtun, O.V. Moskalenko

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

The catalysis of breakaway of circuits of oxidation cyclohexadiene-1,3, synthetic luboil on the Aethers of pentaerythritol and diesel fuel by clusters of a cobalt $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{NHR-}p)(\text{CO})_9$, where $R = \text{H, CH}_3, \text{iso-C}_3\text{H}_7, \text{tert-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$, has been revealed. Gross-stoichiometry coefficients of breakaway of circuits of oxidation $f \gg 2$ (50–110 °C) has been calculated.

Вам потрібно знати октанове число бензину ?

У Вас немає коштів на закупівлю установки УИТ-85 ?

У Вас немає приміщення для моторної установки ?

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України має унікальну, малогабаритну, просту в експлуатації, екологічно чисту лабораторну установку для експрес-аналізу детонаційної стійкості автомобільних бензинів і компонентів за моторним і дослідницьким методами.

Робота приладу ґрунтується на визначенні параметрів реакції холодно-полум'яного окиснення вуглеводневого палива в потоці повітря і у порівнянні теплових ефектів, спричинених продуктом дослідження і еталонною сумішшю.

Прилад дає змогу робити 80–100 аналізів за добу; потребує для аналізу менш ніж 10 г палива (2 мкг на один вимір). Прилад незамінний при рутинних вимірах октанового числа в умовах нафтопереробного заводу, науково-дослідної лабораторії та випробувальної лабораторії нафтобази.

Основні характеристики приладу:

- метод аналізу – метод холодно-полум'яного окиснення вуглеводневої сировини;
- межі виміру 50–100 октанових одиниць (о.о.);
- збіжність – $\pm 0,5$ о.о.;
- час одного виміру – не більше 10 хв;
- час виходу приладу на режим для повторного аналізу – не більше 5 хв;
- час підготовки приладу до роботи – не більше 30 хв;
- час безупинної роботи – 8 год;
- маса – не більше 10 кг.

Прилад і методика виміру проходять атестацію в Українському центрі стандартизації і метрології на відповідність вимогам ДСТУ за моторним і дослідницьким методами.

Телефон: 559-71-30