

# КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ КОМПЛЕКСАМИ Pt(II) РЕАКЦИИ ИОДБЕНЗОЛА. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ПРОГНОЗ И ЭКСПЕРИМЕНТ

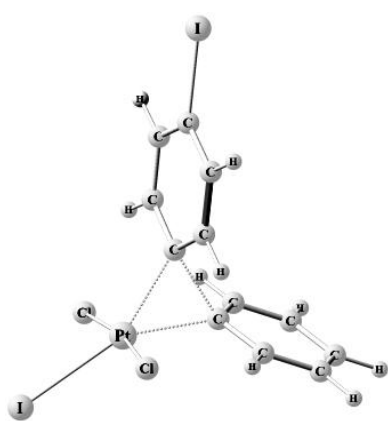
С.Л.Литвиненко<sup>а</sup>, А.О.Харанеко<sup>б</sup>, Т.В.Безбожная<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физико-органической химии и углеродимии им. Л.М.Литвиненко

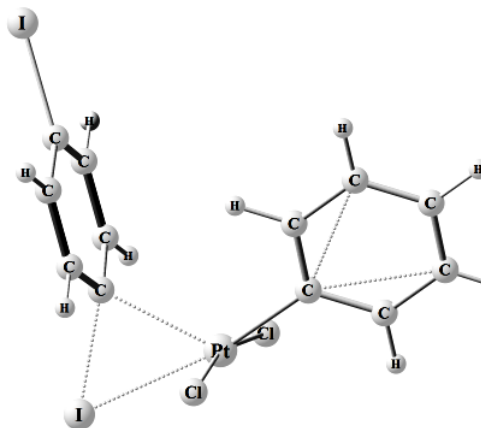
НАН Украины, г.Донецк

<sup>б</sup>Донецкий национальный университет, химический факультет

Методом DFT (GAMESS, V3LYP/SBKJC-d,p) рассчитаны структуры переходных состояний, соответствующие двум возможным маршрутам восстановительного элиминирования из диарильного комплекса Pt<sup>IV</sup>, образующегося, как полагают, промежуточно в реакции йодбензола с K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Показано, что образование 4-йодбифенила является термодинамически более выгодным, чем 1,4-диiodбензола: рассчитанная разница  $\Delta\Delta G^\ddagger$  переходных состояний (TS-I) и (TS-II) составляет -10.38 ккал.



TS-I



TS-II

Механизм реакций в исследованных нами ранее системах включает активацию связи Ar-H с промежуточным образо-

ванием частицы Ar-Pt<sup>II</sup>, окислительное присоединение к ней Ar'I и последующее C-C или C-I восстановительное элиминирование конечного продукта Ar-Ar' или I-Ar'-I из Ar'-Pt<sup>IV</sup>(I)-Ar'. В согласии с результатами квантовохимических расчетов, йодбензол, сочетающий одновременно свойства арена и арилиодида в исследованных условиях (PhI – K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - 18-crown-6 - 0.5 мольн.% K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>), превращается, преимущественно, в 4-йодбифенил – продукт C-C восстановительного элиминирования из диарилиодидного комплекса Pt<sup>IV</sup>.