

УДК 541.1

Таутомерия гидрофосфорильных соединений и их особенности как лигандов в металлокомплексном катализе.

Квантовохимическое моделирование методом функционала плотности

Ю. А. Устынюк, Ю. В. Бабин

ЮРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ УСТЫНЮК — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией ЯМР Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: химия металлоорганических соединений, физическая органическая химия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, квантовая химия, химическое образование.

ЮРИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ БАБИН — кандидат физико-математических наук, доцент, проректор по научно-техническим программам Тихоокеанского государственного экономического университета, г. Владивосток. Область научных интересов: квантовая химия, моделирование механизмов химических реакций.

119992 ГСП-2, Москва, Ленинские горы 1, строение 3, Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, E-mail ustynyuk@nmr.chem.msu.ru

690091 Владивосток, Океанский проспект, 19, Тихоокеанский государственный экономический университет, E-mail buv@list.ru

Введение

Выдающиеся достижения в развитии квантовой химии в последние десятилетия в сочетании со стремительным прогрессом в области вычислительной техники сделали квантовохимические расчеты одним из самых мощных и самых малозатратных методов химических исследований. Наиболее впечатляющие результаты использования квантовохимических методов расчета высокого уровня за последние 10—15 лет были достигнуты при изучении строения комплексов переходных металлов и механизмов каталитических реакций, протекающих с их участием в растворах [1, 2]. Создание и быстрое внедрение в практику методов металлокомплексного катализа несомненно стало одним из самых ярких достижений химической науки последних пяти десятилетий, оказавших революционизирующее влияние на лабораторный и промышленный органический и металлоорганический синтез.

Активация малореакционноспособного субстрата в процессах металлокомплексного катализа осуществляется при его вхождении во внутреннюю координационную сферу переходного металла. При этом комплексы электронодефицитных «ранних» переходных металлов (Ti, Zr, V), проявляющие свойства кислот Льюиса, активируют субстрат по отношению к нуклеофильным реагентам. Напротив, комплексы электроноизбыточных «поздних» переходных металлов повышают реакционную способность субстрата по отношению к электрофилам. Заманчивые перспективы открывает идея пушпульной активации при координации субстрата одновременно двумя разнородными переходными металлами (пара металлов «поздний—ранний»), находящимися в комплексе в непосредственной близости друг от друга. Хотя стехиомет-

рические реакции, протекающие по этой схеме, известны [3—6], экспериментально она еще не реализована в каталитическом режиме.

Как правило, образование новых связей C—C и C—X в реакциях металлокомплексного катализа, которые в последнее десятилетие стали основными методами создания новых связей углерод-углерод и углерод-гетероатом, происходит в координационной сфере металла посредством внутрисферной перегруппировки. Лигандное окружение при этом играет исключительно важную роль. Изменение донорных свойств лигандов, варьирование их геометрии за счет использования би- и тридентатных лигандов, а также введение в лиганды пространственно затрудняющих групп часто оказывают решающее влияние на скорость, регио- и стереоселективность процессов. Применение хиральных лигандов открыло пути энантиоселективных синтезов для получения целевых энантиомеров очень высокой чистоты.

Основными типами моно- и бидентатных лигандов в комплексах поздних переходных металлов являются третичные фосфины. Но при всем их разнообразии они имеют один общий недостаток — весьма низкую оксидативную устойчивость. По этой причине реакции приходится проводить в анаэробных условиях с использованием исходных соединений высокой степени чистоты, применяя очень большие избытки лиганда по отношению к металлу (до 100 : 1), и несмотря на это потери катализатора из-за деструкции комплекса оказываются очень значительными. Повышение оксидативной устойчивости фосфиновых лигандов остается одной из важных практических задач в развитии металлокомплексного катализа. Поэтому появление гидрофосфорильных соединений $R_2P(O)H$ как нового типа донорных лигандов, образующих комплексы,

устойчивые к кислороду и влаге, вызвало большой интерес.

В данной статье рассмотрены новые аспекты химии этих соединений и механизмов каталитических реакций с их участием в свете результатов расчетов их строения и моделирования механизмов реакций методом функционала плотности. Именно этот метод сыграл наиболее важную роль в развитии теории строения и реакционной способности комплексов и органических производных переходных металлов, поскольку он позволяет получать достоверные результаты при изучении адиабатических потенциальных поверхностей таких соединений, содержащих сотни атомов легких элементов и несколько атомов элементов более высоких периодов, при относительно скромных вычислительных затратах.

Метод расчета

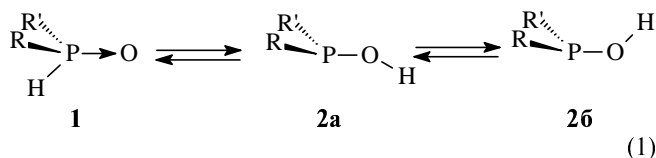
Геометрию изучаемых молекул и переходных состояний оптимизировали методом функционала плотности. Для расчетов были использованы градиент-корректированный функционал PBE [7], трехэкспоненциальный набор базисных функций гауссовского типа TZ2P [8, 9] для описания валентных электронов и псевдопотенциалы SBK-JC [10–12] для остовных электронов. Пространственное строение всех исследуемых молекулярных систем полностью оптимизировалось. Термодинамические функции вычисляли по статистическим формулам, описывающим состояния жесткого ротатора и гармонического осциллятора. Энергии молекул в стационарных точках на ППЭ рассчитывали с учетом поправки на нулевые колебания. Проверка сопряжения обнаруженных переходных состояний с исходными соединениями и продуктами реакции осуществлялась построением внутренних координат реакции (IRC).

Все расчеты выполнены с использованием программы PRIRODA [8, 9]. Вид граничных орбиталей молекул гидрофосфорильных соединений рассчитан с помощью программы MOLDEN [13]. Заряды на атомах рассчитывались по Хиршфельдту [14].

Таутомерия гидрофосфорильных соединений

Гидрофосфорильные соединения обладают способностью претерпевать в растворах таутомерный переход между двумя формами — вторичным фосфиноксидом $R_2P(O)H$ (**1**) и фосфинистой кислотой $R_2P(OH)$ (**2**), которая, в свою очередь, может существовать в виде двух ротамеров — в *транс*-форме (**2a**) и *цис*-форме (**2б**). Легкое взаимопревращение $1 \rightleftharpoons 2$ обеспечивает

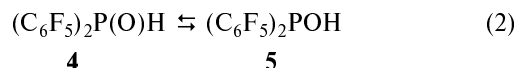
уникальное сочетание свойств и реакционной способности двух основных классов фосфорорганических соединений — производных пятивалентного и трехвалентного фосфора, что делает их весьма привлекательными реагентами в органическом и элементорганическом синтезе [15, 16].



R, R' = алкил, арил, алкокси, арокси

Если R, R' — донорные алкильные или арильные заместители, то равновесие (1) сильно смещено в сторону оксида **1**. Напротив, электроноакцепторные заместители стабилизируют форму фосфинистой кислоты.

Среди немногочисленных примеров гидрофосфорильных соединений, существующих в трехкоординированной форме, наиболее изучена бис(трифторметил)фосфинистая кислота $(CF_3)_2P(O)H$ (**3**) [17, 18]. Для бис(пентафторфенил)фосфинистой кислоты (**5**) и соответствующего оксида (**4**) методом ЯМР в растворах обнаружено таутомерное равновесие оксидной и кислотной форм [17]:



Подобные равновесия обнаружены также для кислого этиленмонотиолфосфита [19] и салицилфосфористой кислоты [20]. Расчеты, выполненные нами методом функционала плотности [21, 22], и расчеты других авторов [18] хорошо воспроизводят эти экспериментально выявленные тенденции.

На рис. 1 представлен вид ВЗМО диметилфосфин-оксида **6**, а также ротамеров диметилфосфинистой кислоты **7a,б**. ВЗМО **6** локализована на атоме кислорода фосфорильной группы, она вырождена и ее занимают две неподеленные электронные пары. В фосфинистых кислотах **7a,б** ВЗМО локализована на атоме фосфора и представлена его неподеленной парой электронов. Основные вклады в нее дают $3p$ - и $3s$ -АО фосфора, но вносят также небольшой вклад p -орбитали атома кислорода. Такая структура ВЗМО ясно показывает, что фосфинистые кислоты способны выступать в качестве донорных лигандов по отношению к переходным металлам за счет локализованной на атоме фосфора неподеленной электронной пары, в отличие от фосфиноксидов, жесткий донорный центр которых локализован на атоме кислорода.

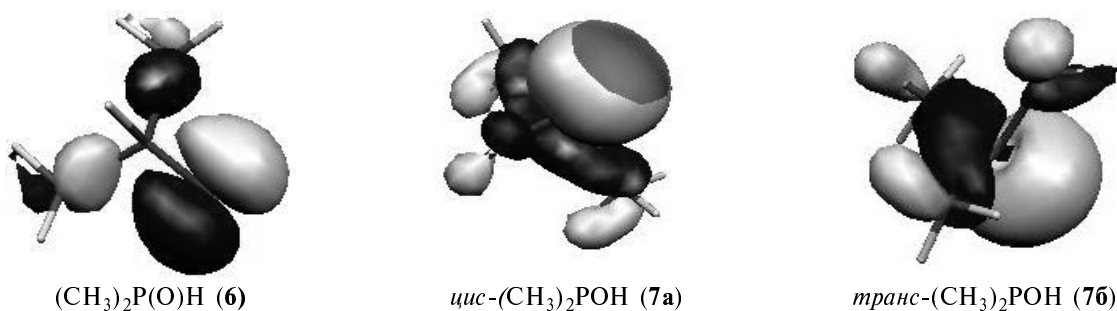
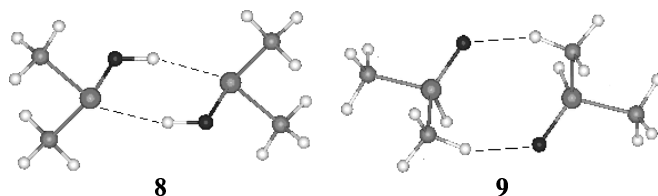


Рис. 1. Структура высших занятых молекулярных орбиталей диметилфосфиноксида **6** и фосфинистой кислоты **7a,б**

Хотя перегруппировка (1) в растворах осуществляется в мягких условиях, теоретические расчеты показывают, что активационные барьеры процесса внутримолекулярного переноса атома водорода в гидрофосфорильных соединениях очень высоки [23, 24]. Для модельной перегруппировки простейшего фосфиноксида $\text{H}_2\text{P}(\text{O})\text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{POH}$ активационный барьер составляет 60 ккал/моль [23] (cc-pVTZ/CCSD(T)). Рассчитанные нами (метод функционала плотности) значения активационных барьеров внутримолекулярного переноса водорода для 20 таутомерных пар гидрофосфорильных соединений с различными заместителями при атоме фосфора лежат в интервале 43,3–52,2 ккал/моль [21]. Это обстоятельство заставляет рассматривать альтернативные межмолекулярные механизмы такой перегруппировки в растворах с участием переносчиков протона. В качестве таковых могут выступать молекулы протонного растворителя, например воды или спиртов. В неполярных апротонных растворителях перегруппировка должна осуществляться как бимолекулярная реакция с участием не менее двух молекул гидрофосфорильного соединения.

Наши расчеты показали, что гидрофосфорильные соединения образуют несколько типов димеров с одной и двумя водородными связями [25]. Так, *транс*-диметилфосфинистая кислота **7б** образует весьма прочный димер **8** (энергия димеризации $\Delta E_d = -9,07$ ккал/моль) с двумя водородными связями $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{P}$, в котором оба фрагмента $\text{P}=\text{O}-\text{H}$ лежат в одной плоскости.



$$\Delta E_d = -9,07 \text{ ккал/моль}$$

$$\begin{aligned} R(\text{P}=\text{O}) &= 1,679 \text{ \AA} \\ R(\text{P} \cdots \text{H}) &= 2,346 \text{ \AA} \\ R(\text{O} \cdots \text{H}) &= 0,995 \text{ \AA} \end{aligned}$$

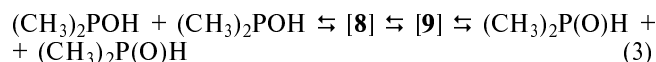
$$\Delta E_d = -6,64 \text{ ккал/моль}$$

$$\begin{aligned} R(\text{O} \cdots \text{H}) &= 2,38 \text{ \AA} \\ R(\text{O} \cdots \text{P}) &= 3,30 \text{ \AA} \end{aligned}$$

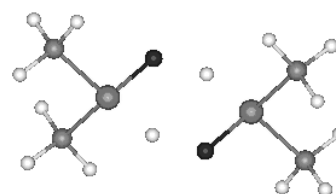
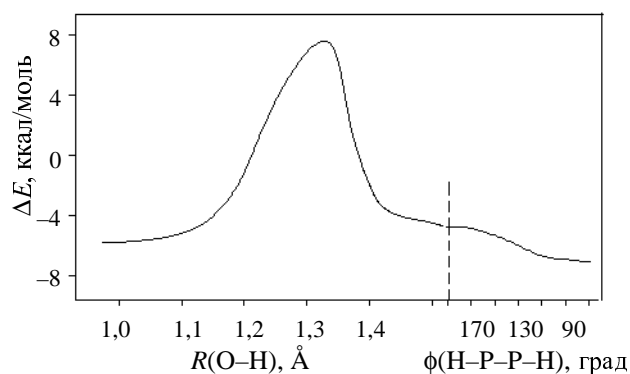
Но диметилфосфиноксид **6** не дает димеров симметричного строения с водородными связями $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{P}$, поскольку связь $\text{P}-\text{H}$ в нем неполярна и не способна участвовать в образовании водородных связей. Тем не

менее на поверхности потенциальной энергии удается зафиксировать несколько локальных минимумов, соответствующих димерным ассоциатам, в которых фрагменты $\text{P}(\text{O})\text{H}$ не копланарны, и вместо водородных связей $\text{P}-\text{H} \cdots \text{O}$ образуются межмолекулярные водородные связи $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ с атомами водорода метильных групп. Вопрос о том, в какой мере относительно слабые (1–4 ккал/моль) межмолекулярные взаимодействия $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ могут рассматриваться как обычные водородные связи, был предметом оживленных дискуссий [26–31]. Обстоятельный теоретический анализ с использованием неэмпирических методов расчетов показал, что такое описание вполне обосновано [31].

Перегруппировка димера **8**, протекающая с синхронным переносом обоих протонов в цепочках водородных связей $\text{P}=\text{O}-\text{H} \cdots \text{P}$ (уравнение 3), приводит к димеру **9** с двумя водородными связями $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$. AIM-анализ по Бейдеру [32] показывает наличие в нем двух связевых критических точек типа (3, -1), соответствующих образованию водородных связей этого типа.



Координата реакции перегруппировки отчетливо распадается на две ветви (рис. 2). Сначала симметричное переходное состояние **ПС1** достигается при плавном возрастании энергии за счет увеличения межатомных расстояний $R(\text{O}-\text{H})$ от 0,995 Å в **8** до 1,344 Å в **ПС1**. На этом участке реакционного пути и в переходном состоянии сохраняется копланарность фрагментов $\text{P}=\text{O}-\text{H}$ в димере. На начальном участке траектории спуска из **ПС1** копланарность фрагментов $\text{P}=\text{O}-\text{H}$ сохраняется, и энергия плавно уменьшается вплоть до того момента, когда межатомные расстояния $\text{P} \cdots \text{H}$ уменьшатся до 1,431 Å. Межатомные расстояния $\text{O} \cdots \text{H}$ при этом увеличиваются до 2,453 Å. В этой точке в гессиане системы появляется мнимая частота, соответствующая изменению двугранного угла $\text{H}-\text{P}-\text{P}-\text{H}$, и дальнейший спуск потенциальной кривой происходит за счет уменьшения этого угла от 180° до 71° при практически неизменном расстоянии $\text{P} \cdots \text{H}$. Молекулы оксида разворачиваются относительно друг друга вокруг связей $\text{P}=\text{O}$, формируются две водородные связи $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ между атомами кислорода фосфорильных и атомами водорода метильных групп, и об-



ПС1

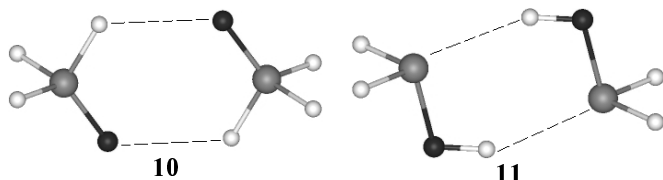
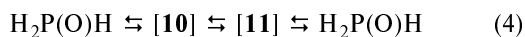
$$\begin{aligned} R(\text{P} \cdots \text{O}) &= 1,593 \text{ \AA} \\ R(\text{P} \cdots \text{H}) &= 1,637 \text{ \AA} \\ R(\text{O} \cdots \text{H}) &= 1,344 \text{ \AA} \\ R(\text{P} \cdots \text{C}) &= 1,842 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Рис. 2. Координата реакции синхронного переноса двух атомов водорода при перегруппировке димера диметилфосфинистой кислоты **8** в димер диметилфосфиноксида **9** и некоторые характеристики переходного состояния **ПС1**

разуется димер **9**. Высота активационного барьера такой бимолекулярной перегруппировки кислоты в оксид составляет всего 4,84 ккал/моль.

Таким образом, наблюдаемые в гидрофосфорильных соединениях экспериментально таутомерные переходы между фосфинистой кислотой и фосфиноксидом в неполярных средах в мягких условиях в отсутствие молекул-переносчиков протона осуществляются как бимолекулярные реакции с промежуточным образованием соответствующих димеров через симметричные шестичленные плоские переходные состояния. Очевидно определенное сходство этого механизма с миграциями атомов водорода в димерах карбоновых кислот, которые протекают в существенной мере по туннельному механизму.

Одним из самых простых, но вместе с тем эффективных методов изучения химической динамики и оценки туннельных эффектов в химических реакциях является формализм гамильтониана реакционного пути (ГРП). Мы построили в приближении формализма ГРП динамическую модель для простейшей перегруппировки фосфинистой кислоты в фосфиноксид (4) [33]:



$$\Delta E_0 = -2,3 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta E_0 = -3,2 \text{ ккал/моль}$$

$$R(\text{O}\cdots\text{H}) = 2,411 \text{ \AA}$$

$$R(\text{P}\cdots\text{H}) = 2,428 \text{ \AA}$$

$$R(\text{O}\cdots\text{P}) = 3,369 \text{ \AA}$$

$$R(\text{O}-\text{H}) = 0,987 \text{ \AA}$$

На рис. 3 показан потенциал пути наименьшей энергии $V_0(s)$ (пунктир) и изменение частот поперечных колебаний вдоль естественной координаты реакции s , выраженной в единицах $\text{\AA} \cdot \sqrt{m_{\text{H}}}$ (m_{H} — масса протона, равная 1847 а.е.м.). Левый минимум соответствует димеру **10** фосфиноксида, правый — димеру **11**, образованному двумя молекулами фосфинистой

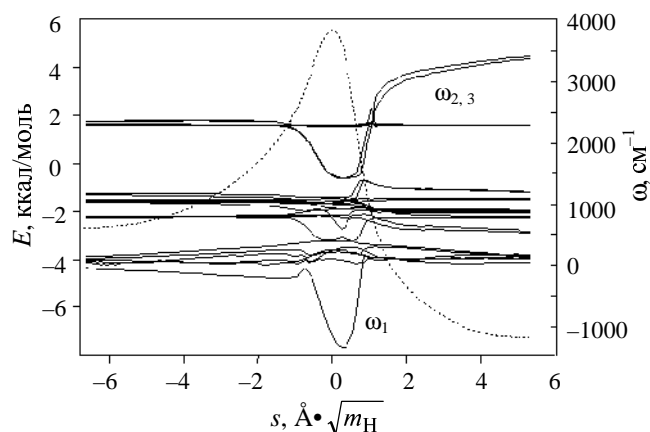


Рис. 3. Потенциал пути наименьшей энергии $V_0(s)$ (пунктир) и изменение частот поперечных колебаний вдоль координаты реакции s для перегруппировки (4)

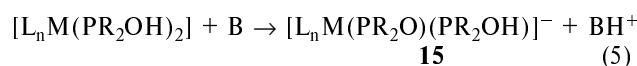
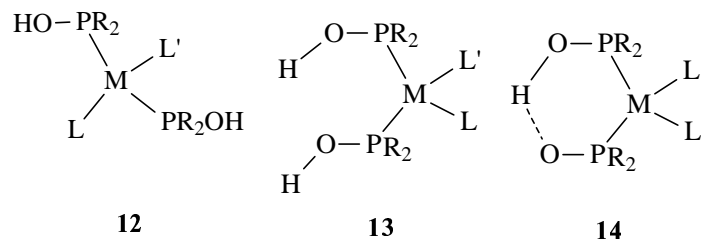
кислоты. На всем протяжении реакционного пути молекулярная система сохраняет симметрию C_{2h} . Оба атома фосфора, оба атома кислорода и мигрирующие атомы водорода лежат в одной плоскости. Наиболее существенные изменения вдоль координаты реакции претерпевают частоты $\omega_{2,3}(s)$, которые в левой части реакционного пути представляют собой симметричные и антисимметричные колебания $q^+(\text{P}-\text{H})$ и $q^-(\text{P}-\text{H})$, а в правой — $q^+(\text{O}-\text{H})$ и $q^-(\text{O}-\text{H})$ соответственно симметрии A' и B' . Высота барьера прямой реакции с учетом энергии нормальных колебаний составляет 4,1 ккал/моль.

Для оценки вклада туннельного механизма перегруппировки были рассчитаны полные константы скоростей прямой k_1^{CUM} и обратной k_2^{CUM} реакций и надбарьерные вклады с учетом надбарьерного отражения k_1^{ARR} и k_2^{ARR} , а также трансмиссионные коэффициенты χ . Туннельный вклад в полную константу скорости растет с понижением температуры. Коэффициент χ достигает значения 2 для прямой реакции при $T < 165 \text{ K}$, а для обратной — при $T < 190 \text{ K}$ (при этих температурах туннельный и активационный вклады сравниваются), а в температурном интервале от 300 до 400 K они лежат в пределах от 1,4 до 1,3. Таким образом, вклад туннелирования в скорость перегруппировки при комнатной и повышенных температурах также весьма значителен.

Комплексы гидрофосфорильных соединений с поздними переходными металлами

Химия гидрофосфорильных соединений получила новый мощный импульс в своем развитии после того, как было показано [34], что при взаимодействии фосфиноксидов с ионами переходных металлов положение таутомерного равновесия (1) смещается в сторону фосфинистых кислот, которые подобно третичным фосфинам образуют с поздними переходными металлами прочные комплексы. Как было указано выше, несомненным достоинством гидрофосфорильных соединений как лигандов по сравнению с традиционно используемыми третичными фосфинами является гораздо большая оксидативная устойчивость и соответственно их комплексов [35]. Основные аспекты координационной химии гидрофосфорильных соединений представлены в обзорах [36, 37].

В комплексах *транс*-строения **12** оба лиганда ведут себя как независимые. Такие комплексы легко депротонируются под действием даже слабых оснований (уравнение 5), что увеличивает электронную плотность на атоме металла.



Поэтому анионные комплексы (**15**) гораздо легче вступают в реакции окислительного присоединения и являются стабильными и очень активными катализа-

Сочетание высокой активности комплекса **16** в реакции гидроформилирования с очень хорошей селективностью побудило нас провести теоретическое моделирование механизма этого процесса, чтобы выявить факторы, обуславливающие такое сочетание.

Теоретические исследования механизма гидроформилирования проводились ранее с использованием различных квантовохимических методов (MP2 [6, 47] и DFT [49, 50]). Изучались как отдельные стадии [6, 48, 49], так и полные каталитические циклы [50]. При использовании в качестве катализатора $\text{HCo}(\text{CO})_4$ лимитирующей стадией всего процесса является отщепление монооксида углерода (первая стадия), а при использовании $\text{HRh}(\text{PR}_3)_3(\text{CO})$ — внедрение CO по σ -связи металл—алкил [50].

Мы провели детальное теоретическое исследование процесса гидроформилирования этилена на модельном комплексе $[(\text{H}_2\text{PO})_2\text{H}]\text{Pt}(\text{PH}_3)(\text{H})$ (**20**), в котором для сокращения вычислительных затрат арильные группы при атомах фосфора в **16** замещены атомами водорода.

Расчитанные геометрические параметры комплексов **17** и **20** в сравнении с экспериментальными данными для **17** [44] представлены в таблице. В той же таблице даны результаты расчета для ряда комплексов сходной структуры, позволяющие судить о том, как варьирование радикалов при атомах фосфора влияет на геометрию координационного узла.

В целом можно отметить хорошее соответствие результатов расчета с экспериментом. Тип геометрии координационного узла — искаженный плоский квадрат, в котором бидентатный лиганд $[(\text{H}_2\text{PO})_2\text{H}]^-$, сформированный молекулой фосфинистой кислоты и ее анионом, имеет отчетливо выраженное несимметричное строение с атомом водорода у кислорода фосфинистой кислоты, занимающей *транс*-положение по отношению к гидриду. Координационная связь этого лиганда с металлом удлинена. Расчет удовлетворительно воспроизводит длины связей и величины валентных углов. Существенное отличие наблюдается лишь для длины связи Pt—H, которая резко завышена в расчете. Отметим, что во всех плоских квадратных гидридах Pt(II), структуры которых приведены в Кембриджском банке структурных данных [51], длины связей Pt—H лежат в диапазоне от 1,985 Å [52] до 1,456 Å [53]. Положение гидридных протонов при атомах тяжелых переходных металлов в методе рентгеноструктурного анализа определяется с большой погрешностью. Полагая, что приведенное в [44] $R(\text{Pt1-H1})$ ошибочно, мы не придаем серьезного значения отмеченному расхождению. На ППЭ комплекса **20** нет локального минимума, соответствующего расположению протона у атома кислорода O(1). Перемещение этого протона от O(2) к O(1) вызывает монотонный рост энергии на 1 ккал/моль.

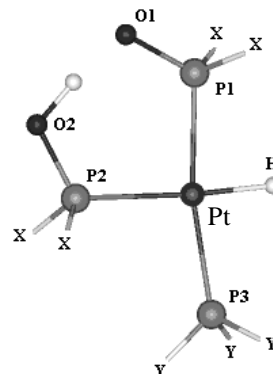
При повороте всей группы P(2)H₂OH относительно связи Pt—P(2), что ведет к разрыву водородной связи, достигается локальный минимум, энергия которого на 13,1 ккал/моль выше энергии образования **20**. Столь высокая прочность водородной связи в **20** придает лиганду жесткость, что и обуславливает его уникальные хелатирующие свойства.

Мы исследовали несколько альтернативных путей протекания гидроформилирования этилена на катали-

Таблица

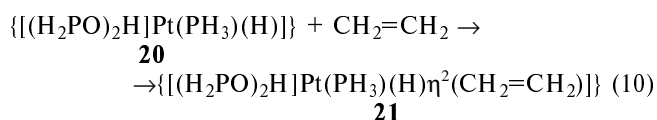
Геометрические параметры комплексов платины типа **16**.

Длины связей и межатомные расстояния указаны в Å, углы — в град.

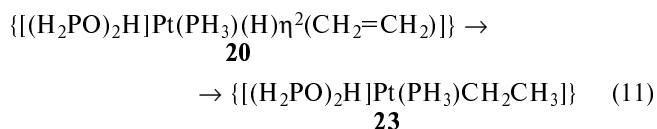


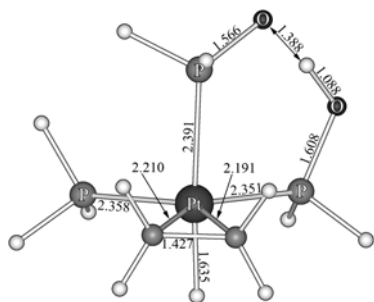
Параметр	20		14	17 [44]	
	X=Y=H	X=Y=Me	X=Ph, Y=Me	X=Ph, Y=Et	
Pt-P1	2,315	2,340	2,341	2,334	2,280
Pt-P2	2,353	2,367	2,366	2,378	2,313
Pt-P3	2,323	2,339	2,344	2,372	2,301
Pt-H1	1,633	1,638	1,636	1,630	1,245
O1-O2	2,470	2,443	2,455	2,462	2,317
P1-O1	1,563	1,574	1,573	1,569	1,532
P2-O2	1,607	1,610	1,614	1,617	1,569
P1-Pt-P2	92,4	92,7	91,6	93,0	92,5
P2-Pt-P3	98,4	101,8	102,4	107,2	100,7
P1-Pt-P3	169,2	165,4	165,6	159,8	166,6
O1-P1-Pt	117,3	116,5	116,8	117,2	114,9
O2-P2-Pt	117,4	115,5	115,4	114,4	1114

заторе **20**. Оптимальный путь начинается с присоединения молекулы этилена к комплексу **20**, которое относительно легко протекает как энтропийно контролируемая реакция ($\Delta H_{298} = -5,15$ ккал/моль, $\Delta S_{298} = -41,58$ э.е., $\Delta G_{298} = 7,25$ ккал/моль) с образованием комплекса **21**, в котором этилен связан с атомом платины по η^2 -типу (уравнение 10). Весьма примечательно, что при координации этилена атом водорода в цепочке P(2)-O(2)-H...O(1)-P(1) перемещается к кислороду O(1).

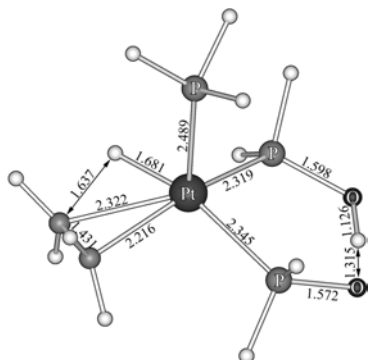


Перегруппировка **21** в η^1 -этильный комплекс **23** (уравнение 11) протекает через переходное состояние **22** с энергией активации 14,15 ккал/моль.

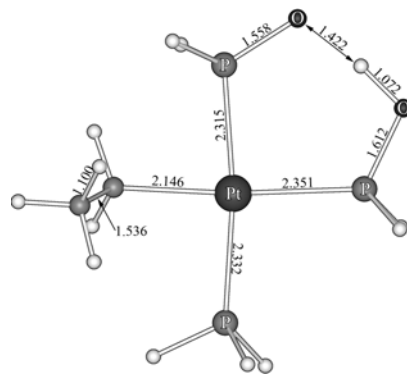




21



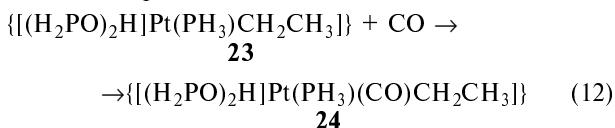
22



23

Процесс экзотермичен ($\Delta H_{298} = -12,26$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = -13,89$ ккал/моль). Внедрение этилена по связи Pt—H сопровождается обратным переносом атома водорода в цепочке водородной связи от O(1) к O(2).

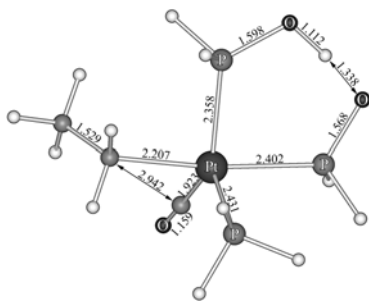
Присоединение монооксида углерода к **23** (уравнение 12) протекает безбарьерно ($\Delta H_{298} = -10,18$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = -0,41$ ккал/моль) с образованием комплекса **24**. Процесс вновь сопровождается переносом протона в цепочке водородной связи.



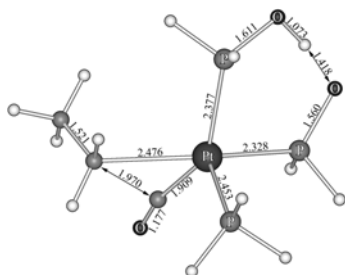
23

24

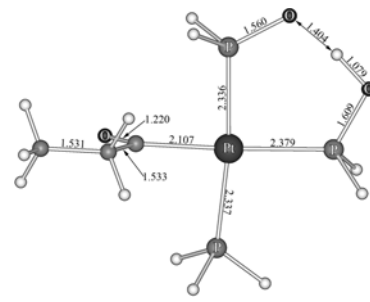
Затем осуществляется экзотермическая изомеризация ($\Delta H_{298} = -8,98$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = -8,86$ ккал/моль) комплекса **24** в плоский квадратный η^1 -ацильный комплекс **26** (уравнение 13), что связано с преодолением самого высокого энергетического барьера на этом реакционном пути, соответствующего переходному состоянию **25** (энергия активации $\Delta E_a^0 = 17,60$ ккал/моль). Процесс также сопряжен с переносом протона в цепочке водородной связи.



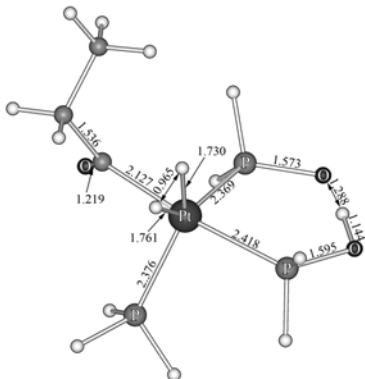
24



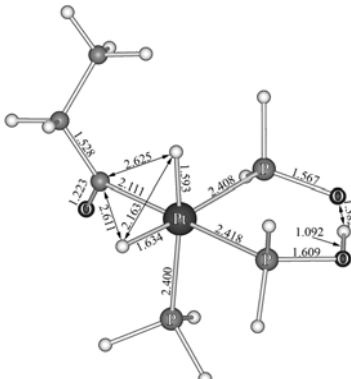
25



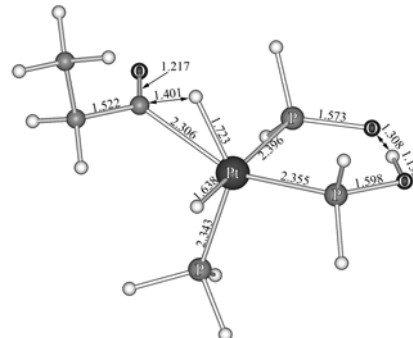
26



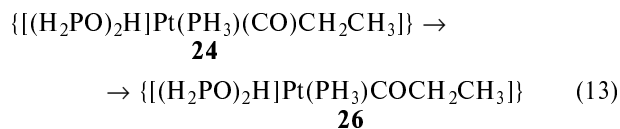
27



28



29

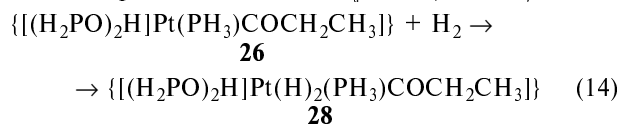


24

26

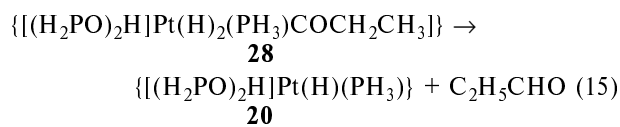
Окислительное присоединение молекулы водорода к **26** (уравнение 14) приводит к октаэдрическому *цис*-дигриду **28**. Это энтропийно контролируемый процесс ($\Delta H_{298} = -2,01$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = 9,69$ ккал/моль, $\Delta E_a^0 = 12,41$ ккал/моль), идущий через переходное состояние **27**.

Замыкает каталитический цикл экзотермическая стадия ($\Delta H_{298} = -0,86$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = -14,25$ ккал/моль) восстановительного элиминирования пропаналя (уравнение 15), которая проходит через переходное состояние **27** с энергией активации $\Delta E_a^0 = 15,51$ ккал/моль.



26

28



28

20

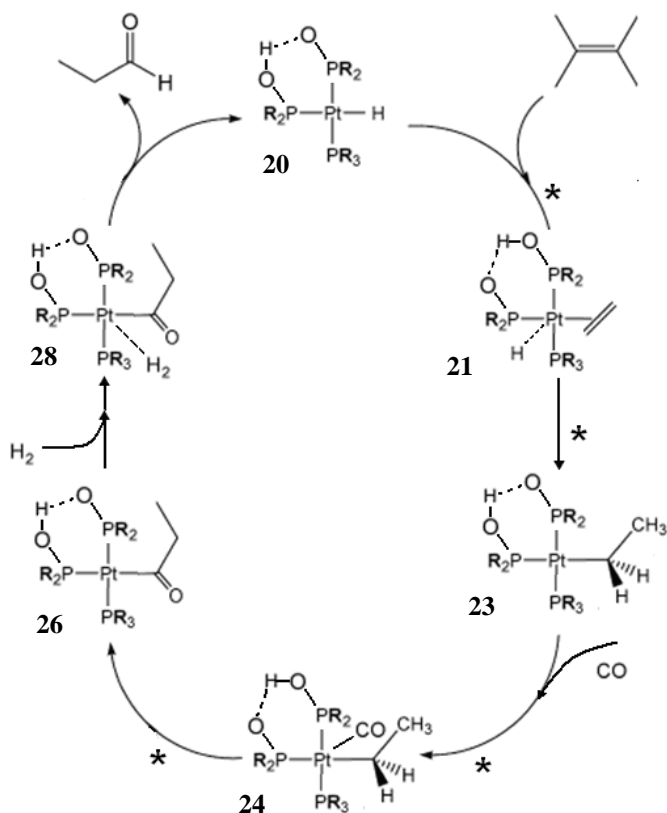
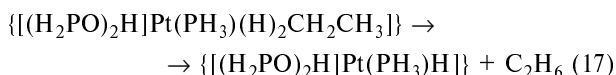
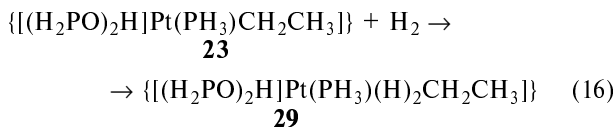


Рис. 4. Схема каталитического цикла гидроформилирования этилена на комплексе 20.

Звездочками отмечены стадии, на которых происходит перенос протона по цепочке P—O—H...O=P

Детальное изучение ППЭ и возможных альтернативных путей осуществления каталитического процесса показало, что описанный выше каталитический цикл (рис. 4) является оптимальным по кинетическим и термодинамическим характеристикам. Он согласуется с экспериментальными данными Ван Левена [43]).

Известно, что часто в качестве побочного процесса при гидроформилировании алкенов выступает их гидрирование. Оно может осуществляться за счет окислительного присоединения молекулы водорода к 23 с последующим элиминированием молекулы этана:



Расчет показал, что присоединение H₂ к 23 осуществляется с энергией активации 14,15 ккал/моль, в результате чего образуется дигидрид 29. Процесс контролируется энтропией и эндотермичен ($\Delta H_{298} = 1,44$ ккал/моль, $\Delta S_{298} = -32,55$ э.е., $\Delta G_{298} = 11,14$ ккал/моль).

Последующее отщепление этана от 29 — сильно экзотермическая реакция с энергией активации 13,93 ккал/моль ($\Delta H_{298} = -18,61$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = -30,25$ ккал/моль).

Поскольку монооксид углерода присоединяется к 23 безбарьерно и экзотермично (см. уравнение 12), в то время как присоединение молекулярного водорода к нему (уравнение 16) связано с преодолением заметного энергетического барьера (14,15 ккал/моль) и эндотермично, вклад гидрирования как конкурирующего процесса в мягких условиях не должен быть значительным, если в реакционной среде нет избытка водорода. Этот вывод подтверждается экспериментальными данными Ван Левена.

Заключение

Результаты теоретического моделирования показывают, что высокая эффективность комплексов типа 16 и 20 как катализаторов гомогенного гидроформилирования алкенов обусловлена следующими факторами.

1. Наличие свободного координационного места в этих плоских квадратных комплексах платины обеспечивает возможность координации алкена на первой стадии реакции без энергетически невыгодной предварительной диссоциации одной из связей металл—лиганд.

2. Высокая прочность водородной связи в комплексах P—O—H...O=P способствует формированию в координационной сфере металла бидентатного лиганда, который достаточно жестко фиксирует геометрию каталитического центра, что, как известно, увеличивает региоселективность реакции гидроформилирования.

3. Протон в цепочке P—O—H...O=P легко перемещается в ней и тем самым обеспечивает тонкую подстройку электронной плотности в каталитическом центре на каждом шаге реакции.

Последнее наблюдение представляется нам особенно важным. Известно большое число ферментативных процессов, в которых перенос протона выполняет роль молекулярного триггера, запускающего весь многостадийный процесс. В нашем случае миграция протона выполняет роль молекулярного переключателя, что для реакций металлокомплексного катализа отмечено впервые.

Результаты представленного здесь теоретического исследования строения и реакционной способности гидрофосфорильных соединений и механизма реакций гидроформилирования и гидрирования на их платиновых комплексах дают возможность использовать установленные закономерности в создании новых каталитических систем. Работы в этом направлении активно продолжаются нами.

Авторы выражают признательность РФФИ за финансовую поддержку этой работы (грант № 08-03-00586).

ЛИТЕРАТУРА

1. Computational transition metal chemistry, Chem. Rev. Ed. E.R. Davidson. 2000, v. 100, p. 351—818.
2. Ziegler T. Chem. Rev., 1991, v. 91, p. 651—667.
3. Gambarotta S., Arena F., Floriani C., Zanazzi P.F. J. Am. Chem. Soc, 1982, v. 104, p. 5082—5092.
4. Lemke F.R., Bullock R.M. Organometallics, 1992, v. 11, p. 4261—4267.

5. Pinkes J.R., Steffey B.D., Vites J.C., Cutler A.R. *Ibid.*, 1994, v. 13, p. 21–23.
6. Hanna T.A., Baranger A.M., Bergman R.G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, v. 117, p. 11363–11364.
7. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, v. 77, p. 3865.
8. Laikov D.N. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, v. 281, p. 151.
9. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2005, № 3, с. 804–810.
10. Stevens W.J., Basch H., Krauss M. *J. Chem. Phys.*, 1984, v. 81, p. 6026.
11. Stevens W.J., Krauss M., Basch H., Jasien P.G. *Can. J. Chem.*, 1992, p. 612.
12. Sundari T.R., Stevens W.J. *J. Chem. Phys.*, 1993, v. 98, p. 5555.
13. <http://www.cmbi.ru.nl/molden/molden.html>
14. Hirshfeld F.L. *Theoret. Chim. Acta. (Berl.)*, 1977, v. 44, p. 129.
15. Нифантьев Э.Е. *Химия гидрофосфорильных соединений*. М.: Наука, 1983, 263 с.
16. Stawinski J., Kraszewski A. *Acc. Chem. Res.*, 2002, v. 35, p. 952–960.
17. Hoge B., Neufeind S., Hettel S., Wiebe W., Thosen C. *J. Organometallic Chem.*, 2005, v. 690, p. 2382–2387.
18. Hoge B., Garcia P., Willner H., Oberhammer H. *Chem. Eur. J.*, 2006, v. 12, p. 3567–3574.
19. Нифантьев Э.Е., Завалишина А.И., Сорокина С.Ф., Борисенко А.А. *Ж. общей химии*, 1976, т. 46, с. 471–477.
20. Овчинников В.В., Черезов С.В., Черкасов Р.А., Пудовик А.Н. Там же, 1984, т. 54, вып. 5, с. 1021.
21. Матаев В.М., Присяжнюк А.В., Бабин Ю.В., Logutenko L.S., Laikov D.N. *Mendeleev Communications*, 1999, № 6, p. 240.
22. Бабин Ю.В., Калинов С.М., Присяжнюк А.В. *Ж. структ. химии*, 2003, т. 44, № 5, с. 944.
23. Wesolowski S.S., Brinkmann N.R., Valeev E.F., Shaefer III H.F. *e. a. J. Chem. Phys.*, 2002, v. 116, p. 112.
24. Sola' M., Toro-Labbe' A. *J. Phys. Chem. A*, 1999, v. 103, p. 8847.
25. Бабин Ю.В., Присяжнюк А.В., Устынюк Ю.А. *Ж. физической химии*, 2008, т. 82, № 1, с. 1.
26. Steiner T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, v. 41, p. 48.
27. Desiraju G.R. *Acc. Chem. Res.*, 1996, v. 29, p. 441.
28. Steiner T., Maas J., Lutz B. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1997, p. 1287.
29. Steiner T., Desiraju G.R. *Chem. Commun.*, 1998, p. 891.
30. Steiner T. *New J. Chem.*, 1998, p. 1099.
31. Gu Y., Kar T., Scheiner S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, v. 121, p. 9411.
32. Бейдер Р. *Атомы в молекулах*. М.: Мир, 2001, 532 с.
33. Присяжнюк А.В., Бабин Ю.В. *Ж. структ. химии*. 2005, т. 46, № 1, с. 166.
34. Chatt J., Heaton B.T. *J. Chem. Soc. A*, 1968, p. 2745–2757.
35. Li G.Y. *J. Organometallic Chem.*, 2002, v. 653, p. 63–68.
36. Walther B. *Coord. Chem. Rev.*, 1984, v. 60, p. 67.
37. Appleby T., Woollins J.D. *Ibid.*, 2002, v. 235, p. 121.
38. Khanpure S.P., Garvey D.S. *Tetrahedron Letters*, 2004, v. 45, p. 5283–5286.
39. Wolf C., Lerebours R. *J. Org. Chem.*, 2003, 68(18), p. 7077–7084.
40. Wolf C., Lerebours R. *Org. Biomol. Chem.*, 2004, 2, p. 2161–2164.
41. Li, George Y.J. *Org. Chem.* 2002, 67(11), p. 3643–3650.
42. <http://www.combiphos.com/>
43. Van Leeuwen P.W.N.M., Roobeek C.F., Wije R.L., Frijns J.H.G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, p. 31–33.
44. Han L.-B., Choi N., Tanaka M. *Organometallics*, 1996, v. 15, p. 3259–3261.
45. Dubrovina N.V., Borner A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, v. 43, p. 5883–5886, и ссылки в этой работе.
46. Breit B., Seiche W. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, v. 125, p. 6608–6609.
47. Musaev D.G., Morokuma K. *Adv. Chem. Phys.*, 1996, v. 95, p. 61.
48. Ziegler T., Cavallo L., Berces A. *Organometallics*, 1993, v. 12, p. 3586.
49. Alagona G., Ghio C., Lazzaroni R., Settambolo R. *Ibid.*, 2001, v. 20, p. 5394.
50. Decker S.A., Gundari T.R. *Ibid.*, 2001, v. 20, p. 2827.
51. <http://www.ccdc.cam.ac.uk>
52. Furalani A., Licocchia S., Russo M.V. *e. a. J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1982, p. 2449.
53. Ara I., Berenguer J.R., Eguizabal E. *e. a. Organometallics*, 2000, v. 19, p. 4385.