

Катализ обрыва цепей окисления органических соединений гигантским кластером палладия $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$

Г.А. Ковтун, Т.М. Каменева, М.Н. Варгафтик, И.И. Мусеев

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

Обнаружен катализ обрыва цепей окисления органических соединений гигантским кластером палладия $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$ (I). Эффективная константа обрыва цепей окисления бензилового спирта на (I) $k = (2,6 \pm 0,4) \cdot 10^6$ л/(моль · с) (50 °С).

При исследовании цепного окисления индивидуальных органических соединений (первичных и вторичных спиртов, алифатических аминов, стирола, бензальдегида, N,N'-диалкилацетамидов, эстеров пентаэритрита и монокарбоновых кислот C₅–C₉) молекулярным кислородом нами впервые обнаружен каталитический обрыв цепей гигантским кластером палладия $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$ (I) (синтез, строение (I) (рисунок) изложены в работе [1]), ведущий к длительному торможению окисления (50–80 °С) без видимых изменений реакционной смеси (I), где *Phen* – 1,10-фенатролин; *OAc* – ацетат-ион. Так, в присутствии (I) брутто-стехиометрический коэффициент обрыва цепей окисления бензилового спирта $f = \tau W_i / [(I)_0] > 30$ (50 °С); τ – период индукции, $W_i = (1,5–3,0) \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с) – скорость инициирования цепей азобисизобутиронитрилом.

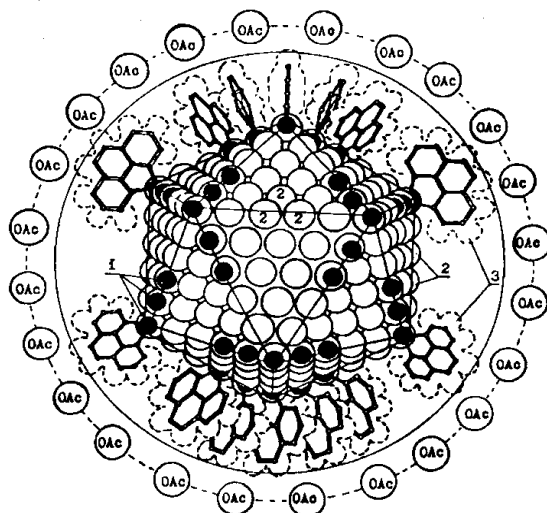


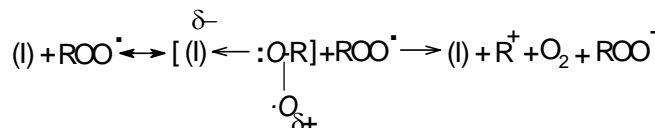
Рис. Схема гигантского кластера палладия формулы (I): 1 – атомы Pd, координированные с лигандами *Phen*, 2 – атомы Pd, доступные для координации с анионами *OAc* или с молекулами субстрата, 3 – ван-дер-ваальсовы границы координированных молекул *Phen*.

Скорость инициированного окисления, измеренная по поглощению O₂ при $P_{O_2} \geq 0,02$ МПа (методика [2]), подчиняется уравнению

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

согласуясь с общей кинетической моделью координации пероксильных радикалов ROO[•] при металлокомплексе [2]. Ингибирование окисления бензилового спирта вызывают также дисперсные частицы Pd и, что интересно, частицы Mo, V, Nb, Ni, Zn (размер частиц ≈ 300 Å). Частицы дисперсных металлов размером ≤ 300 Å принято называть безлигандными кластерами металлов. В отличие от кластера (I) и дисперсных частиц Pd(0), свободные лиганды (*Phen*, *AcOH*), а также карбоксилат $Pd(OAc)_2$ не ингибируют окисления исследуемых органических соединений.

Полученные результаты согласуются со способностью кластера (I) повышать электрофильность носителя цепей – пероксильного радикала – за счет координации, что облегчает последующую стадию его восстановления при взаимодействии с другим пероксильным радикалом:



В этих превращениях происходит диспропорционирование радикалов ROO[•] в координационной сфере палладийсодержащего соединения – гигантского кластера (I). Исходя из зависимости скорости ингибированного окисления бензилового спирта от начальной концентрации кластера (I) по методике [3] оценена эффективная константа обрыва цепей $k = (2,6 \pm 0,4) \cdot 10^6$ л/(моль·с) (50 °С). Для известного промышленного акцептора пероксильных радикалов 2,6-ди-*трет.*-бутил-4-метилфенола измеренная в аналогичных условиях величина $k = (1,3 \pm 0,3) \cdot 10^4$ л/(моль · с).

Полученные результаты свидетельствуют о существовании новой области использования металлокластеров, бурно развиваемого направления современной химии, молекулярной биологии и биохимии – в качестве ингибиторов окисления каталитического действия в актах обрыва цепей [3].

Литература

1. Моисеев И.И., Варгафтик М.Н., *Успехи химии*, 1990, **59** (12), 1931.
2. Ковтун Г.А., Беренблум А.С., Моисеев И.И., *Изв. АН СССР., Сер. хим.*, 1981 (7), 1495.
3. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.

Поступила в редакцию 26 февраля 2001 г.

Катализ обрыва ланцюгів окиснення органічних сполук гігантським кластером паладію $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$

Г.О. Ковтун, Т.М. Каменева, М.Н. Варгафтик, І.І. Моїсєєв

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

Виявлено катализ обрыва ланцюгів окиснення органічних сполук гігантським кластером паладію $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$ (I). Ефективна константа обрыва ланцюгів окиснення бензильового спирту на (I) $k = (2,6 \pm 0,4) \cdot 10^6$ л/(моль · с) (50 °С).

Catalysis of oxidation chains breaking of organic compounds by giant palladium cluster $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$

G.O. Kovtun, T.M. Kameneva, M.N. Vargafik, I.I. Moiseev

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

The catalysis of oxidation chains breaking of organic compounds by giant palladium cluster $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$ (I) has been revealed. An effective constant of chains breaking of benzalcohol acidification on (I) $k = (2,6 \pm 0,4) \cdot 10^6$ l/(mol s) (50 °С).