



CONTROL ESTÉRICO EN LA ACTIVACIÓN DE YODUROS DE ARILO POR Rh(I): DE LA ADICIÓN OXIDATIVA CLÁSICA A UNA VÍA RADICALARIA DE Rh(II)

Cecilia Mariel Gallego,¹ Sol Santalla,¹ Carina Gaviglio,² Leonardo D. Slep,¹ Fabio Doctorovich,¹ Juan Pellegrino¹

¹DQIAQF/INQUIMAE-CONICET, FCEN, UBA, Buenos Aires, Argentina

²Departamento de Física de la Materia Condensada, Gerencia de Investigación y Aplicaciones, Centro Atómico Constituyentes, CNEA

Correo electrónico de contacto: msantalla@qi.fcen.uba.ar

La activación de enlaces C-X de halogenuros de arilo constituye una etapa fundamental en varias reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por metales de transición. En complejos de Rh(I), esta activación ocurre típicamente mediante una adición oxidativa (AO) clásica de dos electrones, generando especies Rh(III). Sin embargo, esta reactividad puede modularse mediante modificaciones en el entorno de coordinación, siendo los ligandos pinza adecuados para controlar sus propiedades electrónicas y estéricas mediante cambios estructurales. En este trabajo se estudió la influencia del impedimento estérico del ligando en la activación de un enlace C-I por complejos de Rh(I) con ligandos pinza PCP.

En primer lugar, se estudió la reacción de $\text{Rh}^{\text{I}}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{N}_2)$ (PCP^tBu =1,3-bis((di-tert-butilfosfino)metil)-2,4-dimetilbenceno) con 2-fluoriodobenceno (*o*-IFBz), la cual, a partir de una vía radicalaria de 1 electrón, llevó a la formación de $\text{Rh}^{\text{II}}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{I})$, en lugar del esperado producto de $\text{Rh}^{\text{III}}(\text{Ar})(\text{I})$. La especie paramagnética fue sintetizada de forma independiente y caracterizada mediante diversas técnicas (DRX, RMN, susceptibilidad magnética). Con el objetivo de evaluar el efecto estérico, se llevó a cabo la misma reacción utilizando un ligando menos impedido estéricamente, PCP^iPr (PCP^iPr =1,3-bis((di-isopropilfosfino)metil)-2,4-dimetilbenceno). En este caso, el producto fue el esperado $\text{Rh}^{\text{III}}(\text{Ar})(\text{I})$, evidenciando que el impedimento estérico del ligando determina la vía de activación (Fig. 1).

Estas observaciones experimentales fueron respaldadas por cálculos DFT, a partir de los cuales se mostró que ligando PCP^tBu desestabiliza el estado de transición concertado y favorece la ruptura homolítica del enlace C-I.

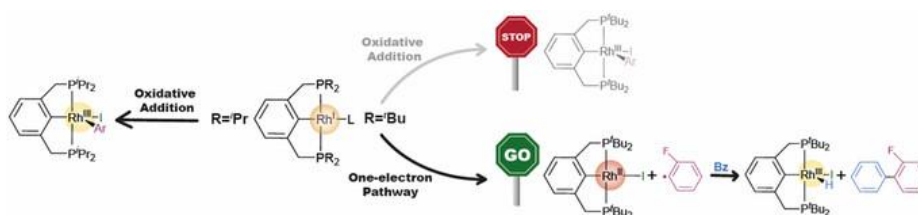


Fig 1. Influencia del impedimento estérico del ligando pinza PCP en la activación de un enlace C-I por complejos de Rh(I).