

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ DFT-ИНДЕКСЫ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ КАК ДЕСКРИПТОРЫ ИХ ЭФФЕКТИВНОСТИ В РЕАКЦИЯХ С-С СОЧЕТАНИЯ

Т.В. Безбожная

*ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк*

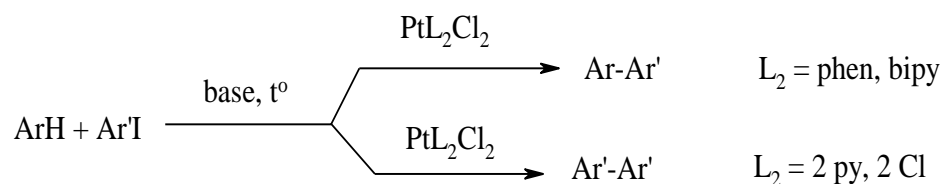
Методом DFT рассчитаны энергии граничных молекулярных орбиталей комплексов платины и на их основе индексы реакционной способности комплексов. Установлено, что фенантралиновый, Pt(phen)Cl<sub>2</sub>, и бипиридилный, Pt(bipy)Cl<sub>2</sub>, комплексы проявляют относительно более высокую электрофильность, чем дипиридиновый, Pt(py)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, и тетрахлоридный, PtCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, платиновые комплексы. Замена одного из хлоридных лигандов в координационной сфере фенантралинового комплекса на σ-арильный (Ar = Ph, *n*-ксилил) приводит к росту его нуклеофильности по сравнению с комплексом-предшественником. На основании расчетных значений электрофильных и нуклеофильных свойств комплексов объяснена лиганд-контролируемая селективность платиновых катализаторов в реакциях С-С сочетания аренов и арилиодидов. Индексы реакционной способности могут быть удобным инструментом в прогнозировании влияния дизайна координационной сферы комплексов платины на их каталитическую активность и в выборе эффективного катализатора в таких реакциях.

**Ключевые слова:** метод DFT, индексы реакционной способности, реакции С-С сочетания, комплексы платины

Металлоорганическая химия открывает большие возможности для развития эффективных методов создания новых С-С связей и на их основе синтеза органических соединений сложного молекулярного строения. В основе многих современных методов образования связи арил-арил лежат реакции аналогичные кросс-сочетанию по Кумада – Кори [1] (реакции Сузуки, Стилле, Неджиши и др.). Еще более перспективным направлением представляются методы прямого арирования ароматических субстратов [2], не требующие предварительного синтеза и выделения металлоорганического соединения.

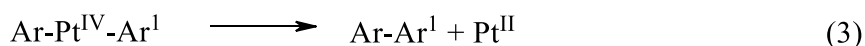
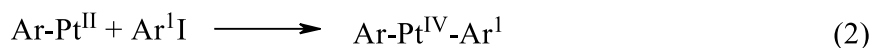
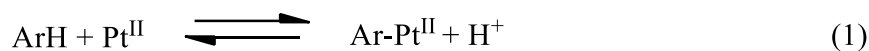
Мы нашли [3], что эффективность платинового катализатора в реакциях сочетания аренов (ArH) и арилиодидов (ArI) является лиганд-

контролируемой, зависящей от дизайна координационной сферы платины.



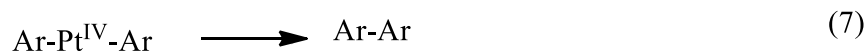
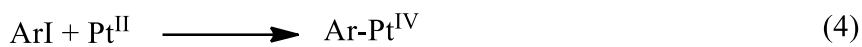
Комплексы  $\text{Pt}(\text{phen})\text{Cl}_2$  и  $\text{Pt}(\text{bipy})\text{Cl}_2$  катализируют образование несимметричных биариллов  $\text{Ar-Ar'}$  в системе *n*-иоднитробензол – *n*-ксилол, при катализе  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  или  $\text{Pt}(\text{py})_2\text{Cl}_2$  в сходных условиях образуется симметричный 4,4'-динитробифенил. Комплексы  $\text{Pt}(\text{phen})\text{Cl}_2$  и  $\text{Pt}(\text{bipy})\text{Cl}_2$  неэффективны в реакциях образования симметричных биариллов из арилиодидов.

Были предложены [3] механизмы этих реакций. Образование несимметричных биариллов  $\text{Ar-Ar'}$  (реакции 1-3)



начинается с электрофильного присоединения арена к комплексу платины (реакция 1), в результате которого образуется активная к дальнейшим превращениям форма платины  $\text{ArPt}^{\text{II}}$ . Здесь важна электрофильность исходного комплекса платины. Далее следует стадия присоединения молекулы арилиодида к  $\text{ArPt}^{\text{II}}$  (реакция 2), эффективность которой определяется нуклеофильностью генерируемого “in situ” комплекса  $\text{ArPt}^{\text{II}}$ .

Ключевой стадией образования симметричных биариллов (реакции 4 - 7) является стадия окислительного присоединения арилиодида к комплексу  $\text{Pt}^{\text{II}}$  (реакция 4), которая, как принято считать, протекает по механизму нуклеофильного замещения  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ .



Поэтому важную роль здесь должна играть нуклеофильность исходного комплекса платины.

Реакционная способность комплексов платины в реакциях синтеза симметричных и несимметричных биариллов может быть оценена в рамках представлений об индексах реакционной способности (ИРС), которые определяются квантовохимическим расчетом [4] и которые позволяют оценить нуклеофильность / электрофильность реагентов. Цель настоящей работы – расчет ИРС комплексов платины и сравнение теоретического предсказания для выбора катализатора с экспериментом.

### Экспериментальная часть

Расчеты энергий граничных молекулярных орбиталей (нижней вакантной молекулярной орбитали,  $E_{\text{НВМО}}$ , и верхней занятой молекулярной орбитали,  $E_{\text{ВЗМО}}$ ) проводили методом DFT в приближении B3LYP/SBKJС с использованием квантовохимического пакета программ FIREFLY версия 7.1.G [5].

Глобальные индексы электрофильности  $\omega$  рассчитывали по формуле (8) [7]:

$$\omega = \mu^2/2\eta \quad (8)$$

Здесь  $\mu$  – химический потенциал (отрицательная величина электроотрицательности  $\chi$ ),  $\eta$  – абсолютная жесткость, вычисленные по формулам (9 -10) [8-10]:

$$\mu = -\chi = 0.5(E_{\text{НВМО}} + E_{\text{ВЗМО}}) \quad (9)$$

$$\eta = 0.5(E_{\text{НВМО}} - E_{\text{ВЗМО}}) \quad (10)$$

Абсолютная мягкость  $s$  определена по формуле (11):

$$s = 1/ (2 \eta ) \quad (11)$$

Глобальную нуклеофильность  $Nu$  рассчитывали по формуле (12) [7]:

$$Nu = 1/ \omega \quad (12)$$

или с учетом силы электронодонорности  $\omega^-$  по формуле (13):

$$Nu^{(2)} = 1/ \omega^- = (E_{\text{ВЗМО}})^2 / 2(E_{\text{НВМО}} - E_{\text{ВЗМО}}) \quad (13)$$

### Результаты и обсуждение

В таблице 1 приведены расчетные значения ИРС (заряды на платине по Малликену, энергии граничных молекулярных орбиталей, значения электрофильности, нуклеофильности, электронодонорности, абсолютной жесткости и мягкости, химического потенциала) для исходных комплексов  $\text{PtL}_2\text{Cl}_2$  ( $L_2 = \text{phen}, \text{bipy}, 2 \text{ py}, 2 \text{ Cl}$ ).

Комплексы  $\text{Pt}(\text{phen})\text{Cl}_2$ ,  $\text{Pt}(\text{bipy})\text{Cl}_2$  имеют наибольший заряд на атоме платины, наибольшее значения индексов глобальной электрофильности и электронодонорности наименьшие значения  $Nu$ . Это означает, что в реакции эти комплексы могут выступать как электрофилы и их целесообразно использовать в реакциях металлизации аренов (реакция (1)). С учетом уравнения (8) высокие значения химического

потенциала и низкое значение глобальной жесткости также могут характеризовать эти комплексы как сильные электрофилы [11].

Таблица 1  
Дескрипторы реакционной способности комплексов платины

ИРС	Pt(phen)Cl <sub>2</sub>	Pt(bipy)Cl <sub>2</sub>	Pt(py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	PtCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Z <sub>Pt</sub>	+0,135	-0,004	-0,174	-0,054
E <sub>НВМО</sub> , эВ	-6,006	-5,561	-1,290	+5,519
E <sub>ВЗМО</sub> , эВ	-6,588	-6,585	-6,359	+1,796
ω	68,131	42,142	2,885	3,593
ω <sup>-</sup>	37,287	24,252	3,989	2,309
N <sub>u</sub>	0,015	0,024	0,347	0,278
N <sub>u</sub> <sup>(2)</sup>	0,027	0,041	0,251	0,433
η	0,291	0,447	2,534	1,861
s	1,718	1,119	0,197	0,269
μ = -χ	-6,297	-6,138	-3,824	3,657

Электрофильность фенантралинового комплекса выше, чем у биридинного, и как результат этого в сходных условиях выход несимметричного биарила при катализе Pt(phen)Cl<sub>2</sub> выше (таблица 2).

Таблица 2  
Продукты сочетания в системе *n*-ксилол – *n*-иоднитробензол – комплекс платины (II) – основание – эфир 18-краун-6

Комплекс платины - основание	Продукт сочетания	Выход на Pt <sup>II</sup> / прореагировавший ArI
Pt(phen)Cl <sub>2</sub> - K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2,5-диметил-4'-нитробензол	320/10
Pt(phen)Cl <sub>2</sub> -50 %-ный водный КОН	2,5-диметил-4'-нитробензол	1000/25
Pt(bipy)Cl <sub>2</sub> -50 %-ный водный КОН	2,5-диметил-4'-нитробензол	460/13
Pt(py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> - K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4, 4'-динитробифенил	1000/65
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> - K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4, 4'-динитробифенил	815/75

Комплексы K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> и Pt(py)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> проявляют большую нуклеофильность. Их целесообразнее использовать в активации С-І связи (реакция 4).

Замена одного из хлоридных лигандов в координационной сфере фенантралинового комплекса платины на *o*-арильный (фенильный или *n*-ксилильный) приводит к росту его нуклеофильности (таблица 3): увеличению значений  $Nu$ , уменьшению значений  $Z$ ,  $\omega$  и  $\omega^-$  по сравнению с комплексом-предшественником. По-видимому, это и делает возможным протекание реакции (2) с участием фенантралинового и бипиридилного комплексов, т.е. преимущественной становится активация связи С-І. В случае тетрахлоридного комплекса платины замена хлоридного лиганда на арильный оказывает меньшее влияние на нуклеофильность комплекса.

Таблица 3  
Дескрипторы реакционной способности комплексов платины с арильным лигандом в координационной сфере

ИРС	Pt(phen)(Ph)Cl	Pt(Ph)Cl <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Pt(phen)( <i>n</i> -ксилил)Cl	Pt( <i>n</i> -ксилил)Cl <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
$Z_{Pt}$	-0,58	-0,65	-0,70	-0,76
$E_{НВМО}, \text{эВ}$	-2,849	+6,049	-2,841	+6,057
$E_{ВЗМО}, \text{эВ}$	-5,913	+1,606	-5,919	+1,613
$\omega$	6,264	3,297	6,232	3,309
$\omega^-$	0,175	3,448	0,176	3,413
$Nu$	0,160	0,303	0,161	0,302
$Nu^{(2)}$	5,714	0,290	5,691	0,293
$\eta$	1,532	2,221	1,539	2,222
$s$	0,326	0,225	0,325	0,225
$\mu = -\chi$	-4,381	3,827	-4,380	3,835

Таким образом, проведенные расчеты согласуются с представлениями о природе лимитирующей стадии реакции С-С сочетания аренов и арилиодидов, индексы реакционной способности хорошо коррелируют с экспериментальными результатами по составу продуктов и могут быть удобным инструментом для выбора эффективного катализатора в таких реакциях.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FRES-2023-0005).*

#### Список литературы

1. Li J.J. Name Reactions. A collection of detailed reactions mechanisms. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003. 456 p.
2. Kuhl N., Hopkinson M.N., Wencel-Delord J., Glorius F. //Angew. Chem., Int. Ed. 2012. V. 51. P. 10236.

3. Bezbozhnaya T.V., Litvinenko S.L., Kharaneko A.O. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. P. 2301–2306.
4. Hashemi M. // J. Organometal. Chem. 2015.V. 776. P. 77–82.
5. Granovsky A. A. Firefly version 7.1.G, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
6. Bonnington K.J., Zhng F., Mouctafa M.M.A.R. et al. // Organometallics. 2012. V. 31. P. 306–317.
7. Astakhov A.V., Sokolov A.N., Pyatakov D.A. et al. // Chem. Heterocycl. Compd. 2015. V. 51. P.1039–1047.
8. Parr R.G., Pearsson R.G. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 7512–7516.
9. Parr R.G., Szentpaly L., Liu S. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 1922–1924.
10. Pearson R.G. // J.Chem.Sci. 2005. V. 117. № 5. P. 369–377.
11. Perez P., Domingo L.R., Aurell M.J. // Tetrahedron. 2003. V. 59. P.3117–3125.

*Об авторе:*

БЕЗБОЖНАЯ Татьяна Васильевна – кандидат химических наук, научный сотрудник отдела исследований электрофильных реакций ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко» (283114, ДНР, г. Донецк, ул. Розы Люксембург, 70); e-mail: b.t.v.57@rambler.ru

**QUANTUM-CHEMICAL DFT-INDEXES OF THE PLATINUM  
COMPLEXES REACTIVITY AS DESCRIPTORS OF THEIR EFFICIENCY  
IN C-C COUPLING REACTIONS**

**T.V. Bezbozhnaya**

*L.M. Litvinenko Institute of physical organic and coal chemistry, Donetsk*

The DFT method in the B3LYP/SBKJC approximation was used to calculate the energies of the frontier molecular orbitals of platinum complexes. Based on this the reactivity indexes of the complexes were calculated. It has been established that phenanthraline, Pt(phen)Cl<sub>2</sub>, and bipyridil, Pt(bipy)Cl<sub>2</sub>, complexes exhibit a relatively higher electrophilicity than dipyridine, Pt(py)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, and tetrachloride, PtCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, platinum complexes. The replacement of one of the chloride ligands in the coordination sphere of the phenanthraline complex by  $\sigma$ -aryl (Ar = Ph, *n*-xylyl) leads to an increase its nucleophilicity compared to the precursor complex. The ligand-controlled selectivity of platinum complexes in the C-C coupling reactions of arenes and aryl iodides was explained on the base of the calculated values of the electrophilic and nucleophilic properties of the complexes. Reactivity indexes can be a convenient tool in predicting the influence of the design of the coordination sphere of platinum complexes on their catalytic activity and in choosing an effective catalyst in such reactions.

**Keywords:** *DFT method, reactivity indexes, C-C coupling reactions, platinum complexes*

Дата поступления в редакцию: 04.09.2023.

Дата принятия в печать: 02.10.2023.