

Diss. ETH No. 14143

**Studies of the Structure and Reactivity of
Transition Metal Compounds
through *ab initio* and Hybrid QM/MM
Molecular Dynamics Simulations**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH

For the degree of
DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

Presented by

Alessandra Magistrato

Dottore in Chimica, Università di Perugia

Born August 21, 1973

Citizen of Italy

Accepted on recommendation of

Prof. Dr. Ursula Röthlisberger, Examiner

Prof. Dr. Antonio Togni, Coexaminer

Zürich 2001

Summary

This thesis focuses on the application of *ab initio* (Car-Parrinello) molecular dynamics (AIMD) and hybrid quantum mechanics and molecular mechanics (QM/MM) techniques to the study of the structural, electronic and dynamical properties of a variety of transition metals compounds. A brief summary of the problems considered is given below:

(1) Cis-Trans Isomerization Mechanism in Ditungsten Complexes of Stoichiometry $W_2Cl_4(NHR)_2(PMe_3)_2$.

AIMD simulations have been performed to characterize structural and dynamic properties of the three isomeric forms (trans, *cis-C₂* and *cis-C₁*) of $W_2Cl_4(NHR)_2(PMe_3)_2$. Our calculations show that these three isomeric compounds have very similar ground state properties with the *cis-C₂* isomer being the thermodynamically most stable one. Large differences exist however in their finite temperature behaviour which is dominated by the facile dissociation of the phosphine ligands. In addition to a PMe_3 dissociation/association mechanism a series of different possible isomerization pathways were identified. The most probable alternative pathways involve the hopping of the chlorine ligands within the same coordination sphere or an exchange of PMe_3 between the two tungsten atoms.

(2) Electron-Induced C-S Bond Cleavage in Rhenium and Technetium Thioether Compounds.

The electron-induced C-S bond cleavage reaction in hexathioether complexes of rhenium and technetium of the form $[M(9S3)_2]^{2+}$ (M=Re, Tc and S3= 1, 4, 7 trithiacyclononane) has been studied with *ab initio* MD simulations. Upon reduction, these complexes undergo an instantaneous cleavage of two C-S bonds with subsequent release of ethene. Our MD simulations show the direct dissociation of the reduced form of the rhenium complex at only slightly elevated temperature with an almost simultaneous breaking of the two C-S bonds. A detailed analysis of the electronic structure of the complexes in the oxidized and in the reduced form

suggests the presence of a strong metal donor ability into antibonding C-S orbitals as cause of the facile dissociation.

(3) Electronically and Sterically Induced Distortions in d⁸-Palladium Complexes.

A detailed theoretical investigation of the structural and electronic features of the palladium complexes PdBr(p-NCC₆H₄)(*S*-MeO-Biphep), **1** and PdBr(C₆F₅)(*S*-MeO-Biphep), **2** has been performed. Despite the high similarities in the coordination sphere, the former compound shows marked distortion from a square planar geometry, while the latter exhibits an almost ideal structure. Density functional calculations on a series of systematically varied models of **1** reveal three major components to be responsible for the observed structural distortions: (i) attractive aromatic ring π - π interactions; (ii) electronic stabilization of coplanar aromatic rings in pseudo-trans position and (iii) P-phenyl- and MeO-Biphep phenyl intra-ligand repulsive steric interactions. Moreover, a series of QM/MM studies performed on both complexes demonstrates that an additional π - π stacking interaction in **2** leads the geometry back to a square planar arrangement and that by switching on/off specific π - π stacking interactions it is possible to go back and forth from an ideal coordination geometry.

(4) Ab initio MD and QM/MM Studies of the Palladium-Catalyzed Enantioselective Hydrosilylation of Styrene.

A detailed investigation of the mechanism of the enantioselective hydrosilylation of styrene catalysed by a Pd⁰ complex (generated in situ from dichloro{1-*(R)*-1-*[(S)*-2(diphenylphosphino- κP)]ethyl-3-trimethylphenyl-5-1H-pyrazole- κN }palladium) has been performed through AIMD and hybrid QM/MM calculations. Our calculations show that the reaction proceeds according to a generic Chalk-Harrod mechanism. Along this reaction pathway the most important role is played by an allylic intermediate in which the substrate is coordinated in η^3 -mode to the Pd-center. This calculations show that the allylic intermediate is the key configuration for the determination of the regio and enantioselectivity of the reaction. Based on these results, a computational design of improved catalytic systems has been performed.

Sommario

Tecniche di dinamica molecolare ab initio (Car-Parrinello) e tecniche miste di meccanica quantistica e meccanica molecolare (QM/MM) sono state applicate allo studio delle proprietà strutturali, elettroniche e dinamiche di alcuni complessi di metalli di transizione. Un breve elenco dei problemi affrontati è riportato di seguito.

(1) Meccanismo di Isomerizzazione *cis-trans* di Complessi con Stechiometria $W_2Cl_4(NHR)_2(PMe_3)_2$.

Tecniche di dinamica molecolare sono state applicate allo studio delle proprietà dinamiche e strutturali dei tre isomeri (trans, *cis-C₁* e *cis-C₂*) del complesso $W_2Cl_4(NHR)_2(PMe_3)_2$. Le nostre simulazioni mostrano che allo stato fondamentale i tre isomeri hanno proprietà strutturali molto simili e che l'isomero termodinamicamente più stabile è il *cis-C₂*. Al contrario, le proprietà dinamiche dei tre isomeri sono molto diverse, essendo caratterizzate dalla dissociazione di PMe_3 ad alta temperatura. In alternativa al meccanismo di isomerizzazione che prevede la associazione-dissociazione di PMe_3 sono stati considerati altri possibili meccanismi. Le alternative più probabili coinvolgono un hopping del legante cloro o uno scambio di fosfina tra i due atomi di tungsteno.

(2) Dissociazione del Legame C-S di Tioeteri in Complessi di Renio e Tecnezio.

Simulazioni di dinamica molecolare ab initio sono state applicate allo studio della rottura dei legami C-S in complessi di tecnezio e renio $[M(9S3)_2]^{2+}$ (M=Re, Tc e S3= 1,4,7 tritriaciclono-nano). In presenza di agenti riducenti questi complessi danno luogo alla rottura immediata di due legami C-S con conseguente formazione di una molecola di etene.

Le simulazioni di dinamica molecolare a 350 K mostrano che la dissociazione dei due legami C-S avviene quasi contemporaneamente. Una analisi dettagliata della struttura elettronica dei complessi nello stato ossidato e ridotto indica la presenza di una forte retrodonazione π dagli orbitali occupati t_{2g} del metallo centrale agli orbitali σ^* di antilegame dei leganti quale possibile causa della facile dissociazione dei legami C-S.

(3) Distorsioni in Complessi di Palladio d⁸ Indotti da Effetti Sterici ed Elettronici.

È stato fatto uno studio dettagliato delle proprietà elettroniche e strutturali di due complessi di palladio PdBr(p-NCC₆H₄)(S-MeO-Biphep) **1** e PdBr(C₆F₅)(S-MeO-Biphep) **2**. Nonostante le grandi similitudini nella sfera di coordinazione, il primo complesso presenta distorsioni marcate dalla struttura quadrato planare tipica dei complessi d⁸ di Pd, mentre il secondo complesso presenta una geometria ideale. Utilizzando Density Functional Theory, sono stati fatti una serie di calcoli su **1** includendo o escludendo sistematicamente alcuni leganti. Questi calcoli rivelano che ci sono tre principali cause per questa distorsione: (i) la presenza di interazioni attrattive π - π fra anelli aromatici; (ii) una correlazione elettronica che stabilizza anelli aromatici in posizione pseudo-trans.; e (iii) interazioni steriche fra sostituenti di una fosfina. Inoltre, una serie di calcoli QM/MM sono stati fatti su diversi modelli di **1** e **2**. Questi calcoli rivelano che una ulteriore interazione π - π è responsabile della struttura quadrato planare di **2** e che, trascurando o considerando interazioni π - π tra i vari anelli aromatici dei due complessi, è possibile trasformare la struttura da distorta a planare e viceversa.

(4) Studi di Dinamica Molecolare ab initio e Studi Misti QM/MM della Reazione di Idrosililazione Enantioselettiva dello Stirene Catalizzata da Complessi di Palladio.

Simulazioni di dinamica molecolare ab initio e tecniche miste di meccanica quantistica e meccanica molecolare sono state applicate allo studio del meccanismo di idrosililazione enantioselettiva dello stirene catalizzata da un complesso di palladio. I nostri calcoli dimostrano che la reazione di idrosililazione si svolge in accordo al meccanismo proposto da Chalk e Harrod. Il più importante step del ciclo catalitico è la formazione di un intermedio allilico in cui lo stirene assume una coordinazione η^3 rispetto al Pd. Questo intermedio è responsabile della regioselettività e della enantioselettività della reazione. In base a queste conclusioni è stato creato un nuovo modello di catalizzatore in grado di aumentare la stereoselettività della reazione.