

## Katalitikus karbonilezési reakciók vizsgálata

Záróbeszámoló (2004-2007)

A szintetikus kémiában rendkívül értékesek az új szén-szén kötéshez vezető kémiai reakciók. Ilyen például a homogén átmenetifém-organikus katalízis egyik fő lépése is, amelyben acil-fém kötés jön létre a megfelelő alkilcsoport koordinált szénmonoxidra történő vándorlásával. Ez az elemi lépés a nagy ipari jelentőségű katalitikus olefin-hidroformilezés és különféle rokon karbonilezési reakciók sokat vizsgált kulcslépése.

A hidroformilezéssel kapcsolatos irodalomban egyre több kísérleti munka szól átmenetifém-karbén komplexek alkalmazásáról [1]. Átmenetifém-karbén komplexek előállításának egyik gyakran alkalmazott módja a diazoalkánok átmenetifém komplexekkel való reakciója. Az átmenetifém-karbén komplexek alkalmazási területe igen sokrétű.

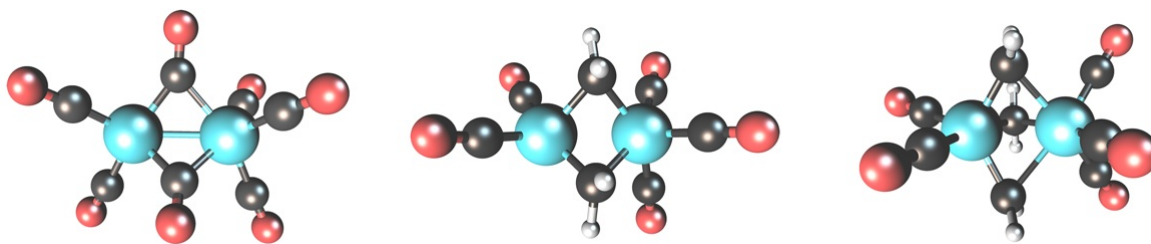
Az F46959 számú OTKA projekt fő célja olefinek és diazovegyületek katalitikus karbonilezése volt, továbbá a kérdéses reakciók mechanizmusának és fontosabb intermedierjeinek vizsgálata.

Oktakarbonil-dikobalt és etil-diazoacetát reakciójában kobalt-karbonil-karbén intermediereken keresztül ketének állíthatók elő, melyek disszociábilis hidrogénnel rendelkező B-H típusú molekulákkal gyors reakcióban a megfelelő karbonsavszármazékokat eredményezik. Etil-diazoacetát és etanol kobalt-katalizált reakciójában például dietil-malonát állítható elő közel 100%-os szelektivitással [2].

Trimetilszilil-diazometánt  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  jelenlétében szobahőmérsékleten, vagy akár az alatt, atmoszférikus nyomáson igen jó szelektivitással alakítottunk át trimetilszilil-keténné [3]. A reakció elsőrendűnek bizonyult a kobalt-katalizátorra és a diazovegyületre nézve, valamint negatív elsőrendűnek bizonyult a szénmonoxidra nézve. Argon atmoszférában a reakció egyre nagyobb sebességgel ment végbe, a katalizátorhoz koordinálódó karbonil ligandumokat felhasználva, ami a koordinatív telítetlen származékok nagyobb aktivitására engedett következtetni.  $^{13}\text{C}$ O-val végzett kísérletekkel igazoltuk, hogy a karbonsav-származékokba beépülő szénmonoxid nem a gázfázisból, hanem a kobalthoz koordinált CO ligandumok közül való [4]. Az etoxikarbonil-ketén előállításához vezető reakció intermedierjeit, azaz az egy és két hídhelyzetű karbén ligandumot tartalmazó  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CHCO}_2\text{Et})$  és  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CHCO}_2\text{Et})_2$  komplexeket B3LYP/6-31G(d) elméleti szinten vizsgáltam [5]. Mindkét komplex, valamint az egyszerűbb,  $\mu\text{-CH}_2$  ligandumot tartalmazó analógjaik összetett, fluxionális viselkedést mutatnak. A kobalthoz koordinálódó szénmonoxidok közül a karbénhez képest *cis*-helyzetűek bizonyultak leginkább disszociábilisnek. A kísérleti

tapasztalatokkal összhangban az intramolekuláris CO-csere aktiválási energiája jóval kisebb volt a CO-ligandumok disszociációs energiájánál. A  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CHCO}_2\text{Et})$  és  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CHCO}_2\text{Et})_2$  komplexek reagálnak trifenilfoszfánnal [6] és bisz-difenilfoszfino-metánnal [7]. Az így kapott foszfánszubsztituált komplexek hasonlóan aktív katalizátorok, fluxionális viselkedésük, valamint disszociációs sajátásaik hasonlóak a kiindulási komplexekéihez.

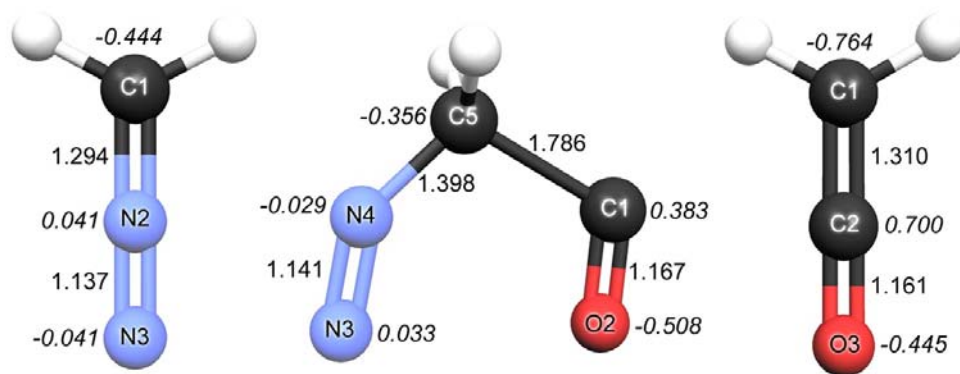
A keténcépződési reakció részletes mechanizmusát diazometán szubsztrátumon vizsgáltam BP86/TZVP elméleti módszerrel. Az aktív katalizátornak feltételezett dikobalt-heptakarbonil izomerek oktakarbonil-dikobalt izomerekből alakulnak ki CO-vesztéssel. A fluxionális viselkedés szintén jellemző rájuk. A korábbi feltételezésekkel összhangban, a hidas karbonil csoportot nem tartalmazó izomer a legstabilisabb termodinamikailag, ám az ez idáig ismeretlen kéthidas komplex relatív energiája is csak igen csekély mértékben magasabb. Létezik egy  $C_s$  szimmetriájú egyhidas izomer is, ám ez igen gyors reakcióban átalakul a hídligandumot nem tartalmazó stabilis izomerré [8]. A diazometán dinitrogén lehasadás mellett gyors reakcióban reagál mindkét lehetséges heptakarbonil-dikobalt izomerrel, ám a metilén beépüléssel keletkező kéthidas,  $\text{Co}_2(\text{CO})_7(\mu\text{-CH}_2)$  komplex esetében gyorsabban játszódik le a minden esetben sebességmeghatározó lépésnek tekinthető dinitrogén-kihasadás. Az egy metilén ligandum beépülésével, majd szénmonoxid-vesztéssel létrejövő  $\text{Co}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-CH}_2)_2$  komplex az egy metilénhidashoz képest aktívabb, mint a dinitrogén-kihasadás, mind a keténeliminációs lépéseknél. Itt a diazometán bomlásával és a metilén ligandum beépülésével egy három metilénhidas, igen reaktív intermedier jön létre, mely nagyon kis aktiválási energiával szolgáltat ketént [9]. A koordinatív telítetlen két, illetve három metilénhidas komplexek, valamint a kéthidas heptakarbonil-dikobalt szerkezetét az 1. ábra mutatja be.



1. ábra. A  $\text{Co}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-CO})_2$  és  $\text{Co}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-CH}_2)_2$  katalitikusan aktív komplexek, valamint a  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CH}_2)_3$  intermedier szerkezete.

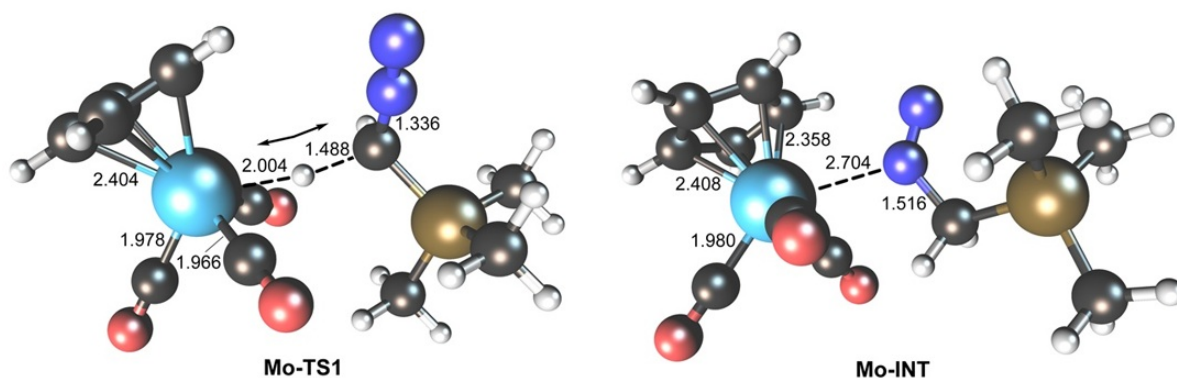
Diazovegyületek szénmonoxid jelenlétében katalizátor nélkül is képesek átalakulni keténné. A korábban feltételezett mechanizmus szerint a diazovegyületből hő, vagy fény

hatására keletkező szingulett karbén reagál szénmonoxiddal. Elméleti számításokkal (B3LYP/6-311++G(d,p) szinten) igazoltuk, hogy alacsonyabb hőmérsékleten a diazovegyület direkt karbonilezése is végbemehet: ekkor a ketén koncertikus reakcióban keletkezik [10]. A direkt reakció során előforduló szerkezetek a 2. ábrán láthatók.



2. ábra. A diazometán, a koncertikus reakcióhoz tartozó átmeneti állapot és a ketén B3LYP funkcionállal kapott szerkezete. A kötéstávolságok Å-ben értendők. Dölt betűkkel a természetes populációs analízis (NPA) segítségével kapott parciális töltéseket tüntettem fel.

Gyökös  $\bullet\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$  komplex jelenlétében a keténhez vezető reakció nagyon hasonló koncertikus mechanizmussal, ám lényegesen gyorsabban megy végbe. BP86/TZVP számítások alapján, valamint IR és ESR spektroszkópia segítségével megállapítottuk, hogy a diazoalkán nitrogéne keresztül koordinálódik a krómhoz [11]. A katalizátor komplexhez hasonló szerkezetű, ám diamágneses  $\text{HM}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) komplexek viszont protonálni képesek a diazoalkánt. A reakcióhoz tartozó átmeneti állapot és az intermedier a 3. ábrán látható. A számított aktiválási szabadentalpia igen jó egyezést mutatott a mért értékkel [12].



3. ábra. Trimetilszilil-diazometán protonálásának mechanizmusa  $\text{HMo}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$  komplexszel. A kötéstávolságok Å-ben vannak megadva.

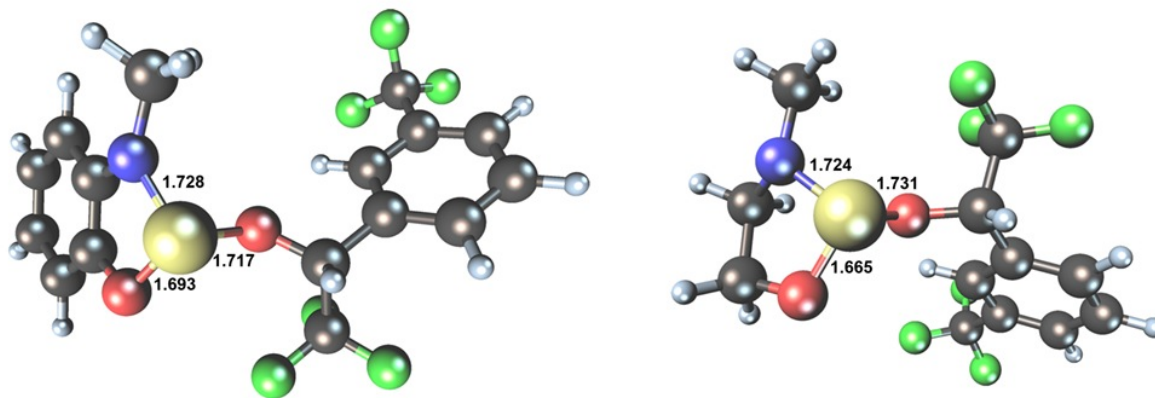
Dikalkogenidek Cr-karbonil komplexekre történő addíciójával tiil ligandumokat tartalmazó komplexek állíthatók elő, melyek számos karbonilezési reakcióra nyújtanak lehetőséget. HE-EH  $M(\text{CO})_n$  ( $E=\text{S, Te, M}=\text{Cr, Mo, W, } n=4,5$ ) komplexekre történő oxidatív addíció mechanizmusát vizsgáltam BP86 funkcionállal és megállapítottam, hogy koordinatív telítetlen komplexek esetében a reakció majdnem energiagát nélkül megy végbe, továbbá a reakció hőszínezete exoterm [13].

Kutatásaim második célpontja az olefinek karbonilezési reakciói voltak, illetve a reakciók aktivitását és szelektivitását befolyásoló összefüggések alaposabb megismerése.

A platina katalizált reakciók közül említést érdemel a Pt-xantphos-SnCl<sub>2</sub> rendszer, mellyel sztirol hidroformilezés során igen jó hozammal nyertem elágazó aldehideket. <sup>31</sup>P NMR vizsgálatokkal igazoltuk, hogy a xantphos ligandum jelentős sztérikus igénye miatt a *transz* koordinációt részesíti előnyben [14]. Benzil-metil-imidazolium hexafluorofoszfát ionfolyadékban a Pt-difoszfin-ón-klorid komplexek szerkezete eltérést mutat a kloroform oldószerben mérttől. <sup>31</sup>P NMR spektroszkópia segítségével olyan kationos komplexek jelenlétét igazoltuk, melyeknél a difoszfin két platina egységet köt össze [15].

Ón-halogenidet nem tartalmazó hidroformilező Pt-katalizátorra viszonylag kevés példát találunk. BF<sub>3</sub> és B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> jelenlétében azonban a Pt-dialkil komplexből *in situ* előállított Pt-királis difoszfin katalizátor megőrzi aktivitását és szelektivitását. A katalitikusan aktív komplexhez vezető reakció mechanizmusát BP86/LANL2DZ módszerrel vizsgáltam. Az aktiválási paraméterek és a reakcióenergia erős függést mutatott a számításokhoz alkalmazott oldószerkorrekciótól [16].

Új ciklikus, illetve ciklopropil csoportot tartalmazó foszfinok változatos eredményt adtak sztirol ródiumkatalizált hidroformilezési reakciójában. Némelyik ligandum jelenlétében gyakorlatilag 100%-os kemo- és 95% feletti regioszelektivitást értem el [17]. A ligandumok palládium-katalizált hidroetoxikarbonilezési reakcióban is mutattak aktivitást. Fluort tartalmazó gyűrűs foszfit és foszfinit [18], valamint amidofoszfit [19] ligandumok ródiummal kombinálva hasonlóan szelektív és aktív katalizátornak bizonyultak. A szelektivitas és a ligandumok sztérikus és elektronikus tulajdonságai között DFT számításokkal sikerült összefüggést találni. A legjobb regioszelektivitást benzooxazafoszfolidinil gyűrűt tartalmazó ligandumok esetében tapasztaltuk. A kondenzált fenilcsoportot tartalmazó ligandumot (4. ábra, balra) nem csak merevebb szerkezet jellemzi, de a foszforatom s-karaktere is nagyobb a 4. ábra jobboldalán látható analóg szerkezetű liganduménál. Hasonló módszerekkel vizsgáltam vízoldható trisz(2,4-dimetil-5-szulfonátofenil)foszfán (TXPTS) ligandumok elektronszerkezetét, meghatároztam a 2,4-xilil gyűrűk rotációs energiagátjait [20]

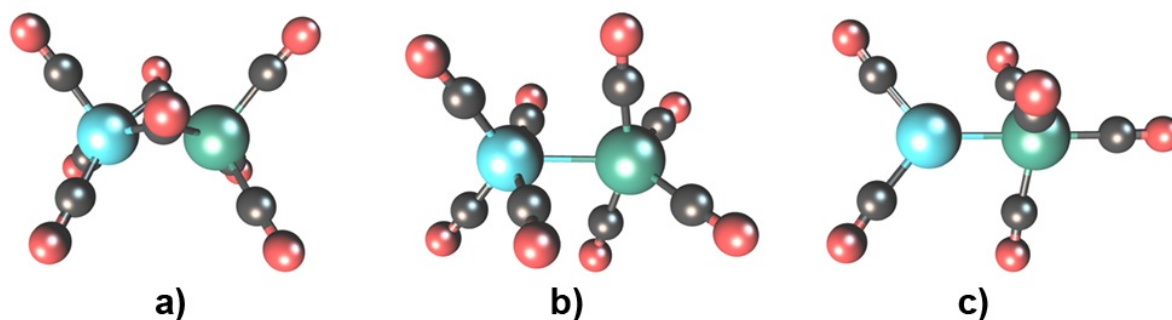


4. ábra. Fluortartalmú amidofoszfít ligandumok. A kötéstávolságok Å-ben vannak megadva.

1-(2,4,6-trialkylfenil)3-metil-1H-foszfolok ródium komplexei sztirol hidroformilezése során a fenti katalizátorrendszereknél kevésbé bizonyultak aktívnak, azonban elsősorban trietilamin majdnem kvantitatíve keletkezett az elágazó aldehid [21].

A kétfémes, kobalt-ródium karbonil komplexek aktív hidroformilező katalizátorok prekursorai lehetnek, szerkezetüket korábban IR spektroszkópia segítségével tanulmányozták [22]. A különféle szingulett és triplett spinállapotú  $\text{CoRh}(\text{CO})_8$ ,  $\text{CoRh}(\text{CO})_7$  és  $\text{CoRh}(\text{CO})_6$  izomerek szerkezetét és fluxionális viselkedését B3LYP/TZVP szinten tanulmányoztuk [23]. Megállapítottuk, hogy az oktakarbonil izomerek közül a kéthidas izomernek (5. ábra, a) valamivel nagyobb az energiája, mint a hídhelyzetű karbonilt nem tartalmazó komplexnek (5. ábra, b), azonban utóbbi esetében a fém-fém kötés homolitikus disszociációja a kedvezményezett. A számítási eredmények összhangban vannak a kísérleti tapasztalatokkal, melyek csak a kéthidas oktakarbonil komplex jelenlétét igazolták [22]. Említésre méltó, hogy a  $\text{CoRh}(\text{CO})_6$  izomerek közül az a triplett állapotú komplex bizonyult globális minimumnak, mely a kobalton kettő, a ródiumon négy karbonil ligandumot hordoz (5. ábra, c).

A projekt időtartama alatt sikerült mélyebb betekintést nyernünk egyes átmenetifém-katalitikus reakciók mechanizmusába. A továbbiakban folytatni kívánom az olefinek karbonilezési reakcióira irányuló vizsgálataimat, célul tűzzük ki a keténekhez vezető folyamatok további optimalizálását és a ketének megfelelő B-H típusú molekulákkal történő dominó reakcióinak kutatását. A munkához elsősorban elméleti kémiai módszerekre támaszkodom, ám fontos szerepet kapnak a katalitikus tesztreakciók és a spektroszkópai módszerek is.



5. ábra. Kéthidas  $\text{CoRh}(\text{CO})_8$  (a), hidas karbonilt nem tartalmazó  $\text{CoRh}(\text{CO})_8$  (b) és tripllett  $\text{CoRh}(\text{CO})_6$  (c) komplexek számított szerkezete.

### Irodalomjegyzék

- [1] F. Ungváry, *Coord. Chem. Rev.* **248**, (2004) 867-880
- [2] R. Tuba, F. Ungváry, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **203**, (2003) 59-67
- [3] N. Ungvári, **T. Kégl**, F. Ungváry, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **219**, (2004) 7-11
- [4] E. Fördös, N. Ungvári, **T. Kégl**, F. Ungváry, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 1875-1880
- [5] **T. Kégl**, F. Ungváry, *J. Organomet. Chem.*, **692**, (2007) 1825-1833
- [6] N. Ungvári, E. Fördös, **T. Kégl**, F. Ungváry, *Eur. J. Inorg. Chem.*, közlésre elküldve.
- [7] E. Fördös, N. Ungvári, **T. Kégl**, L. Párkányi, G. Szalontai, F. Ungváry, *Inorg. Chim. Acta*, nyomdában, doi:10.1016/j.ica.2007.09.037
- [8] **T. Kégl**, H. F. Schaefer III, F. Ungváry, R. B. King, *Inorg. Chem.*, előkészületben
- [9] **T. Kégl**, H. F. Schaefer III, F. Ungváry, R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.*, előkészületben
- [10] B. Seres, E. Fördös, N. Ungvári, G. C. Fortman, C. D. Hoff, F. Ungváry, **T. Kégl**, *J. Phys. Chem. A*, közlésre elküldve.
- [11] G. C. Fortman, **T. Kégl**, Q. Li, X. Zhang, H. F. Schaefer III, Y. Xie, R. B. King, J. Telser, C. D. Hoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, (2007) 14388-14400
- [12] G. C. Fortman, D. Isrow, E. McDonough, P. von Rague Schleyer, H. F. Schaefer III, B. Scott, G. J. Kubas, **T. Kégl**, F. Ungváry, C. D. Hoff, *J. Am. Chem. Soc.*, közlésre elküldve.
- [13] G. C. Fortman, **T. Kégl**, C. D. Hoff, *Curr. Org. Chem.*, közlésre elfogadva.
- [14] G. Petöcz, Z. Berente, **T. Kégl**, L. Kollár, *J. Organomet. Chem.* **689**, (2004) 1188-1193
- [15] G. Rangits, Z. Berente, **T. Kégl**, L. Kollár, *J. Coord. Chem.* **58**, (2005) 869-874
- [16] L. Jánosi, , **T. Kégl**, L. Kollár, *J. Organomet. Chem.* **693**, (2008) 1127-1135

- [17] G. Keglevich, **T. Kégl**, I. L. Odinets, N. M. Vinogradova, L. Kollár, *Compt. Rend. Chim.*, **7**, (2004) 779-784
- [18] I. Odinets, **T. Kégl**, E. Sharova, O. Artyushin, E. Goryunov, G. Molchanova, K. Lyssenko, T. Mastryukova, G. Rösenthaller, Gy. Keglevich, L. Kollár, *J. Organomet. Chem.* **690**, (2005) 3456-3464
- [19] O. Artyushin, I. Odinets, E. Goryunov, I. Goryunova, I. Fedyanin, K. Lyssenko, T. Mastryukova, G. Rösenthaller, **T. Kégl**, Gy. Keglevich, L. Kollár, *J. Organomet. Chem.* **691**, (2006) 5540-5546
- [20] A. Bényei, H. Gulyás, Y. Ozawa, K. Kimura, K. Toriumi, **T. Kégl**, J. Bakos, *J. Organomet. Chem.*, **692**, (2007) 1845-1851
- [21] I. Odinets, T. Körtvélyesi, **T. Kégl**, L. Kollár, G. Keglevich, *Transit. Met. Chem.*, **32**, (2007) 299-303.
- [22] I. T. Horváth, Gy. Bor, M. Garland, P. Pino, *Organometallics*, **5**, (1986) 1441.
- [23] **T. Kégl**, B. Seres, F. Ungváry, H. F. Schaefer III, R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.*, közlésre elküldve.