

Az ón(II)-halogenidek koordinációs kémiájának jelentősége a platinakatalizált hidroformilezési reakcióban

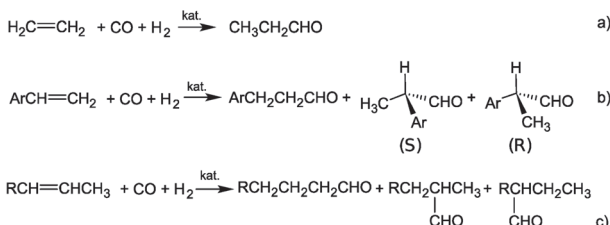
PAPP Tamara^a, KOLLÁR László^{a,b} és KÉGL Tamás^{a,b,*}

^aPécsi Tudományegyetem, Kémiai Intézet, Szervetlen Kémia Tanszék, Ifjúság útja 6., 7626, Pécs

^bPécsi Tudományegyetem, MTA-PTE Szelektív Kémiai Szintézisek Kutatócsoport, Ifjúság útja 6., 7626, Pécs

1. Bevezetés

A hidroformilezést, vagy másik, kevésbé elterjedt nevén, oxo reakciót Otto Roelen fedezte fel 1938-ban.¹ A reakció lényegét tekintve szénmonoxid és hidrogén olefinekre történő addíciója, mely valamilyen átmenetifém katalizátor segítségével megy végbe. A C=C kötés funkcionálisására épülő eljárások közül az egyik legsokoldalúbb, és leghatékonyabb szintetikus módszernek tekinthető. A reakció hőszínezetét tekintve exoterm, és termékként aldehid izomerek keletkeznek (1. Ábra). Ha a kettős kötést formázó sp² szénatomok egyenértékűek, úgy csak egy aldehid képződik (a). Egyszeresen szubsztituált prokirális olefinekből kiindulva a lineáris aldehid mellett királis elágazó aldehidek jöhetnek létre, amennyiben a katalizátor is optikailag aktív ligandumot tartalmaz (b). A lehetséges keletkező izomerek száma megnő, ha a reakció alkén izomerizációval kombinálódva megy végbe (c).



1. Ábra. A hidroformilezési reakció etilén (a), aromás olefinek (b) és belső olefinek (c) esetében

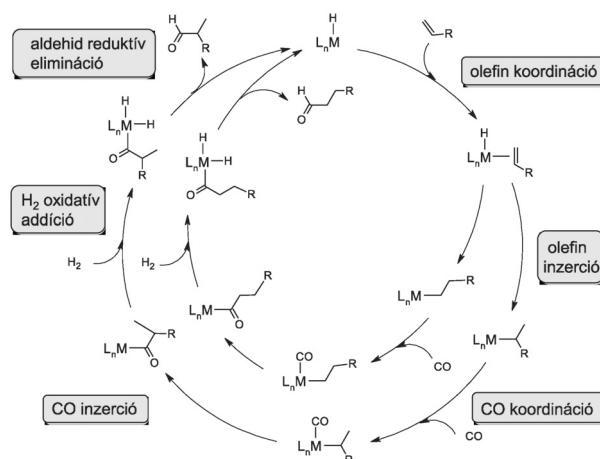
Katalizátorként számos átmenetifém-komplex jöhet szóba kobalt,² ródium,³⁻⁶ platina,⁷ és irídium⁸ központi atomokkal.

A homogénkatalitikus eljárások közül a hidroformilezés a legnagyobb volumenű, évenként több mint 10 millió tonna oxo termék előállításával.⁹ Ennek a legnagyobb része az aldol dimerizációval 2-etil-hexanollá alakítható butiraldehid, mely a műanyaglágyítóként népszerű dioktil-ftalát egyik alapanyaga. Az aldehidet önmagában is értékes termékek lehetnek, azonban (gyakran tandem, vagy dominó reakcióban¹⁰) továbbalakíthatók alkoholokká, karbonsavakká, vagy aminokká. A királis aldehidet eredményező aszimmetrikus hidroformilezés az enantiomerikusan tiszta termékek iránt egyre nagyobb igényteliséggel fellépő gyógyszer- és növényvédőszer ipar számára válik jelentőssé.

A hidroformilezéssel kapcsolatos eredményeket az utóbbi időszakban is számos összefoglaló tanulmány dolgozta fel, ezek közül csak az alternatív fémeket,¹¹ az iparilag jelentős

alkalmazásokat,¹² és a hidroformilezéssel kapcsolatos elméleti számításokat¹³ összegyűjtő munkákat emeljük itt ki.

A hidroformilezés általános mechanizmusát tekintve viszonylagos konszenzus alakult ki az elmúlt két évtizedben. A főbb elemi lépések megegyeznek, függetlenül attól, hogy a katalizátor kobalt,¹⁴ ródium,¹⁵ vagy platina¹⁶ központi atomra épül (2. Ábra).



2. Ábra. A hidroformilezés általános mechanizmusa

A reakció egy átmenetifém-hidrido komplexre történő olefin koordinációval indul, majd folytatódik az alkén fém-hidrogén kötésbe történő formális beekelődéssel (olefin inzerció), mely valójában inkább a hidrido ligandum valamelyik (eredetileg alkén) szénatomra történő vándorlását jelenti. Ha az olefin az etilénél nagyobb szénatomszámú, akkor itt elágazik a reakciómechanizmus, ugyanis attól függően, hogy a hidrid melyik szénatomra kerül át, alakul ki elágazó, vagy lineáris átmenetifém-alkil komplex. Ha az alkén prokirális, akkor az elágazó alkil komplexek között már megjelenik a két optikai izomer is. A koordinatív telítetlen komplexre általában exoterm reakcióban koordinálódik egy szénmonoxid a külső gáztérből, majd ez karbonil ligandumként beekelődik a fém-alkil szén kötésbe, ily módon koordinatív telítetlen acil-komplex izomerek alakulnak ki. A dihidrogén molekula oxidatív addíciója ezen acil-komplexekre történik meg, majd az így létrejövő dihidrido-komplexek egyik hidrogénje átkerül az acil szénre a redukív eliminációs lépés során. A körfolyamat végeztével megkapjuk az aldehid termékeket, és visszakapjuk a hidrido-komplex katalizátort.

* tkegl@gamma.ttk.pte.hu

Az egyszerű, halogeno és foszfán ligandumokat tartalmazó platinakomplexek ritkán mutatnak katalitikus aktivitást a hidroformilezés során. Ón(II)-halogenidek jelenlétében azonban hatékony katalizátorok alakulhatnak ki. A szakirodalomban először Hsu és Orchin 1975-ben egy rövid,¹⁷ majd Schwager és Knifton 1976-ban¹⁸ egy hosszabb közleményben számolt be Pt/Sn-tartalmú aktív hidroformilező rendszerekről. Jelen közlemény célja a Pt/Sn rendszerekben, az ón(II)-halogenidek elektronikus sajátosságairól szóló ismeretek összefoglalása, alapvetően a számításhoz kémia területén született eredményekre alapozva. Az ón(II)-fluorid beékelődésével és az így kapott Pt-SnF₂Cl komplex elektronszerkezetével kapcsolatos eredmények ugyanakkor jelen közleményben kerülnek először ismertetésre.

2. Alkalmazott elméleti módszerek

Valamennyi számítást a DFT (sűrűségfunkcionál elmélet) módszerrel végeztük el, a gradiens-korrigált PBEPBE¹⁹ funkcionál alkalmazásával, mely átmenetifém-komplexek számítására általában megbízható eredményt ad. Báziskészletként a platinához a tripla- ζ def2-TZVP bázist²⁰ választottuk, míg az összes többi atomot a dupla- ζ def2-SVP²⁰ báziskészlettel számoltuk az Sn és Pt atomokon a megfelelő pszeudopotenciállal. Vibrációs analízissel igazoltuk a kapott egyensúlyi geometriák valódi minimum (nincs imaginárius frekvencia) vagy átmeneti állapot jellegét (egy imaginárius frekvencia). A Bader-analízist az AIMAll programmal²¹ végeztük el. Az NBO analízishez a GENNBO 5.0²² programot alkalmaztuk. A számításokhoz a Gaussian 09²³ programcsomagot használtuk.

2.1. Bader-analízis

A Bader-féle QTAIM (Quantum Theory of Atoms in Molecules) analízis²⁴ a háromváltozós $\rho(\mathbf{r})$ elektronsűrűség-függvény topológiai vizsgálatán alapul. Kiindulópontja a kritikus pontok keresése, melyek a $\rho(\mathbf{r})$ függvény szélsőértékei, azaz azon pontok, ahol a gradiens, azaz $\nabla\rho(\mathbf{r}) = (0,0,0)$. A kötéspontban számított elektronsűrűség ugyanakkor a kötések erősségére is enged következtetni, különösen, ha hasonló jellegű kötések hasonlítunk össze.

Két atom között, az ún. kötéspontban keresztül definiálható egy-egy útvonal (kötésútvonal), mely a maximális elektronsűrűségű pontokat köti össze. A kötésútvonal megléte egyben a két atom közti kovalens kötés meglétének szükséges (de nem elégséges!) feltétele is. Az útvonalak segítségével információt nyerhetünk a kötések erősségéről és formájáról (pl. hajlítottság) is. Három, vagy több atom között a kötésútvonalak gyűrűbe is szerveződhetnek, ilyenkor a gyűrűn belül találunk egy ún. gyűrűkritikus pontot is, ahol az elektronsűrűségnek (a gyűrűn belül) minimuma van. Találunk még olyan útvonalakat is, melyek az elektronsűrűség gradiensét követik és egy-egy kötéspontban végződnek: ezek az ún. atomi medencéket határolják el egymástól. Ily módon egyfajta szemléletes képet kaphatunk az egyes atomok „vonzáskörzetéről”.

2.2. NBO analízis

Egy adott Y hullámfüggvényhez rendelhető természetes orbitálok (NO) az egyelektronos redukált sűrűségoperátor sajátfüggvényeiként definiálhatók (1. egyenlet):

$$\hat{\Gamma} \varphi_k = p_k \varphi_k \quad (1)$$

ahol a p_k sajátértékek az egyes φ_k természetes orbitálok populációinak feleltethetők meg. A természetes orbitálok teljes ortonormált függvényrendszert, azaz bázist alkotnak. Betöltöttségük a Pauli-elv figyelembe vételével (zárt héjú rendszerre) 0 és 2 között bármilyen értéket felvehet. Kiválasztásuknál szempont, hogy az elektronsűrűség a lehető legkevesebb orbitál között legyen elosztva. Ezt úgy érhetjük el, ha az első kiválasztott próbaorbitált variációs módon maximalizáljuk, majd ugyanezt elvégezzük az összes többi orbitállal, szem előtt tartva, hogy mindegyik ortogonális legyen az összes többivel.

A természetes atomorbitálok (NAO) $\{\varphi_k^{(A)}\}$ az „A” atom lokalizált egycentrumos orbitáljai molekuláris környezetben.²⁵ Jellemzőjük, hogy mind intraatomosan, mind interatomosan ortogonálisak:

$$\langle \varphi_j^{(A)} | \varphi_k^{(B)} \rangle = \delta_{j,k} \delta_{A,B} \quad (2)$$

Az egyes NAO-k populációiból és a magtöltésből (ZA) számíthatók az egyes atomok parciális töltései:

$$Q_A = Z_A - \sum_k p_k^{(A)} \quad (3)$$

A természetes kötőorbitálok (NBO) természetes hibrid orbitálokból (NHO) $\{h_A\}$ állnak össze, melyek az NAO-khoz hasonlóan teljes ortonormált függvényrendszert alkotnak. Az NHO-k az NAO-k lineárkombinációi az adott centrumon:

$$h_A = \sum_k a_k \varphi_k^{(A)} \quad (4)$$

Az egycentrumos NBO-k közül az atomtörzsi orbitálok jellemzően tisztán NAO karakterűek, míg a magános párok (LP) egy-egy normált NHO-ból állnak elő. A kétcentrumos NBO-k az egymáshoz rendelt („egymás felé mutató”) NHO-k lineáris kombinációjával jönnek létre:

$$\Omega_{AB} = a_A h_A + a_B h_B \quad (5)$$

Az a_A és a_B polarizációs koefficiensekre igaz, hogy $a_A^2 + a_B^2 = 1$. Az ortogonalitás megőrzése miatt minden egyes kötő NBO-t ki kell egészíteni egy ellentétes fázisú lazító NBO-val:

$$\Omega_{AB}^* = a_B h_A - a_A h_B \quad (6)$$

A lokalizált NBO-k összessége az adott molekulára egy Lewis-jellegű határszerkezetet („ideális Lewis-szerkezet”) jelöl ki.

Az NBO-k közötti donor-akceptor kölcsönhatások kiszámítása egyelektronos Hamilton-operátor (azaz a Fock, vagy DFT esetében a Kohn-Sham operátor) segítségével

történik, NBO bázison. A diagonális (vagyis perturbálatlan) elemek az orbitálergiákat adják meg:

$$\varepsilon_i = \langle \Omega_i | \hat{F} \Omega_j \rangle, \quad \varepsilon_j^* = \langle \Omega_j^* | \hat{F} \Omega_j^* \rangle \quad (7)$$

Az egyelektronos operátor mátrixrepresentációjának diagonálistól eltérő elemeiből a két orbitál közti donor-akceptor kölcsönhatás energiája számítható ki:

$$\Delta E_{i \rightarrow j} = -2 \frac{\langle \Omega_i | \hat{F} \Omega_j^* \rangle^2}{\varepsilon_j^* - \varepsilon_i} \quad (8)$$

Ha egy Lewis-típusú NBO-t a lehetséges perturbációs kölcsönhatások, és az azokkal kapcsolatba hozható töltésátvitel segítségével kiegészítjük az összes lehetséges Ω_j^* nem Lewis NBO-val, akkor eljutunk a természetes lokalizált molekulaorbitálokhoz (NLMO), melyeknek pontosan kétszeres a betöltöttségük, azaz egy-egy elektronpárt reprezentálnak. Az ábrázolásuk (egy erre alkalmas program segítségével) hasznos segítséget nyújthat az egyes donor-akceptor kölcsönhatásokban résztvevő elektronpárok vizualizációjához.

3. Eredmények

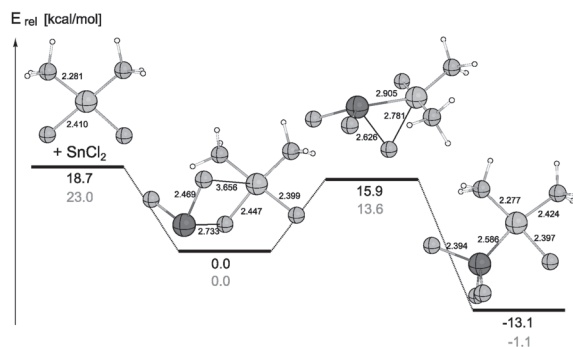
A Pt-foszfin-ón-klorid rendszereket mind *in situ* [PtCl₂(P₂)] + SnCl₂, mind 'kipreparált' [PtCl(SnCl₃)(P₂)] (ahol P₂ két monofoszfánt, vagy egy difoszfánt jelöl) szokták alkalmazni. Bár a platinatartalmú katalizátorok aktivitása elmarad a ródiumentartalmú rendszerekétől, jelentőségük mégsem elhanyagolható, elsősorban az aszimmetrikus hidroformilezés területén, a jó kemoszelektivitás, azaz a hidrogénezett termékek csekély aránya, valamint számos esetben a jó enantioselektivitás miatt.

Kokatalizátorként az ón(II)-fluorid sikeres alkalmazására is találunk példát.²⁶ A [PtCl₂(P₂)] + SnF₂, rendszerek az ón-kloridos rendszerekhez képest kisebb katalitikus aktivitással, ugyanakkor lényegesen jobb termikus stabilitással jellemezhetők. A rendszer másik előnyös tulajdonsága az alacsony hőmérsékleten elérhető nagyobb optikai hozam volt.

3.1. A katalitikusan aktív species kialakulása

Általánosan elfogadott, hogy a Pt/Sn-katalizált hidroformilezési reakció aktív katalizátora a [PtH(SnCl₃)(P₂)] komplex, mely az analóg kloro-komplexből alakul ki, a hidrogénnyomás hatására. A [PtCl(SnCl₃)(P₂)] prekursor a megfelelő dikloro-komplexből állítható elő az ón-halogenidnek a Pt-Cl kötésbe történő beékelődésével. A beékelődés mechanizmusát Rocha és Almeida számolta MP2/HF elméleti szinten²⁷ (a geometriákat a Hartree-Fock módszerrel számították ki, majd az energiaértékeket a másodrendű Míller-Plesset szinten pontosították) és azt találták, hogy a triklorosztannáto-komplex kialakulása igen kis aktiválási energiagáttal megy végbe. Hasonló eredményre jutott Wasserscheid munkatársaival,²⁸ amikor a *cis*-[PtCl(SnCl₃)(PH₃)₂] képződési mechanizmusát vizsgálták DFT módszerrel, a B3LYP hibrid funkcionál alkalmazásával. Azt találták, hogy első lépésben az SnCl₂ adduktot képez

Pt-kompleksszel, annak kloro ligandumján keresztül, és ennek viszonylag jelentős kötési energiája (18,7 kcal/mol) megmagyarázza, hogy a beékelődést leíró átmeneti állapot energiája miért lehet kisebb, mint a kiindulási állapoté, azaz dikloro-komplex és az ón-klorid energiájának az összegéé (3. Ábra).



3. Ábra. Az ón(II)-halogenid Pt-Cl kötésbe történő beékelődésének mechanizmusa. A fekete színnel jelölt energiaértékek az ón-kloridra (28-es irodalom), a szürkével jelöltek az ón-fluoridra (saját eredmények) vonatkoznak. A relatív energiák az ón-halogenid addukthoz viszonyítva kerültek feltüntetésre.

Az ón(II)-fluorid beékelődését mi a PBEPBE sűrűségfunkcionál módszer segítségével vizsgáltuk meg. Jelentős hasonlóság figyelhető meg az ón-klorid tartalmú rendszerrel, azonban a *cis*-[PtCl₂(PH₃)₂-SnF₂] addukt képződése még nagyobb energianyereséggel (23,0 kcal/mol), ugyanakkor maga a beékelődés kisebb aktiválási energiával jár (13,6 kcal/mol). Lényeges eltérés viszont, hogy a *cis*-[PtCl(SnF₂Cl)(PH₃)₂] komplex energiája az addukthoz képest alig alacsonyabb, mindössze 1,1 kcal a különbség. A kapott eredmény arra enged következtetni, hogy az ón-fluorid beékelődése nagyjából egyensúlyi folyamat, ami megmagyarázza, hogy az NMR-spektroszkópia segítségével miért nem találunk jól definiált [PtCl(SnF₂Cl)(P₂)] komplexeket.

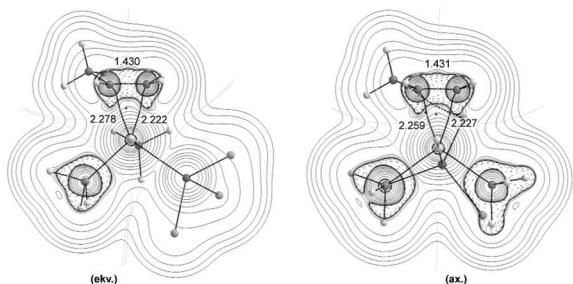
3.2. Az ón-halogenidek hatása a katalitikus ciklus néhány lépése során

A propilén Pt-monofoszfin-ón-klorid rendszer által katalizált hidroformilezését első ízben Schwager és Knifton vizsgálta részletesebben.¹⁸ DFT számítások segítségével mi arra kerestük a választ, hogy az elterjedt B3LYP funkcionál közepes bázissal kombinálva alkalmas-e a kísérleti lineáris regioselektivitás visszaadására. Másrészt vizsgáltuk, hogy mind az elágazó, mind a lineáris butiraldehid izomerek keletkezése milyen reakciócsatornán keresztül történik.²⁹ Abban az esetben, ha a reakció egyik elemi lépése (vagyis itt az olefin koordináció és az azt követő beékelődés) kinetikailag kontrollált és irreverzibilis folyamat, úgy két kiválasztott regioizomer koncentráció aránya az egyes reakciócsatornák sebességi állandóiból, azok pedig az aktiválási szabadentalpiákból határozhatók meg:

$$\frac{c1}{c2} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{e^{-\frac{\Delta G_1^\ddagger}{RT}}}{e^{-\frac{\Delta G_2^\ddagger}{RT}}} = e^{-\frac{\Delta \Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (9)$$

Az oldószerhatás figyelembe vételével, katalizátorként egyszerű *cis*- és *trans*-[PtH(SnCl₃)(PH₃)₂] komplexeket alkalmazva a lineáris regioselektivitásra 83% értéket kaptunk, ami igen jó egyezést mutat a 85%-os kísérleti adattal.

Az olefininzerációs lépés kitüntetett jelentősége miatt górcső alá vettük a különféle hidrido-olefin komplexek elektronszerkezetét, hogy magyarázatot találjunk azok termodinamikai stabilitásában mutatkozó különbségeire. A komplexek alapvetően két csoportra oszthatók, aszerint, hogy a triklorosztannáto ligandum ekvatoriális, vagy axiális pozíciót foglal el. A 4. Ábrán látható, propén ligandumot tartalmazó adduktok esetében az ekvatoriális komplex egyenletlenebb elektronsűrűség eloszlást eredményez a Pt-C-C síkban. Ezen három atom (vagyis a központi fém és a két olefin szénatom) között minden esetben találunk gyűrűkritikus pontot, és ezek az axiális adduktokban nagyjából egyenlő távolságra helyezkednek el a két Pt-C kötésútvonaltól. Az ekvatoriális komplexekben azonban a gyűrűkritikus pontok jóval közelebb találhatók az SnCl₃ ligandumtól távolabb eső Pt-C útvonalhoz képest. Az elektronsűrűség torzulásával összhangban, a kötéstávolságokban is változás figyelhető meg. A Pt-Sn kötéstávovonallal kisebb szöget bezáró Pt-C kötés távolsága kisebb, míg a távolabbié nagyobb lesz. A C-C kötéshossz ugyanakkor csak elhanyagolható mértékben változik.

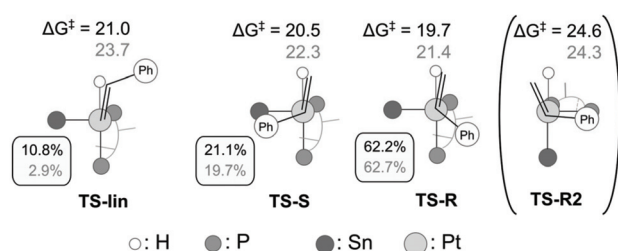


4. Ábra. A triklorosztannát ligandumot ekvatoriális (balra), illetve axiális (jobbra) pozícióban tartalmazó [PtH(SnCl₃)(PH₃)₂(propén)] olefin adduktok Laplace-térképe. A kötéstávolságok Å mértékegységben vannak megadva.

Az NPA töltéseket összehasonlítván az ón atom esetében nagyjából azonos értékeket kaptunk, azonban a Pt kevésbé pozitív, a hidrid hidrogének viszont kevésbé negatívak, ha az SnCl₃ ligandum ekvatoriális helyzetben van. Ilyenkor nagyobb eltérés mutatkozik a kétféle foszfán ligandum (axiális és ekvatoriális) foszfor atomjának parciális töltése között; az axiális P atomok pozitívabbak és gyengébben koordinálódnak, mint az ekvatoriálisak.

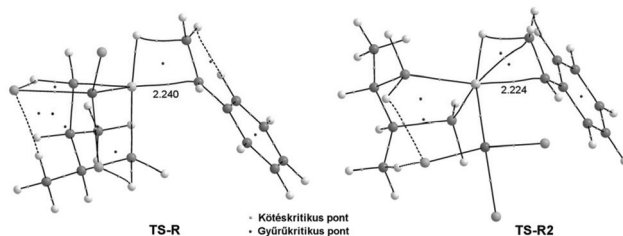
Az olefin inzerációs lépést vizsgáltuk királis modell esetében is. A szubsztrátum sztirol volt, míg az optikailag aktív ligandum szerepét a 2,3-(difoszfo)-bután (chiraphosH) töltötte be.³⁰ A reakciót benzol oldószerben Consiglio és munkatársai vizsgálták és elágazó regioselektivitásra 62%, míg enantioszelektivitásra 45% értékeket kaptak.³¹ Az (*R*)-2-fenil-propanal keletkezett nagyobb mennyiségben. A számításaink során a PBEPBE funkcionál segítségével meghatároztuk az összes lehetséges átmeneti állapot geometriáját és relatív szabadentalpiáját, majd a regio-, valamint enantioszelektivitást a 9-es egyenlet szerint számítottuk ki. A PBEPBE geometriákon MP4(SDQ) szinten

is meghatároztuk az energiákat. Különösen az ily módon korrigált értékek adtak igen jó egyezést a kísérleti enantioszelektivitásra (47%), míg az elágazó regioselektivitás esetében a becslés kevésbé bizonyult pontosnak (86%). Az eltérés oka az egyszerűsített modellben keresendő, nevezetesen a királis ligandum fenil csoportjainak elhagyásában, mely a szterikusan amúgy gátoltabb elágazó átmeneti állapotokra a valószínűleg kisebb energiákat eredményez. Az optikai hozamra adott kitűnő becslés viszont arra enged következtetni, hogy a királis indukcióért elsősorban a ligandum váza, nem pedig a foszforokon található fenil csoportok királis elrendeződése felelős.



5. Ábra. A sztirol inzerációját leíró domináns átmeneti állapotok egyszerűsített szerkezete. Az aktiválási szabadentalpiák kcal/mol mértékegységben vannak megadva. Fekete színnel a PBEPBE, míg szürkével a PBEPBE geometrián az MP4(SDQ) módszerrel korrigált értékek láthatók.

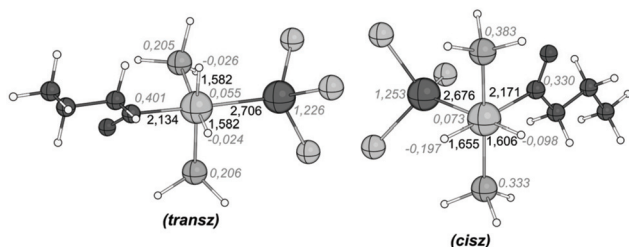
Az 5. Ábrán a domináns (legalacsonyabb energiájú) átmeneti állapotok láthatók, melyek egyenként a lineáris, az (S) és az (R) reakciócsatornákat jelölik ki. Feltűnő, hogy ezek mindegyikénél ekvatoriális pozícióban helyezkedik el a triklorosztannáto ligandum. Ha pl. a TS-R átmeneti állapotot összehasonlítjuk, az analóg, ám az SnCl₃ ligandumot axiális helyzetben tartalmazó TS-R2 átmeneti állapottal, akkor láthatjuk, hogy utóbbi érezhetően kisebb termodinamikai stabilitással rendelkezik. Ha az elektronszerkezetben mutatott különbségeket a Bader-analízis segítségével megvizsgáljuk (6. Ábra), akkor azt tapasztaljuk, hogy a TS-R2-ben kötésútvonalat találunk a platina és mindkét olefin szénatom között, míg a TS-R esetében nem. Ez összhangban van a TS-R átmeneti állapotban megfigyelhető nagyobb Pt-C kötéstávolságokkal is. Az ekvatoriális triklorosztannát tehát nagyobb mértékben képes aktiválni a koordinált olefineket, csökkentvén így a hidridvándorlás energiáját.



6. Ábra. A TS-R és TS-R2 átmeneti állapotokra kapott kötésútvonalak, a kötés- és gyűrűkritikus pontok feltüntetésével.

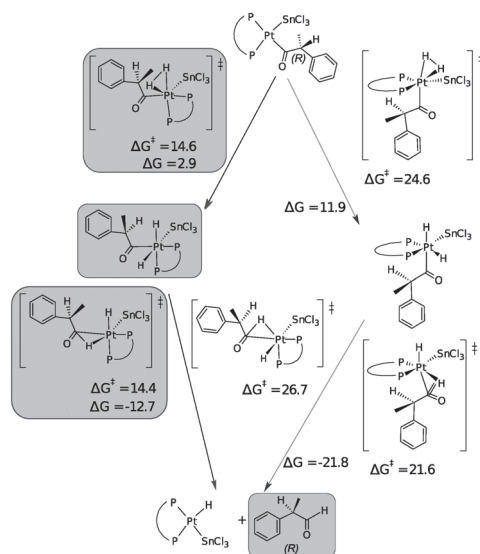
A hidroformilezés katalitikus ciklusának fontos lépése az oktaédes dihidrido-komplexekből kiinduló redukív elimináció, mely aztán az aldehid termékekhez vezet.

Ismeretesek olyan esetek, amikor nem az olefin inzerció, hanem a végső redukív elimináció a reakció sebességmeghatározó lépése.³² Nem meglepő, hogy a triklorosztannató ligandum pozíciójának itt is alapvető jelentősége van az egyes komplex izomerek stabilitására és az aldehid elimináció sebességére. A monofoszfánokat tartalmazó modell esetében úgy találtuk, hogy azon dihidrido-komplexek játszanak lényeges szerepet a reakciómechanizmusban, ahol az SnCl_3 ligandum az acil csoporthoz képest *transz* helyzetben található. A 7. Ábrán látható, a propén hidroformilezése során keletkező lineáris acil komplexek esetében például a *transz* komplex stabilitásában mutatkozó előnye 13,9 kcal/mol a *cisz* komplexhez képest. A nagyobb stabilitás feltehetőleg annak köszönhető, hogy az acil csoporthoz viszonyított *transz* pozíció kiegyensúlyozottabb töltéeloszlást eredményez, ahogy ez az NBO számítások alapján megállapítható.



7. Ábra. Oktaéderes Pt-dihidrido-acil komplexek számított szerkezete. A kötéstávolságok Å mértékegységben vannak megadva. Az NBO módszerrel számított parciális töltések dőlt betűkkel vannak jelölve.

A SnCl_3 ligandum pozíciójának nagy jelentősége van a királis difoszfit tartalmazó rendszer redukív eliminációs lépésében is. Amennyiben mind az acil csoport, mind a triklorsztannató ligandum elhelyezkedése ekvatoriális, úgy a dihidrogén oxidatív addíciója jóval kisebb energiagáttal megy végbe, és a keletkező dihidrido-komplex is 9,0 kcal/mol-lal stabilisabb az axiális acil ligandumot tartalmazó komplexhez viszonyítva (8. Ábra).

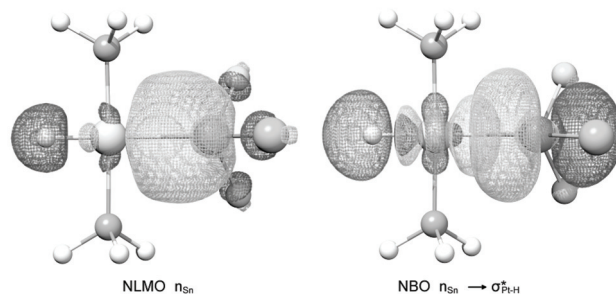


8. Ábra. Az elágazó (R)-2-fenil-propanalhoz vezető dihidrogén addíció, majd redukív eliminációs lépések mechanizmusa. A szabadentalpia értékek kcal/mol-ban vannak megadva.

Az aldehid redukív eliminációs lépés három átmeneti állapotban keresztül mehet végbe. Az egyik lehetséges esetben az acil csoport axiális helyzetben van, és ez reagál az egyik hidriddel. A második reakciót az ekvatoriális acil és az axiális hidrogén között zajlik le. Végül, messze a legkedvezőbb eset, amikor mindkét távozó csoport a triklorsztannató ligandumhoz képest ekvatoriális helyzetben van.

3.3. Az SnX_3 ligandum *transz*-hatása: NBO számítások

A triklorsztannát ligandum platina-foszfán komplexekben betöltött speciális szerepére már igen korán, a 60-as években felfigyeltek. Chatt és Shaw 1962-ben különböző *transz*-[PtHX(PEt₃)₂] komplexeket karakterizált a Pt-H kötés vegyértékrezgése alapján.³³ Megállapították, hogy az SnCl_3 az erősebb *transz*-hatású ligandumok közé tartozik, mivel az X=Cl esethez képest a karakterisztikus rezgés alacsonyabb hullámszámmal volt megfigyelhető. A Pt-H kötés erőállandójának csökkenésére szemléletes magyarázatot kaphatunk az NBO módszer segítségével. A 9. Ábrán a *transz*-[PtHX(P)₂] komplexekre jellemző donor-akceptor kölcsönhatást láthatjuk, mely az ön magános párja és a $\sigma^*_{\text{Pt-H}}$ lazító NBO között jön létre. A számítások egyszerűsítése végett foszfán ligandumként a PH₃ szerepel, míg az SnX_3 ligandumok közül a triklorsztannátot kívül vizsgáltuk az SnF_2 beáramlásával keletkező $\text{SnF}_2\text{-Cl}$ is, melynek jelentőségét a nagyobb termikus stabilitás és potenciálisan a jobb elérhető szelektivitás adja.²⁶



9. Ábra. A trihalogenosztannát ligandum s-donor kölcsönhatását reprezentáló elektronpár (természetes lokalizált molekula orbitál – balra), illetve a magános pár és a $\sigma^*_{\text{Pt-H}}$ NBO-k közötti átfedés a *transz*-[PtH(SnF₂Cl)(PH₃)₂] komplexben.

A *transz*-hatásért leginkább felelős $n_{\text{Sn}} \rightarrow \sigma^*_{\text{Pt-H}}$ kölcsönhatáshoz igen jelentős stabilizációs energia rendelhető hozzá (1. Táblázat, utolsó sor). Az SnF_2Cl ligandum esetében számított kölcsönhatási energia meghaladja az SnCl_3 esetében kapott értéket, és mindkettő nagyobb, mint a kloro ligandumra kapott DE. A donor-akceptor kölcsönhatást reprezentáló elektronpárt az n_{Sn} NBO-ból származtatható NLMO jeleníti meg, melyen markánsan látszik a domináns akceptor pálya, azaz a $\sigma^*_{\text{Pt-H}}$ szerepe.

A kölcsönhatási energiákban mutatkozó különbség összhangban van a számított $n(\text{Pt-H})$ hullámszámokkal, a Pt-H kötéstávolságokkal, valamint a természetes atomorbitál bázison számított Wiberg kötésiindexekkel (WBI). A hidrido ligandum és a platina központi atom parciális töltései is

egyértelmű tendenciát mutatnak, mivel az erősebb donor-akceptor kölcsönhatás következménye az elektronsűrűség hangsúlyosabb átvitele az X ligandumtól a Pt és a H atomok felé. A hidrid karakter az egyre nagyobb *transz*-hatással együtt így a $\text{Cl}\text{>SnCl}_3\text{>SnF}_2\text{Cl}$ sorrendben egyre erősebbé válik, ami magyarázatot adhat a katalitikusan aktív hidrido-komplexek reaktivitásban mutatkozó különbségére is.

1. Táblázat. A H-Pt kötés erősségének jellemzésére szolgáló paraméterek a *transz*-[PtHX(PH₃)₂] komplexekben.

	X=Cl	X=SnCl ₃	X=SnF ₂ Cl
r(Pt-H) (Å)	1,590	1,608	1,614
v(Pt-H) (cm ⁻¹)	2139	2062	2035
q(H)	-0,007	-0,131	-0,151
q(Pt)	-0,113	-0,128	-0,152
WBI	0,594	0,482	0,460
ΔE _{n→σ*} (kcal/mol)	90,2	673,6	1306,1

Köszönetnyilvánítás

A szerző köszönetet mond a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj programnak és az OTKA K113177 projektnek az anyagi támogatásért.

Hivatkozások

- Roelen, O. (to Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhausen m.b.H.). German Patent DE 849548, 1938/1952; U.S. Patent 2327066, 1943.
- Hebrard, F.; Kalck, P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4272–4282. <https://doi.org/10.1021/cr8002533>
- van Leeuwen, P. W. N. M., Claver, C., Eds. *Rhodium Catalyzed Hydroformylation*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Netherlands, 2000.
- Whiteker, G. T.; Cogley, C. J. *Top. Organomet. Chem.* **2012**, *42*, 35–46. https://doi.org/10.1007/3418_2011_28
- Trzeciak, A. M.; Ziolkowski, J. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 883–900. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00127-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00127-7)
- Diéguez, M.; Pámies, O.; Claver, C. *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 2113–2122. <https://doi.org/10.1016/j.tetasy.2004.04.039>
- van Duren, R.; van der Vlugt, J. I.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Vogt, D. *Dalton Trans.* **2007**, 1053–1059. <https://doi.org/10.1039/b615428j>
- Piras, I.; Jennerjahn, R.; Jackstell, R.; Spannenberg, A.; Franke, R.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 280–284. <https://doi.org/10.1002/anie.201001972>
- Wiese, K.-D.; Obst, D. In *Catalytic Carbonylation Reactions*; Beller, M., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2006; Chapter Hydroformylation, pp 1–33. https://doi.org/10.1007/3418_015
- Eilbracht, P.; Färfacker, L.; Buss, C.; Hollmann, C.; Kitsos-Rzychon, B. E.; Kranemann, C. L.; Rische, T.; Roggenbuck, R.; Schmidt, A. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3329–3366. <https://doi.org/10.1021/cr970413r>
- Pospech, J.; Fleischer, I.; Franke, R.; Buchholz, S.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 2852–2872. <https://doi.org/10.1002/anie.201208330>
- Franke, R.; Selent, D.; Boerner, A. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5675–5732. <https://doi.org/10.1021/cr3001803>
- Kégl, T. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 4304–4327. <https://doi.org/10.1039/C4RA13121E>
- Huo, C.-F.; Li, Y.-W.; Beller, M.; Jiao, H. *Organometallics* **2003**, *22*, 4665–4677. <https://doi.org/10.1021/om0304863>
- Decker, S. A.; Cundari, T. R. *Organometallics* **2001**, *20*, 2827–2841. <https://doi.org/10.1021/om010019q>
- da Silva, J. C. S.; Dias, R. P.; de Almeida, W. B.; Rocha, W. R. *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 1986–2000. <https://doi.org/10.1002/jcc.21483>
- Hsu, C. Y.; Orchin, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3553–3553. <https://doi.org/10.1021/ja00845a064>
- Schwager, I.; Knifton, J. J. *Catal.* **1976**, *45*, 256–267. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(76\)90140-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(76)90140-8)
- Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305. <https://doi.org/10.1039/b508541a>
- Keith, T. A. AIMAll (Version 15.05.18), TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, (aim.tkgristmill.com), 2015.
- Glendening, E. D.; Badenhoop, K., J.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Bohmann, J. A.; Morales, C. M.; Weinhold, F. NBO 5.0, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, 2001.
- Frisch, M. J. et al. Gaussian 09 Revision C.01. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*; Oxford University Press, Oxford, 1990.
- Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926. <https://doi.org/10.1021/cr00088a005>
- Kollár, L.; Kégl, T.; Bakos, J. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *453*, 155–158. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(93\)80341-8](https://doi.org/10.1016/0022-328X(93)80341-8)
- Rocha, W. B.; de Almeida, W. B. *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *65*, 643–650. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-461X\(1997\)65:5<643::AID-QUA30>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(1997)65:5<643::AID-QUA30>3.0.CO;2-0)
- Illner, P.; Zahl, A.; Puchta, R.; van Eikema Hommes, N.; Wasserscheid, P.; van Eldik, R. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3567–3576. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2005.03.029>
- Bedekovits, A.; Kollár, L.; Kégl, T. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 2029–2045. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2009.12.013>
- Papp, T.; Kollár, L.; Kégl, T. *Organometallics* **2013**, *32*, 3640–3650. <https://doi.org/10.1021/om4002654>
- Consiglio, G.; Morandini, F.; Scalone, M.; Pino, P. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *279*, 193–202. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(85\)87017-0](https://doi.org/10.1016/0022-328X(85)87017-0)
- Lazzaroni, R.; Settambolo, R.; Alagona, G.; Ghio, C. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 696–706. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.09.032>
- Chatt, J.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc.* **1962**, 5075–5084. <https://doi.org/10.1039/jr9620005075>

The role of tin-halides in platinum-catalyzed hydroformylation

The hydroformylation or oxo reaction, discovered by Otto Roelen¹ is the transition metal mediated formal addition of carbon monoxide and dihydrogen to the double bond of an alkene. It is one of the most versatile methods for the functionalization of C=C bonds and therefore can be considered as a very robust synthetic tool. Substituted alkenes afford at least two aldehyde isomers. Prochiral olefins provide a racemic mixture of chiral aldehydes when achiral catalyst is used. By utilization of chiral catalysts enantioselectivity can be achieved (Fig. 1). Asymmetric hydroformylation is of great interest for the pharmaceutical and agrochemical industry, since the demand for enantiomerically pure products is constantly increasing. For instance, the hydroformylation reaction of vinyl aromatics may give rise of intermediates toward optically active functionalized 2-arylpropanoic acids, which serve as nonsteroidal anti-inflammatory agents. A wide variety of transition metal complexes may serve as catalyst for hydroformylation, with cobalt,² rhodium,³⁻⁶ platinum,⁷ and iridium⁸ central atoms. The platinum/tin-catalyzed hydroformylation of alkenes was first reported in the literature by Hsu and Orchin¹⁷ in 1975, and Schwager and Knifton¹⁸ in 1976. Soon, the Pt-containing catalytic systems were successfully applied for asymmetric hydroformylation employing various chiral phosphanes. Remarkable enantioselectivities were reported both for "preformed" PtCl(SnCl₃)(diphosphane) catalysts and for *in situ* PtCl₂(diphosphane) + tin(II) chloride systems. Apart from SnCl₂, tin(II)-fluoride was also successfully employed as cocatalyst.²⁶

It is generally accepted, regardless of which metal is centered in the catalyst, that the initial step of hydroformylation is the coordination of the olefin onto the hydrido complex, which is usually formed when the precursor reacts with H₂ under hydroformylation conditions. The formation of the alkyl complex via migratory insertion followed by CO addition and insertion, then the oxidative addition of H₂ onto the acyl complex and the reductive elimination resulting in the initial hydrido complex and the aldehydes as products.

The goal of this study is to give an insight into the electronic structure of platinum-tin complexes and its impact for the various elementary steps of hydroformylation, such as the formation of the active catalyst, the olefin insertion of the reductive elimination of aldehyde. For the computational studies Natural Bond Orbital (NBO) analysis²⁵ and the quantum theory of atoms in molecules²⁴ (QTAIM) by Bader were employed.

It is assumed for Pt/Sn catalyzed hydroformylation, that the active catalyst is complex [PtH(SnCl₃)(P₂)] (where P₂ stands for diphosphane or two monophosphanes) which forms from the analogous chloro complex under hydrogen pressure. The precursor [PtCl(SnCl₃)(P₂)] is either pre-prepared or can be generated *in situ* from [PtCl(SnCl₃)(P₂)] and SnCl₂ via the insertion of tin(II) chloride into the Pt-Cl bond. The mechanism of SnF₂ insertion into the Pt-Cl bond in complex [PtCl₂(PH₃)₂] has been investigated by means of DFT calculations employing the PBEPBE functional. The formation of the adduct was found to be a rather exothermic process with somewhat higher interaction energy found for the insertion of SnCl₂ by Wasserscheid and co-workers.²⁸ The barrier for the insertion is similar for the two tin-halides, however, the formation of complex [PtCl(SnF₂Cl)(PH₃)₂] is almost an equilibrium process, which is not a case for the [PtCl₂(PH₃)₂] + SnCl₂ → [PtCl(SnCl₃)(PH₃)₂] reaction. This observation might explain why no Pt-ClSnClF₂ complex has been detected by NMR spectroscopy.

The mechanism of Pt/Sn catalyzed propene hydroformylation²⁹ and asymmetric styrene hydroformylation³⁰ was investigated by us previously, employing DFT methods. The regioselectivity and the enantioselectivity were found to be determined in the olefin migratory insertion step in both cases. The estimated regioselectivity for the Pt-bis(monophosphine) system, based upon the computed relative rates of the individual reaction channels (83%), revealed an excellent agreement with the experimental ones reported by Schwager and Knifton (85%).¹⁸ For the chiral system, which was intended to model the Pt-chiraphos system employed by Consiglio and co-workers,³¹ an enantiomeric excess of 47% was computed agreeing reasonably with the experimentally determined value of 45%. Our results suggested that the enantioselectivity is determined by the chiral backbone of the Pt-diphosphine moiety, rather than the chiral arrangement of the phenyl groups attached to the phosphorus atoms.

The QTAIM analysis revealed ring critical point in all Pt-olefin complexes with more pronounced distortion in the electron density distribution for complexes where the SnCl₃ ligand accommodates the equatorial position (Fig. 4.). The energetically more preferred transition states for the asymmetric model possess SnCl₃ in equatorial position as well with increased Pt-C distances. Moreover, no bond path can be observed between platinum and the internal olefinic carbon atom whereas Pt-C interactions are notably stronger for the higher energy transition states, where SnCl₃ is in axial position (Fig. 6).

The position of the SnCl₃ ligand is profound for the barrier of the aldehyde reductive elimination step. The *trans* arrangement with respect to the acyl group results in a more even electron density distribution (Fig. 7). The preferred pathway for the oxidative addition of H₂ and the reductive elimination of the aldehydes is found to be the one when the arrangement of the hydrogen atoms is perpendicular to the Pt-C_{acyl} bond (Fig 8). The dominant route for the aldehyde elimination involves the diphosphane ligand with axial-equatorial arrangement and the equatorial SnCl₃ *trans* to the hydride ligand migrating to the acyl carbon.

The role of trichlorostannate was the subject of various studies even in the early 60s. Based on IR studies, measuring the Pt-H stretching frequency, Chatt and Shaw characterized a number of complexes of the *trans*-[PtH(X)(PEt₃)₂] type and found that SnCl₃ has a moderately strong *trans*-influence.³³ The decrease of the force constant of the Pt-H bond can straightforwardly be interpreted by means of NBO calculations. Fig. 9 depicts the donor-acceptor interaction characteristic for *trans*-[PtH(X)(P₂)] complexes taking place between the lone pair of tin and the antibonding σ*_{Pt-H} NBO. The n_{Sn} → σ*_{Pt-H} interaction accounts for the *trans* influence and it can be associated with a high stabilization energy. The interaction energy is the highest for ligand SnF₂Cl (1306.1 kcal/mol) followed by SnCl₃ (673.6 kcal/mol) and it is much lower for the complex containing the chloro ligand (90.2 kcal/mol). This tendency is in accord with the structural (Pt-H distance) and IR (ν(Pt-H)) descriptors as well as with the decrease of the Pt-H Wiberg bond index in the order of SnF₂Cl → SnCl₃ → Cl (see Table 1). The stronger the s-donor ability, the higher the electron density which is transferred from the lone pair of tin towards the H and Pt atoms which is in line with their more negative partial charge. The more pronounced hydride character in complex *trans*-[PtH(SnF₂Cl)(PH₃)₂] might provide an explanation for the change of reactivity and selectivity for the tin(II) fluoride containing systems.