

УДК 541.128.12+541.49

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. Н. ТЕМКИН, О. Л. КАЛИЯ, Г. К. ШЕСТАКОВ, Р. М. ФЛИД

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РАСТВОРАХ

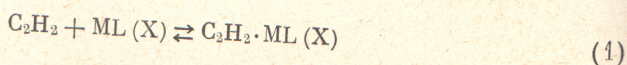
(Представлено академиком С. С. Медведевым 17 VI 1969)

Механизм действия многокомпонентных катализаторов в растворах исследован весьма недостаточно (особенно в случае органических реакций), хотя, начиная с 1898 года (1), эта проблема неоднократно обсуждалась в литературе (2-4). Рассматривают несколько механизмов катализа в многокомпонентных системах.

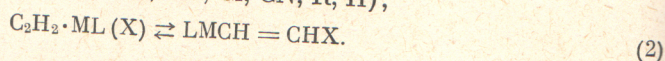
1) Аддитивный механизм (2, 3) (разные металлы действуют независимо в одной и той же реакции). 2) Соединения разных металлов активируют различные субстраты. Например, при гидратации ацетилена в концентрированном растворе $\text{CuCl} - \text{ZnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ацетилен и вода активируются на разных компонентах каталитического активного комплекса (5). 3) Последовательный механизм (2, 4). Например, в реакции окисления C_2H_4 в каталитической системе $\text{PdCl}_2 - \text{CuCl}_2$ (6), роль соли палладия заключается в окислении этилена до уксусного альдегида, а роль Cu^{II} — в окислении Pd^0 (стадия регенерации активной формы катализатора). 4) Один из компонентов каталитической системы (ион, соль или комплекс металла) влияет лишь на концентрацию или активность комплекса основного металла-катализатора и не участвует в стадиях процесса. Так, например, при изучении реакции димеризации ацетилена в растворах $\text{CuCl} - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ (7) установлено, что соли Zn^{II} , Cd^{II} , Bi^{III} (повышающие скорость реакции) и соли Ca^{II} , Mg^{II} , Mn^{II} , Cr^{III} , Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II} (понижающие скорость димеризации ацетилена) влияют только на активности ионов Cu^+ , Cl^- и H_3O^+ , а не участвуют непосредственно в стадиях процесса. И только CuCl_2 и HgCl_2 понижают скорость димеризации в результате взаимодействия с промежуточными соединениями синтеза C_4H_6 .

Успехи исследований кинетики и механизма каталитических превращений ацетилена (5) и олефинов (8), расширение наших знаний об элементарных актах различных процессов позволяют говорить еще об одном варианте последовательного механизма действия многокомпонентных катализаторов, который, по-видимому, широко распространен также и в ферментативных процессах (9).

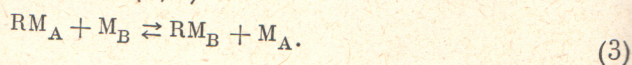
Рассмотрим общую схему превращений ненасыщенных соединений (на примере ацетилена) (5)



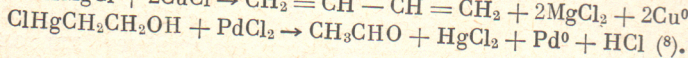
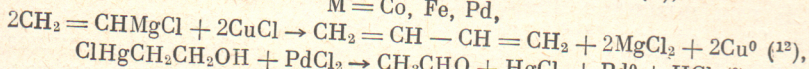
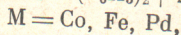
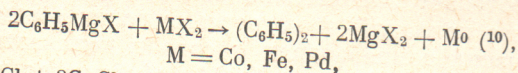
(M — металл, L — лиганд, X — OH, OR, Cl, CN, R, H),



В большинстве процессов реакционная способность σ -металлорганического соединения, образующегося по стадии (2), определяет характер конечных продуктов. Известно, что многие металлоорганические соединения способны вступать в реакции электрофильного замещения при взаимодействии с солями других металлов (10, 11)

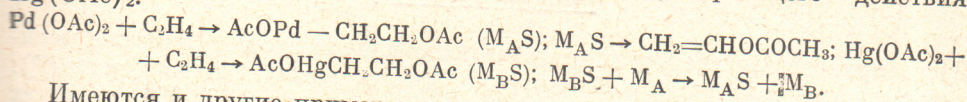


В этом случае, в зависимости от природы M_B , образующиеся металлоорганические соединения могут превращаться в конечные продукты или с большей скоростью или по другим реакциям. Распад RM_B будет смещать равновесие (3) даже в случае неблагоприятной для этой реакции термодинамической ситуации. Примеры образования и распада нестабильных продуктов обмена приведены ниже:



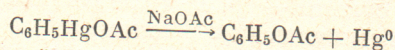
Привлечение представлений об участии реакций обмена этого типа в стадиях каталитических процессов позволяет объяснить многочисленные данные о катализе в многокомпонентных каталитических системах в растворах. Рассмотрим некоторые литературные и наши экспериментальные данные, иллюстрирующие высказанные положения.

Преобразования олефинов. Известен факт ускорения добавками ацетата ртути реакции окисления этилена до винилацетата в уксусной кислоте в присутствии солей палладия (13). На основании работ Моисеева и Сыркина с сотрудниками по механизму синтеза винилацетата (8) и по изучению взаимодействия солей палладия с $ClHgCH_2CH_2X$ ($X = OH^-, OR, OAc^*$) (8) становится понятным механизм ускоряющего действия $Hg(OAc)_2$.



Имеются и другие примеры превращений олефинов в многокомпонентных системах, механизм действия которых можно объяснить реакциями обмена типа (3), а именно димеризация этилена по Циглеру.

Преобразования ароматических соединений**. В 1964 г. было установлено, что бензол, толуол и хлорбензол в весьма жестких условиях окисляются солями меди до фенилацетата (фенола), крезола и хлорфенола соответственно (14). Обнаружено, что в растворах $PdCl_2$ (15) протекает реакция окислительной димеризации бензола до дифенила, а в системе $Pd(OAc)_2 - HOAc$ при 100° из бензола образуются дифенил и фенилацетат (16). Предполагают, что образование этих продуктов происходит в результате распада σ -фенилпроизводных палладия (16). Арильные производные металлов получают при взаимодействии бензола с солями $Hg(II)$, $Au(III)$ и $Tl(III)$, причем реакция металлизации бензола идет относительно быстро, а гетеролитический распад $C_6H_5MX_n$ по реакции нуклеофильного замещения протекает весьма медленно и требует жестких условий. Нами установлено, например, что C_6H_5HgOAc превращается по реакции



лишь в кипящей уксусной кислоте в присутствии ацетата натрия. За 6 час. выход фенилацетата составляет 78—84%.

В случае солей Cu^{II} , Pd^{II} и Pt^{II} наиболее трудной стадией является, по-видимому, реакция металлизации бензола. Известно, однако, что C_6H_5HgCl и $(C_6H_5)_2Hg$ легко вступают в реакцию электрофильного замещения с солями некоторых непереходных и переходных металлов (11) (Tl^{III} , Sn^{IV} , Ti^{IV} , Cu^{II} , Fe^{III}), причем при взаимодействии с $CuCl_2$, например, образуются продукты гетеролитического распада соответствующих σ -фенильных производных металлов (17).

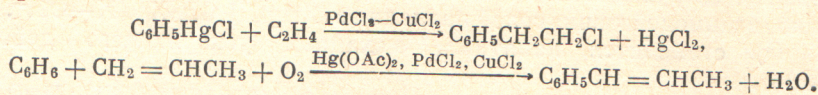
Учитывая все изложенные соображения, следовало использовать трех- или двухкомпонентные каталитические системы $Hg(OAc)_2 - Pd(OAc)_2 -$

* $OAc = OSO_2CH_3$.

** В экспериментальной части работы принимали участие Т. И. Долгина и Л. П. Курьянинова.

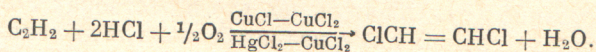
$\text{Cu}(\text{OAc})_2$ и $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ — $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ в реакции окисления бензола до фенилацетата или в реакции окислительной димеризации. С этой целью мы исследовали возможность реакций обмена $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOAc}$ с PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ в ледяной уксусной кислоте при различных температурах и концентрациях ацетата натрия. Было установлено: 1) реакция электрофильного замещения протекает значительно быстрее окислительно-восстановительного гетеролиза палладий- и медьорганических соединений; 2) в случае PdCl_2 при низких температурах быстро и количественно образуется дифенил; 3) в системе $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ — NaOAc образуются дифенил и фенилацетат (выход $\sim 25\%$); 4) обмен $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOAc}$ с $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ осуществляется при $60-80^\circ$, а распад куприфенилацетата требует длительного нагревания в кипящей уксусной кислоте; образующийся при этом фенилацетат быстро меркурируется и был выделен в виде ацетата и хлорида меркурированного фенола.

После завершения этого исследования нам стало известно о работах Хека (¹⁸), который также получил дифенил по реакции фенилмеркурацетата с PdCl_2 и, кроме того, в серии очень интересных работ показал, что образующееся нестойкое фенилпроизводное соединение палладия способно внедрять ненасыщенные молекулы (CO , олефины, диены (¹⁸)). Так, например,



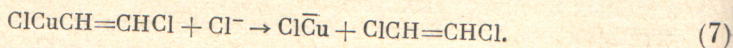
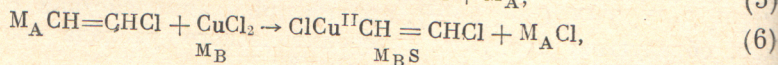
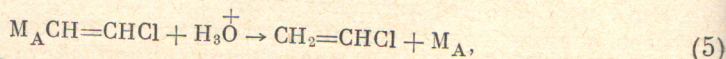
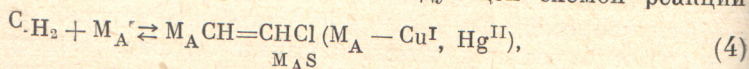
Здесь приведен пример трехкомпонентного катализатора. Такие же реакции с окисью углерода и различными RHgCl изучены недавно Генри (¹⁹).

Преобразования ацетиленовых соединений. В растворах $\text{CuCl} - \text{HCl}$ и $\text{HgCl}_2 - \text{HCl}$ осуществляется процесс гидрохлорирования ацетилена в хлористый винил (⁵). При введении в эти растворы хлорида двухвалентной меди направление процесса меняется: появляется транс-1,2-дихлорэтилен. В таких системах может быть осуществлен каталитический процесс окислительного хлорирования ацетилена (⁵)



Проведенные нами исследования этой реакции без O_2 показали, что добавление CuCl_2 в обе каталитические системы синтеза хлорвинила резко снижает выход хлорвинила, который вновь возрастает только после исчезновения основного количества CuCl_2 . Кроме того, известно, что добавление HgCl_2 в каталитическую систему синтеза транс-1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ ($\text{CuCl} - \text{CuCl}_2 - \text{HCl}$) существенно увеличивает выход этого продукта (²⁰).

Все эти факты приводят к выводу, что в обоих процессах (гидрохлорирования и оксихлорирования) участвует одно и то же промежуточное соединение: в растворах сулемы — транс-β-хлорвинилмеркурхлорид, а в растворах $\text{CuCl} - \beta$ -хлорвинилмедь (I). В таком случае роль обоих компонентов каталитической системы в реакции синтеза дихлорэтилена ($\text{CuCl} - \text{CuCl}_2$ или $\text{HgCl}_2 - \text{CuCl}_2$) можно объяснить следующей схемой реакций

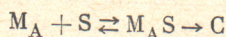


Транс-1,2-дихлорэтилен образуется в результате быстрого гетеролитического распада β-хлорвинилкуприхлорида (⁵). Для проверки этих предположений была проведена реакция (⁶) ($\text{M}_\text{A} = \text{Hg}$) и исследованы продукты обмена. При взаимодействии транс- $\text{ClHgCH} = \text{CHCl}$ с CuCl_2 в 25% раство-

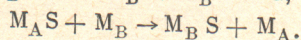
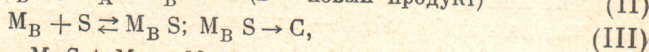
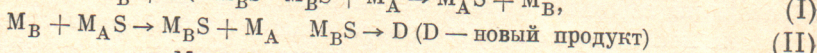
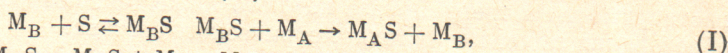
ре HCl образуются транс-1,2- $C_2H_2Cl_2$ и хлорвинил в молярном соотношении 7:1. В этих же условиях из цис- $ClHgCH=CHCl$ образуется цис-1,2- $C_2H_2Cl_2$.

Обмен енинового соединения Cu^I с $CuCl_2$ является также одной из стадий процесса синтеза 2-хлорбутен-1-ина-3 из ацетилена (²¹). Аналогичным механизмом (реакцией обмена типа (6)) можно объяснить действие двухкомпонентных (Cu^I , Cu^{II}) катализаторов в тех реакциях C_2H_2 , в которых промежуточными продуктами являются, по-видимому, ацетиленидные комплексы (например, синтеза трихлорэтилена и диацетиленна из ацетиленна).

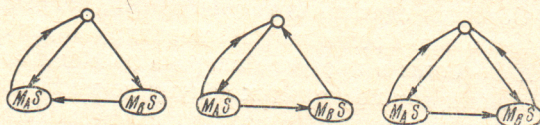
Таким образом, анализируя все приведенные результаты, можно сделать ряд выводов об общих чертах предлагаемого механизма действия двухкомпонентных катализаторов. Введение второго металла-катализатора (M_B) в систему, где протекает процесс



($M_A S$ — одно из промежуточных соединений, C — конечный продукт), приводит к появлению новых маршрутов, примеры которых были рассмотрены выше. Это сопровождается увеличением скорости реакции (I, III) или изменением направления процесса (II).



Этим трем вариантам механизма могут быть сопоставлены три графа.



В настоящей работе рассмотрены некоторые реакции олефинов, ароматических соединений и ацетилена в растворах многокомпонентных металлокомплексных катализаторов и дано объяснение механизма действия этих сложных каталитических систем. Из приведенных данных видно, что, используя различную реакционную способность σ -металлоорганических соединений переходных и непереходных металлов, можно осуществить интересные каталитические и стехиометрические синтезы различных органических соединений.

Поступило
20 V 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. S. Price, Zs. Phys. Chem., 27, 474 (1898). ² J. Brode, Zs. Phys. Chem., 37, 257 (1901). ³ Е. Шпитальский, Zs. Phys. Chem., 122, 257 (1926). ⁴ Г. А. Богданов, ЖФХ, 25, 323, 332 (1951). ⁵ О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Каталитические превращения ацетилена в растворах комплексов металлов, «Наука», 1968. ⁶ И. И. Моисеев, М. Н. Варгафтик, Я. К. Сыркин, ДАН, 130, 820 (1960). ⁷ Г. К. Шестаков, Кандидатская диссертация, Московск. инст. тонкой химич. техн., 1969. ⁸ И. И. Моисеев, Сборн. Комплексообразование в катализе, Проблемы кинетики и катализа, 13, «Наука», 1968, стр. 36. ⁹ М. Л. Хидекель, Докторская диссертация, ИХФ АН СССР, 1968. ¹⁰ Химия металлоорганических соединений, Сборн. статей под ред. Цейсса, М., 1964. ¹¹ А. Г. Макарова, А. Н. Несмеянов, Методы элементоорганической химии. Ртуть, «Наука», 1965, стр. 327. ¹² Th. Kaufmann, W. Sahn, Angew. Chem., 79, 101 (1967). ¹³ Бельг. патент № 618071, Chem. Abstr., 59, 12715 (1963). ¹⁴ M. Nagihara, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 67, 1141, 1144 (1964). ¹⁵ R. Van Helden, G. Verberg, Rec. trav. chim., Pays-Bas, 84, 1263 (1965). ¹⁶ J. M. Davidson, G. Triggs, Chem. and Ind., 1966, 457. ¹⁷ М. С. Федотов, Сборн. статей по общей химии, 2, 984 (1953). ¹⁸ R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc., 91, 5518 (1968). ¹⁹ P. M. Henry, Tetrahedron Letters, № 19, 2285 (1968). ²⁰ Пат. США, № 2440997. ²¹ С. М. Брайловский, О. Н. Темкин и др., Тез. докл. научно-технич. конф. Моск. инст. тонк. химич. технол., М., 1968, стр. 8.