

УДК 621.039.3+541.124.13

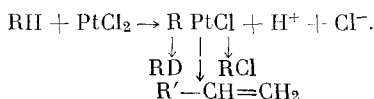
ХИМИЯ

Н. Ф. ГОЛЬДШЛЕГЕР, И. И. МОИСЕЕВ, М. Л. ХИДЕКЕЛЬ,
А. А. ШТЕЙНМАН

АЛКИЛИРОВАНИЕ СОЛЕЙ ПЛАТИНЫ РТУТНООРГАНИЧЕСКИМИ
СОЕДИНЕНИЯМИ. ДОКАЗАТЕЛЬСТВА ОБРАЗОВАНИЯ
АЛКИЛПЛАТИНЫ В ГОМОГЕННОЙ АКТИВАЦИИ
НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

(Представлено академиком О. А. Реутовым 7 III 1972)

Ранее было показано, что в растворах хлоридных комплексов платины может быть осуществлена активация насыщенных углеводородов, приводящая к различным реакциям алканов в сравнительно мягких условиях (водные растворы, 100—120°) ⁽¹⁻³⁾. Эти реакции (дейтероводородный обмен, окислительное галондирование и дегидрирование) могут быть объяснены образованием промежуточных нестабильных алкилов платины ⁽³⁾.



Мы исследовали обмен между солями платины и алкильными производными ртути и получили доказательства промежуточного образования алкилов платины в гомогенной активации насыщенных углеводородов.

Реакцию солей платины типа K_2PtX_4 ($X = Cl, Br, CN$) с ртутноорганическими соединениями типа $RHgBr$ ($R = CH_3, C_2H_5, n-C_4H_9$) проводили в условиях дейтероводородного обмена (смесь $D_2O : CH_3COOD = 1 : 1$, 0,02 M $Pt(II)$, 0,02 M DCl при нагревании до 100° ⁽¹⁾) и при комнатной температуре. Конечные продукты реакции — дейтероуглеводороды и функциональные производные углеводородов (галогениды, нитрилы), практически не содержащие дейтерия в алкильной группе.

Условия реакции CH_3HgBr с солями платины (оп. №№ 2; 7; 8; 10) и условия контрольных опытов (№№ 3; 5, 6, 9), соотношение продуктов по данным хроматографического анализа и распределение $d_1 - d_4$ -дейтерометанов согласно масс-спектрометрическому анализу представлены в табл. 1 (средние значения из 2—5 опытов). В выбранных условиях (время, температура, кислотность) реакция протодемеркурирования самих алкильных соединений ртути практически не идет (оп. №№ 3; 9). Известно, что $Hg - C$ -связь достаточно стабильна к ацидолизу разбавленными кислотами ⁽⁴⁾. В отсутствие DCl (оп. № 4) реакция CH_3HgBr с хлорплатинитом калия также приводит к дейтерометанам и галондным алкилам, в том числе CH_3Cl . При взаимодействии хлоридов $Pt(II)$ с $RHgBr$ наблюдается выделение некоторых количеств металлической платины. Известно ⁽⁷⁾, что распад Ag_2Hg катализируется чернями платиновых металлов. При нагревании CH_3HgBr с Pt -чернью мы наблюдали образование d -метанов и галондных алкилов (оп. № 5). Скорость этого процесса существенно ниже, чем в присутствии солей платины. Мы нашли также, что с H_2PtCl_6 реакция не идет или идет крайне медленно (возможно, с некоторым индукционным периодом) и катализируется добавками хлорплатинита калия. В системе $Pt(II) : Pt(IV) = 1 : 19$ реакция протекает гомогенно с достаточной скоростью (оп. № 8) и дает те же продукты, что и в отсутствие $Pt(IV)$. При

взаимодействии хлорида Pt(II) с $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{HgBr}$ продуктами реакции были смесь дейтеробутанов (мол. вес. 1,46), $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ и $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$. Аналогичные результаты получены с $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgBr}$. При алкилировании $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ бромидом метилртути в продуктах реакции обнаружен ацетонитрил (оп. № 10).

Резюмируя, можно сказать, что образование продуктов не связано с протодимеркурированием ртутноорганических соединений или катализом их распада металлической платиной, а обусловлено распадом в условиях реакции промежуточно образующихся алкильных соединений платины. Известно, что при взаимодействии ртутноорганических соединений и солей переходных металлов происходит перенос алкильной группы на переходный металл (⁵, ⁶).

Сходное с прямым H — D-обменом (оп. № 1) образование смеси дейтероуглеводородов в реакции K_2PtCl_4 с CH_3HgBr (оп. № 2) подтверждает, что в обеих этих реакциях дейтерометаны образуются из подобных промежуточных.

Образование набора дейтероэтанов при гомогенном катализе солями платины связывалось ранее с взаимопревращением этильных и этиленовых комплексов платины (⁸). Этан при контакте с системой $\text{CH}_3\text{HgBr} + \text{K}_2\text{PtCl}_4$ обменивается с такой же скоростью, как и в опытах, где катализатором является только K_2PtCl_4 (0,22% D в этане по сравнению с 48,0% D в метане). Этот факт доказывает, что ответственным за образование дейтерометанов при реакции K_2PtCl_4 с CH_3HgBr является алкильный комплекс Pt(II), возникающий в результате переноса CH_3 -группы с атома ртути на платину, а не обмен метана в этих условиях.

Мы предположили, что не совсем точное совпадение распределения d-метанов в обеих этих реакциях, как следует из табл. 1 (оп. №№ 1, 2), обусловлено уменьшением закомплексованности Pt(II) хлорид-ионом в опытах с алкилированием вследствие связывания части Cl^- ртутноорганическим соединением по реакции (²). Это обстоятельство также должно понижать стабильность Pt(II) в растворе по отношению к выпадению металлической платины. Действительно, увеличение концентрации DCl до $6 \cdot 10^{-2} M$ ($\text{Pt(II)} : \text{DCl} = 1 : 3$) существенно уменьшает выпадение металлической платины.

Таблица 1

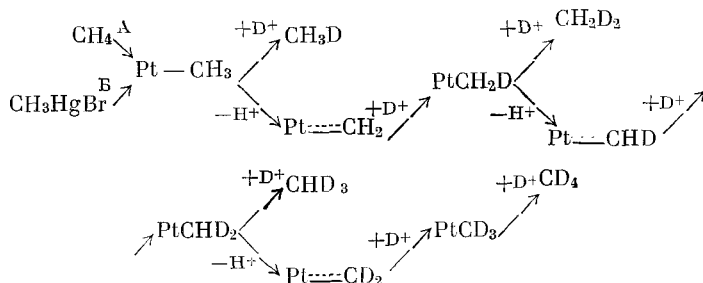
Взаимодействие CH_3HgBr с K_2PtX_4^a

№ оп.	CH_3HgBr , 10 ⁻⁴ мол	K_2PtX_4 , 10 ⁻⁴ мол	Т-ра—вре- мя (°С-час)	$\alpha_i = d_i / \sum_{i=1}^4 d_i$				D, %	М. в.	$\text{CH}_3\text{X}/\text{RH}^b$	
				α_1	α_2	α_3	α_4			X = Cl	X = Br
1 ^e	—	1	100/9	0,650	0,248	0,0760	0,0328	0,94	1,50	—	—
2	1	1	100/0,3	0,536	0,290	0,121	0,0532	40,5	1,69	34	12.
3	1	—	100/0,3	Следы метана				—	—	Сл.	Сл
4 ^r	1	1	100/0,3	0,550	0,294	0,118	0,0410	39,1	1,65	7,3	19
5	1	1 ^д	100/0,3	0,821	0,122	0,034	0,0232	12,4	1,26	Сл.	Сл
6	—	1 ^e	100/11	0,537	0,227	0,114	0,116	0,20	1,81	—	—
7	1	1	20/96	0,217	0,240	0,232	0,308	61,7	1,63	16	9,5
8	1,2	0,06 ^ж	20/96	0,303	0,285	0,218	0,194	55,5	2,30	36	10
9	1	—	20/96	Следы метана				—	—	Сл.	Сл.
10	1	1 ³	100/4	Следы метана				—	—	—	83

^a Реакция проводилась в запаянной вакуумированной ампуле в смеси $\text{CH}_3\text{COOD} : \text{D}_2\text{O} = 1 : 1$, $[\text{DCl}] = 2 \cdot 10^{-2}$ мол/л; ^b Расчет по хроматограммам после отбора пробы из газовой фазы для масс-спектрометрического анализа; ^в $[\text{K}_2\text{PtCl}_4] = 2 \cdot 10^{-2}$ мол/л, P_{CH_4} 760 мм рт. ст.; ^г нет DCl;

^д Pt-чернь; ^е Дейтерообмен метана в присутствии Pt-черни; $P_{\text{CH}_4} = 760$ мм рт. ст.; ^ж $\text{K}_2\text{PtCl}_4 : \text{H}_2\text{PtCl}_6 = 1 : 19$; ^з $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ вместо K_2PtCl_4 , в этом случае 7% CH_3CN .

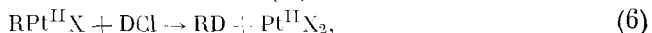
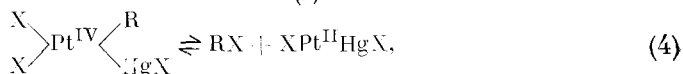
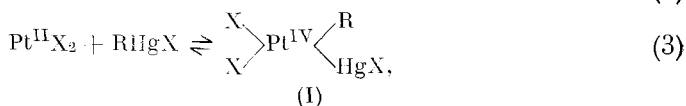
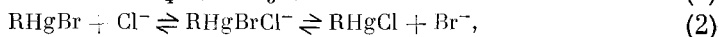
Распределение дейтерометанов в реакциях типа А и Б



№ оп.	Условия	$d_i, \%; \alpha_i = d_i / \sum_1^4 d_i$				$D, \%$	М. в.
		d_1/α_1	d_2/α_2	d_3/α_3	d_4/α_4		
1	$\text{K}_2\text{PtCl}_4 : \text{CH}_3\text{HgBr} : \text{DCl} =$ $= 1:1:3;$ $100^\circ; 0,3 \text{ часа}$	59,0	25,0	7,62	1,99	35,0	1,49
2		0,630	0,268	0,0815	0,0212		
3	$\text{K}_2\text{PtCl}_4 : \text{HgCl}_2 : \text{DCl} =$ $= 1:1:3;$ $P_{\text{CH}_4} = 760 \text{ мм}$ $100^\circ; 9 \text{ час.}$	61,5	24,3	6,92	1,63	34,4	1,46
4		0,652	0,253	0,0735	0,0173		
		1,59	0,617	0,180	0,0727	0,915	1,49
		0,650	0,251	0,0735	0,0296		
		1,36	0,527	0,150	0,0557	0,77	1,47
		0,650	0,251	0,0718	0,0266		

В табл. 2 приведены распределения d -метанов в реакции CH_3HgBr с K_2PtCl_4 (оп. №№ 1; 2) и прямым H — D-обменом CH_4 при катализе K_2PtCl_4 (оп. №№ 3; 4) в условиях строгой идентичности реакционной среды ($\text{Pt}^{\text{II}} : \text{Hg}^{\text{II}} : \text{DCl} = 1:1:3$). Хорошее совпадение распределения d -метанов в метилировании $\text{Pt}(\text{II})$ и прямым H — D-обмене, на наш взгляд, убедительно доказывает образование алкильных соединений платины в гомогенной активации насыщенных углеводородов.

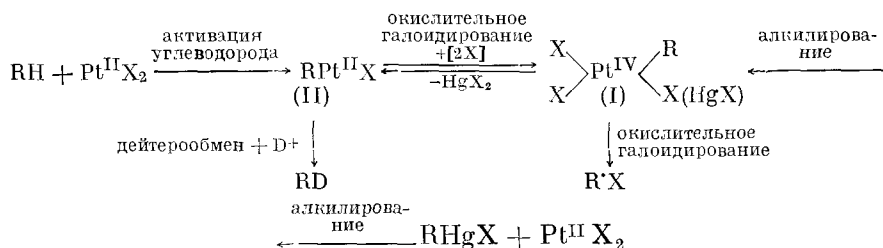
Полученные данные позволяют предположить схему реакций, протекающих при взаимодействии солей $\text{Pt}(\text{II})$ с моноалкилами ртути.



Взаимодействие ртутноорганических соединений с солями $\text{Pt}(\text{II})$, по-видимому, протекает по схеме окислительного присоединения (стадия (3)) ⁽⁹⁾ с образованием комплекса $\text{Pt}(\text{IV})$ с $\text{Pt} - \text{Hg}$ -связью. Этот комплекс может затем распадаться путем восстановительного отщепления RX или HgX_2 (стадии (4) и (5)). Реакция (4), таким образом, подобна одной из стадий галогенирования алканов в растворах галогенных комплексов платины (2). При отщеплении HgX_2 в стадии (5) образуется то же самое алкильное соединение $\text{Pt}(\text{II})$, которое получается при гомогенной активации на-

сыщенных углеводородов ионом PtCl_4^{2-} . Множественный дейтерообмен протекает только в алкильном соединении Pt(II) , но не в алкильное соединение Pt(IV) , так как для последнего невозможно образование комплекса с метиленом или олефинами. Стадия (5) в принципе обратима, однако тот факт, что образующиеся в реакции RHgBr с K_2PtX_4 галоидные алкилы не содержат дейтерия, указывает на то, что в наших условиях обратная реакция медленнее, чем распад алкильного соединения в стадии (6) с образованием d -углеводородов. На это также указывает отсутствие втор.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{X}$ в продуктах реакции $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{HgBr}$ с K_2PtCl_4 . Стадия (7), возможно, ответственна за выпадение металлической платины.

Таким образом, связь между активацией насыщенных углеводородов с образованием алкилплатины, реакциями дейтерообмена и окислительного галоидирования алканов в растворах солей платины и, наконец, реакцией алкилирования Pt(II) ртутноорганическими соединениями иллюстрируется следующей схемой:



Соединение I является ключевым для галоидирования, а соединение II — для дейтерообмена в связи с тем, что $k_D \ll k_{Cl}$ для I и $k_D \gg k_{Cl}$ для II (k_D и k_{Cl} — константы скорости для дейтерообмена и галоидирования). Совпадение распределения дейтерометанов в реакциях метана и CH_3HgBr объясняется тем, что обе эти реакции, как показано в схеме к табл. 2, имеют общее ключевое соединение II для дейтерообмена.

Филиал Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Моск. обл.

Поступило
7 III 1972

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Ф. Гольдшлегер, М. Б. Тябин и др., ЖФХ, 43 (8), 2174 (1969).
- ² Н. Ф. Гольдшлегер, В. В. Еськова и др., ЖФХ, 46, № 5, 1353 (1972).
- ³ Н. Ф. Гольдшлегер, М. Б. Тябин и др., Тез. V Международн. конгресса по металлоорганической химии, 1, 1971, стр. 326.
- ⁴ А. Г. Макарова, А. Н. Несмеянов, Методы элементоорганической химии. Ртуть, «Наука», 1965, стр. 270.
- ⁵ И. И. Мойсеев, М. Н. Варгафтик, ДАН, 166, 370 (1966).
- ⁶ R. F. Nesc, J. Am. Chem. Soc., 90, 5518 (1968).
- ⁷ Г. А. Разуваев, М. М. Котон, ЖОХ, 4, 647 (1934); Chem. Ber., 66, 1210 (1933).
- ⁸ М. Б. Тябин, А. Е. Шилов, А. А. Штейнман, ДАН, 198, 380 (1971).
- ⁹ R. J. Cross, R. Wardle, J. Chem. Soc. A, 1970, 840.