



铂氢化物的研究

I. $trans\text{-PtHCl}(\text{PPh}_3)_2$ 的一种新的消去氯化氢反应

魏春红 贝浼智 郭和夫

(中国科学院大连化学物理研究所 大连)

本文研究了铂氢化物 $trans\text{-PtHCl}(\text{PPh}_3)_2$ (I) 与异硫氰酸苯酯(PhNCS)的反应。和第Ⅷ族Ru、Os、Ir的氢化物与异硫氰酸酯(RNCS)的插入反应不同, (I) 与PhNCS在苯中回流反应, (I) 即消去氯化氢, 而PhNCS则发生歧化反应, 得到含dithiocarbonyliminato配体 $(\begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{S} \end{smallmatrix})\text{C}=\text{NR}$ 的铂配合物, 而 $trans\text{-PtHCl}(\text{Pcy}_3)_2$ 与PhNCS在同样条件下延长反应时间不发生反应, 提出了可能的反应机理。

关键词: 铂氢化物 异硫氰酸苯酯 消去反应

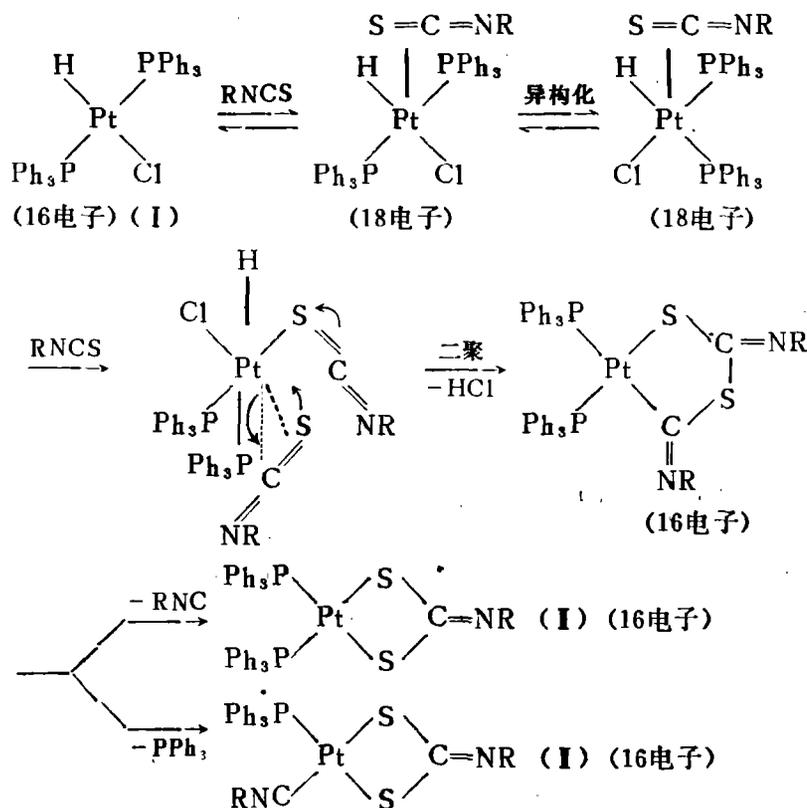
第Ⅷ族Ru、Os、Ir的氢化物与异硫氰酸酯(RNCS)发生插入反应, 得到含 $(\text{R}-\text{N}^{\text{---}}\text{C}^{\text{---}}\text{H}^{\text{---}}\text{S})$ 配体的产物⁽¹⁾; 铂的配合物 $trans\text{-PtHCl}(\text{PEt}_3)_2$ 与含不饱和键的底物如乙烯反应也得到Pt—H键插入到不饱和底物的产物⁽²⁾。本文研究了 $trans\text{-PtHCl}(\text{PPh}_3)_2$ (I) 与异硫氰酸苯酯(PhNCS)的反应, 得到的不是插入产物, 而发生了(I)的一种新的消去氯化氢的反应。

(I) 与过量的PhNCS在苯中回流反应四十分钟, 用蒸馏水吸收反应放出的气体, 吸收液呈酸性, 并可与硝酸银溶液生成白色沉淀, 表明反应过程中有氯化氢气体产生。反应液在回流过程中由无色逐渐变为黄色, 经冷却, 过滤, 滤液浓缩后, 加乙醚沉淀得到黄色混合产物。经乙醚—氯仿重结晶后得到白色固体 $\text{Pt}(\text{S}_2\text{CNPPh})(\text{PPh}_3)_2$ (II), 其IR光谱特征吸收 $(1560\text{ cm}^{-1}, 930\text{ cm}^{-1})$ 与文献报道的结果完全相符⁽³⁾。上述混合物的IR光谱上, 在 2180 cm^{-1} 处有强吸收峰, $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ 之间有宽的吸收峰, 这与配合物 $\text{Pt}(\text{PhNC})(\text{S}_2\text{CNPPh})(\text{PPh}_3)$ (III) 的IR光谱特征频率 $(2180\text{ cm}^{-1}, 1576\text{ cm}^{-1})$ ⁽³⁾ 相一致* $(\begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{S} \end{smallmatrix})\text{C}=\text{NPh}$ 配体及PhNC是由于PhNCS发生歧化反应而生成的。反应

本文于1987年2月19日收到。

* 我们经多次实验分出少量产物(II), 其元素分析结果: 计算值: C, 58.20; H, 3.98; N, 1.58(%). 实测值: C, 56.14; H, 3.99; N, 1.56(%). (III) 未能得到纯化化合物, 但由于(II)、(III)均为已知物, 所以我们根据IR光谱辅以元素分析结果对产物进行了确认。

可能按协同步骤进行。有人曾报道 Rh、Pd 等的配合物与 RNCS 反应也使之歧化，并提出了反应机理⁽⁴⁾。据此我们对上述反应提出了如下可能的机理。



反应中有一步是两分子 RNCS 在中心金属上二聚，形成一个含五元环配体的配合物进一步消去 RNC 或 PPh_3 分别得到产物 (I) 和 (III)。

$\text{trans-PtHCl}(\text{PCy}_3)_2$ ($\text{Cy} = \text{Cyc}-\text{C}_6\text{H}_{11}$) 与 PhNCS 在苯中回流 3 小时没有反应发生。从上述机理分析，反应需经几个生成 18 电子配合物的中间过程，这将造成铂的配位环境中配体的拥挤，尤其是两分子 RNCS 在铂上二聚这一步，对于含大体积的三环己基膦配体的 $\text{trans-PtHCl}(\text{PCy}_3)_2$ 是非常不利的，因而阻止了反应的进行。

$\text{trans-PtHCl}(\text{PR}_3)_2$ 的脱氯化氢反应目前仅见两例。1981 年 Grundy 报道了用可与氯化氢成盐的 1,8-二氮杂二环 [5,4,0] 十一烯-7 (DBU) 作脱氯化氢试剂，与 $\text{trans-PtHCl}(\text{PPh}_3)_2$ 在二苯乙炔存在下反应得到了 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph}_2\text{C}_2)^{(5)}$ 。另一例是 $\text{trans-PtHCl}(\text{PEt}_3)_2$ 与四氰基乙烯反应，反应过程中放出氯化氢气体⁽⁶⁾。这类脱氯化氢反应的共同特点是协同过程，此外与铂强键合的配体或脱氯化氢试剂是必需的。

敬 谢：IR 光谱由柯金枝同志测试；元素分析结果由范方静、王幸福同志提供，在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Robinson, S.D., Sahajpal, A., *Inorg.Chem.*, 16, 2718 (1977).
 [2] Chatt, J., Shaw, B.L., *J.Chem.Soc.*, 5075(1962).
 [3] Bowden, F.L., Giles, R., Haszeldine, R.N., *J.Chem. Soc. Chem. Commun.*, 578(1974).
 [4] (a) Itoh, K., Matsuda, I., Veda, F., Ishii, Y., Ibers, J. A., *J. Amer. Chem.Soc.*, 99, 2118(1977).
 (b) Thewissen, D.H.M.W., VanGaal, H.L.M., *J.Organomet. Chem.*, 172, 69-79(1979).
 [5] Grunby, K.R., *Inorg.Chim.Acta (Letter)*, 53(6), L225-6(1981).
 [6] Babbley, W.H., Venanzi, L.M., *Inorg.Chem.*, 5, 33(1966).

STUDY ON PLATINUM HYDRIDES

I. A NEW TYPE OF DEHYDROCHLORINATION REACTION OF
trans-PTHCL (PPh₃)₂

Wei Chunhong Bei Meizhi Gao Hefu

(Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Dalian)

The reaction of *trans*-PtHCl(PPh₃)₂(I) with PhNCS has been studied. When (I) and PhNCS were in benzene under reflux, elimination of hydrogen chloride of (I) occurred. In the meantime PhNCS was disproportionated to form dithiocarbonyl platinum complexes. *Trans*-PtHCl(PCy₃)₂ didn't react with PhNCS under the same conditions and increased reaction time. The possible reaction mechanism is proposed. The reaction of (I) with PhNCS is different from those of the hydrides of Ru, Os, Ir in group VII. The insertion products can be obtained by the later.

Keywords platinum hydride isothiocyanate elimination reaction