

## Gyenge kölcsönhatások karbonilezési reakciók során

Záróbeszámoló (2007)

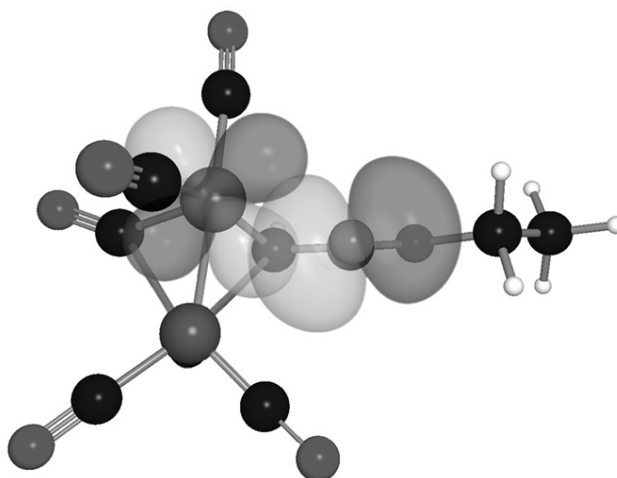
Az olefinek hidroformilezése több mint 50 éve ismert ipari jelentőségű homogénkatalitikus eljárás, melynek során az átmenetifém katalizátor által aktivált telítetlen vegyületen szénmonoxid és hidrogén addíciója játszódik le. A reakció rendkívül sokoldalú az előállítható termékek számát tekintve. A klasszikus alkalmazási terület elsősorban egyenesláncú aldehidek előállítását célozza meg, melyek például fontos intermedierjei a ftalátszintézisekhez, vagy detergenszekhez használatos alkoholoknak. Az aszimmetrikus hidroformilezéssel előállítható optikailag aktív formilvegyületek között számos nagy gyakorlati jelentőségű származék is található. A hidroformilezés, és a rokon karbonilezési reakciók ideális esetben atomhatékonyak, tehát a zöld kémiai szintézisekkel szemben megfogalmazott kritériumoknak megfelelnek.

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.

A reakciók továbbfejlesztésével kapcsolatban nem lehet eléggé kihangsúlyozni a regio- és enantioszelektivitás fontosságát. A nem kívánatos melléktermékek visszaszorítása nem csak zöld kémiai szempontból lényeges, de az adott technológia gazdaságosságát is javíthatja. Az IN 69353-as OTKA projekt elsődleges szempontja egyes karbonilezési reakciók szelektivitása és a reakciók egyes részlépéseiben előforduló intramolekuláris és intermolekuláris gyenge kölcsönhatások közötti összefüggés vizsgálata volt elsősorban elméleti számításokkal.

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].  $^{13}\text{C}$ O-val végzett kísérletekkel korábban igazoltuk, hogy a karbonsav-származékokba beépülő szénmonoxid nem a gázfázisból, hanem a kobalthoz koordinált CO ligandumok közül való [3]. 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 [4]. 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 disszociálisanak. A koordinatív telítetlen  $\text{Co}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CHCO}_2\text{Et})$  komplex nagy relatív stabilitásáért az etoxikarbonil csoport karbonil-oxigén magános párjának és a kobaltra lokalizált egycentrumos nemkötő orbitálnak a konjugációs kölcsönhatása felelős. NBO (természetes kötőorbitálok módszere) analízis alapján megállapítottam, hogy a kobalt egycentrumos nemkötő orbitálja a  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  és a  $d_{x^2-y^2}$  orbitálokból képzett hibrid, míg a karbonil oxigén magános párja szinte kizárólag a  $2p_x$  orbitálból vezethető le (1. ábra).

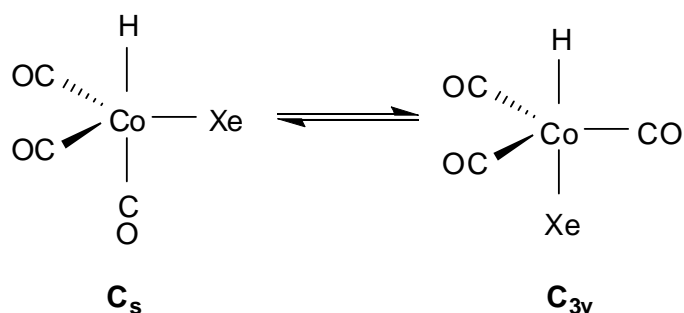


1. ábra. A  $\text{Co}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CHCO}_2\text{Et})$  komplexre jellemző intramolekuláris gyenge kölcsönhatás ábrázolása az NBO módszer segítségével.

Az intramolekuláris gyenge kölcsönhatásnak hasonló szerepe van a  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CHCO}_2\text{Et})$  komplex foszfánszubsztituált analógjainak CO-disszociációs mechanizmusára is. Mind difenilfoszfanometán (dppm) [5], de különösen trifenilfoszfán [6] esetében a koordinatív telítetlen származékhoz vezető reakció szabadentalpiája a Co-O delokalizációs kölcsönhatásnak köszönhetően jelentős mértékben csökken a P-donor ligandumokat nem tartalmazó rendszerekhez képest.

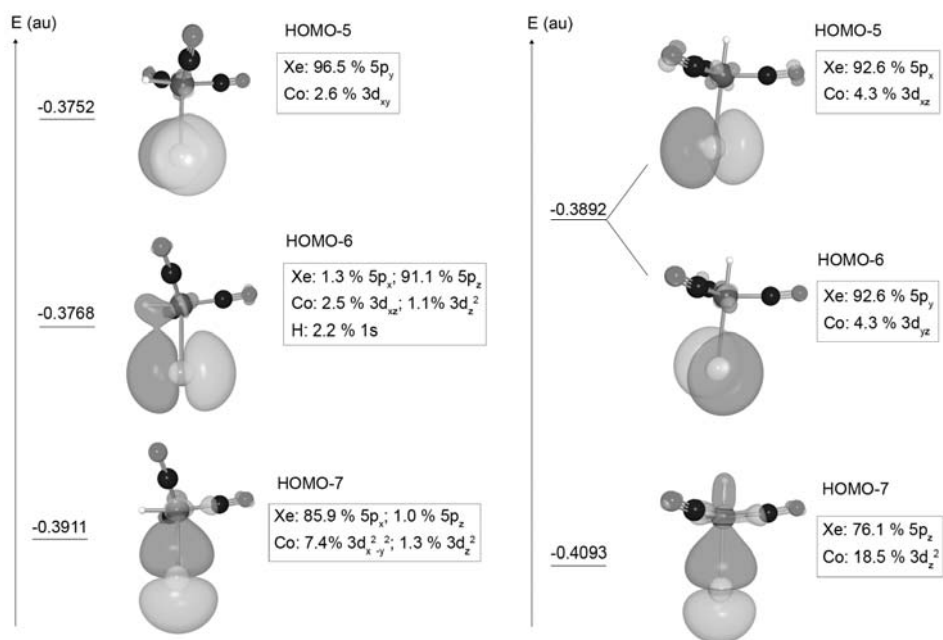
A kobalt-katalizált hidroformilezés reakciósebessége változik látszólag inert gáz ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , Xe) hozzáadásával [7]. Korábbi feltételezések szerint a jelenség a hozzáadott gáztatomok (vagy molekulák) gyenge koordinációjával magyarázható. *Ab initio* és DFT módszerekkel teszteltem a képződő  $\text{HCo}(\text{CO})_3$  - Xe adduktok geometriáját (1. séma), elektronszerkezetét és a xenon lehasadásához szükséges disszociációs energiát. Megállapítottam, hogy a Co-Xe kötés erőssége a termodinamikailag kevésbé stabilis  $\text{C}_{3v}$  szimmetriájú addukt esetében a

nagyobb [8]. A vártnak megfelelően az egyéb nemesgázok gyengébb koordinációs hajlandóságot mutatnak, Kr > Ar sorrendben.



1. séma

A Co-Xe kölcsönhatásért legnagyobb mértékben a xenon  $5p_z$  orbitálja felelős. Ez a kobalt  $3d_{x^2-y^2}$  orbitáljával (a  $C_s$  származék esetében), illetve a  $3d_z^2$  orbitáljával (a  $C_{3v}$  származék esetében) hozza létre a HOMO-7 kötőorbitált (2. ábra).



2. ábra. A  $C_s$  és  $C_{3v}$  szimmetriájú  $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{Xe}$  adduktok természetes populáció analízis segítségével kapott kölcsönható kanonikus orbitáljai.

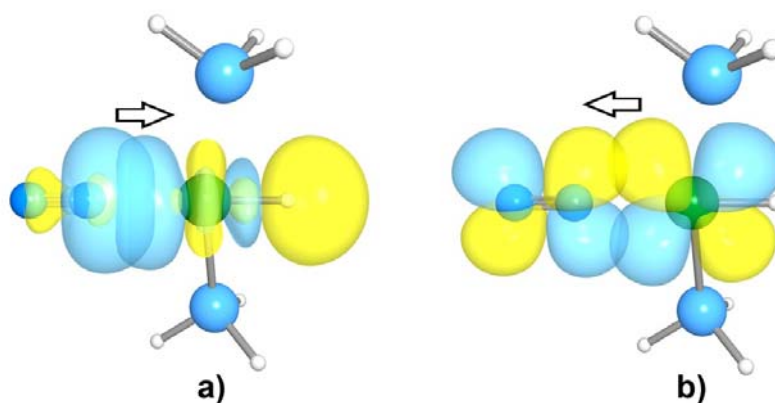
A kobalt-katalizált hidroformilezés koordinatíve telítetlen intermedierjei (alkil és acil komplexek) a nemesgázokkal csak laza van der Waals komplexeket képeznek, így nem valószínű, hogy a reakció regioszelektivitására lényegi hatást tudnak gyakorolni.

A dinitrogén, ezzel szemben, átmenetifémekkel gyakran izolálható komplexeket tud képezni. A homogénkatalitikus ciklusok intermedierjeinél az izolálhatóságra nyilván nem lehet számítani, ám a kobalt-katalizált hidroformilezés aktív katalizátorának tekintett  $\text{HCo}(\text{CO})_3$  például DFT számításaink szerint exoterm reakcióban képes reagálni dinitrogénnel:



A dinitrogén ligandum izoelektronos a karbonil ligandummal, noha természetesen a szimmetrikusabb szerkezet ( $D_{\infty h}$ , míg a CO  $C_{\infty v}$  szimmetriájú) alapvetően különböző elektronszerkezetet és reaktivitást eredményez. Az erősebb Pauli-taszítás miatt a dinitrogén a szénmonoxidnál általában gyengébb kötést létesít átmenetifémekkel [9].

A dinitrogén ligandum transz-hatását egy ismert kísérleti módszer alapján vizsgáltuk. Különböző L ligandumok transz-hatása összehasonlítható a megfelelő  $\text{HPt}(\text{PEt}_3)_2\text{L}$  komplexek H-Pt vegyértékrezgéseinek és  $^1\text{H}$  NMR spektrumainak összehasonlításával [10]. A modellvegyületként alkalmazott  $[\text{HPt}(\text{PH}_3)_2(\text{N}_2)]^+$  kationos komplex esetében a számított Pt-H vegyértékrezgés  $2350 \text{ cm}^{-1}$  hullámszámnál jelentkezett, míg a  $[\text{HPt}(\text{PH}_3)_2(\text{CO})]^+$  komplex esetében a megfelelő hullámszám  $2244 \text{ cm}^{-1}$  volt. A vizsgált ligandumok transz aktiváló hatása elsődlegesen a  $\sigma$ -donor erősséggel függ össze, mivel a koordinálódó nitrogén (vagy szén) atomon található magános pár a  $\sigma^*_{\text{Pt-H}}$  kötéssel van hiperkonjugációs kölcsönhatásban (3. ábra, a).

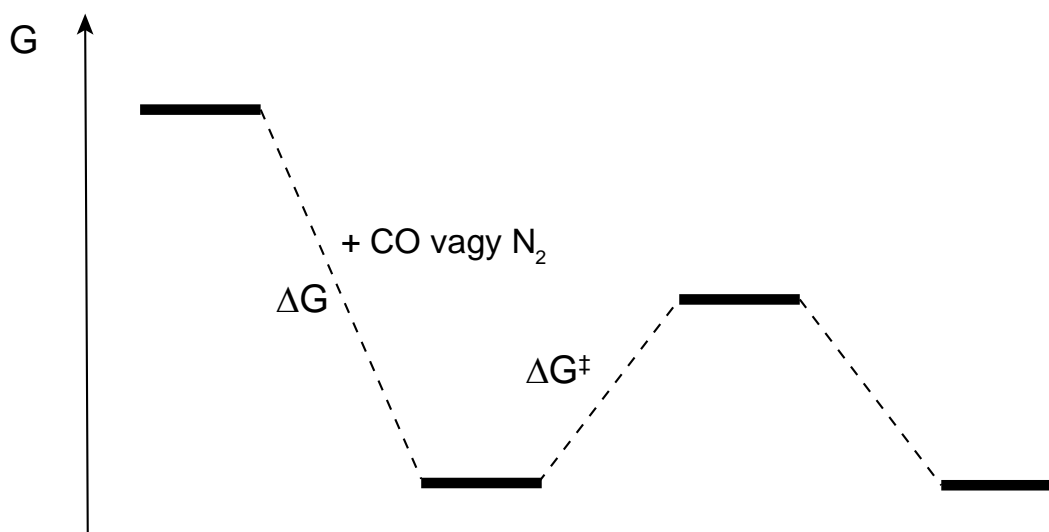


3. ábra.  $[\text{HPt}(\text{PH}_3)_2(\text{N}_2)]^+$  kationos komplexet jellemző  $\sigma$ -donor és  $\pi$ -akceptor kölcsönhatások.

A természetes orbitálok közti kölcsönhatások erősségei másodrendű perturbációs analízis segítségével számíthatók; eszerint a karbonil ligandum  $\sigma$ -donor erőssége kb. 2,5-szerese

a dinitrogénénak. A  $\pi$ -akceptor kölcsönhatást tekintve is a karbonil ligandum az erősebb; a platinán található nemkötő egycentrumos orbitál és a  $\pi^*_{C=O}$  közötti kölcsönhatás 2-szer erősebb a dinitrogén esetében számított hasonló kölcsönhatásnál [11] (3. ábra, b).

A dinitrogén regioselektivitásra gyakorolt hatását a megfelelő alkil komplexekhez történő koordináció és a szénmonoxid beékelődésen keresztül vizsgáltuk [12]. A 4. ábrán (és a hozzá tartozó táblázatban) látható, hogy a dinitrogén tartalmú komplexek relatív stabilitása kisebb ugyan, de az  $N_2$  koordináció exoterm az egyenes láncú izomer esetében. Az elágazó  $N_2$ -acil komplex képződése viszont nem kedvezményezett.



Alkil komplex	$\Delta G$ (kcal/mol)	$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)
$Co(CO)_3(n\text{-propil})$	-20.9	7.9
$Co(CO)_3(i\text{-propil})$	-12.3	12.1
$Co(CO)_2(N_2)(n\text{-propil})$	-1.6	6.1
$Co(CO)_2(N_2)(i\text{-propil})$	6.7	10.2

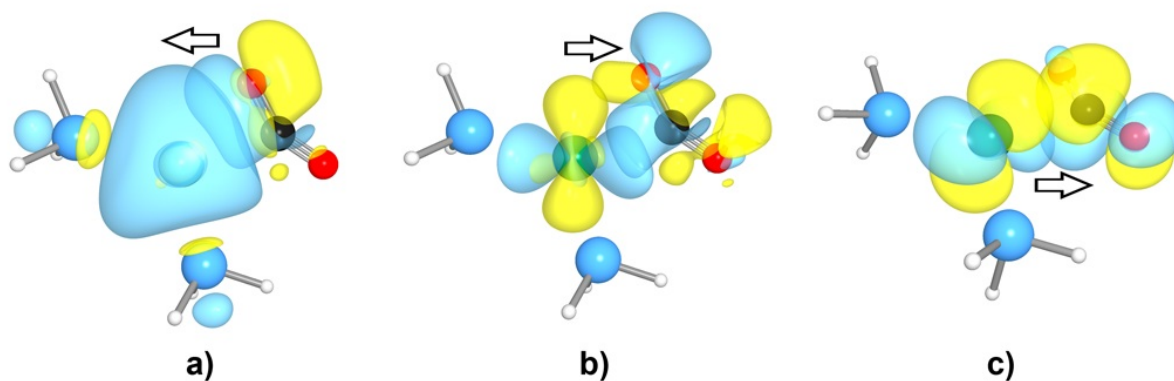
4. ábra. A szénmonoxid beékelődés szabadentalpiaprofilja.

Említésre méltó, hogy a dinitrogén fentebb vázolt kisebb transz hatása ellenére, az alkilcsoport vándorlása a dinitrogénhez képest transz helyzetű karbonil csoportra kisebb aktiválási szabadentalpiával megy végbe, mint az analóg  $Co(CO)_3$ (alkil) komplexek esetében, emellett a keletkező  $N_2$ -helyettesített acilkomplex relatív szabadentalpiája csak igen kis mértékben magasabb a kiindulási alkil-karbonil- $N_2$  komplexénél. Következésképp, a dinitrogén hatása az elméleti számítások alapján kettős jellegű: i) csökkenti a reakciósebességet a kiindulási hidrid komplexre történő kompetitív koordináció miatt, ii)

növeli az egyenesláncú alkil komplex CO-inzerciójának sebességét, azaz növelheti a lineáris termékre vonatkozó regioszelektivitást. A számításokkal összhangban levőnek tűnik az a kísérleti megfigyelés, miszerint a kellően nagy nyomáson alkalmazott adalék gázok közül a dinitrogén kisebb mértékben csökkenti a reakciósebességet, mint az argon [7], holott utóbbi mindenképpen lényegesen gyengébb koordinációs képességekkel rendelkezik.

A reakció sebességmeghatározó lépésének, a dihidrogén addíciónak vizsgálata jelenleg is folyamatban van, csakúgy mint az elmélet gyakorlati használhatóságát tisztázandó nagynyomású katalitikus kísérletek.

A kobalt- ródium- és platinakatalizált hidroformilezés intermedierjei (beleértve a kiindulási komplexeket is) számítási eredményeink szerint csak igen gyenge kölcsönhatást létesítenek széndioxiddal. Pd(0)-foszfán komplexekkel viszont stabilis, NMR segítségével mérhető,  $\eta$ -2 koordinációjú termékeket adnak [13], nagyobb hőmérsékleten a CO<sub>2</sub> hidrogénezése is végbemegy. A CO<sub>2</sub>-koordináció jellegzetességeit Pd(P)<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>) komplexekben vizsgáltam (ahol P különféle foszfán ligandumokat jelöl). Megállapítottam, hogy a koordináció hőszínezete kedvezőbbé válik a foszfán hidrogénjének aril-, de különösen alkil- csoport(ok)ra történő cseréjével. A komplex platina analógjait eddig még nem állították elő, noha a számításaim azt feltételezik, hogy a CO<sub>2</sub> koordinációja még erősebb, mint Pd központi atom esetében [14]. Mind a palládium, mind a platina komplexben viszonylag erős  $\pi$ -donor és gyenge  $\pi$ -akceptor kölcsönhatásokról van szó. A viszontkoordináció mértéke elsősorban a foszfán ligandum bázikus jellegével nő.



5. ábra.  $\pi$ -donor (a) és  $\pi$ -akceptor (b és c) kölcsönhatások a Pd(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>) komplexben.

A széndioxid koordinációs kémiájába történő betekintés új ötleteket indukált, melyek további lehetőségeket kínálnak számunkra eme zöld kémiai szempontból is jelentős területen.

## 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] E. Fördös, N. Ungvári, **T. Kégl**, F. Ungváry, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 1875-1880
- [4] **T. Kégl**, F. Ungváry, *J. Organomet. Chem.*, **692**, (2007) 1825-1833
- [5] E. Fördös, N. Ungvári, **T. Kégl**, L. Párkányi, G. Szalontai, F. Ungváry, *Inorg. Chim. Acta*, nyomdában, doi:10.1016/j.ica.2007.09.037
- [6] N. Ungvári, E. Fördös, **T. Kégl**, F. Ungváry, *Eur. J. Inorg. Chem.*, közlésre elküldve.
- [7] F. Piacenti, F. Calderazzo, M. Bianchi, L. Rosi, P. Frediani, *Organometallics* **16** (1997) 4235-4236
- [8] **T. Kégl**, F. Ungváry, *Chem. Lett.*, közlésre elküldve
- [9] G. Frenking, C. Loschen, A. Krapp, S. Fau, S. H. Strauss, *J. Comput. Chem.* **28** (2006) 117-126
- [10] J. Chatt, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.* (1962) 5075-5084
- [11] G. Legler, L. Kollár, **T. Kégl**, előkészületben.
- [12] G. Legler, F. Ungváry, **T. Kégl**, előkészületben.
- [13] M. Sakamoto, I. Simizu, A. Yamamoto, *Organometallics* **13** (1994) 407-409
- [14] **T. Kégl**, előkészületben.