

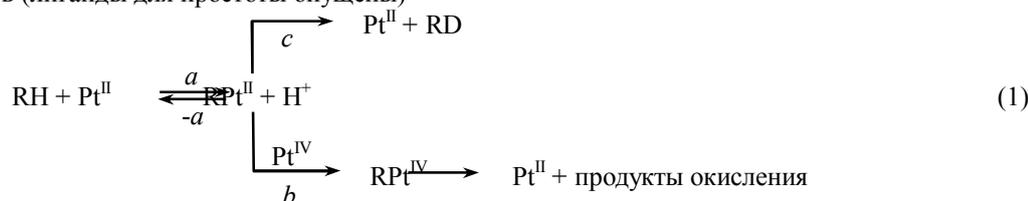
УДК 546.922:541.127:547.21

АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ PtCl₂ И PtCl₃⁻ КАК КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ И Н/D-ОБМЕНА ЦИКЛОГЕКСАНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

В.Г.Попов*, Т.Б.Полищук,

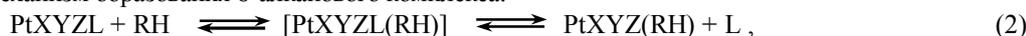
*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, г. Донецк

Введение. Разработка эффективных методов прямого селективного превращения сравнительно инертных насыщенных углеводородов в более ценные вещества в мягких условиях – актуальная задача и «вызов» в современной химии [1–3]. Каталитическая активация алканов хлоридными комплексами Pt(II) в водных средах открыта А.Е.Шиловым и сотр. еще в 1969 г., но реакции такого типа, включающие разрыв связи С–Н в растворах металлокомплексов, остаются предметом исследований [1–5]. Схема (см. [1, 2]) активации алканов RH, приводящей к их Н/D-обмену со средой и окислению до алкилхлоридов и других продуктов (лиганды для простоты опущены)



включает промежуточное образование алкильного комплекса Pt(II) (реакция *a*), способного окисляться (стадия *b*), подвергаться протолизу (*-a*), а в среде с D⁺ – дейтеролизу (*c*) с выделением продуктов Н/D-обмена. Общую скорость и селективность процесса определяет реакция *a*, включающая разрыв связи С–Н и, видимо, также являющаяся сложной; актуальным остается выяснение ее детального механизма и поиск наиболее активных катализаторов [3–5].

Полагают [1–6], что активируемая молекула RH вначале входит во внутреннюю координационную сферу Pt(II) с образованием интермедиата – σ-алканового комплекса; изоэлектронный аналог последнего – σ-метановый комплекс Rh(I) – недавно охарактеризован методом ЯМР [7]. Авторы теоретических расчетов [8] для активации метана платиной(II) в воде нашли, что стадия замещения лиганда H₂O в комплексе Pt(II) на CH₄ должна быть скоростьюопределяющей, а ее ассоциативный механизм лучше, чем диссоциативный, согласуется с экспериментально измеренными скоростями каталитического Н/D-обмена метана и циклогексана в среде D₂O – CH₃COOD (30–50 %) при 373 К. В последующих работах [5, 9] эти авторы принимают во внимание только ассоциативный механизм образования σ-алканового комплекса:



где X, Y, Z, L – лиганды. Но скорость гомогенного каталитического Н/D-обмена алканов в 50 %-ной уксусной кислоте в ~30 раз больше, чем в воде, из-за разного состава комплексов платины(II) в двух средах [1], поэтому непосредственное сравнение расчетных и экспериментальных скоростей реакции (тем более с разными алканами [9]) представляется нам в данном случае не вполне оправданным.

Однако можно сравнить расчетные и экспериментальные соотношения констант скорости активации алкана разными комплексами Pt(II). Рассматривая для лимитирующей стадии этой реакции ассоциативный механизм (2), авторы [9] рассчитали, что частица PtCl₃(H₂O)⁻ должна быть активнее по отношению к алкану (метану), чем PtCl₂(H₂O)₂ (далее аква-лиганды опущены). Найденные [10, 11] из эксперимента константы скорости взаимодействия циклогексана с комплексами PtCl₂ (*k*₂) и PtCl₃⁻ (*k*₃) в среде H₂O при 371 К примерно равны (табл. 1); позднее определено [12], что в среде D₂O при 371 К *k*₂ > *k*₃, причем кинетический изотопный эффект растворителя (при замене H₂O на D₂O в аналогичной системе) отсутствует [6]; в [2] снова приведены данные [10, 11]. Цель настоящей работы – уточнение констант скорости активации циклогексана комплексами PtCl₂ и PtCl₃⁻ в водных растворах.

Таблица 1

Константы скорости активации *c*-C₆H₁₂ комплексами PtCl₂ (*k*₂) и PtCl₃⁻ (*k*₃) в водной среде при 371 К

Источник	Система*	<i>k</i> ₂ · 10 ² , л моль ⁻¹ с ⁻¹	<i>k</i> ₃ · 10 ³ , л моль ⁻¹ с ⁻¹	<i>k</i> ₂ / <i>k</i> ₃	Σ(<i>k</i> _{расч} ^{**} – <i>k</i> _{эксп} ^{***}) ² · 10 ⁹ , с ⁻²
[2, 10, 11]	А	0,95 ± 0,27	12 ± 0,3	0,8 ± 0,2	–
[12]	Б	3,0 ± 0,5	9 ± 1	3,3 ± 0,9	13
Эта работа	Б	6,6 ± 0,9	7,9 ± 0,5	8 ± 2	3,4

* Состав систем указан в тексте.

** Наш расчет *k* по уравнению (5) для условий [12] (опыты №№ 2 – 11 в табл. 2).

*** Экспериментальные [12] величины *k* = *k*_{oxid} + *k*_{exch}.

Результаты и обсуждение. В [2, 10, 11] в качестве индивидуальных бимолекулярных констант скорости реакции с циклогексаном для различных форм платины(II) в растворах приведены величины k_i ($i = 0-4$), рассчитанные с помощью кинетического уравнения

$$k_{\text{oxid}} = k_0 [\text{Pt}^{2+}] + k_1 [\text{PtCl}^+] + k_2 [\text{PtCl}_2] + k_3 [\text{PtCl}_3^-] + k_4 [\text{PtCl}_4^{2-}], \quad (3)$$

где k_{oxid} – экспериментальные константы скорости 1-го порядка убыли (окисления) $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ в растворе Pt^{II} ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) – Pt^{IV} ($1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) – Cl^- – H_2SO_4 (1,8 моль/л) – H_2O (система А) при 371 К. Но в этой системе для каждого реагирующего с алканом комплекса платины(II) согласно схеме (1) имеем

$$k_i = \frac{k_a}{1 + \frac{k_a[\text{H}^+]}{k_b[\text{Pt}^{\text{IV}}]}}, \quad (4)$$

где k_a, k_{-a}, k_b – константы скорости 2-го порядка стадий этой схемы. Таким образом, величины k_i в уравнении (3) равны соответствующим константам скорости взаимодействия комплексов $\text{Pt}(\text{II})$ с алканом на стадии a собственно активации лишь при условии $k_{-a}[\text{H}^+] \ll k_b[\text{Pt}^{\text{IV}}]$, выполнение которого в системе А не доказано. Напротив, уменьшение $[\text{Pt}^{\text{IV}}]$ в этой системе на 45 % приводит в согласии с (4) к заметному снижению k_{oxid} (рисунок). Известно [12], что снижение $[\text{Cl}^-]$ в среде $\text{D}_2\text{O} - \text{D}^+$ уменьшает отношение k_c/k_b констант скорости стадий c и b схемы (1), соответствующее параметру k_{-a}/k_b в системе А, поэтому при малых $[\text{Cl}^-]$ значения k_i согласно (4) приближаются к k_a , а линии I и II на рисунке сходятся. Неучтенный вклад реакции $-a$ схемы (1) в кинетику убыли $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ в системе А заставляет усомниться в том, что приведенные в [2, 10, 11] значения k_2 и k_3 (табл. 1) отвечают константам скорости активации циклогексана комплексами PtCl_2 и PtCl_3^- в этой системе.

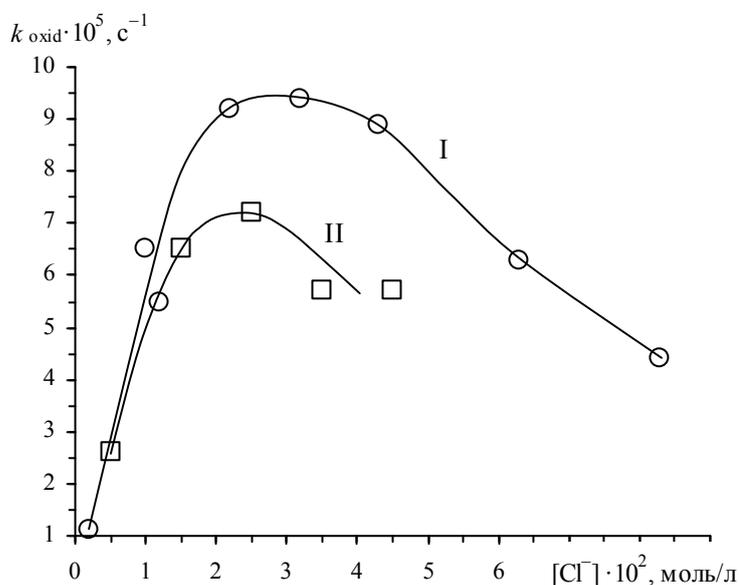


Рисунок. Константы скорости убыли (окисления) $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ при 371 К в системе А по данным [10, 11] (○, линия I) и в растворе Pt^{II} ($1,04 \cdot 10^{-2}$ моль/л) – Pt^{IV} ($8,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л) – Cl^- – H_2SO_4 (1,8 моль/л) – H_2O по данным [13] (□, линия II); $[\text{Cl}^-]$ – общая концентрация хлорид-ионов

В [12] кинетика активации циклогексана хлоридными комплексами $\text{Pt}(\text{II})$ изучена с учетом вклада маршрутов b и c схемы (1); значения k_2 и k_3 (табл. 1) здесь найдены по уравнению

$$k = k_{\text{oxid}} + k_{\text{exch}} = k_2 [\text{PtCl}_2] + k_3 [\text{PtCl}_3^-], \quad (5)$$

где k_{oxid} и k_{exch} – константы скорости 1-го порядка окисления и H/D-обмена $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ при 371 К в растворе $\text{K}_2\text{PtCl}_4 - \text{D}_2\text{PtCl}_6$ ($1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) – NaCl (или DCl) – D_2SO_4 (2,0 моль/л) – D_2O (система Б).

Мы обработали опубликованные в [12] экспериментальные значения k_{oxid} и k_{exch} методом наименьших квадратов согласно уравнению (5) и нашли значения k_2, k_3 ($r^2 = 0,985$, доверительный уровень 95 %), отличающиеся от результатов [2, 10–12] и приведенные в табл. 1. Концентрации частиц PtCl_2 и PtCl_3^- мы рассчитывали, как в [10–12], с помощью констант устойчивости комплексов $\text{Pt}(\text{II})$, полученных экстраполяцией данных Эдлинга [14] к 371 К, а также уравнений баланса по Cl^- и $\text{Pt}(\text{II})$; найденные при

этом концентрации некоординированных ионов Cl^- в системе Б практически совпадают с опубликованными в [12]. Расчетные концентрации указанных частиц, а также экспериментальные [12] и рассчитанные нами по уравнению (5) значения k (соответственно, $k_{\text{эсп}}$ и $k_{\text{расч}}$) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Расчетные концентрации комплексов Pt(II), некоординированных ионов Cl^- и константы скорости k активации $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ в системе Б при 371 К

Опыт №	[K ₂ PtCl ₄], моль/л [12]	[NaCl] или [DCl], моль/л [12]	[PtCl ₂]·10 ⁴ , моль/л (расчет)*	[PtCl ₃ ⁻]·10 ³ , моль/л (расчет)*	[Cl ⁻]·10 ² , моль/л (расчет)*	$k = (k_{\text{oxid}} + k_{\text{exch}}) \cdot 10^5, \text{c}^{-1}$	
						(расчет)**	эксперимент [12]
1	0,005	0	13,9	2,99	0,594	(11,5)	5,7
2	0,02	0	20,4	11,9	1,60	22,7	22,4
3	0,05	0	23,2	24,6	2,93	34,6	33,3
4	0,10	0	24,6	40,0	4,50	47,6	51,2
5	0,15	0	25,2	52,1	5,72	57,6	56,3
6	0,05	0,05	6,47	15,7	6,70	16,6	13,0
7	0,05	0,1	2,70	10,9	11,1	10,4	11,7
8	0,15	0,1	6,14	28,9	13,0	26,8	27,9
9	0,15	0,1	6,14	28,9	13,0	26,8	26,1
10	0,15	0,2	2,36	18,7	21,9	16,3	15,3
11	0,15	0,3	1,20	13,6	31,4	11,5	12,2

* Наш расчет для условий [12] способом, описанным в [10 – 12].
 ** Наш расчет по уравнению (5) с k_2, k_3 из табл. 1 и указанными здесь [PtCl₂], [PtCl₃⁻].

Результаты [12] опыта № 1 (нумерация наша) в табл. 2, для которого $k_{\text{эсп}}$ в 2 раза ниже, чем $k_{\text{расч}}$, мы не использовали: здесь невысокое отношение $[\text{Pt}^{\text{II}}]/[\text{Pt}^{\text{IV}}] = 3,8$ в системе Б, видимо, требует учитывать аквацию PtCl_6^{2-} в расчетах состава этой системы. В опытах №№ 2 – 11, результаты [12] которых даны в табл. 2, $[\text{Pt}^{\text{II}}]/[\text{Pt}^{\text{IV}}] \geq 15$; для них отклонения $k_{\text{эсп}}$ от $k_{\text{расч}}$ (в среднем 7 %) близки к обычной экспериментальной погрешности. Обработка вышеописанным методом результатов всех опытов, приведенных в табл. 2, дает значения $k_2 = (5,6 \pm 1,0) \cdot 10^{-2} \text{ л моль}^{-1} \text{ c}^{-1}$ и $k_3 = (8,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-3} \text{ л моль}^{-1} \text{ c}^{-1}$ ($r^2 = 0,978$).

Используя уравнение (5), мы, как и авторы [12], пренебрегали реакциями с алканом комплексов PtCl_4^{2-} , $\text{PtCl}(\text{D}_2\text{O})_3^+$ и $\text{Pt}(\text{D}_2\text{O})_4^{2+}$. Расчетные концентрации двух последних частиц в системе Б не превышают, соответственно, 0,15 % и $3 \cdot 10^{-4}$ % от общей $[\text{Pt}^{\text{II}}]$. Оценка константы скорости k_4 реакции PtCl_4^{2-} с $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ по экспериментальным результатам [12] с помощью уравнения

$$k = k_{\text{oxid}} + k_{\text{exch}} = k_2 [\text{PtCl}_2] + k_3 [\text{PtCl}_3^-] + k_4 [\text{PtCl}_4^{2-}] \quad (6)$$

дает статистически незначимую величину $k_4 \ll k_3$ и значения k_2, k_3 , совпадающие в пределах ошибок с найденными по уравнению (5). Авторы [9, 10, 11] также пришли к выводу, что $k_4 \approx 0$.

Поскольку скорость активации $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ в системе Б практически не зависит [12] от присутствия и концентрации D_2SO_4 , а кинетический изотопный эффект растворителя (при замене D_2O на H_2O в аналогичной системе) отсутствует [6], можно полагать, что в среде H_2O при 371 К значения констант скорости k_2 и k_3 близки к найденным нами. Интересно, что отношение последних совпадает с величиной $k_2/k_3 = 8,3$, полученной [15] из экспериментальных данных по H/D-обмену $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ при 373 К в растворе $\text{K}_2\text{PtCl}_4 - \text{Cl}^- - \text{H}^+ (0,1 \text{ моль/л}) - \text{CH}_3\text{COOD} - \text{D}_2\text{O} (1:1)$, где комплекс PtCl_4^{2-} также малоактивен.

Точность найденных нами значений k_2 и k_3 зависит от надежности данных [12, 14] и допустимости перехода от условий [14] (0,5 моль/л HClO_4) к системе Б (2,0 моль/л D_2SO_4). Однако можно считать установленным, что комплекс PtCl_2 в водных средах при 371 К активует циклогексан существенно быстрее, чем PtCl_3^- . Напротив, авторы [9] на основе теоретических расчетов предсказали обратное соотношение активности частиц PtCl_2 и PtCl_3^- по отношению к алкану (метану), рассматривая в качестве лимитирующей стадии активации образование σ -алканового комплекса по ассоциативному механизму (2). Отметим, что для предполагавшегося в [2, 6] диссоциативного механизма этой стадии (с промежуточным образованием комплекса Pt(II) с координационной вакансией) результаты расчетов [8] отвечают соотношению $k_2 > k_3$ в лучшем согласии с экспериментом.

Выводы. Неучтенный вклад протолиза интермедиата RPt^{II} в кинетику убыли $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ в растворе $\text{Pt}^{\text{II}}(1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}) - \text{Pt}^{\text{IV}}(1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{SO}_4(1,8 \text{ моль/л}) - \text{H}_2\text{O}$ при 371 К ставит под сомнение корректность расчета опубликованных ранее констант скорости реакции циклогексана с комплексами PtCl_2 и PtCl_3^- в этой системе. Исходя из литературных данных по кинетике окисления и H/D-обмена $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ в растворе $\text{Pt}^{\text{II}}((2 \div 15) \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}) - \text{Pt}^{\text{IV}}(1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) - \text{Cl}^- - \text{D}_2\text{SO}_4(2,0 \text{ моль/л}) - \text{D}_2\text{O}$ при 371 К мы уточнили значения констант скорости активации циклогексана комплексами PtCl_2 и PtCl_3^- : $k_2 = (6,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-2} \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $k_3 = (7,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-3} \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$, соответственно. Полученные результаты противоречат теоретическим расчетам, предсказывающим $k_2 < k_3$ для скорость определяющей стадии активации – замещения аква-лиганда в комплексе Pt(II) на алкан по ассоциативному механизму.

РЕЗЮМЕ

Уточнені константи швидкості активації циклогексану комплексами PtCl_2 і PtCl_3^- у розчині $\text{D}_2\text{O} - \text{D}_2\text{SO}_4$ (2,0 моль/л) при 371 К: $k_2 = (6,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-2} \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $k_3 = (7,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-3} \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$, відповідно. Отримані результати суперечать теоретичним розрахункам, які передбачають $k_2 < k_3$ для швидкість-визначального етапу активації – асоціативного заміщення аква-ліганду у комплексі Pt(II) на алкан.

SUMMARY

The rate constants of cyclohexane activation by PtCl_2 and PtCl_3^- complexes in $\text{D}_2\text{O} - \text{D}_2\text{SO}_4$ (2.0 M) solution at 371 K are specified: $k_2 = (6.6 \pm 0.9) \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_3 = (7.9 \pm 0.5) \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively. The results obtained contradict theoretical calculations predicting $k_2 < k_3$ for associative substitution of aqua ligand by alkane in Pt(II) complex as the rate-determining step of activation.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Shilov A.E. Activation and catalytic reactions of saturated hydrocarbons in the presence of metal complexes / A.E.Shilov, G.B.Shul'pin. – Dordrecht: Kluwer Academic, 2000. – 536 p.
- Рудаков Е.С. Металлокомплексная активация алканов, аренов и водорода в водных и сернокислотных средах / Е.С.Рудаков // Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы. – К.: Наук. думка, 2002. – С.220-361.
- van Eldik R. Application of low-temperature rapid-scan techniques in the elucidation of inorganic reaction mechanisms / R. van Eldik, C.D.Hubbard // Coord. Chem. Revs. – 2010. – Vol. 254, № 3-4. – P. 297-308.
- Vedernikov A.N. Recent advances in the platinum-mediated CH bond functionalization / A.N.Vedernikov // Curr. Org. Chem. – 2007. – Vol. 11, № 16. – P.1401-1416.
- Zhu H. Probing the influence of trans and leaving ligands on the ability of square-planar platinum(II) complexes to activate methane. A theoretical study / H. Zhu, T. Ziegler // Organometallics. – 2009. – Vol. 28, № 9. – P. 2773-2777.
- Рудаков Е. С. О механизме активации алканов, аренов и водорода в водных растворах галогенидов платины(II) / Е. С. Рудаков // Журн. физ. химии. – 1987. – Т. 41, № 2. – С. 289–301.
- Characterization of a rhodium(I) σ -methane complex in solution / W. H. Bernskoetter, C. K. Schauer, K. I. Goldberg, M. Brookhart // Science. – 2009. – Vol. 326. – P. 553-556.
- Zhu H. A theoretical study of the original Shilov reaction involving methane activation by platinum tetrachloride (PtCl_4^{2-}) in an acidic aqueous solution / H. Zhu, T. Ziegler // J. Organometal. Chem. – 2006. – Vol. 691, № 21. – P. 4486-4497.
- Zhu H. Influence of different ligands X^- ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_2, \text{CN}$) on the rate and mechanism for methane activation by PtCl_2X_2 in aqueous solution. A density functional theory study / H. Zhu, T. Ziegler // Organometallics. – 2007. – Vol. 26, № 9. – P.2277-2284.
- Активність індивідуальних комплексів $\text{Pt}^{\text{II}}\text{X}_i$ ($i = 0 - 4$) як катализаторів окислення алканів в водних розчинах / Е.С.Рудаков, В.П.Третьяков, А.А.Галенин, Г.П.Зимцева // Докл. АН Української ССР. Сер. Б. – 1977. – № 2. – С.148-151.
- Третьяков В.П. Окисление насыщенных углеводородов в водных растворах, катализируемое комплексами платины(II). Кинетика, влияние состава координационной сферы платины(II), необычная селективность / В.П.Третьяков, Е.С.Рудаков // Металлокомплексный катализ: сб. науч. тр. – К.: Наук. думка, 1977. – С.63-85.
- Mechanism of competitive oxidation and H-D exchange of cyclohexane in the $\text{Pt}^{\text{II}} - \text{Pt}^{\text{IV}} - \text{Cl}^- - \text{D}_2\text{O} - \text{D}_2\text{SO}_4$ system / V.P.Tretyakov, E.S.Rudakov, S.A.Mitchenko, A.V.Bogdanov, L.A.Minko // React. Kinet. Catal. Lett. – 1981. – Vol. 17, № 3-4. – P. 197-201.
- Рудаков Е.С. Селективность окисления алканов хлоридными и бромидными комплексами платины в водных средах / Е.С.Рудаков, В.П.Третьяков, А.А.Галенин // Докл. АН Української ССР. Сер. Б. – 1979. – № 3. – С.212-215.
- Elding L. I. The stepwise dissociation of the tetrachloroplatinate(II) ion in aqueous solution. VI. Rates of formation and equilibria of the chloro aqua complexes of platinum(II) / L.I.Elding // Acta Chem. Scand. – 1970. – Vol. 24, № 5. – P. 1527-1540.
- Гольдшлегер Н. Ф. Влияние закомплексованности платины хлорид-ионом на кинетику и механизм катализируемого Pt(II) H-D-обмена циклогексана с D_2O / Н.Ф.Гольдшлегер, А.И.Мустафин, А.А.Штейнман // Кинетика и катализ. – 1978. – Т. 19, № 4. – С.888-894.

Поступила в редакцию 21.04.2010 г.