

**José Alberto Lleberia Gómez**

**ESTUDI COMPUTACIONAL DE LA TELOMERITZACIÓ DE L'ISOPRÈ  
CATALITZADA PER COMPLEXOS DE PAL·LADI**

**TREBALL DE FI DE GRAU**

**dirigit pel Dr. Jordi Carbó**

**Grau de Química**



**UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI**

**Tarragona**

**2016**

# Índex

Antecedents .....	3
Abstract .....	3
Objectius .....	4
1. Introducció .....	4
2. Fonaments .....	6
3. Mètodes Computacionals .....	8
4. Discussió de resultats .....	9
4.1 Mecanisme apròtic .....	9
4.2 Mecanisme pràctic .....	34
5. Conclusions .....	52
6. Bibliografia .....	52

## Antecedents

La reacció de telomerització va ser descoberta independentment per Smutny et al. i Takahashi et al. el 1967 mentre treballaven en la dimerització del 1,3-butadiè catalitzada per Pd. Des d'ençà, s'ha empleat molt esforç acadèmic per tal de ampliar tant l'abast com esbrinar els detalls mecanístics de la reacció.

A nivell computacional, es troba que Budzelaar et al. van dur a terme un estudi detallat sobre el possible mecanisme de telomerització del butadiè amb metanol. En aquest, van trobar que la etapa determinant de la regioselectivitat del nucleòfil en el producte era l'addició nucleòfila, i aquesta regioselectivitat es trobava sota control cinètic de tal manera que el producte d'addició lineal es trobava afavorit.

Aquest fet està en concordança amb dades obtingudes experimentalment per Beller et al. i Finn et al. , els quals van dur a terme estudis sobre la reacció de telomerització de l'isoprè amb metanol i amines, respectivament. En ambdós casos, el producte majoritari era el de addició lineal.

Pel cas de l'isoprè, es troba un nou problema de regioselectivitat degut a la manera d'acoblar-se les unitats d'isoprè. Experimentalment, tant Beller et al. com Finn et al. han reportat que la regioselectivitat de l'acoblament d'unitats d'isoprè és altament sensitiva al tipus de lligand emprat.

## Abstract

Experimentally is found that the product resulting from the reaction of telomerisation of isoprene with nucleophiles strongly depends on the proticity of the solvent; therefore this fact is an indicator that the mechanism of the reaction is sensitive to the solvent.

A DFT study has been carried out to explore the possible mechanisms that can take place during the course of the reaction under protic and aprotic conditions. It seems that under aprotic conditions two different mechanism tend to simultaneously operate, the so called zwitterionic mechanism and coordinative mechanism. The zwitterionic mechanism is selective towards the E product, whereas the coordinative mechanism is selective towards the Z product; this fact is in agreement with the experimental fact that an isomèric mixture of E/Z isòmers results under aprotic conditions.

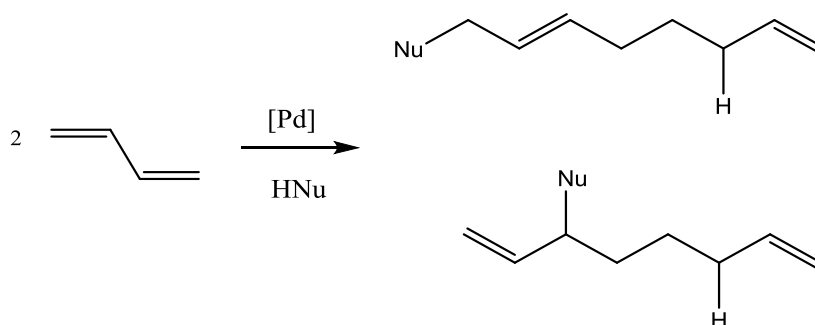
Under protic conditions it has also been found the coexistence of two possible mechanisms, the so called coordinative and non-coordinative mechanisms. The non-coordinative mechanism is selective towards the E product, whereas the coordinative mechanism is selective towards the Z product; this fact is also in agreement with the experimental fact that an isomèric mixture of E/Z isòmers results under protic conditions.

## Objectius

L'objectiu del treball és la determinació dels possibles mecanismes de reacció implicats en la reacció de telomerització de l'isoprè amb amines, emprant com catalitzadors espècies de Pd.

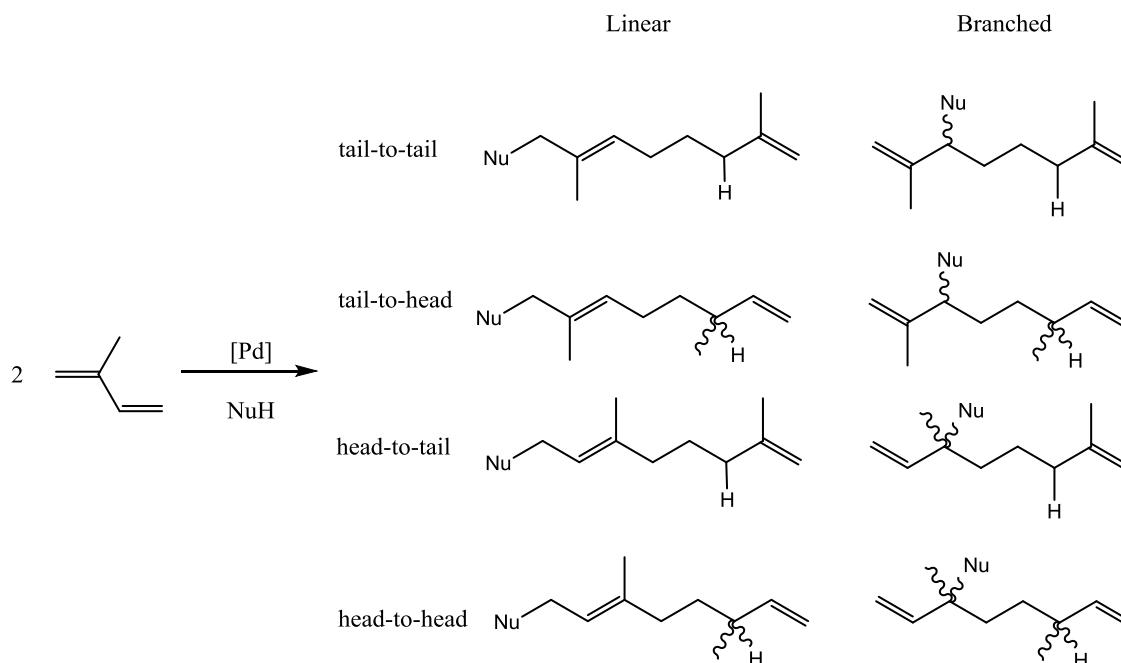
## 1. Introducció

El terme telomerització fa referència a una reacció química que implica dos processos: d'una banda la dimerització de un 1,3 diè, i de l'altra l'addició d'un nucleòfil al dímer. Pel que fa al nucleòfil a emprar, ha de disposar d'un hidrogen potencialment àcidic.



**Figura 1.1** Esquema de la reacció de telomerització del butadiè

Pel cas de l'isoprè, l'esquema de reacció és el que es mostra a la figura 1.2.

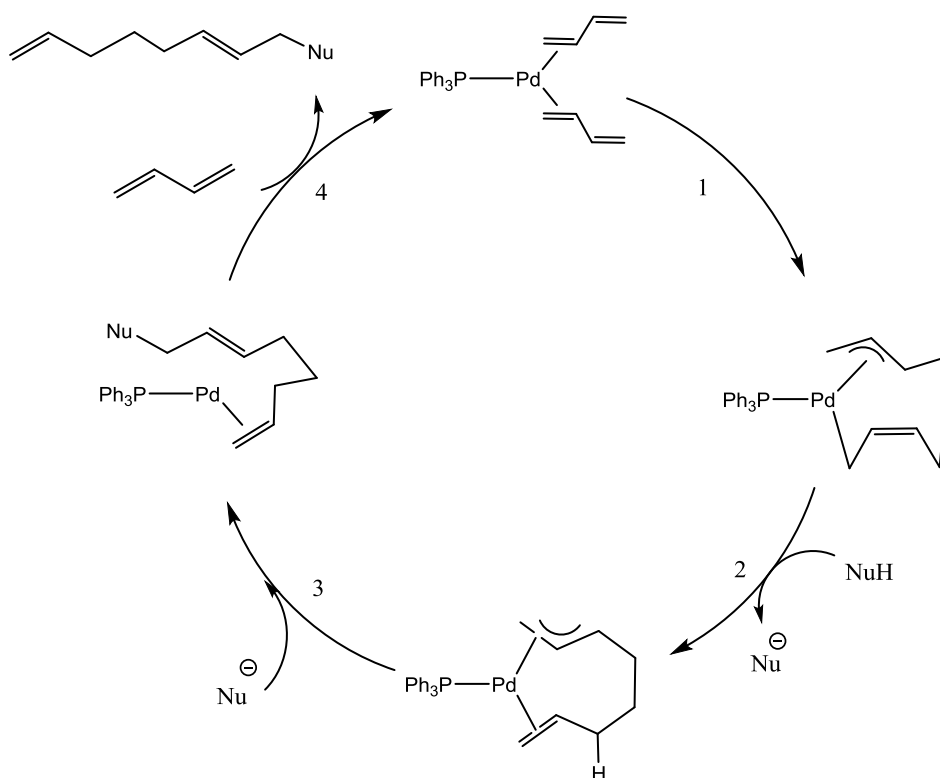


**Figura 1.2** Esquema de la reacció de telomerització de l'isoprè

Tal i com es pot observar en la figura 1.1, pel cas més simple del 1,3-butadiè únicament esdevé un problema de regioselectivitat en la etapa de addició nucleòfila, fet que dóna lloc a dos possibles productes, un lineal i un altre ramificat .

Si es comparen les figures 1.1 i 1.2, es troba que pel cas del l'isoprè la presència del grup metil dóna lloc a un nou problema de regioselectivitat a l'hora de acoblar-se dos molècules d'isoprè, fet que incrementa la possibilitat de productes de la reacció<sup>1</sup>.

Pel que fa al mecanisme de reacció, es troba que el cycle catalític està compost per 4 etapes, les quals es troben representades en la figura 1.3:

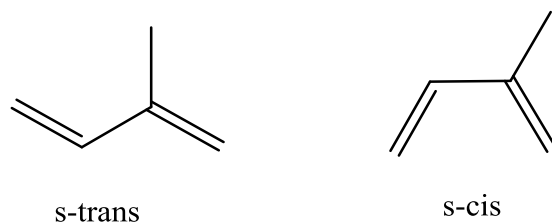


**Figura 1.3** *Cicle catalític per a la reacció de telomerització del butadiè*

A continuació es descriu el fonament de cada etapa:

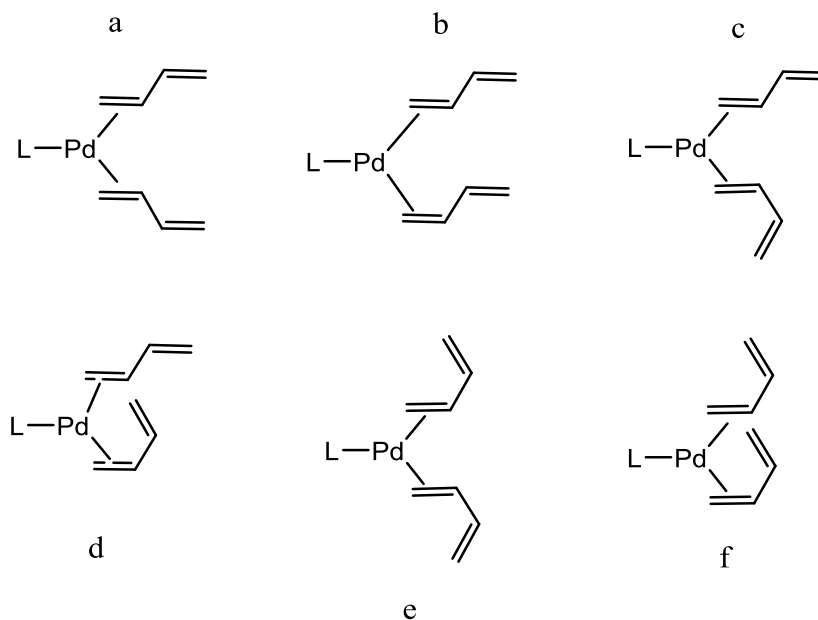
1. Acoblament oxidant: implica la dimerització de dues molècules d'isoprè.
2. Protonació: implica la protonació del dímer per part del nucleòfil pròtic.
3. Addició Nucleòfila : implica la funcionalització del dímer amb el nucleòfil.
4. Descoordinació: implica l'alliberació del producte.

A part de problemes de regioselectivitat en la reacció de telomerització, també esdevenen problemes conformationals; això és degut al fet, que els 1,3-diens poden adoptar dos possibles conformacions a causa de la rotació de l'enllaç simple, tal i com es mostra a la figura 1.4.



**Figura 1.4** Estructures moleculars del s-cis i s- trans isoprè

Si s'analitza la figura 1.3, es pot contemplar que en la primera etapa del cicle hi ha la intervenció de espècies organometàliques de pal·ladi que contenen dos molècules de isoprè. Tenint en compte que els 1,3-diens poden adoptar dues possibles conformacions, i que a més cada molècula de 1,3-diè es pot disposar en dues cares diferents, es troben 6 possibles conformacions que poden participar en el cicle, tal i com es mostra en la figura 1.5.



**Figura 1.5** Possibles confòrmers de la reacció de telomerització de l'isoprè

## 2. Fonaments

Si es considera un sistema poliatòmic de  $m$  electrons i  $N$  nuclis, es troba que la energia clàssica d'aquest sistema és descrita per la següent expressió:

$$E_{\text{TOT}} = \underbrace{\sum \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}}}_{E_{\text{Nuc}}} - \underbrace{\sum \frac{Q_i q_j}{r_{ij}} + \sum \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum \frac{1}{2} m_e v_i^2}_{E_{\text{elec}}} = E_{\text{Nuc}} + E_{\text{elec}}$$

**Figura 2.1** Eqüació clàssica de la energia total d'un sistema poliatòmic.

El primer terme de la equació recollida per la figura 2.1 representa la energia de repulsió entre nuclis, el segon terme representa la energia d'atracció entre nuclis i electrons, el tercer terme representa la energia de repulsió entre electrons i el quart terme representa la energia cinètica electrònica.

Tots els termes de l'expressió anterior depenen paramètricament de les coordenades nuclears relatives ( $r_{ij}$ ); per tant, es troba que la energia total del sistema també dependrà paramètricament de les coordenades nuclears relatives.

Es troba que la energia total no depèn de totes les coordenades nuclears, si no que depèn del nombre de coordenades necessàries per definir la geometria molecular ( $3N-6$  coordenades per molècules no lineals). Per tant es troba que:

$$E_{\text{TOT}} = f(q_1, q_2, \dots, q_{3N-6})$$

**Figura 2.2** Dependència de la energia respecte les coordenades nuclears.

Conseqüentment, la representació de la energia d'un sistema poliatòmic dona lloc a una hipersuperfície (superfície multidimensional) d'energia potencial.

Pel que fa al mecanisme pel que té lloc una reacció química, es troba que està comprès per les espècies de menor energia situades entre reactius i productes. Per tant, no ens interessa tota la hipersuperfície d'energia potencial, només ens interessa analitzar els punts estacionaris.

Es poden trobar dos tipus de punts estacionaris en la hipersuperfície d'energia potencial:

Mínims: es tracten de punts que compleixen les següents condicions matemàtiques recollides en la figura 2.3. Els mínims de la hipersuperfície d'energia potencial representen reactius, productes i intermedis del mecanisme de reacció.

$$\frac{\partial E_{\text{TOT}}}{\partial q_i} = 0 ; \frac{\partial^2 E_{\text{TOT}}}{\partial q_i^2} > 0$$

**Figura 2.3** Condicions matemàtiques que aconsegueixen els mínims.

Punts de sella: es tracten de punts que compleixen les condicions matemàtiques recollides per la figura 2.4. Els punts de sella són mínims en totes les direccions, excepte en la direcció que connecta reactius i productes; en aquesta direcció es tracten de màxims. Els punts de sella representen els diversos estats de transició que poden transcórrer durant la reacció.

$$\frac{\partial E_{\text{TOT}}}{\partial q_i} = 0 ; \frac{\partial^2 E_{\text{TOT}}}{\partial q_{i \neq j}^2} > 0 ; \frac{\partial^2 E_{\text{TOT}}}{\partial q_j^2} < 0$$

**Figura 2.4** Condicions matemàtiques que aconsegueixen els punts de cella.

A la pràctica, per tal de analitzar la hipersuperfície d'energia potencial en busca de punts estacionaris, es recorren a algorismes. Alguns dels més emprats freqüentment són els següents:

Mètode de Newton – Rapson: es tracta d'un algorisme emprat per a la determinació de mínims de la hipersuperfície d'energia potencial. El fonament del mètode consisteix en produir variacions de les coordenades nuclears en el sentit en el que el gradient energètic tendeix a zero. L'algorisme s'atura quan la variació de les coordenades nuclears és petita i quan es troba en una regió on el gradient és proper a zero.

Quadratic synchronous transit: es tracta d'un algorisme emprat per a la determinació de estats de transició. El fonament del mètode consisteix en traçar una paràbola que connecti reactius i productes i, un cop traçada, l'algorisme s'encarrega de trobar el punt de màxima energia.

### 3. Mètodes Computacionals

Recentment, Budzelaar et al. van publicar un estudi computacional sobre la reacció de telomerització del butadiè amb metanol<sup>2</sup>. Una part de l'estudi va consistir en la optimització de geometries dels intermedis implicats en el cicle catalític; com que estructuralment el butadiè i l'isoprè únicament es diferencien en la presència d'un grup metil, es va optar per aprofitar aquestes estructures i modificar-les substituint un dels hidrogens vinílics centrals del butadiè per un grup metil. Amb la metodologia anterior es va aconseguir estalviar temps en la preparació de les geometries de les espècies que intervenen en el cicle catalític.

Tots els càlculs han sigut realitzats amb el software Gaussian09.<sup>3</sup> El funcional seleccionat ha sigut el M06, desenvolupat per Truhlar et al.<sup>4</sup> Els electrons interns dels àtoms de Pd i P han sigut descrits emprant el pseudopotencial lanl2dz, i les seves funció de base doble z associades per descriure els seus electrons externs.<sup>5</sup> Per descriure els electrons dels àtoms de C,N,H i O s'ha fet ús de la funció de base 6-31G(d,p).<sup>6</sup>

Juntament amb el càlcul de optimització estructural es va dur a terme el càlcul de freqüències dels intermedis de reacció per tal de verificar si es tractaven de mínims o punts de cella i per tal de calcular les correccions tèrmiques per les propietats termodinàmiques d'interès (entalpia i energia lliure de Gibbs) a 25 °C i 1 atm en fase gas.



Per que fa a l'efecte de solvent, en primera instància es va decidir no considerar-lo amb la finalitat de simplificar els càlculs, no obstant això, a causa que algunes espècies disposaven d'elevades energies lliures de Gibbs, es va decidir considerar-lo finalment per tal d'analitzar si aquest paràmetre té un efecte important a l'hora d'estabilitzar-les. Per tal de tenir en compte els efectes de solvent en les energies de les espècies es va fer ús del mètode Polarizable Continuum Model (PCM).<sup>7</sup>

## 4. Discussió de resultats

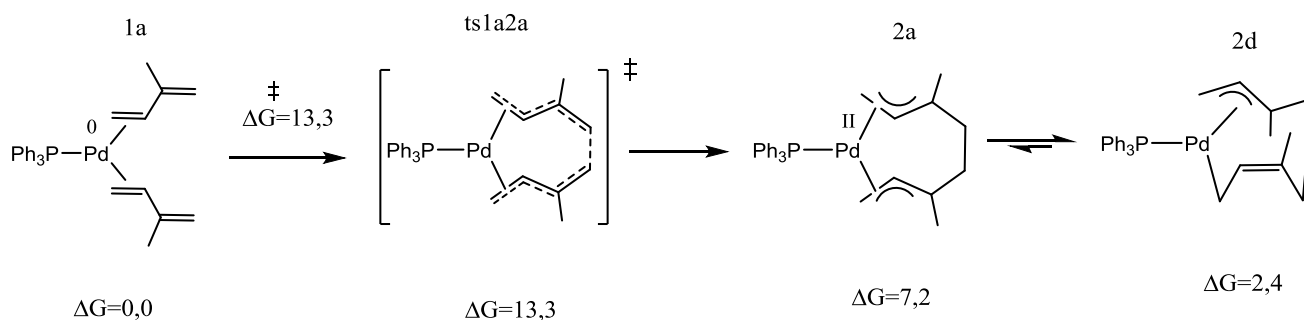
Els solvents es poden classificar segons la seva facilitat per cedir protons com a pròtics o apròtics. Experimentalment, es troba que el mecanisme pel que té lloc la reacció és funció de la proticitat de disolvent que s'empra; els solvents apròtics donen lloc al mecanisme apròtic, mentre que els solvents pròtics donen lloc al mecanisme pròtic.

### 4.1. Mecanisme apròtic

És el mecanisme que té lloc quan s'empra un solvent apròtic, és a dir, un solvent que no té tendència a cedir protons al medi de reacció. Per tal de dur a terme l'estudi del mecanisme apròtic s'ha considerat com a solvent apròtic model la dimetilamina.

#### 4.1.1. Etapa 1: Acoblament oxidant

La reacció d'acoblament oxidant és la primera etapa que té lloc; es tracta d'una etapa que tant el mecanisme pròtic com apròtic tenen en comú. Consisteix en l'acoblament de dues molècules d'isoprè al mateix temps que l'estat d'oxidació del Pd passa de 0 a II, tal i com es mostra a la figura 4.1. Aquesta etapa és la determinant de la posició relativa entre els 2 grups metils en el producte final, és a dir, es tracta de la etapa determinant de la regioselectivitat HH, HT, TH, TT.



**Figura 4.1** Esquema de la etapa d'acoblament oxidant pel regioisòmer head-to-head.

Tal i com s'ha presentat a la introducció, hi ha 6 possibles conformacions per a l'intermedi 1, no obstant això aquesta primera etapa no es durà a terme per cadascuna d'elles; només es durà a terme per aquelles conformacions més afavorides.

Per tal d'esbrinar quines són aquestes conformacions més afavorides, es va decidir dur a terme un anàlisi regioisomèric per a cada conformació, és a dir, un estudi sobre la

energia relativa entre els regioisòmers 1x HH, HT, TT. D'aquest estudi, es va obtenir que les conformacions més afavorides eren la a i la d; pel que fa a la regioisomeria, es va obtenir que la disposició head-to-head és la més afavorida.

Com que l'objectiu del treball és determinar els possibles mecanismes generals pels que pot transcórrer la reacció de telomerització de l'isoprè, es va optar per escollir únicament el regioisòmer head-to-head per tal de dur a terme els estudis mecanístics, ja que es tracta de l'isòmer energèticament més afavorit en la etapa d'acoblament oxidant.

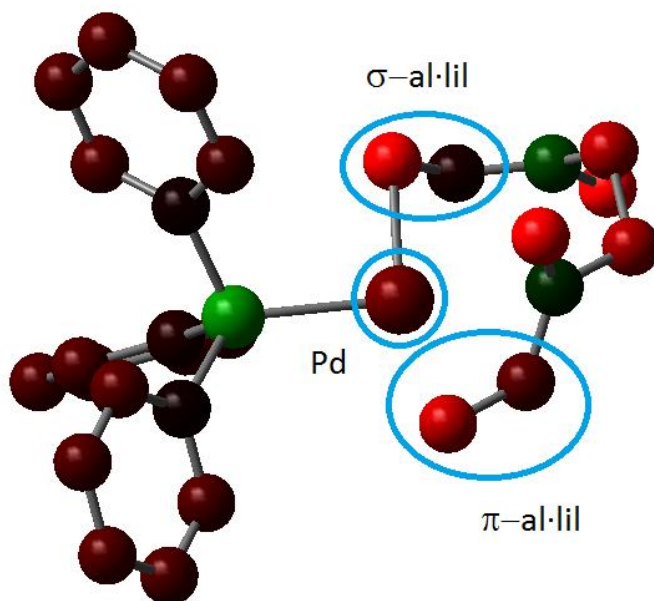
Espècie	$\Delta G$ (kcal/mol)	$\Delta H$ (kcal/mol)
1aHH	0,00	0,00
Ts1a2aHH	13,32	11,17
2aHH	7,21	5,90
2dHH	2,44	-1,17

**Tauleta 4.1** Resultats termodinàmics obtinguts de l'estudi de la etapa de acoblament oxidant.

D'acord amb la taula 4.1, des del punt de vista cinètic es troba que la barrera d'activació és de 13,32 kcal/mol, és a dir, la barrera d'activació és petita i per tant aquesta etapa no es tracta de la determinant de la velocitat.

Des del punt de vista termodinàmic, es troba que la reacció d'acoblament oxidant es tracta d'una reacció lleugerament endergònica; com que la energia lliure de Gibbs és petita, la reacció tendirà a donar-se sota condicions de reversibilitat.

El producte resultant de la etapa d'acoblament oxidant es tracta de l'intermedi 2dHH; conseqüentment aquesta serà la espècie inicial que experimentarà la segona etapa de la reacció. Per tal de saber com evolucionarà aquesta espècie, es va analitzar la distribució de càrregues dels àtoms que la constitueixen.



**Figura 4.2** Distribució de càrregues dels àtoms que formen l'intermedi 2dHH en la que s'han omès els àtoms d'hidrogen.

En la figura 4.2, els àtoms amb càrrega més positiva es mostren en color verd, mentre que els àtoms amb càrrega més negativa en color vermell; els àtoms que disposen d'una càrrega pròxima a zero es mostren amb color negre.

En la imatge es pot observar com els enllaços terminals C-C al·lílics es troben polaritzats; també es pot observar com el centre de Pd té una càrrega negativa considerablement inferior a les dels carbonis al·lílics més propers, és a dir, es pot considerar un centre electròfil en referència als carbonis més electronegatius.

Des del punt de vista químic, aquestes tres regions són les més reactives de la espècie 2dHH, i consegüentment, teòricament és d'esperar que la reacció evolucioni per una d'aquestes regions per tal de iniciar la segona etapa de reacció. No obstant això, d'aquests tres punts reactius es va decidir no considerar la regió sigma al·lílica a causa que experimentalment s'observa que l'addició de l'amina és regioselectiva vers la regió pi al·lílica.

Quanta a la reacció, es considera que es fa ús de dimetilamina en excés, isoprè i quantitats catalítiques de Pd i de trifenilfosfina. Pel que fa a la dimetilamina, es troba que realitzarà tant el paper de solvent com de reactiu. En el seu paper com a reactiu, trobem que la amina actuarà com a nucleòfil, de tal manera que el seu parell d'electrons no enllaçant pot actuar de dues formes:

a) Atacar l'extrem terminal pi al·lílic per tal de dur a terme una addició nucleòfila de l'amina.

b) Atacar al centre de Pd per tal de dur a terme la coordinació de l'amina.

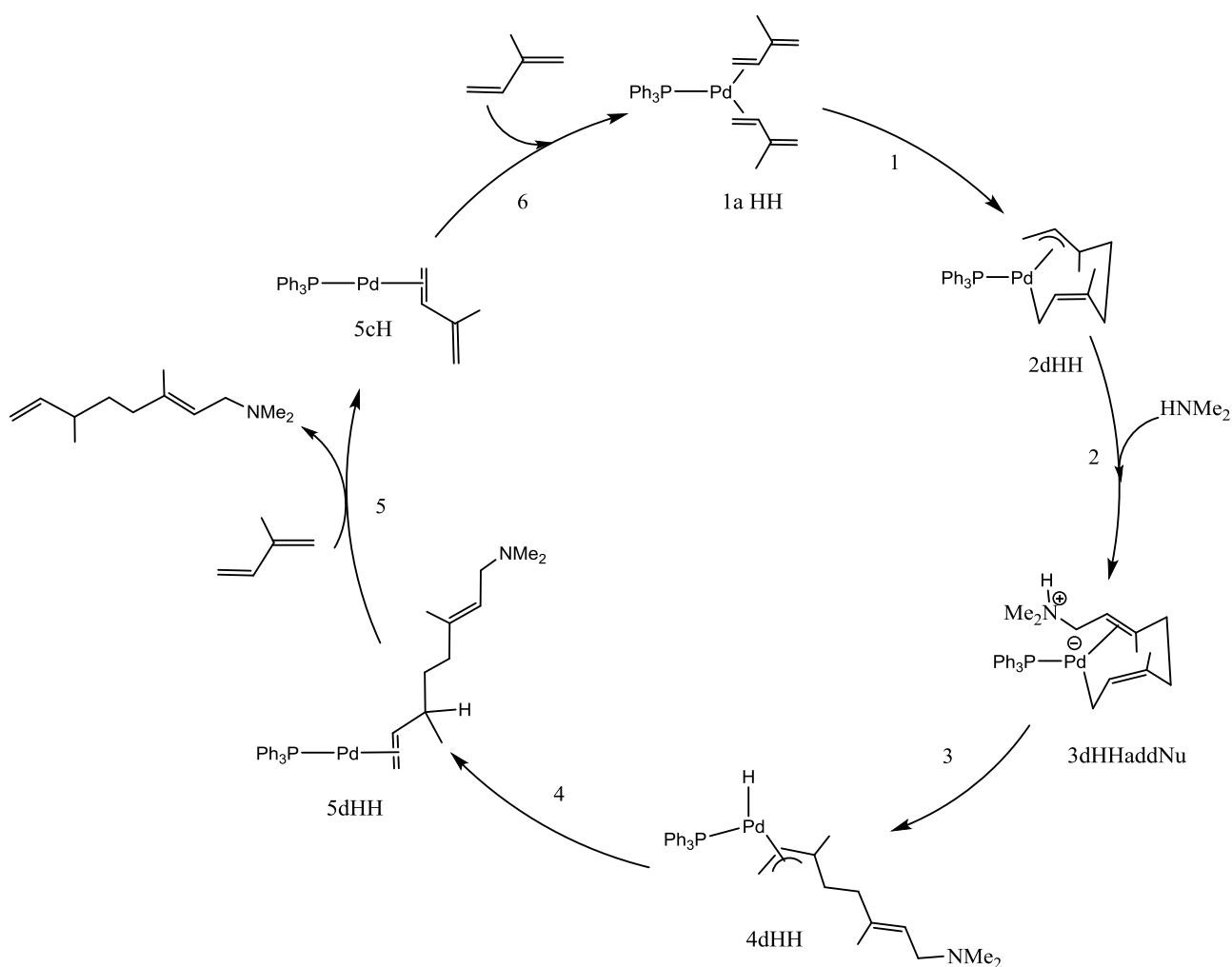
En conseqüència, es troba que en funció de la regió on ataquí l'amina, trobem diferents mecanismes:

a) Mecanisme zwiteriònic

b) Mecanisme coordinatiu

#### 4.1.2. Mecanisme zwiteriònic

És el mecanisme que es duu a terme quan la etapa 2 es tracta de l'addició nucleòfila de l'amina a l'extrem terminal pi al·lílic.



**Figura 4.3** Cicle catalític del mecanisme zwiteriònic.

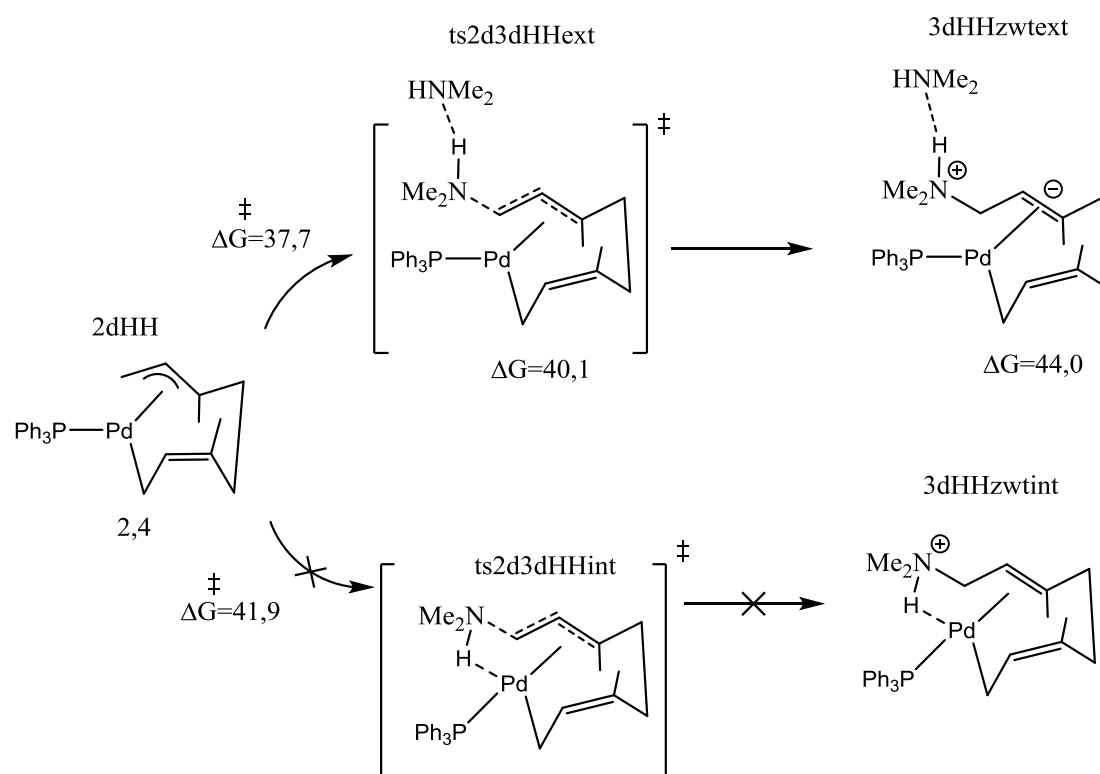
D'acord amb la figura 4.3, el mecanisme zwitteriònic consta de 6 etapes:

1. Acoblament oxidant
2. Addició nucleòfila
3. Protonació
4. Eliminació reductora
5. Descoordinació
6. Regeneració del catalitzador

A continuació, es presenta l'estudi de cada etapa exceptuant el de l'acoblament oxidant, el qual ha sigut descrit amb anterioritat.

#### 4.1.2.1. Etapa 2: Addició Nucleòfila

L'esquema de reacció de la segona etapa del mecanisme zwitteriònic es mostra a continuació:



**Figura 4.4** Esquema de la etapa d'addició nucleòfila del mecanisme zwitteriònic.

Tal i com es pot observar a la figura 4.4, aquesta etapa consisteix en l'addició nucleòfila de la dimetilamina en l'extrem terminal pi al·lílic per tal de donar lloc a un zwitteriò. El grup pi al·lílic té dues cares amb entorns químics diferents: la interior, que es caracteritza per trobar-se coordinada amb el centre de Pd, i la exterior.

Conseqüentment, la dimetilamina pot dur a terme el procés d'addició nucleòfila a través de dues maneres: atacant per la cara exterior o per la cara interior.

L'atac de la dimetilamina per la cara exterior implica l'assistència d'una segona molècula de dimetilamina per tal de dur a terme el procés d'addició nucleòfila, mentre

que si l'addició nucleòfila es duu a terme per la cara interior el Pd és l'encarregat d'assistir el procés.

Tant en un cas com en l'altre, sembla ser necessària la presència d'una espècie química electronegativa que assisteixi el procés d'addició nucleòfila. Això possiblement és degut al fet que el producte d'addició nucleòfila en ambdós casos és un zwitterió, un espècie química amb càrrega neta neutra però que presenta focus de càrregues positives i negatives sobre regions diferents; aquesta separació de càrregues fa als zwitterions espècies amb elevada energia, és a dir, inestables. Per tal d'estabilitzar la càrrega positiva localitzada sobre l'àtom de nitrogen, possiblement és necessària la presència d'una segona espècie química; en el cas de l'addició nucleòfila via cara exterior la estabilització s'aconsegueix a través d'interacció mitjançant pont d'hidrogen entre el nitrogen de la dimetilamina assistent i l'hidrogen de l'amina quaternària mentre que en el cas de l'addició nucleòfila via cara interior l'estabilització s'aconsegueix a través d'una interacció electrostàtica entre el centre de Pd carregat negativament i el protó de l'amina quaternària.

Espècie	$\Delta G$ (kcal/mol)	$\Delta H$ (kcal/mol)	$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)	$E_{elec}$ (kcal/mol)
2dHH	2,44	-1,17	-	-
Ts2d3dHHext	40,08	22,24	37,7	16,83
Ts2d3dHHint	44,33	27,45	41,9	-
3dHHzwtext	44,00	24,75	-	16,43

**Taula 4.2** Resultats obtinguts de l'estudi de la etapa d'addició nucleòfila.

Tal i com es pot observar en la taula 4.2, la barrera d'activació per l'addició nucleòfila via cara externa és  $\Delta G = 4,25$  kcal/mol inferior respecte l'atac per la cara interna; a causa de la gran diferència energètica entre barreres d'activació, es troba que principalment es durà a terme l'addició nucleòfila via cara externa.

Des del punt de vista termodinàmic, la reacció d'addició nucleòfila es tracta d'un procés altament endergònic ( $\Delta G = 46,44$  kcal/mol) i endotèrmic ( $\Delta H = 25,92$  kcal/mol). Conseqüentment, la reacció no tendirà a donar-se espontàniament.

Des del punt de vista cinètic, es troba que la barrera d'activació de la reacció és de 37,7 kcal/mol. El valor d'aquesta barrera d'activació és el més elevat del cicle catalític i, conseqüentment, aquesta etapa es tracta de la determinant de la velocitat. Possiblement, des del punt de vista químic, això és degut al fet que com a producte d'addició nucleòfila es dona lloc a un zwitterió.

Finalment, segons la taula 4.2 es pot observar com l'intermedi 3dHHzwtext té una energia lliure de Gibbs superior respecte la de l'estat de transició.

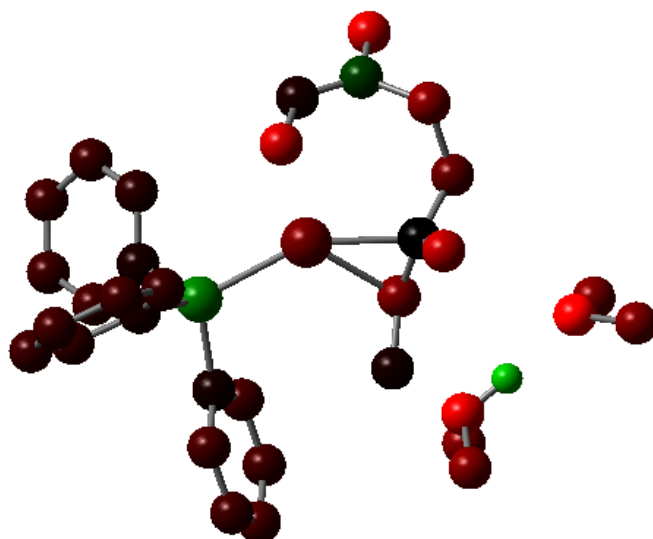
No obstant això, per definició, un estat de transició es tracta de la espècie de major energia situada entre el camí que uneix reactius i productes; per tant es té que  $E(\text{TS}) > E(\text{intermedi})$ .

El fet que  $\Delta G(\text{intermedi}) > \Delta G(\text{TS})$  és degut a que tots els punts estacionaris són calculats en la hipersuperfície d'energia electrònica, i no en la hipersuperfície d'energia lliure de Gibbs. Si es comparen els valors d'energies electròniques de ambdós espècies, es troba que l'intermedi és 0,37 kcal/mol més estable que l'estat de transició; conseqüentment, s'acompleix la condició  $E(\text{TS}) > E(\text{intermedi})$ . Conseqüentment, es troba que el mètode emprat pel càlcul de propietats termodinàmiques a partir de la energia electrònica no modela correctament els sistemes amb separació de càrrega.

Com que els valors de la energia electrònica de l'estat de transició i del zwitteriò són molt semblants, teòricament és esperable que els valors de les energies lliures de Gibbs també siguin similars; s'ha considerat aquesta aproximació per tal de representar el perfil de reacció que es presenta al final de l'apartat referent al mecanisme apròtic zwitteriònic.

#### 4.1.2.2. Etapa 3: Protonació

L'intermedi és el producte de la etapa 2 i, per tant, és la espècie que inicia la etapa 3. Per tal d'evaluar com evolucionarà el zwitteriò, s'analitza la distribució de càrregues àtomiques d'aquest intermedi.

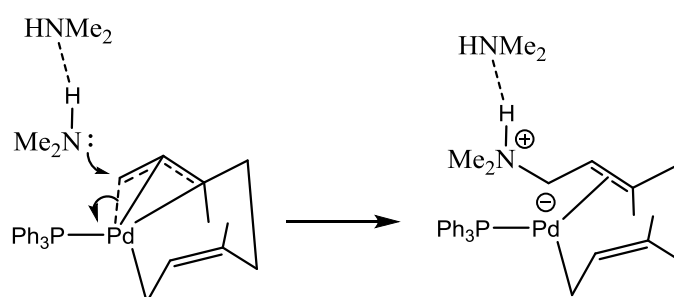


**Figura 4.5** Distribució de càrregues àtomiques de la espècie zwitteriònica; tots els àtoms d'hidrogen han sigut omesos excepte el protó de l'amina quaternària.

En la representació de distribució de càrregues atòmiques, els àtoms carregats més positivament es troben representats amb color verd, mentre que els carregats més negativament amb color vermell; els àtoms amb càrrega nul·la es representen en negre.

Tal i com es pot observar en la figura 4.5, el protó que forma part de l'amina quaternària és el que disposa de més càrrega positiva; aquest constitueix la regió zwitteriònica carregada positivament.

L'addició nucleòfila implica la descoordinació del carboni pi al·lílic terminal per tal de donar lloc a un doble enllaç C-C amb configuració E coordinat al centre de Pd, tal i com es mostra en la figura 4.5.



**Figura 4.6** Esquema del moviment electrònic que implica la etapa d'addició nucleòfila.

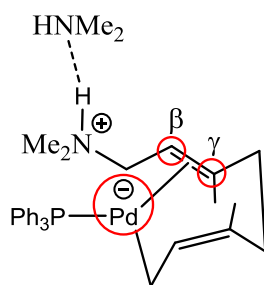
D'acord amb la figura 4.6, la càrrega negativa del zwitteriò quedaria deslocalitzada entre el centre de Pd i el doble enllaç C-C; aquest fet concorda amb els resultats de la distribució de càrregues atòmiques.

Tal i com s'ha comentat anteriorment, la separació de la càrrega positiva i negativa en regions diferents causa que el zwitteriò sigui una espècie d'elevada energia i, per tant, inestable.

Conseqüentment, per tal d'estabilitzar-se, el zwitteriò tendirà a evolucionar de tal manera que tant la càrrega positiva com negativa quedin localitzades en la mateixa regió molecular en forma d'enllaç. Tenint en compte aquesta consideració, teòricament es troba que el mecanisme pel qual el zwitteriò tendirà a estabilitzar-se serà a través de la transferència del protó de l'amina quaternària a un dels centres implicats en la deslocalització de la càrrega negativa. Per tant, trobem tres vies per les quals el zwitteriò pot evolucionar:

- Protonació del carboni  $\beta$
- Protonació del carboni  $\gamma$
- Protonació del centre de Pd

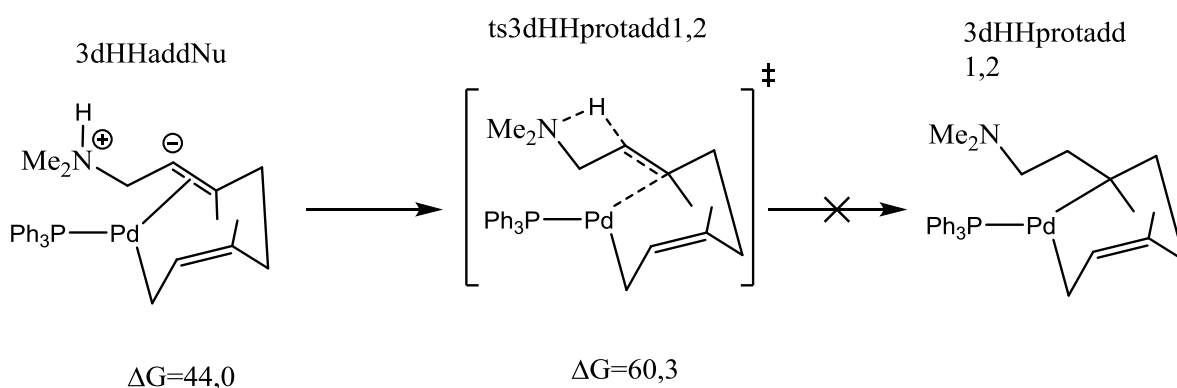




**Figura 4.7** Estructura de l'espècie zwitterònica 3dHHzwtext; els centres més nucleòfils es troben ressaltats amb cercles vermells.

#### 4.1.2.3. Via a) : Protonació del carboni $\beta$

L'esquema d'aquesta via es representa a continuació:



**Figura 4.8** Esquema de la via de protonació a).

Tal i com es representa en la figura 4.8, aquesta via consisteix en la protonació del carboni beta respecte el grup amina quaternària; aquest procés transcorre a través d'un estat de transició de 4 baules.

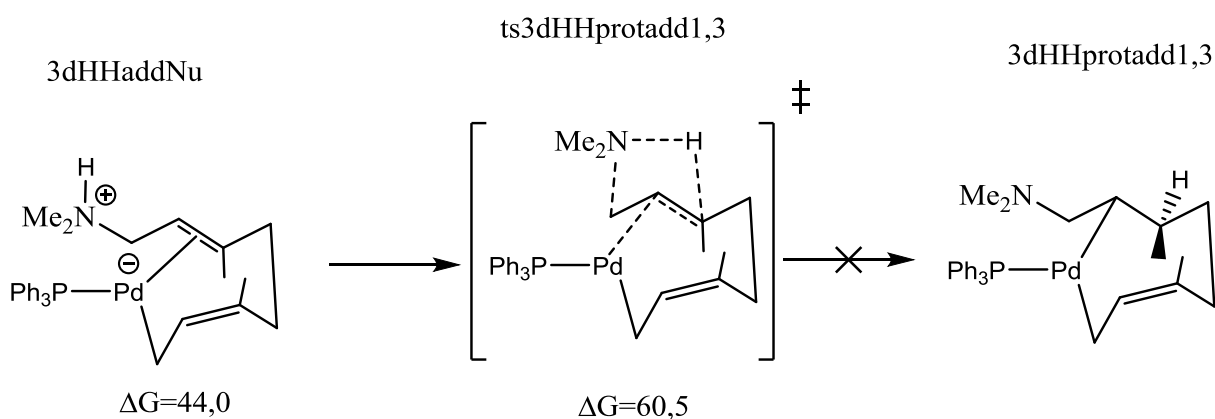
Espècie	$\Delta G$ (kcal/mol)	$\Delta H$ (kcal/mol)
3dzwHHext	44,00	24,75
ts3dHHprotadd1,2	60,31	45,38
3dHHprotadd1,2	20,70	3,96

**Taula 4.3** Resultats obtinguts de l'estudi de la via de protonació a).

D'acord amb els resultats de la taula 4.3, des del punt de vista cinètic es troba que l'estat de transició que dona lloc a la subetapa de protonació té una energia lliure de Gibbs molt elevada, fet que és indicatiu que possiblement la reacció de protonació no tingui tendència a donar-se a través d'aquesta via.

#### 4.1.2.4. Via b) : Protonació del carboni $\gamma$

L'esquema d'aquesta via es representa a continuació:



**Figura 4.9** Esquema de la via de protonació b).

Tal i com es mostra en la figura 4.9 , aquesta via consisteix en la protonació del carboni  $\gamma$  respecte el grup amina quaternària, i transcorre a través d'un estat de transició de 5 baules .

Espècie	$\Delta G$ (kcal/mol)	$\Delta H$ (kcal/mol)
3dzwtHHext	44,00	24,75
ts3dHHprot1,3add	60,52	45,07
3dHHprot1,3add	11,05	-6,36

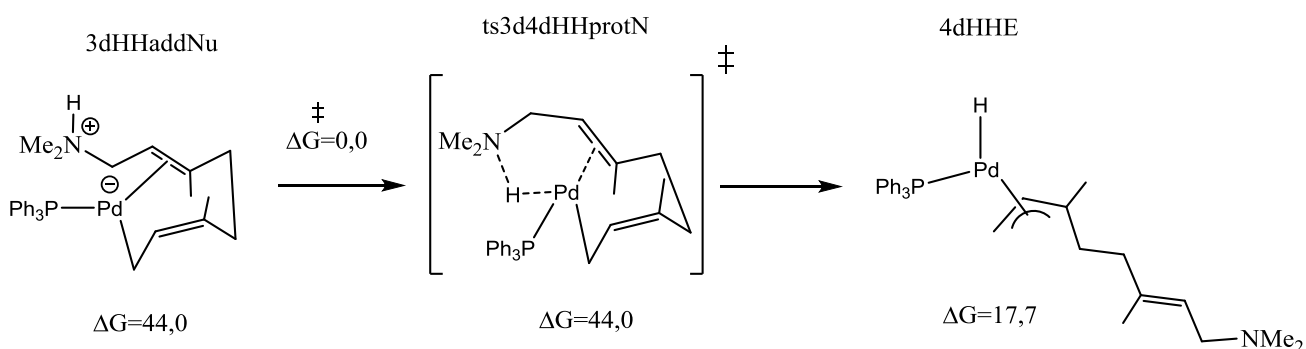
**Taula 4.4** Resultats obtinguts de l'estudi de la via b).

D'acord amb la taula 4.4, des del punt de vista cinètic, es troba que la l'estat de transició que dona lloc a la via té una energia lliure de Gibbs molt elevada,

comparable a la de la via a); conseqüentment, es troba que la reacció no tendirà a evolucionar per aquesta via.

#### 4.1.2.5. Via c) : Protonació del centre de Pd

L'esquema d'aquesta via es representa a continuació:



**Figura 5.1** Esquema de la via de protonació c).

Tal i com es pot contemplar en la figura 5.1, la via consisteix en la transferència del protó de l'amina quaternària al centre de Pd, procés que es duu a terme a través d'un estat de transició de 5 baules. Posteriorment a la protonació, es troba que el doble enllaç C-C amb configuració E tendeix a descoordinar-se; per tal de suplir la vacant coordinativa deixada pel doble enllaç anterior, el grup Z-sigma al·lil tendeix a coordinar-se al centre de Pd de manera Z-pi al·lilica

Espècie	$\Delta G$ (kcal/mol)	$\Delta H$ (kcal/mol)	$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)
3dzwHHext	44,00	24,75	-
ts3d4dHHprotN	43,97	25,69	0,03
4dHHE	17,72	1,69	-

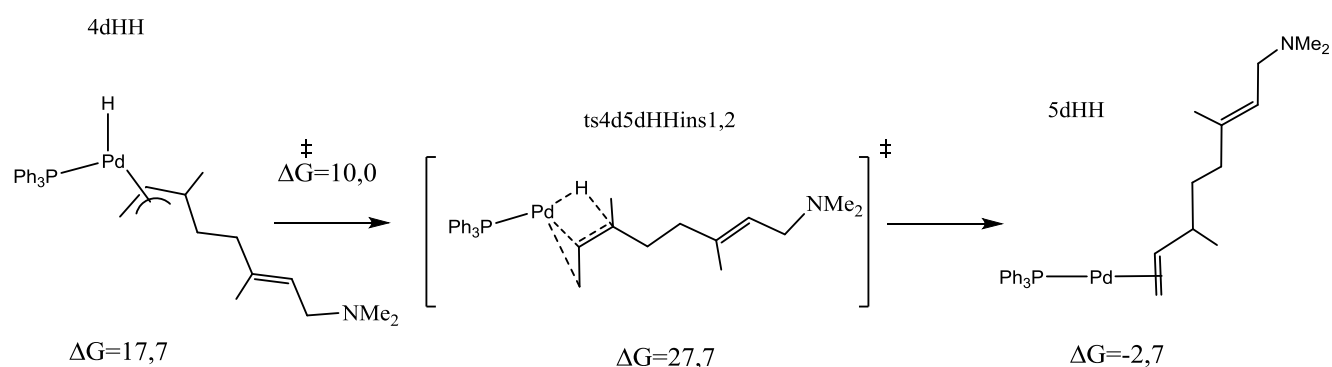
**Taula 4.5** Resultats obtinguts de l'estudi de la via de protonació c).

D'acord amb la taula 4.5, des del punt de vista cinètic, es troba que la barrera d'activació de la etapa és pràcticament nul·la; conseqüentment, aquesta etapa es durà a terme sense cost energètic i, per tant, no és determinant de la velocitat. De les tres vies possibles que poden donar lloc a la protonació, aquesta és la que disposa d'una barrera d'activació inferior i, conseqüentment, la més viable.

Des del punt de vista termodinàmic, es troba que la reacció és altament exergònica i exotèrmica; conseqüentment es troba que la reacció tindrà lloc espontàniament amb alliberació d'energia en forma de calor.

#### 4.1.2.6. Etapa 4: eliminació reductora

L'esquema d'aquesta via es representa a continuació:



**Figura 5.2** Esquema de la etapa de eliminació reductora.

Tal i com es pot observar en la figura 5.2, aquesta etapa consisteix en la protonació del carboni al·lilic beta intern respecte el Pd, la qual transcorre a través d'un estat de transició de 4 baules. Aquesta etapa implica una disminució tant de l'estat d'oxidació (Pd(II)  $\rightarrow$  Pd(0)) com de l'índex de coordinació (IC=4  $\rightarrow$  IC=2) del Pd en dues unitats.

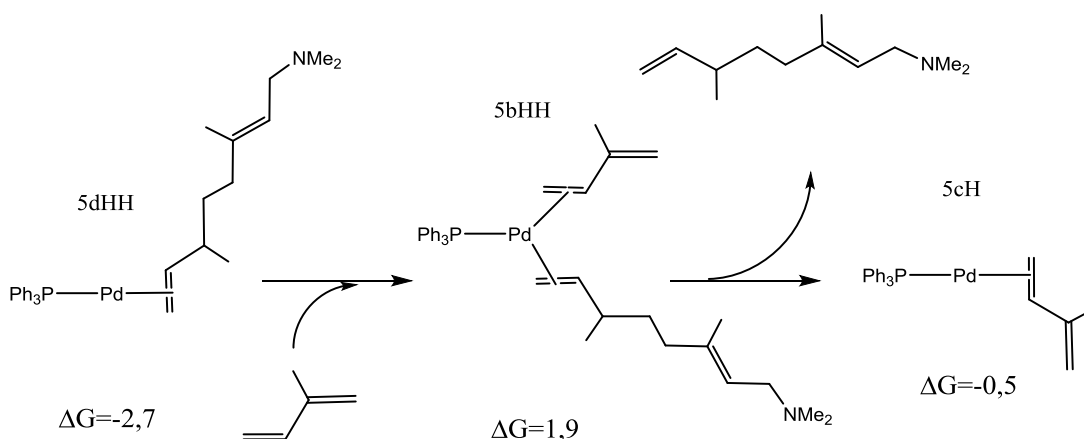
Espècie	$\Delta G$ (kcal/mol)	$\Delta H$ (kcal/mol)	$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)
4dHHE	17,72	1,69	-
Ts4d5dHHins1,2E	27,72	10,92	10,00
5dHHE	-2,74	-16,34	-

**Taula 4.6** Resultats obtinguts de l'estudi de la etapa de eliminació reductora.

D'acord amb la taula 4.6, des del punt de vista termodinàmic es troba que es tracta d'una reacció altament exotèrmica i altament exergònica; conseqüentment aquesta etapa tendirà a donar-se de manera espontània amb alliberació d'energia en forma de calor. Des del punt de vista cinètic la barrera d'activació d'aquesta etapa és baixa i, conseqüentment, no es tractarà de la etapa determinant de la velocitat.

#### 4.1.2.7. Etapa 5: Descoordinació

L'esquema d'aquesta via es representa a continuació:



**Figura 5.3** Esquema de la etapa de descoordinació

Tal i com s'observa a la figura 5.3, aquesta etapa consta de dues subetapes: inicialment una subetapa que consisteix en la coordinació d'una molècula d'isoprè, i posteriorment una segona subetapa que consisteix en la descoordinació del diè funcionalitzat amb el grup dimetilamina.

Espècie	$\Delta G$ (kcal/mol)	$\Delta H$ (kcal/mol)
5dHHE	-2,74	-16,34
5bHHE	1,90	-23,34
5cH	-0,54	13,91

**Taula 4.7** Resultats obtinguts de la etapa de descoordinació.

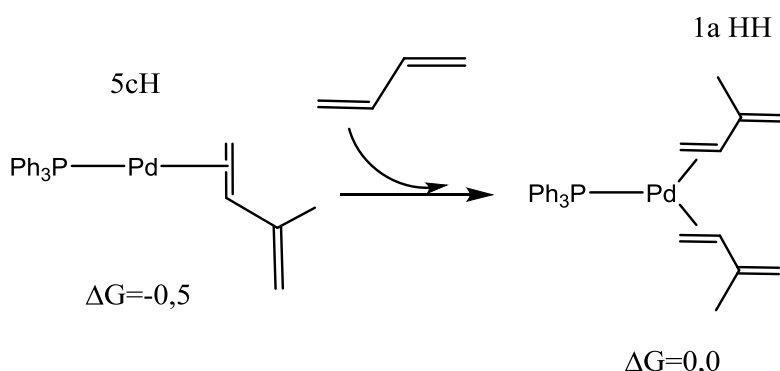
D'acord amb els resultats de la taula 4.7, des del punt de vista termodinàmic es troba que la subetapa de coordinació de l'isoprè es tracta d'un procés poc endergònic

( $\Delta G^\circ = 4,64$  kcal/mol) i exotèrmic ( $\Delta G^\circ = -7,00$  kcal/mol). Conseqüentment, la reacció tendirà a donar-se en condicions de reversibilitat amb alliberació d'energia en forma de calor.

Pel que fa a la subetapa de descoordinació del diè funcionalitzat, es troba que des del punt de vista termodinàmic es tracta d'un procés poc exergònic ( $\Delta G^\circ = -2,44$  kcal/mol) i molt endotèrmic ( $\Delta H^\circ = 37,25$  kcal/mol). Conseqüentment, es troba que la reacció tendirà a donar-se de manera reversible amb absorció d'energia.

#### 4.1.2.8. Etapa 6: Regeneració del catalitzador

L'esquema d'aquesta via es representa a continuació:



**Figura 5.4** Esquema de la etapa de regeneració del catalitzador.

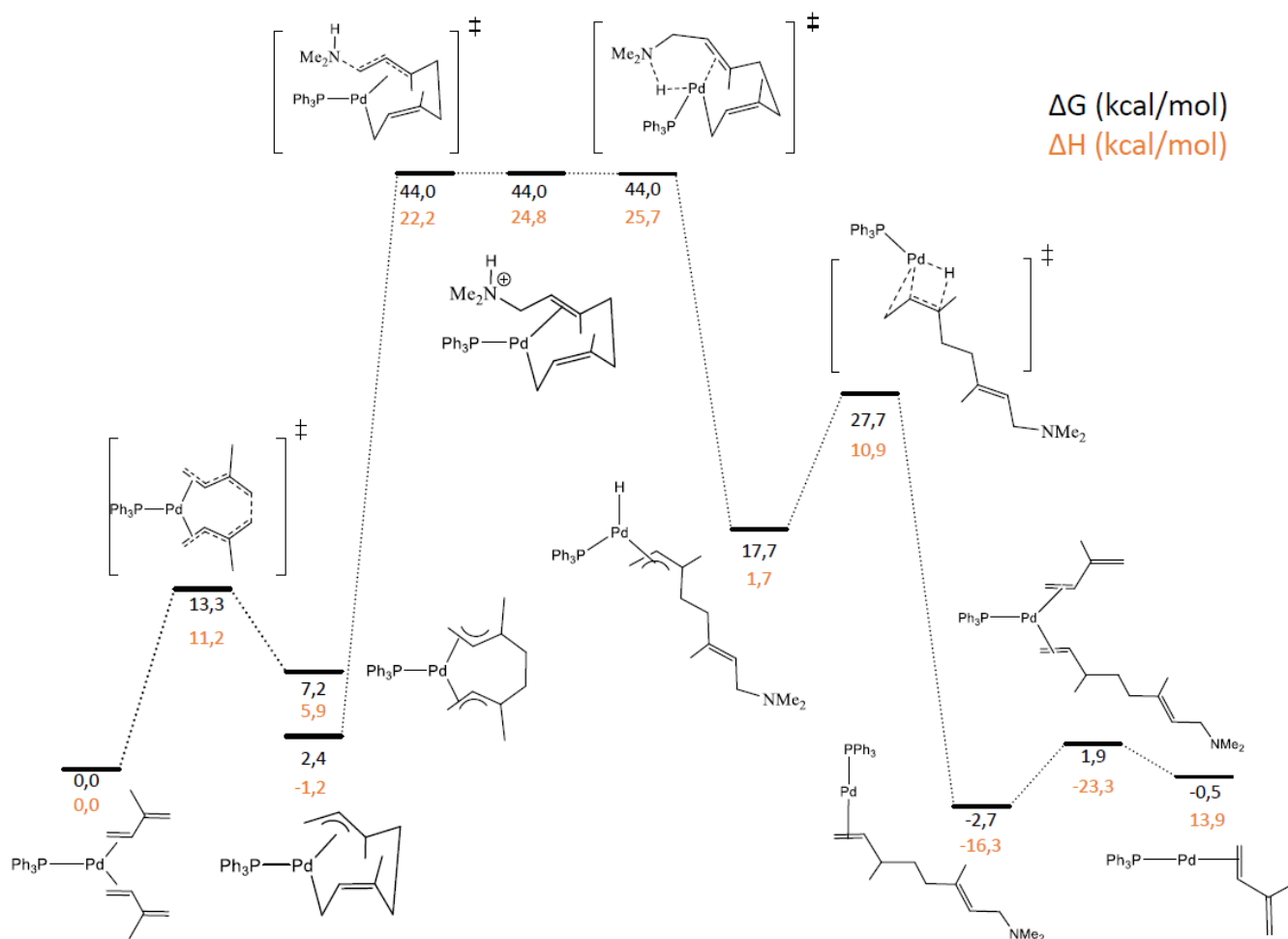
Aquesta etapa constitueix l'últim procés del cicle catalític i, tal i com s'observa a la figura 5.4, consisteix en la coordinació d'una molècula d'isoprè per tal de donar lloc novament al primer intermedi del cicle.

Espècie	$\Delta G$ (kcal/mol)	$\Delta H$ (kcal/mol)
5cH	-0,54	13,91
1aHH	0,00	0,00

**Taula 4.8** Resultats obtinguts de la etapa de regeneració del catalitzador.

D'acord amb la taula 4.8, des del punt de vista termodinàmic es tracta d'una reacció altament exotèrmica amb energia lliure de Gibbs pràcticament nul·la. Conseqüentment es tracta d'una reacció que tendirà a donar-se de manera reversible i la qual comporta alliberació d'energia en forma de calor.

Per tal de donar una visió global del mecanisme zwitteriònic, a continuació s'il·lustra el perfil de reacció corresponent:



**Figura 5.5** Perfil de reacció del mecanisme apròtic zwitteriònic sense consideració d'efectes de solvent.

D'acord amb la figura 5.5, es troba que la barrera global de reacció pel mecanisme zwitteriònic, expressada en energia lliure de Gibbs, és de  $\Delta G^\ddagger = 44,0$  kcal/mol; expressada en entalpies és de  $\Delta H^\ddagger = 26,9$  kcal/mol.

Segons la expressió de la energia lliure de Gibbs, es té que  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Conseqüentment, es troba que les barreres globals expressades en  $\Delta G$  i  $\Delta H$  són considerablement diferents a causa del factor entròpic; possiblement el mètode de càlcul emprat pel càlcul de propietats termodinàmiques ha sobreestimat el valor d'aquest factor. Per tant, es troba que el valor real de la barrera global de reacció es trobarà comprès entre 44,0 i 26,9 kcal/mol.

#### 4.1.3. Mecanisme coordinatiu

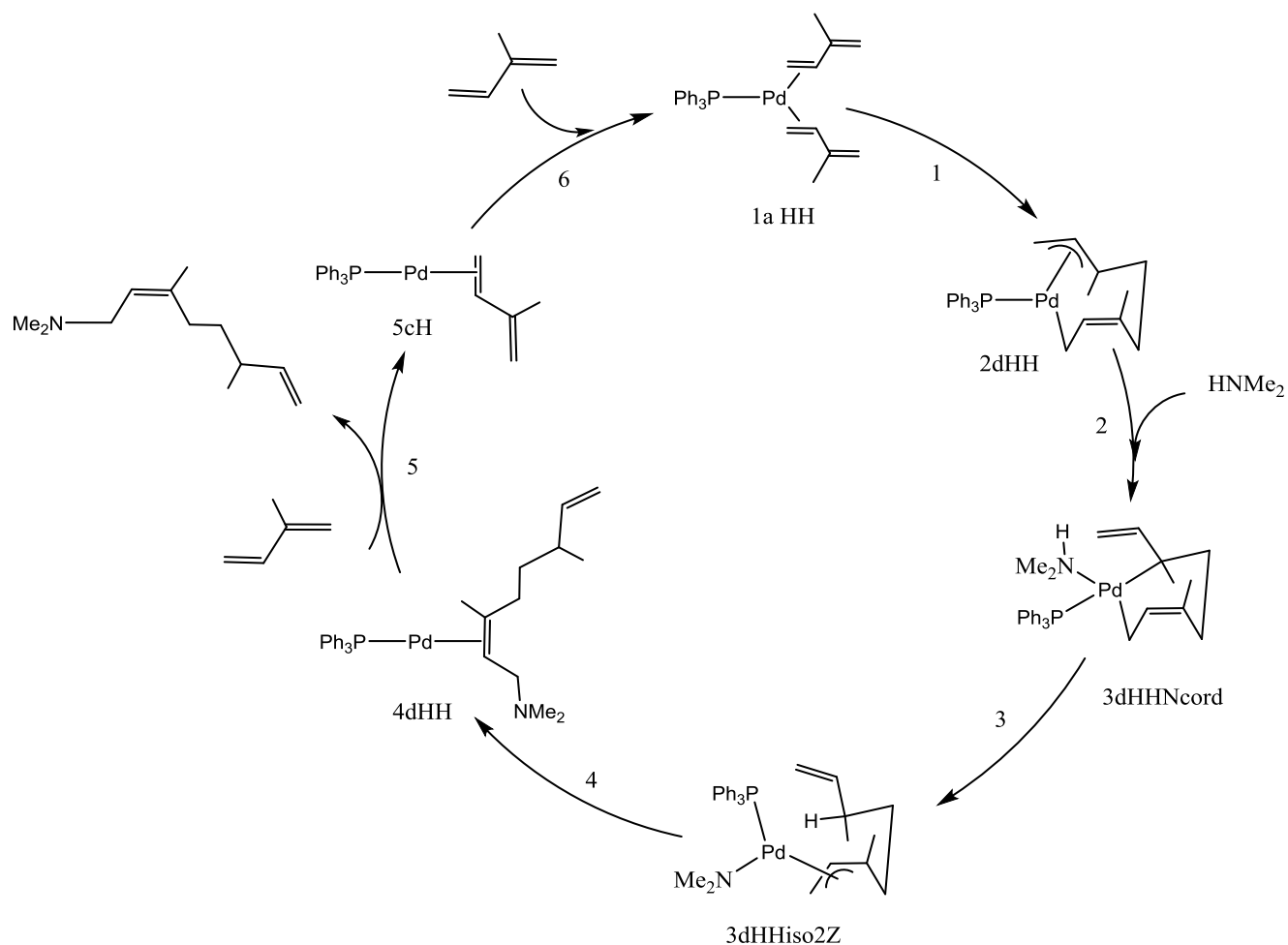
Tal i com s'ha esmentat anteriorment, el mecanisme apròtic és aquell que té lloc emprant un solvent apròtic, com és el cas de la dimetilamina.

La etapa inicial d'aquest mecanisme consisteix en l'acoblament oxidant de dues molècules d'isoprè, la qual dona lloc com a producte l'intermedi 2dHH. L'intermedi 2dHH té dos regions reactives: l'extrem terminal pi al·lil i el centre de pal·ladi.

A causa d'aquestes dues regions químiques diferents, es troba que l'atac del solvent apròtic en l'una o l'altra donarà lloc a dos mecanismes de reaccions diferents.

Fins ara hem tractat el cas en que es dona com a segona etapa l'addició nucleòfila de la dimetilamina a l'extrem terminal pi al·lil, fet que dona lloc a l'anomenat mecanisme zwiteriònic.

A continuació, es tractarà el cas en que es dona com a segona etapa la coordinació de la dimetilamina al centre de Pd, fet que dona lloc a l'anomenat mecanisme coordinatiu.



**Figura 5.6** Cicle catalític del mecanisme apròtic coordinatiu.

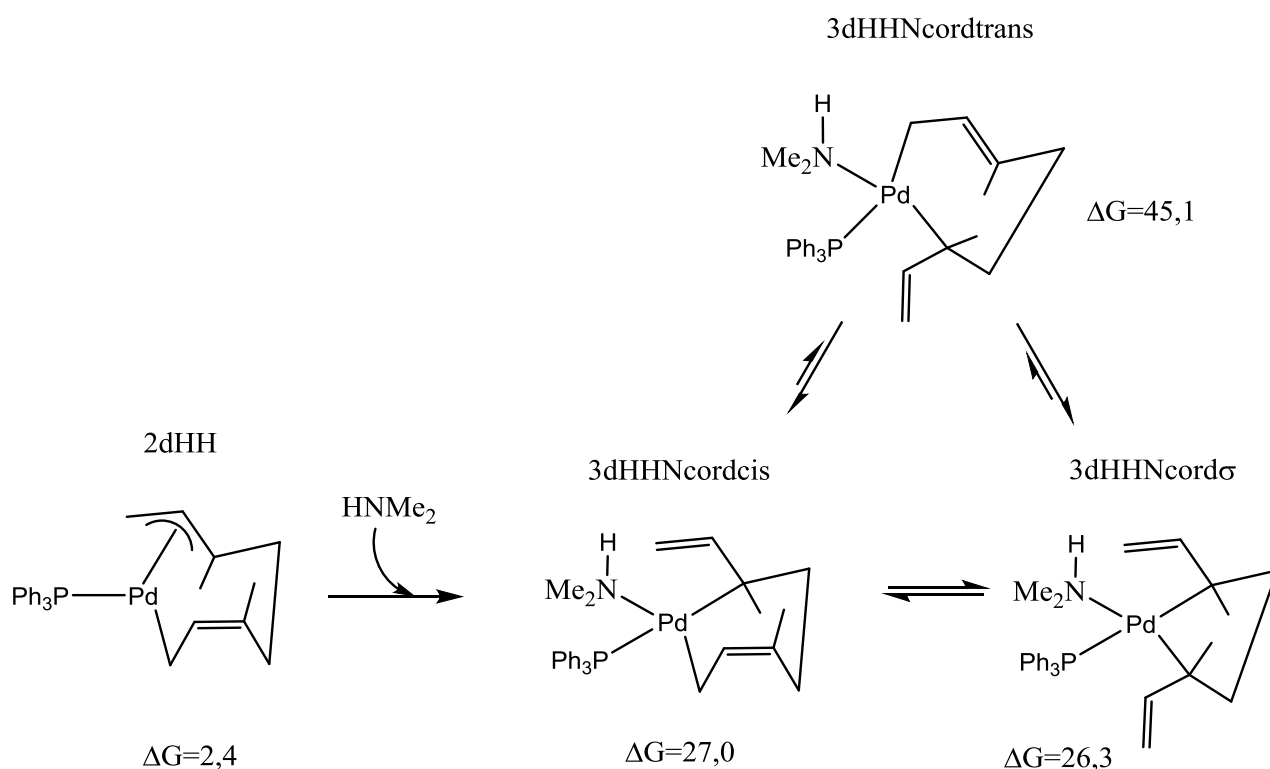
D'acord amb la figura 5.6, el mecanisme coordinatiu consta de 6 etapes:

- |                       |                                 |
|-----------------------|---------------------------------|
| 1. Acoblament oxidant | 4. Eliminació reductora         |
| 2. Coordinació        | 5. Descoordinació               |
| 3. Protonació         | 6. Regeneració del catalitzador |

A continuació, es presenta l'estudi de cada etapa.

### 4.1.3.1. Etapa 2: Coordinació

L'esquema d'aquesta etapa es representa a continuació:



**Figura 5.7** Esquema de la etapa de coordinació.

Tal i com es pot observar en la figura 5.7, aquesta etapa consisteix en la coordinació del solvent apròtic, la dimetilamina, en el centre de pal·ladi. La coordinació de l'amina implica la formació d'un grup sigma al·lílic intern amb la finalitat de preservar l'índex de coordinació de 4 del centre de Pd.

Pel que fa al producte 3dHHNcord, es troba que pot adoptar diferents tipus de coordinacions respecte els dos grups al·lil del complex, fet que dóna lloc a la possibilitat de formació de diversos isòmers coordinatius.

Intermedi	ΔG (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)
2dHH	2,44	-1,17
3dHHNcordσ	26,27	10,95
3dHHNcordcis	26,96	10,39
3dHHNcordtrans	45,09	28,80

**Taula 4.9** Resultats obtinguts de l'estudi de la etapa de coordinació.

D'acord amb la taula 4.9, des del punt de vista termodinàmic es troba que la reacció de coordinació es tracta d'un procés altament endergònic ( $\Delta G = 23,83$  kcal/mol) i endotèrmic ( $\Delta H = 12,12$  kcal/mol). Conseqüentment, es troba que per tal que la



reacció tingui lloc serà necessari subministrar una considerable quantitat d'energia al sistema.

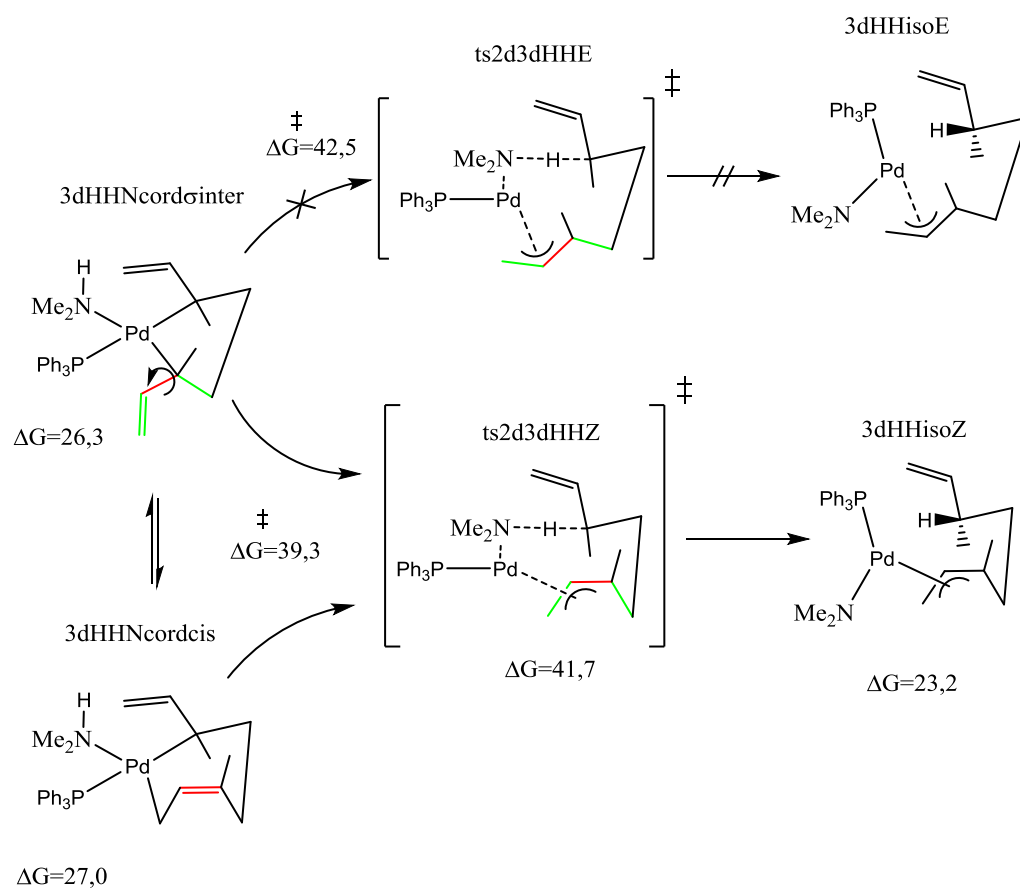
Respecte l'intermedi 3dHHNcordcis, d'acord amb els resultats obtinguts, un cop format, aquest tendirà trobar-se en situació d'equilibri amb l'isòmer 3dHHNcord $\sigma$ .

Des del punt de vista termodinàmic, això és degut al fet que la variació d'energia lliure de Gibbs per a la reacció d'interconversió entre isòmers és pràcticament nul·la ( $\Delta G = -0,69$  kcal/mol).

Quant a l'isòmer 3dHHNcordtrans, es troba que les barreres d'interconversió respecte els isòmers 3dHHNcordcis ( $\Delta G = 18,13$  kcal/mol) i 3dHHNcord $\sigma$  ( $\Delta G = 18,82$  kcal/mol) són elevades; conseqüentment l'isòmer 3dHHNcordtrans no tendirà a formar-se.

### 4.1.3.2. Etapa 3: Protonació

L'esquema d'aquesta etapa es representa a continuació:



**Figura**

### 5.8 Esquema de la etapa de protonació

Tal i com es mostra en la figura 5.8, en termes generals aquesta etapa consisteix en la protonació d'un carboni sigma al·lílic intern i té lloc a través d'un estat de transició de 8 baules. En protonar el carboni sigma al·lílic intern, el grup Z-sigma al·lílic tendeix a

esdevenir pi-sigma al·lilic per tal de mantenir l'índex de coordinació de 4 del centre de Pd.

Si s'analitza la figura 5.8, es troba que la diferència principal entre l'isòmer 3dHHNcordcis i l'isòmer 3dHHNcord $\sigma$  rau en la coordinació dels grups al·lil inferior de cada complex al Pd:

d'una banda, en l'intermedi 3dHHNcordcis el grup Z-sigma al·lil es troba coordinat al Pd a través d'un carboni al·lilic terminal; contràriament a l'intermedi 3dHHNcordcis, en l'intermedi 3dHHNcord $\sigma$  el grup al·lil inferior es troba coordinat al pal·ladi a través del carboni al·lilic intern.

La coordinació de l'intermedi 3dHHNcord $\sigma$  permet la rotació de l'enllaç ressaltat en vermell, cosa que permet que a través d'aquest isòmer coordinatiu es pugui obtenir tant el producte E com Z, a diferència del que succeeix amb l'intermedi 3dHHNcordcis, que a causa de la incapacitat de rotació de l'enllaç ressaltat en vermell únicament pot donar lloc al producte Z.

Intermedi	$\Delta G$ (kcal/mol)	$\Delta H$ (kcal/mol)	$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)
2dHH	2,44	-1,17	-
3dHHNcordcis	26,96	10,39	-
3dHHNcord $\sigma$	26,27	10,95	-
Ts2d3dHHZ	41,71	25,94	39,27
3dHHizoZ	23,19	7,64	-
Ts2d3dHHE	44,98	29,90	42,54

**Taula 5.1** Resultats obtinguts de l'estudi de la etapa de protonació.

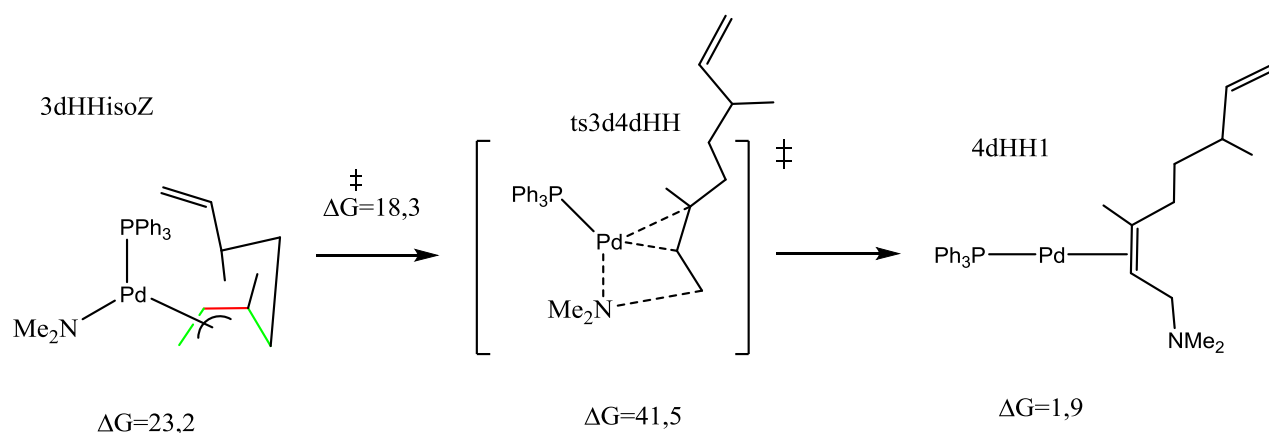
No obstant això, d'acord amb la taula 5.1, si s'analitzen les energies lliures de Gibbs dels estats de transició que donen lloc als productes E i Z, s'observa que la barrera d'activació que dona lloc al producte Z és 3,27 kcal/mol inferior respecte la barrera d'activació que dona lloc al producte E; per tant l'estat de transició que dona lloc al producte Z és considerablement més estable i, conseqüentment, el producte Z serà el majoritari de la etapa de protonació.

Des del punt de vista cinètic, considerant que aquesta etapa és selectiva vers la formació del producte Z, es troba que la barrera d'activació per a la protonació és la més elevada del cicle; conseqüentment, es tractarà de la etapa determinant de la velocitat i tendirà a dur-se a terme lentament.

Des del punt de vista termodinàmic, es troba que la reacció de protonació es tracta d'un procés altament endergònic i endotèrmic; conseqüentment únicament tendirà a donar-se si es subministra una considerable quantitat d'energia al sistema.

### 4.1.3.3. Etapa 4: eliminació reductora

L'esquema d'aquesta etapa es representa a continuació:



**Figura 5.9** Esquema de la etapa de eliminació reductora.

Tal i com es pot observar en la figura 5.9, la etapa consisteix en l'addició del lligand dimetilamino en l'extrem terminal del grup Z-pi al·lil; aquest procés provoca que tant l'índex de coordinació (4  $\rightarrow$  2) com l'estat d'oxidació (2  $\rightarrow$  0) del Pd es redueixi en dues unitats. L'etapa té lloc a través d'un estat de transició de 4 baules, i és selectiva vers el producte Z.

En aquesta etapa s'observen dos tipus de selectivitat: d'una banda es troba que es tracta d'una reacció estereoselectiva respecte la configuració Z, i de l'altra es troba que es regioselectiva respecte el producte d'addició lineal.

Pel que fa a la regioselectivitat, es troba que del procés de eliminació reductora poden resultar dos productes, el lineal, i el ramificat.

A nivell experimental, es troba que recentment Finn et al. van publicar un estudi en el que exposen els resultats que van obtenir de l'estudi experimental de la reacció de telomerització de l'isoprè emprant dietilamina com a nucleòfil. En tots els seus experiments, el producte majoritari d'addició nucleòfila era el lineal<sup>8</sup>. En un altre estudi experimental, Beller et al. van obtenir resultats semblants emprant metanol com a nucleòfil<sup>9</sup>. Aquest fet concorda amb els resultats publicats per Budzelaar et al. sobre la reacció de telomerització del butadiè amb metanol<sup>10</sup>.

Per tant, tant resultats experimentals com computacionals apunten cap al fet que la etapa d'addició nucleòfila és regioselectiva vers el producte lineal.

Pel que fa a la estereoselectivitat Z, es troba que resulta de la incapacitat per rotar de l'enllaç ressaltat en vermell; a causa d'aquesta incapacitat de rotació, es troba que l'angle dihedre entre els grups ressaltats en verd queda fixat a 0°, fet que dóna lloc a un grup Z-pi al·lil. Com que la configuració Z del grup pi al·lil queda fixada, aquesta es

mantindrà durant el procés de eliminació reductora en el carboni al·lílic terminal, i consegüentment, també romandrà en el producte.

Intermedi	$\Delta G$ (kcal/mol)	$\Delta H$ (kcal/mol)	$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)
3dHHizoZ	23,19	7,64	-
ts3d4dHH	41,52	26,72	18,33
4dHH1	1,88	-12,07	-

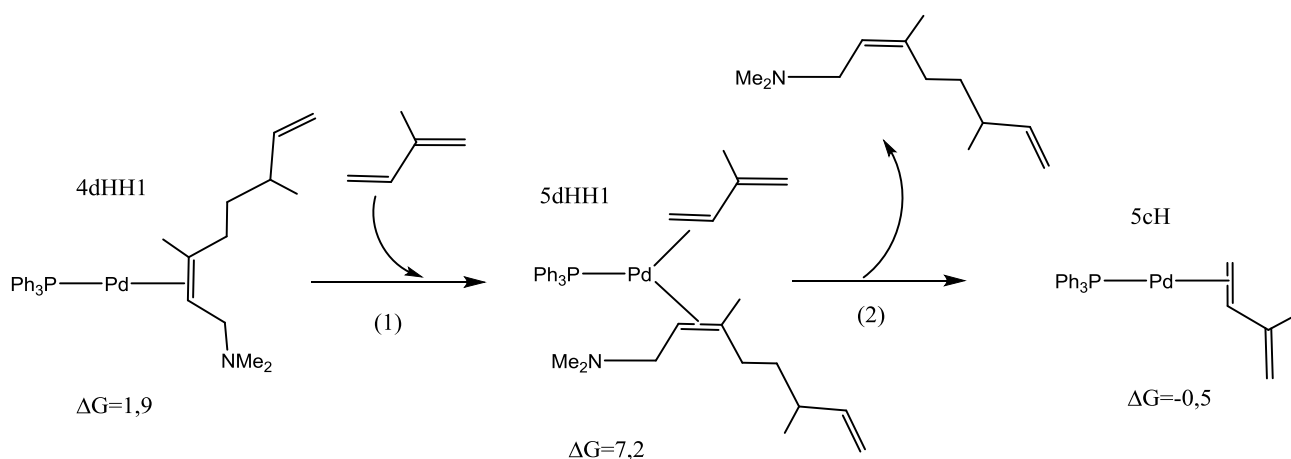
**Taula 5.2** Resultats obtinguts de l'estudi de la etapa de eliminació reductora.

Segons la taula 5.2, des del punt de vista cinètic es troba que la barrera d'activació de la etapa és elevada i, consegüentment, la reacció tendirà a dur-se a terme lentament.

Des del punt de vista termodinàmic, es troba que es tracta d'una reacció altament exergònica i exotèrmica; consegüentment tendirà a donar-se de manera espontània amb alliberació d'energia.

#### 4.1.3.4. Etapa 5: Descoordinació

L'esquema d'aquesta etapa es mostra a continuació:



**Figura 6.1** Esquema de la etapa de descoordinació.

Tal i com es pot observar en la figura 6.1, aquesta etapa consisteix en la descoordinació del diè funcionalitzat amb el grup dimetilamina, i es duu a terme a través de dues subetapes: (1) una primera subetapa que implica la coordinació de una molècula d'isoprè al centre de Pd i (2) una segona subetapa que consisteix en la descoordinació del producte.

Intermedi	$\Delta G$ (kcal/mol)	$\Delta H$ (kcal/mol)
4d HH1	1,88	-12,07
5d HH1	7,21	-21,55
5cH	-0,54	13,91

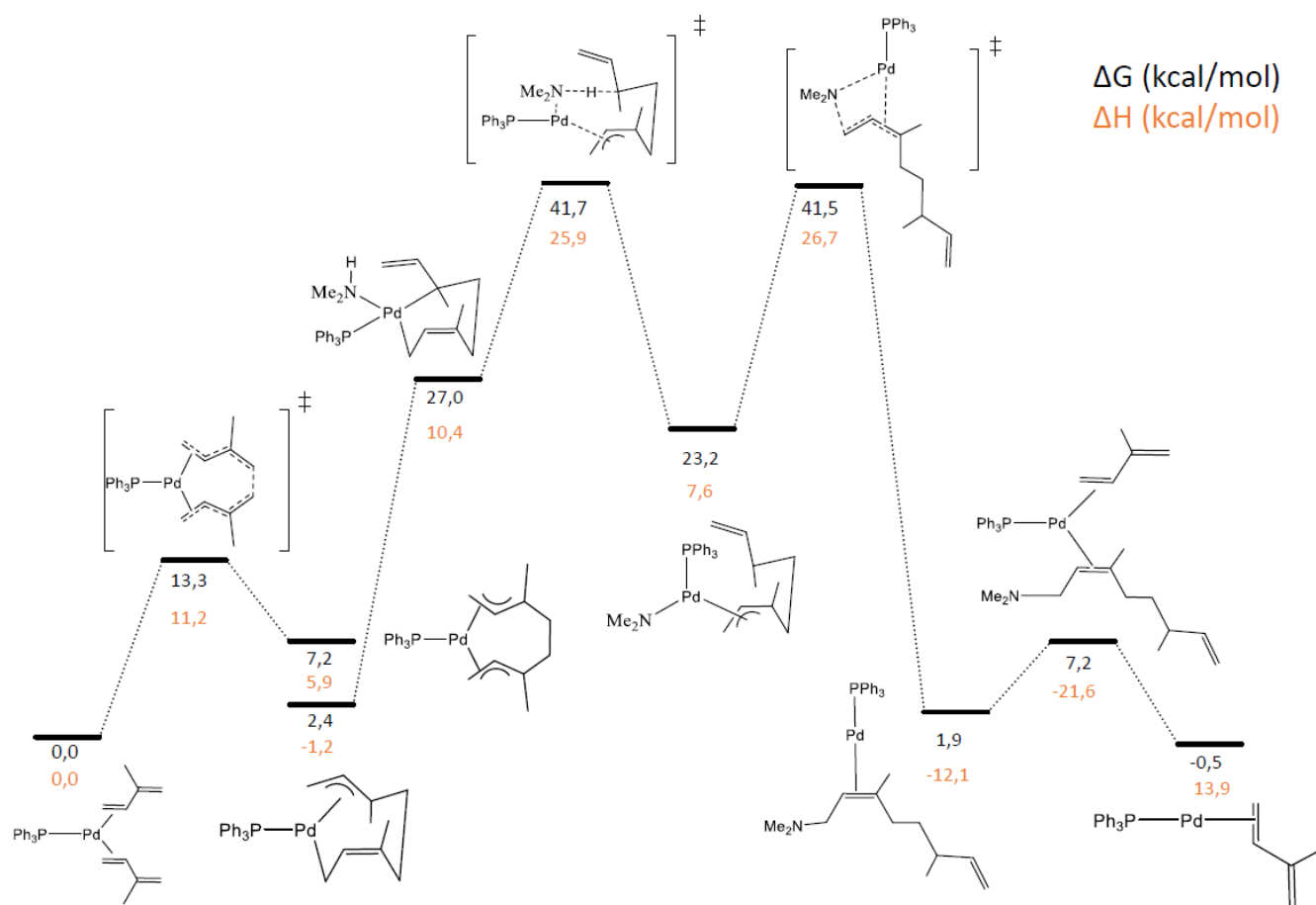
**Taula 5.3** Resultats obtinguts de la etapa de descoordinació.

D'acord amb la taula 5.3, des del punt de vista termodinàmic es troba que la subetapa de coordinació es tracta d'una reacció poc endergònica i exotèrmica; conseqüentment tendirà a donar-se sota condicions d'equilibriació.

Pel que fa a la subetapa de descoordinació, es troba que es tracta d'una reacció poc exergònica i molt endotèrmica; conseqüentment tendirà a donar-se sota condicions d'equilibriació amb absorció d'energia.

La última etapa del mecanisme coordinatiu consisteix en la regeneració del catalitzador, la qual és equivalent a la última etapa del mecanisme zwitteriònic, descrita amb anterioritat. Tant la explicació de la etapa com la presentació de les dades obtingudes ja han sigut realitzades; per tant, en aquest cas no es tornaran a repetir a fi d'evitar informació redundant.

Per finalitzar amb el mecanisme coordinatiu, a continuació es presenta el perfil de reacció corresponent:



**Figura 6.2** Perfil de reacció del mecanisme aprotic coordinatiu.

D'acord amb la figura 6.2, es troba que la barrera global de reacció pel mecanisme coordinatiu, expressada en energia lliure de Gibbs, és de  $\Delta G^\ddagger = 41,7$  kcal/mol; expressada en entalpies és de  $\Delta H^\ddagger = 27,9$  kcal/mol.

Segons la expressió de la energia lliure de Gibbs, es té que  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Conseqüentment, es troba que les barreres globals expressades en  $\Delta G$  i  $\Delta H$  són considerablement diferents a causa del factor entròpic; possiblement el mètode de càlcul emprat pel càlcul de propietats termodinàmiques ha sobreestimat el valor d'aquest factor. Per tant, es troba que el valor real de la barrera global de reacció es trobarà comprès entre 41,7 i 27,9 kcal/mol.

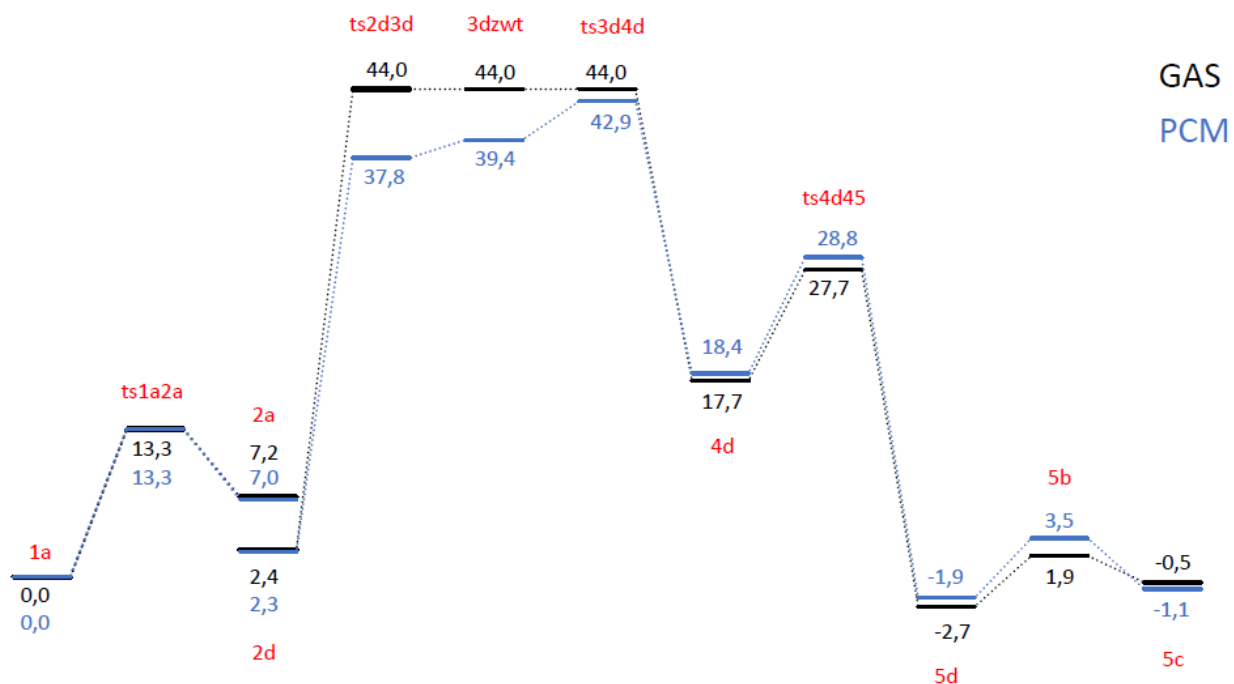
#### **4.1.4. Mecanisme apròtic: consideració de efectes de solvent**

Tal i com s'ha esmentat a l'apartat de mètodes computacionals, inicialment es va optar per no considerar els efectes de solvent per tal de simplificar els càlculs, no obstant això, un cop determinades les espècies que participen tant en el mecanisme zwitteriònic com coordinatiu, es va trobar que generalment els estats de transició disposaven d'elevades energies.

Conseqüentment, es va optar per dur terme càlculs puntuals sobre les geometries optimitzades resultant de la optimització en fase gas, en les quals es consideraven els efectes de la dimetilamina sobre la energia de cada espècie.

A continuació, es presenten els resultats energètics obtinguts en no considerar i considerar els efectes de solvent, en forma de perfil de reacció.

#### 4.1.4.1. Mecanisme zwiteriònic

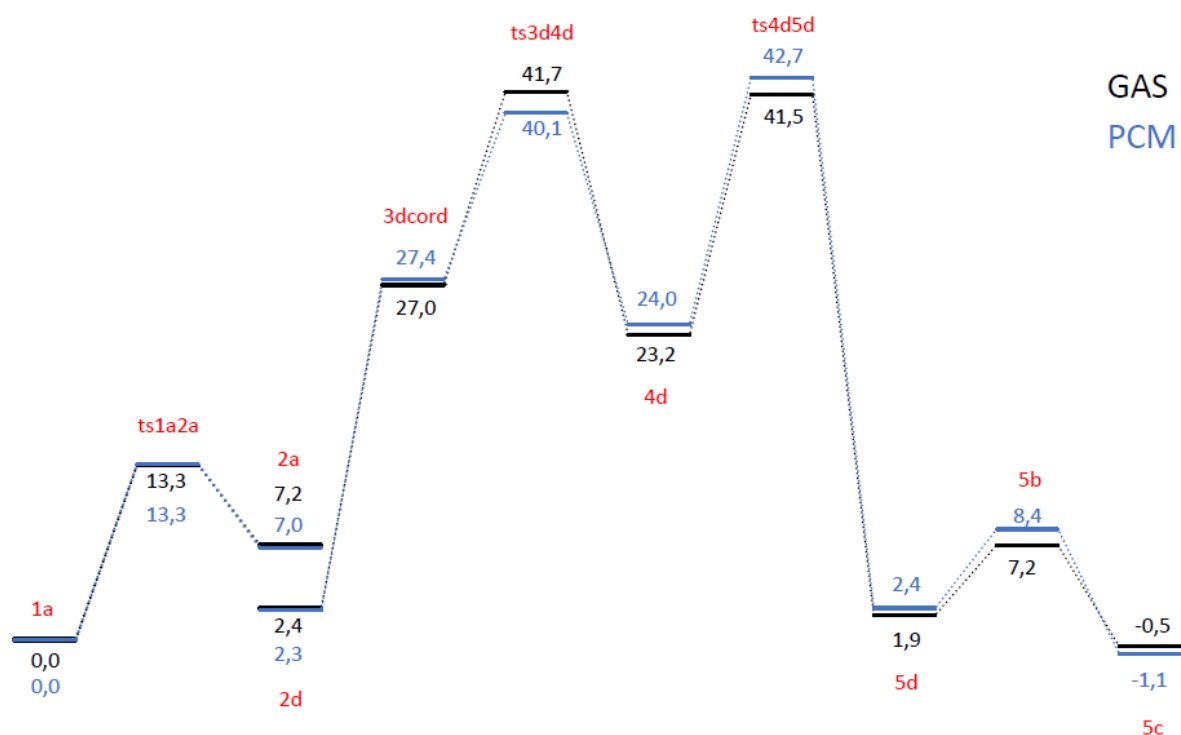


**Figura 6.3** Perfils de reacció del mecanisme apròtic zwiteriònic en que no es consideren efectes de solvent (GAS) i en que es consideren efectes de solvent (PCM).

Tal i com es pot observar en la figura 6.3, en considerar els efectes de solvent la energia de les espècies que participen en el mecanisme zwiteriònic no tendeixen a variar excepte en el cas de les espècies que presenten separació de càrrega 3dzw i ts2d3d.

El fet que les espècies amb separació de càrrega tendixin a disminuir més la seva energia en considerar l'efecte del solvent es degut a que en aquest cas es considera un solvent polar; per tant aquest tendirà a establir més d'interaccions dipol-dipol amb les espècies més carregades i, conseqüentment, a establir-les.

#### 4.1.4.2. Mecanisme Coordinatiu

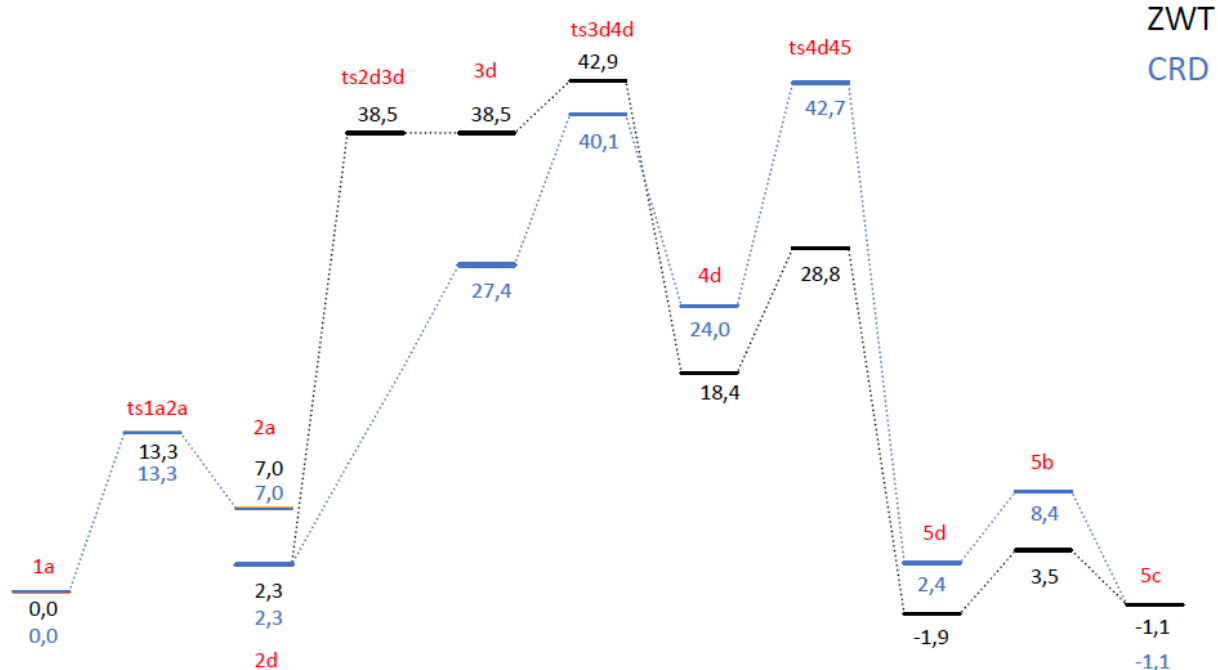


**Figura 6.4** Perfils de reacció pel mecanisme apròtic coordinatiu en que no es consideren efectes de solvent (GAS) i en que es consideren efectes de solvent (PCM).

Tal i com es pot observar en la figura 6.4, en considerar efectes de solvent pel cas del mecanisme coordinatiu la energia de les espècies involucrades en el cicle no tendeix a variar; això és degut al fet que no hi ha cap etapa del mecanisme coordinatiu que impliqui la formació d'espècies carregades o amb separació de càrrega.

Per tal de finalitzar amb el mecanisme apròtic, es presenten juntament els perfils de reacció (en energia lliure de Gibbs) de tant el mecanisme zwitteriònic (ZWT) com coordinatiu (CRD) en els que es consideren efectes de solvent:





**Figura 6.5** Representació simultània dels perfils de reacció del mecanisme apròtic zwitteriònic i coordinatiu en que es consideren els efectes de solvent.

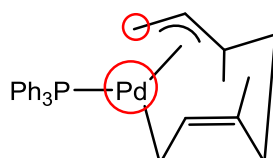
Tal i com es pot observar en la figura 6.5, la barrera global de reacció pel cas del mecanisme zwitteriònic és  $\Delta G^\ddagger=42,9$  kcal/mol, mentre que pel cas del mecanisme coordinatiu és  $\Delta G^\ddagger=42,7$  kcal/mol. Si es comparen ambdues barreres d'activació, es troba que són pràcticament equivalents; conseqüentment, des del punt de vista cinètic ambdós mecanismes són operatius en condicions apròtiques, fet que es correspon amb els resultats experimentals: experimentalment s'observa que de la reacció de telomerització de l'isoprè sota condicions apròtiques s'obté una mescla isomèrica de productes E (producte via mecanisme zwitteriònic) i Z (producte via mecanisme coordinatiu), essent l'isòmer E majoritari.<sup>2,3</sup>

Possiblement, a l'hora de corregir la sobreestimació del factor entròpic de l'estat de transició ts3d4d, s'obtindria que  $\Delta G^\ddagger$  (ZWT) <  $\Delta G^\ddagger$  (CRD), fet que acabaria de explicar la estereoselectivitat E de la reacció.

## 4.2. Mecanisme pròtic

És el mecanisme que té lloc quan s'empren solvents amb valors de  $pK_a$  suficientment baixos com per a alliberar protons al medi de reacció. Per tal d'estudiar aquest mecanisme, s'ha considerat com a solvent pròtic el metanol.

Tal i com s'ha explicat en l'apartat referent a la etapa d'acoblament oxidant, es troba que aquesta etapa es comuna tant al mecanisme pròtic com al mecanisme apròtic. Conseqüentment, el producte resultant d'aquesta etapa, l'intermedi 2d HH, es tractarà de l'intermedi que iniciarà la segona etapa en ambdós mecanismes.



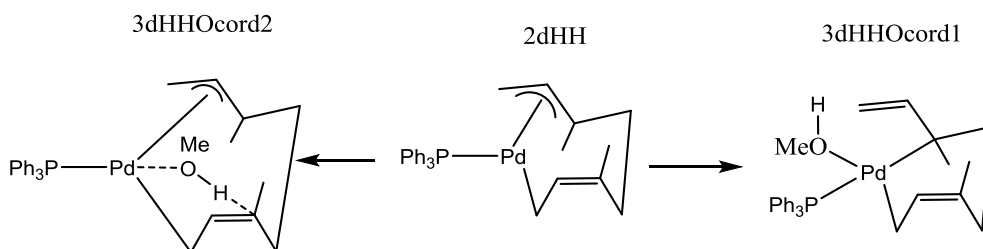
**Figura 6.6** Estructura molecular de l'intermedi 2dHH; els centres reactius es troben ressaltats amb cercles vermells.

Tal i com s'observa en la figura 6.6, els centres reactius de la molècula són el carboni  $sp^2$  terminal del grup al·lil i el centre de Pd. D'ambdós centres reactius, el centre de Pd (II) és la regió més electròfila.

Pel que fa al metanol, es té que l'àtom d'oxigen té 2 parells d'electrons no enllaçants que poden actuar com a base de Lewis, no obstant això, a causa de la elevada electronegativitat de l'oxigen, la basicitat de Lewis del metanol és petita.

Per tant, per tal que la molècula de metanol actuï com a base de Lewis és necessari compensar la electronegativitat de l'àtom d'oxigen; aquesta electronegativitat de l'àtom d'oxigen es veu compensada per la càrrega positiva del centre de Pd(II).

Conseqüentment, teòricament es troba que la molècula de metanol en un primer moment tindrà tendència a interaccionar amb el centre de Pd (II).



**Figura 6.7** Formes d'interacció del metanol amb l'intermedi 2d HH.

Tal i com es pot observar en la figura 6.7, el metanol pot interaccionar amb l'intermedi 2dHH de dues maneres, fet que dóna lloc a dos possibles vies:

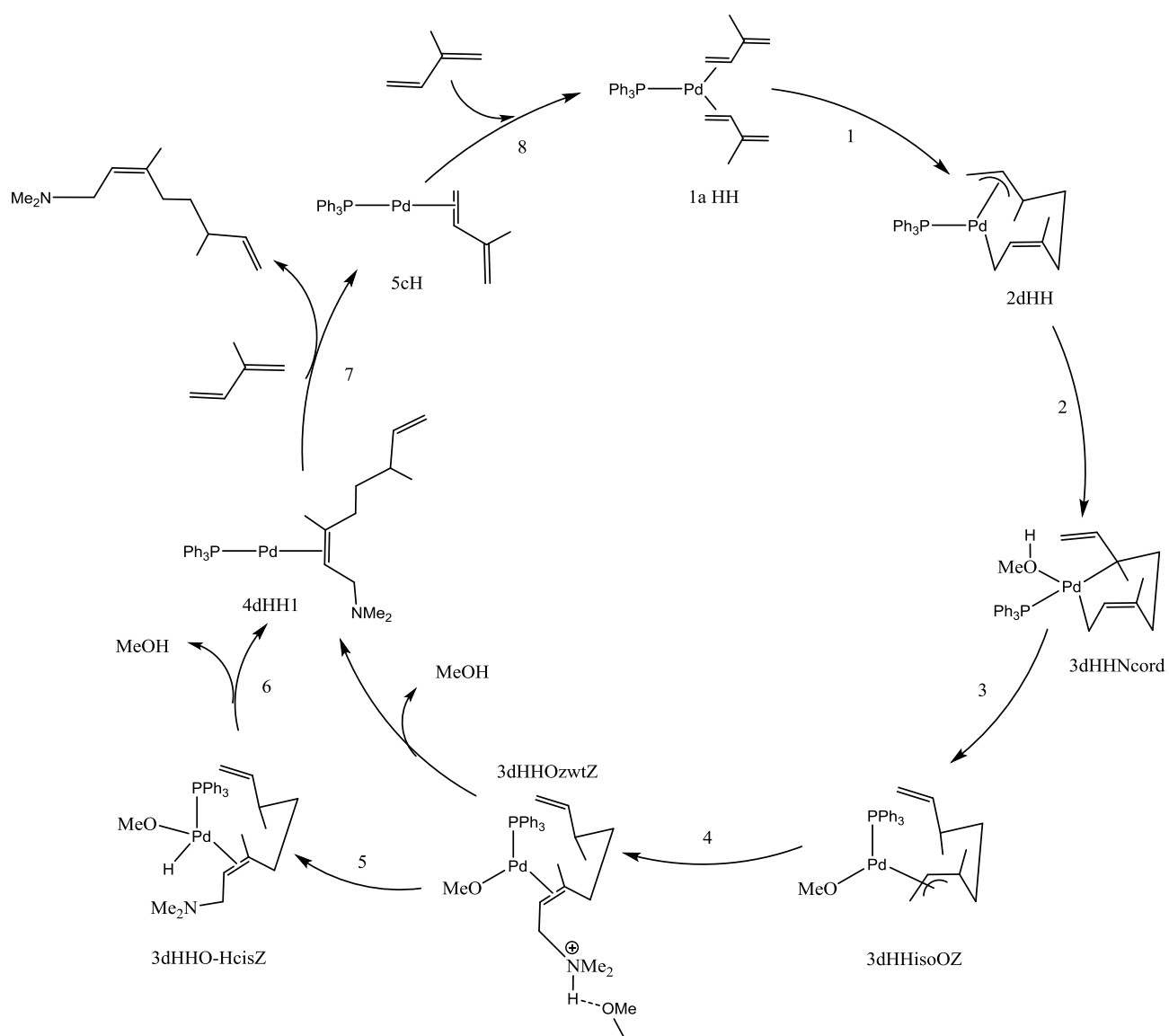
Via coordinativa: implica la coordinació del metanol al centre de Pd(II).

Via no coordinativa: implica la formació d'un adducte àcid-base entre el metanol i el carboni gamma del grup Z-pi al·lil.

Cadascuna d'aquestes dues vies dóna lloc a dos mecanismes diferents, anomenats mecanisme coordinatiu i mecanisme no coordinatiu.

### 4.2.1. Mecanisme coordinatiu

És aquell en el que la segona etapa consisteix en la coordinació del metanol al centre de Pd.



**Figura 6.8** Cicle catalític del mecanisme pròtic coordinatiu.

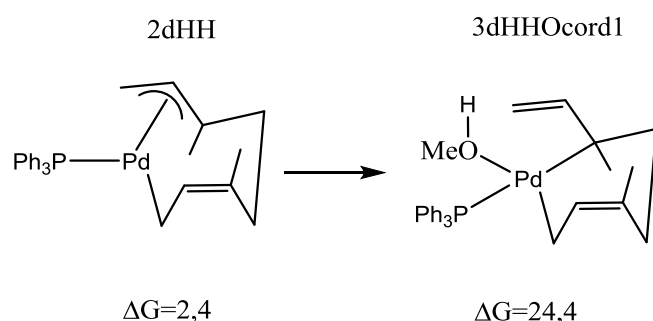
D'acord amb la figura 6.8, el mecanisme pròtic coordinatiu consta de 8 etapes:

- |                       |                                 |
|-----------------------|---------------------------------|
| 1. Acoblament oxidant | 5. Transferència de protó       |
| 2. Coordinació        | 6. Eliminació reductora         |
| 3. Protonació         | 7. Descoordinació               |
| 4. Addició Nucleòfila | 8. Regeneració del catalitzador |

A continuació, es presenta l'estudi de cada etapa.

#### 4.2.1.1. Etapa 2: Coordinació

L'esquema d'aquesta etapa es presenta a continuació:



**Figura 6.9** Esquema de la etapa de coordinació.

Tal i com s'observa a la figura 6.9, la etapa consisteix en la coordinació del metanol al centre de Pd (II); per tal de mantenir l'índex de coordinació de Pd en 4, el grup E-pi al·lil tendeix a esdevenir sigma al·lil.

Intermedi	$\Delta G$ (kcal/mol)	$\Delta H$ (kcal/mol)	$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)
2dHH	2,44	-1,17	-
3dHHOcord1	24,39	9,01	21,95

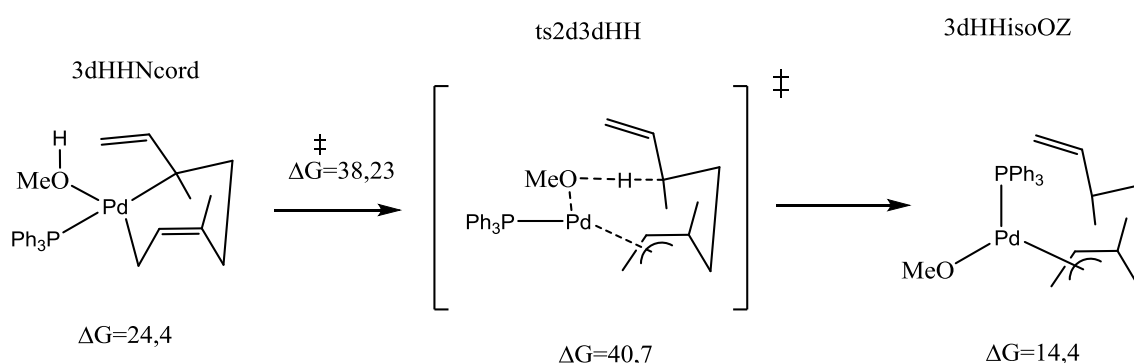
**Taula 5.4** Resultats obtinguts de l'estudi de la etapa de coordinació.

D'acord amb la taula 5.4, des del punt de vista cinètic es troba que la barrera de coordinació és elevada; conseqüentment la etapa tendirà a dur-se a terme lentament.

Des del punt de vista termodinàmic, es troba que es tracta d'una reacció altament endergònica i endotèrmica, conseqüentment per tal que tingui lloc serà necessari subministrar una considerable quantitat d'energia al sistema.

### 4.2.1.2. Etapa 3: Protonació

L'esquema d'aquesta etapa es presenta a continuació:



**Figura 7.1** Esquema de la etapa de protonació.

Tal i com es pot observar en la figura 7.1, la etapa consisteix en la transferència del protó àcid del metanol al carboni sigma al·lílic interior i té lloc a través d'un estat de transició de 9 centres. En dur-se a terme la protonació, el grup Z-sigma al·lílic tendeix a esdevenir Z-pi al·lílic per tal de mantenir l'índex de coordinació de Pd en 4.

Els factors que fan possible aquesta etapa són 2:

- D'una banda l'activació de l'enllaç O-H per part del Pd, fet que incrementa l'acidesa del protó metanòlic.
- De l'altra, la considerable densitat de càrrega negativa del carboni sigma al·lílic intern, el qual té caràcter de base de Lewis.

Intermedi	$\Delta G$ (kcal/mol)	$\Delta H$ (kcal/mol)	$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)
2dHH	2,44	-1,17	-
3dHHaddNuOcord	24,39	9,01	-
ts2d3dHH	40,67	25,54	38,23
3dHHisoOZ	14,36	0,02	-

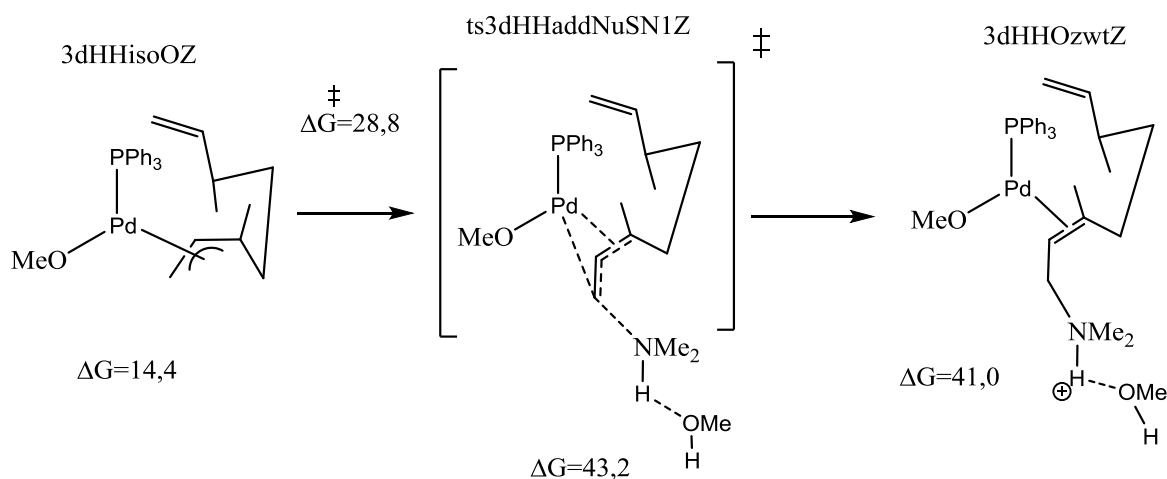
**Taula 5.5** Resultats obtinguts de l'estudi de la etapa de protonació.

D'acord amb la taula 5.5, des del punt de vista cinètic la barrera d'activació de la reacció és la més elevada del cicle, per tant, es tractarà de la etapa determinant de la velocitat i, per tant, tendirà a dur-se a terme lentament.

Des del punt de vista termodinàmic, es tracta d'una reacció endergònica i endotèrmica; conseqüentment, únicament tendirà a realitzar-se si es subministra energia al sistema.

### 4.2.1.3. Etapa 4: Addició nucleòfila

L'esquema d'aquesta etapa es mostra a continuació:



**Figura 7.2** Esquema de la etapa d'addició nucleòfila.

Tal i com es pot observar en la figura 7.2, aquesta etapa consisteix en l'addició nucleòfila de la dimetilamina al carboni al·lílic terminal, assistida per una molècula de metanol, per tal de donar lloc a un zwitteriò.

Sembla ser que per tal que es produeixi la formació del zwitteriò és necessària la presència del solvent pròtic per tal d'estabilitzar la càrrega formal positiva situada sobre l'àtom de hidrogen a través d'una interacció per pont d'hidrogen.

Pel que fa a la selectivitat de la reacció, teòricament únicament és esperable l'estereoisòmer Z a causa de la impossibilitat d'isomerització del grup Z-pi al·lílic.

Intermedi	$\Delta G$ (kcal/mol)	$\Delta H$ (kcal/mol)	$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)
3dHHisoOZ	14,36	0,02	-
ts2d3dHHaddNuSN1Z	43,18	23,74	28,82
3dHHOzwtZ	40,96	22,83	-

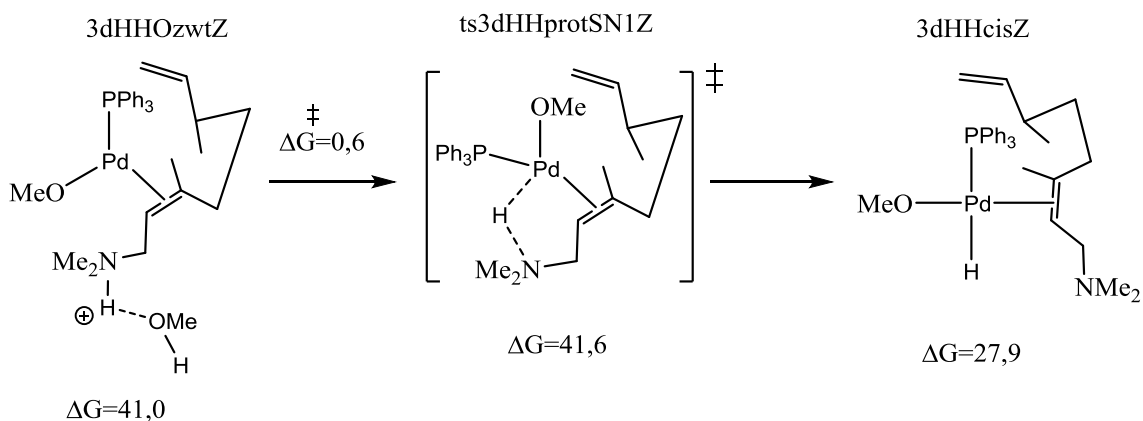
**Taula 5.6** Resultats obtinguts de l'estudi de la etapa d'addició nucleòfila.

D'acord amb la taula 5.6, des del punt de vista cinètic es troba que la barrera d'activació per la etapa és elevada, fet que indica que tendirà a dur-se a terme lentament.

Des del punt de vista termodinàmic, s'observa que es tracta d'una reacció altament endergònica i altament endotèrmica; conseqüentment únicament es durà a terme si es subministra una considerable quantitat d'energia al sistema.

#### 4.2.1.4. Etapa 5: Transferència de protó

L'esquema d'aquesta etapa es mostra a continuació:



**Figura 7.3** Esquema de la etapa de transferència de protó.

Tal i com es pot observar en la figura 7.3, aquesta etapa consisteix en la transferència del protó de l'amina quaternària cap al centre de Pd, i té lloc a través d'un estat de transició de 6 centres. Es tracta d'una reacció àcid-base intramolecular, en la que l'amina quaternària actua com a àcid i el Pd com a base.

Intermedi	$\Delta G$ (kcal/mol)	$\Delta H$ (kcal/mol)	$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)
3dHHOzwtZ	40,96	22,83	-
ts3dHHprotSN1Z	41,59	11,34	0,63
3dHHcisZ	27,90	11,26	-

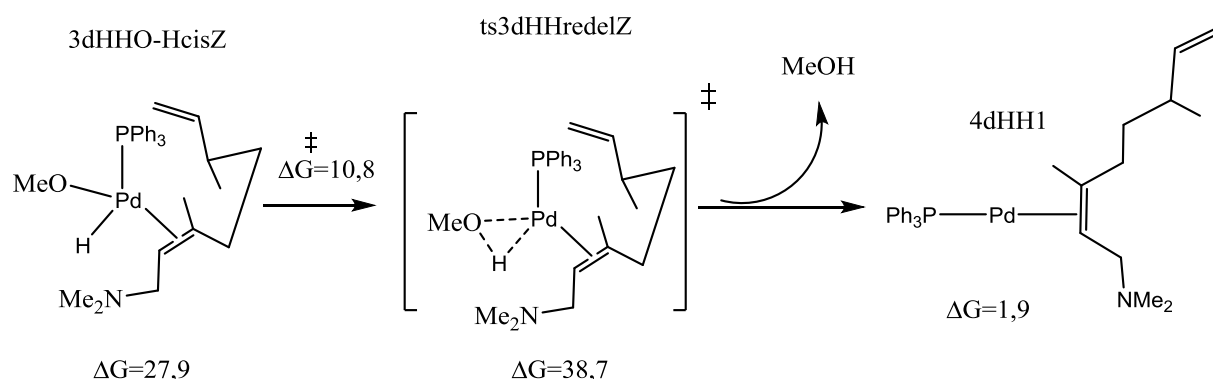
**Taula 5.7** Resultats obtinguts de l'estudi de la etapa de transferència de protó.

D'acord amb la taula 5.7, des del punt de vista cinètic la barrera d'activació de la reacció és pràcticament nul·la i, conseqüentment, la reacció tendirà a dur-se a terme ràpidament.

Des del punt de vista termodinàmic, es troba que es tracta d'una reacció exergònica i exotèrmica; conseqüentment tendirà a dur-se a terme espontàniament.

### 4.2.1.5. Etapa 6: Eliminació reductora

L'esquema d'aquesta etapa es mostra a continuació:



**Figura 7.4** Esquema de la etapa d'eliminació reductora.

Tal i com es pot observar en la figura 7.4, aquesta etapa consisteix en l'acoblament entre els lligands metoxi i hidrur per tal de donar lloc a una molécula de metanol. Aquest procés implica una reducció de tant l'estat d'oxidació com de l'índex de coordinació del centre de Pd en dues unitats.

Intermedi	ΔG (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔG <sup>‡</sup> (kcal/mol)
3dHHcisZ	27,90	11,26	-
Ts3dHHredelZ	38,72	20,86	10,82
4d HH1	1,88	-12,07	-

**Taula 5.8** Resultats obtinguts de l'estudi de la etapa d'eliminació reductora.

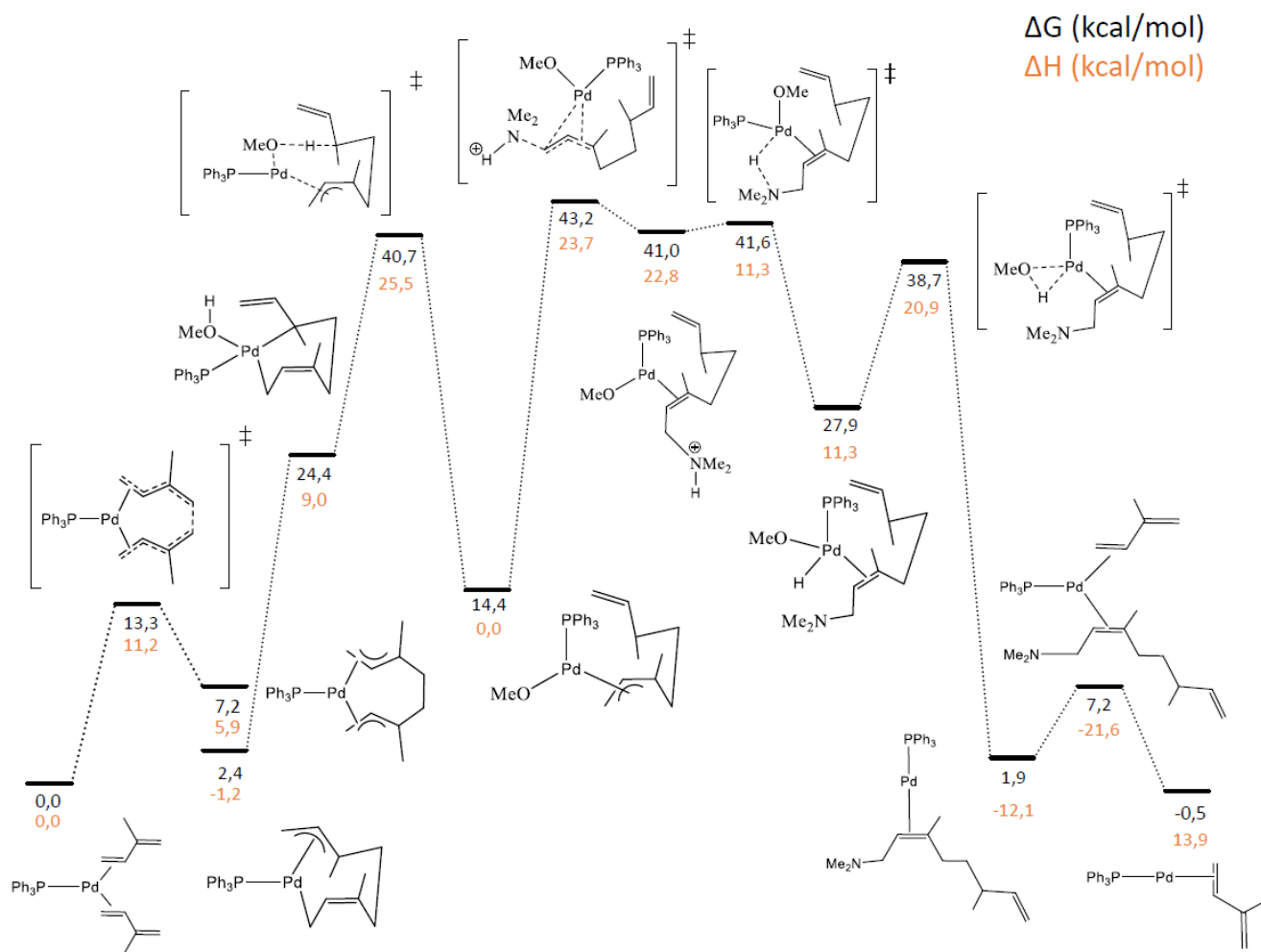
D'acord amb la taula 5.8, des del punt de vista cinètic es troba que la barrera d'activació és petita, conseqüentment la etapa tendirà a dur-se a terme ràpidament.

Des del punt de vista termodinàmic, la reacció és altament exergònica i altament exotèrmica; conseqüentment es troba que tendirà a donar-se de manera espontània.

Si analitzem la estructura de l'intermedi 4d HH1, observem que es tracta del mateix intermedi dicoordinat que inicia la etapa de descoordinació en el mecanisme apròtic coordinatiu. Conseqüentment, es troba que pel mecanisme pròtic coordinatiu les etapes que seguiran a la eliminació reductora seran la descoordinació i la regeneració del catalitzador. Aquestes dues etapes ja s'han descrit anteriorment, i, conseqüentment, per tal d'evitar redundàncies, s'ometen.



Per tal de finalitzar amb el mecanisme coordinatiu, a continuació es presenta el perfil de reacció corresponent:



**Figura 7.5** Perfil de reacció del mecanisme pròtic coordinatiu.

D'acord amb la figura 7.5, es troba que la barrera global de reacció pel mecanisme pròtic coordinatiu, expressada en energia lliure de Gibbs, és de  $\Delta G^\ddagger = 43,2$  kcal/mol; si s'expressa en entalpies és de  $\Delta H^\ddagger = 26,7$  kcal/mol.

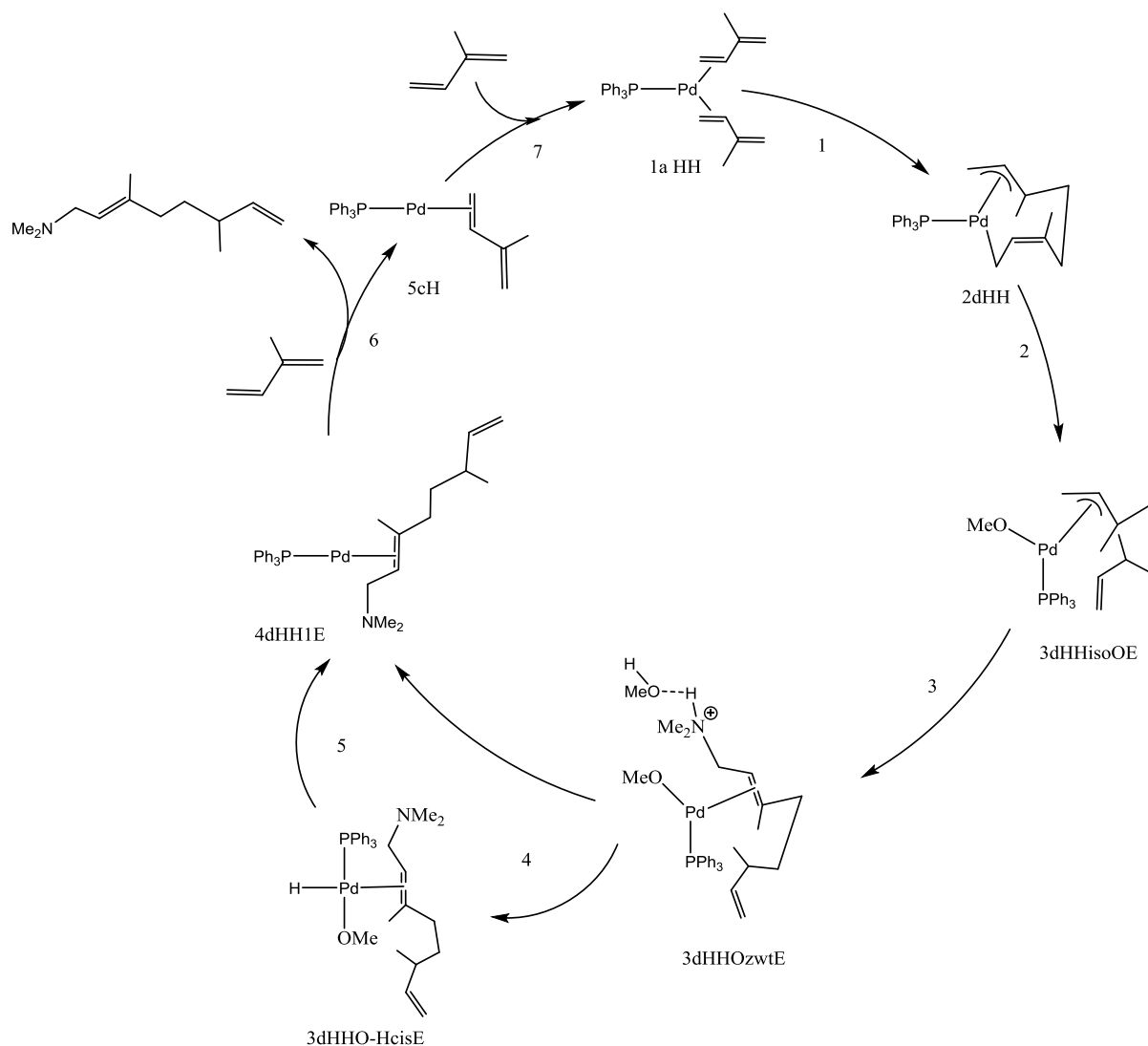
Segons la expressió de la energia lliure de Gibbs, es té que  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Conseqüentment, es troba que les barreres globals expressades en  $\Delta G$  i  $\Delta H$  són considerablement diferents a causa del factor entròpic; possiblement el mètode de càlcul emprat pel càlcul de propietats termodinàmiques ha sobreestimat el valor d'aquest factor. Per tant, es troba que el valor real de la barrera global de reacció es trobarà comprès entre 43,2 i 26,7 kcal/mol.

#### 4.2.2. Mecanisme no coordinatiu

Pel que fa al mecanisme pròtic, anteriorment s'ha explicat com en la etapa 2 el metanol pot interaccionar amb l'intermedi 2dHH de dues maneres, fet que dóna lloc a dues possibles vies:

Una via implica la coordinació del metanol al centre de Pd; aquesta tipus d'interacció amb el centre metàl·lic dóna lloc al mecanisme coordinatiu.

Pel que fa a l'altre via, implica la formació d'un adducte àcid-base entre l'hidrogen metanòlic i el carboni al·lílic gamma del grup Z-sigma al·lil. Aquesta via dóna lloc al mecanisme no coordinatiu.



**Figura 7.6** *Cicle catalític del mecanisme pròtic no coordinatiu.*

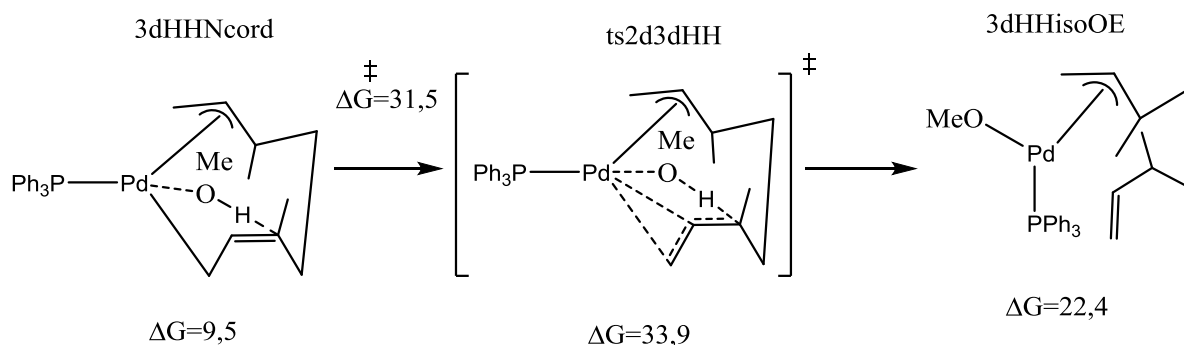
D'acord amb la figura 7.6, el mecanisme pròtic no coordinatiu consta de 8 etapes:

- |                           |                                 |
|---------------------------|---------------------------------|
| 1. Acoblament oxidant     | 5. Eliminació reductora         |
| 2. Protonació             | 6. Descoordinació               |
| 3. Addició Nucleòfila     | 7. Regeneració del catalitzador |
| 4. Transferència de protó |                                 |

A continuació, es presenta l'estudi de cada etapa.

#### 4.2.2.1. Etapa 2: Protonació

L'esquema d'aquesta etapa es mostra a continuació:



**Figura 7.7** Esquema de la etapa de protonació.

Tal i com es pot observar en la figura 7.7, aquesta etapa consisteix en la protonació del carboni gamma-al·lílic del grup Z-sigma al·lil. Aquest mecanisme implica, per tant, la protonació del grup al·lil contrari al del mecanisme coordinatiu (en el qual es protona el grup E-pi-al·lílic); teòricament, aquest canvi regioquímic tindrà implicacions importants en la estereoquímica del producte.

Intermedi	$\Delta G$ (kcal/mol)	$\Delta H$ (kcal/mol)	$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)
2dHH	2,44	-1,17	-
3d HHO	9,49	-5,91	-
ts2d3dHH	33,94	18,59	31,50
3dHHisoOE	22,35	6,51	-

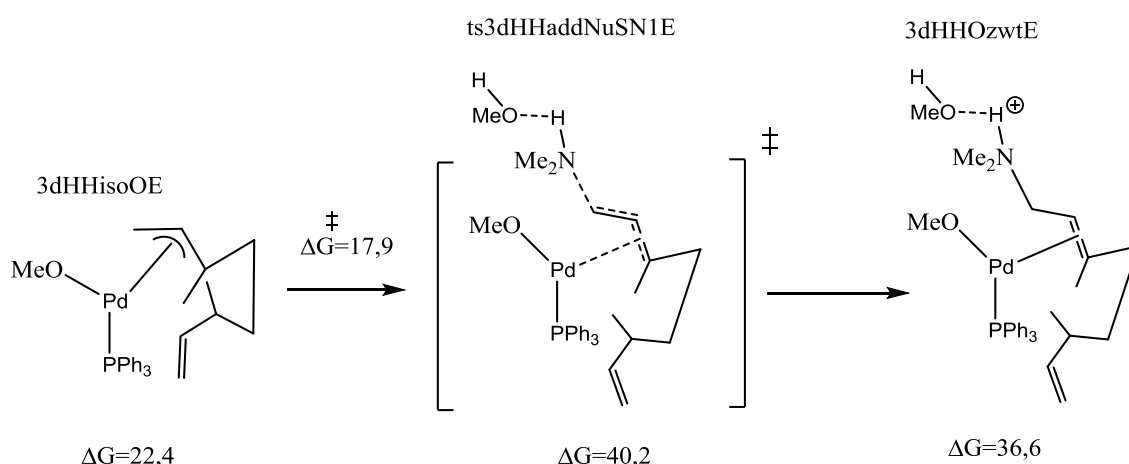
**Taula 5.9** Resultats obtinguts de l'estudi de la etapa de protonació.

D'acord amb la taula 5.9, des del punt de vista cinètic la barrera d'activació de la protonació és la més elevada del cicle; per tant aquesta etapa es tracta de la determinant de la velocitat i, conseqüentment, tendirà a dur-se a terme lentament.

Des del punt de vista termodinàmic, es troba que es tracta d'una reacció altament endergònica i endotèrmica; conseqüentment únicament tendirà a donar-se si es subministra energia al sistema.

### 4.2.2.2. Etapa 3: Addició nucleòfila

L'esquema d'aquesta etapa es mostra a continuació:



**Figura 7.8** Esquema de la etapa de addició nucleòfila.

Tal i com es pot observar en la figura 7.8, aquesta etapa consisteix en la addició nucleòfila de l'amina assistida pel metanol, en la regió E-pi al·lil, la qual dóna lloc a una espècie zwitteriònica.

Aquesta etapa és formalment equivalent a la etapa d'addició nucleòfila del mecanisme pròtic coordinatiu, amb la excepció que és estereoselectiva vers la formació del doble enllaç C-C amb configuració E; això és degut al fet que el grup E-pi al·lil no tendeix a isomeritzar al seu anàleg amb configuració Z.

Intermedi	$\Delta G$ (kcal/mol)	$\Delta H$ (kcal/mol)	$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)
3dHHisoOE	22,35	6,51	-
ts3dHHaddNuSN1E	40,23	21,46	17,88
3dHHOzwtE	36,61	18,89	-

**Taula 6.1** Resultats obtinguts de l'estudi de la etapa d'addició nucleòfila.

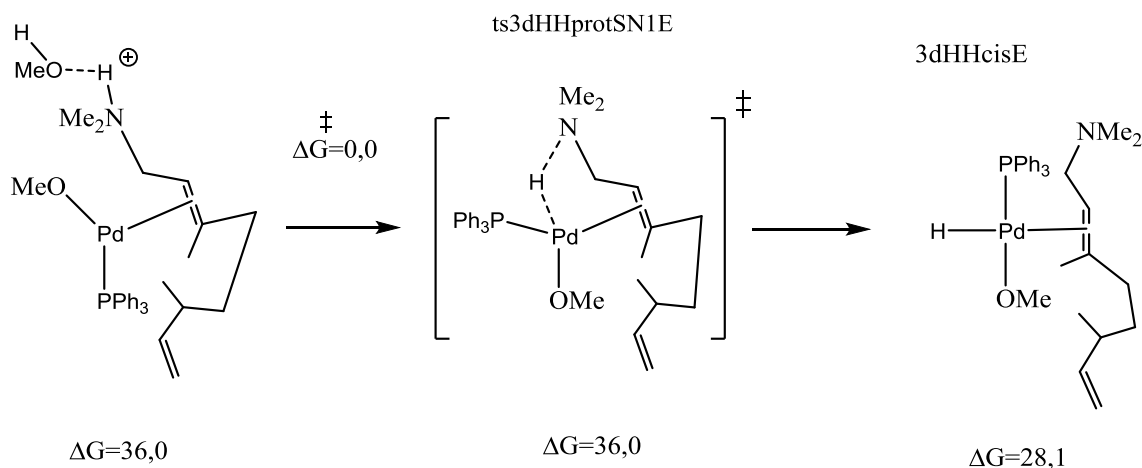
D'acord amb la taula 6.1, des del punt de vista cinètic es troba que la barrera d'activació de la etapa és elevada; conseqüentment l'addició nucleòfila tendirà a dur-se a terme lentament.

Des del punt de vista termodinàmic, es tracta d'una reacció altament endergònica i endotèrmica; conseqüentment únicament es durà a terme si es subministra energia al sistema.

### 4.2.2.3. Etapa 4: Transferència de protó

L'esquema d'aquesta etapa es mostra a continuació:

3dHHOzwtE



**Figura 7.9** Esquema de la etapa de transferència de protó.

Tal i com es pot observar en la figura 7.9, aquesta etapa es tracta d'una reacció àcid-base intramolecular, en la que l'amina quaternària actua com a àcid, i el centre de Pd actua com a base. La força directora d'aquesta etapa és la formació d'un enllaç que localitzi tant la càrrega positiva com la negativa, les quals es toben separades en la espècie zwitteriònica.

Intermedi	$\Delta G$ (kcal/mol)	$\Delta H$ (kcal/mol)	$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)
3dHHOzwtE	36,61	18,89	-
ts3dHHprotSN1E	35,44	15,26	-1,17
3dHHcisE	28,06	11,83	-

**Taula 6.2** Resultats obtinguts de l'estudi de la etapa de transferència de protó.

D'acord amb la taula 6.2, des del punt de vista cinètic la barrera d'activació de la etapa és pràcticament nul·la; conseqüentment la reacció tendirà a realitzar-se ràpidament.

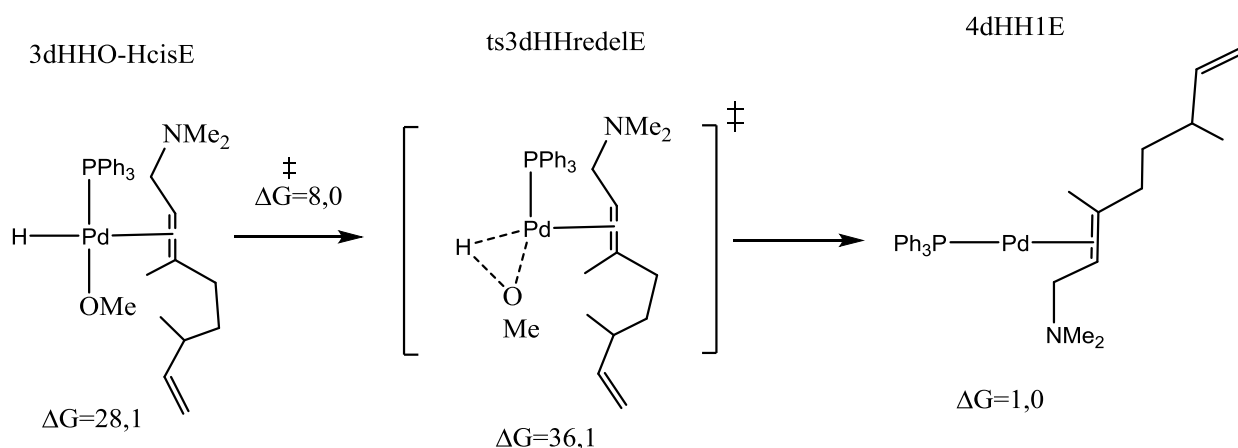
Des del punt de vista termodinàmic es tracta d'una reacció exergònica i exotèrmica; conseqüentment tendirà a dur-se a terme espontàniament.

Els intermedis tant d'aquesta etapa com els de les posteriors són equivalents als del mecanisme pròtic coordinatiu, amb la única diferència que en el mecanisme coordinatiu el doble enllaç amb un grup amino en posició al·lílica té configuració Z, mentre que en el mecanisme pròtic no coordinatiu té configuració E. Com que els intermedis són equivalents, les etapes que s'efectuaran també seran formalment les mateixes, amb la única diferència que s'obtidran resultats diferents a causa de la

diferència en la estereoquímica del doble enllaç C-C que té un grup amino en posició al·lílica. Amb la finalitat d'evitar explicacions reiteratives, a partir d'ara únicament s'exposaran l'esquema de la etapa i els resultats obtinguts de l'estudi de la etapa en qüestió.

#### 4.2.2.4. Etapa 5: Eliminació reductora

L'esquema d'aquesta etapa es mostra a continuació:



**Figura 8.1** Esquema de la etapa de eliminació reductora.

Intermedi	$\Delta G$ (kcal/mol)	$\Delta H$ (kcal/mol)	$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)
3dHHO-HcisE	28,06	11,83	-
ts3dHHredeIE	36,05	18,20	7,99
4dHH1E	0,98	-13,04	-

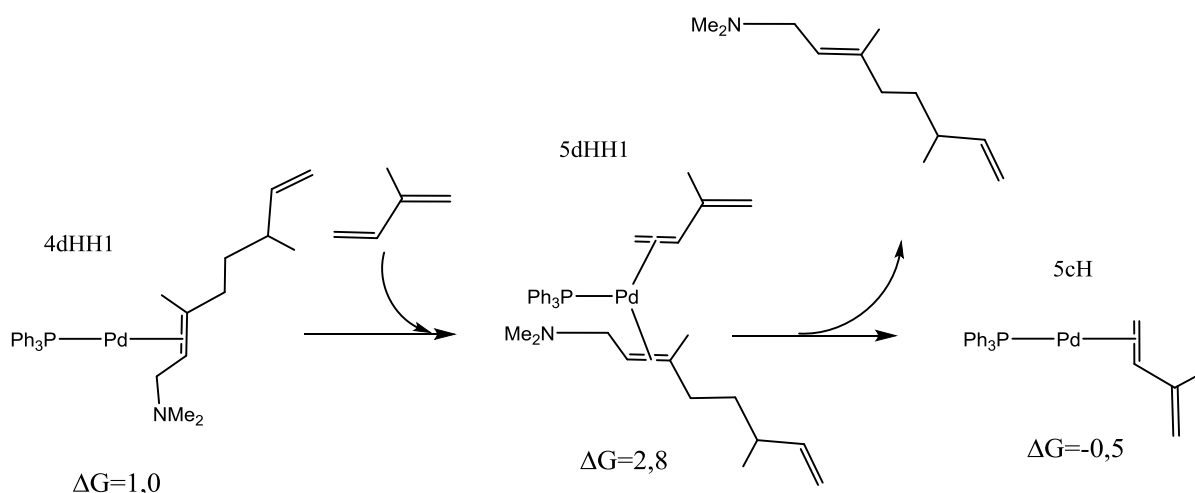
**Taula 6.3** Resultats obtinguts de l'estudi de la etapa de eliminació reductora.

D'acord amb la taula 6.3, des del punt de vista cinètic la barrera d'activació és petita; conseqüentment la etapa tendirà a donar-se ràpidament.

Des del punt de vista termodinàmic, es troba que es tracta d'una reacció altament exergònica i altament exotèrmica; conseqüentment la reacció tendirà a donar-se espontàniament.

#### 4.2.2.5. Etapa 6: Descoordinació

L'esquema d'aquesta etapa es mostra a continuació:



**Figura 8.2** Esquema de la etapa de descoordinació.

Tal i com s'observa a la figura 8.2, aquesta etapa consta de dues subetapes: una primera subetapa que implica la coordinació d'una molècula d'isoprè i una segona subetapa que implica la descoordinació del producte.

Intermedi	$\Delta G$ (kcal/mol)	$\Delta H$ (kcal/mol)
4dHH1E	0,98	-13,04
5d HH1E	2,83	-25,00
5cH	-0,54	13,91

**Taula 6.4** Resultats obtinguts de l'estudi de la etapa de descoordinació.

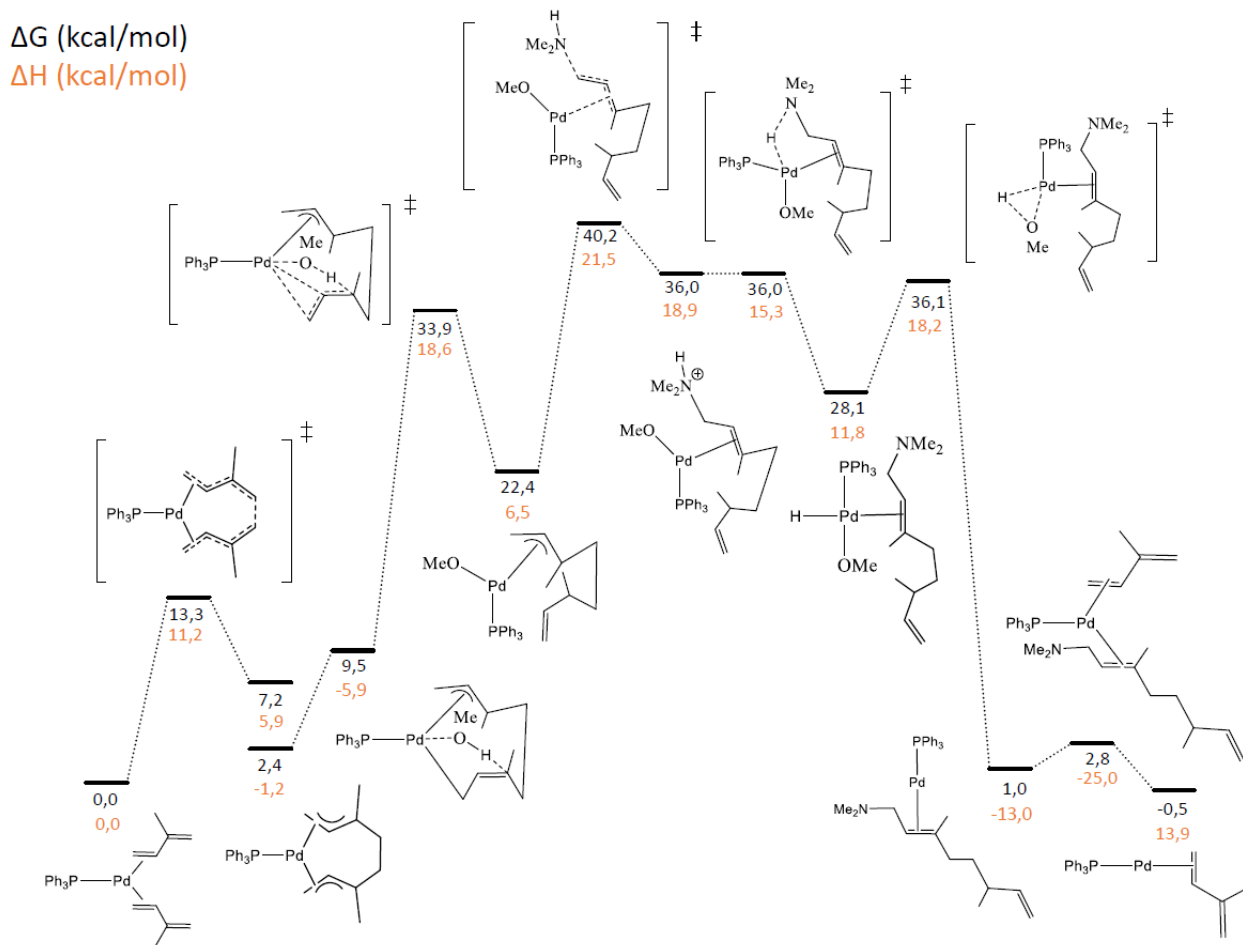
D'acord amb la taula 6.4, pel que fa a la subetapa de coordinació, des del punt de vista termodinàmic es troba que és poc endergònica i molt exotèrmica; conseqüentment, tendirà a realitzar-se sota condicions d'equilibri amb alliberació de calor.

Pel que fa a la subetapa de descoordinació, es tracta d'un procés poc exergònic i molt endotèrmic; per tant tendirà a realitzar-se sota condicions d'equilibri amb absorció d'energia.

#### 4.2.2.6. Etapa 7: Regeneració del catalitzador

La última etapa de tant el mecanisme pròtic com apròtic sempre resulta ser la regeneració del catalitzador, i l'intermedi que experimenta aquesta etapa és comú a ambdòs mecanismes: l'intermedi 5cH. L'estudi d'aquesta etapa ja ha sigut descrit amb anterioritat quan s'ha tractat el mecanisme apròtic; amb la finalitat d'evitar informació redundant s'omet el seu anàlisi novament.

Per tal de finalitzar amb el mecanisme pròtic no coordinatiu, a continuació s'il·lustra el perfil de reacció corresponent:



**Figura 8.3** Perfil de reacció del mecanisme pròtic no coordinatiu.

D'acord amb la figura 8.3, es troba que la barrera global de reacció pel mecanisme no coordinatiu, expressada en energia lliure de Gibbs, és de  $\Delta G^\ddagger = 40,2$  kcal/mol; si s'expressa en entalpies és de  $\Delta H^\ddagger = 22,7$  kcal/mol.

Segons la expressió de la energia lliure de Gibbs, es té que  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Conseqüentment, es troba que les barreres globals expressades en  $\Delta G$  i  $\Delta H$  són considerablement diferents a causa del factor entròpic; possiblement el mètode de càlcul emprat pel càlcul de propietats termodinàmiques ha sobreestimat el valor d'aquest factor. Per tant, es troba que el valor real de la barrera global de reacció es trobarà comprès entre 40,2 i 22,7 kcal/mol.

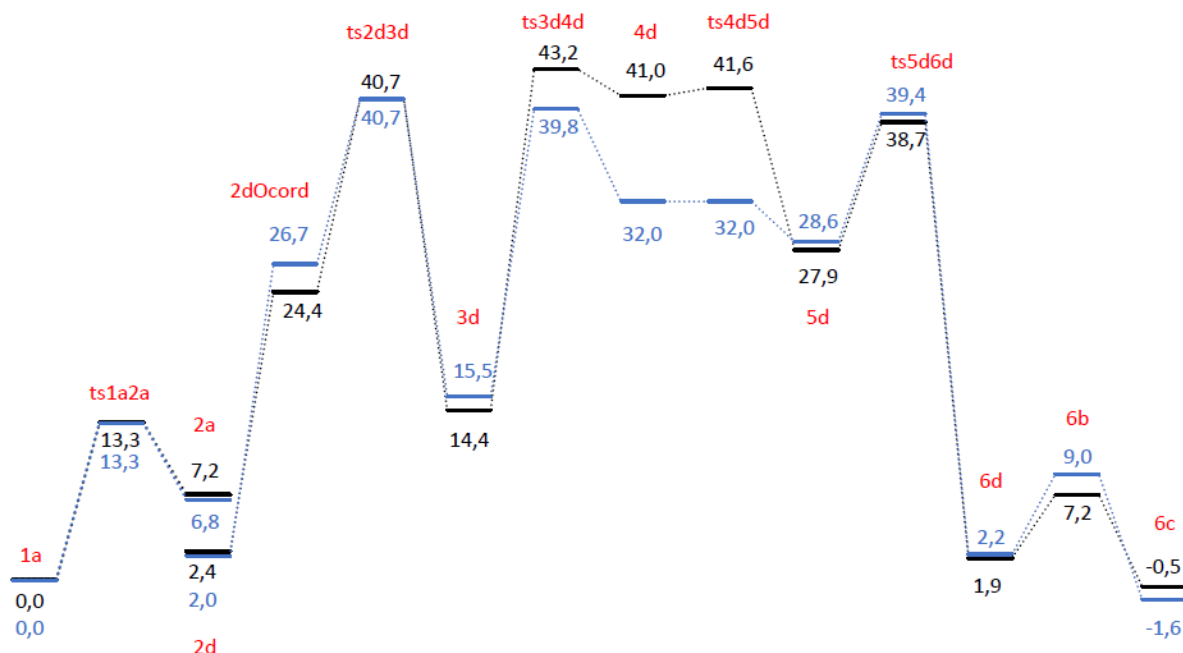
#### 4.2.3. Mecanisme pròtic: consideració dels efectes de solvent

A continuació es presenta una figures per cada tipus de mecanisme pròtic en la que es presenten simultàniament dos perfils de reacció: un el que es consideren efectes de solvent i un altre en que no es consideren.



### 4.2.3.1. Mecanisme Coordinatiu

GAS  
PCM

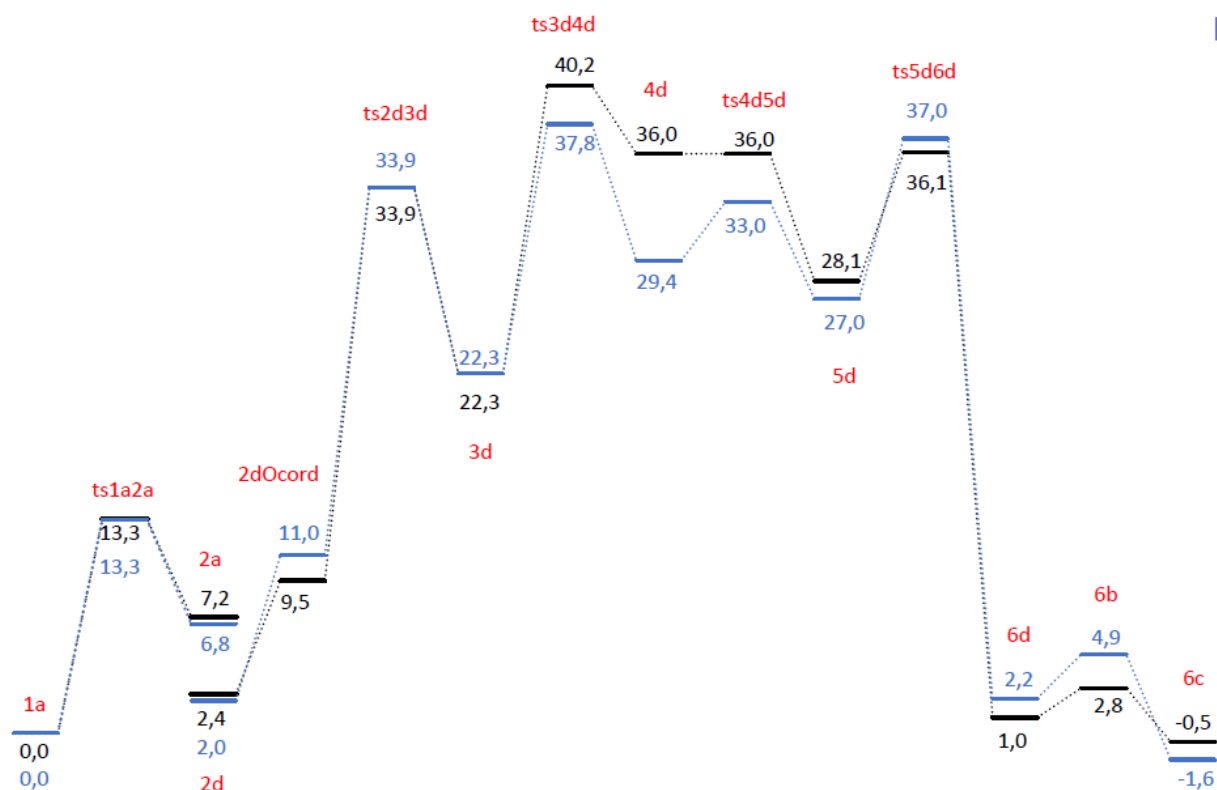


**Figura 8.4** Representació simultània dels perfils de reacció del mecanisme pròtic coordinatiu en que no es consideren (GAS) i en el que es consideren (PCM) efectes de solvent.

Tal i com es pot observar en la figura 8.4, la consideració de solvent tendeix a disminuir únicament la energia de les espècies que presenten separació de càrregues, tal i com succeïa pel cas del mecanisme apròtic. Si es compara la estabilització energètica de les espècies carregades del mecanisme zwitteriònic amb les del mecanisme pròtic coordinatiu en considerar el solvent, es troba que les espècies del mecanisme pròtic tendeixen a estabilitzar-se més. Això és degut al fet que el metanol és més polar que la dimetilamina; conseqüentment tendirà a establir interaccions dipol-dipol més intenses amb les espècies bipolars i, per tant, a estabilitzar-les més.

### 4.2.3.2. Mecanisme no coordinatiu

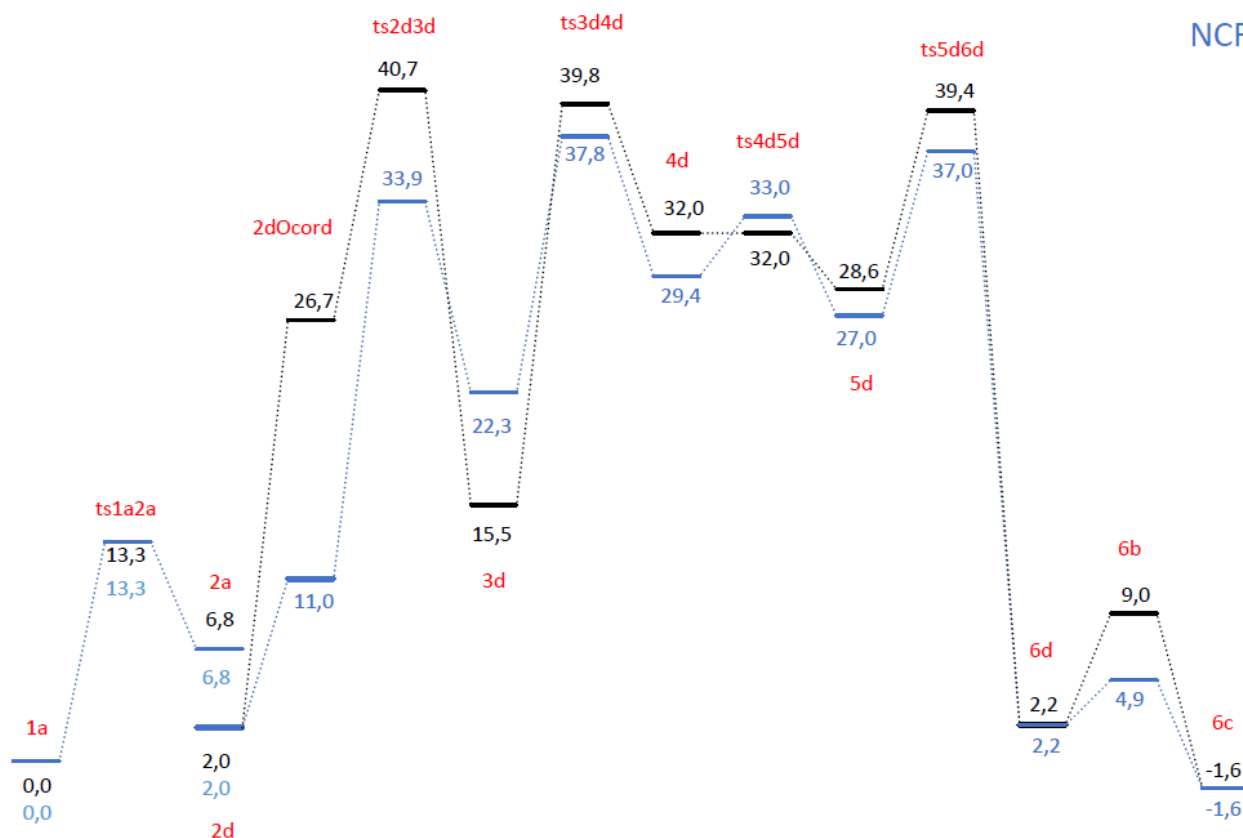
GAS  
PCM



**Figura 8.5** Representació simultània dels perfils de reacció del mecanisme pròtic no coordinatiu en que no es consideren (GAS) i es consideren (PCM) efectes de solvent.

Pel cas del mecanisme pròtic no coordinatiu, en la figura 8.5 es pot observar novament com en considerar els efectes de solvent únicament tendeix a disminuir la energia de les espècies que presenten separació de càrrega.

Per tal de finalitzar amb el mecanisme pròtic, a continuació es presenta una figura en que es representen simultàniament els perfils de reacció dels mecanismes coordinatius i no coordinatius en que es consideren efectes de solvent:



**Figura 8.6** Representació simultània dels mecanismes pròtics coordinatius i no coordinatius en que es consideren efectes de solvent.

Tal i com es pot observar en la figura 8.6, la barrera global de reacció pel cas del mecanisme coordinatiu és  $\Delta G^\ddagger = 40,7$  kcal/mol, mentre que pel cas del mecanisme no coordinatiu és  $\Delta G^\ddagger = 37,8$  kcal/mol. Si es comparen ambdues barreres d'activació, es troba que la barrera global pel mecanisme no coordinatiu és 2,9 kcal/mol inferior.

Des del punt de vista energètic, es troba que la diferència entre barreres globals és petita, fet que indica que ambdós mecanismes puguin ser operatius sota condicions pròtiques; aquest fet es correspon amb els resultats experimentals: experimentalment s'observa que de la reacció de telomerització de l'isoprè sota condicions pròtiques s'obté una mescla isomèrica de productes E (producte via mecanisme no coordinatiu) i Z (producte via mecanisme coordinatiu).

Des del punt de vista cinètic, el mecanisme no coordinatiu es troba afavorit, fet que es correspon amb els resultats experimentals: de la mescla isomèrica de productes E i Z, l'isòmer E és el majoritari.<sup>11, 12</sup>

## 5. Conclusions

Under aprotic conditions is found that both zwitterionic mechanism and coordinative mechanism will tend to be operative, since they possess similar global reaction barriers. This fact is in agreement with experimental data: experimentally is observed that the telomerisation reaction of isoprene under aprotic conditions gives rise to an isomeric mixture of E (product arising from zwitterionic mechanism) and Z (product arising from coordinative mechanism) products.

Possibly, if the entropic factors of the higher energy transition states of both mechanisms had been considered correctly, it would have been found out that  $\Delta G^\ddagger(\text{ZWT}) < \Delta G^\ddagger(\text{CRD})$ . If so, this fact would finally explain the experimental data: the E product is mainly obtained from the isomeric E/Z mixture.

Under protic conditions is found that both non-coordinative mechanism and coordinative mechanism will tend to be operative, since they both possess similar global reaction barriers. This fact is in agreement with experimental data: experimentally is observed that the telomerisation reaction of isoprene under protic conditions gives rise to an isomeric mixture of E (product arising from non-coordinative mechanism) and Z (product arising from coordinative mechanism) products.

If both protic mechanisms are compared, it is found that the global reaction barrier of non-coordinative mechanism is 2,9 kcal/mol lower than that of coordinative mechanism; consequently the non-coordinative mechanism will tend to be more active. This fact is in agreement with experimental data: the E product is the mainly obtained from the E/Z isomeric mixture under protic conditions.

As for the study of both aprotic and protic mechanisms, it has been found the importance of considering solvent effects when treating bipolar chemical species such as zwitterions.

## 6. Bibliografia

**(1),(9),(12)** Jackstell, R.; Grotevendt, A.; Michalik, D.; El Firdoussi, L.; Beller, M. Telomerization and dimerization of isoprene by in situ generated palladium-carbene catalysts. *J. Organom. Chem.* **2007**, *692*, 4737-4744.

**(2),(10)** Jabri, A.; Budzelaar, P. H. M. DFT Study of Pd(PMe<sub>3</sub>)/NMe<sub>3</sub>-Catalyzed Butadiene Telomerization of Methanol. *Organom.* **2011**, *30*, 1374-1381.

**(8),(11)** Palladium-Catalyzed Head-to-Head Telomerization of Isoprene with Amines. Maddock, S.M.; Finn, M.G.; *Organom.* **2000**, *19*, 2684-2689.

- (3) G. W. T. M. J. Frisch, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, (Ed.: W. CT), **2009**.
- (4) Y. Zhao, D. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215-241.
- (5) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299-310.
- (6) a) M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. Defrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654; b) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257; c) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chem. Acc.* **1973**, *28*, 213.
- (7) B. Mennucci, E. Cancès, J. Tomasi, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10506-10517.



