

ПРЕДСКАЗАНИЕ СУЩЕСТВОВАНИЯ НОВЫХ СТАБИЛЬНЫХ ГИДРИДОМЕТИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ, СОДЕРЖАЩИХ *fac*-ХЕЛАТИРУЮЩИЕ ТРИДЕНТАНТНЫЕ ЛИГАНДЫ

© Ведерников Андрей Николаевич,*⁺ Шамов Григорий Александрович
и Соломонов Борис Николаевич

Кафедра органической химии. Казанский государственный университет. Ул. Кремлевская, 18. г. Казань 420008. Россия.
E-Mail: ave@ksu.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: метан, окислительное присоединение, комплексы, платиновые металлы, метилгидриды, моделирование, *ab initio*.

Резюме

Сформулирован подход к конструированию тридентатных хелатирующих лигандов L для стабилизации алкилгидридов высоковалентных платиновых металлов, [(Me)M(L)(H)Cl] (M = Rh, Pd⁺, Ir, Pt⁺), и повышения термодинамической благоприятности окислительного присоединения метана к соответствующим низковалентным комплексам [M(L)Cl]. В рамках неэмпирического метода молекулярных орбиталей выполнена полная оптимизация геометрии частиц [M(L)Cl] и [(Me)M(L)(H)Cl], содержащих восемь N- и P-донорных лигандов L, в различной степени отвечающих сформулированным требованиям: *trisc*(иминометил)метан (*timm*), *trisc*(иминометил)гидридоборат (*timb*), 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*(2-фосфавинил)метан (*trvm*), циклонона-1,4,7-триен-3,6,9-трифосфин (*cntp*), 1,4,7-тритациклонона-2,5,8-триен (*ttcn*).

С учетом электронной корреляции на уровнях теории MP2 и V3LYP вычислены энергии реакции комплексов [M(L)Cl] с метаном, изменяющиеся почти на 38 ккал·моль⁻¹, например, для M = Pd⁺ от -19 (*cnta*) до +19 ккал·моль⁻¹ (*cntp*, MP2). Впервые предсказано существование умеренно стабильных алкилгидридов [(Me)M(L)(H)Cl] палладия(IV) и стабильных алкилгидридов платины(IV), иридия(III) и родия(III), включающих в свой состав лиганды L = циклогексан-1,3,5-триамин и 1,4,7-тритациклонона-2,5,8-триен и 1,4,7-триазациклонона-2,5,8-триен.