

Aktivacija C-H veza pomoću neopentilidenskih kompleksa prelaznih metala: računsko proučavanje mehanizama reakcije

Dragan Ninković

Titanijumski neopentilidenski kompleks (PNP)Ti=CHtBu(CH₂tBu), može da aktivira i sp² i sp³ C–H veze u blagim uslovima. U ovom radu proučavali smo reakcioni mehanizam ovog kompleksa sa benzenom i metanom primenom ωB97XD funkcionala, koji sadrži i disperzionu korekciju.

Proracuni su pokazala da uključenje disperzionih interakcija ima presudan uticaj na tačan opis energetskog profila reakcije i stabilnosti ključnih, naročito nezasićenih, intermedijera. Upoređivanjem različitih funkcionala utvrđeno je da zanemarivanje disperzije dovodi do pogrešne procene relativnih stabilnosti i visina barijera, dok njeno korišćenje omogućava pouzdanije predviđanje reaktivnosti i kinetike reakcija. Ovi rezultati naglašavaju značaj korišćenje adekvatnog funkcionala sa disperzionom korekcijom za razumevanje mehanizama aktivacije.

Dalja analiza otkriva postojanje stabilnijih konformera reaktanata i intermedijera koji istovremeno dovode do nižih kinetičkih barijera, čime je identifikovan povoljniji reakcioni put u odnosu na ranije predložene mehanizme. Ispitana je i konkurencija između aktivacije C–H veze i alternativnih procesa, poput razmene vodonika alkiliden–alkil sistema (tautomerizacije), pri čemu je pokazano da je formiranje terminalnih metilidena energetski dostupno kroz prethodnu izomerizaciju, što ukazuje na potencijal ovih sistema za dalju sintetičku primenu.

Analiza uticaja modifikacija liganada pokazala je da sterne promene imaju značajan efekat na snižavanje barijera za aktivaciju metana i stabilizaciju intermedijera, dok su elektronski efekti u većini slučajeva slabiji i nekonzistentni. Proširenjem studije na izoelektronske i izohargirane komplekse drugih 3d metala identifikovani su vanadijumovi kompleksi kao posebno perspektivni, sa znatno nižim barijerama za aktivaciju C–H veza u odnosu na titanijum, dok se skandijum i hrom pokazuju nepovoljnim zbog visokih barijera ili preterane stabilizacije alkilidenskih intermedijera.