

## Катализ обрыва цепей окисления органических соединений кластерами металлов

Г.А. Ковтун

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

Обобщены известные и изложены новые результаты, касающиеся механизмов катализа обрыва цепей окисления органических соединений кластерами металлов.

Среди полиядерных координационных соединений металлов активно проводятся синтез и исследование каталитических свойств химических соединений, молекулы которых содержат остов, состоящий из атомов металлов, соединенных прямыми связями металл–металл [1, 2]. Соединения этого класса названы кластерными (от англ. cluster – гроздь, рой, скопление) [2]. Кластерный катализ сегодня стал одним из ведущих направлений в катализе химических реакций [1–3].

К основным химическим реакциям, которые катализируются кластерами металлов, относятся: ацетоксилирование этилена, пропилена и толуола [1]; окисление спиртов кислородом [1, 4, 5]; позиционная и геометрическая полимеризация олефинов [1, 6–9]; гидрирование непредельных соединений [11–15]; активация Н–Н- и С–Н-связей [3, 16]; олигомеризация олефинов [17, 18]. Исследуемые кластерные катализаторы благодаря наличию в составе их остова металлов в необычных степенях окисления, прямых связей металл–металл и неклассически координированных лигандов проявляют новую и часто уникальную каталитическую способность (специфичность, активность, селективность, стереоселективность), отличную от моноядерных и чисто металлических катализаторов.

В ряде наших работ, например [19–22], выявлено неординарное явление в химии кластеров металлов и в радикально-цепных реакциях окисления – катализ обрыва цепей кластерами металлов: безлигандными, малыми (гомоцепными, циклическими, каркасными), гигантскими. Это приводит к длительному торможению процессов окисления органических соединений и материалов на их основе (нефтепродуктов, липидов). Для ряда таких реакций исследованы кинетические закономерности, состав промежуточных и конечных продуктов каталитических превращений С- и О-центрированных свободных радикалов. На основе этих данных впервые предложены механизмы кластерного катализа, которые сравнены с таковыми для ранее исследованных моноядерных комплексов металлов [23, 24]. Эти результаты важны для решения как проблемы антиокислительной стабилизации органических материалов, так и для решения задач управления глубиной и селективностью протекания процессов окисления

органических соединений молекулярным кислородом, они также расширяют представления о химии кластеров металлов.

Таким образом, актуальная для координационной химии проблема реакционной способности кластерных соединений приобрела важное значение для развития исследований по созданию новых ингибиторов окисления органических и биоорганических соединений. С учетом полученных фундаментальных результатов нами начаты исследования прикладных аспектов обнаруженного явления (антиокислительные присадки к нефтепродуктам, катализаторы горения дизельных топлив и антидетонаторы к автомобильным бензинам). В итоге кластерный катализ реакций, ответственных за ингибирование радикально-цепных процессов окисления начал утверждаться как перспективное направление, развиваемое в Институте биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины в кооперации со специалистами в области синтеза кластеров металлов академических и отраслевых институтов, а также ряда вузов.

В данной работе кратко обобщены известные к настоящему времени результаты кластерного катализа обрыва цепей окисления органических соединений и изложены наши последние результаты, касающиеся механизмов таких реакций.

**Катализ обрыва цепей безлигандными кластерами металлов.** Ультрадисперсные частицы металлов и их соединения (оксиды, сульфиды и др.), имеющие размер частиц до 300 Å, относятся к так называемым безлигандным кластерам металлов [2, 25, 26].

Дисперсные порошки металлов (диаметр частиц >300 Å) наряду с иницилирующей [27, 28] проявляют и ингибирующую функцию в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений – индивидуальных углеводородов [28], реактивных топлив [27], базовых смазочных масел [24, 29].

Примеры катализа обрыва цепей окисления органических соединений безлигандными кластерами металлов описаны в работах [19–22, 24]. Показано, что ультрадисперсные частицы Pd, Mo, W, Nb и Ni (диаметр частиц  $230 \pm 60$  Å) способны длительное время ингибировать окисление углеводородов, спиртов, алифатических аминов. Отметим, что частицы Mo, W и Ni

получены путем быстрого термического разложения соответствующих карбониллов металлов и хранились в матрице адамантана, частицы Pd – при восстановлении Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> монооксидом углерода в вазелиновом масле [30].

На примере инициированного окисления этилбензола при 70 °С было показано, что чем больше начальная концентрация металла, тем сильнее его ингибирующее действие. В случае частиц Мо наблюдаемая скорость окисления (*W*) не зависела от интенсивности перемешивания реакционного раствора и парциального давления кислорода в интервале 0,02–0,1 МПа. Следовательно, обрыв цепей окисления протекает на поверхности молибдена (*S*) при участии носителей цепей – пероксильных радикалов. Параметр ингибирующего действия молибдена  $W_0/W - W/W_0$  (где  $W = W_0$  при  $[S]_0 = 0$ ) пропорционален  $[S]^{1/3}$  – характерному кинетическому тесту, указывающему на диффузионный режим обрыва цепей окисления [27]. Оцененные брутто-стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления этилбензола *f* (число пероксильных радикалов, обрывающихся на одном атоме металла, прежде чем *W* достигнет значения  $W = W_0$  при  $[S]_0 = 0$ ) приведены в табл. 1 (методику оценки *f* см. в [27]).

Таблица 1. Брутто-стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления этилбензола *f* ультрадисперсными частицами металлов  $M_n$  при 70 °С

$M_n$	Mo	W	Pd	Ni
<i>f</i>	>100	210 ± 30	80 ± 20	>250

Из этих данных следует, что параметр  $f \gg 1$ , т. е. ультрадисперсные частицы исследуемых металлов являются гетерогенными катализаторами обрыва цепей окисления этилбензола и других органических соединений [19–22, 24].

**Катализ обрыва цепей окисления молекулярными кластерами металлов.** В работах [19–22] при исследовании инициированного окисления индивидуальных органических соединений молекулярным кислородом (40–90 °С): алифатических аминов (циклогексил-, ди-*n*-бутил-, бензиламин), спиртов (циклогексильный, *n*-октиловый, бензиловый), сульфоксидов (диметил-, диэтилсульфоксид) и винильных мономеров (стирол) – обнаружен каталитический обрыв цепей кластерами переходных металлов  $M_nL_x$ , ведущий к длительному торможению окисления, где  $M_nL_x$  находится в виде дисперсии или в растворенном состоянии.

В качестве объектов исследования использованы кластеры  $M_nL_x$  (табл. 2), имеющие различный состав металлоостова,  $M_n = M_3 \div M_9$  (малые кластеры металлов: гомоцепные, циклические, каркасные) и  $M_n = Pd_{561}$  (гигантские кластеры палладия [2]). Отметим, что термин “гигантский кластер” стал общепринятым [1, 2], когда соревнование за наращивание величины метал-

лоостова кластера приблизилось к разумному пределу возможностей метода рентгеноструктурного анализа.

Таблица 2. Брутто-стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления циклогексилamina *f* при температуре 75 °С и  $W_i = 7,5 \cdot 10^{-7}$  моль/(л·с)

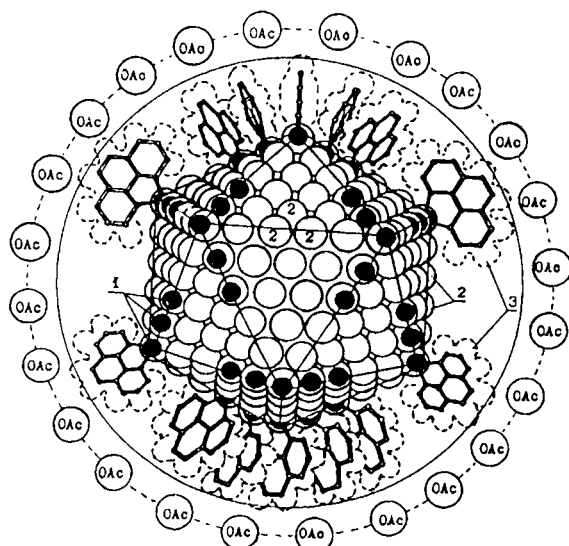
Состав металлоостова [ $M_n$ ]	Формула кластера $M_nL_x$	<i>f</i>
Fe <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> (PhC ≡ CPh) <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>	65 ± 8
Fe <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> (μ-NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub>	82 ± 10
Co <sub>3</sub>	Co <sub>3</sub> (μ <sub>3</sub> -CCH <sub>3</sub> )(CO) <sub>9</sub>	120 ± 9
Fe <sub>4</sub>	Fe <sub>4</sub> (CO) <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(μ <sub>4</sub> -ONC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	>100
Fe <sub>4</sub>	[Fe <sub>4</sub> (μ <sub>3</sub> -S)(SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	>20
Cu <sub>4</sub>	Cu <sub>4</sub> [μ <sub>3</sub> -S(S)P(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - <i>изо</i> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	380 ± 10
Co <sub>4</sub>	Co <sub>4</sub> ( <i>acac</i> ) <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> OH) <sub>4</sub> [μ-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	≈ 300
Fe <sub>5</sub>	[Fe <sub>5</sub> (μ <sub>8</sub> <sup>BH</sup> -C)(CO) <sub>15</sub> ] <sup>2-</sup>	85 ± 7
Fe <sub>5</sub> Co	[Fe <sub>5</sub> Co(μ <sup>BH</sup> -C)(CO) <sub>16</sub> ] <sup>2-</sup>	14 ± 4
Fe <sub>6</sub>	[Fe <sub>6</sub> C(CO) <sub>16</sub> ] <sup>2-</sup>	> 10
Co <sub>6</sub>	Co <sub>6</sub> (μ <sup>BH</sup> -C)(CO) <sub>12</sub> (μ-S) <sub>2</sub>	> 40
Co <sub>6</sub>	[Co <sub>6</sub> (μ <sup>BH</sup> -N)(CO) <sub>15</sub> ] <sup>-</sup>	>100
Co <sub>8</sub>	[Co <sub>8</sub> (μ <sup>BH</sup> -C)(CO) <sub>18</sub> ] <sup>-</sup>	>100
Sn <sub>9</sub>	JSn(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> [Sn(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>7</sub> -(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SnJ	60 ± 8
Pd <sub>561</sub>	Pd <sub>561</sub> Phen <sub>60</sub> (OAc) <sub>180</sub>	> 30

Координированные лиганды в исследуемых кластерах металлов имеют реберную (μ), граневую (μ<sub>3</sub>) и внутривещную (μ<sub>m</sub><sup>BH</sup>) координации (*m* – число вершин, с которыми связан внутренний атом) [2]. При начальных концентрациях  $[M_nL_x]_0 = 10^{-2} - 10^{-6}$  моль/л наблюдается ингибирование инициированного окисления органических соединений (волюмометрический метод поглощения кислорода окисляемым субстратом [23]). В отдельных опытах показано, что свободные органические лиганды, использованные при синтезе кластеров (*Phen*, AcOH, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NOH, *acac*), при концентрациях ≤ 10<sup>-2</sup> моль/л не влияют на скорость инициированного окисления алифатических аминов и спиртов. Период торможения окисления кластерами  $M_nL_x$  во много раз превышает время однократного (стехиометрического) обрыва цепей (теоретический период индукции  $\tau = n [M_nL_x]_0 / W_i$ , где  $W_i$  – скорость инициирования цепей окисления азобисизобутиронитрилом). Так, при начальной концентрации кластера Cu<sub>4</sub>[μ<sub>3</sub>-S(S)P(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-*изо*)<sub>2</sub>], равной 5 · 10<sup>-5</sup> 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 реакционных цепей. Величины брутто-стехиометрических коэффициентов *f*, оцененные по этой методике в окисляющемся циклогексилamine при 75 °С, обобщены в табл. 2. Из анализа этих данных следует, что параметр  $f \gg n$ . Заметим, что для гигантских кластеров Pd<sub>561</sub> число атомов Pd, доступ-

ных на поверхности кластера для координации реагентов, близко к 20 [1].

На основании данных табл. 2 не удалось выявить характерные “кластерные особенности” в изменении брутто-параметров  $f$  по сравнению с таковыми для ранее изученных многочисленных моноядерных комплексов металлов [23, 24] – исследуемые кластеры  $M_nL_x$  (табл. 2) являются характерными катализаторами обрыва цепей окисления, обеспечивающими достаточно высокие значения параметров  $f$ . Возможные особенности катализа обрыва цепей, по-видимому, кроются в деталях механизмах катализа кластерами  $M_nL_x$ . Известные к настоящему времени механизмы катализа обрыва цепей окисления кластерами металлов изложены ниже.

**Гигантский кластер палладия  $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$  (I).** Наличие таких особенностей в механизме действия кластеров металлов доказали уже первые результаты исследования механизма катализа обрыва цепей окисления бензилового спирта в присутствии гигантского кластера (I) [21, 22]. Синтез, строение и схема кластера (рис. 1) детально рассмотрены в обзоре [1].

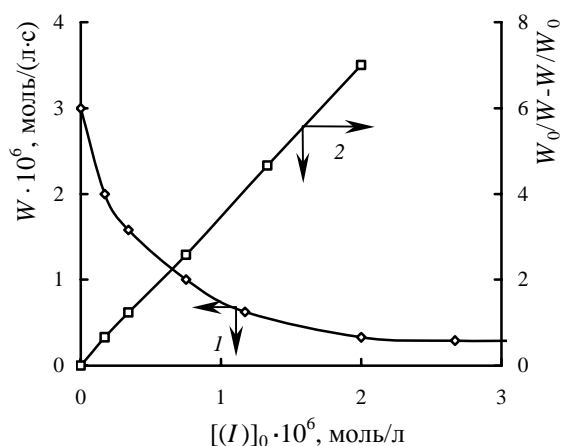


**Рис. 1.** Схема строения гигантского кластера (I): 1 – атомы Pd, координированные с лигандами Phen; 2 – атомы Pd, доступные для координации с анионами  $OAc$  или с молекулами субстрата; 3 – вандерваальсовы границы координированных молекул Phen

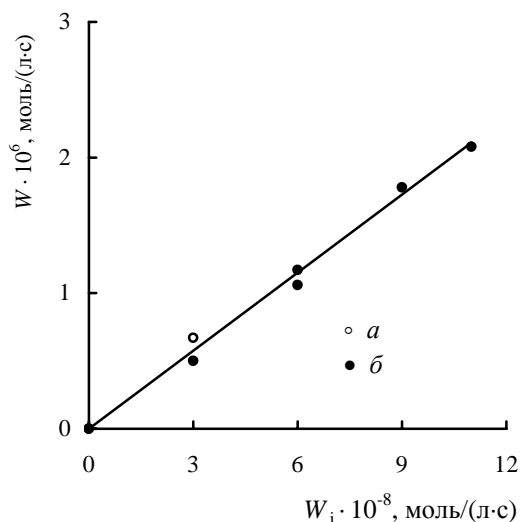
Скорость окисления бензилового спирта в присутствии 0,09 моль/л ледяной уксусной кислоты (добавка кислоты улучшает растворимость кластера (I), не влияя на механизм окисления спирта) не зависит от интенсивности перемешивания реакционной смеси и подчиняется уравнению (рис. 2, 3)

$$W = \text{const} [O_2]^0 W_i / [(I)_0] \quad (1)$$

Выполнение уравнения (1) свидетельствует о том, что каталитический обрыв цепей окисления протекает с участием пероксильных радикалов  $ROO\cdot$  ( $R = C_6H_5C(OH)H$ ) [23].

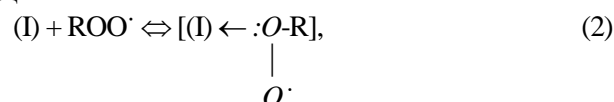


**Рис. 2.** Зависимость скорости окисления  $W$  (1) и параметра  $W_0/W - W/W_0$  (2) от начальной концентрации (I) при температуре 50 °C и скорости инициирования  $W_i = 3,0 \cdot 10^{-8}$  моль/(л·с)

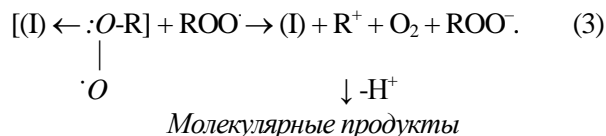


**Рис. 3.** Зависимость скорости окисления бензилового спирта при температуре 50 °C и  $[(I)_0] = 1,8 \cdot 10^{-6}$  моль/л от скорости инициирования  $W_i$  при парциальном давлении кислорода 0,02 (а) и 0,1МПа (б)

При дальнейшем увеличении начальной концентрации кластера (I) скорость окисления стремится к своему предельному значению  $W_\infty$  (рис. 2). Длина цепи стабилизированного окисления  $\nu = (W_\infty / W_i) = 12$  (рис. 2), т. е. процесс протекает в цепном режиме. Скорость окисления  $W_\infty$  так же, как и  $W$ , описывается уравнением (1), которое является кинетическим критерием [23], свидетельствующим о том, что акту гибели реакционной цепи предшествует стадия координации



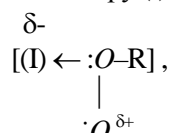
повышающая электрофильность носителя цепи – пероксильного радикала – и облегчающая последующую стадию восстановления другого пероксильного радикала –  $\text{ROO}\cdot$ :



Основным молекулярным продуктом ингибированного окисления бензилового спирта является бензальдегид (метод ГЖХ). Характерно, что бензойная кислота и другие кислородсодержащие соединения – продукты дальнейшего окисления бензальдегида – не образуются. Гидропероксид  $\text{ROOH}$  обнаружить не удалось, что связано, как было показано в независимых опытах, с оксидатом бензилового спирта, содержащим  $\approx 4 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $\text{ROOH}$ , с быстрым каталитическим распадом  $\text{ROOH}$  в присутствии кластера (I).

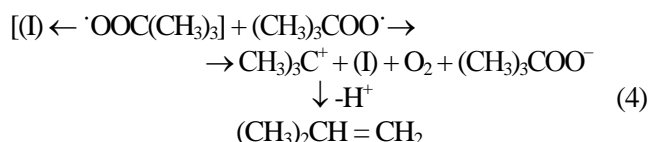
Из чередующихся стадий (2) и (3) складывается каталитический цикл обрыва цепей окисления ( $f \gg 1$ ), в котором кластер (I) выполняет роль своеобразного “электронного медиатора” между двумя пероксильными радикалами. Моноядерные хелатные комплексы переходных металлов имеют иной механизм катализа обрыва цепей окисления спиртов – одноэлектронные превращения валентных форм центрального атома при их последовательном взаимодействии с  $\alpha$ -оксипероксильными радикалами ( $M^{n+} \leftrightarrow M^{(n+1)+}$ ) [23].

В соответствии с этой схемой при координации пероксильного радикала кластером (I) происходит частичный перенос электронной плотности неспаренного электрона от радикала к кластеру (I):

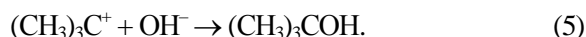


так как координированный пероксильный радикал сохраняет способность участвовать в продолжении цепей окисления ( $W_\infty \gg W_i$ ) (рис. 2). Подчеркнем, что частичный или полный электронный перенос неспаренного электрона в  $O$ -центрированных радикалах при их координации ионами металлов – хорошо известное явление и в ряде случаев охарактеризовано количественно, например в работе [31].

Подтверждением протекания стадии (3) через промежуточное образование карбокатиона является образование *изобутилена* в системе  $\{(\text{I}) - (\text{CH}_3)_3\text{COO}\cdot - \text{абсолютный бензол}\}$ :



В присутствии следов воды наряду с *изобутиленом* образуется *трет.-бутанол* (метод ГЖХ):



В отсутствие кластера (I) состав молекулярных продуктов иной: *трет.-бутилпероксид* (основной продукт) и *трет.-бутиловый спирт* (следы).

Из зависимости параметра  $W_o/W - W/W_o$  ( $W = W_o$  при  $[(\text{I})]_o = 0$ ) от начальной концентрации кластера (рис. 2) оценены константы скорости обрыва цепей окисления *втор.-бутилового спирта* и *стирола*  $k = (2,5 \pm 0,5) \cdot 10^5$  ( $70^\circ\text{C}$ ) и  $(3,2 \pm 0,4) \cdot 10^5$  л/(моль·с) ( $50^\circ\text{C}$ ) [21].

Согласно приведенным схемам (2), (3) и (4), (5), измеряемые константы скорости обрыва цепей кластером (I) являются эффективными, включающими в себя константы равновесия координации пероксильных радикалов при кластере (I). Следовательно, при координации пероксильного радикала с возрастающими стерическими препятствиями у реакционного центра (пероксильной группы) следует ожидать уменьшения константы скорости обрыва цепей  $k$ . Действительно, для пероксильных радикалов  $X\text{CH}(\text{OO})\text{OH}$  ( $X = n\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2$ ), образуемых при окислении соответствующих спиртов  $X\text{CH}_2\text{OH}$ , оцененные в [22] константы  $k = (2,6 \pm 0,3) \cdot 10^6$  ( $X = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $50^\circ\text{C}$ ),  $8,9 \cdot 10^5$  ( $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $70^\circ\text{C}$ ) и  $9,0 \cdot 10^4$  л/(моль·с) ( $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2$ ,  $70^\circ\text{C}$ ) уменьшаются симбатно увеличению стерических констант Чартона заместителей  $X$  [32]:  $V_X = 0,57$  ( $X = \text{C}_6\text{H}_5$ ),  $0,68$  ( $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ) и  $1,34 \text{ \AA}$  ( $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2$ ). Подчеркнем, что для известного промышленного ингибитора окисления *2,6-ди-трет.-бутил-4-метилфенола* (торговая марка Агидол, Россия [24]) в аналогичных условиях окисления бензилового спирта получено  $k = (1,3 \pm 0,2) \cdot 10^4$  л/(моль·с) ( $50^\circ\text{C}$ ) [21].

**Кластеры железа, содержащие  $\text{Fe}_4\text{S}_4$ -остов.** Во многих лабораториях мира активно исследуется новый класс ферментов – кластерные окислительно-восстановительные металлоферменты [33]. Известно более 100 полиядерных металлоферментов. Из них наиболее детально изучены железосодержащие белки – растительные и бактериальные ферредоксины. Подробная информация о строении и функциях этих ферментов приведена в монографии [34] и обзорах [35, 36]. Наличие остова, состоящего из нескольких атомов железа в огромной белковой макромолекуле, осложняет изучение этого типа катализаторов. Поэтому был разработан удобный препаративный метод синтеза синтетических аналогов, например фотосинтезирующих бактерий Chromatium – анионных кластеров типа  $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{SR})_4]^{2-}$  (инертная атмосфера, растворитель – метанол)[2]:



В  $Fe_4S_4$ -остове четыре высокоспиновых атома железа связаны друг с другом прочными связями железо–железо в тетраэдр  $Fe_4$  (рис. 4): 10 электронов на восьми несвязывающих орбиталях симметрии ( $e + t_1 + t_2$ ) взаимодействуют друг с другом путем антиферромагнитного спин-спаривания через разрыхляющие орбитали Fe-S-связей [2].

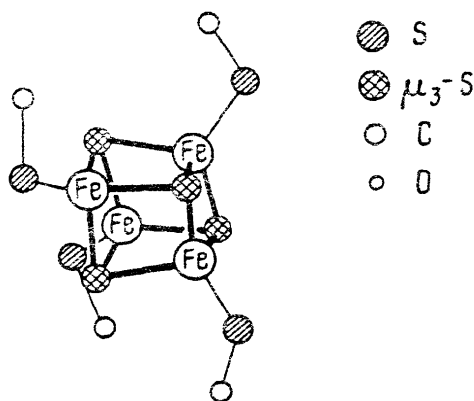
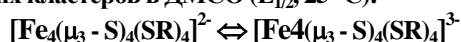


Рис. 4. Схема строения кластера  $[Fe_4(\mu_3-S)_4(SC_6H_5)_4]^{2-}$  (показан только первый атом С) [2]

Кластер  $[Fe_4(\mu_3-S)_4(SC_6H_5)_4]^{2-}$  – катализатор обрыва цепей окисления органических соединений (табл. 2) [20]. Исследование кинетики инициированного окисления диметилсульфоксида (ДМСО) при 100 °С в присутствии кластеров  $[Fe_4(\mu_3-S)_4(SR)_4]^{2-}$ , где  $R = (CH_3)_3C$ ,  $C_2H_5$ ,  $CH_2C_6H_5$  и  $C_6H_5$ , позволило оценить константы скорости обрыва цепей  $\alpha$ -сульфоксидпероксильных радикалов с кластерами железа (табл. 3).

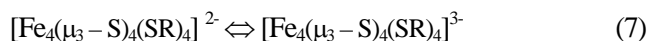
Таблица 3. Константы скорости обрыва цепей окисления диметилсульфоксида (ДМСО) кластерами железа  $[Fe_4(\mu_3-S)_4(SR)_4]^{2-}$  при температуре 100 °С и одноэлектронные окислительно-восстановительные потенциалы этих кластеров в ДМСО ( $E_{1/2}$ , 25 °С):



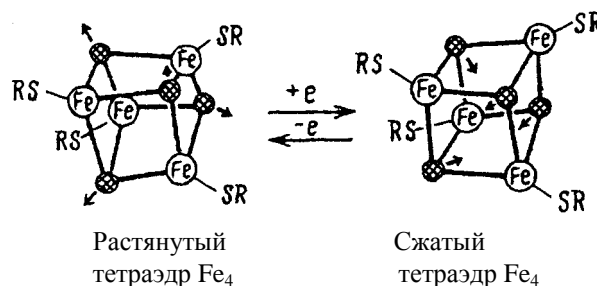
Заместитель R	$k$ , л/(моль·с)	$E_{1/2}$ , В [2]
$(CH_3)_3C$	$2,1 \cdot 10^2$	- 1,19
$C_2H_5$	$5,2 \cdot 10^2$	- 1,04
$CH_2C_6H_5$	$8,6 \cdot 10^2$	- 0,95
$C_6H_5$	$3,3 \cdot 10^3$	- 0,70

Из данных табл. 3 следует, что величины  $k$  возрастают симбатно с уменьшением окислительно-восстановительных свойств изучаемых кластеров.

Комплекс исследований, обобщенный в монографиях [2, 33], свидетельствует об интересном факте: в  $Fe_4S_4$ -кластерах при одноэлектронных превращениях (химических, полярографических)

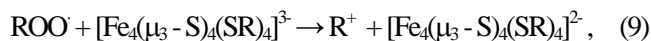
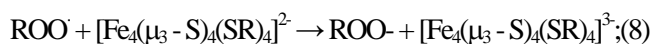


происходит изменение объема  $Fe_4S_4$ -остова (окисленная форма остова – растянутый тетраэдр  $Fe_4$ ; восстановленная – сжатый тетраэдр  $Fe_4$ ):



Авторы работы [37] обосновали существование преимущественного направления сжатия  $Fe_4S_4$ -остова кластера – направление четырех Fe-S-связей (на 0,16 Å), лежащих почти перпендикулярно к плоскости внутримолекулярной поверхности раздела.

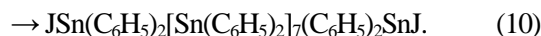
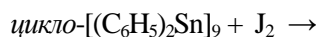
Исходя из полученных результатов и цитируемых литературных данных кластерный каталитический цикл обрыва цепей окисления ДМСО можно представить как чередование одноэлектронных переносов:



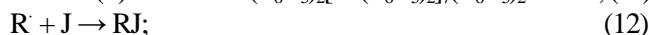
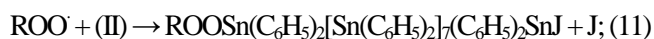
где  $R$  и  $R^+ = CH_3S(O)CH_2(OO^{\cdot})$ ,  $CH_3(O)SCH_2^+$  соответственно.

Протеканию реакции (9) способствует стабилизация  $p$ -электронами серы (4+) карбокатиона  $CH_3(O)SCH_2^+$ , возникающего в качестве лабильного интермедиата.

**Линейноцепной кластер  $JSn(C_6H_5)_2[Sn(C_6H_5)_2]_7(C_6H_5)_2SnJ$  (II).** Остов кластера (II) состоит из гомоэлементной цепи [2] и препаративно легко образуется после раскрытия циклического остова кластера *цикло*- $[(C_6H_5)_2Sn]_9$  в присутствии йода [2, 38]:



Механизм обнаруженного катализа обрыва цепей окисления органических соединений кластером (II) [20] (табл. 2) был нами изучен на примере инициированного окисления изопропилбензола при температуре 50–70 °С. Кинетические закономерности ингибированного окисления, состав промежуточных и конечных продуктов превращения кластера (II) этого процесса ( $ROOSn(C_6H_5)_2[Sn(C_6H_5)_2]_7(C_6H_5)_2SnJ$ ,  $J_2$ ,  $RJ$ ,  $ROOR$ ) позволили нам обосновать следующую схему реакций, ответственных за катализ обрыва цепей окисления:



где  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2$ .

Движущей силой гомолитического замещения йода в кластере (II) пероксильными, а не алкильными радикалами является повышенное сродство к электрону олова(4+) кислородсодержащих лигандов [39]. Этим, в частности, объясняется быстрое протекание реакций гомолитического замещения алкилов в моноядерных соединениях олова(4+) именно *О*-центрированными свободными радикалами [39, 40]. Стадия (11) является источником йода, с которым связано дальнейшее протекание чередующихся реакций каталитического обрыва цепей при одновременном участии как алкильных, так и пероксильных радикалов – стадии (12) и (13).

**Клиновидный кластер железа  $\text{Fe}_3(\mu\text{-NC}_6\text{H}_4\text{OH})_2(\text{CO})_9$  (III).** Синтез кластера (III) аналогичен таковому клиновидных кластеров железа общей формулы  $\text{Fe}_3(\mu\text{-X})_2(\text{CO})_9$  ( $\text{X} = \text{NCH}_3, \text{NNC}_6\text{H}_5, \text{S}, \text{Se}$ ) (рис. 5) [41–43].

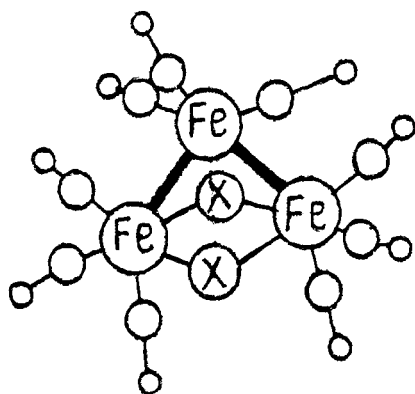
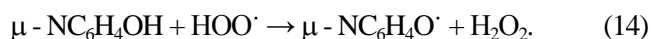


Рис. 5. Схема строения клиновидных кластеров общей формулы  $\text{Fe}_3(\mu\text{-X})_2(\text{CO})_9$  [2]

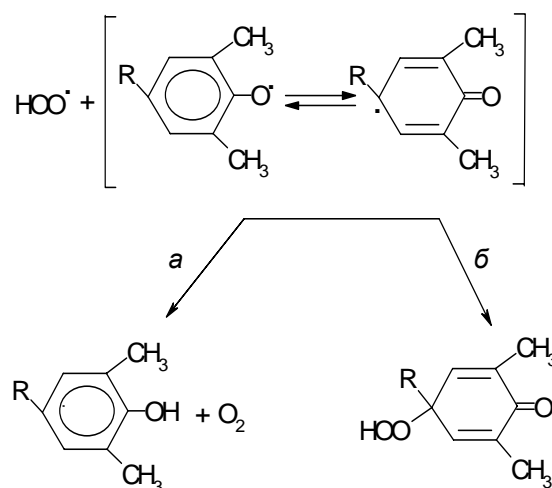
Механизм катализа обрыва цепей окисления кластером (III) (табл. 2) [20] исследован на примере инициированного окисления дигидрофенантрена-9,10 (0,8 моль/л в хлорбензоле, 50 °С). Носителями цепей окисления этого субстрата выступают гидропероксильные радикалы  $\text{HOO}^\cdot$  [24]. Реакционным центром в кластере (III) являются *ОН*-группы  $\mu$ -координированного лиганда:



Доказательством именно такого направления реакции (14) служит прямое обнаружение методом ЭПР короткоживущих феноксильных радикалов  $\mu\text{-NC}_6\text{H}_4\text{O}^\cdot$ . С механизмом отрыва радикалами  $\text{HOO}^\cdot$  атома водорода от координированного лиганда  $\mu\text{-NC}_6\text{H}_4\text{OH}$  согласуется и тот факт, что замена *ОН*-группы группой

$\text{OCH}_3$  ведет практически к исчезновению ингибирующих свойств соответствующего кластера железа. Оцененный брутто-стехиометрический коэффициент обрыва цепей  $f = 26 \pm 9$ , т. е. исследуемый кластер (III) является катализатором диспропорционирования гидропероксильных радикалов.

Согласно данным работы [24], взаимодействие гидропероксильного и феноксильного радикалов возможно по двум параллельным маршрутам – *a* и *b*.



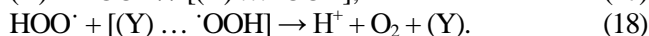
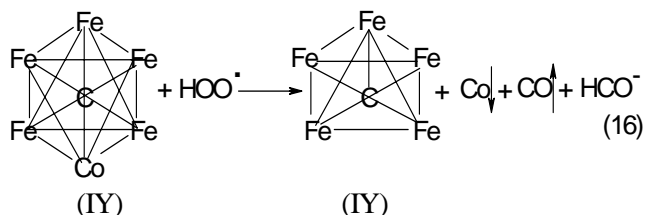
Реализация маршрута *b* ведет к однократному обрыву цепи ( $f = 2$ ), а маршрута *a* – к регенерации исходного фенола и, как следствие, – к возрастанию стехиометрического коэффициента обрыва цепей ( $f \gg 2$ ). Расширение пространственного объема 4-*R*-заместителя препятствует протеканию реакции *b* и таким образом способствует регенерации фенола по реакции *a*.

В случае  $\mu$ -координированного феноксильного радикала возникают, по-видимому, стерические препятствия протеканию реакции типа *b* по 4-*C*-центру и создаются благоприятные условия восстановления (регенерации) фенола по реакции:



Из чередующихся стадий (14) и (15) складывается каталитический цикл обрыва цепей  $f \gg 2$ .

**Октаэдрический гетерометаллический кластер  $[\text{Fe}_2\text{Co}(\mu\text{-C})(\text{CO})_{16}]$  (IV).** Механизм катализа обрыва цепей окисления органических соединений кластером (IV) (табл. 2) [20] был исследован на примере инициированного окисления дигидрофенантрена-9,10 (0,8 моль/л в растворах абсолютного ацетонитрила) при температуре 50 °С. Состав промежуточных и конечных продуктов превращения кластера (IV) в оксидате (Co, CO) позволил нам предложить следующую схему реакций, ответственных за катализ обрыва цепей:



Отметим, что для октаэдрических кластеров металлов – гомо- и гетерометаллических, аналогичных исследуемому кластеру (IY), характерно изменение нуклеарности металлоостова при одноэлектронном переносе в условиях одноэлектронного окисления на Ag электродах или при химическом окислении в растворах, например Ce(4+) или Fe(3+) [2].

Таким образом, изложенные результаты свидетельствуют о многообразии механизмов катализа обрыва цепей окисления органических соединений кластерами металлов. К настоящему времени можно выделить три таких механизма:

– реакции, локализованные на металлоостове, протекающие без изменения металлоостова кластера ( $\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}$ ), с изменением нуклеарности металлоостова ( $[\text{Fe}_5\text{Co}(\mu\text{-C})(\text{CO})_{16}]^+$ ), с изменением пространственного строения металлоостова ( $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{SR})_4]^{2-}$ );

– реакции, локализованные на координированном лиганде кластера ( $\text{Fe}_3(\mu\text{-NC}_6\text{H}_4\text{OH})(\text{CO})_9$ );

– реакции, локализованные на продуктах гомолитического замещения лигандов свободными радикалами ( $\text{J}\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_7(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnJ}$ ).

Можно предположить, что данный перечень кластерных механизмов катализа обрыва цепей окисления в дальнейшем будет детализован и расширен за счет как результатов продолжающихся исследований соединений, перечисленных в табл. 2, так и других кластерных соединений, которые еще предстоит изучить.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (проект 03.07/2).*

### Литература

1. Моисеев И.И., *Успехи химии*, 1990, **59** (12), 1931–1959.
2. Губин С.П., *Химия кластеров*, Москва, Наука, 1987.
3. Lewis L.N., *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 2693–2699.
4. Starchevsky M.K., Hladiy S.L., Pazdersky Y.A. et al., *J. Mol. Catal.*, 1999, **146A**, 229–236.
5. Старчевский М.К., Гладий С.Л., Паздерский Ю.А. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 2000, **36** (6), 342–348.

6. Столяров И.П., Евдокимова Е.В., Моисеев И.И., *Координац. химия*, 1989, **15** (11), 1545–1548.

7. Mutterties F.L., *Chem and Eng News*, 1982, **60** (35), 28–37.

8. Li D., Zhani W., Chen Z., *Научие Хуэбао*, 1986, **44** (10), 990–997.

9. Castiglioni M., Giordano R., Sappa E. J., *Organomet. Chem.*, 1989, **369**, 419–424.

10. Fouda S.A., Rempel G.L., *Inorg. Chem.*, 1979, **18** (1), 1–10.

11. Nagachima H. J., *Synth., Org. Chem. Jap.*, 1988, **46** (6), 553–558.

12. Minot C., Bigot B., Hariti A., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1986, **108** (2), 196–199.

13. Walter B., *Z. Chem.*, 1989, **29** (4), 117–122.

14. Bhaduri S., Sapre N., Jones P.G., *J. Organomet. Chem.*, 1992, **426** (1), 12–17.

15. Behnken P.E., Belmont J.A., Busby D.S., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1984, **106** (10), 3011–3017.

16. Siedlea.R., Newmark R.A., Pignolet L.H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, **104** (24), 6584–6586.

17. Beach D.L., Kobylinsky T.P., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1980, **19**, 933–938.

18. Jenke T., Suess-Fink G., *J. Organomet. Chem.*, 1991, **405** (3), 383–386.

19. Ковтун Г.А., Каменева Т.М., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (7), 16–17.

20. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., Плотникова Н.И., *Там же*, 18–20.

21. Ковтун Г.А., Каменева Т.М., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И., *Доп. НАН України*, 2001, (8), 132–136.

22. Ковтун Г.А., Каменева Т.М., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И., *Укр. хим. журн.*, 2001, (10), 27–31.

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

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

25. Морохов И.Д., Трусев П.И., Чирик С.П., *Ультрадисперсные металлические среды*, Москва, Атомиздат, 1977.

26. Петров Ю.И., *Физика малых частиц*, Москва, Наука, 1982.

27. Денисов Е.Т., Ковалев Г.И., *Окисление и стабилизация реактивных топлив*, Москва, Химия, 1983.

28. Марголис Л.Я., *Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах*, Москва, Химия, 1997.

29. Ковтун Г.А., Плотникова Н.И., Вольпин М.Е., Новиков Ю.Н., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1982, (8), 1917–1918.

30. Моисеев И.И., Варгафтик М.Н., Гентош О.И. и др., *Докл. АН СССР*, 1977, **237** (5), 645–648.

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

32. Charton M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, **97** (6), 1552–1559.
33. Лихтенштейн Г.И., *Многоядерные окислительно-восстановительные металлоферменты*, Москва, Наука, 1979.
34. Торчинский Ю.М., *Сера в белках*, Москва, Наука, 1977.
35. Holm R.N., *Endeavour*, 1975, (34), 38–48.
36. Holm R.N., *Chem. Soc. Rev.*, 1981, (10), 455–469.
37. Carter C.W., Kant J.J., Freer S.T., Alden R.A., *J. Biol. Chem.*, 1974, **249**, 6346–6349.
38. Neuman W.P., Redain J.J., *J. Organomet. Chem.*, 1973, (672), 32–38.
39. Ковтун Г.А., Лысенко Д.Л., Беренблюм А.С., Моисеев И.И., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1980, (10), 2424–2427.
40. Ковтун Г. А., Лысенко Д.Л., Моисеев И.И., *Там же*, 1981, (10), 76–79.
41. Baikie P.E., Mills O.S., *J. Chem. Commun.*, 1967, 1228–1233.
42. Rossetti R., Stangellini P.L., *J. Coord. Chem.*, 1974, (3), 217–224.
43. Dahl L.F., Sutton P.W., *Inorg. Chem.*, 1965, (4), 493–499.

Поступила в редакцию 24 апреля 2001 г.

## Каталіз обриву ланцюгів окиснення органічних сполук кластерами металів

*Г.О. Ковтун*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 253094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044)573-25-52*

Узагальнено відомі та викладено нові результати, які стосуються механізмів каталізу обриву ланцюгів окиснення органічних сполук кластерами металів.

## Catalysis of oxidation chains breaking of organic compounds by clusters of metals

*G.A. Kovtun*

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

Well-known results on the mechanisms of the catalysis of oxidation chains breaking of organic compounds by clusters of metals have been generalized, new data on the above mentioned aspects have been presented.