

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

13 04

На правах рукописи

0026846 2001

ШАМОВ ГРИГОРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНОВЫХ  
МЕТАЛЛОВ С ПЛАНАРНЫМ И НЕПЛАНАРНЫМ КООРДИНАЦИОННЫМ  
УЗЛОМ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ МЕТАНА  
ПО ДАННЫМ КВАНТОВОХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

02. 00. 03 - органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

КАЗАНЬ - 2000

Работа выполнена на кафедре органической химии Казанского государственного университета.

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент  
А.Н.Ведерников

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
А.М.Кузнецов  
доктор химических наук, профессор  
В.И.Галкин

Ведущая организация: МГУ, химический факультет (Москва)

Защита диссертации состоится 27 декабря 2000 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета К 053.29.02 в Казанском государственном университете (г. Казань, ул.Кремлевская,18, НИХИ им. А.М. Бутлерова, Бутлеровская аудитория).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке университета.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 420008, г. Казань, ул.Кремлевская,18, КГУ, Научная часть.

Автореферат разослан 24 ноября 2000г.  
Ученый секретарь диссертационного совета

кандидат химических наук



Н.Р. Федотова

128,206 - 27с 116,0  
ГЭН.11 - 271.5 - 116 0

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Комплексы платиновых металлов играют важную роль в современном органическом синтезе. Они находят применение как реагенты и катализаторы в многочисленных реакциях. Особое внимание к комплексам платиновых металлов отмечается в последние два-три десятилетия, что связано с обнаружением способности соединений платиновых металлов к селективному расщеплению С-Н связей углеводородов в мягких условиях. Большой интерес к этим реакциям, идущим, в частности, по схеме окислительного присоединения, к их механизму и важнейшим закономерностям, стимулировал интенсивные теоретические исследования, включающие использование различных квантовохимических методов. Многообразие комплексов, способных участвовать в реакциях окислительного присоединения алканов, можно свести по характеру координационных узлов частиц, непосредственно участвующих в разрыве С-Н связей, к нескольким важнейшим типам. Это 16-электронные циклопентадиенильные комплексы  $\text{CrML}$  и плоскоквадратные комплексы типа  $\text{M}^{(II)}\text{L}_2\text{X}_2$ ,  $\text{M}^{(II)}\text{L}_3\text{X}$ , 14-электронные комплексы типа  $\text{M}^{(0)}\text{L}_2$ ,  $\text{M}^{(0)}\text{L}_2\text{X}$  и  $\text{M}^{(II)}\text{X}_2\text{L}$ . Можно выделить также комплексы с непланарным координационным узлом, образованным за счёт координации с полидентатными хелатирующими лигандами, такими как гидридотриспиразоллилборат и 1,4,7-триазациклононан и некоторые другие. К настоящему времени хорошо отработаны методические аспекты квантовохимических расчётов для реакций окислительного присоединения комплексов платиновых металлов: выяснено влияние базисных наборов, методов учёта электронной корреляции на структуру и энергию реагентов, интермедиатов и переходных состояний изучаемых реакций. В тоже время, сделаны лишь первые шаги по разработке моделей, связывающих структуру металлокомплекса и его реакционную способность в реакциях окислительного присоединения. Из таких подходов стоит отметить "модель смешения конфигураций" Су и Чу, которая хорошо работает для циклопентадиенильных комплексов. В этой связи мы предприняли попытку поиска теоретической модели реакции, способной, в частности, объяснить различие в реакционной способности комплексов с разным типом координационного узла.

**Цели работы.** 1) квантовохимическое исследование систем метан – комплекс платинового металла (Rh, Pd, Os, Ir, Pt) с плоскоквадратной, а также иной геометрией координационного узла, выяснение закономерных связей между кинетическими, термодинамическими характеристиками реакций окислительного присоединения для них, с одной стороны, и строением и составом металлокомплекса, с другой. 2) квантовохимическое исследование механизма реакций плоскоквадратных комплексов платины(II) и палладия(II) с метаном.

**Научная новизна.** Впервые выполнено квантовохимическое изучение механизма реакции метана с комплексами дихлороплатины(II) и палладия(II) с фосфиновыми, амминными и аквалигандами. На основании квантовохимических расчетов, выполненных для широкого круга плоскоквадратных комплексов платины(II), палладия(II), родия(I) и иридия(I), автором предложена новая модель анализа термодинамики реакций окислительного присоединения. Показано, что деформация координационного узла комплекса вносит существенный вклад в эндотермичность реакции окислительного присоединения. Проанализированы возможные схемы реакций окислительного присоединения к 14- и 16-электронным комплексам металлов с конфигурацией  $d^6-d^{10}$ , предсказана структура координационных узлов комплексов,

наиболее реакционноспособных в этой реакции, предложен ряд полидентатных лигандов, позволяющих управлять термодинамикой реакции окислительного присоединения в пределах 40 ккал/моль.

**Практическая значимость.** С помощью предложенной термодинамической модели систематизированы известные данные о реакционной способности плоскоквадратных и непланарных комплексов выбранных платиновых металлов, предсказаны состав и структура ряда комплексов, способных к термодинамически благоприятной активации алканов по механизму окислительного присоединения.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликованы 8 статей и тезисы 7 докладов. Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (проекты №94-03-08412 и 97-03-33120а, 1994-1999).

**Объем и структура диссертационной работы.** Диссертация изложена на 130 страницах машинописного текста, содержит 16 таблиц, 33 рисунка, список литературы включает 77 ссылок. Работа содержит три главы, введение, разделы «Методика проведения квантовохимических расчетов», «Основные результаты и выводы» и список цитируемой литературы. В первой главе проводится обзор работ, посвященных квантовохимическому изучению реакций окислительного присоединения различных субстратов к комплексам платины, палладия, родия и иридия. Во второй главе излагаются результаты квантовохимического изучения поверхностей потенциальных энергий для систем метан – комплексы  $ML_2Cl_2$  для  $M = Pd, Pt, L = NH_3, H_2O, PH_3$ . В третьей главе предложена новая модель анализа термодинамики реакций окислительного присоединения, на основе её систематизируются известные данные о реакционной способности плоскоквадратных и непланарных комплексов и предсказываются новые стабильные и умеренно стабильные комплексы алкилгидридные комплексы платиновых металлов. В разделе «Методика проведения квантовохимических расчетов» описана процедура использования выбранных квантовохимических программ, методов расчета, указаны использованные базисные наборы.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались и обсуждались на Международном симпозиуме “Computer assistance to chemical research” (Москва, 1996 г.), II Международной конференции “Catalysis on the eye of the XXI century” (Новосибирск, 1997 г.), Всероссийской конференции по теоретической химии (Казань, 1997 г.), Всероссийском совещании “Высокоорганизованные каталитические системы” (Черноголовка, 1998 г.), итоговой научной конференции сотрудников КГУ 1998 г., VII Всероссийской конференции по металлоорганической химии (Москва, 1999 г.), XIX Международной конференции по металлоорганической химии (2000, Шанхай, КНР) и 2 Всероссийском совещании “Высокоорганизованные каталитические системы” (Москва, 2000).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Имеющиеся теоретические работы не охватывают всех возможных вариантов механизмов реакций плоскоквадратных комплексов типа  $ML_2X_2$  с C-H связями углеводородов. Остаются открытыми вопросы, необходима ли диссоциация плоскоквадратного комплекса для взаимодействия с углеводородом, и какой механизм взаимодействия более выгоден, метатезис  $\sigma$ -связей или окислительное присоединение. Для ответа на них нами были рассмотрены различные варианты реакционного

пути – окислительное присоединение к плоскоквадратному комплексу  $ML_2X_2$  (путь 1 на схеме 1), метатезис для него с образованием  $H-X$  и  $ML_2X(CH_3)$  (путь 2) и диссоциация комплекса (путь 3). Для образующейся 14-электронной частицы были рассмотрены пути окислительного присоединения 5 и метатезиса 6, проходящие через интермедиат, образующийся в реакции 4.

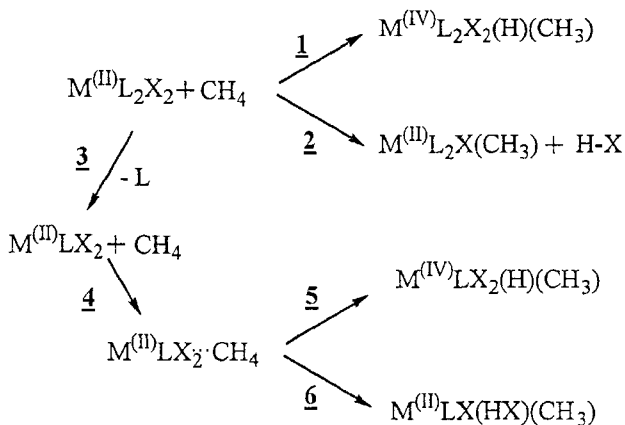


Схема 1. Возможные пути активации метана комплексами  $MX_2(L)_n$ .

Кроме того, была проанализирована структура и устойчивость всех возможных диастереомеров  $ML_2X_2$  и  $ML_2X_2(H)(CH_3)$ .

В ходе вычислений мы использовали несколько методов, позволяющих проводить оптимизацию геометрии с учётом электронной корреляции, принципиально важной для получения корректных результатов: MP2, гибридный метод DFT – B3LYP и негибридный метод PBE. В большинстве случаев эти разнородные методы дают одинаковую качественную картину изучаемого явления, что, с нашей точки зрения, является важным аргументом в пользу корректности полученных результатов. При этом MP2 и методы DFT дают количественно несколько отличающиеся результаты, что, как неоднократно отмечалось, для них характерно.

### 1. Поверхности потенциальных энергий систем метан - $MCl_2L_n$ , $n=1, 2$ ; $M = Pd, Pt$ ; $L = PH_3, NH_3, H_2O$

Нами были рассчитаны возможные пути реакций для плоскоквадратных комплексов платины, а также палладия, изображённые на схеме 1. В качестве лигандов  $L$  рассматривали фосфин, моделирующий часто применяемые экспериментаторами алкил- или арилфосфиновые лиганды. В последнее время появились работы, где сообщается о получении алкилгидридных комплексов платины(IV) с N-донорными лигандами. Поэтому нами был рассмотрен случай  $L = NH_3$ . Наконец, были рассмотрены аквалиганды,  $L = H_2O$ , поскольку в одной из первых реакций активации метана комплексами переходных металлов, реакции Шилова, участвуют именно аквакомплексы платины(II). Далее рассматриваются наиболее энергетически выгодные

диастереомеры исходных веществ - транс-комплексы  $\text{MX}_2\text{L}_n$ , ( $n=1,2$ ,  $\text{M}=\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{X}=\text{Cl}$ ), и продуктов реакции, А и Б:



Оптимизацию геометрии проводили на MP2, V3LYP и PBE уровнях теории. Энергии фосфиновых комплексов платины рассчитывали для MP2 геометрии методами CCD, CCSD(T). В MP2, CCD, CCSD(T) – расчётах применяли базисные наборы и эффективные остовные потенциалы (ECP) Стивенса-Баша-Краусса (SBK). Большинство V3LYP – вычислений выполнено с использованием биекспоненциального базиса и ECP Хей-Вадта для атома металла и 6-31G\* для атомов лигандов (LACVP\*). Расчёты PBE выполнены в оптимизированном для DFT трёхкратно-расщеплённом, поляризованном базисе, с использованием ECP SBK. Полученные энергии и активационные барьеры стадий 1-6 для изученных систем приведены в таблице 1.

Для 16-электронной дихлоробисфосфинплатины(II) (см. профиль ППЭ на рис.1) и -бисамминплатины(II) одностадийные пути окислительного присоединения 1, ведущие к наиболее устойчивым диастереомерам продукта, и метатезиса 2, являются кинетически несколько более предпочтительными, чем двухстадийные, и характеризуются близкими активационными барьерами.

Для 14-электронных частиц  $\text{PtCl}_2(\text{L})$  по данным всех использованных методов окислительное присоединение 5 оказывается значительно и кинетически, и термодинамически выгоднее метатезиса 6. Кроме того, барьер стадии 5 относительно реагентов меньше, чем для одностадийного присоединения метана к плоскоквадратным комплексам  $\text{PtCl}_2(\text{L})_2$ , 1. В ряду  $\text{L} = \text{PH}_3 > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$  реакция окислительного присоединения 5 становится менее эндотермичной, а активационный барьер для неё уменьшается. Реакция метатезиса 6 менее чувствительна к изменению лигандов.

Для системы  $\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$  – метан самым благоприятным путём реакции является, как можно видеть на рис.2, двухстадийное окислительное присоединение 5.

Для комплексов палладия реакции окислительного присоединения 1 и 5 оказываются более эндотермичными и медленными, чем для платиновых аналогов. Реакции одностадийного метатезиса 2 для них немного более выгодны кинетически, чем одностадийное окислительное присоединение 1. Для комплексов палладия метатезис 6 сравним ( $\text{L} = \text{PH}_3$ ) или несколько проигрывает (для  $\text{L} = \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ ) окислительному присоединению 5.

Таким образом, использование плоскоквадратных комплексов со слабо связанными с металлом лигандами позволяет повысить их активность в реакциях окислительного присоединения. Причины этого явления рассмотрены далее. Можно ожидать, что в углеводородных средах полученный нами порядок предпочтительности различных маршрутов активации алканов останется неизменным.

Таблица 1. Энергии реакции (E) и энергии активации (E<sup>a</sup>) для стадий 1-6 для систем метан - MCl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>, ккал/моль.

M, L	Метод	E <sup>a</sup> (1.A) <sup>*</sup>	E (1.A) <sup>*</sup>	E <sup>a</sup> (1.B) <sup>**</sup>	E (1.B) <sup>**</sup>	E <sup>a</sup> (2)	E (2)	E (3)	E (4)	E <sup>a</sup> (5)	E (5)	E <sup>a</sup> (6)	E (6)
Pd, PH <sub>3</sub>	MP2//MP2	50.46	30.53			47.95	26.87	35.97	-8.83	33.32	28.70	38.59	30.12
Pd, PH <sub>3</sub>	CCD//MP2	57.32	42.01			50.27	33.66	34.58	-8.48	34.09	32.16	43.37	33.33
Pd, PH <sub>3</sub>	B3LYP/LACVP*	61.73	53.00	59.67		49.11	33.14	28.22	-4.09	40.54	40.49	39.18	32.56
Pd, PH <sub>3</sub>	PBE//PBE	48.08	39.72	47.62	42.70	39.77	28.41	29.43	-5.67		0.00	32.14	30.34
Pd, OH <sub>2</sub>	MP2//MP2	54.05	33.67		2.03	42.10	23.42	33.17	-14.92	12.51	3.26	20.78	6.64
Pd, OH <sub>2</sub>	B3LYP/LACVP*	59.54	51.15		24.81	40.54	29.19	37.07	-10.46	19.44	18.97	22.79	11.36
Pd, OH <sub>2</sub>	PBE//PBE	45.02	36.83		12.44		27.52	32.57	-15.37	11.09		14.94	11.86
Pd, NH <sub>3</sub>	MP2//MP2		34.99		26.98	48.86	33.63	51.32	-12.18	22.18	17.18	30.55	22.87
Pd, NH <sub>3</sub>	B3LYP/LACVP*	63.66	53.86		48.18	48.49	38.04	48.31	-7.91			32.04	25.31
Pd, NH <sub>3</sub>	PBE//PBE	49.43	39.54		35.30			44.05	-11.37			25.58	24.33
Pt, PH <sub>3</sub>	MP2//MP2	46.22	11.19			48.55	24.38	45.71	-11.95	20.73	13.48	38.92	32.22
Pt, PH <sub>3</sub>	CCD//MP2	48.07	15.43			47.75	30.24	44.18	-11.87	17.82	9.39	42.50	35.25
Pt, PH <sub>3</sub>	CCSD(T)//MP2	45.03	14.54			46.07	30.21	44.55	-12.38	16.53	10.52	41.30	34.91
Pt, PH <sub>3</sub>	B3LYP/SBK	49.66	23.67			46.47	32.63	38.04	-8.57	16.21	11.36	37.29	34.21
Pt, PH <sub>3</sub>	B3LYP/SBK(2d <sub>p</sub> )	51.57	26.47	49.49	32.47	48.46	26.02	33.92	-5.53	23.77	19.92	41.52	37.05
Pt, PH <sub>3</sub>	B3LYP/LACVP*	55.04	29.54	53.23	35.26	50.84	28.06	35.62	-4.82	25.63	21.60	38.69	32.12
Pt, PH <sub>3</sub>	PBE//PBE	43.91	20.86	41.51	26.26	40.85	24.49	36.36	-7.06	18.60	15.79	30.50	28.56
Pt, OH <sub>2</sub>	MP2//MP2	43.30	11.64		-17.05		25.76	43.38	-25.14	1.98	-12.60		9.54
Pt, OH <sub>2</sub>	B3LYP/LACVP*	49.73	26.36		1.96	40.45	27.78	33.92	-5.19	4.87	-4.21	20.55	8.02
Pt, OH <sub>2</sub>	PBE//PBE		16.20				26.93	28.69	-12.87	0.25	-6.54	4.15	10.41
Pt, NH <sub>3</sub>	MP2//MP2	48.99	12.35		10.78	47.32	31.08	61.54	-17.61	8.71	1.20	31.01	25.34
Pt, NH <sub>3</sub>	B3LYP/LACVP*	55.93	28.90			48.91	33.44	57.67	-11.76	12.16	8.62	30.46	23.70
Pt, NH <sub>3</sub>	PBE//PBE	44.38	18.79		18.10			52.99	-16.95	6.29	4.47		22.72

\*Реакция 1 с образованием изомера продукта А. \*\* Реакция 1 с образованием продукта Б.

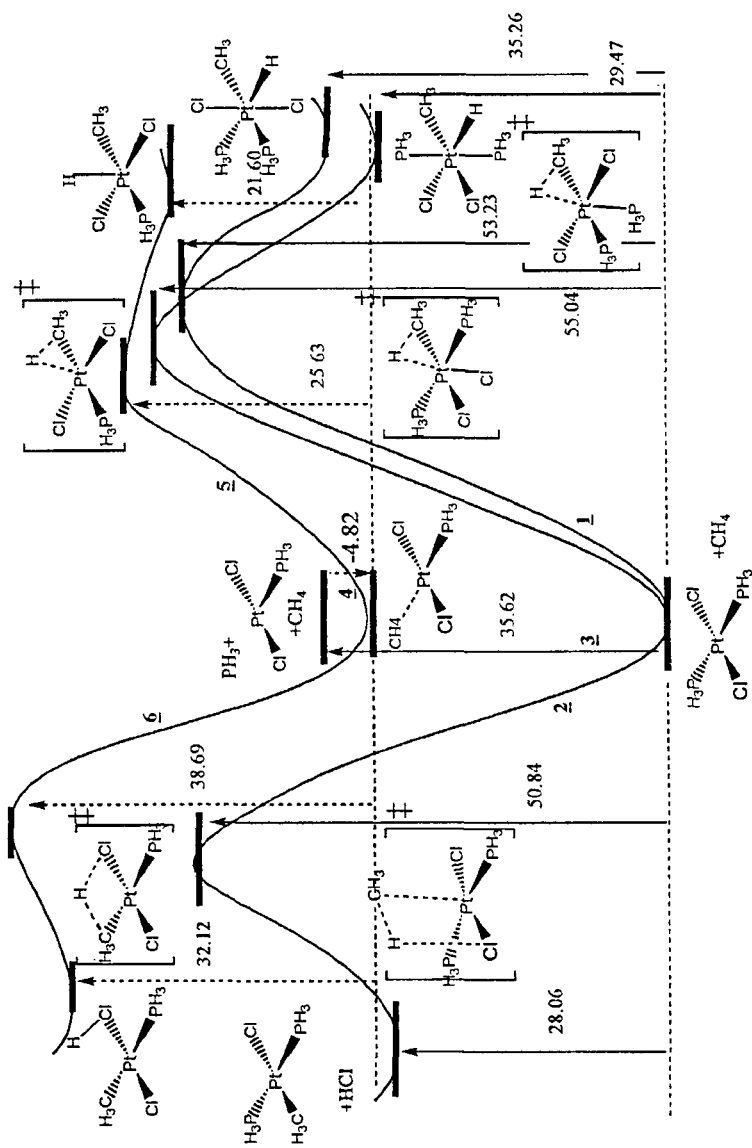


Рис. 1. Профиль поверхности потенциальных энергий для  $\text{RCl}_2(\text{PH}_3)_2$  и метана, согласно ВЗЛУРЛАСУР\*.



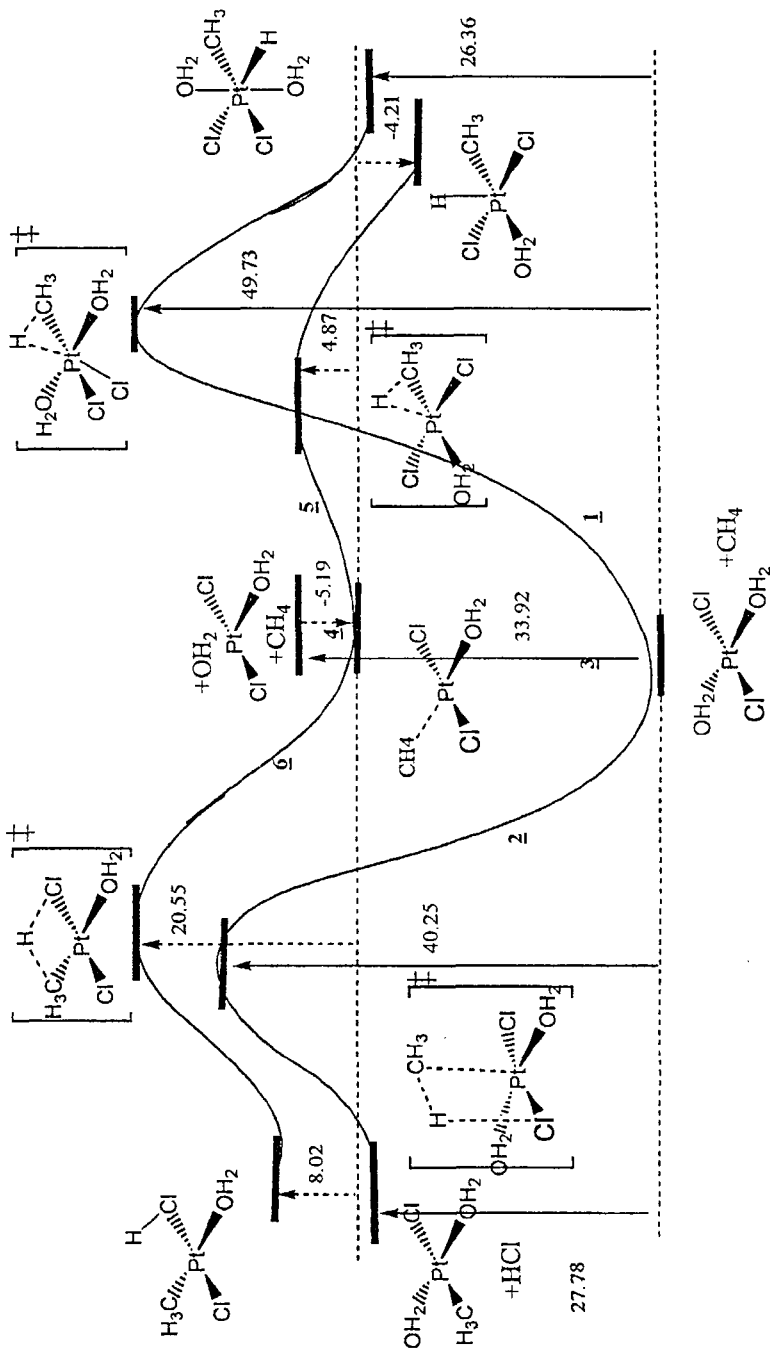


Рис. 2. Профиль поверхности потенциальных энергий для  $\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$  и метана, согласно ВЗЛУР/АСУР\*.

## 2. Модель для анализа термодинамики реакции окислительного присоединения

Из эксперимента известно, что комплексы иридия, родия, платины и палладия проявляют разную реакционную способность в реакциях окислительного присоединения алканов. Различной реакционной способностью обладают и комплексы одного металла с разным типом координационного узла. Чтобы понять имеющуюся картину явления, найти факторы, связывающие строение комплексов с их реакционной способностью, мы предлагаем новую модель анализа термодинамики реакции окислительного присоединения.

Рассмотрим окислительное присоединение метана на примере плоскоквадратного комплекса  $ML_2X_2$  как совокупность следующих последовательных процессов (рис. 3):

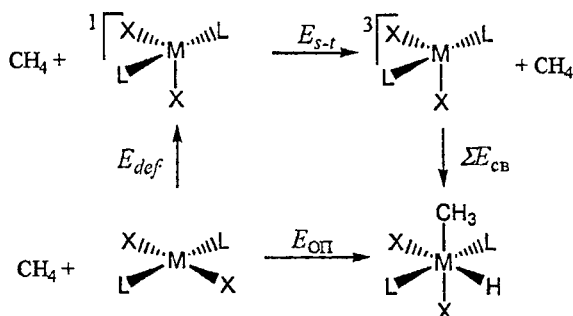


Рис. 3. Термодинамический цикл реакции окислительного присоединения метана к плоскоквадратному комплексу на примере транс- $MX_2L_2$ .

1) деформация координационного узла исходного комплекса до геометрии соответствующего ему фрагмента в продукте окислительного присоединения (энергия  $E_{def}$ ); 2) синглет – триплетный переход в деформированном металлокомплексе (энергия  $E_{s-t}$ ). Атом металла приобретает два неспаренных электрона, необходимых ему для образования двух новых связей М-Н и М-С по гомолитическому механизму; 3) сумма процессов гомолитического разрыва связи С-Н субстрата и образования новых связей (энергия процесса  $\Sigma E_{св}$ ). Таким образом, мы имеем разложение энергии реакции окислительного присоединения,  $E_{оп}$ , на три слагаемые:

$$E_{оп} = E_{def} + E_{s-t} + \Sigma E_{св}$$

Нами были рассчитаны энергии реакций окислительного присоединения метана к широкому кругу плоскоквадратных комплексов палладия, платины, родия и иридия:



$M = Rh, Ir, X = Cl, L = PH_3, n = 1-3; q = 1-n;$

$M = \text{Pd, Pt}; X = \text{Cl, L} = \text{PH}_3; n = 1-3, q = 2-n;$

$M = \text{Pd}; X = \text{F, Cl, Br, I, Me, SiH}_3, \text{SnH}_3, \text{OH, SH}; L = \text{PH}_3, \text{NH}_3, \text{AsH}_3; n = 2; q = 0$

Полученные значения  $E_{\text{ОП}}$  для реакции (1), а так же её составляющих, приведены в таблице 2.

Таблица 2. Энергии отдельных стадий термодинамического цикла реакции окислительного присоединения метана к некоторым плоскоквадратным комплексам *транс*- $[\text{MX}_n\text{L}_m]^q$ , ккал/моль, определенные на уровне теории *MP2//RHF* и *MP2//MP2* (через косую черту). В скобках указана плоскость, в которой проходит присоединение.

M	X <sub>n</sub>	L <sub>m</sub>	q	E <sub>эф.</sub>	E <sub>г-г</sub>	ΣE <sub>св.</sub>	E <sub>ОП</sub>
<i>Комплексы палладия(II)</i>							
Pd	F <sub>2</sub>	(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	52.5/56.5 (F-M-F)	-14.5/°	-13.4/°	24.6/26.8
Pd	Cl <sub>2</sub>	(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	39.1/42.9 (Cl-M-Cl)	4.0/3.9	-13.8/-16.3	29.3/30.5
Pd	Cl <sub>2</sub>	(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	42.1/39.9 (P-M-P)	3.0/2.2	-9.7/-8.7	35.4/33.4
Pd	Br <sub>2</sub>	(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	34.8/38.6 (Br-M-Br)	8.0/7.3	-12.1/-14.2	30.7/31.8
Pd	I <sub>2</sub>	(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	30.3/33.2 (I-M-I)	12.9/11.6	-10.0/-11.1	33.2/33.7
Pd	Cl <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub>	-1	32.7/37.0 (Cl-M-Cl)	-1.5/-2.9	-5.6/-7.2	25.6/26.9
Pd	(Me) <sub>2</sub>	(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	36.4/32.8 (P-M-P)	31.4/41.1	-40.7/-47.9	27.1/25.9
Pd	(Me) <sub>2</sub>	(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	55.8/60.5 (C-M-C)	-19.4/-19.7	-6.2/-6.1	30.2/34.6
Pd	(OH) <sub>2</sub>	(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	33.2/35.5 (P-M-P)	12.8/°	-21.0/°	25.0/27.2
Pd	(OH) <sub>2</sub>	(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	52.8/59.7 (O-M-O)	-15.5/-14.6	-14.9/-17.3	22.5/27.8
Pd	(SH) <sub>2</sub>	(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	45.0/41.8 (P-M-P)	8.7/9.8	-23.8/-23.5	29.9/28.1
Pd	(SH) <sub>2</sub>	(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	41.0/45.8 (S-M-S)	1.5/0.4	-11.6/-13.2	30.9/33.0
Pd	Cl <sub>2</sub>	(AsH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	37.6/34.1 (As-M-As)	3.8/3.7	-10.3/-9.0	31.1/28.8
Pd	Cl <sub>2</sub>	(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	43.7/45.3 (N-M-N)	-7.8/-9.9	-8.7/-8.5	27.2/27.0
<i>Комплексы платины(II)</i>							
Pt	Cl <sub>2</sub>	(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	51.2 (Cl-M-Cl)	-3.3	-38.0	9.9
Pt	Cl	(PH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1	54.7 (P-M-Cl)	-4.7	-39.8	10.2
Pt	Cl <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub>	-1	49.1 (P-M-Cl)	-8.9	-33.2	7.0
<i>Комплексы родия(I)</i>							
Rh	Cl <sub>2</sub>	(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-1	32.3 (Cl-M-Cl)	-25.2	-19.7	-12.6
Rh	Cl	(PH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0	35.0 (P-M-Cl)	-22.3	-21.2	-8.4
Rh	Cl <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub>	-2	19.1 (P-M-Cl)	-28.9	-8.5	-18.3
<i>Комплексы иридия(I)</i>							
Ir	Cl	(PH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0	56.0 (P-M-Cl)	-21.7	-46.3	-12.0
Ir	Cl <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub>	-2	49.8 (P-M-Cl)	-24.8	-45.0	-20.0

\* триплетный  $\text{ML}_2\text{X}_2$  не рассчитан из-за плохой сходимости SCF.

Можно видеть, что: 1) энергия деформации координационного узла вносит определяющий вклад в величину энергии реакции (1), причём она особенно велика для тяжелых элементов Pt и Ir; 2) величина  $E_{\text{г-г}}$  зависит и от металла, и от его лигандного окружения. При тождественном лигандном окружении порядок изменения  $E_{\text{г-г}}$  отвечает ряду  $\text{Ir} \leq \text{Rh} < \text{Pt} \leq \text{Pd}$ ; 3) величина  $\Sigma E_{\text{св}}$  также зависит от состава комплекса и для комплексов одного типа изменяется в ряду  $\text{Ir} \approx \text{Pt} < \text{Rh} \approx \text{Pd}$ . Из этих наблюдений следует несколько выводов: 1) при одинаковом лигандном окружении экзотер-

мичнее других присоединяют метан производные иридия(I), хуже – родия(I), далее следуют соединения платины(II) и замыкают этот ряд производные палладия(II), что отвечает экспериментальным наблюдениям; 2) существенно повысить термодинамическую благоприятность реакции окислительного присоединения можно, если использовать в составе металлокомплекса лиганды, способные уже в реагенте обеспечить такое же расположение донорных атомов, что и в продукте присоединения.

Можно ожидать, что вклад энергии деформации в энергетику реакции окислительного присоединения будет значительным для всех металлокомплексов для которых геометрия координационного узла в ходе реакции подвергается существенной перестройке.

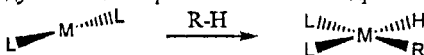
Если при формировании переходного состояния той или иной реакции происходит существенная по энергозатратам деформация координационного узла, то снижение затрат на его деформацию будет также способствовать и *повышению кинетической благоприятности реакции*. Изучение механизма реакции метана с рассмотренными нами плоскоквдратными комплексами  $MCl_2L_n$  методом внутренней реакционной координаты показало, что дело обстоит именно так (см. работу 1 в списке литературы), а ряд активности изученных в разделе 2 комплексов ( $L = H_2O < NH_3, PH_3$ ) получает свое объяснение.

## 2.1. Примеры использования термодинамической модели для управления реакционной способностью комплексов платиновых металлов в реакциях присоединения метана

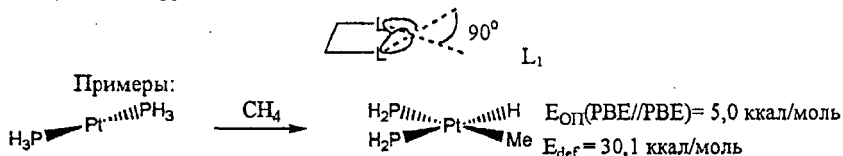
Ниже приведены примеры применения разработанной нами модели реакции для создания лигандов, позволяющих управлять реакционной способностью комплексов в ходе реакций присоединения.

На последующих схемах отображена идеализированная пространственная структура координационно ненасыщенных комплексов с конфигурацией металла  $d^6-d^{10}$ , продуктов окислительного *цис*-присоединения субстрата R-H к ним и хелатирующих полидентатных лигандов, минимизирующих затраты на деформацию координационного узла в ходе окислительного присоединения.

1. Реагент – 14 электронные частицы  $ML_2$  линейной геометрии с конфигурацией металла  $d^{10}$ , продукт – 16 электронный плоскоквдратный комплекс:



Известно, что линейная геометрия для  $ML_2$  термодинамически более выгодна, чем угловая, поэтому  $E_{def}$  будет значительна. Для минимизации затрат энергии на деформацию координационного узла в ходе окислительного присоединения необходим *цис*-хелатирующий лиганд:

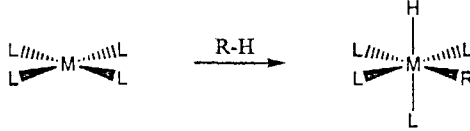


Использование лиганда типа  $L_1$  дает:



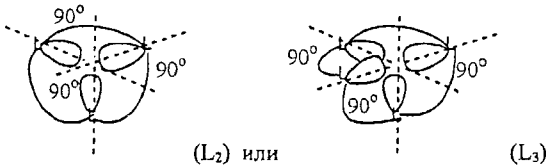
Выигрыш в энергии реакции в 21 ккал/моль достигнут практически полностью за счет снижения затрат на деформацию координационного узла.

2. Реагент – 16 электронные частицы  $\text{ML}_4$  плоскоквадратной геометрии с конфигурацией металла  $d^8$ , продукт – 18 электронный октаэдрический комплекс:

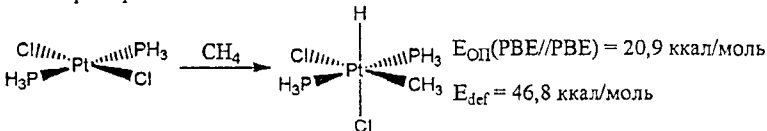


Энергия деформации, как показывают результаты наших расчетов, сопоставима с энергией отрыва лиганда L.

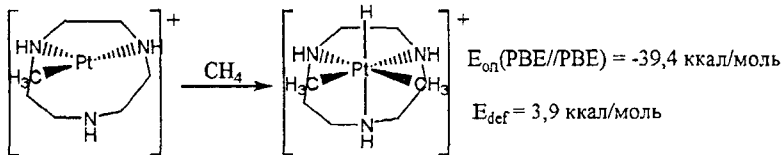
Для минимизации затрат на деформацию координационного узла в ходе окислительного присоединения необходим *fac*-хелатирующий тридентатный или тетрадентатный лиганд:



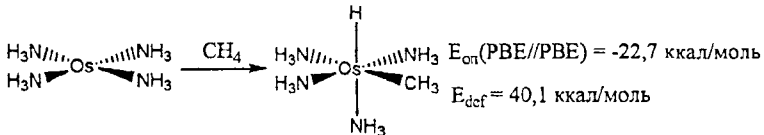
Примеры:



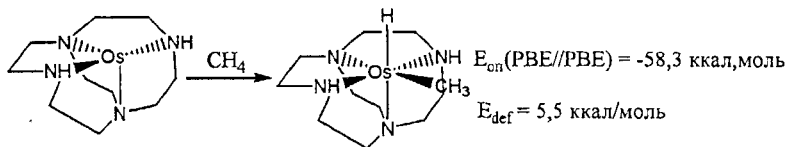
Использование лиганда типа  $L_2$  дает:



Или



Использование лиганда типа  $L_3$  дает:

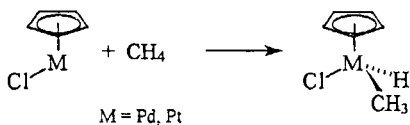


Видно, что для обоих металлов переход к комплексу с хелатирующим лигандом позволяет понизить энергию деформации координационного узла на 3-4 десятка ккал/моль. Соответствующим образом изменяется и энергия реакции.

Таким образом, рассмотренные здесь и другие примеры модельных квантово-химических расчетов подтверждают прогнозы о влиянии хелатирующих полидентатных лигандов на термодинамику реакции окислительного присоединения субстрата. Варьируя жесткость (гибкость) остова лиганда, можно варьировать величину выигрыша энергии реакции, полученную за счет использования термодинамически дестабилизированного металлокомплекса.

## 2.2 Комплексы Rh(I), Pd(II), Ir(I) и Pt(II) с непланарным координационным узлом в реакциях внедрения по связям С-Н алканов

Мы провели изучение реакционной способности 16- электронных циклопентадиенильных комплексов хлорпалладия(II) и хлорплатины(II) в реакциях с метаном:



(2)

Расчет энергии реакции (2) с участием метана показал (см. табл. 3), что в отличие от планарных дихлоробисфосфиновых комплексов палладия и платины (табл. 2), их циклопентадиенильные производные реагируют в среднем на 30 ккал/моль более экзотермично. Выполненные недавно в КГУ эксперименты показали, что предсказанный комплекс гидридодиметилциклопентадиенилплатины(IV) действительно существует.

Таблица 3. Энергии отдельных стадий термодинамического цикла реакции окислительного присоединения метана к циклопентадиенильным,  $\text{CrMCl}$ , комплексам палладия(II) и платины(II), *MP2//RHF* уровень теории, в скобках - значения энергии, полученные на уровне *B3LYP//RHF*, ккал/моль.

M	$E_{\text{def}}$	$E_{s-t}$	$\Sigma E_{\text{св}}$	$E_{\text{оп}}$
Pd	8.2	-0.6	-6.8	2.0
	(7.1)	(-4.9)	(10.7)	(12.9)
Pt	23.4	-12.4	-30.3	-19.2
	(22.2)	(-12.3)	(-15.0)	(-5.1)

Согласно проведенному анализу, хелатирующие лиганды  $L_1 - L_3$  способны существенно влиять на термодинамику реакции присоединения метана. Рассмотрим наиболее простые N-донорные *fac*-хелатирующие тридентатные лиганды типа  $L_2$ , различающиеся жесткостью остова, и способные, по нашим предположениям, в различной степени понижать деформационные затраты координационного узла в ходе реакции (3) (см. рис. 4):

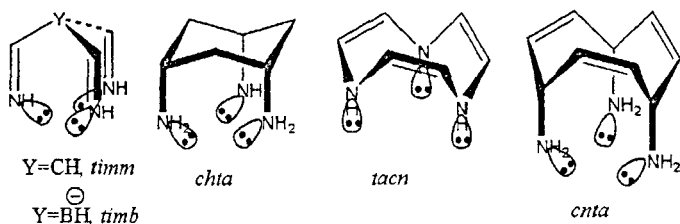


Рис. 4. Простейшие тридентатные *fac*-хелатирующие лиганды  $L_2$ : трис(иминометил)метан - *timm*, циклогексан-1,3,5-триамин - *chta*, 1,4,7-триазациклонона-2,5,8-триен - *tacn*, циклонона-1,4,7-триен-3,6,9-триамин - *cnta*, трис(иминометил)гидридоборат - *timb*.

Для всех  $[M(L)Cl]$  были вычислены значения слагаемых термодинамического цикла реакции (3). Результаты выполненных расчетов приведены в таблице 4.

Таблица 4. Энергии отдельных стадий термодинамического цикла реакции (3),  $L = chta, cnta, tacn, timm, timb$ , рассчитанные на уровне MP2//RHF (через черточку указаны значения для V3LYP/RHF), ккал/моль. Обозначения лигандов на рис. 4, обозначения слагаемых цикла - на рис. 3.

M	$E_{оп}$	$E_{def}$	$E_{s-t}$	$\Sigma E_{св}$
$L = chta$				
Rh	-51,9/-37,3	-2,5/-0,4	-23,3/-16,5	-26,2/-20,3
Pd <sup>+</sup>	-13,2/5,1	6,3/4,6	-3,2/-0,4	-16,3/0,9
Ir	-75,5/-60,4	7,5/15,0	-27,1/-26,9	-55,9/-48,4
Pt <sup>+</sup>	-41,7/-25,3	12,1/8,6	-8,8/-4,3	-45,0/-29,6
$L = cnta$				
Rh	-31,1/-21,8	17,9/15,2	-22,1/-17,0	-26,9/-20,1
Pd <sup>+</sup>	7,6/20,4	28,6/20,3	-4,6/-1,4	-16,4/1,5
Ir	-47,8/-39,2	36,5/28,3	-27,4/-19,2	-56,9/-48,3
Pt <sup>+</sup>	-14,6/-3,8	39,4/29,2	-9,0/-4,4	-44,9/-28,6
$L = tacn$				
Rh	-38,5/-19,0	6,5 <sup>a</sup> /12,5 <sup>a</sup>	-23,4/-16,5	-21,6/-15,0
Pd <sup>+</sup>	-19,6/1,4	1,0 <sup>a</sup> /1,2 <sup>a</sup>	-2,2/0,4	-18,4/-0,2
Ir	-56,3/-34,3	18,1 <sup>a</sup> /37,1 <sup>a</sup>	-22,8/-28,8	-51,6/-42,5
Pt <sup>+</sup>	-45,8/-19,4	8,4 <sup>a</sup> /13,6 <sup>a</sup>	-9,1/-4,1	-45,2/-28,9
$L = timm$				

Pd <sup>+</sup>	-16,4/4,0	2,8 <sup>a</sup> /3,2 <sup>a</sup>	-1,0/2,8	-18,1/-2,0
Pt <sup>+</sup>	-43,2/-18,6	8,6 <sup>a</sup> /12,8 <sup>a</sup>	-6,4/-0,8	-45,4/-30,7
$L = \quad \quad \quad \text{tim}b$				
Pd <sup>+</sup>	-16,2/5,7	3,4 <sup>a</sup> /3,5 <sup>a</sup>	-2,8/0,9	-16,8/1,3
Pt <sup>+</sup>	-46,9/-18,7	6,5 <sup>a</sup> /13,3 <sup>a</sup>	-7,6/-2,7	-45,8/-29,4

<sup>a</sup> Содержит вклад энергии возникающей координационной связи М-N.

Расхождение между относительными величинами энергии деформации и энергии реакции не превышает 6 ккал/моль. Таким образом, как и предполагалось при постановке задачи проведенного исследования, изменение геометрии координационного узла 16 электронного металлокомплекса в направлении, отвечающем его строению в продукте реакции, является эффективным приемом повышения термодинамической благоприятности окислительного присоединения.

Основываясь на полученных результатах, можно предсказать существование еще нескольких, кроме гидридо-триспиразол-боратной, групп стабильных алкил-гидридов платиновых металлов: платины(IV), родия(III) и иридия(III) на основе лигандов типа *chta*, а также алкилгидридов платины(IV) и иридия(III) на основе лигандов типа *lactn*. Следует отметить, что через некоторое время после того, как наш прогноз о существовании отмеченных гидридоалкильных комплексов был опубликован (см. работу 7 в конце автореферата), в литературе появилась статья канадских авторов о синтезе аномально термически стабильного гидридодиметильного комплекса платины(IV), стабилизированного 1,4,7-триазациклононаном (Jenkins H.A., Yap G.P.A., Puddenphatt R.J. Cationic methyl(hydrido)platinum(IV) complexes // Organometallics. - 1997. - V. 16. - N 9. - P. 1946-1955.). Таким образом, еще один из сделанных прогнозов был подтвержден

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1. Изучены поверхности потенциальной энергии систем метан – комплекс  $MCl_2(L)_n$ , где  $M = Pd, Pt$ ;  $L = PH_3, NH_3, H_2O$ ;  $n = 1, 2$ . Методами *ab initio* MO (MP2//MP2) и теории функционала плотности (B3LYP, PBE), локализованы стационарные точки, соответствующие переходным состояниям, продуктам и интермедиятам реакций окислительного присоединения связей C-H и метатезиса  $\sigma$ -связей M-Cl и C-H.
2. Для всех изученных комплексов  $PtCl_2(L)$  окислительное присоединение метана является кинетически и термодинамически более предпочтительным, чем метатезис  $\sigma$ -связей M-Cl и C-H.
3. Для комплексов  $PdCl_2(L)_n$  реакции с метаном более эндотермичны, чем для платинового аналога. Окислительное присоединения, по-видимому, кинетически предпочтительнее метатезиса при  $n=1$ , однако последний выигрывает в сравнении с окислительным присоединением при  $n=2$ .
4. Для наименее прочных, среди изученных нами, комплексов дихлороплатины(II) с аквалигандом наиболее кинетически и термодинамически предпочтительным путем первичной реакции с метаном является маршрут окислительного присоединения через 14 электронный комплекс  $PtCl_2(H_2O)$ .
5. Предложена оригинальная модель для термодинамического анализа реакций окислительного присоединения ковалентно построенных субстратов к металлокомплексам. Показано, что деформация координационного узла комплекса вносит существенный вклад в эндотермичность реакции окислительного присоединения.



6. Проанализированы возможные схемы реакций окислительного присоединения к 14- и 16-электронным комплексам металлов с конфигурацией  $d^6-d^{10}$ , предсказана структура координационных узлов комплексов, наиболее реакционноспособных в этой реакции, предложен ряд полидентатных лигандов, позволяющих управлять термодинамикой реакции окислительного присоединения в пределах 40 ккал/моль.
7. Предсказано существование новых стабильных и умеренно стабильных метилгидридов родия(III), палладия(IV), иридия(III) и платины(IV).

**Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:**

1. Шамов Г.А., Ведерников А.Н., Соломонов Б.Н. Теоретическое исследование окислительного присоединения метана и пропана к комплексам дигалогенобис(фосфин)палладия(II),  $PdX_2(PH_3)_2$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ). // ЖОХ. 1997. Т. 67. Вып. 7. С. 1061-1069.
2. Ведерников А.Н., Шамов Г.А., Соломонов Б.Н. Теоретическое исследование реакций окислительного присоединения к комплексам платиновых металлов. II. Новый подход к анализу термодинамики реакций метана с плоскоквадратными 16 электронными комплексами родия(I), палладия(II), иридия(I) и платины(II). // ЖОХ. 1997. Т. 67. Вып. 8. С. 1237-1254
3. Ведерников А.Н., Шамов Г.А., Соломонов Б.Н. Теоретическое исследование реакций окислительного присоединения к комплексам платиновых металлов. III. Активация метана, этана и пропана 16 электронными комплексами хлороциклопентадиенилпалладия(II) и платины(II). // ЖОХ. 1998. Т. 68. Вып. 5. С. 709-717.
4. Ведерников А.Н., Шамов Г.А., Соломонов Б.Н. Теоретическое исследование реакций окислительного присоединения к комплексам платиновых металлов. IV. Термодинамическая субстратная и региоселективность 16 электронных планарных комплексов родия(I), палладия(II) и циклопентадиенильных комплексов платины(II) и иридия(I) в реакциях с малыми алканами. // ЖОХ. 1998. Т. 68. Вып. 5. С. 718-723.
5. Ведерников А.Н., Шамов Г.А., Соломонов Б.Н. Теоретическое исследование реакций окислительного присоединения к комплексам платиновых металлов. V. Кинетическая субстратная селективность дихлоробисфосфинплатины(II) в реакциях с метаном, этаном, пропаном и изобутаном. // ЖОХ. 1998. Т. 68. Вып. 9. С. 1531-1535.
6. Ведерников А.Н., Шамов Г.А., Соломонов Б.Н. Теоретическое исследование реакций окислительного присоединения к комплексам платиновых металлов. VI. Комплексообразование  $Rh(I)$ ,  $Pd(II)$ ,  $Ir(I)$  и  $Pt(II)$  с тридентатными N- и P-донорными *fac*-хелатирующими лигандами как инструмент управления активностью металлокомплексов в реакциях окислительного присоединения метана. // ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 7. С. 1144-1158.
7. Ведерников А.Н., Шамов Г.А., Соломонов Б.Н. Пути управления активностью и селективностью комплексов платиновых металлов в реакциях окислительного присоединения алканов по данным квантовохимического моделирования. // Рос.Хим.Журн. 1999. Т. 43. Вып. 1. С. 22-38.
8. Ведерников А.Н., Шамов Г.А., Соломонов Б.Н. Теоретическое исследование реакций окислительного присоединения к комплексам платиновых металлов. VII. Механизмы активации метана 16 и 14 электронными фосфиновыми комплексами хлорплатины(II) и -палладия(II). // ЖОХ. 2000. Т. 70. Вып. 8. С. 1263-1273.

9. Ведерников А.Н., Шамов Г.А., Соломонов Б.Н. Сравнение реакционных путей окислительного присоединения метана к 16 электронным плоскоквдратным галогенидным и циклопентаденильными комплексами платиновых металлов: Rh(I), Pd(II), Ir(I) и Pt(II). // Тез. докл. Всеросс. конф. по теоретич. химии. Казань, 1997. С. 8-9.
10. Ведерников А.Н., Шамов Г.А., Соломонов Б.Н. Молекулярный дизайн новых хелатирующих полиидентатных лигандов для металлокомплексных систем активации инертных С-Н связей на основе соединений платиновых металлов. Теоретические аспекты. // Тез. докл. Всеросс. совещания "Высокоорганизованные каталитические системы", Черногородка, 1998. С. 31.
11. Ведерников А.Н., Шамов Г.А., Соломонов Б.Н. Пути управления активностью комплексов платиновых металлов в реакциях окислительного присоединения. Обобщение по результатам квантовохимического моделирования на примере реакций активации связей С-Н. // Тез. докл. VI Всеросс. конф. по металлоорг. химии. Москва, 1999. С. 130.
12. Shamov G.A., Vedernikov A.N., Solomonov B.N. Theoretical study of structural effects on both characteristics of isomeric products and thermodynamics of methane oxidative addition to palladium(II) complexes. // Abstr. Pap. Int. Symposium "Computer assistance to chemical research". Moscow, 1996. P. 87-88.
13. Vedernikov A.N., Shamov G.A., Solomonov B.N. Theoretical investigation of methane, ethane and propane oxidative addition to dihalogeno-bis(phosphine)-palladium(II) complexes, PdX<sub>2</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (X=F, Cl, Br, I). Comparison of alternative reaction pathways. // Abstr. Pap. II Internat. Conf. "Catalysis on the eve of the XXI century". Novosibirsk, 1997. P. 227-228.
14. Vedernikov A.N., Shamov G.A., Borisoglebski S.V., Solomonov B.N. Design of platinum metal complexes for hydrocarbon activation via oxidative addition. Theory and experiment // Abstr. Pap. XIX Internat. Conference on Organomet. Chem. 23-28 July 2000, Shanghai, China. P. 123
15. Ведерников А.Н., Шамов Г.А., Соломонов Б.Н. Разработка систем функционализации углеводородов на основе комплексов платины и палладия с *fac*-хелатирующими лигандами. // Тез. докл. 2 Всеросс. совещания "Высокоорганизованные каталитические системы", Москва, 2000. С. 23.

