

УДК 546.98:541.127:542.943

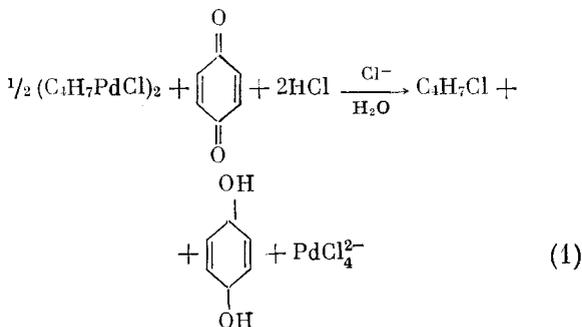
ХИМИЯ

А. П. БЕЛОВ, Н. Г. САЦКО, И. И. МОИСЕЕВ, академик Я. К. СЫРКИН

**О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ  $\pi$ -АЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ  
ПАЛЛАДИЯ *n*-БЕНЗОХИНОНОМ В ВОДНЫХ  
ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ**

Исследование кинетики окисления  $\pi$ -аллилпалладийхлорида *n*-бензохиноном в кислых водных растворах, содержащих хлорид-ионы, привело к выводу, что эта реакция протекает через промежуточное образование комплекса  $[C_3H_5PdCl_2 \cdot C_6H_4O_2]^\ominus$ , его быстрое обратимое протонирование и последующее превращение протонированной формы при нуклеофильной атаке хлорид-иона в продукты: аллилхлорид, тетрахлоропалладоат и гидрохинон (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Для получения данных о механизме окислительных превращений  $\pi$ -аллильных комплексов мы исследовали взаимодействие  $\pi$ -кротилпалладийхлорида (ди- $\mu$ -хлоро-бис-1-син-метил- $\pi$ -аллилдипалладия) с *n*-бензохиноном.

В водных кислых растворах, содержащих хлорид-ионы,  $\pi$ -кротилпалладийхлорид окисляется *n*-бензохиноном. Потенциометрически (хинон-гидрохиноновый электрод) найдено, что в интервале концентраций хлорид-ионов 0,5—3,7 г-ион/л на окисление одной группировки  $C_4H_7PdCl$  расходуется 1 моль *n*-бензохинона:



Газохроматографический анализ продуктов реакции показал, что при окислении образуются два изомера: 1-хлорбутен-2-(транс-) и 3-хлорбутен-1 в соотношении близком к единице.

Исследованием кинетики реакции по изменению оптической плотности реакционного раствора, обусловленной накоплением  $PdCl_4^{2-}$ , установлено, что скорость реакции в интервале концентраций хлорид-ионов 0,5—3,7 г-ион/л и ионов водорода 0,05—0,5 г-ион/л подчиняется кинетическому уравнению второго порядка: первого по  $\pi$ -кротилпалладийхлориду (рис. 1) и первого по *n*-бензохинону (рис. 2). Зависимость скорости от концентрации ионов хлора и водорода аналогична случаю окисления  $\pi$ -аллилпалладийхлорида (<sup>2</sup>). Константа скорости второго порядка нелинейно возрастает с увеличением концентрации ионов хлора и водорода и стремится к постоянному значению в области высоких концентраций указанных реагентов (рис. 3).

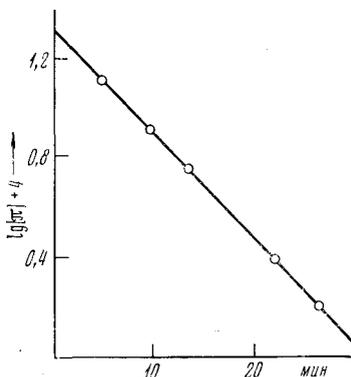
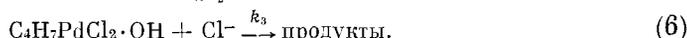
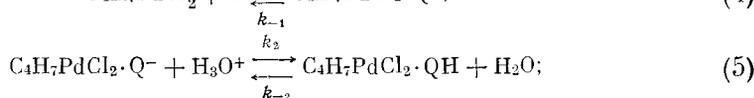
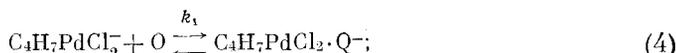
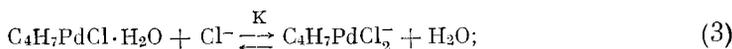


Рис. 1. Изменение логарифма концентрации  $\pi$ -кротилпалладийхлорида во времени; 25° С,  $[L] = 2,0 \cdot 10^{-3}$  мол/л,  $[Q] = 60 \cdot 10^{-3}$  мол/л,  $[H_3O^+] = 0,1$  г-ион/л,  $[Cl^-] = 3,7$  г-ион/л,  $\mu = 3,7$  г-ион/л

Наблюдаемые кинетические закономерности, как и в (2), описываются уравнением прямой в координатах  $[Cl^-][H_3O^+]/k_n - [Cl^-][H_3O^+]$  (рис. 4), что соответствует уравнению:

$$w = k_n [\pi]_{\Sigma} [Q] = \frac{[Cl^-][H_3O^+]}{A + B[Cl^-][H_3O^+]} [\pi]_{\Sigma} [Q]. \quad (2)$$

Характер кинетических закономерностей свидетельствует о том, что механизм окисления  $\pi$ -кротилпалладийхлорида идентичен механизму окисления  $\pi$ -аллилпалладийхлорида и может быть описан схемой:



Эта схема согласуется с наблюдаемыми кинетическими закономерностями в предположении, что скорость образования комплекса с хиноном (стадия (4)) соизмерима со скоростью реакции протонированной формы комплекса с хлорид-ионом (стадия (6)). При этом для эмпирических коэффициентов кинетического уравнения (2) получаются выражения:

$$A = \frac{k_{-1}k_{-2}}{k_1k_2k_3} \left( \frac{1 + K[Cl^-]}{K[Cl^-]} \right), \quad \text{моль}^3 \cdot \text{сек} / \text{л}^3;$$

$$B = \frac{1}{k_1} \left( \frac{2 + K[Cl^-]}{K[Cl^-]} \right), \quad \text{моль} \cdot \text{сек} / \text{л}.$$

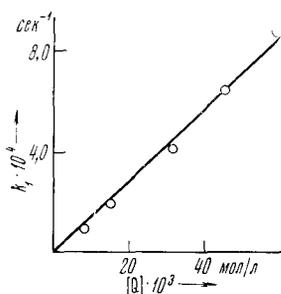


Рис. 2. Зависимость скорости окисления  $\pi$ -кротилпалладийхлорида от концентрации  $n$ -бензохинона; 25° С,  $[\pi] = 6,0 \cdot 10^{-3}$  мол/л,  $[H_3O^+] = 0,1$  г-ион/л,  $[Cl^-] = 3,7$  г-ион/л,  $\mu = 3,7$  г-ион/л

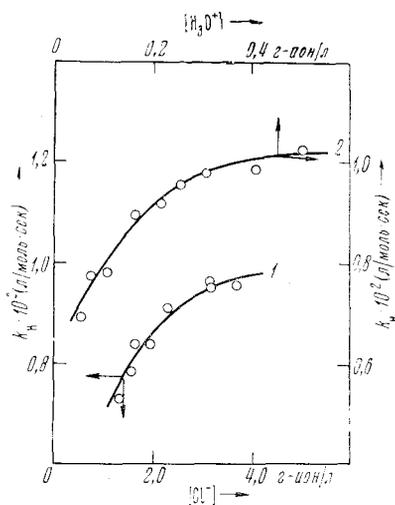


Рис. 3. Зависимость наблюдаемой константы скорости второго порядка: 1 — от концентрации хлорид-ионов;  $[H_3O^+] = 0,1$  г-ион/л; 2 — от концентрации ионов водорода;  $[Cl^-] = 3,7$  г-ион/л. Условия: 25° С,  $[\pi] = 3,0 \cdot 10^{-3}$  мол/л,  $[Q] = 32 \cdot 10^{-3}$  мол/л,  $\mu = 3,7$  г-ион/л

По-видимому, равновесие образования дихлоридной формы  $C_4H_7PdCl_2^-$ , как и в случае  $\pi$ -аллилпалладийхлорида, сильно сдвинуто вправо, и в первом приближении концентрация  $C_4H_7PdCl_2^-$  равна суммарной концентрации комплекса, а член  $(1 + K[Cl^-])/K[Cl^-] = 1$ .

Скорость окисления  $\pi$ -кротилпалладийхлорида (как и  $\pi$ -аллилпалладийхлорида) в окиси дейтерия, заметно выше, чем в обычной воде, причем наблюдаемая величина кинетического изотопного эффекта  $k_n^{D_2O}/k_n^{H_2O}$

того же порядка и составляет 1,25—1,30 при  $[Cl^-] = 1$  г-ион/л. Скорость окисления  $\pi$ -кротилпалладийхлорида в окиси дейтерия, как и в обычной воде, описывается уравнением (2). Тангенс угла наклона прямой при переходе от обычной воды к окиси дейтерия практически не изменяется, в то время как отрезок, отсекаемый на оси ординат, уменьшается в 2—2,5 раза. Как и в случае  $\pi$ -аллилпалладийхлорида, большая доля этого эффекта, вероятно, вызвана изменениями  $k_2/k_{-2}$ . Сопоставление результатов, полученных при исследовании кинетики окисления  $\pi$ -аллилпалладийхлорида и  $\pi$ -кротилпалладийхлорида, и анализ строения продуктов реакции, образующихся при окислении  $\pi$ -кротилпалладийхлорида, позволяет сделать ряд предположений о природе отдельных стадий и характере влияния метильной группы на кинетику процесса.

Необходимо отметить, что значения эмпирического коэффициента  $B$  в кинетических уравнениях для  $\pi$ -аллил- и  $\pi$ -кротилпалладийхлорида практически одинаковы и составляют  $60 \pm 5$  и  $65 \pm 5$  соответственно. Этот факт в рамках предполагаемого механизма свидетельствует о равенстве констант скоростей образования промежуточных комплексов с  $n$ -бензохиноном —  $k_1$ . Значение эмпирического коэффициента  $A$  в кинетическом уравнении для  $\pi$ -кротилпалладийхлорида составляет  $10 \pm 2$  моль<sup>3</sup>·сек/л<sup>3</sup>, что превышает значение соответствующего коэффициента для  $\pi$ -аллилпалладийхлорида в 2—2,5 раза. Этот рост — следствие либо увеличения констант равновесия образования комплекса с  $n$ -бензохиноном  $k_1/k_{-1}$  и (или) его протонирования  $k_2/k_{-2}$ , либо уменьшения константы скорости превращения протонированной формы под действием хлорид-иона  $k_3$ . Мы отдаем предпочтение последнему из этих предположений.

Равенство констант скоростей образования комплексов  $\pi$ -аллил- и  $\pi$ -кротилпалладийхлорида с  $n$ -бензохиноном можно рассматривать как указание на то, что и константы равновесия образования этих комплексов близки. Вероятно, константы равновесия протонирования комплексов с  $n$ -бензохиноном также близки по своему значению. Тогда более высокое значение эмпирического коэффициента  $A$  для  $\pi$ -кротилпалладийхлорида по сравнению с  $\pi$ -аллилпалладийхлоридом может быть обусловлено уменьшением константы скорости превращения протонированной формы комплекса под действием хлорид-иона.

Факт образования двух изомеров при окислении  $\pi$ -кротилпалладийхлорида в соизмеримых количествах удовлетворительно объясняется в предположении, что аллилгалогенид образуется при непосредственной внешней-сферной атаке хлорид-иона на  $\pi$ -аллильную группировку. При этом разрыв  $\pi$ -связанной с атомом палладия аллильной группировки и образование связи аллил—галоид происходит одновременно, что позволяет рассматривать стадию (6) как своеобразный пример бимолекулярного нуклеофильного замещения. Аллильный катион в ходе такой синхронной реакции может возникать только как фрагмент переходного состояния. Влияние метильной группы, по-видимому, должно приводить к некоторому уменьшению эффективного положительного заряда на атомах углерода аллильной группировки и тем самым понижать скорость стадии, в которой происходит нуклеофильная атака хлорид-иона на крайние атомы углерода аллильной группы.

Представляется возможной, однако, и другая схема, при которой рассматриваемая реакция включает в себя  $\pi$ - $\sigma$ -изомеризацию аллильного лиганда. Равенство констант  $k_1$  для  $\pi$ -аллил- и  $\pi$ -кротилпалладийхлорида свидетельствует о том, что образование комплекса с хиноном не сопровож-

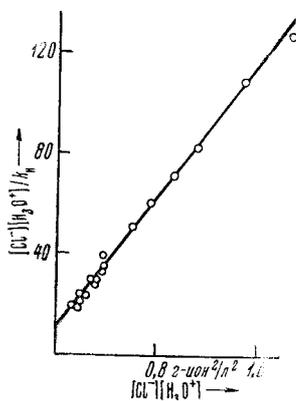


Рис. 4. Результаты обработки экспериментальных данных по уравнению (2)

дается  $\pi$ - $\sigma$ -изомеризацией. Тем не менее, возможно, что этот процесс происходит в стадии (6) под действием иона  $Cl^-$ , занимающего освобождающееся место в координационной сфере палладия. В этом случае за сравнительно медленной стадией (6) следует быстрая стадия, в которой  $\sigma$ -связанный аллильный лиганд подвергается атаке свободным или находящимся во внутренней координационной сфере ионом хлора. Образование транс-кrotилхлорида и отсутствие цис-изомера может быть согласовано с обеими упомянутыми схемами. Образование 1-хлорбутена-2 и 3-хлорбутена-1 в соотношении 1:1, скорее, подтверждает механизм, при котором не происходит  $\pi$ - $\sigma$ -изомеризации.

Поступило  
1 VII 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. П. Белов, И. И. Моисеев и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2573.  
<sup>2</sup> Н. Г. Сацко, А. П. Белов, И. И. Моисеев, Кинетика и катализ, № 2 (1972).