

КЛЮЧЕВЫЕ ИНТЕРМЕДИАТЫ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Е. П. ТАЛЗИ

Новосибирский государственный университет

THE KEY INTERMEDIATES OF SELECTIVE OXIDATION

E. P. TALZI

The selective oxidation of hydrocarbons is of importance in the production of fine chemicals. The elucidation of the mechanisms of these reactions can be helpful to improve the existing processes. The role of metal-oxygen intermediates in selective catalytic oxidation is considered.

Селективное каталитическое окисление – один из основных способов получения ценных химических соединений из углеводородного сырья. Понимание того, через какие металлокислородные интермедиаты протекает окисление, дает надежду на более осознанный поиск путей улучшения существующих процессов. Рассмотрены современные данные о строении таких интермедиатов и представления об их роли в механизме окисления.

www.issep.rssi.ru

Селективное каталитическое окисление, то есть окисление с преимущественным образованием определенного продукта, – один из основных способов получения ценных химических соединений из углеводородного сырья. В качестве окислителя на практике используют молекулярный кислород, пероксид водорода (H₂O₂) и органические пероксиды (ROOH). Селективность, или избирательность, процесса окисления часто является необходимым условием для его реализации в промышленности. Одна из функций катализатора как раз и состоит в увеличении такой избирательности. При отсутствии катализатора окисление углеводородов перечисленными окислителями протекает с участием свободных радикалов и характеризуется широким набором продуктов окисления и достаточно высокими температурами проведения реакции.

При наличии катализатора, в роли которого обычно выступают ионы металлов, в реакционной системе возникают другие, отличные от свободных радикалов активные частицы, которые могут вести окисление более избирательно, такие, например, как оксокомплексы (LM=O), супероксокомплексы (LM(O₂[•])), пероксокомплексы (LM(O₂²⁻)), алкилпероксокомплексы (LM–OOR) и гидропероксокомплексы (LM–OOH) (M – металл, L – остальные лиганды). Детектирование таких частиц и изучение их реакционной способности важны для выяснения детального механизма каталитических окислительных процессов.

ОКСОКОМПЛЕКСЫ

Оксокомплексы металлов либо поверхность оксидов металлов являются обычными реагентами или катализаторами для окисления углеводородов в лабораториях, в промышленности и живых организмах. С прошлого века известно, что хромилхлорид (CrO₂Cl₂), перманганат (MnO₄⁻) и другие оксокомплексы способны окислять алканы и арилалканы. Но даже для таких простых и стабильных соединений до сих пор неясны многие детали механизма их взаимодействия с углеводородами.

В 1995 году Кук и Мэйер выполнили глубокое кинетическое исследование реакции CrO_2Cl_2 с циклооктаном, толуолом и изобутаном [1]. Было показано, что CrO_2Cl_2 отрывает атом водорода от молекулы алкана с образованием алкильного радикала и частицы $[\text{Cr}^{\text{V}}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{OH})]$. Возникший алкильный радикал далее превращается по трем маршрутам (схема 1): с переносом атома Cl от CrO_2Cl_2 и образованием хлоралкана, с передачей атома кислорода от CrO_2Cl_2 и образованием кетона, с отрывом второго атома водорода от алкильного радикала и образованием алкена. Скорости отрыва атома водорода молекулой CrO_2Cl_2 от молекул циклооктана, толуола, изобутана были сопоставлены со скоростями отрыва атома водорода от тех же молекул радикалами OH^\bullet , RO^\bullet и ROO^\bullet . Оказалось, что эта скорость хорошо коррелирует с энергией образования связи OH ($\text{HO}-\text{H}$, 119 ккал/моль, $t\text{BuO}-\text{H}$, 105 ккал/моль, $t\text{BuOO}-\text{H}$, 83 ккал/моль, $\text{Cl}_2\text{OCr}-\text{H}$, 80 ккал/моль, рис. 1). Интересно, что диамагнитная молекула CrO_2Cl_2 попала в один ряд с радикалами. Авторы выдвигают в этой связи гипотезу, согласно которой основное свойство оксокомплекса металла, определяющее его способность отрывать атом водорода от молекул углеводородов, — это образование прочной связи OH , а не радикальная природа активной частицы.

Оксокомплексы металлов способны селективно окислять олефины в эпоксиды, которые являются ценным химическим сырьем. Причем важно для последующего использования в синтезе лекарственных препаратов получать с высокой селективностью только определенный оптический изомер эпоксида. Прорыв в этой области произошел в 90-е годы с открытием Якобсеном сравнительно простой каталитической системы на основе хиральных комплексов марганца(III)

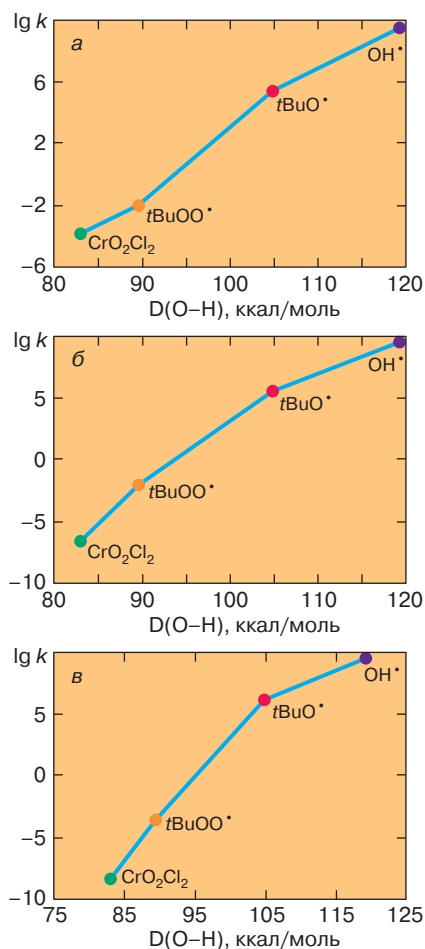


Рис. 1. Скорости отрыва атома водорода радикалами OH^\bullet , $t\text{BuO}^\bullet$, $t\text{BuOO}^\bullet$ и CrO_2Cl_2 от молекул толуола (а), изобутана (б) и циклооктана (в) в зависимости от силы образующейся OH -связи

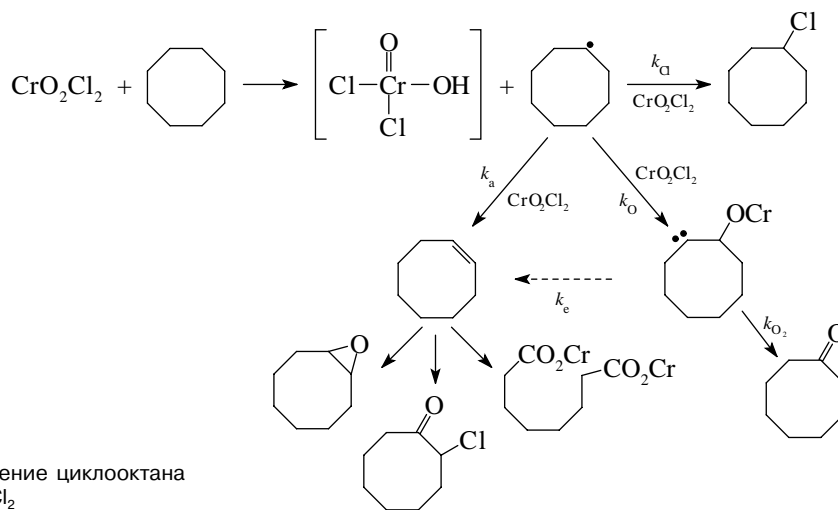
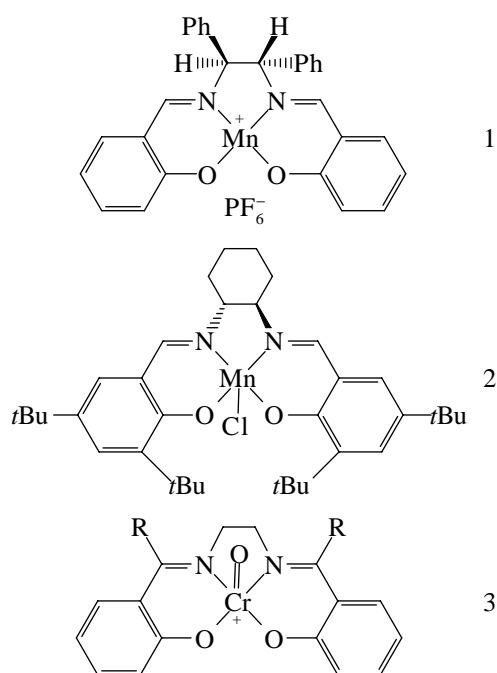
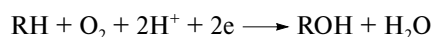


Схема 1. Окисление циклооктана молекулой CrO_2Cl_2

с саленовыми лигандами (комплексы 1,2), которая позволила получать из олефинов изомеры эпоксидов с необходимой для практического применения чистотой [2]. Предполагается, что активными частицами этой системы являются неустойчивые саленовые оксокомплексы Mn(V), содержащие группировку Mn(V)=O и возникающие при взаимодействии саленового комплекса Mn(III) с используемым окислителем (NaOCl, IOPh). Гипотеза о ключевой роли оксокомплексов Mn(V) основана на аналогии с результатами, полученными для комплексов хрома. Ранее Коши с соавторами охарактеризовал оксокомплекс хрома(V) с саленовым лигандом (3), содержащий группировку Cr(V)=O. Было показано, что этот комплекс способен эпоксидировать олефины.



Важнейшую роль оксокомплексы металлов играют в ферментативном окислении. Монооксигеназами называют ферменты, способные катализировать окисление субстрата молекулярным кислородом в присутствии восстановителя в соответствии со стехиометрическим уравнением:



Согласно современным представлениям, основой каталитического действия монооксигеназ является активация молекулярного кислорода с образованием пероксо- и оксокомплексов металлов. Доказано, что активный интермедиат пероксидазы – фермента, ответственного за окисление аминов и жирных кислот, – содержит в активном центре оксоферрильную группу Fe(IV)=O.

Важнейший представитель семейства монооксигеназ – цитохром P-450. Цитохром P-450 катализирует гидроксигирование алканов, эпоксидирование олефинов и другие окислительные реакции. По аналогии с активными интермедиатами каталитического цикла пероксидазы большинство исследователей постулируют оксокомплекс пятивалентного железа (P-450Fe(V)=O) в качестве непосредственного окислителя субстрата цитохромом P-450. Успешным оказалось моделирование ферментативного окисления с использованием металлопорфириновых комплексов и доноров активного кислорода, таких, как иодозобензол, надкислоты, пероксид водорода. Образование интермедиатов (P⁺• Fe(IV)=O) было зарегистрировано с помощью низкотемпературной спектроскопии Гровсом с соавторами при взаимодействии тетраметилпорфирина железа с метилхлорнадбензойной кислотой (P⁺•-катион-радикал порфиринового лиганда).

Процесс переноса атома кислорода от оксокомплекса к субстрату в модельных и природных системах до сих пор является предметом дискуссий. Долгое время господствующей была точка зрения, согласно которой оксокомплекс LFe(V)=O отрывает атом водорода от молекулы субстрата (RH) с образованием LFe(IV)OH и радикала R[•]. Далее протекает рекомбинация с образованием LFe(III) и ROH. В последнее время все новых сторонников находит подход, развиваемый в нашей стране А.А. Штейнманом и А.Е. Шиловым [3], согласно которому наиболее вероятным является непосредственное взаимодействие высоковалентного комплекса металлопорфирина с C–H-связью субстрата с внедрением атома O по связи C–H через промежуточный комплекс с пятивалентным углеродом.

СУПЕРОКСОКОМПЛЕКСЫ

Супероксокомплексы металлов – это комплексы, одним из лигандов которых является супероксид – анион O₂^{•-}. В настоящее время известны супероксокомплексы Ni(II), Zn(II), Co(III), Fe(III), Ce(III), Ti(IV), Th(IV), Hf(IV), Zr(IV), Sn(IV), V(V), Nb(V), Mo(VI). Однако данные о реакционной способности супероксокомплексов металлов крайне ограничены. Одно из немногих исключений составляют реакции окисления замещенных фенолов в хиноны дикислородом в присутствии комплексов кобальта, для которых установлено, что возникающий *in situ* супероксокомплекс кобальта LCo(III)(O₂^{•-}) отрывает атом водорода от молекулы фенола с образованием фенокисильного радикала. Кроме того, показано, что супероксокомплексы титана способны окислять органические молекулы с низким потенциалом ионизации (анилин, фенол, гидрохинон).

Нами обнаружено методом ЭПР образование супероксокомплексов палладия при взаимодействии HOON и KO_2 с рядом соединений палладия, таких, как, например, ацетат и ацетилацетонат палладия(II). Удалось количественно исследовать реакционную способность некоторых из обнаруженных супероксокомплексов по отношению к олефинам [4].

Супероксокомплексы палладия можно разделить на два типа (I и II). Супероксокомплексы I характерны для тримерных, а II – для мономерных комплексов палладия. Супероксокомплексы I окисляют с высокой селективностью этилен в окись этилена, тогда как супероксокомплексы II инертны по отношению к олефинам. Было высказано предположение, что различная реакционная способность супероксокомплексов I и II обусловлена различным способом присоединения супероксид-аниона к палладию (η_1 – координация одним атомом кислорода для супероксокомплексов I, а η_2 – координация двумя атомами кислорода – для супероксокомплексов II). Квантово-химические расчеты подтвердили разумность такого предположения.

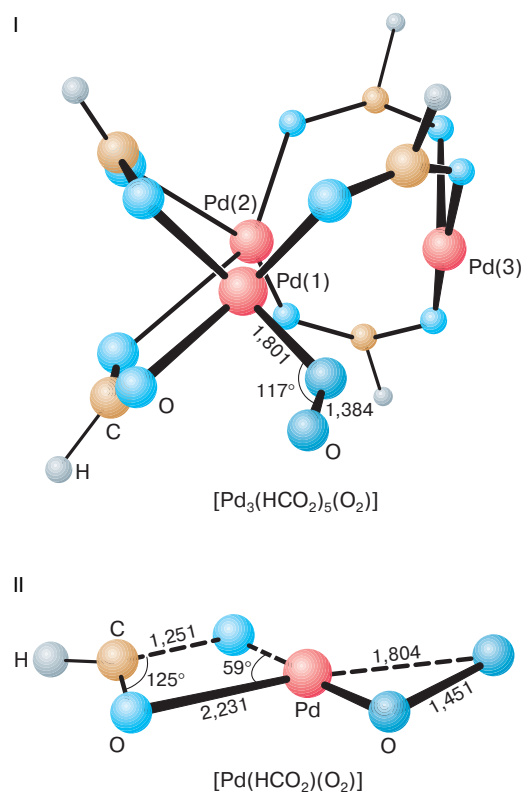


Рис. 2. Рассчитанные структуры модельных супероксокомплексов палладия типа I (η_1 -координация O_2^*) и II (η_2 -координация O_2^*). Длины связей указаны в ангстремах

На рис. 2 представлено рассчитанное строение модельных супероксокомплексов I ($[\text{Pd}_3(\text{HCO}_2)_5(\text{O}_2)]$) и II ($[\text{Pd}(\text{HCO}_2)_2(\text{O}_2)]$). Зеленым цветом отмечен супероксид-анион.

Само по себе существование достаточно стабильных супероксокомплексов палладия в растворе – новый и необычный для химии палладия результат. Однако более интересно, что впервые продемонстрирована принципиальная возможность селективного эпексидирования этилена супероксокомплексом металла. Этот результат важен при обсуждении механизмов окисления этилена на серебре. Известно, что серебро – уникальный промышленный катализатор эпексидирования этилена молекулярным кислородом. Однако детальный механизм реакции еще неясен. Согласно одной гипотезе, молекулярный кислород является активной частицей, согласно другой, атомарный кислород ответствен за эпексидирование этилена. В рамках первой гипотезы уникальную эпексидирующую активность серебра связывают с образованием супероксокомплексов серебра. Детектирование и исследование реакционной способности супероксокомплексов серебра – предмет дальнейших исследований.

ПЕРОКСОКОМПЛЕКСЫ

Наиболее хорошо исследованы в настоящее время пероксокомплексы молибдена. Это тот редкий случай, когда частицы, аналогичные предполагаемым ключевым интермедиатам реальных каталитических систем на основе комплексов молибдена и пероксида водорода, удается выделить в чистом виде, надежно установить их строение и исследовать реакционную способность. В 1970 году Мимуном с соавторами синтезирован дипероксокомплекс молибдена $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{HMPA}$, где HMPA – гексаметилфосфортриамид, и было показано, что этот комплекс стехиометрически окисляет олефины в эпексиды при комнатной температуре. Позднее были синтезированы моно- и дипероксокомплексы молибдена $\text{MoO}(\text{O}_2)\text{L}_n$, (4) и $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{L}_1\text{L}_2$ (5) соответственно (L_n , L_1 , L_2 – остальные лиганды) и показано, что многие из этих комплексов также способны эпексидировать олефины.



При помощи ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{17}O , ^{95}Mo дипероксокомплексы молибдена $\text{MoO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{MoO}(\text{O}_2)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ обнаружены в каталитической системе $\text{MoO}_3 + \text{HOON}$ в ацетонитриле. Показано, что пятикоординированный комплекс $\text{MoO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

дигидроксидирует олефины, тогда как шестикординированный комплекс $\text{MoO}(\text{O}_2)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ инертен в этой реакции.

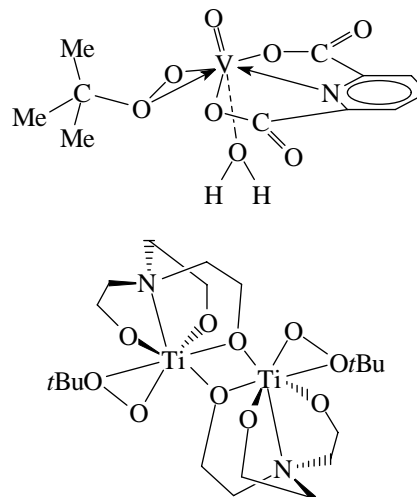
Дискуссионным остается вопрос о роли предварительной координации олефина к атому молибдена пероксокомплекса в механизме эпоксирирования. Известно, что блокирование координационных мест пероксокомплекса молибдена сильнокоординирующими молекулами, такими, как, например, пиридин, приводит к потере реакционной способности пероксомолибденовой частицы. Некоторые авторы считают, что этот факт свидетельствует о необходимости предварительной координации олефина к атому молибдена для протекания реакции эпоксирирования, другие предполагают, что предварительная координация олефина не является необходимым этапом реакции, а наблюдаемая потеря активности связана с падением реакционной способности пероксочастиц при координации дополнительных лигандов к молибдену. В пользу последнего предположения свидетельствует тот факт, что реакционная способность пероксокомплекса ванадия $\text{VO}(\text{O}_2)(\text{Pic})(\text{H}_2\text{O})_2$, где Pic – анион пиколиновой кислоты, по отношению к окислению алканов и бензола также резко снижается при координации пиридина. Для алканов предварительная координация к металлу представляется маловероятной.

Среди каталитических систем, в которых ключевую роль могут играть пероксокомплексы металлов, в настоящее время практическое применение нашла система на основе титаносодержащих цеолитов и перекиси водорода в водно-спиртовой среде, которая позволяет эффективно гидроксидировать фенол в гидрохинон и катехол, а также эпоксирировать пропилен. В противоположность пероксокомплексам молибдена все выделенные к настоящему времени пероксотитановые соединения были совершенно инертны по отношению к органическим субстратам. Высказано предположение, что соответствующий подбор лигандов тем не менее может сделать пероксокомплекс титана активным. Такой активный пероксокомплекс с предполагаемым строением $\text{Ti}(\text{OEt})_2(\text{O}_2)$ был обнаружен методом ^1H ЯМР при взаимодействии $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ с HO_2H в хлороформе.

АЛКИЛПЕРОКСОКОМПЛЕКСЫ

Общепризнано, что алкилпероксокомплексы являются активными частицами каталитического эпоксирирования олефинов органическими гидропероксидами (ROOH) в присутствии соединений молибдена, ванадия, титана. Практическое применение нашли гомогенный и гетерогенный каталитические процессы эпоксирирования пропилена гидропероксидом *трет.*-бутила в присутствии в первом случае комплексов молибдена,

во втором силикагеля, обработанного TiCl_4 . К настоящему времени известны только два примера алкилпероксокомплексов титана и ванадия, для которых имеются рентгеноструктурные данные.



Недавно Бабушкиным с соавторами методами ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии при низкой температуре были достаточно полно охарактеризованы алкилпероксокомплексы титана с различным числом и координацией (η_1 или η_2) алкилпероксолигандов (рис. 3).

С использованием ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{95}Mo , ^{51}V , ^{17}O были охарактеризованы алкилпероксокомплексы, возникающие в каталитических системах $\text{VO}(\text{acac})_2 + t\text{BuOOH}$ и $\text{MoO}_2(\text{acac})_2 + t\text{BuOOH}$ (acac – ацетилацетон). Было установлено, что на начальном этапе реакции комплекса металла с гидропероксидом образуются алкилпероксокомплексы $\text{VO}(\text{acac})_2(\text{OO}t\text{Bu})$ и $\text{MoO}_2(\text{OO}t\text{Bu})_2$. Затем эти алкилпероксокомплексы распадаются, и другие частицы ведут эпоксирирование. Такими частицами в ванадиевой системе являются алкилпероксокомплексы $\text{VO}(\text{OO}t\text{Bu})_2(\text{O}t\text{Bu})$ и $\text{VO}(\text{OO}t\text{Bu})(\text{O}t\text{Bu})_2$. В молибденовой системе алкилпероксокомплекс с предполагаемым строением $\text{MoO}_2(1,2\text{-diolo})(\text{OO}t\text{Bu})$, где 1,2-diolo – *транс*-циклогександиол – побочный продукт эпоксирирования [4].

ГИДРОПЕРОКСОКОМПЛЕКСЫ

Наиболее хорошо изученным представителем гидропероксокомплексов металлов является так называемый активированный блеомицин. Блеомицин (BLM) – известный антибиотик, антиоксидантную активность которого связывают с разрушением молекулы ДНК. Ионы железа(II) и кислород способствуют разрушению молекулы ДНК блеомицином. Такое влияние обусловлено образованием активированного блеомицина – гидропероксокомплекса железа(III) $\text{FeBLM}(\text{OOH})$ (рис. 4).

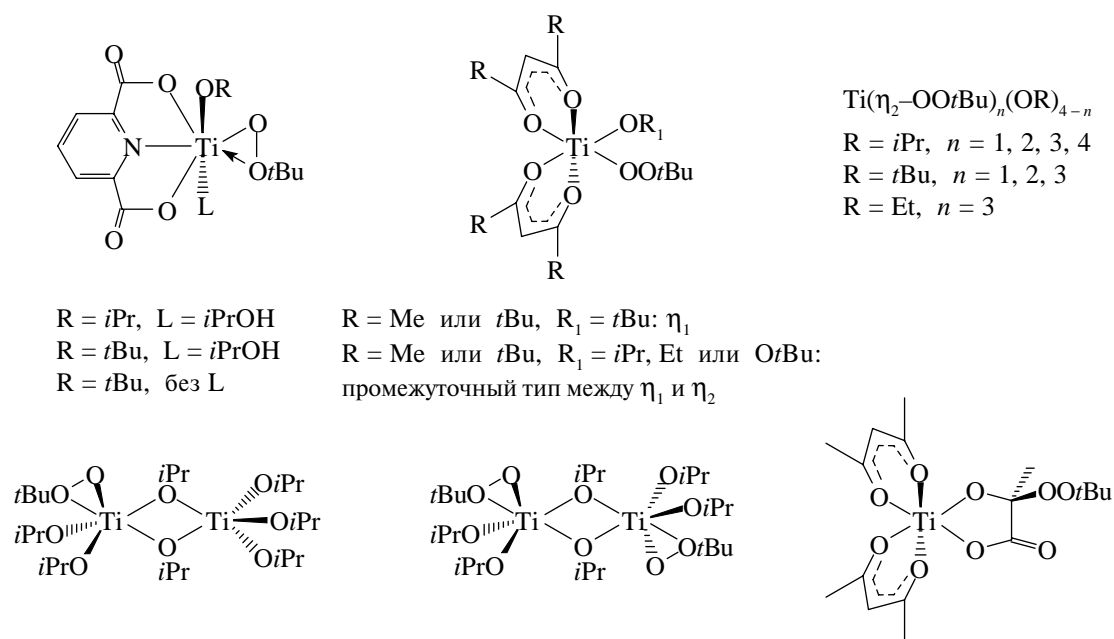


Рис. 3. Структура ряда алкилпероксокомплексов титана по данным 1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии

$FeBLM(OOH)$ неустойчив и распадается с характерным временем 2 мин при $6^\circ C$, $pH = 7,0$. Скорость распада не меняется при добавлении ДНК. Однако продукты распада ДНК накапливаются с характерным временем автораспада $FeBLM(OOH)$ с выходом порядка 50% по отношению к количеству распавшегося $FeBLM(OOH)$. Вероятно, лимитирующей стадией реакции является распад $FeBLM(OOH)$ с образованием оксокомплекса железа, который затем либо быстро отрывает атом водорода от молекулы ДНК, инициируя ее распад, либо реагирует с молекулой $FeBLM$ (автораспад).

Гидропероксокомплексы железа очень неустойчивы. Это осложняет их детектирование и изучение. Од-

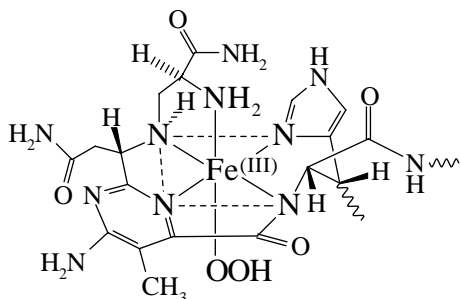


Рис. 4. Предполагаемое строение активированного блеомицина. На схеме представлен только ближайший к атому железа фрагмент молекулы

нако несколько таких частиц были зафиксированы спектральными методами. Некоторые из гидропероксокомплексов, обнаруженных в основном в последние пять лет [4], представлены на рис. 5. Недавно данные о реакционной способности получены для комплексов 10 и 11. Оказалось, что эти комплексы распадаются с характерным временем того же порядка, что и $FeBLM(OOH)$. Так же как в случае активированного блеомицина, добавление субстрата (циклогексана, циклогексена) не влияет на скорость распада 10 и 11. Этот распад инициирует радикальное окисление циклогексена с образованием продуктов аллильного окисления.

Строго говоря, вопрос о роли гидропероксокомплексов железа в окислении остается открытым. В подавляющем большинстве работ этим частицам отводится ключевая роль только на основании их обнаружения в реакционной системе. Надежные аргументы в пользу по крайней мере косвенного участия гидропероксокомплекса железа в окислении получены только для системы активированный блеомицин–ДНК.

За последние годы увеличилось количество работ, в которых детектируются металлоокислородные интермедиаты, о существовании которых ранее только высказывались предположения. Но предстоит еще более трудный этап, который будет состоять в доказательстве того, что обнаруженные частицы – действительно ключевые интермедиаты, через которые идет окисление, а

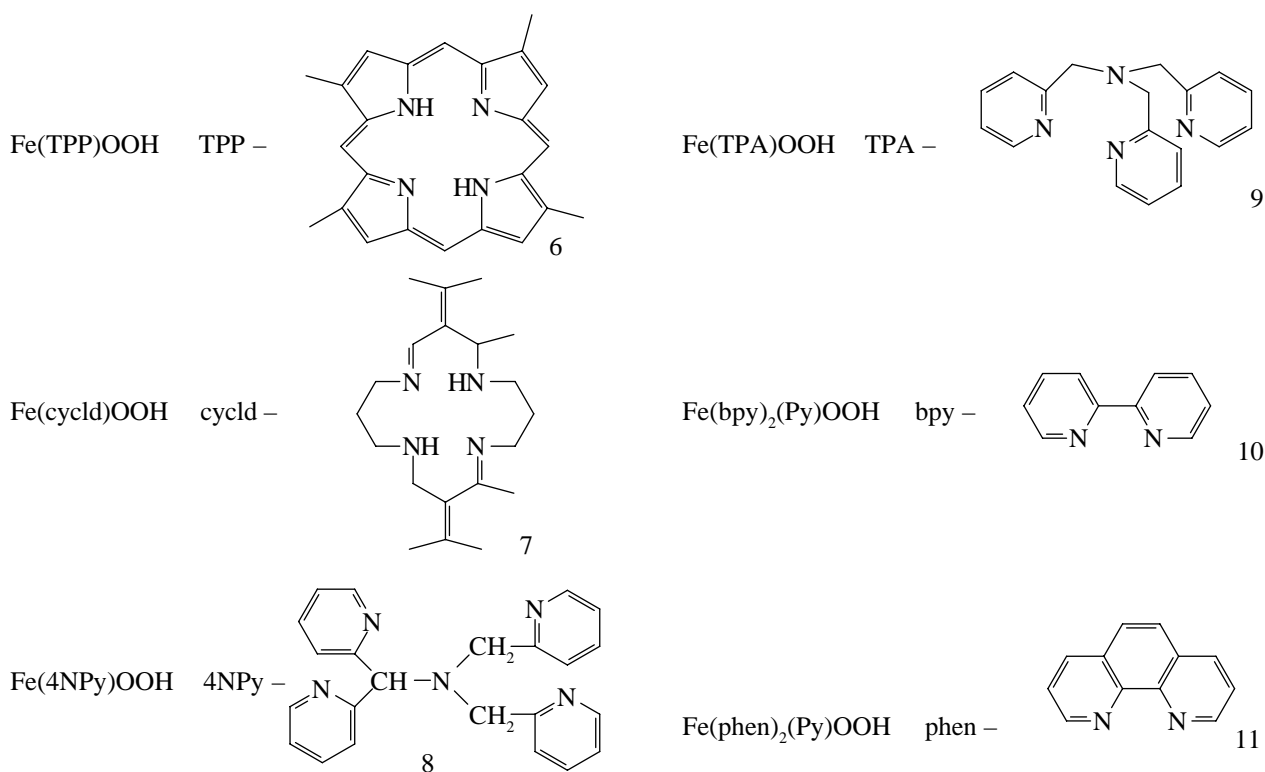


Рис. 5. Гидропероксокомплексы железа, охарактеризованные спектральными методами

не некие неустойчивые побочные продукты сложного процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cook G.K., Mayer J.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1995. Vol. 117. P. 7139–7156.
2. Dalton C.T., Ryan K.M., Wall V.M. et al. // Topics in Catalysis. 1998. Vol. 5. P. 75–91.
3. Карасевич Е.И., Куликова В.С., Шилов А.Е., Штейнман А.А. // Успехи химии. 1998. Т. 67, вып. 4. С. 376–398.
4. Talsi E.P. // New J. Chem. 1997. Vol. 21. P. 709–725.

Рецензент статьи Г.В. Лисичкин

* * *

Евгений Павлович Талзи, доктор химических наук, профессор, зав. лабораторией механизмов каталитических реакций Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН. Область научных интересов – применение ЭПР- и ЯМР-спектроскопии к исследованию механизмов гомогенного катализа. Автор 50 статей.