

УДК 54.057:547.1:544.02:544.4

АКТИВНОСТЬ НОВОГО КОМПЛЕКСА ХРОМА(III) С ПЕНТАДЕНТАТНЫМ ОСНОВАНИЕМ ШИФФА СО СВЯЗЫВАЮЩИМ УЗЛОМ (N₃O₂) В РЕАКЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С ПРОПИЛЕНОКСИДОМ

© 2021 г. О. М. Чуканова^{a, *}, Т. А. Баженова^a, О. Г. Шеверденкина^a, Ю. В. Манакин^a,
И. А. Якушев^b, А. Б. Корнев^a, И. В. Седов^{a, c}

^aФГБУН Институт проблем химической физики РАН, просп. Акад. Семенова, 1, Черноголовка, 142432 Россия

^bФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия

^cФГБОУ ВПО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет фундаментальной
физико-химической инженерии, ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр. 51, Москва, 119991 Россия

*e-mail: olchukan@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 11.01.2021 г.

После доработки 03.02.2021 г.

Принята к публикации 04.02.2021 г.

Реакция диоксида углерода с пропиленоксидом проведена в присутствии нового пентадентатного комплекса хрома дихлоро[2,6-диацетилпиридин бис-(4-*трет*-бутилбензоилгидразон)] хром(III). Изучена кинетика реакции при изменении ее условий (температура, давление, концентрация катализатора). Найлены оптимальные условия синтеза циклического карбоната в присутствии нового комплекса хрома. Определено значение эффективной энергии активации формирования циклического карбоната. Активность катализатора в значительной степени определяется природой заместителя R в лиганде 2,6-диацетилпиридин бис-(4-R-бензоилгидразон).

Ключевые слова: диоксид углерода, катализаторы, кинетика, комплекс хрома, пропиленоксид

DOI: 10.31857/S0453881121030011

ВВЕДЕНИЕ

Реакции CO₂ с эпоксидами различного строения, приводящие к образованию циклических карбонатов или поликарбонатов, протекают в присутствии катализаторов [1, 2], среди которых наибольшей активностью и селективностью обладают системы на основе комплексов металлов с органическими лигандами. Циклические карбонаты находят широкое применение, в том числе, в качестве интермедиатов в синтезе фармацевтических препаратов, пластиков, электролитов в литий-ионных аккумуляторах, а также альтернативных традиционным нетоксичных растворителей. Поликарбонаты могут использоваться как биоразлагаемые и биосовместимые полимерные материалы. Комплексы хрома, кобальта, алюминия, цинка, и др. металлов являются катализато-

рами в реакции CO₂ с эпоксидами [1, 2]. Наиболее широко применяются комплексы с тетрадентатными лигандами саленового (N₂O₂) типа, например, с лигандом бис(3,5-дитретбутилсалицилиден)-1,2-диаминоциклогексан) [2].

В последнее время в литературе появилось довольно много работ по синтезу и изучению строения и свойств семикоординационных пентагонально-бипирамидальных (ПБП) комплексов переходных металлов (Co, Ni, редкоземельные элементы) с пентадентатными основаниями Шиффа с плоским хелатным кольцом (N₃O₂) типа. Это связано с тем, что экспериментальное и теоретическое исследование семикоординационных металлических центров с пентагонально-бипирамидальной D_{5h} локальной симметрией показало: такие центры являются перселективными анизотропными спиновыми носителями и могут быть использованы в качестве строительных блоков для создания новых материалов, проявляющих свойства мономолекулярных магнитов [3].

Количество комплексов хрома(III) с геометрией ПБП очень ограничено. В литературе имеется

Сокращения и обозначения: ПБП – пентагонально-бипирамидальная геометрия комплекса; PPNCl – бис-(трифенилфосфин)иминия хлорид; PO – пропиленоксид; НПВО – нарушенное полное внутреннее отражение; TOF – число оборотов реакции; PC – поликарбонат; CC – циклический карбонат.

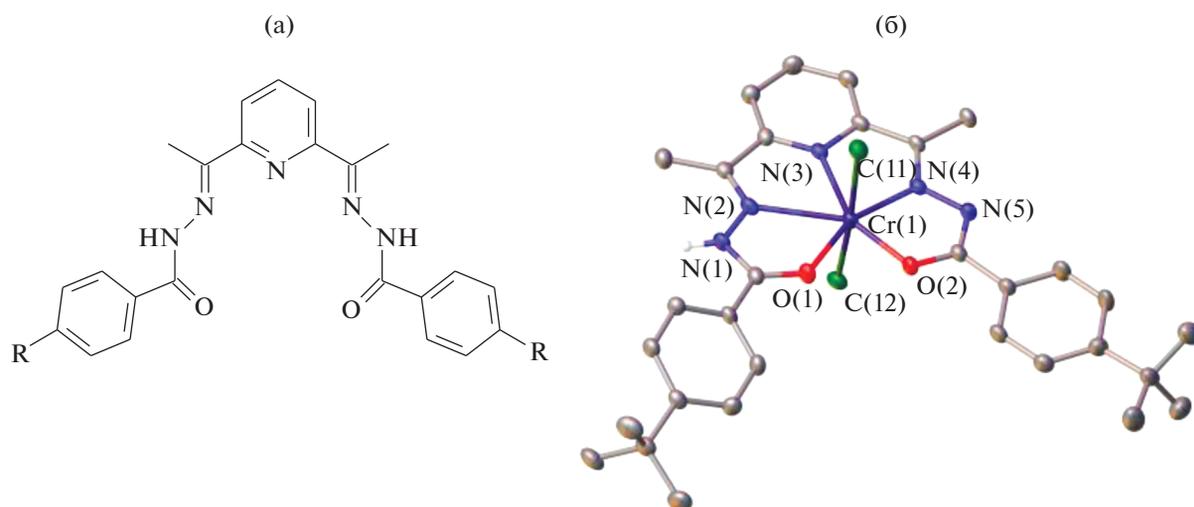


Рис. 1. Схема плоского пентадентатного лиганда с открытым циклом на основе 2,6-диацетилпиридина (а) и структура комплекса $L1CrCl_2$ (б).

лишь несколько сообщений о структурно охарактеризованных ПБП-комплексах хрома с пентадентатными (N_3O_2) основаниями Шиффа [4, 5].

Возможность применения комплексов металлов с пентадентатными (N_3O_2) лигандами в реакции CO_2 с эпоксидами до настоящего времени не исследовалась. Хотя, поскольку такие комплексы химически схожи с комплексами $Cr(III)$ с тетрадентатными основаниями Шиффа селенового (N_2O_2) типа, есть основания полагать, что они тоже могут выступать в качестве катализаторов в реакциях CO_2 с эпоксидами, причем за счет изменения геометрии и электронного строения активного центра может быть изменена скорость и специфичность катализируемой реакции.

Нами были синтезированы новые комплексы хрома с неописанными ранее пентадентатными лигандами со связывающим узлом (N_3O_2), 2,6-диацетилпиридин бис-(4-*R*-бензоилгидразон) с заместителями *R* в *para*-положении фенильных колец лиганда ($R = 'Bu, L1, OMe, L2$), см. рис. 1а. Представляло интерес изучить возможность применения этих комплексов как катализаторов в реакции CO_2 с эпоксидами, а также сопоставить особенности протекания процесса в присутствии новых комплексов и известных селеновых аналогов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

2,6-Диацетилпиридин, $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, 4-трет-бутилбензойная кислота, тионилхлорид, гидразингидрат (50–60% N_2H_4) были приобретены из коммерческих источников и использовались без дополнительной очистки.

Сокатализатор бис-(трифенилфосфин)иминия хлорид **PPNCI** получен от “Strem Chemicals”. Пропиленоксид (**PO**) (“Sigma-Aldrich”) осушали перегонкой над CaH_2 . CO_2 (99.8%) получен от фирмы “Линде Газ”.

Инфракрасные спектры регистрировали с помощью инфракрасного спектрометра Spectrum 100 (“Perkin Elmer”, США) с Фурье-преобразованием.

Элементный анализ выполнен в аналитическом отделе Института проблем химической физики РАН на приборе Vario Micro cube (“Elementar Analysensysteme GmbH”, Германия).

Спектры 1H ЯМР регистрировали на приборе AVANCE III 500-MHz (“Bruker” Германия), растворяя образцы в $CDCl_3$.

Синтез лиганда

Для синтеза лиганда метил-4-трет-бутилбензоат получали из 4-трет-бутилбензойной кислоты, метанола и тионилхлорида [6] с выходом 85%, гидразид 4-трет-бутилбензойной кислоты получали с выходом 75% из метил-4-трет-бутилбензоата и гидразингидрата в метаноле в соответствии с ранее опубликованной процедурой [7]. Лиганд 2,6-диацетилпиридин бис-(4-трет-бутилбензоилгидразон), **L1**, был получен реакцией кетон-гидразиновой конденсации между одним эквивалентом 2,6-диацетилпиридина и двумя эквивалентами гидразида 4-трет-бутилбензойной кислоты в 96% этаноле подобно ранее описанной методике [8]. Выход составлял более 90%.

Синтез комплекса

К смеси $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.392 г, 1.47 ммоль) и L1 (0.75 г, 1.47 ммоль) в круглодонной колбе, снабженной магнитной мешалкой, добавляли абсолютный ацетонитрил (40 мл). Реакционную смесь перемешивали при 70°C в течение часа. Раствор вначале приобретал темно-зеленую окраску за счет частичного растворения соли хрома, а затем цвет менялся на коричневый, при этом соль хрома и лиганд полностью растворялись. Через час реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и фильтровали через стеклянный фильтр Шотта от небольшого осадка. Раствор оставляли при температуре –18°C на 12 ч. Из раствора выпадали светло-коричневые кристаллы комплекса L1CrCl_2 . Раствор декантировали, кристаллы промывали диэтиловым эфиром и сушили в вакууме. Выход: 0.42 г, 0.66 ммоль (45%). Найденные значения содержания элементов для синтезированного соединения составили (%): С – 58.05; Н – 5.81; N – 10.68. Расчетные значения содержания элементов для $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{CrN}_5\text{O}_2$ равны (%): С – 58.77; Н – 5.69; N – 11.06. Данные FT-IR (НПВО), ν_{max} (см^{-1}): 371 с., 524 с., 551 с., 682 с., 846 ср., 921 ср., 1075 ср., 1127 с., 1166 с., 1190 с., 1269 с., 1314 с., 1386 с., 1435 ср., 1458 ср., 1491 ср., 1529 с., 1557 с., 1590 ср., 1605 с., 2867 с., 2902 с., 2960 с., 3068 сл. Монокристаллы комплекса для проведения рентгеноструктурного анализа получали путем наслаивания диэтилового эфира на раствор полученных кристаллов в хлористом метиле.

Синтез лигандов 2,6-диацетилпиридин бис(бензоилгидразон) (L), 2,6-диацетилпиридин бис-(4-метоксибензоилгидразон) (L2) и комплексов LCrCl_2 , L2CrCl_2 проводили аналогично описанной выше методике.

Рентгеноструктурный анализ

Данные рентгеновской дифракции для комплекса L1CrCl_2 получены на дифрактометре D8 Venture (“Bruker”, Германия) в режиме φ - и ω -сканирования в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН при температуре 100 К ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, микрофокусный источник рентгеновского излучения Incoatec $\mu\text{S 3.0}$). Первичное индицирование, уточнение параметров элементарной ячейки и интегрирование отражений производили с использованием пакета программ Bruker APEX3 [9]. Поправку на поглощение интенсивности отражений производили по программе SADABS [9]. Структуру расшифровывали прямыми методами и уточняли полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Остаточная электронная плотность, относящаяся к разупорядоченному нейтральному

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры комплекса L1CrCl_2

Параметр	L1CrCl_2
Эмпирическая формула	$\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{CrN}_5\text{O}_2$
Формульная масса, г/моль	633.55
Размеры кристалла, мм	$0.070 \times 0.050 \times 0.030$
Темп. кристалла, К	100(2)
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/c$
Параметры ячейки, Å^* и град ^{**°}	$a = 22.9185(12)^*$ $b = 19.4153(10)^*$ $c = 7.4685(4)^*$ $\beta = 90.727(2)^{**}$
$V, \text{Å}^3$	3323.0(3)
$Z (Z')$	4
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1.266
$\mu, \text{мм}^{-1}$	0.539
$F(000)$	1324
$\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}, \text{град}$	2.064/28.766
Интервалы индексов отражений	$-30 \leq h \leq 30;$ $-26 \leq k \leq 26;$ $-10 \leq l \leq 10$
Измерено отражений	48741
Независимых отражений (R_{int})	8603 (0.0801)
R -факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0534,$ $wR_2 = 0.1256$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0883,$ $wR_2 = 0.1410$
GOOF	1.020
$T_{\text{max}}/T_{\text{min}}$	0.7458/0.6400
Остаточная электронная плотность (min/max), $e \times \text{Å}^{-3}$	0.925/–0.797

растворителю, удалена при помощи процедуры SQUEEZE в программе PLATON [10]. Атомы водорода помещали в рассчитанные положения и уточняли в модели “наездника” с $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5 \times U_{\text{eq}}(\text{C})$ для атомов водорода метильных групп и $1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C})$ для остальных атомов водорода.

Расчеты выполнены с помощью программного пакета SHELXTL [11] в среде визуализации и обработки структурных данных OLEX2 [12]. Кристаллографические данные для соединения L1CrCl_2 депонированы в Кембриджском Центре кристаллографических данных CCDC № 2051001 (http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Основные сведения о структуре комплекса и параметрах уточнения приведены в табл. 1.

Таблица 2. Некоторые межатомные расстояния и углы в комплексе $L1CrCl_2$

Расстояние	Значение, Å
Cr(1)–N(3)	2.232(2)
Cr(1)–O(2)	1.9427(19)
Cr(1)–Cl(1)	2.3285(8)
Cr(1)–O(1)	2.1402(18)
Cr(1)–N(2)	2.432(2)
Cr(1)–N(4)	2.021(2)
Cr(1)–Cl(2)	2.3136(8)
Углы	Значение, °
O(2)–Cr(1)–N(4)	77.90(8)
O(2)–Cr(1)–O(1)	77.57(7)
N(4)–Cr(1)–N(3)	73.33(8)
O(2)–Cr(1)–Cl(2)	91.85(6)
N(4)–Cr(1)–Cl(2)	90.28(7)
O(1)–Cr(1)–Cl(2)	93.32(6)
N(3)–Cr(1)–Cl(2)	86.95(6)
O(2)–Cr(1)–Cl(1)	94.71(6)
N(4)–Cr(1)–Cl(1)	88.24(6)
O(1)–Cr(1)–Cl(1)	90.95(6)
N(3)–Cr(1)–Cl(1)	85.89(6)

Реакция CO_2 с пропиленоксидом

Катализатор $L1CrCl_2$ и сокатализатор $PPNCl$ в нужной пропорции растворяли в пропиленоксиде (3.5–4.5 мл) в атмосфере аргона и перемешивали в течение 15 мин. Концентрацию катализатора варьировали в диапазоне $(3–9.2) \times 10^{-3}$ моль/л. Раствор переливали в предварительно откачанный металлический реактор объемом 0.1 л, снабженный магнитной мешалкой, в атмосфере CO_2 . В реакторе поднимали давление подачей CO_2 и подключали нагретый до необходимой температуры термостат. В ходе реакции поддерживали постоянное давление. Кинетику расхода CO_2 регистрировали, измеряя давление CO_2 в калиброванной мерной емкости, соединенной с реактором. Количество CO_2 рассчитывали по градуировочной кривой, выражающей зависимость массы CO_2 от давления в мерной емкости. Реакцию заканчивали, охлаждая реактор до комнатной температуры и сбрасывая давление. Небольшое количество реакционной смеси отбирали из реактора и регистрировали спектр 1H ЯМР. Относительное содержание пропиленоксида, израсходованного в образование продуктов, рассчитывали по спектрам ЯМР 1H . 1H ЯМР ($CDCl_3$, 500 МГц), м. д.: циклический карбонат: 1.49, 1.51 (д, 3H, CH_3); 4.02, 4.03, 4.05 (дд, 1H, CH_2);

4.55, 4.56, 4.58 (дд, 1H, CH_2);

4.86 (м, 1H, CH);

сополимер: 1.33, 1.35 (д, 3H, CH_3);

4.11–4.30 (м, 2H, CH_2);

5.01 (м, 1H, CH).

Для определения растворимости CO_2 в пропиленоксиде проводили две серии экспериментов, вводя в реактор 10 или 20 мл пропиленоксида и измеряя мерным объемом общее количество CO_2 в реакторе при давлении 0.7 МПа при различных температурах. Расчет растворимости CO_2 в пропиленоксиде осуществляли по разнице полученных значений для 10 или 20 мл пропиленоксида, вводя поправки на изменение объема CO_2 в газовой фазе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и кристаллическая структура катализатора

Взаимодействие соли $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ с плоским пентадентатным лигандом со связывающим узлом (N_3O_2), рис. 1а, в среде ацетонитрила приводит к образованию нейтрального семикоординационного комплекса $L1CrCl_2$ с умеренным выходом, до 50% на взятую соль хрома(III). Строение комплекса установлено методом монокристаллической дифрактометрии. Комплекс кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P21/c$. На рис. 1б приведена молекулярная структура комплекса $L1CrCl_2$.

В структуре комплекса координационное число центрального атома хрома равняется 7. Атом хрома находится в окружении трех атомов азота и двух атомов кислорода пентадентатного хелатного лиганда в экваториальной плоскости, причем один атом азота N5 депротонирован, и общий заряд лиганда равен -1 . В аксиальных положениях его координационное окружение дополняют два иона Cl^- , и таким образом хром находится в слабо искаженном пентагонально-бипирамидальном координационном окружении. Некоторые межатомные расстояния и углы приведены в табл. 2.

В этом соединении экваториальный пентадентатный лиганд прочно связан с металлом, в то время как аксиальные лиганды Cl^- легко вступают в реакции замещения. Лабильность аксиальных лигандов и возможность легкого замещения их другими однозарядными или нейтральными малыми молекулами при сохранении симметрии кристаллического поля вокруг ионов $Cr(III)$, по-видимому, важно для проявления ими каталитической активности в реакции CO_2 с эпоксидами.

Кинетика реакции CO_2 с пропиленоксидом

Сравнение активности различных каталитических систем в реакциях CO_2 с эпоксидами проводят, используя параметр TOF, который рассчитывают по количеству молей эпоксида, вступившего в реакцию, в расчете на моль катализатора за час. TOF определяют, как правило, измеряя выход продуктов реакции. Значения TOF (ч^{-1}) изменяются в широком диапазоне от нескольких единиц до нескольких тысяч в зависимости от состава каталитической системы (строения комплекса, типа сокатализатора), природы эпоксида, условий проведения реакции (температура, давление, соотношение сокатализатор/катализатор). В настоящее время широкий круг комплексов Co, Cr, Zn, Al, Fe, Ti и др. металлов с различными лигандами применяется в реакциях CO_2 с эпоксидами, они описаны в обзорах [1, 2]. В разных работах сведения о значениях TOF для одной и той же каталитической системы могут отличаться довольно значительно, так как данные получают в различных условиях проведения процессов.

Реакция CO_2 с пропиленоксидом протекает с наибольшей скоростью по сравнению с другими эпоксидами [1], поэтому она используется как модельная для сравнения активности различных каталитических систем. В ходе реакции возможно образование двух продуктов: поликарбоната (PC) и циклического карбоната (CC) (схема 1):

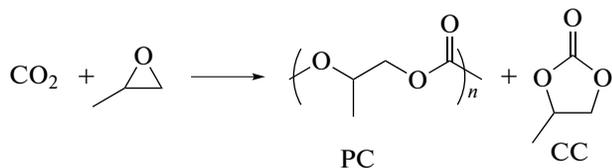


Схема 1. Общая схема реакции CO_2 с пропиленоксидом.

Для ускорения реакции ее проводят в присутствии катализатора и сокатализатора. Среди сокатализаторов наиболее широко используются соли четвертичного аммония [2]. В настоящей работе в качестве сокатализатора применили известную соль PPNCl , чтобы сопоставить кинетические параметры реакции, протекающей в присутствии нового комплекса и известных из литературы аналогов. Данных о кинетике процессов CO_2 с эпоксидами в литературе мало, в некоторых работах исследовалось накопление продуктов в ходе реакции с применением ИК-спектроскопии. В представленной работе кинетику изучали по поглощению CO_2 в ходе реакции, эта методика не используется другими авторами. Одной из главных задач было исследование кинетики реакции CO_2 с пропиленоксидом в присутствии комплекса L1CrCl_2 при изменении условий ее протекания, а также измерение энергетических параметров реакции. Реакцию проводили в диа-

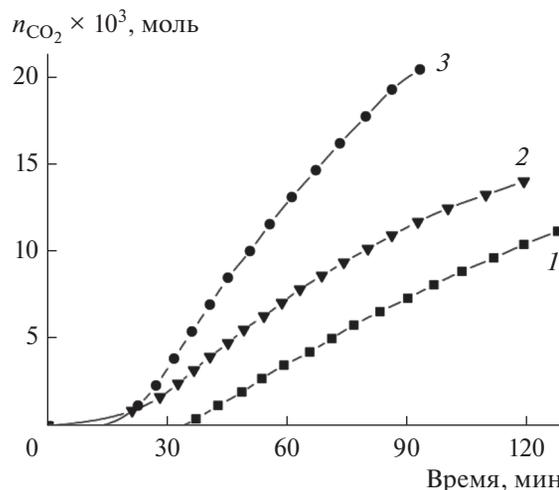


Рис. 2. Зависимость количества поглощенного CO_2 от времени при различных концентрациях катализатора L1CrCl_2 : 3.6×10^{-3} (1), 6.4×10^{-3} (2) и 9.2×10^{-3} моль/л (3). $P_{\text{CO}_2} = 0.7$ МПа, $T = 75^\circ\text{C}$, $[\text{PPNCl}]/[\text{L1CrCl}_2] = 2$.

пазоне температур $60\text{--}85^\circ\text{C}$, давлений $0.5\text{--}1.1$ МПа, при различных соотношениях сокатализатор/катализатор и концентрациях комплекса.

На рис. 2 показаны типичные для данной системы кинетические кривые, полученные при варьировании концентрации катализатора и соотношении сокатализатор/катализатор, равном 2.

Зависимость поглощения CO_2 от времени носит S-образный характер. Начальный период характеризуется низкой скоростью, затем реакция протекает при постоянной скорости до конверсии эпоксида около 20%, после чего реакция постепенно замедляется. Замедление может быть связано с накоплением продукта, в котором растворимость CO_2 ниже, чем в исходном РО. Для сопоставления полученных нами результатов с литературными мы рассчитывали в единицах TOF скорость реакции на стационарном участке.

Как видно из рис. 3, с ростом концентрации от 3×10^{-3} до 9.2×10^{-3} моль/л значения TOF в среднем изменяются незначительно (наблюдается уменьшение TOF на 5%). Первый порядок реакции по катализатору в широком диапазоне его концентраций свидетельствует в пользу моноцентрового механизма активации процесса. Ранее при изучении кинетики реакции CO_2 с пропиленоксидом в присутствии селенового комплекса мы наблюдали изменение порядка реакции по катализатору от второго к первому с ростом концентрации катализатора [13]. Бицентрический механизм активации процесса в присутствии селеновых комплексов отмечен и в других работах [14, 15]. Полученные нами результаты говорят о том, что реакция в присутствии комплек-

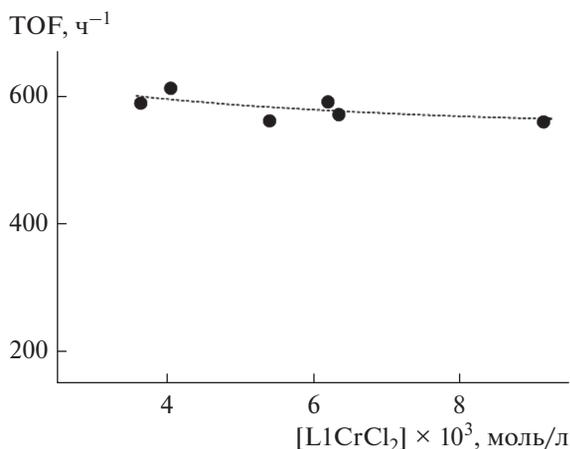


Рис. 3. Изменение скорости реакции в единицах TOF с концентрацией катализатора. $P_{\text{CO}_2} = 0.7$ МПа, $T = 75^\circ\text{C}$, $[\text{PPNCl}]/[\text{L1CrCl}_2] = 2$.

са L1CrCl_2 протекает по моноцентровому механизму, а каталитическая система сохраняет активность при низких концентрациях.

Известно, что селективность процесса определяется главным образом типом катализатора (составом лиганда, природой металла), но на нее влияют и другие факторы, например, соотношение сокатализатор/катализатор. Как правило, с ростом этого соотношения увеличивается доля циклического карбоната в продуктах реакции [15]. В присутствии комплекса L1CrCl_2 наблюдается в основном образование циклического карбоната. При проведении реакции с соотношением сокатализатор/катализатор < 1 в продуктах ре-

акции обнаруживается небольшое количество сополимера (рис. 4).

С ростом соотношения $[\text{PPNCl}]/[\text{L1CrCl}_2]$ возрастает скорость процесса (рис. 4а). При соотношении, равном 2, скорость достигает максимального значения и далее практически не изменяется. Селективность реакции (f) рассчитывали из ЯМР-спектров продуктов реакции, сравнивая количество эпоксида, израсходованного на образование циклического карбоната, и суммарное количество эпоксида, израсходованного на образование обоих продуктов реакции:

$$f = n_{\text{PO,CC}} / (n_{\text{PO,CC}} + n_{\text{PO,PC}}).$$

При $[\text{PPNCl}]/[\text{L1CrCl}_2] = 0.5$ наблюдается появление двух продуктов – как полимерного, так и циклического (рис. 4б). При $[\text{PPNCl}]/[\text{L1CrCl}_2] = 1$ доля эпоксида, израсходованного на образование циклического карбоната, высока и составляет 0.98, а при соотношении 2 и выше в присутствии комплекса L1CrCl_2 реакция протекает селективно в сторону образования циклического карбоната.

Скорость реакции эпоксидов с CO_2 , как правило, увеличивается с ростом давления в системе. При повышении давления до 0.7 МПа, действительно, значение TOF растет (рис. 5). Однако далее с повышением давления до 1.1 МПа скорость реакции постепенно уменьшается. Экстремальный характер зависимости производительности каталитической системы от давления CO_2 отмечали также и ранее при применении различных катализаторов. Например, наибольший выход циклического карбоната в присутствии комплекса хрома селенового типа 1,2-дифенил-этилендиамин-бис(3,5-дитретбутилсалицилиден) хром(III) хлорид (сокатализатор диметиламинопиридин) в

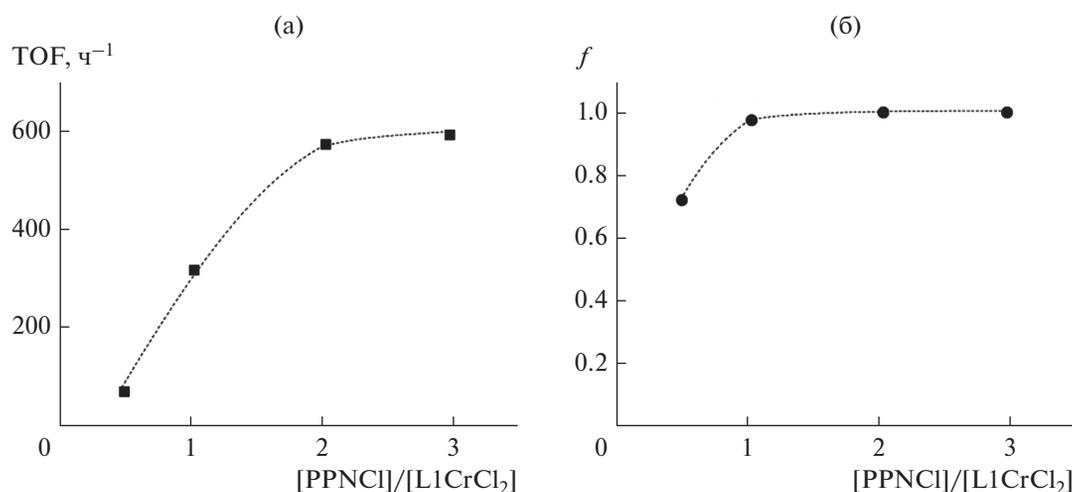


Рис. 4. Зависимости скорости (а) и селективности (б) реакции от соотношения сокатализатор/катализатор. $P_{\text{CO}_2} = 0.7$ МПа, $T = 75^\circ\text{C}$, $[\text{L1CrCl}_2] = (6-8) \times 10^{-3}$ моль/л.

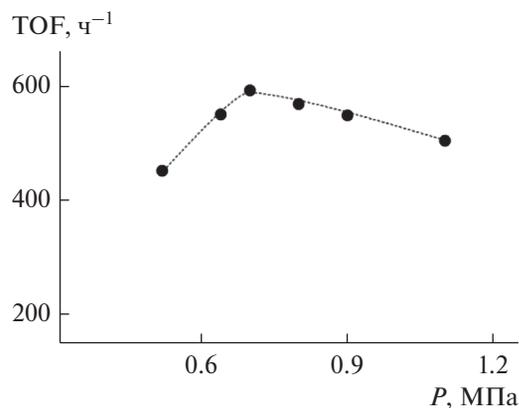


Рис. 5. Изменение скорости процесса в единицах TOF с давлением CO_2 . $T = 75^\circ\text{C}$, $[\text{PPNCl}]/[\text{LiCrCl}_2] = 2$, $[\text{LiCrCl}_2] = (6-8) \times 10^{-3}$ моль/л.

работе [16] был получен при давлении CO_2 , равном 0.4 МПа. Снижение скорости реакции с ростом давления CO_2 в диапазоне 0.7–1.1 МПа может быть связано с конкуренцией между CO_2 и эпоксидом при координации к активному центру катализатора, но для определенных выводов необходимы дополнительные исследования.

Таким образом, были выявлены оптимальные условия селективного синтеза циклического карбоната в присутствии комплекса LiCrCl_2 : давление CO_2 – 0.7 МПа, соотношение сокатализатор/катализатор – 2. В этих условиях проведено определение эффективной энергии активации процесса. С ростом температуры скорость реакции увеличивается. В общем виде зависимость скорости от температуры описывается уравнением:

$$w = k \times [\text{LiCrCl}_2] \times [\text{PO}] \times [\text{CO}_2]_{\text{PO}},$$

где $[\text{CO}_2]_{\text{PO}}$ – концентрация CO_2 в пропиленоксиде.

Выше было показано, что для исследуемой реакции наблюдается первый порядок по концентрации LiCrCl_2 и первый порядок по концентрации CO_2 до давления 0.7 МПа. Реакцию проводили в среде эпоксида, поэтому его концентрация была постоянной. Однако при расчетах энергии активации необходимо принять во внимание изменение концентрации CO_2 в пропиленоксиде с температурой. Мы измерили концентрацию растворенного CO_2 в пропиленоксиде при различных температурах в диапазоне $55-85^\circ\text{C}$. Константа Генри изменяется с температурой в соответствии с уравнением Вант Гоффа и описывается следующей зависимостью:

$$\ln H = -(10.77 \pm 0.58) + (2850 \pm 183) \times T^{-1},$$

где H выражена в моль $\text{л}^{-1} \text{ атм}^{-1}$.

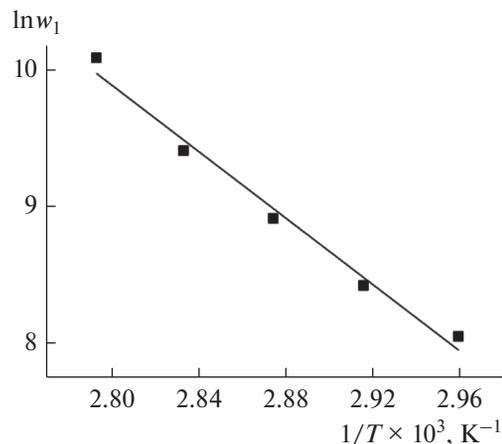


Рис. 6. Зависимость приведенной скорости реакции w_1 от температуры. $P_{\text{CO}_2} = 0.7$ МПа, $[\text{PPNCl}]/[\text{LiCrCl}_2] = 2$, $[\text{LiCrCl}_2] = (6-8) \times 10^{-3}$ моль/л.

Для определения эффективной энергии активации формирования циклического карбоната из CO_2 и пропиленоксида в присутствии LiCrCl_2 рассчитывали приведенную скорость w_1 :

$$w_1 = d[\text{CO}_2]_{\text{PO}}/dt \times ([\text{LiCrCl}_2] \times [\text{CO}_2]_{\text{PO}})^{-1}.$$

Экспериментальные значения w_1 представлены на рис. 6 в координатах Аррениуса.

Согласно полученным данным величина эффективной энергии активации процесса образования циклического карбоната из CO_2 и пропиленоксида в присутствии LiCrCl_2 составляет 101.2 ± 7.1 кДж/моль. Это значение можно сопоставить с энергией активации того же процесса при применении саленового комплекса хрома, оцененной в 87.4 кДж/моль [17]. Большая величина энергии активации при проведении реакции в присутствии LiCrCl_2 показывает, что комплекс эффективнее работает в условиях высоких температур. Значения скоростей реакции при различных температурах представлены в табл. 3 (строки 1–4).

Заместители в пентадентатном (N_3O_2) лиганде оказывают большое влияние на активность комплекса. Введение ряда разных заместителей в положение 4 при фенильных кольцах лиганда показало, насколько различаются значения скоростей реакции при применении этих комплексов в одинаковых условиях (табл. 3). Скорость реакции снижается в ряду: $\text{tBu} > \text{OMe} > \text{H}$. В последнем случае, при отсутствии заместителя, реакция не протекает.

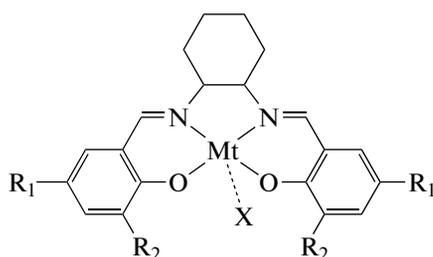
Аналогичные закономерности наблюдались при исследовании влияния различных заместителей в лигандном окружении саленовых комплексов на активность катализаторов. Например, максимальной активностью характеризовались

Таблица 3. Скорость реакции CO₂ с пропиленоксидом в единицах TOF при различных температурах*

№	Комплекс	Заместитель R	T, °C	TOF, ч ⁻¹
1	L1CrCl ₂	^t Bu	70	386.4
2	L1CrCl ₂	^t Bu	75	560.3
3	L1CrCl ₂	^t Bu	80	818.5
4	L1CrCl ₂	^t Bu	85	1439
5	L2CrCl ₂	OMe	70	364.0
6	LCrCl ₂	H	70	<50

* Условия реакции: давление – 0.7 МПа, [PPNCl]/[L1CrCl₂] = 2; концентрация комплекса – (5.5–8) × 10⁻³ моль/л.

комплексы с двумя *трет*-бутильными заместителями (R₁ = R₂ = ^tBu, схема 2).



Mt = Co, Cr

Схема 2. Salen MtX.

При замене одного из заместителей на H (R₁ = ^tBu, R₂ = H) значения TOF в реакции PO с CO₂ резко уменьшаются от 568 до 48 ч⁻¹ (катализатор salenCo(OOCCl₃), 25°C, 1.5 МПа) [18]. Выход продуктов также был низким в реакции циклогексеноксида с CO₂ в присутствии комплекса salenCrCl, когда R₁ = R₂ = H (TOF = 15.9 ч⁻¹, 80°C, 5.5 МПа). Значение TOF увеличивалось до 36.2 ч⁻¹, когда R₁ = R₂ = ^tBu [19].

Саленовые комплексы (N₂O₂) типа близки по строению к использованным в настоящей работе пентадентатным (N₃O₂) комплексам. Литературные данные и полученные нами результаты показывают, что количество и тип заместителей в лиганде могут значительно изменить активность комплекса, что открывает возможности для получения новых активных каталитических систем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован новый комплекс хрома(III) с пентадентатным основанием Шиффа с плоским хелатным кольцом (N₃O₂) типа. Рентгеноструктурный анализ комплекса показал, что он характеризуется пентагонально-бипирамидальной симметрией с семикоординационным окружением хрома.

Исследована реакция CO₂ с пропиленоксидом в присутствии нового пентадентатного (N₃O₂) комплекса хрома. Скорость процесса в единицах TOF достигает 1439 ч⁻¹ при температуре 85°C и давлении 0.7 МПа. Эффективная энергия активации составляет 101.2 ± 7.1 кДж/моль, что выше, чем энергия активации того же процесса, протекающего в присутствии известного саленового комплекса хрома.

В широком диапазоне концентраций (3–9.2) × 10⁻³ моль/л скорость процесса в единицах TOF не изменяется. Сохранение первого порядка по концентрации катализатора свидетельствует о моноцентровом механизме активации реакции, в отличие от известного саленового комплекса, когда был отмечен бидентровый механизм активации процесса. Моноцентровый механизм активации реакции CO₂ с эпоксидами при использовании нового комплекса хрома позволяет эффективно проводить процесс при низких концентрациях этого комплекса.

В присутствии сокатализатора PPNCl реакция протекает селективно в сторону образования циклического карбоната при соотношении [PPNCl]/[L1CrCl₂] равном 2 и более.

Значительное влияние на активность нового пентадентатного комплекса оказывает природа заместителей в лиганде. Показано, что наиболее эффективен комплекс с *трет*-бутильным заместителем при фенильных кольцах лиганда. Таким образом, изменяя природу заместителей и их количество, можно формировать новые активные каталитические системы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119041090087-4 и АААА-А19-119071190045-0 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования Института проблем химической физики РАН и оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kozak C.M., Ambrose K., Anderson T.S. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 376. P. 565.
2. Decortes A., Castilla A.M., Kleij A.W. // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. P. 9822.
3. Craig G.A., Murrie M. // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 2135.

4. Pichon C., Elrez B., Béreau V., Duhayon C., Sutter J.-P. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. P. 340.
5. Rychlewska U., Palenik R.C., King R.W., Palenik G.J. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975. P. 799.
6. Zhang G., Yu Y., Zhao Y., Xie X., Ding C. // Synlett. 2017. V. 28. P. 1373.
7. Murty M. S. R., Penthala R., Polepalli S., Jain N. // Med. Chem. Res. 2016. V. 25. P. 627.
8. Giordano T.J., Palenik G.J., Palenik R.C., Sullivan D.A. // Inorg. Chem. 1979. V. 18. P. 2445.
9. Bruker (2016). APEX3, SAINT and SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
10. Spek A.L. // Acta Crystallogr. C. Struct. Chem. 2015. V. 71. P. 9.
11. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3.
12. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
13. Chukanova O.M., Perepelitsina E.O., Belov G.P. // Polym. Sci. B. 2014. V. 56. № 5. P. 547.
14. Cohen C.T., Chu T., Coates G.W. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 10869.
15. Kember M.R., Buchard A., Williams C.K. // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 141.
16. Paddock R.L., Nguyen S.T. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 11498.
17. Чуканова О.М., Белов Г.П. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 3. С. 280.
18. Lu X.-B., Wang Y.-M., Zhang R., Zhang Y.-J., Peng X.-J., Zhang Z.-C., Li B. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 1664.
19. Darensbourg D.J., Mackiewicz R.M., Rodgers J.L., Fang C.C., Billodeaux D.R., Reibenspies J.H. // Inorg. Chem. 2004. V. 43. № 19. P. 6024.

Activity of a New Cr^{III} Complex with the Pentadentate (N₃O₂) Schiff-Base Ligand in the Reaction of Carbon Dioxide with Propylene Oxide

O. M. Chukanova^{1,*}, T. A. Bazhenova¹, O. G. Sheverdenkina¹, Yu. V. Manakin¹,
I. A. Yakushev², A. B. Kornev¹, and I. V. Sedov^{1,3}

¹Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

²Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russia

³Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering, Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: olchukan@icp.ac.ru

The reaction of carbon dioxide with propylene oxide has been carried out in the presence of a new pentadentate Cr complex dichloro[2,6-diacetylpyridine bis(4-*tert*-butylbenzoylhydrazone)]chromium(III) The kinetics was studied at different reaction conditions with varied temperature, pressure and catalyst concentration. The optimal regime of the cycle carbonate synthesis in the presence of new complex has been determined, and the effective activation energy of the process was estimated. The activity of catalyst depends significantly on the nature of substituent R in the ligand 2,6-diacetylpyridine bis-(4-R-benzoylhydrazone).

Keywords: carbon dioxide, catalysts, kinetics, chromium complex, propylene oxide