

CAPÍTOL 6

Importància dels efectes estèrics i electrònics en la inserció migratòria de CO de la carbonilació del metanol catalitzada per complexos rodi- difosfina.

6.1 Introducció

Els lligands fosfina generen molt d'interès i molts complexos de rodi s'han sintetitzat i provat com a catalitzadors per a la carbonilació del metanol. L'activitat catalítica a partir de la incorporació de monofosfines com PEt_3 ¹, difosfines $\text{PPh}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-Ph}_2$ (dppe)² i lligands bidentats com $\text{PPh}_2\text{-CH}_2\text{-P(O)Ph}_2$ (dppmo)³, $\text{PPh}_2\text{-CH}_2\text{-P(S)Ph}_2$ ^{4,5} (dppms), $\text{S,P-SC}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{PPh}_2\text{-(Cab}^{\text{P,S}})$ ⁶ i $\text{PPh}_2\text{-CH}_2\text{-P(NPh)Ph}_2$ (dppmn)⁷ ha estat similar i fins i tot millor que la presentada pel catalitzador $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ emprat en el procés Monsanto. En condicions industrials⁸, els complexos amb difosfines electrònicament asimètriques són més actius que el sistema dppe però menys actius que el catalitzador de Monsanto. Tot i que tots

els complexos de rodi amb lligands donadors P,O-, P,N-, i P,S- han estat presentats com a catalitzadors per la carbonilació del metanol, certes condicions del seu ús⁹⁻¹¹ no són les més adequades o bé els catalitzadors no s'han mostrat gaire estables^{12,13}. D'altra banda, cada lligand introdueix efectes estèrics i electrònics específics, la influència dels mateixos en cada pas del mecanisme de la reacció encara no es coneix prou bé⁸.

Haynes i col.laboradors⁵ van mostrar que el lligand dppms en el complex $[\text{Rh}(\text{CO})\text{I}(\text{dppms})]$ afectava considerablement a la velocitat de la inserció migratòria de CO. Tant l'addició oxidant com la inserció migratòria en la reacció amb $[\text{Rh}(\text{CO})\text{I}(\text{dppms})]$ i MeI, són més ràpides que en el sistema $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{I})_2]$. Quan comparen la reactivitat del sistema dppms amb el sistema dppe $[\text{Rh}(\text{CO})\text{I}(\text{dppe})]$, troben resultats encara més aclaparadors. A 25°C la inserció migratòria és més de tres mil vegades més ràpida en el sistema dppms que en el dppe. Les dades de raigs-X pel complex $[\text{MeIr}(\text{CO})(\text{I})_2(\text{dppms})]$ suggerien⁵ que aquesta diferència en la velocitat tenia un origen de caire estèric degut a la gran proximitat entre un substituent fenilfosfina i el grup metil. A més, aquestes dades també suggerien que els efectes electrònics no podien explicar aquesta elevada reactivitat del sistema dppms perquè els lligands electrodonadors tot i que són capaços de promoure l'addició oxidant generalment retarden la inserció de CO.

Sabent que els lligands donadors P- i S- són electrònicament diferents, *a priori* és lògic pensar que afectin de forma diferent la inserció de CO. Per tant, nosaltres ens vam plantejar l'estudi detallat de la inserció migratòria de CO pels sistemes dppms i dppe, el catalitzador Monsanto i diversos sistemes model amb difosfines electrònicament

asimètriques per tal d'aportar una visió addicional de la importància dels factors estèrics i electrònics i la seva importància relativa. Es van utilitzar mètodes DFT i estratègies MQ/MM, concretament el mètode IMOMM^{14,15}, que ha demostrat la seva gran utilitat a l'hora d'analitzar qüestions similars en d'altres sistemes¹⁶⁻¹⁸.

Cavallo i Solà¹⁹ han presentat simultàniament, un estudi detallat de l'addició oxidant de MeI i la inserció del CO. Ells van estudiar alguns dels lligands bidentats que també tractem en aquest treball tot emprant metodologies similars. Les barreres energètiques que troben per a la inserció migratòria de CO¹⁹ estan d'acord amb les dades experimentals⁵ tant pel lligand dppms com pel dppe. Aquests autors conclouen que el que provoca una disminució de la barrera energètica és la pèrdua de la importància dels efectes estèrics quan els sistemes es mouen de reactius cap a estats de transició.

En l'estudi que presentem a continuació, demostrem com els efectes electrònics són més importants i que per tant, les interpretacions prèvies haurien de reconsiderar-se. Hem centrat aquest treball en l'estudi de dos temes principals: l'origen de les diferències observades entre dppms i dppe i l'efecte de la basicitat dels lligands fosfina en diferents posicions de coordinació.

6.2 Resultats i discussió

6.2.1 Dppms *versus* dppe

Es van determinar i caracteritzar les estructures dels reactius, estats de transició i productes pels sistemes $\text{MeRh}(\text{CO})\text{I}_2(\text{L-L})$ on ($\text{L-L} = \text{dppms}$ i dppe) i pel complex Monsanto, $[\text{MeRh}(\text{CO})_2(\text{I})_3]$. La Figura 6.1 mostra les estructures moleculars dels reactius i la Taula 6.1 reuneix alguns paràmetres geomètrics seleccionats pels reactius, estats de transició i productes.

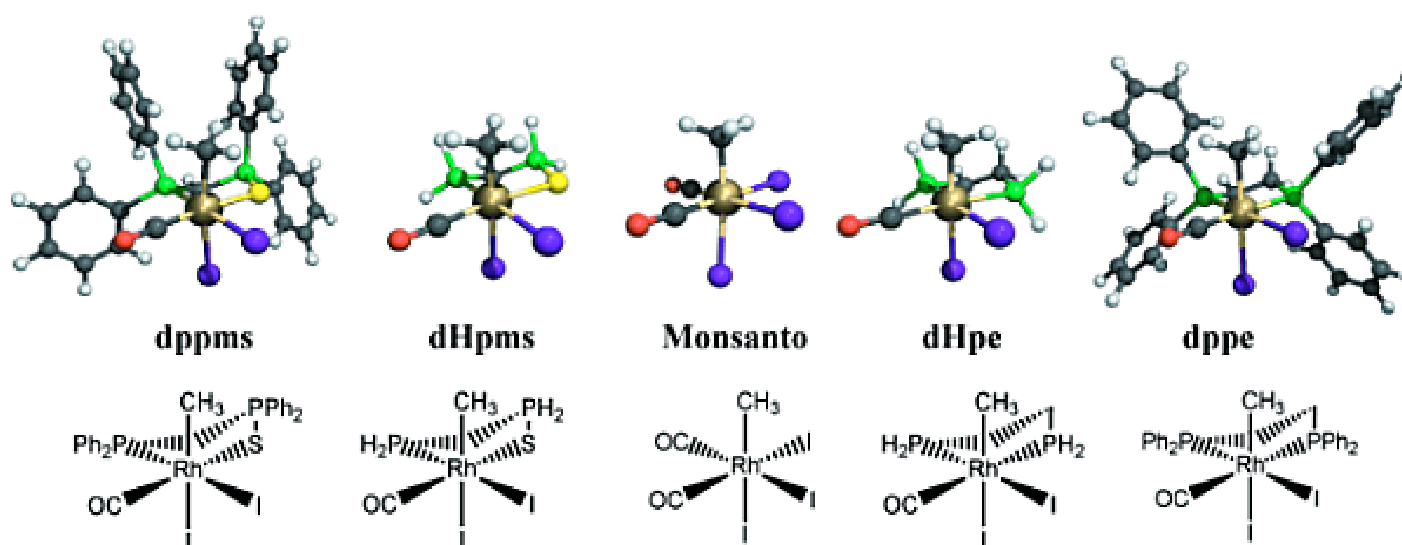


Figura 6.1. Estructures moleculars dels complexos octaèdrics.

Comencem la discussió considerant els sistemes model, que són aquells on hem substituït els lligands fenil de les fosfines per àtoms d'hidrogen: els lligands model $\text{PH}_2\text{-CH}_2\text{-P(S)PH}_2$ (dHpms) i $\text{PH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-PH}_2$ (dHpe). Aquests models només contempen els efectes deguts a les diferents propietats electròniques dels lligands donadors P- i S-. La diferència més important entre els complexos octaèdrics dHpe i dHpms estava en els enllaços rodi-carbonil en *trans* al lligand fosfina i S-

fosfina, respectivament. Lògicament, la distància més curta era pel dHpms gràcies a la seva major capacitat π -donadora que provocava una elevada presència de densitat electrònica en el centre metàl·lic i consegüentment una major retrodonació $M(d) \rightarrow CO(\pi^*)$. Les estructures corresponents als estats de transició també presenten aquesta característica. En el complex $[MeIr(CO)(I)_2(dppms)]$, l'angle P-Ir-Me⁵ es considerava una indicació de l'impediment estèric induït per un fenil de la fosfina sobre un grup metil (P-Ir-Me=96.3°). Els angles P-Rh-Me de la Taula 6.1 són 95.5 i 93.6 per a dHpms i dHpe, respectivament. Això ens suggereix el fet que aquests angles no indiquen impediment estèric perquè els angles obtinguts amb àtoms d'hidrogen ja assoleixen aquell valor. Aquest angle és més gran en les estructures dels estats de transició tant pel sistema dHpe com pel dHpms.

Taula 6.1. Paràmetres geomètrics pels reactius, estats de transició (TS) i productes pels catalitzadors dppms, dppe i Monsanto. Distàncies en Å i angles en graus.

Reactius	dppms	dppms (MQ/MM)		dHpms	dHpe	dppe (MQ/MM)		dppe	Monsanto
		sybyl	amber			sybyl	amber		
Rh-C(Me)	2.128	2.130	2.133	2.134	2.139	2.143	2.141	2.138	2.144
Rh-CO	1.862	1.853	1.853	1.856	1.904	1.898	1.899	1.890	1.874
C(Me)-CO	2.856	2.850	2.862	2.844	2.917	2.786	2.836	2.848	2.890
P-Rh-C(Me)	96.3	100.7	95.9	95.5	93.6	91.5	93.7	90.8	92.2
CO-Rh-C(Me)	91.1	91.0	91.5	90.6	92.1	86.9	88.9	89.7	91.7
TS	dppms	dppms(MQ/MM)		dHpms	dHpe	dppe (MQ/MM)		dppe	Monsanto
		sybyl	amber			sybyl	amber		
Rh-C(Me)	2.337	2.344	2.333	2.341	2.366	2.375	2.378	2.371	2.352
Rh-CO	1.840	1.855	1.847	1.854	1.900	1.893	1.898	1.888	1.872
C(Me)-CO	1.845	1.883	1.927	1.893	1.828	1.856	1.831	1.891	1.892
P-Rh-C(Me)	99.7	101.4	101.1	101.0	101	100.6	99.5	99.4	98.2
CO-Rh-C(Me)	50.7	51.6	53.3	52.1	49.2	49.9	49.1	51.1	51.7

Productes	<u>dppms</u>		<u>dppms(MQ/MM)</u>		<u>dHpms</u>	<u>dHpe</u>	<u>dppe (MQ/MM)</u>		<u>dppe</u>	<u>Monsanto</u>
	X-Ray ^a		sybyl	amber			sybyl	amber		
Rh-C	1.95	1.977	1.987	1.991	1.987	1.997	1.998	1.998	1.993	2.008
Rh-P	2.26	2.282	2.242	2.238	2.234	2.257	2.255	2.261	2.292	Rh-CO 1.849
Rh-S	2.36	2.357	2.388	2.387	2.377	Rh-P 2.258	2.259	2.264	2.301	Rh-I 2.759
Rh-I (trans P)	2.70	2.782	2.744	2.746	2.753	2.748	2.751	2.750	2.771	2.752
Rh-I (trans S)	2.65	2.716	2.723	2.727	2.721	2.750	2.745	2.750	2.755	2.774
C(COMe)-Rh-P	92.8	91.6	90.4	92.0	88.8	90.0	90.4	92.0	90.4	93.6
C(COMe)-Rh-S	93.6	89.2	94.4	92.9	94.0	89.6	94.4	93.0	90.6	96.3
P-Rh-S	90.5	94.7	94.8	95.0	95.5	P-Rh-P 86.7	94.8	95.0	87.4	CO-Rh-I 86.6

^a Referència 5

Per aquests sistemes model, que no tenen cap mena d'impediment estèric, la diferència entre les barreres energètiques per a la inserció migratòria de CO dels lligands dHpms i dHpe és ja de 16kJ.mol⁻¹ (Taula 6.2). A aquest nivell de càlcul, la diferència energètica és més baixa que la diferència en l'entalpia d'activació experimental (29 kJ.mol⁻¹)⁵. La Figura 6.2 mostra un diagrama de correlació dels orbitals moleculars DFT per dHpe, dHpms i els corresponents estats de transició. El gràfic ha estat dissenyat de tal manera que el lector està mirant la molècula des d'un eix Rh-I perpendicular al pla que forma el paper. Es van trobar els vuit electrons $p(\pi)$ dels iodurs en els quatre orbitals moleculars (OM) de més alta energia, és a dir, l'HOMO i els tres nivells inferiors, que estan ben separats de la resta i mantenen la seva energia en tots els casos estudiats. La Figura 6.2 mostra clarament com aquests vuit electrons no "s'alteren" en cap dels diferents lligands P- o S- ni pel procés de la migració del metil. En el cas dHpe, segona columna de la Figura 6.2, els dos orbitals següents són bàsicament els altres quatre $p(\sigma)$ electrons del iodur. El primer, marcat com " $p(\sigma)I(y)$ " a la Figura 6.2, és la combinació antienllaçant d'un iodur, un metil i un orbital p del rodi. El segon, marcat

com “ $p(\sigma)I(z)$ ”, està ben localitzat en l’altre iodur. Després es van trobar els tres orbitals d del metall (Rh(III)/ d^6) marcats com d_{xy} , d_{yz} i d_{xz} . Aquells que tenen la simetria apropiada contribueixen a la retrodonació $d \rightarrow CO(\pi^*)$. Per sota dels nivells d del metall es troba el “parell lliure del metil” que és la combinació enllaçant d’un metil, un iodur i un orbital d_z^2 del rodi buit. L’últim de tots a la Figura 6.2, és el $p(\sigma)P$ corresponent al parell lliure de la fosfina situada en *trans* al carbonil.

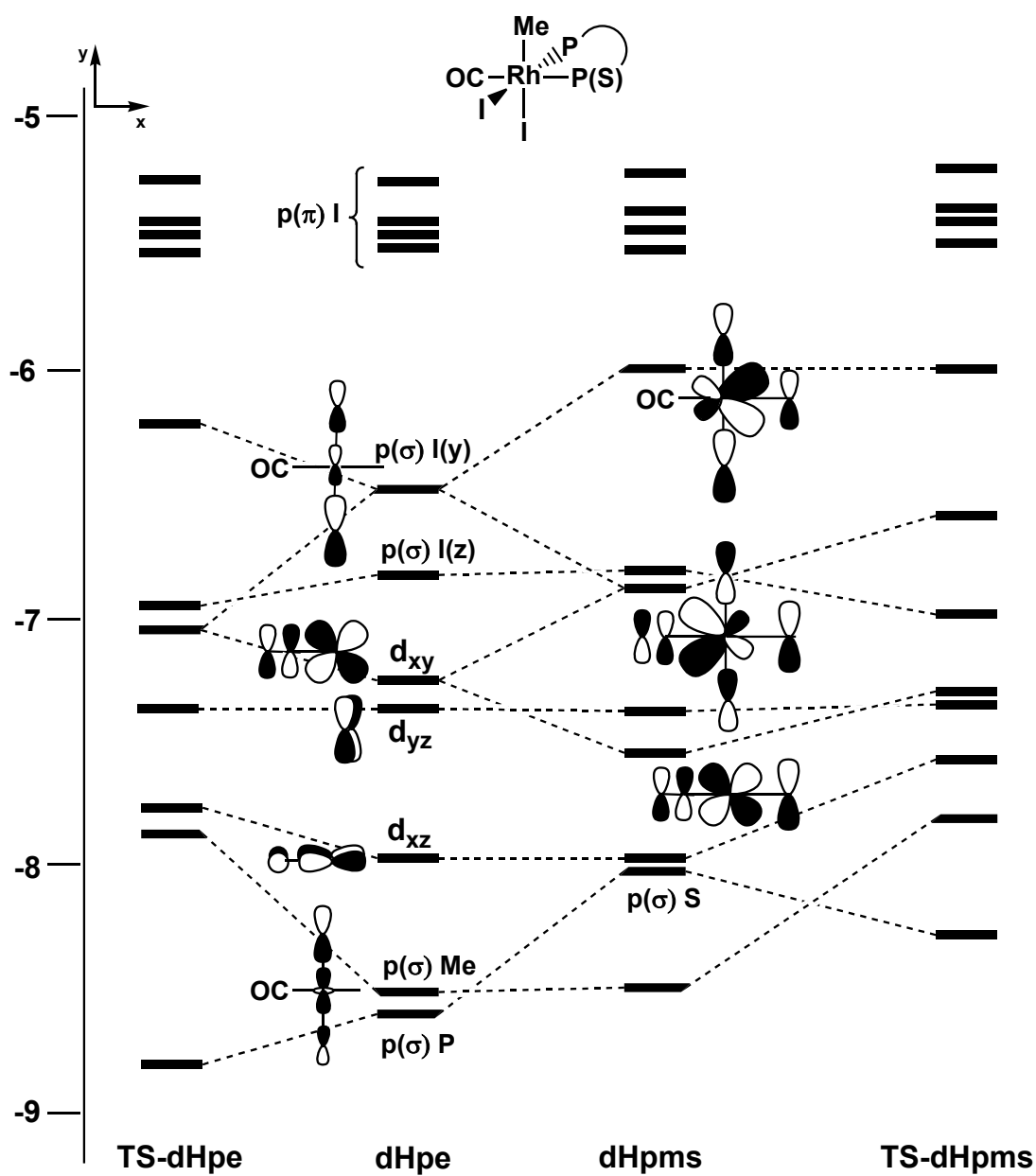


Figura 6.2. Diagrama d’orbitals moleculars ocupats pels reactius i estats de transició de dHpms i dHpe. Escala d’energies en eV.

Quan substituïm dHpe per dHpms, el canvi del lligand fosfina pel sulfur comporta canvis considerables en l'estructura electrònica. Un lligand σ -donador/ π -acceptor aporta dos electrons mentre que un lligand σ -donador/ π -donador n'aporta quatre. En realitat, l'estructura electrònica de dHpms es pot entendre com una interacció entre dHpe i un orbital ple $p(\pi)$. D'acord amb la convenció d'eixos de la Figura 6.2, un orbital ple p_y interacciona amb el $p(\sigma)I(y)$ i amb d_{xy} . Aquestes interaccions produeixen tres nous orbitals moleculars d_{xy} que es mostren esquemàticament a la Figura 6.2. Tots tres orbitals es desestabilitzen ja que la interacció entre orbitals ocupats és repulsiva. Si s'ignoren els quatre nivells $p(\pi)I$, l'orbital molecular de més alta energia de dHpms està per sobre del mateix nivell corresponent al sistema dHpe. La retrodonació rodi-carbonil es visualitza clarament a la Figura 6.2: el segon orbital molecular d_{xy} presenta un lòbul d del metall fortament polaritzat cap al carbonil. Cal destacar que en aquest OM la contribució del grup metil no és negligible i està en fase amb el metall i $CO(\pi^*)$, fet que genera un lòbul continu que conté els tres àtoms involucrats en la inserció migratòria de CO. L'ordre d'enllaç corresponent a l'enllaç rodi-S d'aquesta interacció π és zero.

Per motius de simetria, $p(\sigma)Me$ i aquells orbitals de dHpe que presenten una component z , no interaccionen amb el sulfur, per tant els seus nivells estan degenerats en ambdós complexos. La Figura 6.2 mostra l'evolució dels nivells d'energia quan el sistema es mou cap als estats de transició. En el cas de dHpe, hi ha quatre OM involucrats en la inserció migratòria, $p(\sigma)I(y)$, d_{xy} , d_{xz} i $p(\sigma)Me$, que es desestabilitzen a

l'arribar a l'estat de transició, mentre que n'hi ha un que és més estable, el $p(\sigma)P$.

Taula 6.2. Barreres d'energia (ΔE^\ddagger) i energies de reacció (ΔE_{reac}) pels catalitzadors dppms, dppe, dHpms, dHpe i Monsanto. Valors en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

	<u>MQ</u>		<u>MQ/MM</u>		<u>MQ</u>	<u>MQ</u>	
	dppms	dppe	dppms	dppe	dHpms	dHpe	Monsanto
			sybyl (amber)	sybyl (amber)			
ΔE^\ddagger	66	78	73.5 (73)	86 (81.5)	75	91	79
ΔE_{reac}	-35.1	-56.4	-44 (-35.5)	-34 (-37)	-24	-24	-20

No obstant, en dHpms hi ha cinc OM involucrats: El més alt en energia s'estabilitza mentre que els altres quatre i el nivell $p(\sigma)S$ segueixen la mateixa tendència que hem vist en el cas dHpe.

El punt més significatiu és que quan els sistemes es mouen cap a l'estat de transició, els orbitals moleculars es desestabilitzen, però en el cas dHpms d'una forma menys destacada. Tot i que els dos electrons addicionals produeixen una certa desestabilització en dHpms, *a posteriori* estabilitzen l'estat de transició. Aquest anàlisi explica, perquè l'estat de transició és més estable en el sistema dHpms que en el dHpe i demostra que tant dHpms com dHpe mostren característiques electròniques diferents.

Dppms i dppe, els lligands emprats experimentalment, es van estudiar completament als nivells de càlcul MQ/MM i MQ *complet*. La Taula 6.1 mostra una selecció dels paràmetres geomètrics que es van obtenir. Els valors de la Taula 6.1 estan en molt bon acord amb les dades

de raigs-X obtingudes pel complex d'acil, dppms i pentacoordinat obtingut com a producte⁵. Els enllaços Rh-I són els paràmetres que presenten les majors diferències amb els valors experimentals (0.06/0.08Å). Aquests resultats són lleugerament diferents als obtinguts recentment per altres autors, els paràmetres dels quals mostren una major discrepància¹⁹. El fet de no utilitzar els efectes relativistes (especialment per Rh i I) i l'ús de bases lleugerament més petites, podria explicar aquesta discrepància.

Es van utilitzar dos camps de força en els càlculs MQ/MM per tal de valorar la seva confiança. La Taula 6.1 mostra com generalment, els camps de força SYBYL i AMBER produeixen estructures pràcticament idèntiques, especialment les dels productes. Les diferències més grans es van trobar en els centres actius, és a dir, el marc format pel rodi, el metil i un carbonil, especialment en la distància C(Me)-CO, que era lleugerament més llarga quan s'empra el camp de forces AMBER. En general, els paràmetres geomètrics obtinguts amb el nivell MQ/MM i amb els dos camps de força estan més d'acord amb els valors calculats a nivell MQ *complet* que amb les geometries dels sistemes model. Les diferències entre els camps de força eren molt petites: 0.082 Å en el valor AMBER per l'enllaç C(Me)-CO en l'estat de transició dppms i 5° en l'angle C(COMe)-Rh-S en el producte dppms. Cal destacar que quan comparem resultats MQ *complet* per dppms i dppe, els enllaços Rh-Me i Rh-CO són significativament més curts en el sistema dppms tant en els reactius com en els estats de transició gràcies al paper que juga la retrodonació i la naturalesa electrònica de l'àtom situat en *trans*.

La geometria calculada pel complex dppms reproduïx molt bé la que es presenta en els resultats de raigs-X pel mateix complex amb iridi⁵. L'estructura calculada presenta una conformació espacial dels grups fenils idèntica a la disposició que es veu en els resultats de raigs-X i el suposat contacte entre els hidrogens del grup metil i el grup fenil està molt ben reproduït (raigs-X=1.9Å, calculat=2.09Å). L'anell quelat de cinc membres adopta una conformació d'embolcall on dos grups fenil estan en posició axial tot envoltant el grup metil. En el cas del complex dppe, la conformació dels fenils mostra un d'ells en posició axial i l'altre en posició equatorial. La Figura 6.1 pot suggerir erròniament que l'embolcall realitza una major pressió estèrica sobre el metil en el sistema dppms que en el dppe. En el cas dppms, els dos grups fenil romanen pràcticament paral·lels donant lloc a una interacció d'apilament- π . El grup fenil que està relativament més aprop del metil presenta una distància entre el carboni del metil i un carboni del grup fenil de 3.75 Å. Tot i això, l'altre fenil està més lluny i la distància més curta entre els hidrogens del metil i l'altre grup fenil és de 2.65 Å i la distància més curta entre un carboni del metil i un del fenil és de 4.09 Å. En el cas dppe, els dos grups fenil no presenten cap interacció d'apilament- π , i ambdós estan relativament aprop del metil. Les distàncies més curtes entre carbonis del metil i carbonis del fenil són 3.37 i 3.25 Å. Les distàncies més curtes entre hidrogens del metil i els dels grups fenil són 2.28 i 2.59 Å. Aquesta anàlisi comparativa de les geometries dels complexos dppms i dppe suggereix que els dos grups fenil estan aprop del metil en el sistema dppms però no tant com ho estan en el sistema dppe.

El mètode IMOMM utilitzat en aquest treball es presenta com un esquema additiu per tal d'obtenir l'energia total d'un sistema molecular que consisteix en la suma de les contribucions MQ i MM. A partir de la comparació de dades energètiques a diferents nivells de càlcul i per diferents sistemes model, podem separar els efectes estèrics i electrònics i avaluar la seva importància relativa^{16,17}. Aquest tipus d'anàlisi depèn molt del model escollit, és a dir, de la divisió entre els àtoms tractats a nivell MQ i aquells tractats a nivell MM. En el nostre estudi, el centre reactiu, els lligands iodur i la columna vertebral de les difosfines es van tractar completament a nivell MQ i només els substituents fenilfosfina estan inclosos a la part MM. D'aquesta manera, els càlculs MQ/MM només incorporen el que es podria considerar com els efectes estèrics produïts pels substituents fenil ja que la part MQ inclou fosfines on els àtoms d'hidrogen han substituït aquests fenils, de la mateixa manera que passa amb els sistemes model. També es van incloure els grups fenil a la part MQ per tal de tenir en compte els efectes electrònics deguts a la basicitat de les fosfines. Si es comparen els resultats MQ *complet* amb els MQ/MM, es pot analitzar i avaluar les contribucions electròniques. La Taula 6.2 mostra que els efectes estèrics introduïts pels càlculs MQ/MM disminueixen més la barrera energètica que en els sistemes model. Per dppms, ambdós camps de força disminueixen la barrera uns 2 kJ.mol⁻¹, mentre que per dppe els valors baixen 9 i 5 kJ.mol⁻¹, per l'AMBER i el SYBYL respectivament. Desglossant la barrera energètica MQ/MM en les parts que la constitueixen ($\Delta E_{MQ}^{\ddagger} + \Delta E_{MM}^{\ddagger}$), es va veure que pels dos camps de força, la contribució MM per dppe era més gran que la mateixa en el cas dppms. Això significa que la reducció de la pressió estèrica quan

el sistema es mou cap a l'estat de transició era més gran per dppe que per dppms, donat que les contribucions MM puntuals eren positives en tots els casos i la contribució individual més gran corresponia al reactiu dppe. A més a més, els efectes estèrics redueixen més la barrera energètica per dppe ja que els substituents fenil indueixen una pressió estèrica més gran en el sistema dppe que en el dppms. Aquest fet prova com el lligand dppe genera més pressió estèrica que el dppms i que la reducció de la congestió estèrica en l'estat de transició és per tant més gran en dppe que en dppms. Aquest resultat està en la línia dels presentats en la referència 19 tot i que els seus autors no van realitzar cap comentari al respecte.

Quan es van tractar els complexos dppms i dppe al nivell MQ *complet*, les barreres energètiques trobades van ser més petites encara. En aquest cas, la disminució de les barreres es va atribuir tant als efectes estèrics com als electrònics generats pels substituents fenilfosfina. Si comparem els resultats al nivell MQ *complet* amb els resultats pels sistemes model, les barreres energètiques es redueixen 9 i 13 kJ.mol⁻¹ per dppms i dppe, respectivament. Si comparem aquests resultats amb els MQ/MM, podem veure que per dppms la contribució electrònica era més gran que la contribució estèrica: la contribució electrònica a la disminució de la barrera era del 78% mentre que la contribució estèrica era del 22%. Per dppe, com ja hem vist els efectes estèrics són més grans ja que les dues fosfines que estan coordinades al metall i els fenils corresponents estan més a prop del grup metil (Figura 6.1). Els dos camps de força testejats donaven resultats diferents (38% SYBYL, 73% AMBER), però en tots els casos els valors eren més grans que els obtinguts per dppms.

A nivell MQ *complet*, la diferència entre les barreres energètiques pels sistemes dppms i dppe va ser de $12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, que és més petita que els valors reportats. Aquests valors absoluts són 54 ± 7 i $83\pm 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ per dppms i dppe respectivament, mentre que els nostres valors eren 66 i 78 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, i els aportats per Cavallo i Solà 56 i 61 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivament. La determinació teòrica de barreres energètiques absolutes per aquest tipus de sistemes requeriria una avaluació de tots els components de l'energia (punt zero d'energia i contribucions entròpiques) pels reactius i estats de transició i la inclusió adequada dels efectes del dissolvent. Aquestes tasques però, queden més enllà dels objectius proposats en aquest estudi. Tot i això, els valors calculats i els valors mesurats experimentalment estan d'acord d'una forma excel·lent. Els dos estudis teòrics prediuen que el sistema dppms reacciona més ràpid que el dppe.

6.2.2 Difosfines electrònicament asimètriques

Per tal de realitzar un estudi sistemàtic de la influència de la basicitat de les fosfines sobre la barrera energètica de la inserció migratòria de CO, es van considerar un conjunt de difosfines model. Tot mantenint el següent esquelet difosfínic $\text{X}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PX}_2$, es van considerar totes les possibles combinacions dels substituents F, H i Me en les posicions X_2 , és a dir, $\text{F}_2\text{P-PF}_2$, $\text{H}_2\text{P-PH}_2$, $\text{Me}_2\text{P-PMe}_2$, i els complexos asimètrics $\text{H}_2\text{P-PF}_2$, $\text{Me}_2\text{P-PF}_2$, $\text{Me}_2\text{P-PH}_2$. Tal i com van mostrar Woska i col.laboradors²⁰, aquests tres substituents (F, H i Me) cobreixen tot el rang de diferents propietats electròniques de les fosfines. PF_3 és el σ -donador més pobre i la fosfina més π -àcida, PMe_3 és el σ -

donador més fort i la fosfina menys π -àcida i PH_3 està en una situació intermitja tot i que és més similar a PMe_3 que a PF_3 . En aquesta escala, PPh_3 estaria entre PMe_3 i PH_3 .

Es van determinar les estructures dels reactius i els estats de transició a nivell MQ (veure Taula 6.3). Es va trobar una bona correlació entre les distàncies Rh-CO i Rh-Me i la basicitat de les fosfines: ambdues distàncies creixen quan la basicitat de les fosfines disminueix en l'ordre $\text{F} \gg \text{H} > \text{Me}$. A través de les sèries, l'enllaç Rh-CO canvia més que el Rh-Me però seguint la mateixa tendència. Cada difosfina asimètrica té dos isòmers. Anomenem $\text{X}_2\text{P-PY}_2$ al complex on PX_2 i PY_2 estan en *cis* i en *trans* al carbonil, respectivament. Es va observar que l'estabilitat de $\text{Me}_2\text{P-PH}_2$ i $\text{H}_2\text{P-PMe}_2$ era similar (Taula 6.3). $\text{H}_2\text{P-PMe}_2$ era l'isòmer més estable ($3.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ més estable que $\text{Me}_2\text{P-PH}_2$). L'isòmer $\text{F}_2\text{P-PH}_2$ era $19.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ més estable que $\text{H}_2\text{P-PF}_2$ i $\text{F}_2\text{P-PMe}_2$ era $21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ més estable que $\text{Me}_2\text{P-PF}_2$. En tots els casos, l'isòmer preferit presentava la fosfina menys bàsica en *trans* al iodur ja que aquest lligand fortament donador estabilitzava el seu lligand en *trans* π -acceptor.

Taula 6.3. Paràmetres geomètrics pels reactius i estats de transició de les fosfines model, estabilitat relativa dels diferents isòmers i barreres energètiques per la inserció migratòria de CO. Distàncies en Å, angles en graus i energies en kJ.mol⁻¹.

	PF ₂ - PF ₂ <u>L1</u>	PMe ₂ - PF ₂ <u>L2</u>	PH ₂ - PF ₂ <u>L3</u>	PF ₂ - PH ₂ <u>L3'</u>	PH ₂ - PH ₂ <u>L4</u>	PF ₂ - PMe ₂ <u>L2'</u>	PMe ₂ - PH ₂ <u>L5</u>	PMe ₂ - PMe ₂ <u>L6</u>	PH ₂ - PMe ₂ <u>L5'</u>
<u>Reactius</u>									
Rh-C(Me)	2.153	2.148	2.147	2.148	2.139	2.146	2.139	2.138	2.139
Rh-CO	1.931	1.914	1.922	1.92	1.904	1.923	1.901	1.904	1.913
C(Me)-CO	2.858	2.846	2.880	2.885	2.917	2.888	2.868	2.886	2.896
P1-Rh-C(Me)	96.6	95.3	94.7	96.4	93.6	95.7	95.1	94.3	93
CO-Rh-C(Me)	88.6	88.7	89.9	90.1	92.1	90.2	90.2	90.9	91
<u>Estabilitat relativa^a</u>									
	---	21.3	19.6	0	---	0	3.7	---	0
<u>Estats de transició</u>									
Rh-C(Me)	2.369	2.371	2.365	2.371	2.366	2.383	2.373	2.379	2.375
Rh-CO	1.921	1.908	1.912	1.908	1.899	1.912	1.895	1.902	1.906
C(Me)-CO	1.843	1.833	1.834	1.837	1.828	1.835	1.822	1.805	1.811
P1-Rh-C(Me)	101.1	99.2	99.8	101.5	101.1	100.7	99.6	99.1	100.1
CO-Rh-C(Me)	49.5	49.2	49.4	49.4	49.2	49.1	48.9	48.3	48.5
<u>Barrera energètica</u>									
	81.9	82.7	83.6	88.6	90.7	91.1	91.5	94.0	96.5

^a Les caselles buides corresponen a les difosfines electrònicament simètriques.

Hi havia una lleugera variació de 15 kJ.mol⁻¹ en les barreres energètiques i el valor més petit corresponia a la difosfina menys bàsica. Aquest resultat està d'acord amb el fet que el fort poder electroatràient dels substituents F en les posicions *trans* i *cis* en relació al CO ajuda a allargar els enllaços Rh-Me i Rh-CO. Podem veure aquesta mateixa observació en altres casos. Un substituent electroatràient en *trans* al CO redueix la barrera d'activació en l'ordre: F < H < Me. La barrera

energètica en els grups PF_2 era més petita que en el sistema model $\text{H}_2\text{P-PH}_2$, excepte pel grup Me en *trans* al CO, la barrera energètica del mateix augmentava. Els substituents en *cis* al CO no tenien un efecte molt gran. Quan un grup PF_2 estava en *trans* al CO, la barrera energètica canviava lleugerament per PF_2 , PH_2 o PMe_2 . Tot i això, la difosfina menys bàsica $\text{F}_2\text{P-PF}_2$ no arribava a la baixa barrera energètica del sistema dppe. Si només es consideren les propietats electròniques, podríem esperar que un grup PPh_2 es comportés d'una forma entre H i Me.²⁰ Tot i això, tal i com s'ha discutit a l'apartat anterior, el volum dels grups fenil és també un factor molt important que està darrera de la disminució de la barrera energètica en el sistema dppe.

Finalment, es va considerar l'estabilitat relativa dels complexos amb difosfines asimètriques i la seva reactivitat. La Taula 6.3 mostra que en tot tres casos, l'isòmer més estable era el menys reactiu. Això succeïa perquè la basicitat de la fosfina afectava de forma oposada l'estabilitat i la reactivitat. La fosfina menys bàsica preferia coordinar-se en *trans* al iodur, però la reacció s'accelerava quan la fosfina menys bàsica estava en *trans* al CO. Quan més gran és la diferència electrònica entre els lligands, major és la diferència que hi ha entre estabilitat i reactivitat.

6.3 Conclusions

A través de càlculs DFT i estratègies MQ/MM, s'ha estudiat com les propietats electròniques i estèriques d'una sèrie de lligands, determinen la barrera energètica de la inserció migratòria de CO en complexos $\text{MeRh}(\text{CO})\text{I}_2(\text{L-L})$. L'acord entre les barreres energètiques calculades i les energies d'activació pels sistemes dppms i dppe és

excel·lent. Les diferències entre les velocitats de reacció per dppms i dppe presenten un origen clarament electrònic que reflexa les diferents propietats dels lligands P,S π -donadors i els lligands fosfina P,P π -àcids. Els orbitals moleculars mostren clarament que dppms incrementa clarament la retrodonació cap al CO i afavoreix el solapament entre el CO i el metil. Aquests són factors que faciliten la reacció. Els efectes estèrics modulen la barrera i contribueixen a baixar-la, més en el cas del sistema dppe que en el dppms. Per dppms, la contribució dels efectes electrònics dels substituents fenilfosfina en la disminució de la barrera és més gran que la contribució feta pels efectes purament estèrics. El lligand dppms accelera la inserció del carbonil gràcies a la seva capacitat π -donadora. Aquesta conclusió sembla contradir la creença ja molt establerta que els lligands electrodonadors retarden la inserció de CO.

Efectivament, la barrera energètica dels lligands difosfina model que es van estudiar variava gradualment a mesura que canviava la basicitat i el complex que tenia la fosfina més electrodonadora reaccionava més lentament. Aquest efecte és més fort quan la basicitat de la fosfina es canvia a la posició en *trans* al CO. Per tant, l'aparent contradicció desapareix si ens adonem que no podem extrapolar el comportament d'un lligand π -acceptor amb el d'un lligand π -donador. L'anàlisi dels orbitals moleculars demostra que les estructures electròniques de dppms i dppe són diferents. Així, la regla a la que es fa referència anteriorment només és vàlida si s'aplica a un mateix tipus de lligands electrodonadors, no en el cas de dppms i dppe.

Per altra banda, els lligands poc electrodonadors prefereixen la posició *cis* degut a l'estabilitat de les difosfines asimètriques

electrònicament. A major diferència entre les dues posicions, més gran és la diferència en l'estabilitat. En tots els casos, els tres substituents fosfina segueixen l'ordre $F \gg H > Me$.

Creiem que aquestes conclusions ens permeten suggerir noves maneres de dissenyar nous catalitzadors més ràpids per al pas de la inserció migratòria. Tot i la gran reactivitat observada emprant el sistema dppms, és preferible l'ús de difosfines per qüestions d'estabilitat del catalitzador.^{12,13} Els substituents amb fenils electroatracients reduïrien la basicitat de les fenilfosfines i mantindrien la pressió estèrica (per exemple, els grups $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}$ o $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$). Els lligands fosfit, menys bàsics i amb menys volum, podrien produir catalitzadors més ràpids. Els lligands asimètrics electrònicament són els que presenten menys interès ja que els factors que n'afavoreixen l'estabilitat, desfavoreixen la reactivitat. Nosaltres recomanem l'ús de difosfines electrònicament equivalents però estèricament diferents. Veient com l'angle de coordinació P-Rh-P, d'uns 90° , només canvia lleugerament quan es supera l'estat de transició, l'ús de difosfines amb angles de coordinació diferents no hauria de ser un factor significatiu.

6.4 Detalls computacionals

Els punts estacionaris de la superfície d'energia potencial es van determinar emprant el programa Amsterdam funcional de la densitat (ADFv1999), desenvolupat per Baerends i col.laboradors^{21,22}. L'esquema d'integració numèrica utilitzat en els càlculs el van desenvolupar Velde i col.laboradors^{23,24} i els algorismes d'optimització de geometries van ser implementats per Versluis i Ziegler²⁵. Les configuracions electròniques dels sistemes moleculars es van descriure a partir de bases tipus Slater, triple zeta més polarització. Els electrons 1s-3d pel Rh, els 1s-4d pel I i els 1s per C i O i els 2p per P i S es van tractar com a *core* congelat. Les diferències energètiques es van calcular augmentant el potencial local VWN d'intercanvi i correlació amb les correccions no locals d'intercanvi i correlació Becke²⁶ i Perdew²⁷(BP86). Les correccions escalars i relativístiques de primer ordre de Pauli es van afegir variacionalment a l'energia total de tots els sistemes. No es va emprar cap restricció de geometria. Els estats de transició es van caracteritzar totalment a través d'anàlisis vibracionals que mostraven en tots els casos una única freqüència imaginària.

Els càlculs MQ/MM es van realitzar aplicant el mètode IMOMM¹⁴ implementat en el programa ADF²⁸. El nivell MQ utilitzat és el mateix que el descrit en el paràgraf anterior. Els camps de força AMBER²⁹ i SYBYL³⁰ es va utilitzar per descriure els àtoms inclosos en la part MM. Per l'àtom de rodi es van utilitzar paràmetres extrets del camp de força universal (UFF).³¹ La relació o *ratio* entre l'enllaç P-C i l'enllaç P-H, extreta a partir de càlculs purament MQ era de 1.296.

Referències

- 1 Rankin, J.; Benyei, A.C.; Poole, A.D.; Cole-Hamilton, D. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3771.
- 2 Moloy, K.G.; Wegman, R.W. *Organometallics* **1989**, *8*, 2889
- 3 Wegman, R. W; *Chem. Abstr.* **1986**, *105*, 78526g.
- 4 Baker, M. J.; Giles, M. G.; Orpen, A.G.; Taylor, M. J.; Watt, R. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 197.
- 5 Gonsalvi, L.; Adams, H.; Sunley, G. J.; Ditzel, E.; Haynes, A. J. *Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11233.
- 6 Lee, H.-S.; Bae, J.-Y.; Kim, D.-H.; Kim, H. S.; Kim, S.-J.; Cho, S.; Ko, J.; Kang, S.O. *Organometallics*, **2002**, *21*, 210.
- 7 Katti, K. V.; Santarsiero, B.D.; Pinkerton, A. A.; Cavell, R. G. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5919.
- 8 Carraz, C.A.; Ditzel, E.J.; Orpen, A.G.; Ellis, D.D.; Pringle, P.G.; Sunley, G.J. *Chem. Commun.* **2000**, 1277.
- 9 Wegman, R. W.; Abatjoglou, A. G.; Harrison, A. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1891.
- 10 Bader, A.; Lindner, E. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *108*, 27.
- 11 Balakrishna, M. S.; Klein, R.; Uhlenbrock, S.; Pinkerton, A. A.; Cavell R. A. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5676.
- 12 Baker, M. J.; Gile, M. G.; Orpen, A.G.; Taylor, J.; Watt, R. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 197.
- 13 Dilworth, J. R.; Miller, J. R.; Wheatley, N.; Baker, M.J.; Sunley, G. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1579.
- 14 Maseras, F.; Morokuma, K. *J. Comput. Chem.*, **1995**, *16*, 1170

- 15 Maseras, F. *Chem. Commun.* **2000**, 1821.
- 16 Ujaque, G., Maseras, F., Lledós, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1317.
- 17 Carbó, J.J.; Maseras, F.; Bo, C.; van Leeuwen, P.W.N.M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 7630
- 18 Jacobsen, H., Cavallo, L. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 800.
- 19 Cavallo, L.; Solà, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 12294.
- 20 Woska, D.; Prock, A.; Giering, W.P. *Organometallics* **2000**, *19*, 4629.
- 21 Baerends, E.J.; Ellis, D.E.; Ros, P. *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41.
- 22 C Fonseca Guerra, J G Snijders, G te Velde, and E J Baerends, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391.
- 23 te Velde, G.; Baerends, E. J. *J. Comput. Chem.* **1992**, *99*, 84.
- 24 Boerrigter, P.M.; Velde, G. t.; Baerends, E. J. *Int. J. Quantum Chem.* **1988**, *33*, 87.
- 25 Versluis, L.; Ziegler, T. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 322.
- 26 Becke, A. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- 27 (a) Perdew, J. P.; *Phys Rev. B* **1986**, *34*, 7406. (b) Perdew, J. P. *Phys Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- 28 Woo, T.K.; Cavallo, L.; Ziegler, T. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *100*, 307.
- 29 Cornell, W.D.; Cieplak, P., Bayly C.I.; Gould, I.R.; Merz, K.M.Jr.; Ferguson, D.M.; Spellmeyer, D. C.; Fox, T.; Caldwell, J. W.; Kollman, P.A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 5179.
- 30 Clark, M., Cramer III, R.D. ;van Opdenbosch, N. *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 982-1012. Singh, U.C. and P.A. Kollman *J. Comput. Chem.* **1986**, *7*, 718.
- 31 Rappé, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard III, W. A.; Shiff, W.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024.