

Formación de enlaces C-C habilitada por adición oxidativa inusual de un haluro de arilo a un complejo pinza de Rh(I)

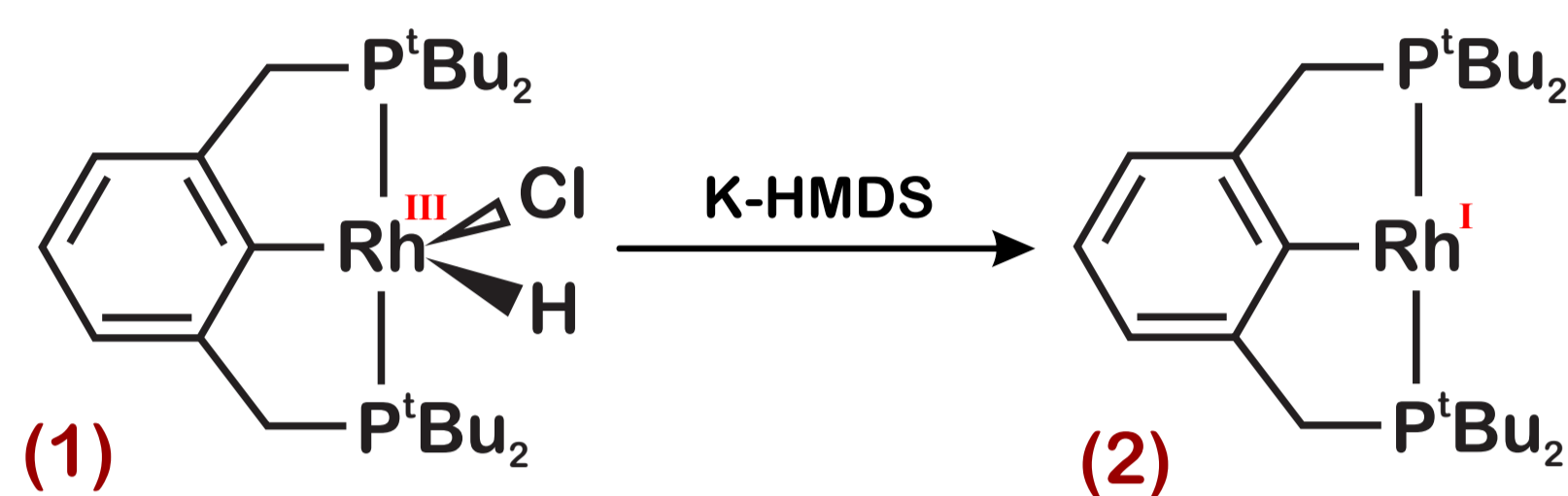


**Cecilia Gallego,
Fabio Doctorovich,
Juan Pellegrino**

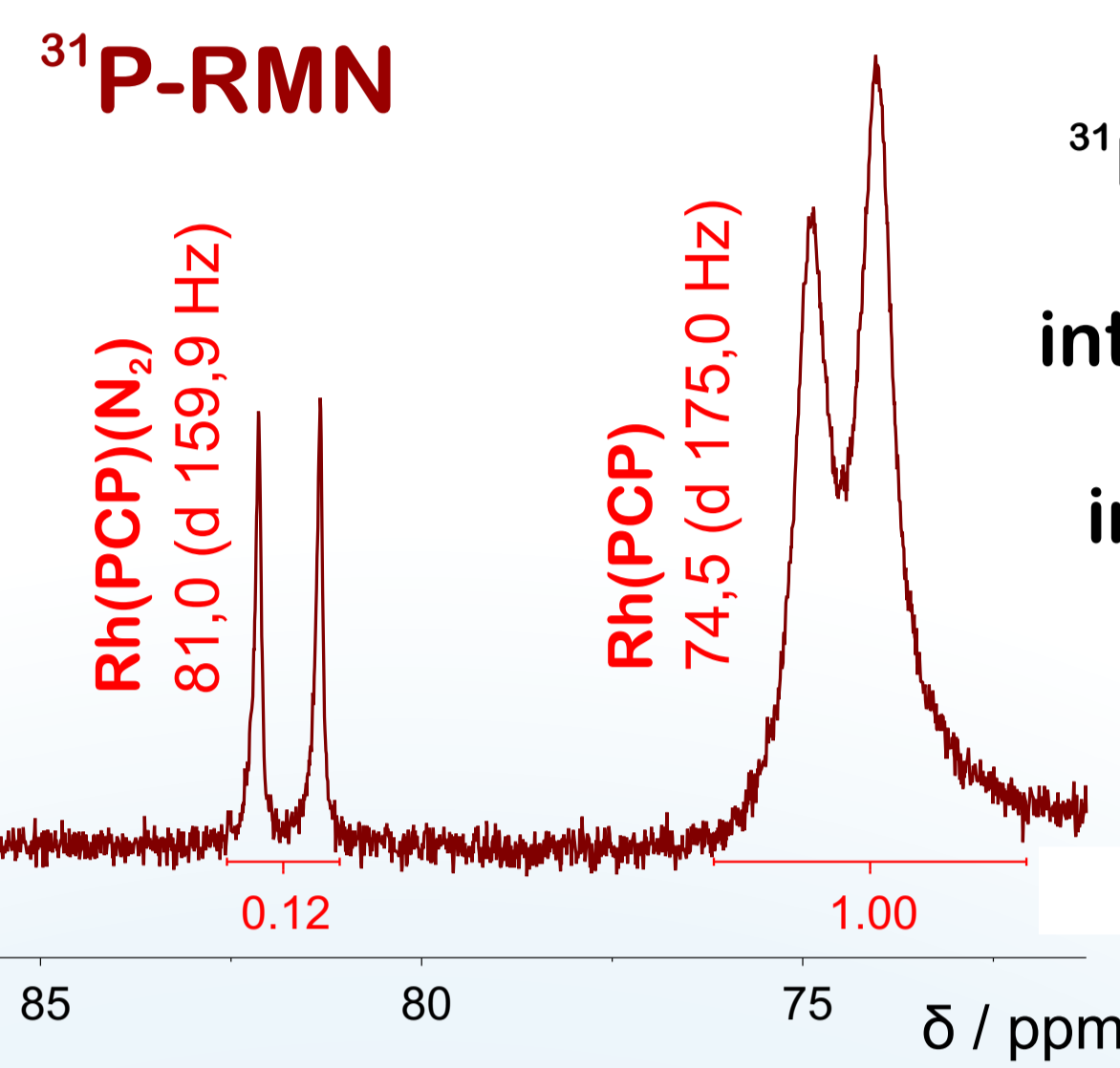
DQIAQF-FCEN-UBA / INQUIMAE-CONICET
cgallego@qi.fcen.uba.ar

Los catalizadores organometálicos han permitido nuevas rutas de preparación para una variedad de compuestos orgánicos. La ruptura de enlaces carbono-halógeno (C-X) suele ser un paso clave en la formación catalítica de enlaces entre carbonos, permitiendo la obtención de distintos compuestos orgánicos mediante catalizadores. La mayoría de estas rutas consiste en una serie de pasos donde los electrones (típicamente, dos) se intercambian entre un metal y sus ligandos, siendo los procesos más representativos de este tipo las adiciones oxidativas y eliminaciones reductivas. En este trabajo reportamos la adición oxidativa de 2-fluoriodobenceno a un complejo insaturado de Rh(I) que tiene lugar por una vía inusual dando lugar a Rh(II) y que puede ser explotada para dar un ciclo catalítico con formación de nuevos enlaces C-C.

El producto (2) se obtuvo por dehidrohalogenación de $\text{Rh}(\text{PCP})(\text{H})(\text{Cl})$ con K-HMDS bajo atmósfera de argón.



La misma reacción bajo atmósfera de nitrógeno dio $\text{Rh}(\text{PCP})(\text{N}_2)$ como producto principal.



Las señales de (2) en ^{31}P -RMN resultaron anchas, posiblemente debido a interacciones débiles con el solvente. Se detectaron impurezas de $\text{Rh}(\text{PCP})(\text{N}_2)$.

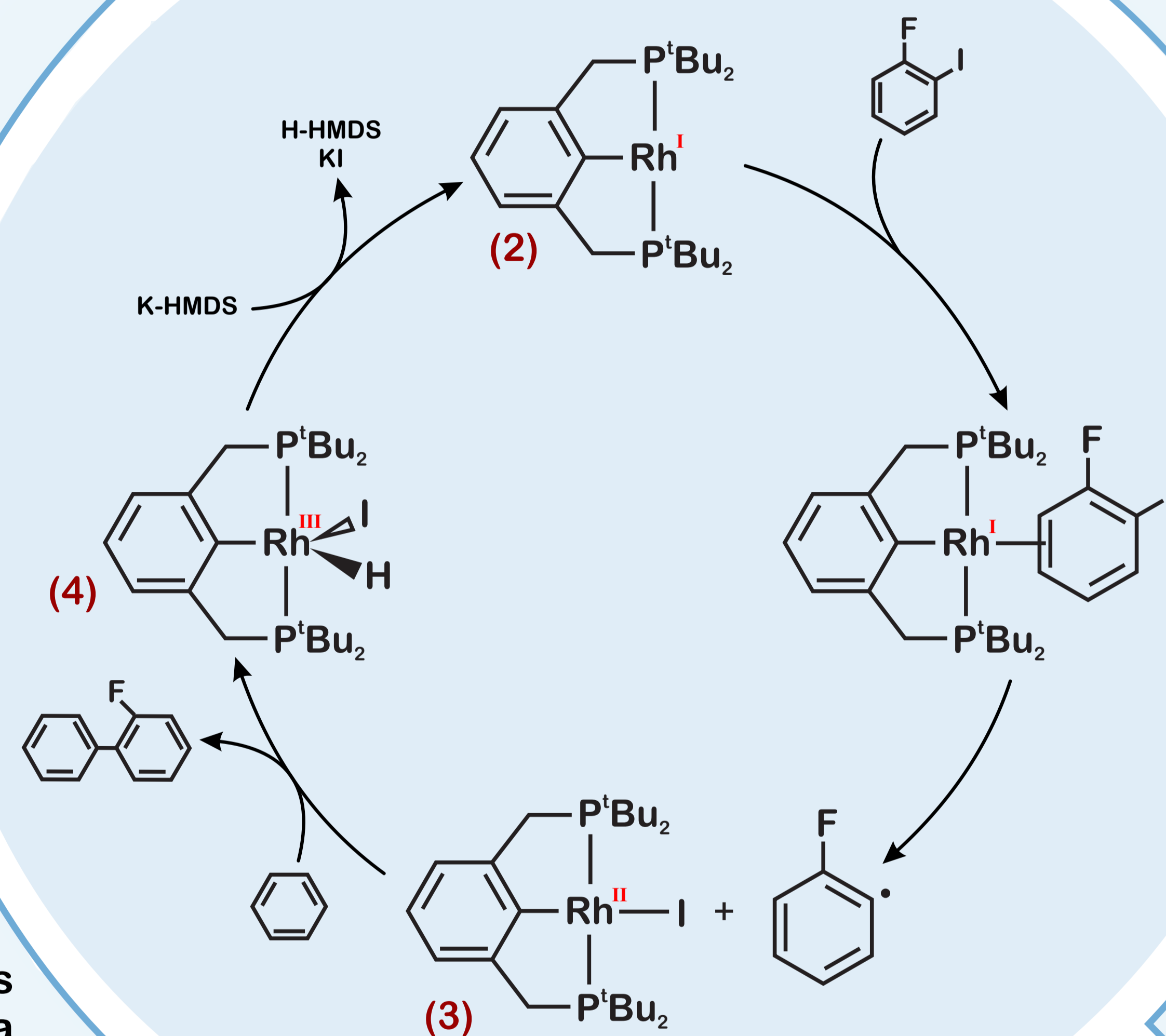
KHMDS = Bis(trimetilsilil)amida de potasio

IFBz = 2-fluoriodobenceno

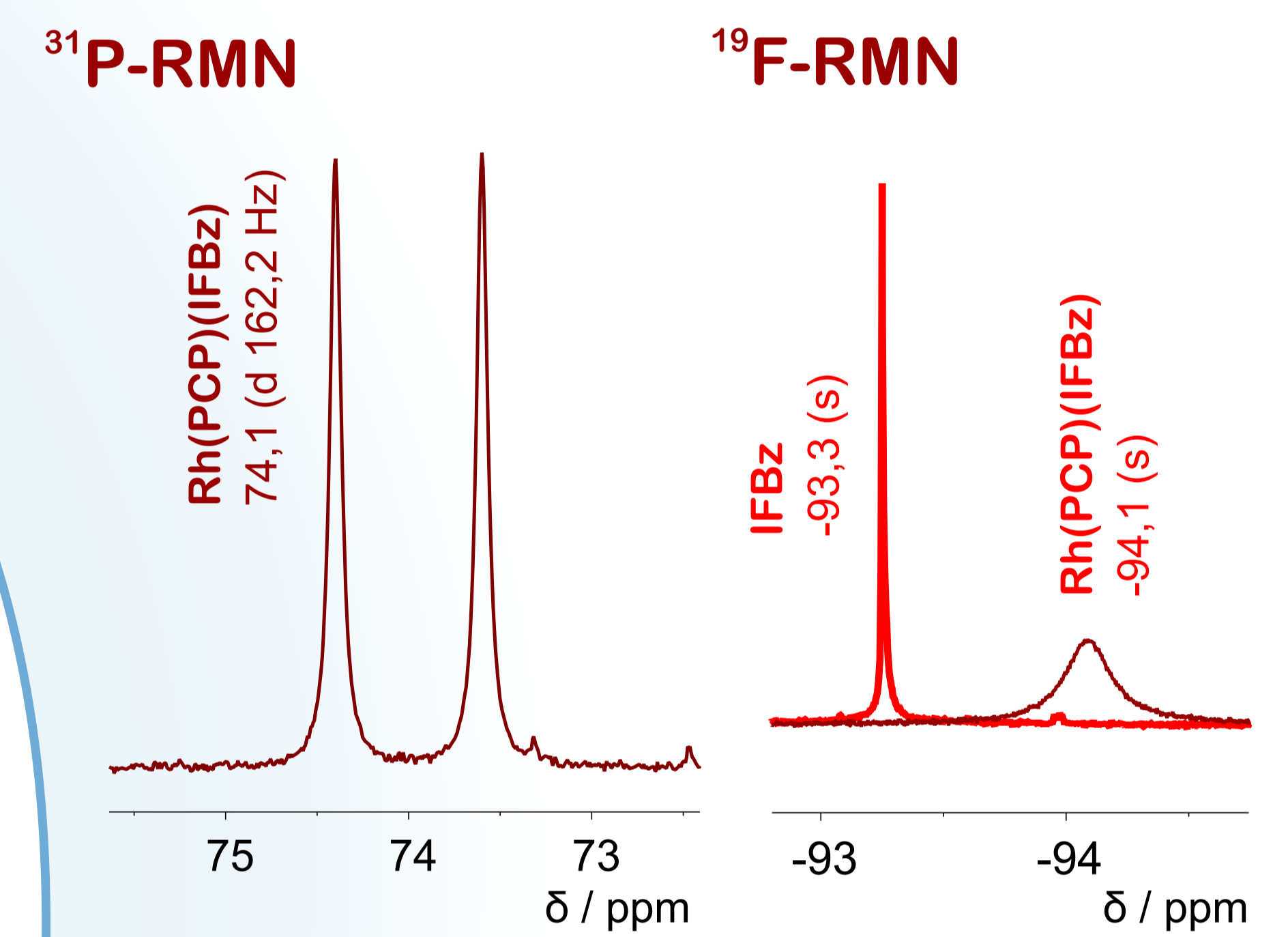
PCP= 1,3-bis(di-t-butil fosfinometil)benceno

Dada la formación del complejo (4), de similar naturaleza que el complejo de partida (1), el agregado de K-HMDS en exceso junto con exceso de sustrato permite establecer un ciclo catalítico.

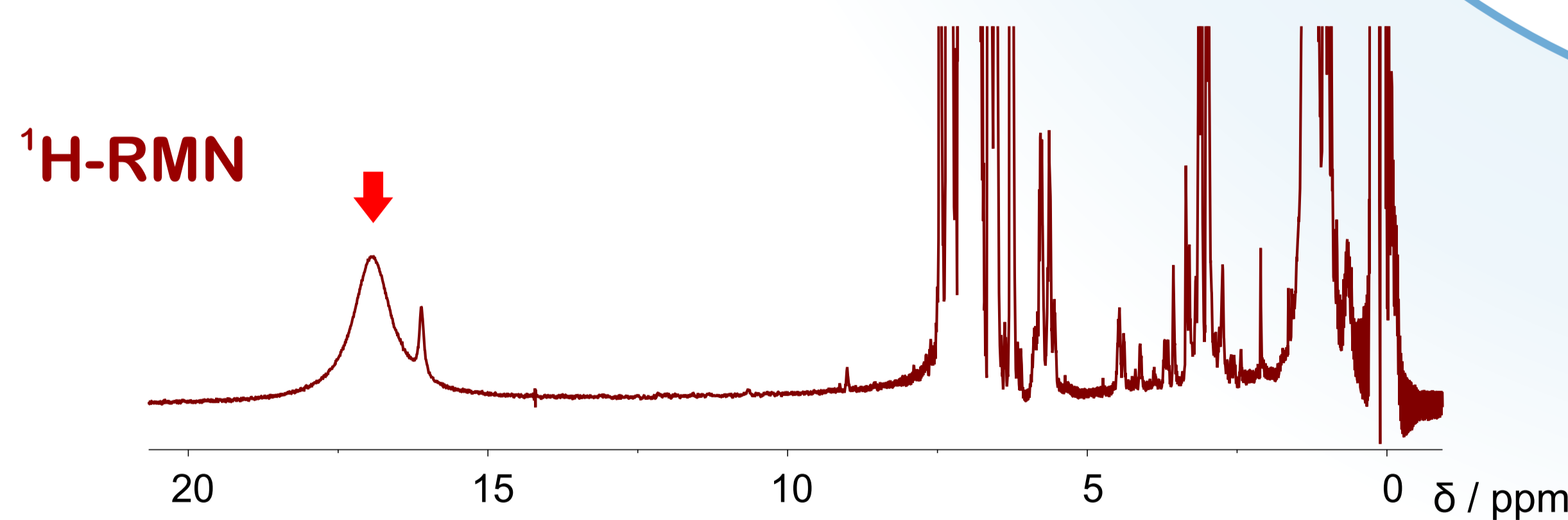
El complejo (3) no reacciona con el radical arílico. En su lugar, este último reacciona con el solvente formando un nuevo enlace C-C. Esta formación implica una transferencia de hidrógeno al centro metálico, dando lugar al hidruro en (4).



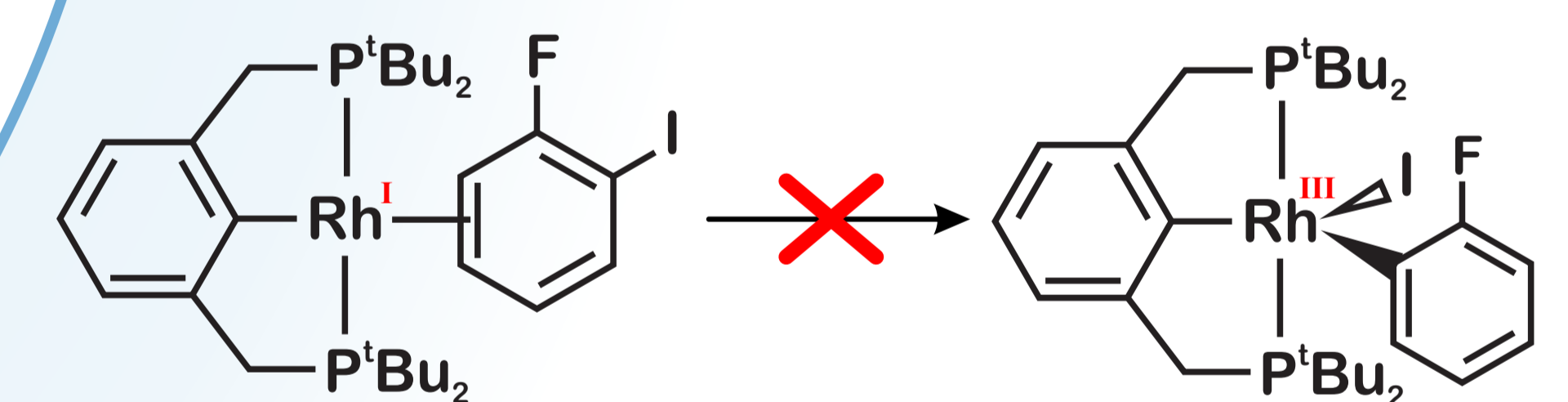
Señales en ^{19}F -RMN y ^{31}P -RMN evidencian la formación de un aducto temporal con el sustrato.



Algunas señales anchas en ^1H -RMN evidencian la presencia del producto paramagnético (3).



Con el tiempo, el complejo (3) se acumula, inhibiendo el ciclo. Para evitar esto, sería posible agregar un reductor apropiado que permita convertir el exceso de (3) en (2).



El producto esperable de adición oxidativa con Rh(III) pentacoordinado no fue observado, probablemente resulta inviable debido al impedimento estérico introducido por los grupos t-butílicos en el ligando pinza.

Perspectivas

- Uso de diferentes sustratos
- Uso de diferentes solventes
- Cuantificación de 2-fluorobifenilo
- Uso de diferentes ligandos pinza
- Variación de proporciones de KHMDS y de sustrato
- Uso de un reductor para evitar acumulación de (3)
- Aislamiento y caracterización de (3)

Hemos descrito la reacción del complejo coordinativamente insaturado (2) con el sustrato halogenado 2-fluoriodobenceno. El producto inusual de esta adición oxidativa es el complejo de Rh(II) (3) en lugar del producto esperable de Rh(III). Esta reactividad, que proponemos tiene origen en el alto impedimento estérico del centro metálico, conduce a la formación de un nuevo enlace C-C a partir de la activación del benceno y puede ser explotada para la obtención catalítica del producto de acoplamiento, 2-fluorobifenilo. Hasta ahora solamente se han conducido experimentos preliminares, que serán profundizados según lo anteriormente pautado.