

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

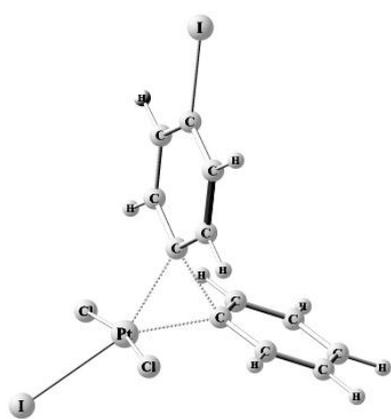
С.Л.Литвиненко^а, А.О.Харанеко^б, Т.В.Безбожная^а

^аИнститут физико-органической химии и углеродимии им. Л.М.Литвиненко

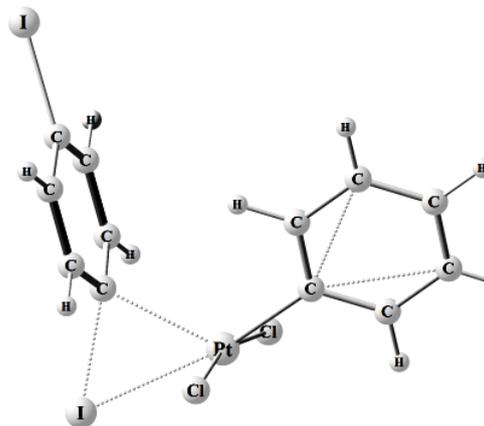
НАН Украины, г.Донецк

^бДонецкий 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^{IV}, образующегося, как полагают, промежуточно в реакции йодбензола с K₂PtCl₄. 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^{II}, 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^{IV}(I)-Ar'. В согласии с результатами квантовохимических расчетов, йодбензол, сочетающий одновременно свойства арена и арилиодида в исследованных условиях (PhI – K₂CO₃ - 18-crown-6 - 0.5 мольн.% K₂PtCl₄), превращается, преимущественно, в 4-йодбифенил – продукт C-C восстановительного элиминирования из диарилиодидного комплекса Pt^{IV}.