

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКО-ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА ВУГЛЕХІМІЇ
ім. Л.М. ЛИТВИНЕНКА

На правах рукопису

ПОПОВ Віталій Георгійович

СИНТЕЗ І РЕАКЦІЇ ДИМЕТИЛЬНОГО КОМПЛЕКСУ ПЛАТИНИ(IV)

02.00.04

Фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ ДИСЕРТАЦІЇ

на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Донецьк - 1994

АВ 30.980

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті фізико-органічної хімії та вугле-
хімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України.

Науковий керівник - доктор хімічних наук, професор
Замашчиков В.В

Офіційні опоненти - доктор хімічних наук, професор
Савьолова В.А.

кандидат хімічних наук, доцент
Мельниченко В.І.

Провідна організація - Фізико-хімічний інститут
ім. О.В. Богатського НАН України,
м. Одеса

Захист відбудеться "1" листопада 1994 року о 10 год.
на засіданні спеціалізованої вченої ради К 016.21.01 в Інституті
фізико-органічної хімії та вуглехімії ім.Л.М.Литвиненка НАН України
/340114, м. Донецьк, вул. Р.Ліксембург, 70/.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту фізи-
ко-органічної хімії та вуглехімії ім.Л.М.Литвиненка НАН України
/340114, м. Донецьк, вул. Р.Ліксембург, 70/.

Автореферат розісланий "30" вересня 1994 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради, кандидат хімічних наук,
старший науковий співробітник

О.М. Шендрик

ЛНБ України ім.В.Стефаніка
00801441 (1)

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

АКТУАЛЬНІСТЬ ПРОБЛЕМИ. Відновне елімінування - важливий тип реакцій металоорганічних сполук; такі процеси часто є кінцевою стадією гомогенно-каталітичних перетворень. Виявлені нами для диметильних похідних ацидокомплексів платини(IV) у водних розчинах паралельні реакції зовнішньо- та внутрішньосферного відновного елімінування вперше дозволили спільно вивчити закономірності двох названих маршрутів розпаду металоорганічних сполук.

Унікальна особливість реакцій внутрішньосферного розпаду комплексу $Pt^{IV}Me_2$ - генерування інтермедіатів, ідентичних проміжним частинкам в активації алканів (етану й метану) платиною(II). Ця обставина відкрила нові можливості для вирішення фундаментальної проблеми металокомплексного каталізу - встановлення механізму розщеплення C-H зв'язків алканів комплексами платини(II).

Диметильні похідні ацидокомплексів платини(IV) були до цього часу порівняно важкодоступними сполуками. Тому постановка роботи включала також пошук нових шляхів синтезу таких металокомплексів.

МЕТА РОБОТИ.

1. Розробка нового методу синтезу диметильного комплексу платини(IV)
2. З'ясування кінетичних закономірностей і механізмів реакцій внутрішньо- та зовнішньосферного відновного елімінування диметильного комплексу платини(IV) у водних розчинах.
3. Застосування отриманих даних для з'ясування механізму активації алканів платиною(II) у водних середовищах.

НАУКОВА НОВИЗНА. Розроблено метод синтезу цис-диметильного комплексу платини(IV), який включає чергування стадій окислювального приєднання та відновлення. Здобутий диметилтетрахлороплатинат-аніон виділено вперше у вигляді цезієвої солі $Cs_2PtMe_2Cl_4$.

Виявлено, що диметильний комплекс платини(IV), який вважали раніше інертним щодо розриву зв'язків Pt-C, при 368 К у водних

розчинах вступає в реакції як зовнішньосферного, так і внутрішньосферного відновного елімінування. Кінетичні закономірності зовнішньосферного розпаду $Pt^{IV}Me_2$ під дією нуклеофілів відповідають S_N2 -механізму. Розпад диметилплатини(IV) з виділенням етану є першим експериментально встановленим прикладом стадійного механізму внутрішньосферного відновного елімінування.

Використовуючи реакції розпаду $Pt^{IV}Me_2$ як модельні, показано, що активація C-H зв'язку алканів платиною(II) у водних розчинах проходить як окислювальне приєднання.

ПРАКТИЧНА ЦІННІСТЬ. Запропонований в роботі простий метод синтезу цис-диметильного комплексу $Cs_2PtMe_2Cl_4$ може бути, в принципі, розповсюджений також на одержання важкодоступних або недоступних в теперішній час d^6 -комплексів платини $Pt^{IV}R_2$ з іншими органічними лігандами (етильними, ацетонільними, карбоксиметильними, тощо), в тому числі "змішаних" комплексів.

Одержані дані про кінетику і механізми реакцій внутрішнь- та зовнішньосферного відновного елімінування знайдуть застосування в розробці нових гомогенно-каталітичних систем.

НА ЗАХИСТ ВІНОСЯТЬСЯ:

1. Новий метод синтезу диметильного комплексу платини(IV).
2. Дані про продукти, кінетику та механізми реакцій відновного елімінування диметильного комплексу платини(IV).
3. Механізм активації алканів платиною(II) у водних середовищах.

ПУБЛІКАЦІЇ ТА АПРОБАЦІЯ РОБОТИ. За матеріалами дисертації опубліковано статей - 8, тез доповідей - 2. Результати роботи були представлені на XXVIII Міжнародній конференції з координаційної хімії, Gera, DDR, 1990; Всесоюзній нараді "Механізми реакцій нуклеофільного заміщення та приєднання", Донецьк, 1991; наукових конференціях аспірантів - ІнФОВ (Донецьк), 1991-1993 та МХТІ (Москва), 1991.

ОБ'ЄМ РОБОТИ. Дисертація викладена на 183 сторінках, має 12 таблиць, 29 рисунків, список літератури з 173 назв та складається з вступу, 5 глав, закінчення і висновків.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ. Диметильний комплекс $Cv_2PtMe_2Cl_4$ ідентифікували за даними ПМР-спектроскопії (спектрометр Jemini-200, 200 МГц), ІЧ-спектрофотометрії (Perkin Elmer 180 FIR, таблетки в KBr) та елементного аналізу.

Кінетику розпаду диметилплатини(IV) вивчали ГРХ-методом (хроматограф ЛХМ-8 МД), реєструючи накопичення летючих продуктів реакції в газовій фазі замкненого струшуваного реактора.

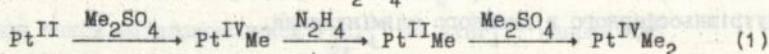
Склад суміші дейтероетанів - продуктів розпаду $Pt^{IV}(OH)_2$ в середовищі D_2O-DCl - визначали мас-спектрометричним методом (спектрометр МІ - 1201, іонізуюча напруга 50 еВ).

Всі реакції розпаду $Pt^{IV}Me_2$ вивчали при 368 К.

Характеристика особистої участі автора дисертаційної роботи в розробці наукових результатів, що вносяться на захист. Експеримент виконаний безпосередньо автором роботи В.Г. Поповим. Внесок його в розробку положень дисертації є основним.

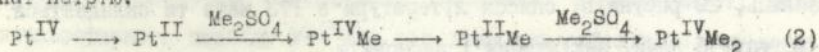
СИНТЕЗ ДИМЕТИЛЬНОГО КОМПЛЕКСУ ПЛАТИНИ(IV)

Звичайні методи синтезу діалкільних комплексів платини(IV) використовують реактив Грин'єра. Ми розробили простий метод синтезу цис-диметильного комплексу $[PtMe_2Cl_4]^{2-}$:



Тут перша стадія - відома реакція алкілування K_2PtCl_4 у водному розчині. Монометильний комплекс платини(IV), що утворився, не виділяючи відновлювали гідразином у слабколужному середовищі (рН 8 + 9). Генерований при цьому інтермедіат - метильний комплекс платини(II) - вступає далі в реакцію окислювального приєднання, яка має диметилплатину(IV).

В іншому варіанті синтезу вихідним реагентом був хлороплати-нат натрію:



Відновником (перша та третя стадії) тут виступає сам розчинник (метанол).

Диметильний комплекс виділяли у вигляді солі $\text{Cs}_2\text{PtMe}_2\text{Cl}_4$ з виходом 25-30 % на вихідну платину (K_2PtCl_4 чи Na_2PtCl_6). ГМР-спектр здобутого комплексу в насиченому розчині NaCl в D_2O (псевдотриплет $\delta = 2,04$ м.д., $^2J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H}) = 77$ Гц) збігається зі спектром, наведеним у літературі для цис- $[\text{Me}_2\text{PtCl}_4]^{2-}$.

Деїтерований комплекс $\text{Cs}_2\text{Pt}(\text{CD}_3)_2\text{Cl}_4$ синтезували за методикою (1), використовуючи $(\text{CD}_3)_2\text{SO}_4$ як алкілюючий агент і $\text{CD}_3\text{OD}-\text{D}_2\text{O}$ як розчинник. Здобутий комплекс, за даними ГМР, не має помітних домішок ^1H .

РЕАКЦІЇ ВІДНОВНОГО ЕЛІМІНУВАННЯ

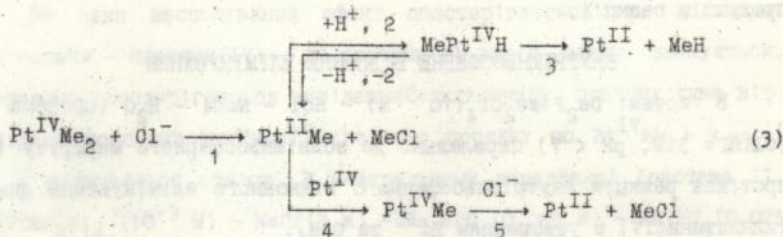
ДИМЕТИЛЬНОГО КОМПЛЕКСУ ПЛАТИНИ(IV)

Відомо, що моноалкільні d^6 -комплекси платини $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{R}$ у водних розчинах легко вступають в нуклеофілами в реакції зовнішньосферного відновного елімінування, тоді як для поліалкільних похідних $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{R}_n$ ($n = 3 + 6$) в органічних розчинниках характерно внутрішньосферне відновне елімінування алканів R-R.

Ми виявили, що у водних розчинах при 368 К диметильний комплекс $\text{Cs}_2\text{PtMe}_2\text{Cl}_4$ вступає в реакції як зовнішньосферного, так і внутрішньосферного відновного елімінування.

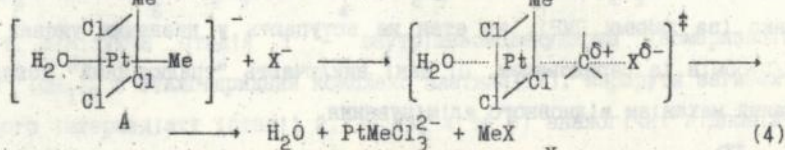
ЗОВНІШНЬОСФЕРНЕ ВІДНОВНЕ ЕЛІМІНУВАННЯ

У присутності нуклеофілів X^- (Cl^- , Br^- , I^- , SCN^-) комплекс $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Me}_2$ елімінує MeX , генеруючи при цьому нестабільний метильний комплекс платини(II). Відомі реакції інтермедіату $\text{Pt}^{\text{II}}\text{Me}$ - протоліз та окислення платиною(IV) - приводять до виділення, відповідно, метану та метилгалогеніду MeX , наприклад:



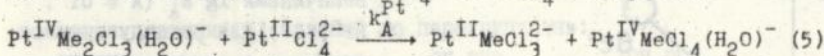
В системі $\text{Cs}_2\text{PtMe}_2\text{Cl}_4$ (10^{-3} М) - $\text{NaCl-HCl-H}_2\text{O}$ ($[\text{Cl}^-] = 3$ М) константа швидкості виділення метану k_{MeH} (першого порядку по комплексу) дорівнює константі швидкості лімітуючої стадії 1 схеми (3). Відповідно, значення k_{MeH} не залежать від кислотності середовища при $[\text{H}^+] = 0,01 + 3,0$ М, а сума констант швидкості накопичення MeH та MeCl $k_{\text{MeH}} + k_{\text{MeCl}}$ не змінюється при додаванні платини(IV).

Відновне елімінування MeX з $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Me}_2$ проходить в результаті $\text{S}_{\text{N}}2$ -атаки "зовнішнього" нуклеофіла X^- на вуглець Me -групи:



Логарифми відповідних констант швидкості $\lg k_{\text{A}}^{\text{X}}$ лінійно корелюють (рис. I) зі значеннями $\lg k_{\text{A}}^{\text{X}}$ для монOMETИЛЬНОГО комплексу $\text{PtMeCl}_4(\text{H}_2\text{O})^-$, для якого доведено $\text{S}_{\text{N}}2$ -механізм відновного елімінування.

Роль атакуючого нуклеофіла X^- в $\text{S}_{\text{N}}2$ -реакції (4) можуть виконувати також металокомплекси PtCl_4^{2-} та PtBr_4^{2-} , наприклад:



Розпад інтермедіатів $\text{Pt}^{\text{II}}\text{Me}$ та $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Me}$, як показано на схемі (3), приводить до виділення метану, метилхлориду і регенерації платини(II). З кінетичних даних знаходимо $k_{\text{A}}^{\text{Pt}}/k_{\text{A}}^{\text{Cl}} = 80 \pm 7$. Відзначимо, що для монOMETИЛЬНОГО комплексу платини(IV) аналогічна (5) реакція з Pt^{II} не була зафіксована через ідентичність реагентів та

продуктів реакції,

ВНУТРІШНЬОСФЕРНЕ ВІДНОВНЕ ЕЛІМІНУВАННЯ

В системі $Cs_2PtMe_2O_1_4$ (10^{-3} М) - HCl - $NaCl$ - H_2O (система I, $[Cl^-] = 3$ М, $pH < 7$) паралельно до зовнішньосферного маршруту (3) протікає реакція внутрішньосферного відновного елімінування диметилплатини(IV) в утворення Pt^{II} та C_2H_6 .

Для поліметильних d^6 -комплексів платини та паладію в органічних розчинниках відновне елімінування етану розглядають звичайно як результат узгодженого розщеплення двох зв'язків метал - вуглець та утворення C-C зв'язку.

Ми знайшли, що розпад $Cs_2Pt(OH_3)_2O_1_4$ в розчині D_2O - DCl (3 М) при 368 К дає суміш $C_2H_{6-1}D_1$ у співвідношенні:

$$1 : 0,82 : 2,0 : 2,2 : 0,2 : 0,3 : 0,3 \quad (6)$$

для $i = 0 + 6$ відповідно, причому ні вихідний диметильний комплекс (за даними ПМР), ні етан не вступають у названих умовах в H/D-обмін із середовищем. Ці дані виключають "традиційний" узгоджений механізм відновного елімінування.

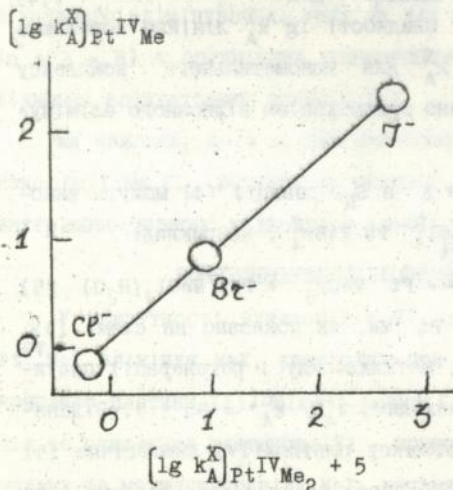


Рис. I. Кореляція між величинами $lg k_A^X$ ($X = Cl^-, Br^-, I^-$) для розпаду диметильного і монOMETильного комплексів платини(IV) у водних хлоридних розчинах, 368 К.

$$k_{EtH} = k_1 \cdot \left[1 + \frac{k_4}{k_3} \cdot \frac{[Pt^{IV}]}{[H^+]} \right] / \left[1 + \frac{k_4}{k_3} \cdot \left(1 + \frac{k_2}{k_2} \right) \cdot \frac{[Pt^{IV}]}{[H^+]} \right] \quad (9)$$

яке описує (рис. 2) експериментальні результати при $[Pt^{IV}] = 0 + 0,20$ М та $[H^+] = 0,015 + 0,75$ М. Знаходимо $k_1 = (1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$ с⁻¹; $k_4/k_3 = 2,0 \pm 0,3$; $k_2/k_3 = 0,10 \pm 0,04$, де k_1 - константи швидкості відповідних стадій схеми (7). Для дейтерованого комплексу $Cs_2Pt(CD_3)_2Cl_4$ в системі I оцінка параметра k_2/k_3 дає значення $k_2^D/k_3^D = 0,12$, близьке до відповідної величини для $Pt^{IV}(CN)_2$.

Відзначимо, що відношення виходів етану та етилену в системі II, згідно зі схемою (7), дає ще одну оцінку параметра $k_2/k_3 = 0,10$, яка збігається зі знайденою вище (рівняння (9)).

Вплив складу координаційної сфери диметильного комплексу платини(IV) на кінетику внутрішньосферного відновного елімінування вивчали, варіюючи $[Cl^-]$ в системі I (заміна HCl на $HClO_4$) та додаючи $KSCN$ до системи II. Одержані результати дозволяють зробити висновок, що реакція протікає тільки при наявності слабков'язаного ліганду (H_2O) в цис-положенні до Me -групи та прискорюється при посиленні транс-ефекту лігандів, які знаходяться в транс-положенні

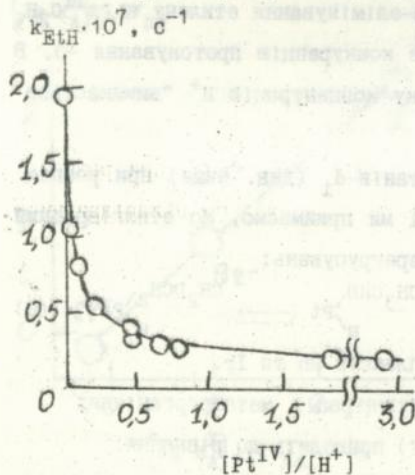


Рис. 2. Залежність констант швидкості k_{EtH} від відношення концентрацій Pt^{IV} та H^+ в системі $Cs_2PtMe_2Cl_4$ (10^{-3} М) - $NaCl-HCl - Na_2PtCl_6$ ($0 + 0,2$ М) - H_2O $[Cl^-] = 3$ М, 368 К. Лінія - розрахунок за рівнянням (9).

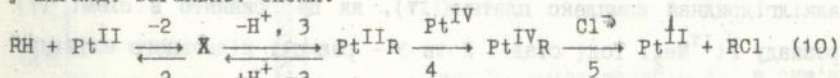
до Me-груп.

З цими закономірностями узгоджується запропонований в дисертаційній роботі механізм ключової стадії 1 схеми (7) - перетворення $Pt^{IV}Me_2$ на $EtPt^{IV}H$, який включає проміжне утворення карбенметилгідридного комплексу платини(IV).

Виникає питання: чому диметильний комплекс "вибирає" складний шлях елімінування етану (7)? Судячи з результатів квантовохімічних розрахунків (Low J.J., Goddard W.A., Organometallics, 1986, 4, 609) для розпаду $Pt^{II}(CH_3)_2$ та $Pd^{II}(CH_3)_2$ прямий взаємодії sp^3 -центрів (метильних лігандів) в узгодженій реакції відщеплення етану відповідає високий енергетичний бар'єр. Це робить більш вигідним стадійний механізм відновного елімінування.

РЕАКЦІЇ РОЗПАДУ $Pt^{IV}Me_2$ ЯК НЕЗАЛЕЖНИЙ ШЛЯХ ГЕНЕРУВАННЯ
УЛЮЧОВИХ ІНТЕРМЕДІАТІВ АКТИВАЦІЇ АЛКАНІВ ПЛАТИНОЮ(II)

Активація алканів (RH) хлоридними комплексами платини(II) відкрита О.Є. Шиловим і співр. в 1969 р.; її механізм залишається предметом дискусій. Гіпотези, які обговорюються в літературі - механізм окислювального приєднання (О.Є. Шилов, 1969, 1977), "алкановий" механізм (Є.С.Рудаков, 1976, 1987, J.A.Labinger, J.E.Bercaw, 1993) та "алкільний" механізм (О.Ф.Щестаков, 1990) - можна подати у вигляді загальної схеми:



Вибір між вказаними гіпотезами полягає у з'ясуванні природи інтермедіату X - попередника алкілплатини(II).

Нехай згідно з принципом мікроскопічної оборотності реакція етану з платиною(II) є стадія -2, зворотна стадія 2 схеми (9). Тоді, виключивши з (7) стартову стадію 1, отримуємо схему активації етану (алканів), яка узгоджується з (10). Як показано в дисертації, збіг закономірностей H/D-обміну і окислення для розпаду

$Pt^{IV}Me_2$ та активації етану платиною(II), що протікає в близьких умовах, доводить ідентичність ключових інтермедіатів двох реакцій.

Остання обставина відразу дозволяє виключити "алкільний" механізм активації, який передбачає утворення $Pt^{II}R$ з Pt^{II} і RH в одну стадію без генерування кінетично значущого інтермедіату: такий механізм суперечить рівнянню (9).

"Алкановий" механізм активації розглядає інтермедіат X (схема (10)) як комплекс платини(II) з молекулою алкану. Власне активація (розрив зв'язку C-H) проходить тут на стадії 3, тому при заміні алкану RH на дейтероалкан можна було чекати помітного кінетичного ізотопного ефекту на цій стадії ($k_3^H/k_3^D > 1$), тоді як на стадії 2 повинно бути $k_2^H \approx k_2^D$.

В рамках такого механізму з кінетики розпаду $Pt^{IV}(OH_2)_2$ та $Pt^{IV}(OD_2)_2$ знаходимо (див. вище) для "етанового" комплексу платини(II) $k_2^H/k_3^H \approx k_2^D/k_3^D$, звідки з урахуванням $k_2^H \approx k_2^D$ витікає $k_3^H/k_3^D \approx 1$. Цей результат в сукупності з даними про величину k_2/k_3 , а також літературними даними про кінетичні ізотопні ефекти в активації алканів дозволяє, як показано в дисертаційній роботі, виключити "алкановий" механізм.

Залишається заключити, що інтермедіат X (схема (10)) - це алкілгідридний комплекс платини(IV), як це прийнято в схемі (7) розпаду $Pt^{IV}Me_2$. Тоді стадії 2 та 3 - реакції відновного елімінування, під час яких розривається один і той же зв'язок $Pt-H(D)$, і в результаті компенсації кінетичних ізотопних ефектів на цих стадіях маємо $k_2^H/k_3^H \approx k_2^D/k_3^D$ для $EtPt^{IV}H$.

Алкілгідридні комплекси платини(IV) є ключовими інтермедіатами запропонованої в дисертації схеми каталітичного H/D-обміну алканів. Нижче подана така схема для метану (інтермедіати $Pt^{II}Me$ та продукт Pt^{II} для простоти випущені):

В И С Н О В К И

1. Розроблено метод синтезу диметильного комплексу платини(IV), заснований на генеруванні метильного комплексу платини(II) та його алкілуванні диметилсульфатом в середовищі $\text{MeOH-H}_2\text{O}$. Здобутий таким методом диметилтетрахлороплатинат-аніон виділено вперше у вигляді незвичайної солі $\text{Cs}_2\text{PtMe}_2\text{Cl}_4$.

2. Виявлено, що диметильний комплекс платини(IV) у водних розчинах при 368 К реагує з нуклеофілами X^- (Cl^- , Br^- , I^- , SON^-) з утворенням MeX та генеруванням метильного комплексу платини(II). Остання частинка зазнає швидкого протолізу з виділенням метану і платини(II), а в присутності окислювача - платини(IV) - окислюється до метильного комплексу платини(IV), який у вивчених умовах також швидко розпадається шляхом відновного елімінування з утворенням MeX та платини(II).

3. Реакція відновного елімінування диметильного комплексу платини(IV) під дією нуклеофілів PtCl_4^{2-} та PtBr_4^{2-} дає метильні комплекси платини(II) і платини(IV), розпад яких приводить до метану, метилгалогеніду та платини(II).

4. Кінетичні закономірності розпаду диметилплатини(IV) під дією нуклеофілів X^- у водних хлоридних розчинах відповідають механізму, який включає зовнішньосферну $\text{S}_\text{N}2$ -атаку аніона X^- на вуглець; модель перехідного стану $(\text{X} \cdots \text{C} \cdots \text{PtMeCl}_3 \cdots \text{OH}_2)^\ddagger$. Реакція $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Me}_2$ з металоцетрованими нуклеофілами PtCl_4^{2-} та PtBr_4^{2-} протікає, як видно, по аналогічному механізму.

5. Виявлено, що диметильний комплекс платини(IV) у водних хлоридних розчинах при 368 К вступає в реакцію внутрішньосферного відновного елімінування, яка протікає паралельно до зовнішньосферного $\text{S}_\text{N}2$ відновного елімінування.

6. Склад продуктів внутрішньосферного розпаду $Pt^{IV}Me_2$, кінетика їх виділення, а також закономірності Н/D-обміну відповідають стадійному механізму, який включає ізомеризацію диметилплатини(IV) в етилгідридний комплекс платини(IV). Остання частинка у вивчених умовах нестабільна і розпадається з виділенням етану та платини(II), або оборотно відщеплює протон, даючи етильний комплекс платини(II). В нейтральному середовищі інтермедіат $Pt^{II}Et$ зазнає β-елімінування з виділенням етилену, а в присутності платини(IV) - окислюється до етильного комплексу платини(IV), подальший розпад якого дає етилхлорид.

7. Запропоновано механізм першої стадії внутрішньосферного розпаду диметилплатини(IV), який включає дисоціацію ліганда в цис-положенні до Me-групи, розрив C-H зв'язку з утворенням карбенметилгідридного комплексу платини(IV) та швидку ізомеризацію останньої частинки в етилгідридний комплекс платини(IV).

8. На прикладі внутрішньо- та зовнішньосферного розпаду диметилплатини(IV) вперше спільно вивчено закономірності впливу складу координаційної сфери металокомплексу на кінетику двох названих типів реакцій відновного елімінування. Зовнішньосферне відновне елімінування вимагає наявності слабкозв'язаного ліганда (наприклад, води) в транс-положенні до відщеплюваної алкільної групи, тоді як внутрішньосферному відновному елімінуванню сприяє сильний транс-ефект ліганда в транс-положенні до алкільної групи; слабкозв'язаний ліганд повинен при цьому знаходитись в цис-положенні до однієї з відщеплюваних R-груп.

9. Особливість реакцій розпаду $Pt^{IV}Me_2$ у водних розчинах - ідентичність їх інтермедіатів та проміжних частинок, які утворюються в активації алканів платиною(II). Нові відомості про реакції етилгідридного комплексу платини(IV) - ключового інтермедіату акти-

вації етану, одержані при незалежному генеруванні цього комплексу в реакції внутрішньосферного розпаду $Pt^{IV}Me_2$, разом з літературними даними дозволили зробити вибір між відомими моделями активації алканів на користь механізму окислювального приєднання.

10. Запропоновано новий механізм дейтерообміну алканів з розчинником в процесі їх активації платиною(II), який включає стадії оборотного депротонування та обміну H- і D-атомів в алкільгідридних комплексах платини(IV). Кінетична модель, яка впливає з такого механізму, узгоджується з експериментальними даними про H/D-обмін алканів (метану), відомими з літератури.

Матеріал дисертації опубліковано в роботах:

1. Синтез и реакции диметильного комплекса $Cs_2PtMe_2Cl_4$ / Замашиков В.В., Попов В.Г., Литвиненко С.Л., Чотий К.Ю. // Металлоорган.химия. - 1990. - 3, № 4. - С.955-956.
2. Замашиков В.В., Попов В.Г., Литвиненко С.Л. Перенос метильной группы между диметильным комплексом платины(IV) и анионом $PtCl_4^{2-}$ // Металлоорган.химия. - 1991. - 4, № 3. - С.709-710.
3. Замашиков В.В., Попов В.Г., Литвиненко С.Л. Синтез и реакции восстановительного элиминирования диметильного комплекса $Cs_2PtMe_2Cl_4$. Промежуточное образование монометильного комплекса платины(II) // Изв.Акад.наук. Сер.хим. 1993. - № 2. - С.389-395.
4. Замашиков В.В., Попов В.Г. Кинетика и механизм распада $Cs_2PtMe_2Cl_4$ в водных растворах. Конкурентное образование этана, этилена и этилхлорида // Теор.эксп.химия. - 1993. - 29, № 2. - С. 154-158.
5. Распад $Cs_2PtMe_2Cl_4$ в водных растворах / Замашиков В.В., Попов В.Г., Рудаков Е.С., Митченко С.А. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. - 1993. - № 12. - С.2142-2143.

6. Механизм активации алканов платиной(II). Доказательства промежуточного образования алкилгидридного комплекса платины(IV) / Замашиков В.В., Попов В.Г., Рудаков Е.С., Митченко С.А. // Докл. Акад.наук. - 1993. - 333, № 1. - С.34-36.
7. Замашиков В.В., Попов В.Г., Рудаков Е.С. Кинетика и механизм реакций восстановительного элиминирования диметильного комплекса платины(IV) в водных растворах. Распад $\text{Cv}_2\text{PtMe}_2\text{Cl}_4$ как независимый путь генерирования интермедиатов активации алканов платиной(II) // Кинетика и катализ. - 1994. - 35, № 3. - С.372-378.
8. Попов В.Г., Замашиков В.В. Необычное влияние состава координационной сферы диметильного комплекса платины(IV) на кинетику внутрисферного восстановительного элиминирования в водных растворах // Кинетика и катализ. - 1994. - 35, № 3. - С.379-384.
9. Alkyl and aryl $\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{R})\text{Cl}_5$ complexes as intermediates in catalysis. Synthesis, formation, and some reactions / Litvinenko S.L., Zamashchikov V.V., Shologon V.I., Skripnik S.Yu., Popov V.G. // Proceedings of XXVIII International conference on coordination chemistry. V. 2. - Gera (DDR), 1990. - P.399.
10. Попов В.Г., Литвиненко С.Л. Гетеролиз связи платина-углерод в диметильном комплексе платины(IV) под действием Cl^- , Br^- и PtCl_4^{2-} // Всесоюзное совещание "Механизмы реакций нуклеофильного замещения и присоединения". Тезисы докл. - Донецк, 1991. - С.165.

А Н Н О Т А Ц И Я

Попов В.Г. Синтез и реакции диметильного комплекса платины(IV). Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - "Физическая химия", Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Донецк, 1994 г.

Разработан метод синтеза диметильного комплекса $Cs_2PtMe_2Cl_4$. Установлено, что в водных растворах при 368 К распад этого комплекса путем внешнесферного восстановительного элиминирования MeX под действием нуклеофилов X^- протекает по S_N2 -механизму. Параллельная реакция отщепления этана от $Pt^{IV}Me_2$ является первым примером стадийного механизма восстановительного C-C-элиминирования. Используя реакции распада $Pt^{IV}Me_2$ как модельные, показано, что активация алканов Pt^{II} протекает по механизму окислительного присоединения.

S U M M A R Y

Popov V.G. Synthesis and reactions of the dimethylplatinum(IV) complex. Thesis, Candidate of Sciences (Chemistry), speciality -- Physical Chemistry, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic & Coal Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Donetsk, 1994.

The method of synthesis of the dimethyl complex $Cs_2PtMe_2Cl_4$ was developed. The out-sphere reductive elimination of MeX from this complex under the action of nucleophiles X^- proceeds as S_N2 substitution. The inner-sphere elimination of ethane from $Pt^{IV}Me_2$ is a first example of a multistage mechanism of reductive C-C elimination. Using the $Pt^{IV}Me_2$ decomposition as a model reaction it has been shown that alkanes activation by platinum(II) is an oxidative addition reaction.

Ключові слова: платина комплекси, диметильні; елімінування, відновне; алкани, активація.

Подписано к печати 20.09.94 Заказ 873 тираж 100-
Изд. уч. изд. Способ печати офсетный.
Донецкая городская типография

AB 30.980

AB 30.980