

М. Б. ТЯБИН, А. Е. ШИЛОВ, А. А. ШТЕЙНМАН \*

**МЕХАНИЗМ КАТАЛИЗИРУЕМОГО КОМПЛЕКСАМИ ПЛАТИНЫ  
ДЕЙТЕРОВОДОРОДНОГО ОБМЕНА НАСЫЩЕННЫХ  
УГЛЕВОДОРОДОВ С ПРОТОНАМИ РАСТВОРИТЕЛЯ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 6 X 1970)

Ранее мы показали возможность гомогенно-катализируемой активации насыщенных углеводородов в растворах комплексов переходных металлов (Co, Pt) (1). Настоящее сообщение посвящено изучению механизма катализа дейтерообмена углеводородов ряда метана с водой в присутствии соединений платины.

Методика проведения опытов дана в статье (1). Количество дейтерированных углеводородов рассчитывали из полных масс-спектров, содержащих осколочные ионы (2). При нагревании (100°) этана в течение нескольких часов в запаянных ампулах с 0,02 M раствором  $K_2[PtCl_4]$  в смеси  $CH_3COO-D_2O$  (1:1) наблюдается образование дейтероэтанола (табл. 1). В первые 5—6 час. количество дейтерия, вошедшего в этан, возрастает пропорционально времени, затем скорость реакции несколько падает (рис. 1, 1). После 6 час. наблюдается выпадение небольшого количества металлической платины. Добавление кислорода к этану вплоть до 100% не влияет на скорость обмена и на характер распределения дейтероэтанола (табл. 1), но в то же время предотвращает выпадение металлической платины.

Оказалось, что в присутствии соединений  $Na_2[PtCl_6]$  и  $H_2[PtCl_6]$ , содержащих  $Pt^{IV}$ , дейтерообмен также происходит. В этом случае, однако, накопление дейтерия в этане имеет S-образный характер во времени (рис. 1, 2), причем наблюдается заметный индукционный период. Спектрофотометрические измерения обнаруживают, что во время индукционного периода в растворе происходит восстановление комплексов  $Pt^{IV}$  в комплексы  $Pt^{II}$ , которые и катализируют дейтерообмен. Точное соответствие между скоростью дейтерообмена и превращением  $Pt^{IV} \rightarrow Pt^{II}$  показывает, что соединения  $Pt^{IV}$  как таковые не катализируют реакцию с заметной скоростью. Вместе с тем, отсутствие индукционного периода в катализе  $Pt^{II}$  указывает на то, что комплексы  $Pt^0$ , образование которых предшествует выпадению металлической платины, являются неактивными в дейтерообмене. Нечувствительность реакции обмена к кислороду практически исключает возможность катализа коллоидной металлической платиной (3) или комплексами  $Pt^0$  (4). Отметим, что в присутствии специально приготовленных комплексов  $Pt^0$ , а именно,  $Pt(PPh_3)_2$  или  $PtCO(HCl)_2$ , в условиях, аналогичных опытам с  $K_2[PtCl_4]$ , — при 100° обмен не наблюдался и за 10 час.

Кроме  $K_2[PtCl_4]$ , в катализе реакции дейтерообмена были исследованы некоторые другие соли  $Pt^{II}$  типа  $K_2[PtX_4]$ . Каталитическая активность падает в ряду  $Cl > Br > J$ . В случае  $K_2[Pt(CN)_4]$  в тех же условиях обмена не наблюдалось. Скорость дейтерообмена этана с водой в присутствии  $K_2[PtCl_4]$  имеет первый порядок по этану. Наблюдаемый порядок по  $K_2[PtCl_4]$  равен 0,62 и по хлорид-иону — 0,56 (рис. 2). Скорость дейтерообмена практически не зависит от ионной силы и от кислотности в интервале 0,2—1 M. При концентрациях  $HClO_4 < 0,2 M$  скорость несколько падает.

\* В выполнении экспериментов принимал участие Б. И. Коробко.



В опытах с  $\text{CD}_4 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_4 - \text{D}_2\text{O}$  наблюдался при  $100^\circ$  изотопный эффект  $k_{\text{CH}_4}/k_{\text{CD}_4} = 3,0 \pm 0,5$ . Был отмечен небольшой обмен с  $\text{D}^+$  метильной группы уксусной кислоты, используемой в качестве реакционной среды в опытах с углеводородами. Полученные результаты позволяют сравнить скорости дейтериеобмена в  $\text{CH}_4$ ;  $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , которые относятся приблизительно как  $1 : 5 : 0,5$ .

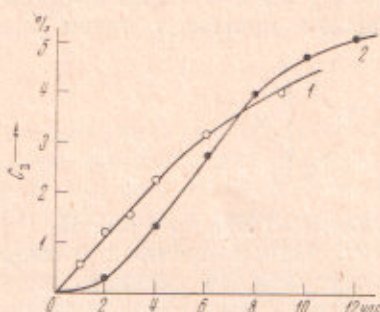


Рис. 1. Скорость накопления дейтерия в этане при катализе  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  (1) и  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$  (2)

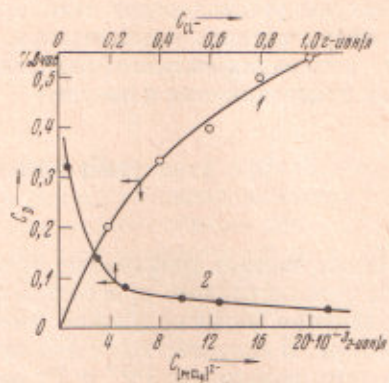


Рис. 2. Зависимость скорости накопления дейтерия в этане от концентрации  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  (1) и  $\text{LiCl}$  (2) при постоянной ионной силе  $\mu = 1,13$  г-ион/л

Энергия активации дейтериеобмена в  $\text{C}_2\text{H}_6$ , измеренная по температурной зависимости в интервале  $80-100^\circ$ , равна  $18,6$  ккал/моль. Как видно из табл. 1, наряду с монодейтериеэтаном в начальном периоде обмена образуются полидейтериеэтаны, количество которых увеличивается во времени симбатно с  $\text{C}_2\text{H}_5\text{D}$ . Это указывает на то, что за один акт реакции с комплексом платины в этан может входить более одного атома D. Среднее число

Таблица 1

Катализируемый  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  дейтериеобмен в этане

Опыт	Время, час.	$[\text{O}_2] \cdot 10^4$ , мол.	$d_i$ , %							$\text{D}^+$ , %	$\text{D}$ , %/час	$M^{**}$
			$d_0$	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$			
1	1,0	—	98,0	1,04	0,695	0,278	—	—	—	0,545	0,545	1,63
2	2,0	—	96,0	1,89	1,39	0,612	0,222	—	—	1,19	0,595	1,79
3	3,0	—	94,7	2,57	1,79	0,715	0,214	—	—	1,52	0,507	1,72
4	4,0	—	93,4	2,84	2,13	1,07	0,296	0,236	—	2,28	0,570	2,07
5	6,0	—	89,7	5,75	2,19	1,60	0,177	0,325	0,296	3,18	0,530	1,85
6	9,0	—	87,2	6,78	3,22	1,90	0,402	0,345	0,288	3,99	0,443	1,87
7	5,3	—	91,1	3,95	3,23	1,19	0,420	0,180	—	2,71	0,512	1,82
8	9,0	2,5	84,3	5,86	5,86	2,82	0,990	0,350	0,118	5,00	0,555	1,98
9	9,0	2,4	85,0	5,47	5,91	2,48	0,890	0,300	0,090	4,97	0,553	1,98

Количество D составляет  $\frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 id_i$ .

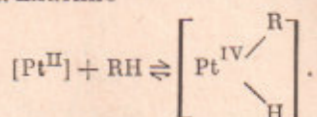
\*\*  $M = \bar{i} = \sum id_i / \sum d_i$ .

атомов D, входящих за один акт реакции в молекулу этана,  $M$  равно  $1,5-2$  и не зависит от времени реакции (вплоть до 9 час.), от добавок кислорода (вплоть до 100% к этану), а также от концентрации платины ( $0,005-0,02 M$ ) и концентрации хлорид-иона ( $0,028-1,1 M$ ). Реакция дейтериеобмена идет с заметной скоростью в воде, но увеличивается в 500 раз при переходе к 50% уксусной кислоте. С учетом изменения растворимости этана скорость реакции в уксусной кислоте больше скорости реакции в воде в 30 раз.



Полученные нами результаты позволяют высказать общие соображения о механизме дейтериеобмена насыщенных углеводородов в присутствии комплексных ионов  $Pt^{II}$ . Прежде всего из всех данных следует, что ни радикальный (или радикально-цепной), ни кислотно-основной (в обычном понимании) механизмы не могут быть ответственными за реакцию обмена углеводородов с протонами воды.

Молекулы углеводородов активируются, очевидно, входя в координационную сферу металла катализатора. Ранее <sup>(1)</sup> мы высказали предположение, что активация насыщенных углеводородов протекает путем окислительного присоединения к платине

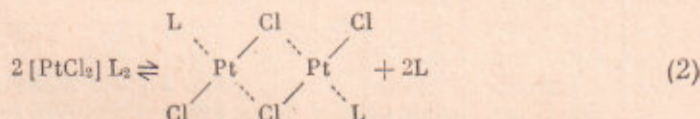


Полученные данные показывают, что в отличие от  $RNaI$  <sup>(2)</sup> или  $H_2$  <sup>(3)</sup> для реакции окислительного присоединения в случае насыщенных углеводородов соединение металла должно иметь свойства более сильного электроноакцептора. В соответствии с этими представлениями становится понятным, почему комплексы  $Pt^{IV}$  и  $Pt^0$  не способны активировать насыщенные углеводороды: первые — вследствие координационной насыщенности, вторые — вследствие ослабления акцепторных свойств. С ослаблением акцепторных свойств в реакции окислительного присоединения насыщенных углеводородов, по-видимому, связано и уменьшение скорости для комплексов  $K_2[PtX_4]$  в ряду изменения  $X: Cl > Br > I$ . В ряду хлоридных комплексов платины, находящихся в равновесии в растворе  $K_2[PtCl_4]$  <sup>(7)</sup>, акцепторные свойства должны меняться в последовательности  $PtCl_2 > PtCl_3^- > PtCl_4^{2-}$ .

Зависимость скорости дейтериеобмена от  $Cl^-$  и  $Pt^{II}$  (рис. 2) качественно согласуется с тем, что наиболее активной частицей является  $PtCl_2$ , по-видимому, сольватированная молекулами растворителя. Для количественного сопоставления кинетических данных с этим предположением надо учитывать равновесия

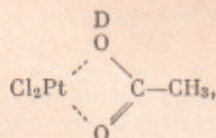


а также возможную димеризацию координационно ненасыщенных комплексов  $Pt^{II}$  по схеме



с появлением неактивных или малоактивных димеров.

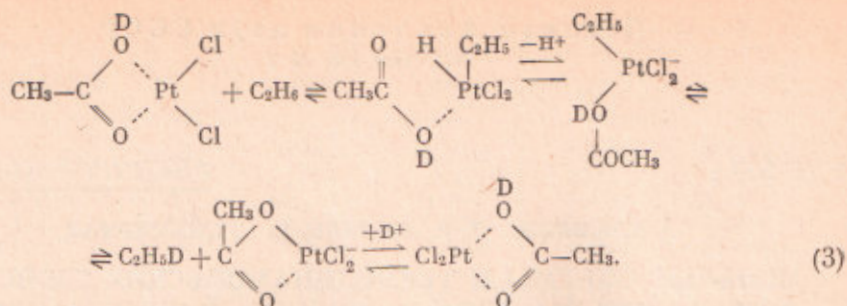
Молекула уксусной кислоты, возможно, выступает в качестве слабого хелатного лиганда  $PtCl_2$ :



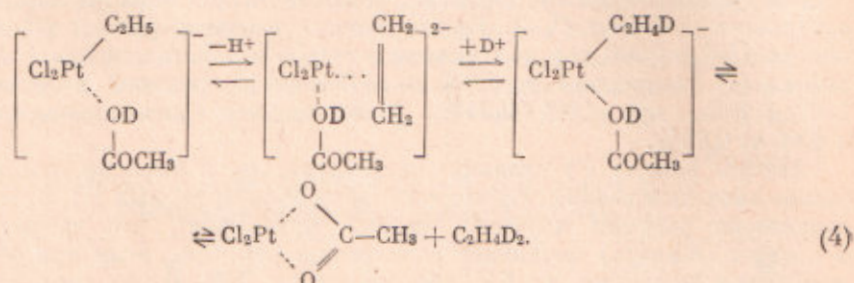
что и является причиной ускоряющего действия уксусной кислоты на дейтериеобмен. Примечательно, что в среде трифторуксусной кислоты скорость обмена меньше.

Образование  $C_2H_5D$  объясняется следующими реакциями:





Независимость от ионной силы и заметный изотопный эффект указывают на то, что первая стадия реакции (3) в наших условиях является лимитирующей. Соотношение между скоростями дейтерообмена  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3-\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  подтверждает, что определяющей скоростью стадий является электрофильная атака акцепторной частицы на электроны C—H-связи. Образование высших дейтероэтанов в единичном акте реакции можно объяснить промежуточным образованием комплексов с  $\text{C}_2\text{H}_4$ :



Хотя в принципе предложенный механизм, по-видимому, достаточно обоснован, необходимо провести более детальное исследование для подтверждения или уточнения отдельных его стадий.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
6 X 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Ф. Гольдшлегер, М. Б. Тябин и др., ЖФХ, 43, (8) 2174 (1969).  
<sup>2</sup> J. Turkevich, D. O. Shissler, P. Irsa, J. Phys. Chem., 55, 1078 (1951).  
<sup>3</sup> G. E. Calf, J. L. Garnett, Chem. Commun., (8) 373 (1969). <sup>4</sup> J. P. Birk, J. Halpern, A. L. Pickard, J. Am. Chem. Soc., 90 (16), 4491 (1968). <sup>5</sup> J. A. Labinger, R. J. Braus et al., Chem. Commun., (10), 612 (1970). <sup>6</sup> P. B. Choch, J. Halpern, J. Am. Chem. Soc., 88 (15), 3511 (1966). <sup>7</sup> L. I. Elding, I. Leden, Acta chem. scand., 20 (3), 706 (1966).