

Diss. ETH Nr. 7091

EINSCHIEBUNGSREAKTIONEN VON ALKINEN UND

OLEFINEN IN PHOSPHIN-STABILISIERTEN

Pt(II)-HYDRIDKOMPLEXEN

A B H A N D L U N G

zur Erlangung des Titels eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZUERICH

vorgelegt von

Patrizia M. Boron-Rettore

dipl. Chem. ETH

geboren am 7. Juni 1950

von Padua (Italien)

Angenommen auf Antrag von:

Prof. Dr. L.M. Venanzi, Referent

Prof. Dr. L.I. Elding, Korreferent

1982

ZUSAMMENFASSUNG

Einschiebungsreaktionen einiger ausgewählten Alkine in labilisierte Platin-Hydridkomplexen wurden untersucht. Durch die Wahl des bidentaten, bevorzugt *trans*-Positionen spannenden Chelatliganden (PP) wurde versucht, das Platin-Substrat sterischen Einschränkungen unterzuwerfen. Der sterische Verlauf der Einschiebungsreaktionen am Platin Zentrum wurde in Bezug gesetzt zum elektro-nischen Einfluss der Alkine.

Es wurde gefunden, dass für aktivierte Alkine ganz allgemein die Möglichkeit besteht, in einer Konkurrenzreaktion über ein in situ gebildeter Platin(0)-Acetylenkomplex zum Platin(II)-Vinylkomplex zu reagieren. Der Charakter dieser Reaktion als Nebenreaktion wurde durch kinetische Vergleichsmessungen festgelegt.

Die Kinetik einiger Einschiebungsreaktionen wurde mittels quantitativen ^{31}P -NMR Aufnahmen ermittelt. Die Messungen lassen erkennen, dass die beobachtete, erhöhte Reaktivität aktivierter Alkine auf eine zusätzliche, assoziative Wechselwirkung zwischen Acetylen und Platin-Substrat zurückzuführen ist. Für Einschiebungsreaktionen nichtaktivierter Alkine lässt sich für den geschwin-digkeitsbestimmenden Schritt keine assoziative Aktivierung ermitteln. Wei-tere, beobachtete reaktivitätshemmende und -begünstigende Faktoren werden diskutiert.

Durch die unübliche Weiterreaktion eines Platin-Vinylkomplexes mit einem nichtaktivierten Alkin, nämlich 3-Hexin, entsteht ein σ, π -gebundener Platin-Butadienylkomplex. Dieses Doppeleinschiebungsprodukt wird mittels ^1H -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR Spektroskopie charakterisiert. Das Entstehen einer dimeren Ver-bindung in derselben Reaktionslösung wird diskutiert.

Eher am Rande, wurden auch regioselektive Aspekte von Olefin-Einschiebungs-reaktionen untersucht. Die Labilität der Edukte und Produkte in diesen Gleich-gewichtsreaktionen erlaubt kaum ein lenkender Zugriff. Durch die Schaffung stabilisierender Chelateffekte via Platin-Alkylrest zeichnen sich bessere Lenkmöglichkeiten ab.

Ein letztes Kapitel beschreibt synthetische Möglichkeiten zur Herstellung von Platin(0)-Acetylenkomplexen mit dem Liganden (PP).

Abstract

Insertion reactions of some activated and non-activated alkynes in phosphine-stabilised platinum(II)-hydrido complexes were investigated. The steric course at the platinum centre of those reactions is discussed. There is also a parallel reaction leading to the "insertion product" which occurs through the formation of a platinum(0)-alkyne complex. It is shown that this is a common side reaction in the presence of activated alkynes and with the aid of proton-acceptor agents.

Kinetic measurements of some insertion reactions were carried out. For activated alkynes an associative pathway i.e., one which is first order in platinum complex and first order in free alkyne can be found, whereas with non-functionalised alkynes this pathway could not be detected. This behaviour and other observations concerning the enhancement or inhibition of the kinetics of the insertion reaction can best be interpreted in terms of a mechanism in which bond-breaking is rate determining.

A rather uncommon double insertion product of 3-hexyne could be isolated. This σ, π -bonded butadienyl-platinum complex is characterised.

Some regioselective aspects of olefin insertion reactions are pointed out and the factors that might lead to a better control of the regiospecificity are discussed.

Some synthetic routes leading to platinum(0)-alkyne-(PP) complexes are described in the last chapter.