

МЕХАНИЗМ ГОМОГЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛКАНОВ: РОЛЬ РОДИЙ–АЛКИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Е.Г. Чепайкин^{1*}, А.П. Безрученко¹, Г.Н. Менчикова¹, А.Е. Гехман²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.В. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия.

* echep@ism.ac.ru

Внешнесферный механизм гомогенного окисления алканов (ВШМ), включающий активацию связи С–Н на атомах кислорода оксо- или пероксокомплексов металлов реализуется при действии оксигеназ и химических систем, имитирующих их действие [1]. Известны каталитические системы, действующие по внутрисферному механизму (ВТМ) [2–4]. Такие системы характеризуются способностью катализировать изотопный обмен алканов со средой, который протекает через промежуточное образование металл-алкильных соединений [3, 4]. Могут, однако, существовать системы, способные действовать по обоим типам механизма. К таким системам относятся разработанные нами каталитические системы на основе комплексов Rh и Pd и соединений иода, меди и железа в качестве сокатализаторов [5–7]. Эти системы эффективно катализируют сопряженное окисление алканов и СО молекулярным кислородом. Есть основания предполагать, что в присутствии родий-йодид-хлоридной (Rh-I-Cl) и родий-медь-хлоридной (Rh-Cu-Cl) каталитических систем окисление метана в метанол происходит преимущественно по ВШМ, а окислительное карбонилирование метана в уксусную кислоту – по ВТМ [7].

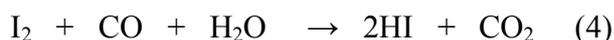
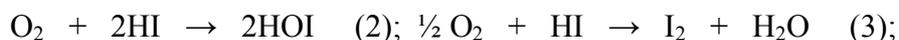
Каталитические системы Rh-I-Cl, Rh-Cu-Cl, и Rh-Fe-Cl, как и системы ряда других авторов, наиболее эффективно действуют в водной трифторуксусной кислоте (Ac₃OH). В работах [2, 8, 9] предполагается, что процесс идёт по механизму ВТМ, а роль кислорода состоит только в реокислении Pd(0) в Pd(II) или Rh(I) в Rh(III). Не учитывается при этом, что Pd(II) и Rh(III) не могут окислить алкан по термодинамическим условиям. Согласно литературным данным и полученным нами ранее результатам [10] можно считать, что активными окислителями являются пероксиды, генерирующиеся из кислорода под действием восстановителей (H₂, CO). Такой процесс идёт с участием сокатализаторов (соединений иода, меди, железа) при катализе комплексами родия или палладия. Помимо упомянутой выше способности систем, действующих по ВТМ, катализировать H/D обмен алканов со средой, эти

системы в присутствии хлор-ионов катализируют окисление алканов в алкил-хлориды (реакция 1) [4]. Реакция идёт исключительно через металл-алкильный интермедиат путем восстановительного элиминирования из внутренней координационной сферы.



При действии систем Rh-I-Cl и Rh-Cu-Cl в реакциях окисления алканов также идентифицируются алкилхлориды, а в присутствии Rh-Cu-Br при окислении н-бутана найдены бутилбромиды. Выход целевых продуктов из метана при увеличении [Cl⁻] в среде Ac₂O/H₂O проходит через максимум при [Cl⁻] = 0.02 M, а затем монотонно снижается [6]. Найдено, что в водной гептафтормасляной кислоте система Rh-Cu-Cl в реакции окисления пропана при 80°C полностью ингибируется при [Cl⁻] = 0.1г-ион/л. При определенной концентрации Cl⁻ наблюдается индукционный период как в реакции окислительной функционализации метана (рис. 1), так и в реакции окисления пропана (рис. 2). Индукционный период, несомненно, связан с переработкой избыточного, выше оптимального количества Cl⁻ в алкилхлориды по реакции 1. Наиболее отчетливо индукционный период при окислительной функционализации метана проявляется при [Cl⁻] = 0.1г-ион/л.

Ранее полученные данные [5] позволяют считать, что в каталитической системе Rh-I-Cl активным окислителем является NOI, образующийся по реакции 2. В системе также происходят реакции 3, 4:



Реакция 3 является побочной, а реакция 4, по которой регенерируется HI, катализируется комплексами родия. Каталитический цикл образования уксусной кислоты в этой системе представлен на схеме 1. В каталитической системе Rh-Cu-Cl одним из активных двухэлектронных окислителей является гидропероксид меди, образующийся по реакции 5.



Гидропероксид меди в процессе сопряженного окисления алкана и CO превращается в CuCl₂, Медь (I) регенерируется из CuCl₂ по реакции 6, а механизм каталитического процесса представлен на схеме 2. Реакция 6 идёт при катализе комплексами родия:



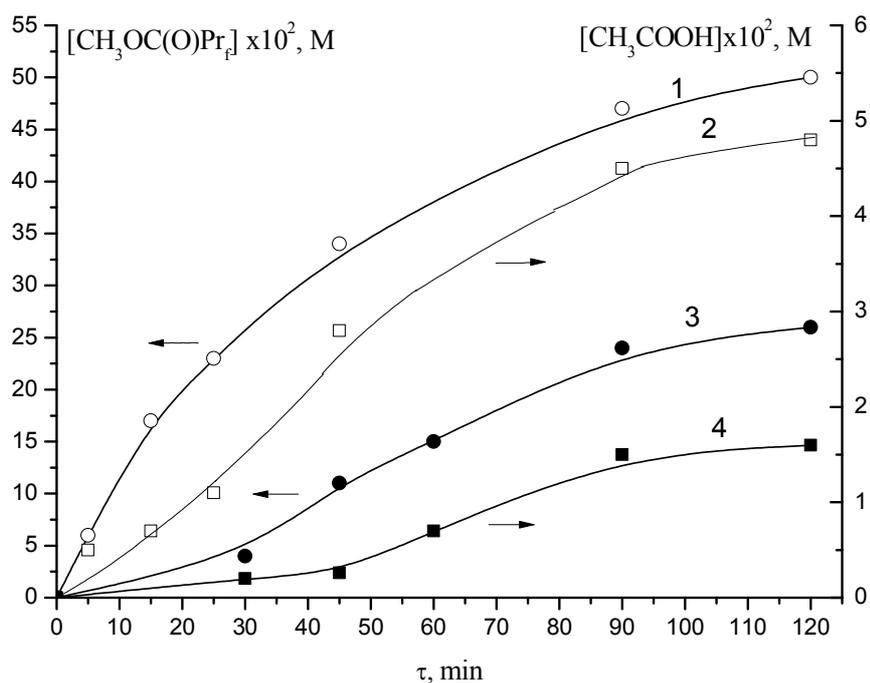


Рис.1. Выход продуктов окислительной функционализации метана в зависимости от времени. $[\text{RhCl}_3] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Cu}(\text{OAc}_f)_2] = 0.1 \text{ M}$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{COOH}/\text{H}_2\text{O} = 4/1$ (мл/мл). $T = 90^\circ\text{C}$. Метан – 60 атм., O_2 – 5.6 атм., CO – 18.4 атм. Кривые 1,2 – $[\text{Cl}]_{\Sigma} = 0.10$ г-ион/л, (\circ – $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{Pr}_f$), (\square – AcOH); Кривые 3,4 – $[\text{Cl}]_{\Sigma} = 0.20$ г-ион/л, (\bullet – $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{Pr}_f$, \blacksquare – AcOH).

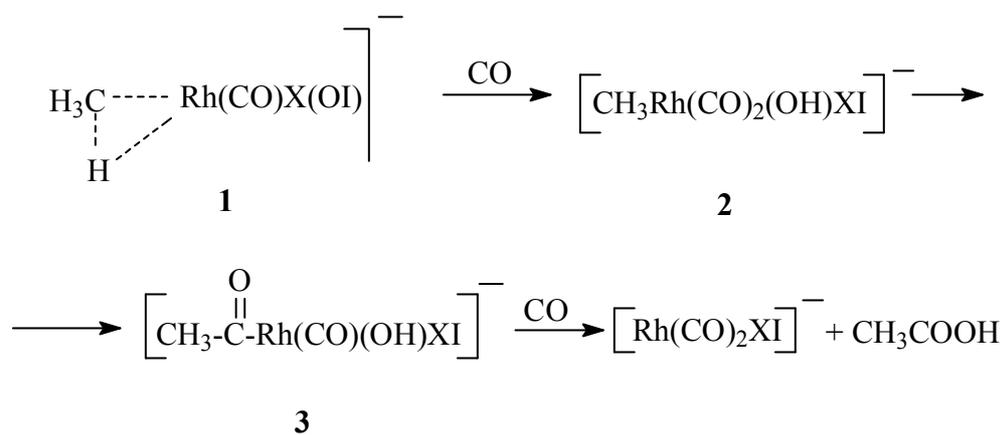


Схема 1. Окислительное карбонилирование метана в присутствии каталитической системы Rh-I-Cl ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$).

В схемах 1, 2 соединения **1** и **4** являются σ -комплексами, в которых активирован метан, а **2** и **5** – метильные комплексы родия. Из ацильных комплексов **3** и **6** образуется CH_3COOH .

В отличие от катализаторов, действующих по ВТМ [3, 4], обсуждаемые системы не катализируют Н/D обмен алканов со средой. Казалось бы, это противоречит образованию интермедиатов родий-алкил. Однако, в силу определённой специфики карбонильных комплексов родия этому факту имеется следующее объяснение. Исследования каталитической системы $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2$ - HI синтеза уксусной кислоты показали, что константа равновесия образования ацильного комплекса составляет $3.2 \cdot 10^3$ при 35°C , а его нагревание в среде $\text{AcOH} - \text{HI} - \text{H}_2\text{O}$ приводит к метилиодиду, но не к метану [11, 12]. Поэтому родий-метильный комплекс в изучаемых нами системах превращается в родий-ацил и далее в уксусную кислоту, а не подвергается гидролизу или ацидолизу с образованием метана.

Отсутствие изотопного обмена пропана со средой нельзя объяснить его окислительным карбонилированием. Такая реакция (образование масляных кислот) в присутствии каталитических систем Rh-I-Cl и Rh-Cu-Cl не протекает ни в среде $\text{Ac}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, ни в среде $\text{Pr}_t\text{COOH-H}_2\text{O}$. По-видимому, образующиеся алкильные комплексы быстро превращаются в спирты (эфир), а не подвергаются карбонилированию или выделению пропана.

Важно также сопоставить связевую селективность при окислении пропана на разработанных каталитических системах с селективностью катализаторов, действующих по ВШМ механизму. Связевая селективность, выраженная как $[i\text{-PrOX}]/n\text{-PrOX}$ ($X = \text{H}, \text{R}_t\text{CO}$), составляет $\approx 1.1 \div 1.5$ для систем Rh-I-Cl и Rh-Cu-Cl . Для катализатора – комплекса Fe, моделирующего действие оксигеназы, эта величина существенно выше и составляет $3.8 \div 6.3$ [13]. Это можно объяснить стерическими и термодинамическими причинами. По механизму ВШМ стерический фактор имеет меньшее значение, чем термодинамический. Поэтому пропан реагирует преимущественно по более слабым вторичным связям С–Н. Взаимодействие атомов водорода первичных связей С–Н с комплексом металла и образование интермедиатов металл-алкил определяется стерическими факторами. Поэтому при окислении пропана на каталитических системах Rh-I-Cl и Rh-Cu-Cl в определенной мере реализуется механизм ВТМ. По соотношению скорости образования уксусной кислоты и метанола при окислительном карбонилировании и окислении метана можно оценить вклад

механизма ВТМ в активацию метана. В системе Rh-Cu-Cl это соотношение составляет ≈ 0.2 [6], а в системе Rh-I-Cl ≈ 0.17 в среде AcOH-H₂O [5] и ≈ 0.13 в среде Pr₁COOH-H₂O [2].

Таким образом, активация и окислительная функционализация алканов в присутствии гомогенных каталитических систем, включающих соединения родия и редокс-катализаторы в водных перфторированных кислотах, частично происходит путем образования родий-алкильных интермедиатов. Вклад этого маршрута зависит от условий проведения процесса, природы алкана и перфторкарбоновой кислоты.

Литература

- [1] A.E. Shilov. *Metals Complexes in Biomimetics Chemical Reactions*, CRC Press, Boca Raton, New-York, 1997.
- [2] A. Sen, *Acc. Chem. Res.* 31, (1998) 550-557.
- [3] R.A. Periana, D.J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Saton, H. Fujii, *Science*, 280, (1998) 560–563.
- [4] А.Е. Шилов, Г.Б. Шульпин, *Активация и каталитические реакции углеводородов*, Москва, «Наука», (1995) с.163-195.
- [5] E.G. Cheraikin, A.P. Bezruchenko, A.A. Leshcheva, G.N. Boiko, I.V. Kuzmenkov, E.H. Grigoryan., A.E. Shilov, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 169, (2001) 89-98.
- [6] Е.Г. Чепайкин, А.П. Безрученко, А.А. Лещева, *Кинетика и катализ*, 43, (2002) 550-557.
- [7] Е.Г. Чепайкин, А.П. Безрученко, Г.Н. Бойко, А.Е. Гехман, И.И. Моисеев, *Кинетика и катализ*, 47, (2006) 16-23.
- [8] Z. An, X. Pan, X. Liu, X. Han, X. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, (2006) 16028-16029.
- [9] J. Yuan, Y. Wang, C. Hao, *Catal. Lett.*, 143, (2013) 610-615.
- [10] Е.Г. Чепайкин, *Успехи химии*, 80, (2011) 384-415
- [11] T.W. Dekleva, D. Forster, *Adv. Catal.*, 34, (1986) 81-130
- [12] P.M. Maitlis, A. Haynes, G.J. Sunley, M.J. Howard. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1996) 2187-2196.
- [13] C.W. Tse, T.W.S. Chow, Z. Guo, N.K. Lee, J.S. Huang, C.M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, (2014) 798-803.