

Катализ обрыва цепей окисления бензилового спирта биядерным комплексом



Г.А. Ковтун^а, Т.М. Каменева^а, Н.В. Гэрбэлэу^б, Г.А. Тимко^б

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

^бИнститут химии АН Республики Молдовы,
Молдова, 277028 Кишинев, ул. Академическая, 3; тел. (37322) 73-96-90

Обнаружен катализ обрыва цепей окисления бензилового спирта биядерным пивалатным комплексом кобальта $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH}_2)(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{HO}_2\text{CCMe}_3)_4]$. Измерена константа скорости взаимодействия бензилпероксильных радикалов с исследуемым комплексом $k = (2,8 \pm 0,4) \cdot 10^6 \text{ л/(моль}\cdot\text{с)}$ при 50 °С.

Реакции комплексов переходных металлов со свободными радикалами играют важную роль в биологических [1, 2] и во многих технологических процессах [3, 4]. Полиядерные комплексы металлов мало изучены в этих реакциях, хотя наличие в полиядерном каркасе нескольких металлоцентров позволяет предполагать более высокую активность в реакции со свободными радикалами благодаря кооперативному действию нескольких ионов металлов [3–5].

Целью данной работы было исследование антиокислительных свойств биядерного комплекса кобальта $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH}_2)(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{HO}_2\text{CCMe}_3)_4]$ (I) в радикально-цепном окислении бензилового спирта кислотом.

Материалы и методы исследований

Биядерный комплекс получали согласно методике [6]. Элементный анализ (С, Н, Со) данного соединения соответствовал приведенной на рис. 1 формуле (I). Комплекс термически устойчив при 50–100 °С и сохранял лигандное окружение при растворении в спиртах [6].

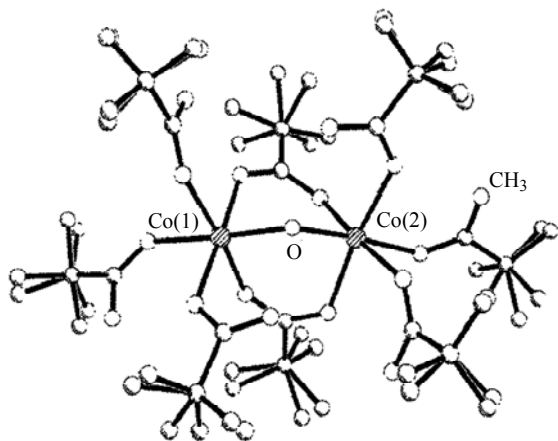


Рис. 1. Кристаллическая структура биядерного комплекса (I) $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH}_2)(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{HO}_2\text{CCMe}_3)_4]$

Методика кинетических измерений и обработка экспериментальных данных приведены в работе [7]. Бензиловый спирт (ROH) очищали от возможных ингибирующих примесей путем 2-кратного пропускания через колонку с активированным оксидом алюминия в среде аргона с последующей дистилляцией в вакууме (90 °С). 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 [7]:



Гидропероксид, образующийся при окислении ROH, анализировали методом иодометрии [7, 8], другие продукты (бензальдегид, *трет*-бутанол) – методом газожидкостной хроматографии: прибор ЛХМ-80, стеклянная колонка размером 80 x 0,2 см, заполненная цеолитом-545 с 30 % диноилфталата, газ-носитель – He, 115 °С. Изобутилен определяли методом газовой хроматографии на хроматографе “Хром-5” со стеклянной колонкой размером 150 x 0,3 см, заполненной полисорбом-1, газ-носитель – He, 60 °С. *Трет*бутилпероксид определяли методом ИК-спектроскопии [8]. Константу скорости иницирования азо-*изо*-бутиронитрилом $k_i = 1,63 \cdot 10^6 \cdot \text{с}^{-1}$ рассчитывали согласно работе [7].

Результаты исследований и их обсуждение

Носителями цепей окисления бензилового спирта ROH являются пероксильные $\text{ROO} \cdot = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OO})\cdot\text{OH}$ и алкильные радикалы $\text{R} \cdot = \text{C}_6\text{H}_5\text{C} \cdot \text{NOH}$ [9]. Комплекс (I) вызывает торможение окисления ROH (рис. 2) без изменения цвета реакционной смеси на протяжении всего опыта. Наблюдаемые периоды торможения окисления во много раз превышали время однократного

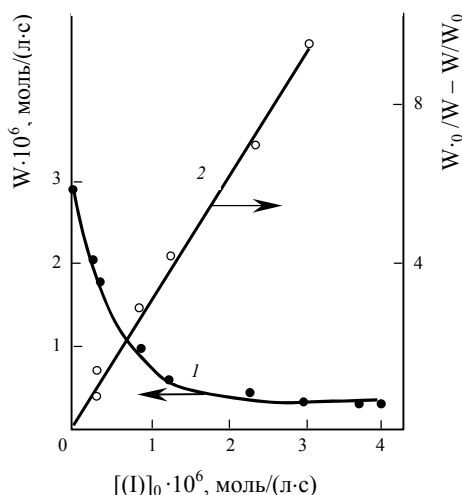


Рис. 2. Зависимость скорости окисления W (1) и параметра $W_0/W - W/W_0$ (2) от начальной концентрации комплекса (I) при 50 °С и скорости иницирования $W_i = 3,0 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с)

(стехиометрического) обрыва цепей (теоретический период индукции $\tau = f[(I)_0] / W_i$, где W_i – скорость иницирования цепей окисления, $f = 2$ – стехиометрический коэффициент обрыва цепей окисления ROH. Так, в опыте при начальной концентрации комплекса, равной $2,3 \cdot 10^{-6}$ моль/л, теоретически рассчитанный период индукции τ составил 2,6 мин (50 °С, $W_i = 3,0 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с)). Однако и после 900 мин проведения опыта скорость окисления W не изменилась, т. е. на одной молекуле комплекса обрывалось более 346 реакционных цепей.

В отличие от комплекса (I), свободные лиганды (H_2O , $(CH_3)_3COOH$) при начальных концентрациях $(1,5-40,0) \cdot 10^{-6}$ моль/л не ингибировали окисление ROH.

Скорость ингибированного окисления ROH (W), измеренная по поглощению O_2 при парциальном давлении 0,02 МПа, не зависит от скорости перемешивания реакционной смеси ($10 \div 50$ встряхиваний реакционного сосуда за 1 мин) и подчиняется кинетическому уравнению (1) (рис. 2–4):

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

Известно [7, 9], что стационарные концентрации носителей цепей окисления бензильового спирта связаны соотношением (2):

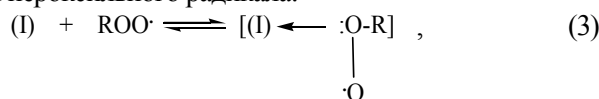
$$[ROO\cdot] / [R] = k'_p [O_2] / k_p [RH] = \text{const} / P_{O_2}, \quad (2)$$

где k_p и k'_p – константы скорости продолжения цепей окисления ($ROO\cdot + ROH$) и ($R + O_2$) соответственно.

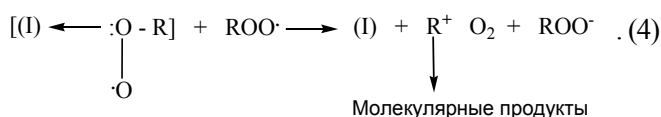
Если бы обрыв цепей окисления осуществлялся при реакции радикалов R с комплексом (I), то уменьшение парциального давления кислорода P_{O_2} должно было бы приводить к пропорциональному падению скорости окисления. Однако экспериментальные данные, приведенные на рис. 3, свидетельствуют о том, что в интервале $P_{O_2} = 0,02-0,1$ МПа скорость ингибированного окисления ROH остается постоянной, т. е. W не зависит

от начальной концентрации O_2 . Следовательно, обрыв цепей окисления ROH на комплексе (I) протекает с участием только пероксильных радикалов $ROO\cdot$.

При дальнейшем увеличении начальной концентрации (I) скорость окисления стремится к своему предельному значению $W_\infty = \nu W_i$ (рис. 2). Параметр $\nu = (W_\infty / W_i) = 8,3 \pm 0,5$ (рис. 2) характеризует длину цепи стабилизированного окисления ROH и свидетельствует о том, что процесс окисления протекает в цепном режиме. Скорость окисления W_∞ так же, как и W , описывается уравнением (1), которое является характерным кинетическим тестом [10], указывающим на то, что акту гибели цепи предшествует стадия координации пероксильного радикала:



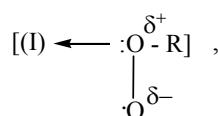
повышающая электрофильность носителя цепи – пероксильного радикала – и облегчающая, по-видимому, последующую стадию восстановления другого пероксильного радикала $ROO\cdot$:



Основным продуктом ингибированного окисления ROH является бензальдегид. Например, в опыте при $W_i = 3,2 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·с) и $[(I)]_0 = 2,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л за 70 мин получали $\approx 0,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л бензальдегида. Характерно, что образование бензойной кислоты и других кислородсодержащих соединений – продуктов дальнейшего окисления бензальдегида – в условиях проведения эксперимента не наблюдали. Попытка обнаружения гидропероксида $ROOH$ иодометрически дала отрицательный результат. Это свидетельствует в пользу быстрого распада $ROOH$ при наличии комплекса (I).

Чередующиеся стадии (3) и (4) составляют каталитический цикл обрыва цепей окисления ($f \gg 2$), в котором комплекс (I) выполняет роль антиоксиданта многократного действия. Лимитирующей стадией в превращениях (3) и (4) является стадия (3), поскольку экспериментально наблюдали $W \approx W_i$ (рис. 3). В случае лимитирования процесса обрыва цепей стадией (4) должна была бы реализоваться иная зависимость, а именно: $W \approx W_i^{1/2}$ [7].

В соответствии с предложенной схемой, при координации пероксильного радикала комплексом (I) происходит частичный перенос электронной плотности неспаренного электрона от радикала к комплексу (I):



так как координированный пероксильный радикал сохраняет способность участвовать в продолжении цепей окисления ($W_\infty \gg W_i$) (рис. 2). Подчеркнем, что частичный

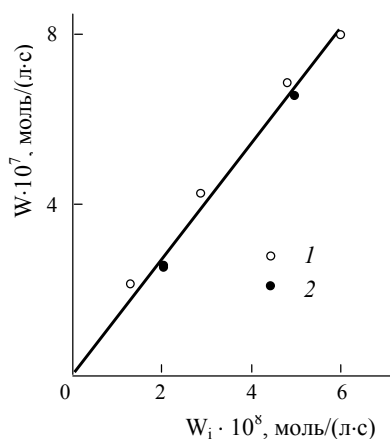
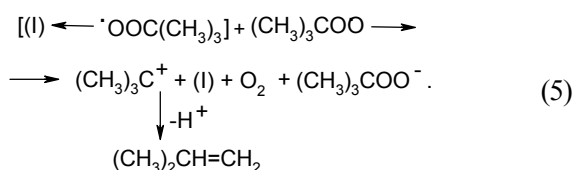


Рис. 3. Зависимость скорости окисления бензилового спирта W от скорости инициирования W_i при парциальном давлении кислорода 0,02 (1) и 0,1 МПа (2), 50 °С, $[(I)]_0 = 2,3 \cdot 10^{-6}$ моль/л

или полный электронный перенос неспаренного электрона в О-центрированных радикалах при их координации ионами металлов – известное явление и в ряде случаев количественно охарактеризовано, например в работе [11].

Подтверждением протекания стадии (4) через промежуточное образование карбокатиона является образование изобутилена в системе $\{(I) - (CH_3)_3COO^- - \text{абсолютный бензол}\}$:



Например, в опыте при начальной концентрации $[(I)]_0 = 3,9 \cdot 10^{-6}$ моль/л и скорости фотохимического генерирования радикалов $(CH_3)_3COO^\cdot$, равной $2,6 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с), за 60 мин образовалось $\approx 8,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л изобутилена (30 °С). При наличии следов воды ($\sim 0,08$ моль/л) наряду с изобутиленом образовался также трет-бутанол

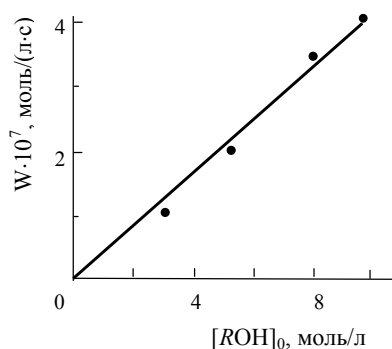


Рис. 4. Зависимость скорости окисления бензилового спирта W от его начальной концентрации (растворитель – хлорбензол) при парциальном давлении кислорода 0,02 МПа, 50 °С, $[(I)]_0 = 2,3 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $W_i = 3,0 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с)

Константу скорости взаимодействия пероксильных радикалов бензилового спирта с исследуемым комплексом (k) рассчитывали, исходя из уравнения [8]:

$$W_0 / W - W / W_0 = k [(I)]_0 / (W_i k_i)^{1/2},$$

где $W = W_0$ при $[(I)]_0 = 0$.

Из зависимости параметра $W_0 / W - W / W_0$ от $[(I)]_0$ и при известных $k_i = 2,9 \cdot 10^7$ л/(моль·с) [9], $W_i = 3,0 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с) (рис. 2) была оценена константа скорости каталитического обрыва цепей окисления бензилового спирта $k = (2,8 \pm 0,4) \cdot 10^6$ л/(моль·с) (50 °С). Отметим, что для известного промышленного акцептора пероксильных радикалов 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (стабилизатор окисления Агидол, Россия [12]) в аналогичных условиях окисления бензилового спирта было получено:

$$k = (1,3 \pm 0,2) \cdot 10^4 \text{ л/(моль·с)}, f = 1,9 \pm 0,1 \text{ (50 °С) [12].}$$

Таким образом, результаты исследования свидетельствуют о существовании новой области перспективного использования биядерных пивалатных комплексов кобальта в качестве стабилизаторов окисления органических соединений.

1. Dizdaroglu M., Jaruga P., Pirincioglu M., Rodriguez H., *Free Radical. Biol. Med.*, 2002, **32** (11), 1102–1120.
2. Urso M.L., Clarkson P.M., *Toxicology*, 2003, **189** (1/2), 41–49.
3. Thompson D., *Coord. Chem. Rev.*, 1996, **154**, 179–196.
4. Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А., Рудаков Е.С., Яцимирский В.К., *Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы*, Киев, Наук. думка, 2002.
5. Kovtun G.A., Kameneva T.M., Gladys S.A. et al., *Adv. Synth. and Catal.*, 2002, **344** (9), 957–964.
6. Aromi G., Batsanov A.S., Christian P. et al., *Chem. Eur. J.*, 2003, **9**, 5142–5161.
7. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексы ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993, 224 с.
8. Антоновский В.А., Бузланова М.И., *Аналитическая химия органических пероксидов*, Москва, Наука, 1965, 376 с.
9. Шендрик А.Н., Опейда И.А., *Укр. хим. журн.*, 1978, **44** (8), 855–858.
10. Ковтун Г.А., Беренблюм А.С., Моисеев И.И., *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1981, **7**, 1495–1501.
11. Походенко В.Д., Белодед А.А., Кошечко В.Г., *Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов*, Киев, Наук. думка, 1977.
12. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук. думка, 1995.

Поступила в редакцию 17.11.2004 г.

Каталіз обриву ланцюгів окиснення бензилового спирту біядерним комплексом $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH}_2)(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{HO}_2\text{CCMe}_3)_4]$

Г.О. Ковтун^а, Т.М. Каменєва^а, Н.В. Гербелеу^б, Г.А. Тімко^б

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

*^бІнститут хімії АН Республіки Молдови,
Молдова, 277028 Кишинев, вул. Академічна, 3; тел.: (37322) 73-96-90*

Виявлено каталіз обриву ланцюгів окиснення бензилового спирту біядерним півалатним комплексом кобальту $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH}_2)(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{HO}_2\text{CCMe}_3)_4]$. Виміряно константу швидкості взаємодії бензилпероксильних радикалів із досліджуваним комплексом $k=(2,8 \pm 0,4) \cdot 10^6$ л/(моль·с) при 50 °С.

Catalysis of benzyl alcohol oxidation chains termination by binuclear complex $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH}_2)(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{HO}_2\text{CCMe}_3)_4]$

G.O. Kovtun^a, T.M. Kameneva^a, N.V. Gerbeleu^b, G.A. Timko^b

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

*^bInstitute of Chemistry of Republic AS of Moldova,
3, Academic Str., Kichinev, 277028, Moldova, Tel. (37322) 73-96-90*

The catalysis of benzyl alcohol oxidation chains termination by binuclear complex of cobalt–pivalate $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH}_2)(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{HO}_2\text{CCMe}_3)_4]$ has been found out. The rate constant of benzylperoxy radicals interaction with the researched complex $k=(2,8 \pm 0,4) \cdot 10^6$ l / mol·s (50 °C) has been determined.