

Катализ обрыва цепей окисления спиртов гетерополиядерным комплексом $[\text{CuCoCd}(L)_2(\text{H}_2L)_2(\text{NCS})\text{Br}_2]\text{CH}_3\text{OH}$

Г.А. Ковтун^а, Т.М. Каменева^а, Д.С. Нестеров^б, В.Н. Козкозый^б

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

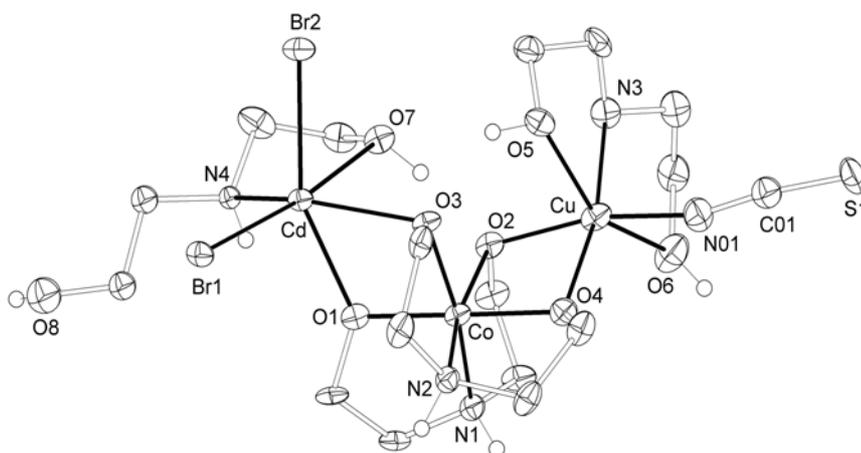
^бКиевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
Украина, 01033 Киев, ул. Владимирская, 64; факс: (044) 224-61-66

Обнаружен катализ обрыва цепей окисления спиртов ROH ($R = i\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9, n\text{-C}_8\text{H}_{17}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) гетерополиядерным комплексом $[\text{CuCoCd}(L)_2(\text{H}_2L)_2(\text{NCS})\text{Br}_2]$ (H_2L – диэтанолламин). Измерена эффективная константа скорости обрыва цепей окисления бензилового спирта $k = (1,8 \pm 0,3) \cdot 10^4$ л/(моль·с) (50 °С).

Катализ химических реакций полиядерными комплексами и кластерами металлов – одно из важнейших направлений современной химии [1, 2]. Актуальной задачей этих исследований является поиск таких соединений, которые способны катализировать стадию обрыва цепей окисления органических соединений и таким образом тормозить радикально-цепной процесс [2]. Полученные результаты важны как для создания эффективных антиокислительных присадок к нефтепродуктам, так и для управления селективностью распространенных в природе процессов окисления органических соединений [1, 2].

Нами при исследовании авто- и инициированного окисления спиртов ROH ($R = i\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9, n\text{-C}_8\text{H}_{17}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) молекулярным кислородом (50–80 °С) впервые обнаружен каталитический (многократный) обрыв цепей гетерополиядерным комплексом $[\text{CuCoCd}(L)_2(\text{H}_2L)_2(\text{NCS})\text{Br}_2]\text{CH}_3\text{OH}$ (I) (H_2L – диэтанолламин), который ведет к длительному торможению окисления.

Синтез и строение комплекса (I) (рисунок) описаны в работе [3].



Строение гетерополиядерного комплекса (I) (некоординированная молекула метанола не указана) [3]

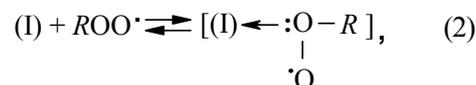
Так, в присутствии комплекса (I) наблюдаемый брутто-стехиометрический коэффициент обрыва цепей окисления бензилового спирта $f = \tau W_i / [(I)]_0 > 6,4 \cdot 10^4$; τ – период индукции; $W_i = 3,0 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с) – скорость инициирования цепей окисления азобисбутиронитрилом (50 °С). Следовательно, на каждой молекуле исследуемого комплекса обрывается более $6,4 \cdot 10^4$ реакционных цепей. В отличие от комплекса (I), свободные лиганды – диэтанолламин и метанол, а также бромиды и тиоцианаты металлов при концентрациях 10^{-4} – 10^{-6} моль/л не ингибируют окисление исследуемых спиртов.

Скорость окисления бензилового спирта при 50 °С, измеренная по поглощению кислорода реакционной средой (метод волнометрии [4]) при его парциальном давлении 0,02–0,1 МПа, не зависит от скорости перемешивания реакционной смеси и подчиняется уравнению

$$W = \text{const} [\text{O}_2]^0 W_i / [(I)]_0 \quad (1)$$

Выполнение уравнения (1) свидетельствует о том, что каталитический обрыв цепей окисления протекает с участием пероксильных ROO^\cdot , а не алкильных радикалов R^\cdot [4].

При дальнейшем увеличении начальной концентрации комплекса (I) скорость окисления стремится к своему предельному значению W_∞ . Характерно, что длина цепи стабилизированного окисления $\nu = (W_\infty / W_i) = 9 \pm 3$, т. е. процесс протекает в цепном режиме, $W_i = 3,0 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с). Скорость ингибированного окисления W_∞ , так же, как и W_i , описывается уравнением (1), которое является кинетическим тестом [5], указывающим на то, что акту гибели цепи предшествует стадия координации



повышающая электрофильность носителя цепи – пероксильного радикала – и облегчающая, по-видимому, последующую стадию восстановления другого пероксильного радикала $ROO\cdot$. Согласно такому механизму реакций реализуется обрыв цепей на кластерах металлов [2].

Основным молекулярным продуктом ингибированного окисления бензилового спирта является бензальдегид, а также следы бензойной кислоты. Анализ этих продуктов окисления проводили методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Гидропероксид $ROOH$ обнаружить методом иодометрии [4] не удалось. В независимых опытах с оксидатом бензилового спирта, содержащим $\approx 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л $ROOH$, было доказано, что это связано с быстрым распадом $ROOH$ при наличии комплекса (I).

Исходя из зависимости скорости ингибированного окисления бензилового спирта от начальной концентрации комплекса (I) по известной методике [6] оценена эффективная константа скорости обрыва цепей $k = (1,8 \pm 0,3) \cdot 10^4$ (50 °C). Для сравнения отметим, что для известного промышленного ингибитора окисления органических соединений 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (стабилизатор окисления Агидол, Россия [6]) в аналогичных условиях окисления бензилового спирта получено $k = (1,3 \pm 0,2) \cdot 10^4$ л/(моль·с), $f = 1,6 \pm$

$\pm 0,4$ (50 °C). Наблюдаемая величина параметра f свидетельствует о том, что 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол является однократным (стехиометрическим) реагентом в обрыве цепей окисления.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности использования гетерополиядерных комплексов металлов в качестве перспективных ингибиторов радикально-цепного окисления органических соединений.

1. Lewis L.N., *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 2693–2730.
2. Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др., *Каталіз. Механізми гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы*, Киев, Наук. думка, 2002.
3. Nesterov D.S., Makhankova V.G., Vassilyeva O.Yu., *Inorg. Chem.*, 2004, **43** (24), 7868–7876.
4. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.
5. Ковтун Г.А., Беренблум А.С., Моисеев И.И., *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1981, (7), 1495–1501.
6. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук. думка, 1995.

Поступила в редакцию 30.01.2006 г.

Каталіз обриву ланцюгів окиснення спиртів гетерополиядерним комплексом $[CuCoCd(L)_2(H_2L)_2(NCS)Br_2]CH_3OH$

Г.О. Ковтун^а, Т.М. Каменєва^а, Д.С. Нестеров^б, В.М. Козозей^б

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

^бКиївський Національний університет імені Тараса Шевченка,
Україна, 01033 Київ, вул. Володимирська, 64; факс: (044) 224-61-66

Виявлено каталіз обриву ланцюгів окиснення спиртів спиртів ROH ($R = i-C_3H_7, n-C_4H_{11}, n-C_8H_{17}, C_6H_5CH_2$) гетерополиядерним комплексом $[CuCoCd(L)_2(H_2L)_2(NCS)Br_2]CH_3OH$ (H_2L – діетаноламін). Виміряно ефективну константу швидкості обриву ланцюгів окиснення бензилового спирту $k = (1,8 \pm 0,3) \cdot 10^4$ л/(моль·с) (50 °C).

Catalysis of alcohols oxidation chains breakage by heteropolynuclear complex $[CuCoCd(L)_2(H_2L)_2(NCS)Br_2]CH_3OH$

G.A. Kovtun^a, T.M. Kameneva^a, D.S. Nesterov^b, V.N. Kozozay^b

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

^bNational Taras Shevchenko University,
Volodymyrska Str., 64, Kyiv, 01033, Ukraine, Fax: (044) 224-61-66

The catalysis of oxidation chains termination of alcohol ROH ($R = i-C_3H_7, n-C_4H_{11}, n-C_8H_{17}, C_6H_5CH_2$) by heteropolynuclear complex $[CuCoCd(L)_2(H_2L)_2(NCS)Br_2]CH_3OH$ (H_2L – diethanolamine) is detected. An effective constant (k) of termination of chains of benzyl alcohol acidification was found to be equal to $(1,8 \pm 0,3) \cdot 10^4$ l/(mol·c) (50 °C).