

ВПЛИВ ЦИС- І ТРАНС-РОДІЙОРГАНІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ НА ПОЧАТКОВІ СТАДІЇ РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ ОКТЕНУ-1 МОЛЕКУЛЯРНИМ КИСНЕМ

О.І. Макота, Л.В. Булгакова, 2011

Досліджено вплив комплексів: *цис*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(CH₃)(NH₃)] [BPh₄], *цис*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(CH₃)(CH₃CN)] [BPh₄], *цис*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(CH₃)(Py)] [BPh₄], *транс*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(CH₃CO)] [BPh₄], *транс*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(CH₃)(I)] [BPh₄], *транс*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(CH₃)(CH₃CN)] [BPh₄]·CH₃CN, *транс*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(I)₂], на початкові стадії реакції окиснення октену-1 молекулярним киснем. Показано, що всі родійорганічні комплекси активують процес окиснення. Встановлено, що *транс*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(CH₃)(I)] є найактивнішим каталізатором реакції окиснення.

Ключові слова: каталізатор, окиснення, родійорганічні комплекси.

The influence of complexes: *cis*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(CH₃)(NH₃)] [BPh₄], *cis*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(CH₃)(CH₃CN)] [BPh₄], *cis*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(CH₃)(Py)] [BPh₄], *trans*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(CH₃CO)] [BPh₄], *trans*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(CH₃)(I)] [BPh₄], *trans*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(CH₃)(CH₃CN)] [BPh₄]·CH₃CN, *trans*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(I)₂], on initial stages of the oxidation reaction of 1-octene by molecular oxygen was investigated. It was shown that all rhodium complexes activate the oxidation process. It was established that *trans*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(CH₃)(I)] is the most active catalyst in the oxidation reaction.

Key words: catalyst, okisnennya, rodiyorganichni complexes.

Постановка проблеми. Основою багатьох технологічних процесів сучасної хімічної і нафтохімічної промисловості є рідиннофазне окиснення органічних речовин молекулярним киснем. Важливість процесу рідиннофазного окиснення ненасичених вуглеводнів зумовлена утворенням в результаті його перебігу різноманітних кисневмісних продуктів: епоксидів, кислот, спиртів, кетонів та інших, які широко використовуються в багатьох галузях промисловості [1–3]. Однак пряма взаємодія ненасичених сполук з молекулярним киснем приводить, як правило, до утворення суміші кисневмісних продуктів, розділення яких створює додаткові екологічні проблеми і призводить до значних технологічних незручностей. Найефективнішим методом усунення цих небажаних чинників та інтенсифікації процесу є використання каталізаторів під час окиснення [4–5].

Аналіз останніх досліджень. Огляд літературних джерел свідчить про широке використання гомогенних родійорганічних комплексів у реакції окиснення ненасичених сполук молекулярним киснем. Активними каталізаторами реакції окиснення олефінів є комплекси диперідину родію (III) [6], Rh(η⁵-C₅Me₅)(bipy)Cl₂ [7], хлоридні комплекси родію [8], поліоксометалати [(WZnRh^{III})₂(ZnW₉O₃₄)₂]¹⁰⁻ і [(WZnRh^{III})₂(ZnW₉O₃₄)₂]¹⁰⁻ [9] та інші.

Мета. Дослідження впливу на початкові стадії реакції окиснення октену-1 молекулярним киснем *цис*- і *транс*-родійорганічних комплексів: *цис*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(CH₃)(NH₃)] [BPh₄], *цис*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(CH₃)(CH₃CN)] [BPh₄], *цис*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(CH₃)(Py)] [BPh₄], *транс*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(CH₃CO)] [BPh₄], *транс*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(CH₃)(I)] [BPh₄], *транс*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(CH₃)(CH₃CN)] [BPh₄]·CH₃CN, *транс*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(I)₂], де Acac – однозарядний залишок ацетил ацетону, Py – піридин, з метою встановлення їх каталітичної активності під час окиснення.

Реакцію окиснення проводили в скляному термостатованому реакторі, оснащеному магнітною мішалкою, на газометричній установці, описаній у [10] при тиску $9 \cdot 10^4$ Па і температурі 333 К. Швидкість обертання мішалки (1000 об/хв) забезпечувала кінетичний режим перебігу реакції окиснення. Як розчинник використовували хлорбензол. Початкову швидкість окиснення (W_0) визначали з кривої швидкості поглинання кисню шляхом екстраполяції отриманої залежності до нульового моменту часу.

За допомогою додаткових дослідів встановлено, що всі *цис*- і *транс*-родійорганічні комплекси впливають на окиснення октену-1 на початкових стадіях тільки в присутності гомогенного ініціатора – гідропероксиду *трет*-бутилу (ГПТБ), за наявності якого у реакційній системі і проводились всі подальші дослідження.

Октен-1 і хлорбензол – реактиви фірми Aldrich. ГПТБ одержували згідно з [11]. Каталізатори – *цис*- і *транс*-родійорганічні комплекси – синтезовано методикою [12].

Результати дослідження впливу *цис*- і *транс*-родійорганічних комплексів на початкові стадії реакції окиснення октену-1 молекулярним киснем подано на рис. 1–3.

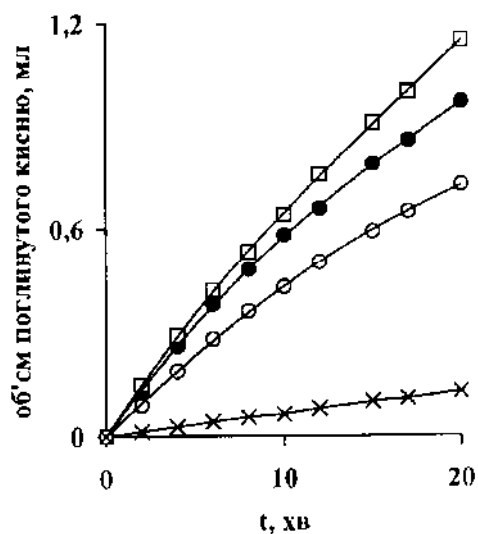


Рис. 1. Кінетичні криві поглинання кисню під час окиснення октену-1 молекулярним киснем у присутності ГПТБ каталізованого *цис*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(CH₃)(CH₃CN)][BPh₄] (□), *цис*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(CH₃)(Py)][BPh₄] (●), *цис*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(CH₃)(NH₃)] [BPh₄] (○) та без каталізатора (×). [кат] = 0,005 моль/л, [ОК]_о = 5,2 моль/л, [ГПТБ]_о = 0,05 моль/л, $P_{O_2} = 9 \cdot 10^4$ Па, $T = 333$ К

Як видно з наведених рисунків всі досліджені родійорганічні як *цис*-, так і *транс*-комплекси у присутності гомогенного ініціатора гідропероксиду *трет*-бутилу пришвидшують перебіг реакції окиснення порівняно з її перебігом у некаталітичних умовах. Це вказує на їх активуючий вплив на реакцію окиснення октену-1 молекулярним киснем. Однак каталітична активність досліджених родійорганічних комплексів є різною.

Дані рис. 1 свідчать, що серед *цис*-родійорганічних комплексів найактивніше поглинання кисню у реакції окиснення октену-1 спостерігається у випадку *цис*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(CH₃)(CH₃CN)][BPh₄], тоді як активність комплексу *цис*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(CH₃)(NH₃)] [BPh₄] є найнижчою.

З рис. 2 видно, що серед вивчених *транс*-родійорганічних комплексів найменш інтенсивніший перебіг процесу поглинання кисню при окисненні октену-1 має місце у присутності *транс*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(I)₂] і *транс*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(CH₃)(CH₃CN)][BPh₄]-CH₃CN. Під час використання *транс*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(CH₃CO)][BPh₄] швидкість перебігу процесу дещо зростає. Найвищу активність у реакції окиснення октену-1 проявляє *транс*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(CH₃)(I)].

Порівняння величин початкової швидкості окиснення октену-1 молекулярним киснем, наведених на рис. 3, показує, що активність досліджених *цис*- і *транс*-родійорганічних комплексів

залежить від природи лігандів, що входять до складу комплексів. Найвища каталітична активність характерна для *транс*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(CH₃)(I)], тоді як *транс*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(CH₃)(I)], *транс*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(CH₃)(CH₃CN)][BPh₄]·CH₃CN і *цис*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(CH₃)(NH₃)][BPh₄] проявляють близьку і найнижчу каталітичну активність серед вивчених родійорганічних комплексів.

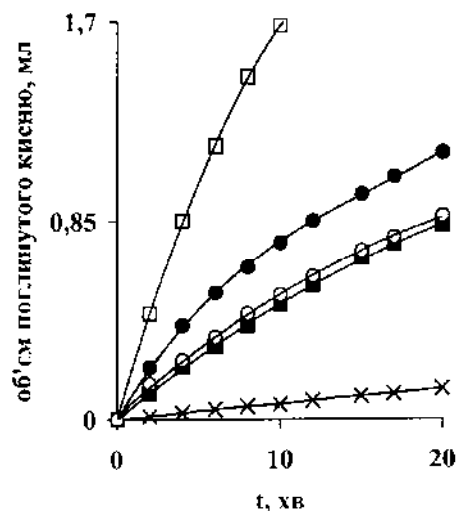


Рис. 2. Кінетичні криві поглинання кисню під час окиснення октену-1 молекулярним киснем у присутності ГПТБ каталізованого *транс*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(CH₃CO)][BPh₄] (●), *транс*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(CH₃)(CH₃CN)][BPh₄]·CH₃CN (○), *транс*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(I)₂] (■), *транс*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(CH₃)(I)] (□) та без каталізатора (×).
[кат] = 0,005 моль/л, [OK]₀ = 5,2 моль/л, [ГПТБ]₀ = 0,05 моль/л, P_{O2} = 9 · 10⁴ Па, T = 333 K

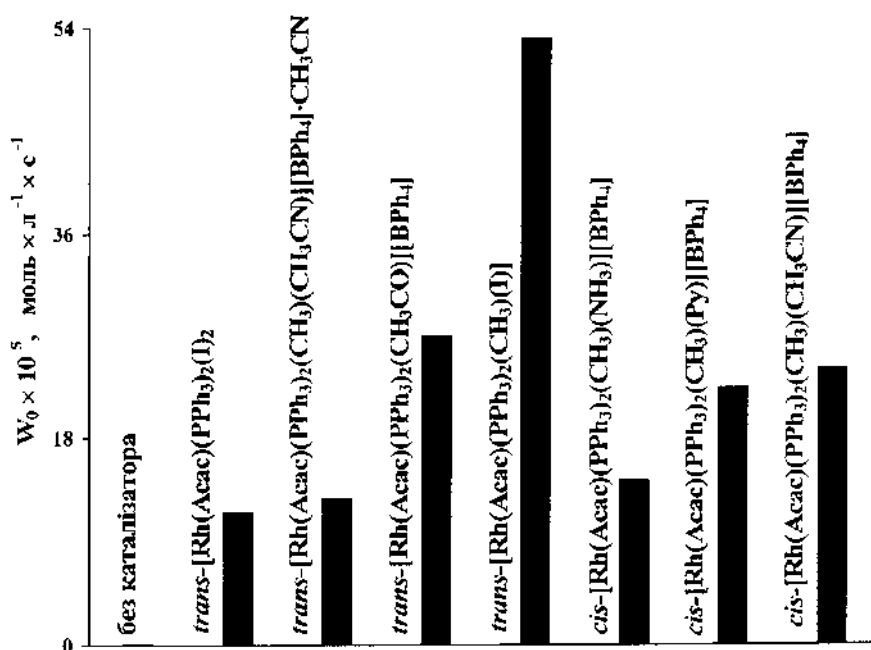
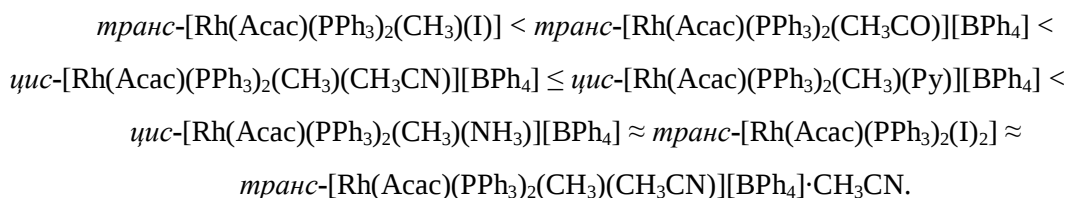


Рис. 3. Вплив *цис*- і *транс*-родійорганічних комплексів родію на початкову швидкість окиснення октену-1 молекулярним киснем:
[кат] = 0,005 моль/л, [OK]₀ = 5,2 моль/л, [ГПТБ]₀ = 0,05 моль/л, P_{O2} = 9 · 10⁴ Па, T = 333 K

У порядку зростання активності у реакції окиснення октену-1 молекулярним киснем на початкових стадіях у присутності в реакційній системі гідропероксиду *трет*-бутилу досліджені родійорганічні комплекси можна розмістити в ряд:



Висновки. Отже, вивчені *цис*- і *транс*-родійорганічних комплекси активують реакцію окиснення октену-1 молекулярним киснем на початкових стадіях за наявності гомогенного ініціатора, гідропероксиду *трет*-бутилу, в реакційній системі. Каталітична активність комплексу *транс*-[Rh(Acac)(PPh₃)₂(CH₃)(I)] у реакції окиснення є найвищою.

Робота виконана за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень України (спільний ДФФД – РФФД проект Ф28/256-2009) .

1. Weissrermel K., Arpe H.-J. *Industrial organic chemistry*. – Germany, Weinheim: Wiley-VCH, 2003. – 492 p.
2. Sheldon R.A., Kochi J.K. *Metal-catalysed Oxidations of Organic Compounds USA*, New York: Academic Press, 1981. – 247 p.
3. Yudin A.K. *Aziridines and Epoxides in Organic Synthesis* – Germany, Weinheim: Wiley-VCH, 2006. – 523 p.
4. Punniyamurthy T., Velusamy S., Iqbal J. *Recent advances in transition metal catalyzed oxidation of organic substrates with molecular oxygen* // *Chem. Rev.* – 2005 – Vol. 105. – P. 2329–2364.
5. Simandi L.I. *Catalytic Activation of Dioxygen by Metal Complexes*. – London: Kluwer Academic Publishers, 1992 – 3 Chap. – 358 p.
6. Gosling P.A. *A manganese(III) porphyrin/rhodium(III) bipyridine/formate catalyst system for the reductive activation of molecular oxygen*. – *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* – 1996. – Vol. 113. – № 1–2. – P. 257–267.
7. Ungvary F. *Transition metals in organic synthesis: hydroformylation, reduction, and oxidation* // *Coordination Chemistry Reviews* – 1995. – Vol. 141. – P. 371–493.
8. Postel M., Dunach E. *Bismuth derivatives for the oxidation of organic compounds* // *Coordination Chemistry Reviews* – 1996. – Vol. 155. – P. 127–144.
9. Neumann R., Khenkin A.M. *A new dinuclear rhodium(III) ‘sandwich’ polyoxometalate, [(WZnRh^{III})₂(ZnW₉O₃₄)₂]¹⁰⁻. Synthesis, characterization and catalytic activity* // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* – 1996. – Vol. 114, № 1–3. – P. 169–180.
10. Цепалов В.Ф. *Автоматическая установка для измерения поглощения малых количеств газа* // *Заводская лаборатория*. – 1964. – № 1. – С. 111–112.
11. Milas N.A., Surgenor D.M. *Studies in organic peroxides. VIII. t-butyl hydroperoxide and di-t-butyl peroxide* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1946. – Vol. 68, № 2. – P. 205–208.
12. Трач Ю.Б., Макота О.И., Черкесова Т.Г., Гальдинг М.Р., Ю.С. Варшавський Ю.С. *Каталитические свойства металлоорганических комплексов родия в реакции окисления октена-1 молекулярным кисло родом* // *Журн. общей химии*. – 2010. – Т. 80, вып. 3. – С. 1–2.