

Катализ обрыва цепей окисления алифатических аминов дендримерным комплексом кобальта

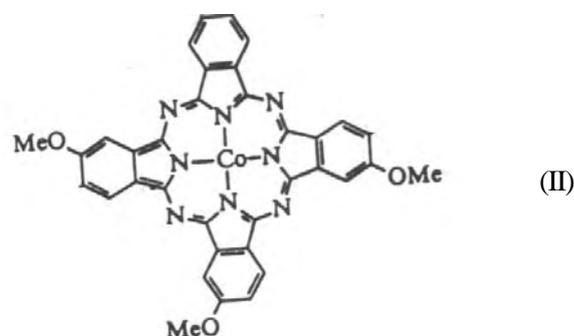
Г.А. Ковтун, В.В. Суховеев

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

Комплекс кобальта(2+) с фталоцианинсодержащим дендримером (I) и его низкомолекулярный аналог (II) катализируют обрыв цепей инициированного окисления алифатических аминов (циклогексил-, бензил-, ди-*n*-бутиламин) при 50–75 °С. Константы скорости взаимодействия α -аминопероксильных радикалов с (I) примерно в 100 раз ниже, чем с (II), что обусловлено стерическим эффектом дендримерного лиганда.

В последние годы активно развивается новая область химии – координационная химия дендримеров [1, 2]. Внешне напоминающие ветви экзотических деревьев или морские звезды они привлекают внимание исследователей как новые катализаторы химических реакций [2].

В ходе исследований гомогенного металлокомплексного катализа радикальных реакций [3, 4] нами получен, по-видимому, первый пример катализа обрыва цепей окисления алифатических аминов фталоцианинсодержащим дендримером кобальта:

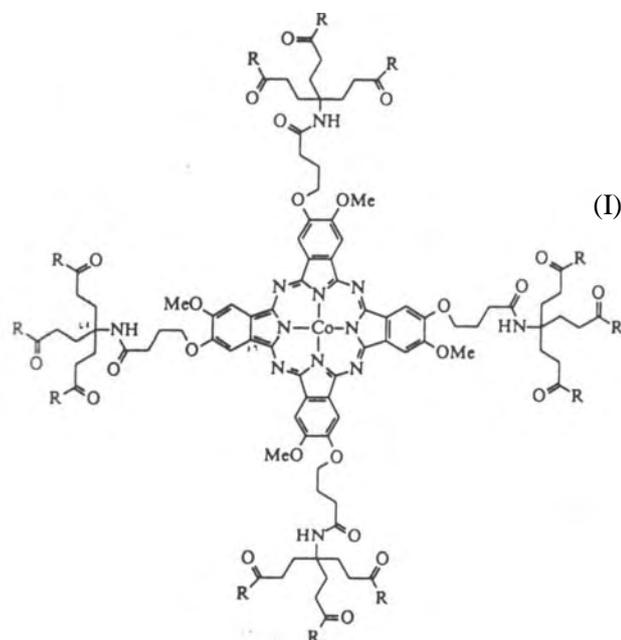


Экспериментальная часть

Комплексы (I) и (II) получены согласно [5]. Элементный анализ этих соединений (C, H, N, Co) соответствовал приведенным выше формулам. В качестве субстратов окисления при 50–75 °С использовали циклогексил-, бензил- и ди-*n*-бутиламин (RH). Носителями их цепей окисления являются α -аминопероксильные радикалы $>C(NH)OO\cdot$ [4]. Скорость инициированного окисления RH измеряли волюмометрическим методом по поглощению кислорода (методика [4]) и независимо по накоплению пероксидов (метод иодометрии [4]). В качестве инициатора цепей окисления использовали азобисизобутиронитрил [3].

Результаты исследований

Дендримерный комплекс и его низкомолекулярный аналог ингибируют окисление алифатических аминов (рисунок). Скорость окисления (W) не зависит от парциального давления кислорода в интервале 0,02–0,1 МПа, т. е. обрыв цепей происходит по реакции комплексов CoL α -аминопероксильными радикалами, а не с α -аминоалкильными. Характерно, что время тормозящего действия CoL в десятки раз превышает теоретическое одноэлектронное превращение центрального атома в реакции с пероксильными радикалами (период индукции $\tau = [CoL]_0/W_i$; W_i – скорость инициирования



и сравнены эти свойства с его мономолекулярным аналогом:

цепей окисления). Так, при начальной концентрации дендримера, равной $7,8 \cdot 10^5$ моль/л, когда инициированное окисление циклогексиламина заторможено в 8 раз (рисунок), теоретический период индукции $\tau = 1,5$ мин. Но и после проведения окисления в течение 150 мин, W существенно не изменялась, т.е. на одной молекуле дендримерного, а также и низкомолекулярного комплекса обрывается более 10^2 цепей. Следовательно, исследуемые металлокомплексы каталитически участвуют в обрыве цепей окисления алифатических аминов (брутто-стехиометрические коэффициенты $f \gg 1$). Отметим, что особенностей в изменении величин f для этих соединений обнаружить не удалось – оба металлокомплекса являются типичными катализаторами обрыва цепей окисления [3, 4], обеспечивающими высокие значения параметра f .

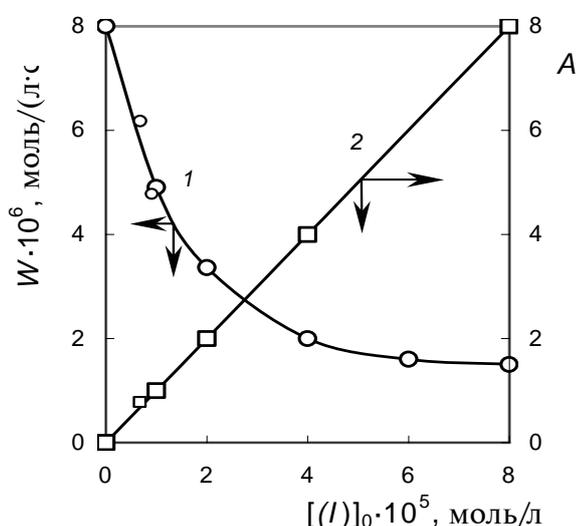
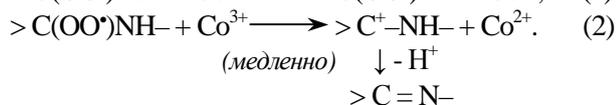
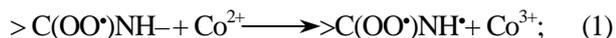


Рис. Зависимость скорости инициированного окисления циклогексиламина W (1) и параметра A (2) от начальной концентрации дендримерного комплекса кобальта $[(I)_0]$ при 75°C и $W_i = 8,0 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с)

Механизм металлокомплексного катализа обрыва цепей окисления алифатических аминов известен [3, 4] и заключается в чередовании одноэлектронных реакций окисления-восстановления центрального атома M металлокомплекса α -аминопероксильными радикалами [4]:



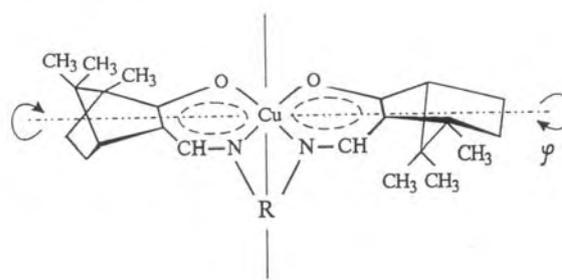
Анализ одноэлектронных реакций (1) и (2) вместе с известным механизмом неингибированного окисления алифатических аминов ведет к кинетическому уравнению [3]

$$A = W_0/W - W/W_0 = k [CoL]_0 / (W_i k_6)^{1/2}, \quad (3)$$

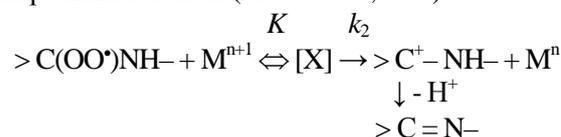
где k_6 – константа скорости обрыва цепей окисления в реакции диспропорционирования двух α -аминопероксильных радикалов [3, 4], $k \approx k_2$; $W = W_0$ при $[CoL]_0 = 0$.

Из зависимости параметра A от начальной концентрации комплекса при $W_i = \text{const}$ (рисунок) определена величина k . В окисляющихся циклогексилаmine и бензилаmine $k = (1,1 \pm 0,4) \cdot 10^6$ (II) и $(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^4$ л/(моль·с) (I) при 75°C , $(2,7 \pm 0,2) \cdot 10^6$ (II) и $(3,3 \pm 0,4) \cdot 10^4$ л/(моль·с) (I) при 50°C соответственно, т.е. величина k для дендримерного комплекса (I) в приблизительно 100 раз ниже, чем для его низкомолекулярного аналога (II).

Причина наблюдаемых различий в величинах k заключается, по-видимому, в том, что высокомолекулярный дендримерный лиганд L в молекуле (I) создает сильные стерические препятствия взаимодействию α -аминопероксильного радикала с центральным атомом в молекуле (I) по сравнению с низкомолекулярным лигандом L в молекуле комплекса (II). В работе [6] показана роль стерического фактора в реакционной способности α -амино- и α -оксипероксильных радикалов с комплексами меди(2+), имеющими различные углы поворота металлоциклов $Cu[O, N]_2$ относительно друг друга вокруг центрального атома (φ) в зависимости от заместителя $R = (CH_2CH_2)_n$, где $n = 1-3$:



Для этих реагентов величина k уменьшается симбно увеличению угла φ с 0 до 80° . Результаты данной работы, а также статьи [6] согласуются с представлениями [3, 4] о координации пероксильного радикала центральным атомом ($M^{n+1} = Co^{3+}, Cu^{2+}$):



В соответствии с этой схемой уменьшение $k \approx Kk_2$, обусловлено, по крайней мере, снижением константы комплексообразования K с увеличением стерических препятствий при координации пероксильного радикала центральным атомом M^{n+1} .

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют об экспериментальной возможности регулирования реакционной способности комплексов металлов при взаимодействии их с пероксильными радикалами за счет использования стерического эффекта дендримерных лигандов. Такой подход может быть плодотворным.

творным и при исследовании особенностей механизмов катализа иммобилизованных комплексов и кластеров металлов на поверхности полимерных носителей – активно развивающегося направления гетерогенного металлокомплексного и гетерогенного кластерного катализа химических реакций [7–9].

Литература

1. Cuadrado I., Morau M., Cosado C.M., Alonso B., Losanda J., *Coord. Chem. Rev.*, 1999, (195), 395.
2. Белецкая И.П., Чучурюкин А.П., *Успехи химии*, 2000, **69**, (8), 699.
3. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук. думка, 1995.
4. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.
5. Kimura M., Sugichara Y., Muto T., Honabusa K., Shirai H., Kobauschi N., *Chem. Eur. J.*, 1999, (5), 3495.
6. Ковтун Г.А., Беренблом А.С., Моисеев И.И., Панова Г.В., *Координационная химия*, 1983, **9**, (11), 1573.
7. Лисичкин Г.В., Юффа А.Я., *Гетерогенные металлокомплексные катализаторы*, Москва, Химия, 1981.
8. Хартли Ф., *Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов*, Москва, Мир, 1989.
9. Губин С.П., *Химия кластеров*, Москва, Химия, 1987.

Поступила в редакцию 16 февраля 2001 г.

Катализ обрыва ланцюгів окиснення аліфатичних амінів дендримерним комплексом кобальту

Г.О. Ковтун, В.В. Суховеєв

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

Комплекс кобальту (2+) з фталоціанінвмісним дендримером (I) та його низькомолекулярний аналог (II) каталізують обрив ланцюгів ініційованого окиснення аліфатичних амінів (циклогексил-, бензил-, ди-*n*-бутиламін) при 50–75 °С. Константи швидкості взаємодії α -амінопероксильних радикалів з (I) приблизно у 100 разів менші, ніж з (II), що зумовлено стеричним ефектом дендримерного ліганду.

Catalysis of oxidation chains breaking of aliphatic amines by dendrimer cobalt complex

G.O. Kovtun, V.V. Suchoveev

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

Dendrimer complexes of cobalt (2+) (I) and its low molecular weight analogue (II) catalyze oxidation breaking of chains of aliphatic amines (cyclohexyl-, benzyl, di-*n*-butylamin) at 50–75 °C. Constants of the reaction rate of α -aminoperoxy radicals with (I) are 100 times lower, than that with (II). This is caused by steric effect of dendrimer ligand.