

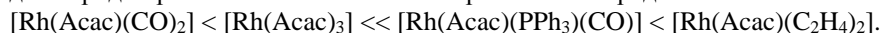
О.І. Макота, Л.В. Булгакова, Ю.Б. Трач
Національний університет "Львівська політехніка",
вул. С. Бандери, 12, 79013, м. Львів, Україна

ВПЛИВ ПРИРОДИ ЛІГАНДІВ НА КАТАЛІТИЧНУ АКТИВНІСТЬ РОДІЙОРГАНІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ У РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ ОКТЕНУ-1 МОЛЕКУЛЯРНИМ КИСНЕМ

Родійорганічні комплекси привертають особливу увагу як каталізатори, які використовуються в процесі окиснення ненасичених сполук молекулярним киснем. Це зумовлено широким діапазоном можливих ступенів окиснення (II–VIII), які можуть бути наявні в різних інтермедіатах сполук родію, що відповідають за відповідні окиснювальні перетворення. Вагомим фактором, що посилює привабливість родійорганічних комплексів, є можливість синтезувати комплекси з різноманітними органічними лігандами, що дає змогу впливати на природу і, відповідно, каталітичну активність даних сполук в процесі окиснення.

В даній роботі досліджено вплив природи лігандів на каталітичну активність родійорганічних комплексів: $[\text{Rh}(\text{Acac})_3]$, $[\text{Rh}(\text{Acac})(\text{CO})_2]$, $[\text{Rh}(\text{Acac})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$, $[\text{Rh}(\text{Acac})(\text{PPh}_3)(\text{CO})]$, де Acac – однозарядний залишок ацетилацетону, в реакції окиснення октену-1 молекулярним киснем. Процес проводили за наявності в реакційній системі гомогенного ініціатора процесу окиснення – гідропероксиду третбутилу при температурі 60 °С.

Показано, що каталітична активність вивчених родійорганічних комплексів в реакції рідиннофазного окислення октену-1 молекулярним киснем є різною і визначається природою лігандів, що входять до складу каталізатора. Найвищу каталітичну активність в процесі окиснення октену-1 проявляє $[\text{Rh}(\text{Acac})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$. Висока каталітична активність в процесі окиснення спостерігається також і у випадку $[\text{Rh}(\text{Acac})(\text{PPh}_3)(\text{CO})]$. Найнижчу каталітичну активність у процесі окиснення октену-1 проявляє $[\text{Rh}(\text{Acac})(\text{CO})_2]$. У порядку зростання каталітичної активності у процесі окиснення октену-1 молекулярним киснем досліджені родійорганічні комплекси можна розмістити в ряд:



З одержаних результатів випливає, що заміна в родійорганічній комплексній сполуці двох однозарядних залишків ацетилацетону, на дві карбонільні групи приводить до зменшення каталітичної активності родійорганічного комплексу в процесі окиснення октену-1 молекулярним киснем, що вказує на інгібуючий вплив цього ліганду. В той же час, заміна двох лігандів Acac на два нуклеофільні ліганди етилену C_2H_4 сприяє протіканню процесу окиснення октену-1 внаслідок підвищення каталітичної активності родійорганічного комплексу. Слід зауважити, що наявність у родієвому комплексі трифенілфосфін ліганду PPh_3 з яскраво вираженим нуклеофільним характером приводить до значного зростання каталітичної активності в процесі окиснення, навіть не зважаючи на інгібуючий вплив CO ліганду. Виходячи з цього можна зробити висновок, що нуклеофільні ліганди підвищують каталітичну активність родійорганічних комплексів в реакції окиснення октену-1 молекулярним киснем.

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