

УДК 544.431.2:543.429.23:546.924

КАТАЛИЗ ИОДИДАМИ ПЛАТИНЫ(II) ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО C(sp²)-C(sp²)-СОЧЕТАНИЯ

© 2022 г. Т. В. Краснякова^{a, *}, Д. В. Никитенко^a, В. В. Моренко^a, С. А. Митченко^{a, b}^aИнститут физико-органической химии и углехимии, ул. Р. Люксембург, 70, Донецк, 283111 Украина^bЮжно-российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова,
ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, 346428 Россия

*e-mail: ktv_@list.ru

Поступила в редакцию 17.09.2021 г.

После доработки 08.11.2021 г.

Принята к публикации 10.11.2021 г.

В системе Pt^{II}-NaI-C₂H₃I-ацетон-D₆ при 40°C осуществлена каталитическая реакция C(sp²)-C(sp²)-сочетания винилиодида с образованием 1,3-бутадиена. Выход бутадиена в расчете на прореагировавший винилиодид близок к количественному. Механизм реакции включает окислительное присоединение C₂H₃I к иодидному комплексу Pt^{II} с промежуточным образованием винильного комплекса Pt^{IV}. Восстановление последнего до винильного производного Pt^{II} и дальнейшее окислительное присоединение второй молекулы C₂H₃I дает дивинильный комплекс Pt^{IV}. Восстановительное элиминирование двух винильных лигандов из бис-органильного производного Pt^{IV} приводит к конечному продукту бутадиену. Стадии восстановления винилплатины(IV) способствует сольвентоспецифичное связывание выделяющегося иода ацетоном и избытком иодида натрия.

Ключевые слова: винилиодид, C-C-сочетание, катализ, иодиды платины(II), механизм реакции

DOI: 10.31857/S0453881122030091

ВВЕДЕНИЕ

Катализируемые комплексами переходных металлов реакции C-C-сочетания, позволяющие конструировать сложные органические молекулы из доступных реагентов, стали одним из важнейших инструментов органической химии [1–6]. Многие биологически активные соединения, фармацевтические препараты, пестициды, оптические материалы и т.п. получают, в том числе и в промышленных масштабах [7, 8], с помощью этого синтетического приема. Стадийный механизм реакции кросс-сочетания обычно включает окислительное присоединение органического электрофила RX (X = Cl, Br, I, OTf и т.п.) к комплексу переходного металла в низкой степени окисления (M⁰) с образованием интермедиата R-M²⁺-X, последующее переметаллирование которого элементоорганическим нуклеофилом R'EY_n (E = Zn, V, Mg, Sn и т.п.) приводит к образованию бис-органильного соединения R-M²⁺-R'. Распад последнего путем восстановительного элиминирования дает продукт R-R'-кросс-сочетания и регенерирует катализатор, замыкая каталитический цикл.

нерирует катализатор, замыкая каталитический цикл.

Концептуально иной подход представляет собой реакция C-C-сочетания непосредственно двух C-электрофилов, например, галогенорганических соединений [9–11], что позволяет исключить синтез зачастую опасных и непростых в обращении элементоорганических реагентов, необходимых в традиционном кросс-сочетании. Стадийный механизм таких реакций кросс-электрофильного сочетания включает стадию восстановления, например, промежуточного продукта первого окислительного присоединения электрофильного реагента. В качестве восстановителя обычно используют металлы (Zn⁰, Mn⁰) [9–11].

Ацидокомплексы Pt^{II} легко вступают в реакции окислительного присоединения алкилиодилов RI и их производных с образованием соответствующих металлоорганических соединений RPt^{IV} [12]. Для получения ключевых интермедиатов C-C-сочетания – бис-органильных производных металла – необходимо восстановление продукта окислительного присоединения первого электрофила, моноорганильного комплекса RPt^{IV} до RPt^{II}.

В качестве мягкого восстановителя можно применять иодид-ионы: иодидные комплексы

Сокращения и обозначения: HRMS – масс-спектры высокого разрешения; ESI – ионизация методом электрораспыления; KCCB – константа спин-спиновой взаимодействия; TON – число каталитических циклов; OTf – трифлат; S_{bd} – селективность реакции по бутадиену.

Pt^{IV} восстанавливаются легче хлоридных или бромидных, но даже в этом случае равновесие $RPt^{IV} + I^- \rightleftharpoons RPt^{II} + I_3^-$ сильно смещено в сторону алкильного производного платины(IV) [13]. Как показано в работах [14, 15], данную ситуацию можно изменить при осуществлении реакции в растворе ацетона, который в присутствии избытка иодида натрия связывает иод в малорастворимый полимерный комплекс $[Na(C_3H_6O)_3]_n(I_2)_n$ [16].

Использование такого сольвентоспецифичного восстановления Pt^{IV} до Pt^{II} позволяет легко генерировать *in situ* бис-органические комплексы $R-Pt^{IV}-R$ путем последовательного алкилирования платины(II) иодалкильными производными RI [17]. Хотя образующиеся платинаорганические соединения содержат органические лиганды R во взаимном *цис*-положении, что необходимо для дальнейшего осуществления восстановительного C–C-сочетания, реакция с заметной скоростью не идет [17]. Для реализации C–C-сочетания целесообразно применять винилиодиды в качестве органических электрофилов: восстановительное сочетание $C(sp^2)-C(sp^2)$ протекает легче, чем $C(sp^3)-C(sp^3)$ [18, 19]. Проверка этой гипотезы составила цель настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления растворов использовали коммерческие реактивы NaI (“х. ч.”) и дейтерированный ацетон- D_6 (“Merck”) без дополнительной очистки. Соль Na_2PtCl_4 синтезировали по известной методике [20]. Иодидные комплексы платины получали *in situ* путем замещения хлорид-лигандов в присутствии избытка NaI в растворе ацетона- D_6 . Соль Na_2PtCl_4 растворяли в 0.9 мл раствора NaI (1.5 М) в ацетоне- D_6 и оставляли на сутки при комнатной температуре. Затем центрифугированием отделяли выпавший осадок хлорида натрия, надосадочную жидкость перенесли в ампулу ЯМР и добавляли аликвоту раствора винилиодида и NaI той же концентрации в ацетоне- D_6 . Ампулу герметично запаивали.

Винилиодид синтезировали гидроиодированием ацетилена при катализе иодидными комплексами платины(IV) [21]. Ацетилен медленно барботировали при температуре $80^\circ C$ через водный раствор NaI (3.7 М), $HClO_4$ (3 М) и Pt^{IV}

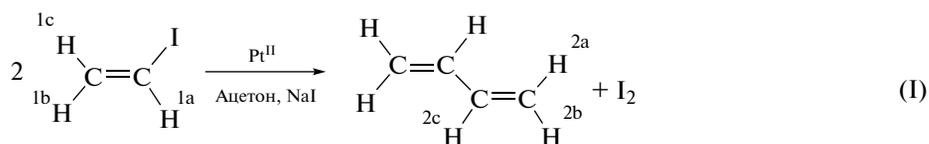
(0.025 М), помещенный в снабженную обратным холодильником двугорлую колбу. Винилиодид в токе выходящего из обратного холодильника газа конденсировали в ловушке, охлаждаемой парами азота до $-50 \pm 10^\circ C$. Сконденсировавшуюся маслянистую жидкость соломенного цвета хранили при температуре $-18^\circ C$. Чистоту винилиодида контролировали методом 1H -ЯМР (δ , м. д.; ацетон- D_6): 6.78–6.65 (м, 2H), 6.29 (дд, $^3J_{HH}(trans) = 15.3$, $^2J_{HH} = 0.8$ Гц, 1H). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР-спектр (δ , м. д.; ацетон- D_6): 87.6 (=CH), 131.6 (=CH $_2$). Полученный таким путем винилиодид не содержал в детектируемых количествах примеси ацетилена.

Реакции проводили при $40^\circ C$, их протекание контролировали по изменению интенсивности сигналов реагентов и образующихся продуктов в спектре 1H -ЯМР. Спектры ЯМР записывали с использованием ЯМР-спектрометра AVANCE II 400 (“Bruker”, Германия). Концентрации определяли относительно внутреннего стандарта (бензол) путем интегрирования соответствующих сигналов в 1H -ЯМР-спектре. При записи ^{195}Pt -ЯМР спектров внешним стандартом служил раствор Na_2PtCl_6 в D_2O .

Масс-спектры высокого разрешения (HRMS) регистрировали на приборе Bruker maXis (“Bruker”, Германия) с ионизацией методом электрораспыления (ESI). Измерения выполняли на отрицательных ионах при напряжении на капилляре 3200 В. Диапазон сканирования масс $m/z = 50-1200$, калибровка – внешняя и внутренняя (low-concentration tuning mix solution, “Agilent Technologies”, США). При измерениях применяли прямой ввод вещества для растворов в ацетонитриле. Скорость потока составляла 3 мкл/мин. В качестве газа-распылителя использовали азот со скоростью подачи 4 л/мин. Эксперименты проводили при температуре интерфейса $180^\circ C$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Мы нашли, что при $40^\circ C$ в растворе NaI (1.5 М) в ацетоне- D_6 иодидные комплексы Pt^{II} катализируют $C(sp^2)-C(sp^2)$ -сочетание винилиодида с образованием 1,3-бутадиена; в отсутствие катализатора реакция (I) с заметной скоростью не протекает:



Идентификацию продукта осуществляли методом ЯМР-спектроскопии. 1H -ЯМР-спектр

C_4H_6 (рис. 1) представлен двумя сложными мультиплетами в винильной области: 6.43–6.31 и

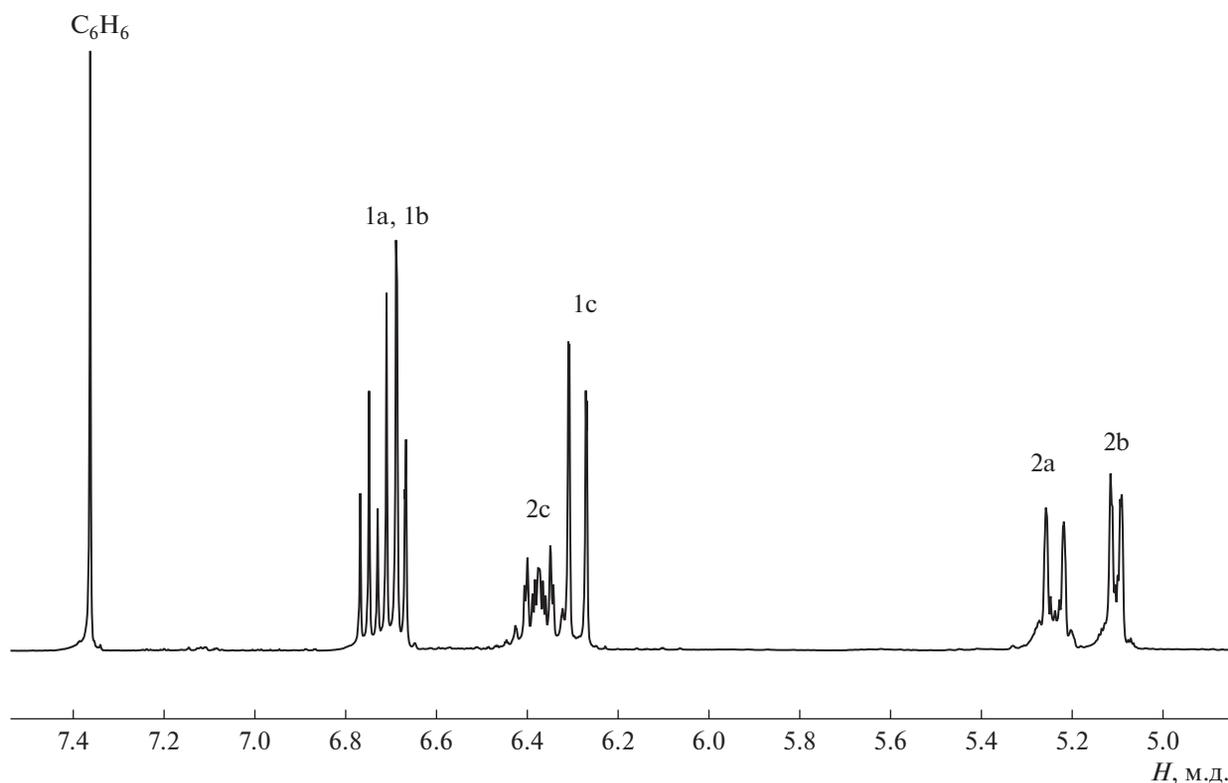


Рис. 1. ^1H -ЯМР-спектр реакционной смеси в системе $\text{Pt}^{\text{II}}-\text{NaI}-\text{C}_2\text{H}_3\text{I}$ -ацетон- D_6 при 40°C ; нумерация атомов водорода дана в уравнении (I).

5.29-5.06 м. д.; отнесение сигналов бутадиена согласуется с данными [22]. В $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектре сигналы с химическими сдвигами 118.4 и 138.6 м. д. отвечают атомам углерода метилиденовой группы ($=\text{CH}_2$) и метинового мостика ($-\text{CH}=\text{}$) соответственно.

Селективность S_{bd} реакции по бутадиену (выход бутадиена в расчете на израсходованный субстрат) составляет около 90% (табл. 1). Расходование винилиодида отвечает кинетическому уравнению второго порядка (рис. 2). Реакция протекает в каталитическом режиме: на одном комплексе платины было реализовано до 38 ката-

литических циклов (табл. 1) без заметного снижения константы скорости расходования субстрата (рис. 2).

Отметим, что в соответствии со стехиометрией реакции (I) количество выделившегося в 38 каталитических циклах иода в 19 раз превышает количество загруженного катализатора. Такой громадный избыток свободного иода должен был полностью отравить катализатор путем окисления платины(II). Однако этого не произошло: в реакционном растворе наблюдается небольшое понижение концентрации Pt^{II} в ходе реакции – в ^{195}Pt -ЯМР-спектре интегральная интенсив-

Таблица 1. Селективность S_{bd} реакции по бутадиену, число каталитических циклов TON и наблюдаемая константа k скорости второго порядка расходования винилиодида при разных загрузках катализатора $[\text{Pt}^{\text{II}}]_0$ и субстрата $[\text{C}_2\text{H}_3\text{I}]_0$

$[\text{Pt}^{\text{II}}]_0$, М	$[\text{C}_2\text{H}_3\text{I}]_0$, М	S_{bd} , %	TON	$k \times 10^3$, л моль $^{-1}$ мин $^{-1}$
0.007	0.3	92 ± 3	38	0.27 ± 0.02
0.017	0.23	86 ± 3	13.5	1.31 ± 0.02
0.036	0.5	89 ± 5	14	1.67 ± 0.08
0.086	0.3	83 ± 1	3.5	4.1 ± 0.2

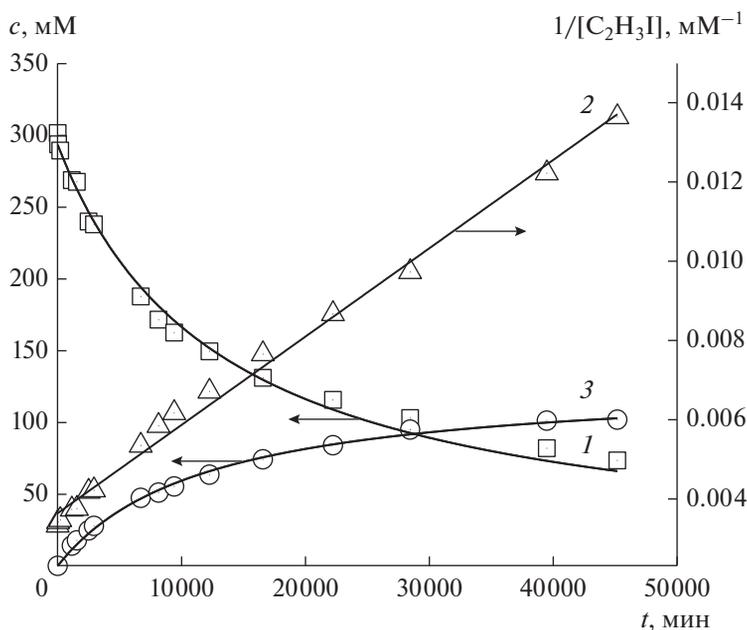


Рис. 2. Типичная кинетика расходования винилиодида (1), ее линейная анаморфоза (2) и кинетика образования бутадиена (3) в системе $\text{Pt}^{\text{II}}-\text{NaI}-\text{C}_2\text{H}_3\text{I}-\text{ацетон-D}_6$; $T = 40^\circ\text{C}$, исходная концентрация катализатора $[\text{Pt}^{\text{II}}]_0 = 0.007 \text{ M}$.

ность сигнала Pt_4^{II} после проведения реакции примерно на 20% уменьшилась по сравнению с исходным раствором (рис. 3). При этом в ЯМР-спектре на ядрах ^{195}Pt появления сигналов Pt^{IV} не зафиксировано. Выделяющийся в реакции (I) иод связывается в полимерный комплекс $[\text{Na}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_3]_n(\text{I}_2)_n$

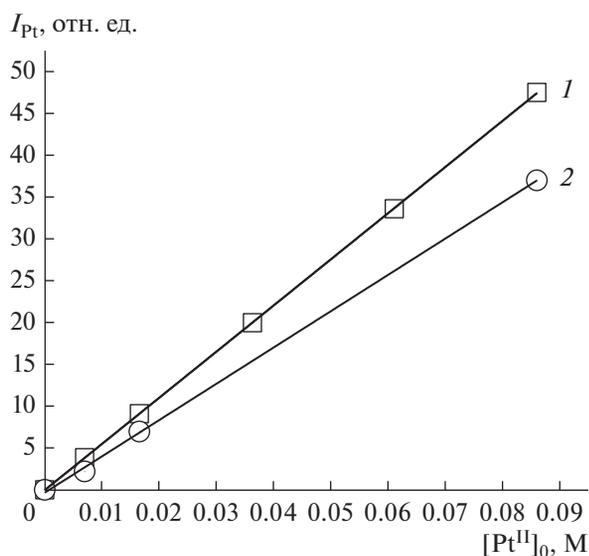


Рис. 3. Зависимость интегральной интенсивности сигнала Pt^{II} ($\delta = -5035 \text{ м. д.}$) I_{Pt} в спектре ^{195}Pt -ЯМР (измерена относительно внешнего стандарта) в реакционном растворе до (1) и после (2) реакции от количества загруженной платины(II) $[\text{Pt}^{\text{II}}]_0$.

[16], выпадающий в виде темного кристаллического осадка. Зарегистрированное небольшое уменьшение концентрации платины в растворе может быть связано с ее адсорбцией на поверхности осадка.

Константа скорости второго порядка расходования винилиодида линейно зависит от исходной концентрации платины в реакционной смеси (рис. 4).

Винилбромид в таких же условиях тоже дает бутадиен. В этом случае в ^1H -ЯМР-спектре помимо бутадиена, концентрация которого монотонно растет во времени, зафиксирован винилиодид. Концентрация последнего быстро нарастает, достигая максимума, после чего монотонно убывает. Промежуточное образование винилиодида согласуется с обнаруженным ранее фактом [23] катализа иодидами платины(II) нуклеофильного замещения у неактивированного sp^2 -атома углерода в мягких условиях.

Наблюдение интермедиатов реакции

При проведении реакции при температуре 23°C в кинетике накопления бутадиена проявляется индукционный период (рис. 5), на протяжении которого накапливается и достигает максимальной концентрации промежуточный платиनावинильный комплекс.

В силу наложения в ^1H -ЯМР-спектре ряда сигналов этого комплекса с сигналами субстрата и продуктов его строение подтверждено гетероядер-

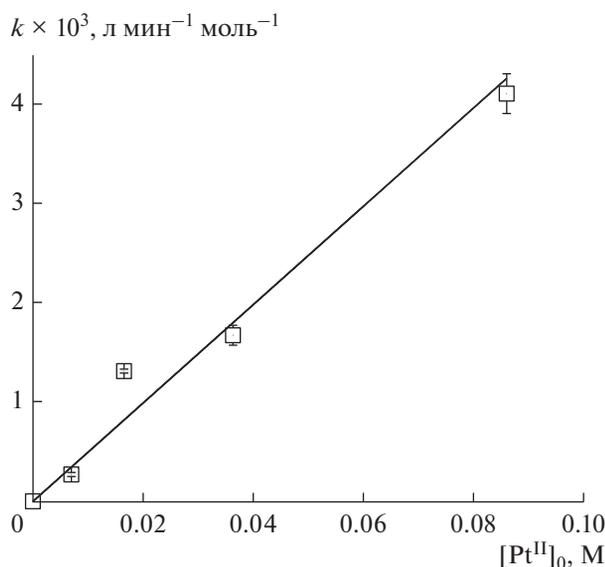


Рис. 4. Зависимость наблюдаемой константы скорости второго порядка расщепления винилиодида в системе Pt^{II}–NaI–C₂H₃I–ацетон–D₆ от исходной концентрации катализатора.

ной ¹H–¹⁹⁵Pt НМРС ЯМР-спектроскопией (рис. 6). Сигнал ¹⁹⁵Pt с химическим сдвигом –4334 м. д. име-

ет кросс-пики с сигналами протонов при 4.98 м. д., а также в диапазонах 5.2–5.3 и 6.3–6.4 м. д. Положение сигналов в ¹H-спектре позволяет отнести их к атомам водорода винильного лиганда.

Сигнал с химическим сдвигом 4.98 м. д. не накладывается на другие сигналы, что дало возможность его проинтегрировать. Он проявляется в виде дублета с $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц и сопровождается платиновыми сателлитами с высоким значением константы спин-спинового взаимодействия (КССВ) $J_{\text{PtH}} = 82.3$ Гц. Значение гомоядерной КССВ этого сигнала характерно для вицинальной константы ${}^3J_{\text{HH}}(\text{цис})$ в олефинах [24, 25], что позволяет отнести этот сигнал к винильному протону, находящемуся у β -атома углерода в *транс*-положении к платине (схема 1). Соответственно, гетероядерная константа спин-спинового взаимодействия отвечает константе ${}^3J_{\text{PtH}}(\text{транс})$. Высокое значение вицинальной гетероядерной КССВ указывает на σ -связь металлического центра с винильной группой. Платина обычно сдвигает ЯМР-сигналы протонов, находящихся у α -атома углерода, в слабое поле (ср. [26–29]). Поэтому самый слабополюный в ¹H-спектре сигнал кросс-пика (6.3–6.4 м. д.) следует отнести к винильному протону, связанному с α -атомом углерода.

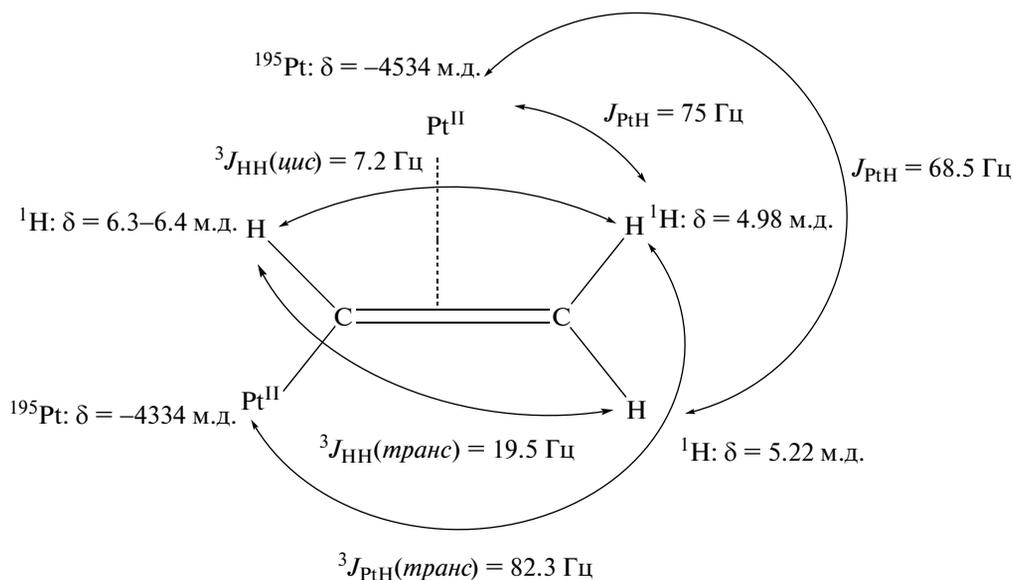


Схема 1. Интерпретация параметров ЯМР-спектров биядерного винильного комплекса Pt^{II}(η^2 -(H₂C=C(H)-Pt^{II})).

Все рассмотренные сигналы в ¹H-ЯМР-спектре имеют кросс-пики также с более сильнополюным сигналом ¹⁹⁵Pt ($\delta = -4534$ м. д.), положение которого близко к исходным иодидным комплексам Pt^{II} (–5035 м. д.). Дублет 4.98 м. д. за счет спин-спинового взаимодействия с ядрами ¹⁹⁵Pt этой платины обладает второй парой сателлитов

$J_{\text{PtH}} = 75$ Гц. В кросс-пике сигналов ¹H ($\delta = 5.2$ –5.3 м. д.) и ¹⁹⁵Pt ($\delta = -4534$ м. д.) видно, что протонный сигнал представляет собой дублет $J_{\text{HH}} = 19.5$ Гц с центром при $\delta = 5.22$ м. д. и тоже сопровождается платиновыми сателлитами $J_{\text{PtH}} = 68.5$ Гц. Значение гомоядерной КССВ сигнала этого протона характерно для вицинальной кон-

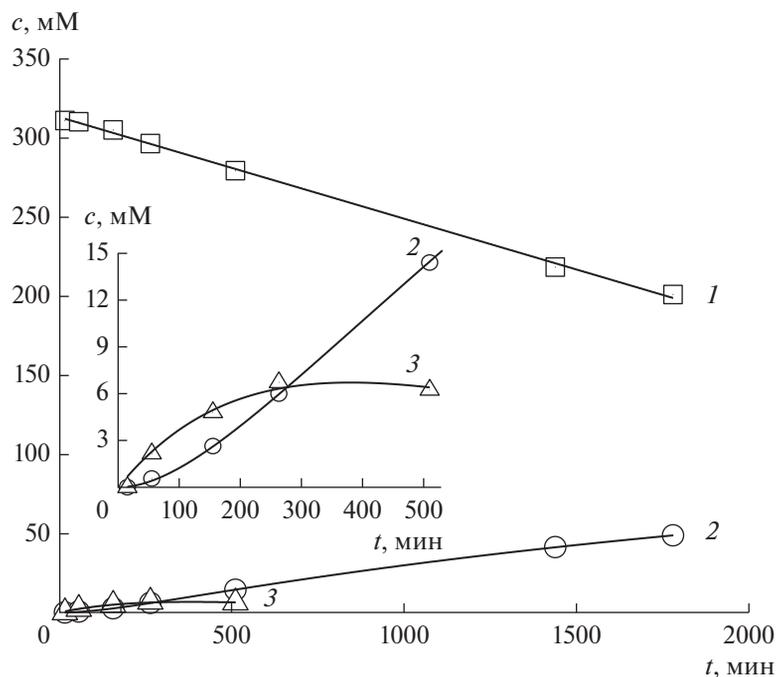


Рис. 5. Кинетика расходования винилиодида (1), накопления бутадиена (2) и образования промежуточного винильного комплекса платины (3) в системе $\text{Pt}^{\text{II}}-\text{NaI}-\text{C}_2\text{H}_3\text{I}-\text{ацетон}-\text{D}_6$; $T = 23^\circ\text{C}$, исходная концентрация катализатора $[\text{Pt}^{\text{II}}]_0 = 0.1 \text{ M}$.

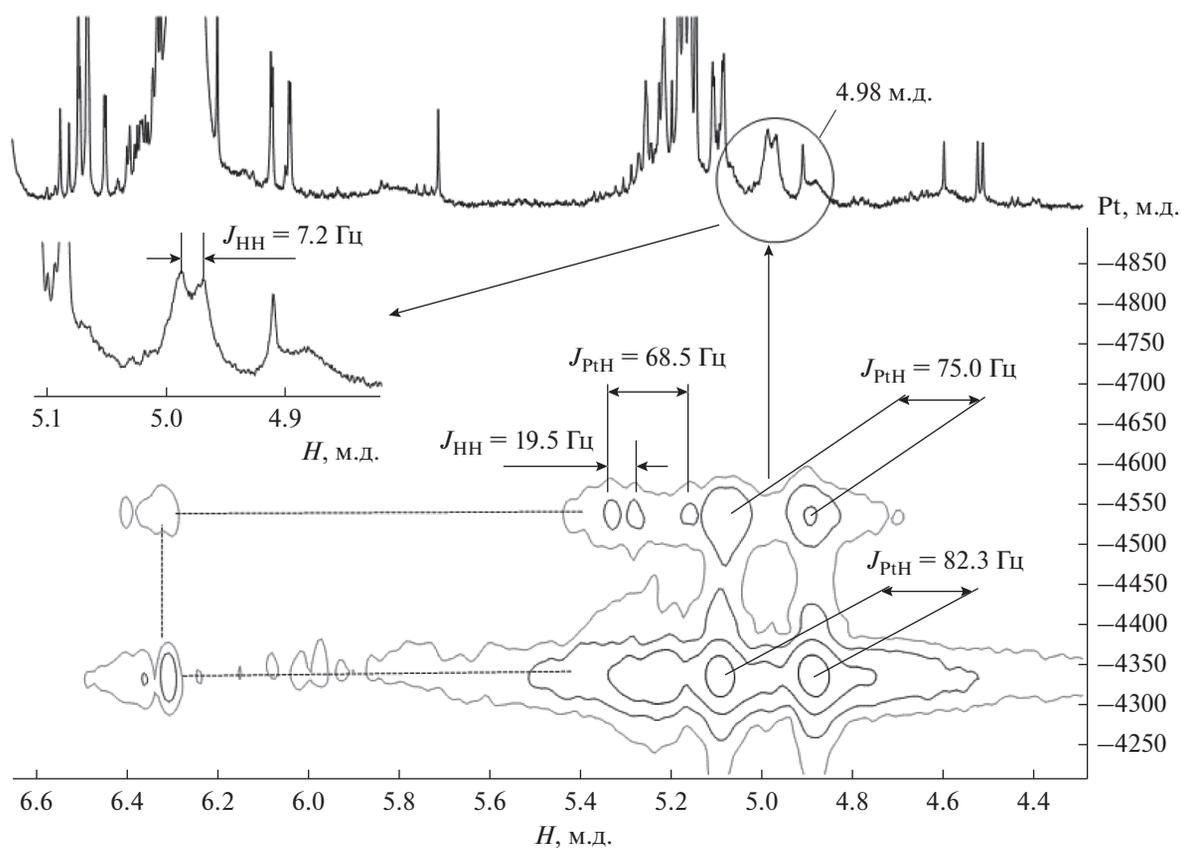


Рис. 6. $^1\text{H}-^{195}\text{Pt}$ НМҚС-спектр реакционной смеси при 23°C в системе $\text{Pt}^{\text{II}}-\text{NaI}-\text{C}_2\text{H}_3\text{I}-\text{ацетон}-\text{D}_6$.

станты ${}^3J_{\text{HH}}(\text{транс})$ в олефинах [24, 25], что в совокупности с его положением позволяет отнести данный сигнал к винильному протону, связанному с β -атомом углерода и находящемуся в *цис*-положении к платине, образующей σ -связь с винильным лигандом. Близкие по величине значения гетероядерных КССВ J_{PtH} и несколько меньшее их значение по сравнению с ${}^3J_{\text{PtH}}(\text{транс})$ очевидно объясняются π -координацией двойной связи винильного лиганда к комплексу Pt^{II} с $\delta = -4534$ м. д.

Таким образом, данные ЯМР-спектроскопии позволили идентифицировать биядерный винильный комплекс, в котором винильный лиганд связан одновременно с двумя комплексами платины – с одним σ -, а с другим – π -связью. Окислительные состояния комплексов платины в нем удалось установить методом ESI-HRMS. В масс-спектре реакционной смеси имеются сигналы с экспериментальным значением $m/z = 924.5727$ и характерным для платины изотопным распределением, отвечающие иону $[\text{Pt}^{\text{II}}(\eta^2\text{-}(\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{-Pt}^{\text{IV}}\text{I}_2))\text{I}_2]^-$ с зарядом -1 . Такое возможно, если оба атома платины в обнаруженном биядерном винильном комплексе имеют координационное число 4, т.е. находятся в степе-

ни окисления $+2$. Подобные полиядерные комплексы переходных металлов (в том числе Pt^{II}), содержащие лиганды с кратной связью, описаны в литературе (см., например, обзоры [30, 31]).

Помимо этого в реакционной смеси методом ESI-HRMS зафиксированы моно- и дивинильный моноядерные комплексы Pt^{IV} , а также биядерный дивинильный комплекс платины(IV), в котором один из винильных лигандов дополнительно π -координирован к Pt^{II} : в масс-спектре обнаружены сигналы с экспериментальными значениями $m/z = 729.6074$, 629.7220 и 1078.4899 и характерным для платины изотопным распределением, отвечающие однозарядным ионам $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_3\text{I}_4)]^-$, $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_3)_2\text{I}_3]^-$ и $[\text{Pt}^{\text{II}}(\eta^2\text{-}(\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{-Pt}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{H}_3)_2))\text{I}_3]^-$ соответственно.

Механизм реакции

Приведенные экспериментальные данные согласуются со следующим стадийным механизмом $\text{C}(sp^2)\text{-C}(sp^2)$ -сочетания в системе $\text{Pt}^{\text{II}}\text{-NaI}\text{-C}_2\text{H}_3\text{I}\text{-ацетон-D}_6$ (схема 2).

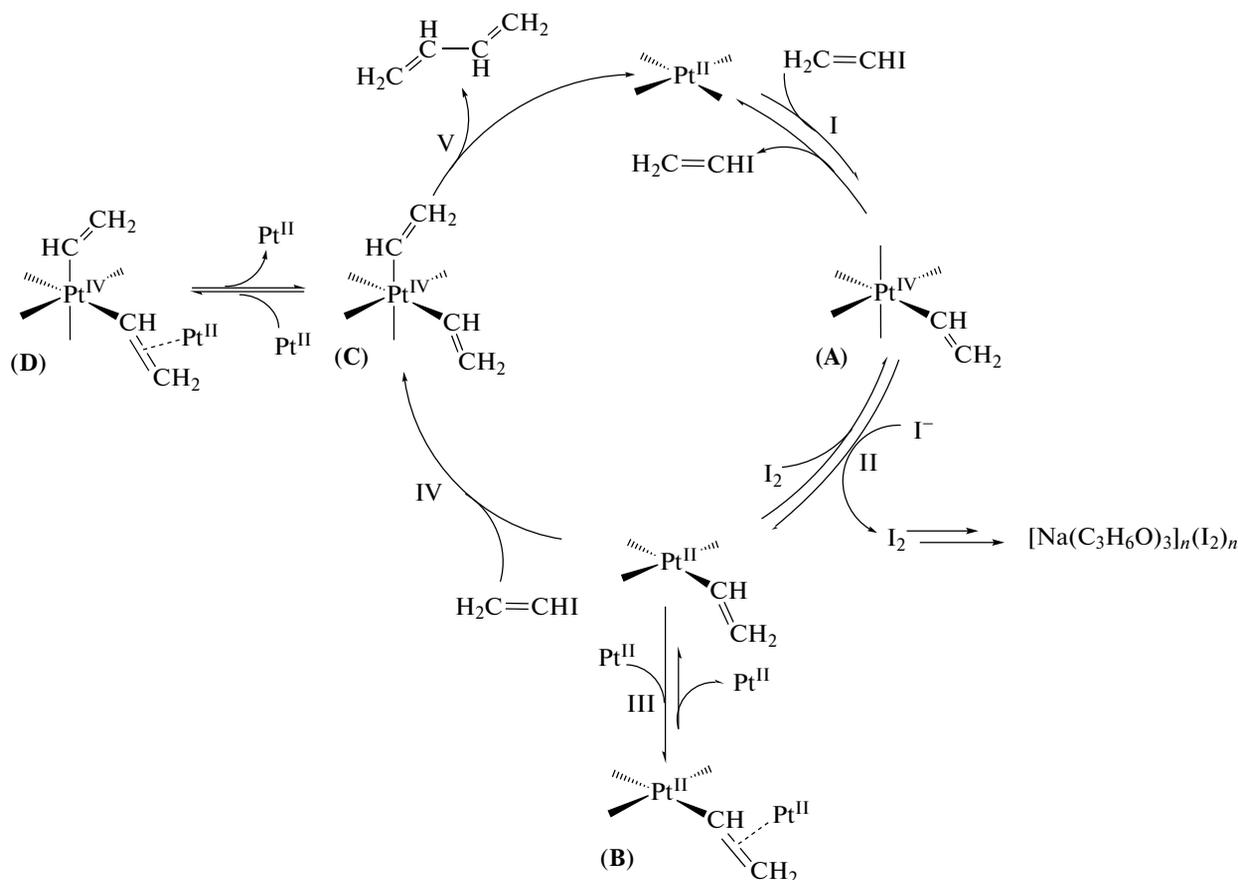


Схема 2. Стадийный механизм каталитического $\text{C}(sp^2)\text{-C}(sp^2)$ -сочетания в системе $\text{Pt}^{\text{II}}\text{-NaI}\text{-C}_2\text{H}_3\text{I}\text{-ацетон}$.

Реакция начинается (стадия I) с окислительного присоединения винилиодида к иодидным комплексам Pt^{II} с образованием винильного комплекса **A** (зафиксирован масс-спектрально). Связывание винилиодида в металлоорганический комплекс происходит обратимо. Косвенным подтверждением последнего является факт протекания в этих условиях реакции нуклеофильного замещения в винилбромиде.

Дальнейшее восстановление винильного комплекса Pt^{IV} иодид-ионами (стадия II) генерирует σ -винильное производное Pt^{II}. Осуществлению этой стадии благоприятствует сольвентоспецифичное связывание выделяющегося иода ацетоном и избытком иодида натрия в малорастворимый полимерный комплекс $[\text{Na}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_3]_n(\text{I}_2)_n$ [16], который наблюдается в виде темного игольчатого осадка. Эта реакция записана как обратимая, поскольку в растворе присутствует свободный иод в небольшой концентрации, определяемой произведением растворимости полимерного комплекса $[\text{Na}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_3]_n(\text{I}_2)_n$.

Равновесная π -координация двойной связи винильного лиганда к иодидному комплексу платины(II) (стадия III) дает наблюдаемый в спектрах ЯМР биядерный комплекс **B**. Равновесие (III) смещено в сторону биядерного комплекса платины: методами ЯМР или ESI-HRMS мономерное винильное производное Pt^{II} в регистрируемых количествах не обнаружено.

Винильное производное платины(II) окислительно присоединяет вторую молекулу винилиодида, формируя *bis*-винильный комплекс **C** (стадия IV), обнаруженный масс-спектрально. Завершает каталитический цикл восстановительное элиминирование двух винильных лигандов с образованием продукта C–C-сочетания – бутадиена (стадия V). Ранее было экспериментально показано [32] и подтверждено DFT-расчетами [18], что подобная реакция для иодидных комплексов платины(IV), содержащих β -иодвинильные лиганды в *cis*-положении друг к другу, протекает быстро.

Согласно стадийному механизму (схема 2) винилиодид поглощается в двух последовательных стадиях I и IV. Выполнение кинетического уравнения второго порядка по субстрату (рис. 2) означает, что стадии I–II окислительного присоединения первой молекулы винилиодида и восстановления винильного комплекса платины(IV) до винильного производного платины(II) являются равновесными, а реакцию лимитирует окислительное присоединение второй молекулы электрофила (стадия IV).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере восстановительной димеризации винилиодида с образованием 1,3-бутадиена в системе Pt^{II}–NaI–ацетон реализовано прямое C(*sp*²)–

C(*sp*²)-сочетание двух электрофильных реагентов, включающее последовательность стадий:

– окислительное присоединение первой молекулы органического электрофила к иодидным комплексам Pt^{II} с образованием винильного комплекса платины(IV);

– восстановление продукта окислительного присоединения иодид-ионами до винильного производного платины(II), которому содействует сольвентоспецифичное связывание иода ацетоном и избытком иодида натрия в малорастворимый полимерный комплекс;

– окислительное присоединение к винилплатине(II) второй молекулы винилиодида с образованием дивинильного комплекса Pt^{IV};

– восстановительное элиминирование двух винильных лигандов, приводящее к конечному продукту C–C-сочетания.

Распространение описанного подхода на реакции кросс-электрофильного C(*sp*²)–C(*sp*³) сочетания и изучение их механизмов являются предметами дальнейшего исследования нашей лаборатории.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № заявки 2019-0990.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ЦКП ИОХ РАН) за проведение анализа методом масс-спектрометрии высокого разрешения. Авторы также весьма признательны сотрудникам Института физико-органической химии и углехимии с. н. с. Д.А. Ломову за синтез винилбромида и м. н. с. М.А. Мерзликиной за подготовку исходных растворов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Negishi E.* Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis. N.Y.: Wiley-Interscience, 2002. 3279 p.
2. *Beletskaya I.P., Cherpakov A.V.* Comprehensive Coordination Chemistry II. In, Elsevier Pergamon, 2004. P. 305.
3. *Meijere A., Bräse S., Oestreich M.* Metal-catalyzed cross-coupling reactions and more. Weinheim (Germany): Wiley-VCH, 2014. 1576 p.
4. *Матышак В.А., Сильченкова О.Н.* // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 5. С. 578.

5. Курохтина А.А., Ярош Е.В., Ларина Е.В., Лагода Н.А., Шмидт А.Ф. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 5. С. 551.
6. Темкин О.Н. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 6. С. 683.
7. Zapf A., Beller M. // Top. Catal. 2002. V. 19. № 1. P. 101.
8. Афанасьев В.В., Беспалова Н.Б., Белецкая И.П. // Российский химический журн. 2006. Т. 9. № 4. P. 81.
9. Everson D.A., Weix D.J. // J. Org. Chem. 2014. V. 79. № 11. P. 4793.
10. Knappke C., Grupe S., Gaertner D., Corpet M., Gosmini C., Wangelin A. // Chemistry. 2014. V. 20. № 23. P. 6828.
11. Weix D.J. // Acc. Chem. Res. 2015. V. 48. № 6. P. 1767.
12. Замащиков В.В., Литвиненко С.Л., Митченко С.А., Прядко О.Н. // Металлоорганическая химия. 1992. Т. 5. № 6. С. 1272.
13. Митченко С.А., Замащиков В.В., Прядко О.Н., Костенко Е.Л., Шубин А.А. // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 1. С. 78. (Mitchenko S.A., Zamashikov V.V., Pryadko O.N., Kostenko E.L., Shubin A.A. // Kinet. Catal. 1993. V. 34. № 1. P. 79.)
14. Митченко С.А., Хазипов О.В., Краснякова Т.В. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2013. № 4. С. 984. (Mitchenko S.A., Khazipov O.V., Krasnyakova T.V. // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. № 4. P. 984.)
15. Хазипов О.В., Мерзликina М.А., Никитенко Д.В., Хомутова Е.В., Краснякова Т.В., Митченко С.А. // Журн. общей химии. 2017. Т. 87. № 1. С. 134. (Khazipov O.V., Merzlikina M.A., Nikitenko D.V., Khomutova E.V., Krasnyakova T.V., Mitchenko S.A. // Russian Journal of General Chemistry. 2017. V. 87. № 1. P. 128.)
16. Howie R.A., Wardell J.L. // Acta Cryst. 2003. V. C59. P. m184.
17. Khazipov O.V., Krasnyakova T.V., Nikitenko D.V., Merzlikina M.A., Khomutova E.V., Mitchenko S.A. // J. Organometal. Chem. 2018. V. 867. P. 333.
18. Ananikov V.P., Musaev D.G., Morokuma K. // Organometallics. 2005. V. 24. № 4. P. 715.
19. Ariafard A., Ejeji Z., Sadrara H., Mehrabi T., Etaati S., Moradzadeh A., Moshtaghi M., Nosrati H., Brookes N.J., Yates B.F. // Organometallics. 2011. V. 30. № 3. P. 422.
20. Черняев И.Н. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Справочник. Москва: Наука, 1964. 239 с.
21. Замащиков В.В., Митченко С.А., Шубин А.А. // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 3. С. 479. (Zamashikov V.V., Mitchenko S.A., Shubin A.A. // Kinet. Catal. 1993. V. 34. № 3. P. 479.)
22. SDBSWeb: <https://sdb.sdb.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, date of access 30.08.2021).
23. Митченко С.А., Замащиков В.В., Шубин А.А. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 2. С. 343. (Mitchenko S.A., Zamashikov V.V., Shubin A.A. // Kinet. Catal. 1991. V. 32. № 2. P. 302.)
24. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. Москва: Мир, 1984. 478 с. (Günter H. NMR Spectroscopy: An Introduction. Wiley, 1980. 436 p.)
25. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы. Москва: Высшая школа, 1989. 288 с.
26. Замащиков В.В., Митченко С.А., Прядко О.Н., Вдовиченко А.Н. // Журн. общей химии. 1995. Т. 65. № 2. С. 346. (Zamashikov V.V., Mitchenko S.A., Pryadko O.N., Vdovichenko A.N. // Russian J. General Chemistry. 1995. V. 65. № 2. P. 346.)
27. Митченко С.А., Анаников В.П., Замащиков В.В. // Теорет. и эксперим. химия. 1996. Т. 32. № 4. С. 234. (Mitchenko S.A., Ananikov V.P., Zamashchikov V.V. // Theoretical and Experimental Chemistry. 1996. V. 32. № 4. P. 205.)
28. Ananikov V., Mitchenko S.A., Beletskaya I.P., Nefedov S.E., Eremenko I.L. // Inorg. Chem. Commun. 1998. V. 1. № 11. P. 411.
29. Mitchenko S.A., Khazipov O.V., Krasnyakova T.V. // J. Organomet. Chem. 2015. V. 793. P. 145.
30. Jain V.K., Jain L. // Coordin. Chem. Rev. 2010. V. 254. № 23. P. 2848.
31. Bayrakdar T., Scattolin T., Ma X., Nolan S.P. // Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49. № 19. P. 7044.
32. Митченко С.А. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 2. С. 278. (Mitchenko S.A. // Kinetics and Catalysis. 1999. V. 40. № 2. P. 253.)

Catalysis by Platinum(II) Iodo Complexes of C(sp²)–C(sp²) Electrophile Coupling

T. V. Krasnyakova¹*, D. V. Nikitenko¹, V. V. Morenko¹, and S. A. Mitchenko^{1, 2}

¹Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry, Donetsk, 283111 Ukraine

²Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, 346428 Russia

*e-mail: ktv_@list.ru

The catalytic reaction of C(sp²)–C(sp²) coupling of vinyl iodide was carried out to form 1,3-butadiene in the Pt^{II}–NaI–C₂H₃I–acetone–D₆ system at 40°C. The yield of butadiene based on consumed vinyl iodide is close to quantitative. The reaction mechanism includes the oxidative addition of C₂H₃I to the Pt^{II} iodide complex with the intermediate formation of the Pt^{IV} vinyl complex. The reduction of the latter to a vinyl derivative of Pt^{II} and further oxidative addition of the second C₂H₃I molecule gives the Pt^{IV} divinyl complex. Reductive elimination of the two vinyl ligands from the bis-organyl Pt^{IV} derivative results in the release of the final butadiene. The vinyl platinum(IV) reduction step is facilitated by the solvent-specific binding of the released iodine with acetone and an excess of sodium iodide.

Keywords: vinyl iodide, C–C coupling, catalysis, platinum(II) iodo complexes, reaction mechanism