

Б. Г. ГРИБОВ, Д. Д. МОЗЖУХИН, И. А. СУСКИНА, Б. А. САЛАМАТИН

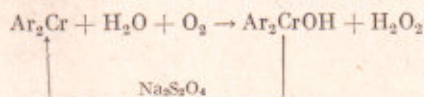
ОКИСЛЕНИЕ АРЕНОВЫХ π -КОМПЛЕКСОВ ХРОМА

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 2 XII 1969)

Для бис-ареновых π -комплексов хрома характерна обратимая окислительно-восстановительная реакция $\text{Ar}_2\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Ar}_2\text{Cr}^+$. Это свойство π -комплексов хрома используется для проведения различных каталитических окислительно-восстановительных реакций (¹⁻³). Бис-бензолхром и его гомологи легко окисляются молекулярным кислородом (⁴), образуя соответствующие гидроокиси Ar_2CrOH . В отсутствие влаги ареновые соединения хрома окисляются с трудом и продуктам окисления приписываются формулы $(\text{Ar}_2\text{Cr})_2\text{CrO}_4$ и $(\text{Ar}_2\text{Cr})_2\text{CrO}_4 \cdot (\text{Ar}_2\text{Cr})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Последние являются катализаторами полимеризации непредельных соединений (^{5, 6}). Катализаторами полимеризации и гидрирования являются также ареновые соединения хрома в нейтральной форме, адсорбированные на окиси алюминия или двуокиси кремния (⁷). Очевидно, в этом случае имеет место частичное окисление π -комплексов, связанное с перераспределением зарядов между ароматическим комплексом и адсорбентом, но, вероятно, в меньшей степени, чем в случае образования галоидпроизводных $\text{Ar}_2\text{Cr}^+\text{X}^-$, которые сами не являются катализаторами полимеризации и гидрирования.

Нами было исследовано окисление бис-ареновых соединений хрома в присутствии воды. Было найдено, что скорость окисления кислородом увеличивается с ростом количества алкильных заместителей в ароматическом лиганде хроморганических π -комплексов. Как уже отмечалось, для осуществления окисления ареновых π -комплексов хрома молекулярным кислородом необходима вода. Очевидно, в этом случае процесс окисления протекает с участием в реакции воды. И действительно, было найдено, что при окислении хроморганических соединений в присутствии воды наряду с гидроокисью Ar_2CrOH наблюдается образование перекиси водорода. Окисление проводилось барботированием воздуха через бензолный раствор бис-этиленбензолхрома в присутствии воды. В процессе окисления бензолный слой обесцвечивался и образующаяся перекись водорода и гидроокись бис-этилбензолхрома переходили в водный слой. Действием иодистого калия из водного раствора выделялся иодид бис-этилбензолхрома, а перекись водорода количественно определялась разложением ее в присутствии солей никеля на кислород, объем которого замерялся. При окислении 13,5 г (0,051 моля) бис-этиленбензолхрома образуется перекись водорода, которая после разложения в присутствии солей никеля выделяет 286 мл (0,0127 моля) кислорода. Исходя из этого можно заключить, что при окислении одного моля бис-аренового соединения хрома образуется 0,5 моля перекиси водорода, т. е. реакция протекает по уравнению: $2\text{Ar}_2\text{Cr} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Ar}_2\text{CrOH} + \text{H}_2\text{O}_2$.

Образующаяся гидроокись π -аренового комплекса хрома может быть легко восстановлена дитионитом натрия или двуокисью тиомочевины до нульвалентного состояния и вновь возвращена в реакцию, что позволяет проводить этот процесс многократно с одним и тем же количеством π -комплекса:



Таким образом, бис-ареновые л-комплексы хрома могут быть использованы в качестве катализаторов образования перекиси водорода.

Поступило
13 XI 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. Г. Грибов, Р. Б. Иванова и др., Каталитические реакции в жидкой фазе, «Наука», 1967, стр. 420. ² Д. Д. Мозжухин, Б. Г. Грибов, и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, № 1, 175. ³ B. G. Gribov, D. D. Mozzhukhin et al., Progress in Organomet. Chemistry, IV Intern. Conf. of Organometallic Chemistry, Bristol, 1969. ⁴ E. O. Fischer, N. Hafner, Zs. Naturforsch., 10, 655 (1955). ⁵ Nobue Hagihara, Ann. N. Y. Acad. Sci., 125, № 1, 98 (1965). ⁶ Munoru Tsutsui, Ann. N. Y. Acad. Sci., 125, № 1, 147 (1965). ⁷ D. W. Walker, E. Z. Czenkusch, Pat. U.S.A., 859 159, 1959.