

CAPÍTOL 1

Introducció i objectius

La paraula catàlisi va ser utilitzada per primera vegada per Berzelius l'any 1836¹. Quan va arribar a la conclusió que, a més de l'afinitat, una nova força és operativa, la Força Catalítica. La reacció es dona per contacte catalític. La paraula catàlisi prové del grec: kata (sota) i lyein (afluixar, ajudar o facilitar). En aquella època l'afinitat era coneguda com una força conductora química, però no existia una comprensió, a nivell molecular, de les velocitats de reacció. La catàlisi, com a eina per realitzar reaccions químiques, ja s'estava explotant feia temps. S'ha utilitzat durant milers d'anys en diversos processos, com és el cas ben conegut de la fermentació².

Actualment trobem catàlisi a pràcticament tots els processos de fabricació de substàncies químiques. Més del 90% de tots els processos químics impliquen alguna transformació catalítica³.

Tot i el gran impacte econòmic que genera, la catàlisi també desenvolupa un paper determinant en el disseny de nous processos més respectuosos amb el medi ambient, el que es coneix com química verda (*green chemistry*)⁴. La química verda s'ha definit com l'ús de la química per a la prevenció de la contaminació a través d'un disseny adequat de productes i processos que redueixin o eliminin l'ús i generació de

substàncies perilloses. El disseny de materials catalítics més actius i selectius podria reduir considerablement (i en molts casos, fins i tot eliminar: la contaminació originada en processos productius, minimitzar el consum d'energia i l'ús de solvents nocius pel medi ambient.

S'ha estimat que a l'any 1995³, més de mil milions de tones de carboni es van alliberar a l'atmosfera. Com a mínim, un 10% provenia dels gasos de combustió dels motors, de fonts estàtiques d'alimentació i de la manufacturació química. El disseny de catalitzadors més selectius podria reduir aquestes emissions.

La segona preocupació mediambiental sorgeix de la gran demanda energètica que necessiten la majoria de processos químics. El disseny de materials catalítics més actius que funcionin a temperatures més baixes podria reduir considerablement aquest consum d'energia. La síntesi d'amoníac es realitza a temperatures de l'ordre dels 400°C, principalment per tal d'activar l'enllaç del nitrogen molecular. Avui en dia, hi ha una elevada activitat investigadora intentant dissenyar catalitzadors que disminueixin la temperatura d'operació d'aquest procés⁵.

L'última qüestió mediambiental implica la necessitat d'eliminar tots els solvents nocius. La majoria de les reaccions catalitzades per àcids utilitzen àcids molt corrosius i mediambientalment fatals com són l'àcid sulfúric i el fluorur d'hidrogen. Nous àcids, amb acideses similars als existents en fase líquida, s'estan sintetitzant i testejant per tal de substituir-los convenientment. El gas diòxid de carboni, CO₂, comprimit, es converteix en líquid en una forma denominada "supercrítica" que, teòricament, es pot fer servir com a dissolvent ideal ja que és barat, no

és nociu per a la matèria viva, no contamina i s'elimina fàcilment per simple evaporació⁶.

Gran part de la recerca que es realitza avui en dia a la indústria i als laboratoris s'enfoca cap al disseny de materials més actius i molt selectius. La síntesi enantioselectiva esdevé un element indispensable en química orgànica ja que a través d'ella es poden obtenir productes d'un gran valor afegit, com és el cas de molts fàrmacs, amb un cost relativament baix. Per exemple, la Levodopa⁷, un aminoàcid no natural, és el fàrmac més eficient pel tractament simptomàtic de la malaltia de Parkinson. L'etapa crucial de la síntesi d'aquest aminoàcid és la generació del carboni estereogènic de l'aminoàcid a partir d'un substracte proquiral. Això s'aconsegueix mitjançant la hidrogenació enantioselectiva d'un àcid amidoacrílic catalitzada per un complex de rodi i una difosfina. L'estabilitat del material catalític i la seva vida són també paràmetres força importants, sobretot per a les indústries.

Dins l'àmbit de la catàlisi homogènia, la química computacional juga un paper essencial pel que fa a la recerca i al desenvolupament⁸. Inicialment es feien esforços per tal d'entendre la química i deduir els mecanismes. En aquests últims cinc anys, la teoria ha adoptat un paper molt més actiu en el disseny i optimització dels metalls i lligands emprats en sistemes per a la catàlisi homogènia.

En la majoria de companyies, la química computacional utilitzada en el modelatge de la catàlisi homogènia ha permès establir una base força sòlida de credibilitat i fiabilitat en la predicció del comportament

termoquímic. L'èxit obtingut ha significat un augment molt important del suport intern al modelatge computacional.

El modelatge que actualment es realitza a la indústria implica l'aplicació de la mecànica molecular, així com de diversos mètodes de la química quàntica, incloent els semiempírics, HF-CI i DFT. Els objectius principals són (1) localització de centres actius, (2) calcular energies d'enllaç i barreres d'activació, i (3) explorar els efectes que comporta el canvi del centre metàl·lic així com la naturalesa electrònica i estèrica dels lligands, per tal d'optimitzar el disseny del complex organometàl·lic⁸.

Dins del marc de la catàlisi homogènia, l'objectiu general d'aquesta tesi ha estat l'estudi teòric de diversos aspectes relacionats amb la reactivitat de reaccions tant representatives com són la carbonilació i la hidroboració, tot mostrant de quina manera l'ús dels mètodes de la química computacional pot ajudar a resoldre o a comprendre millor els problemes reals.

Aquest capítol introductorí es divideix en dues parts. En primer lloc es presenta la descripció dels aspectes més generals de les dues reaccions catalítiques tractades en aquesta tesi. Seguidament es descriuen els objectius principals d'aquesta tesi. El segon capítol dóna una visió general dels mètodes teòrics emprats en els estudis que formen part d'aquesta tesi. Tot seguit es presenten els resultats obtinguts. La discussió es divideix en cinc capítols que s'han organitzat en dues parts: (I) carbonilació i (II) hidroboració.

En la primera part, el capítol tres presenta un estudi de l'últim pas del cicle catalític del procés Monsanto per a la carbonilació del metanol: l'eliminació reductora a partir del complex $[\text{MeCORh}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$. Seguidament, en el capítol quatre es presenta l'estudi teòric del cicle catalític de la carbonilació del propenol catalitzada pel complex Monsanto. Seguint amb la reacció de carbonilació del metanol, en el capítol cinc es tracta el paper del ruteni com a promotor de la reacció catalitzada per $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{I})_2]^-$. En el capítol sis presentem un estudi sobre la importància dels diferents efectes estèrics i electrònics dels lligands en el pas de la inserció migratòria de CO d'aquesta reacció catalitzada per complexos rodi-difosfina. Ja dins de la segona part, en el capítol set s'estudia l'origen de la regio- i l'estereoselectivitat en la hidroboració de vinilarens catalitzada per complexos de rodi. Finalment, les principals conclusions d'aquesta tesi es presenten en l'últim capítol. Cal destacar que cada capítol inclou les seves referències per tal de facilitar la lectura d'aquest treball.

1.1 Carbonilació

1.1.1 Introducció

Molts dels processos industrials més importants catalitzats per complexos amb metalls de transició en fase homogènia incorporen monòxid de carboni com un dels reactius. El CO o gas de síntesi, que és una mescla 1:1 de CO i H₂, s'obté a partir del carbó, gas natural, petroli i en principi, de qualsevol material que contingui carboni (fusta, biomassa, etc...)

Aquesta diversitat de fonts converteix el CO en una matèria prima molt atractiva per substituir l'etilè i altres olefines. Segurament els processos basats en el CO continuaran creixent en la indústria química del futur.

El CO és una molècula poc reactiva que només s'activa en condicions dràstiques de pressió o temperatura o mitjançant reactius força enèrgics. L'excepció a aquesta reactivitat limitada és la capacitat de formar complexos amb molts metalls de transició, sovint en condicions suaus. Per tant, no és sorprenent que siguin els complexos d'aquests metalls i en especial els dels grups 9 i 10, rics en electrons, els més emprats com a catalitzadors en processos de carbonilació.

En la majoria d'aquests processos es produeix la incorporació d'una molècula de CO a un substracte, augmentant així el nombre d'àtoms de carboni. Industrialment, aquest tipus de reaccions s'anomenen homologacions. Així per exemple, la conversió del metanol a l'àcid acètic, es denomina homologació del metanol. És interessant destacar

que, des del punt de vista econòmic, allargar controladament una cadena hidrocarbonada suposa sempre un increment del preu del producte. Des d'un altre punt de vista, les reaccions de carbonilació comporten la formació d'un enllaç C-C, una de les etapes clau en la química orgànica sintètica.

1.1.2 Carbonilació del metanol. El procés Monsanto

La carbonilació del metanol a àcid acètic (procés Monsanto)⁹, a través de l'ús del catalitzador de rodi, $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{I})_2]^-$, és probablement l'exemple més ben conegut d'un procés industrial de catàlisi homogènia amb un complex metàl·lic en solució. Un estudi recent estimava⁹ que un 60% de la producció mundial d'acètic, (5,5 milions de tones per any) es produïa d'aquesta manera i actualment totes les plantes de producció d'acètic de nova creació, utilitzen aquest procediment. Els processos alternatius més antics eren diversos: l'oxidació de l'etanol fermentat (emprat per fer vinagre), l'oxidació de l'acetaldehid i més tard l'oxidació del butà o de la nafta. La utilització del monòxid de carboni (derivat del gas natural) tenia dos avantatges principals que eren l'elevada selectivitat del procés i el baix cost.

El primer d'aquests processos va ser utilitzat per BASF l'any 1960. Emprava catalitzadors de cobalt i requeria pressions molt elevades (600 atm) a l'igual que les temperatures (230°C) i donava un 90% de selectivitat. (Taula 1.1)¹⁰.

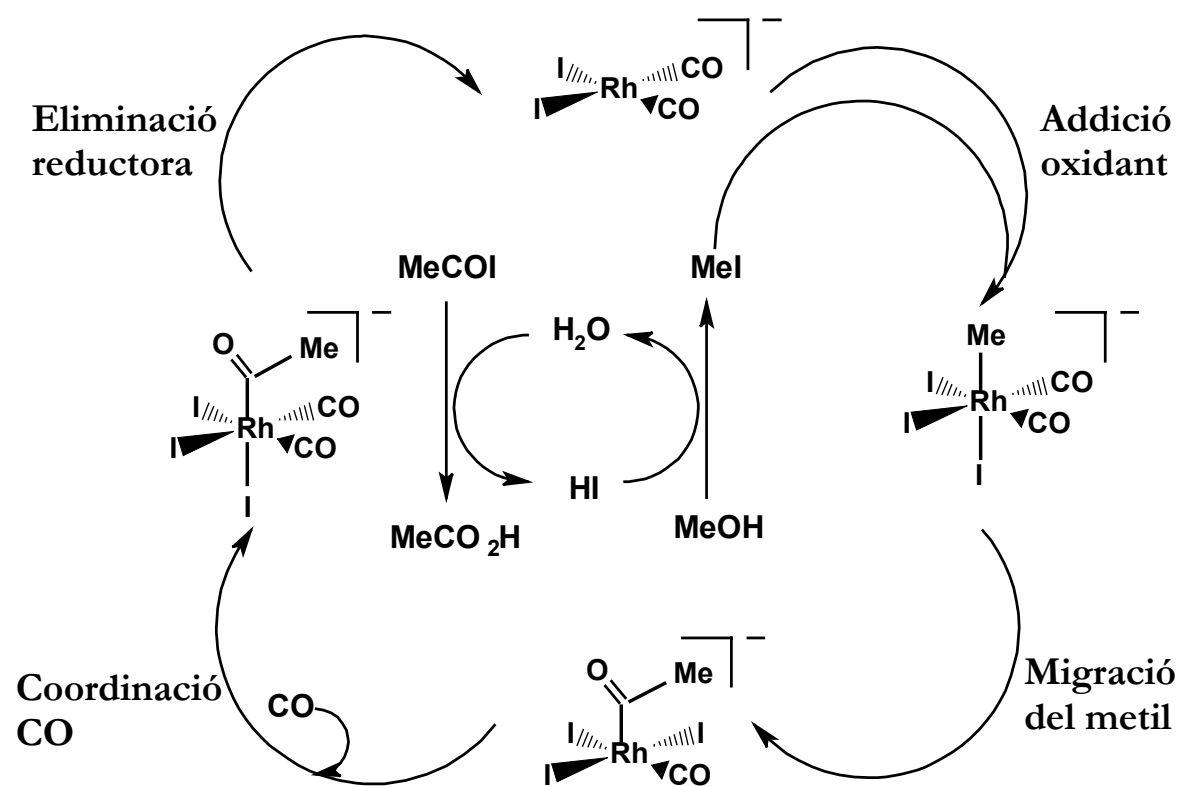
Taula 1.1. Comparació de condicions de reacció i selectivitat en processos comercials d'àcid acètic.

Procés	Selectivitat (% C per mol)	T/°C	P/atm
*Oxidació de nafta (BP)	65-70	185	48
*Carbonilació del metanol, catalitzada per cobalt (BASF)	90	230	600
*Carbonilació de metanol, catalitzada per rodi (Monsanto)	>99	150-200	30-60
*Carbonilació de metanol/acetat de metil, catalitzada per rodi (BP)	Elevada	150-200	30-50

Un nou progrés el situem a l'any 1966 amb el descobriment que va tenir lloc a Monsanto: la reacció catalitzada amb rodi i que va ser aplicada a nivell industrial a partir del 1970. Les avantatges d'aquest procés front al que utilitzava cobalt són diverses. En primer lloc, aquest procés no necessita pressions i temperatures tan extremes i en segon lloc, comporta una considerable reducció en els costos de producció. La selectivitat és molt millor i permet una purificació del producte més senzilla. Un problema de la reacció és el rodi, que és un metall car, però el principal inconvenient és la utilització del HI (iodur d'hidrogen) a temperatures superiors als 150°C. La raó d'aquest fet és l'elevat grau de corrosió que presenta, cosa que fa necessària la utilització de materials especials i cars en la construcció dels reactors.

La reacció que va ser investigada per Foster i els seus col.laboradors a Monsanto, representava un gran triomf de la química organometàlica moderna. És un exemple clàssic de procés catalitzat homogèniament i està format per sis reaccions estequiomètriques que formen el cicle mostrat a l'Esquema 1.1

Esquema 1.1. Cicle per a la carbonilació de metanol a àcid acètic amb catàlisi de rodi/iodur



1.1.2.1 Estudis mecanístics

El primer pas (reacció del metanol amb HI per donar MeI i aigua) i l'últim (la reacció de MeCOI amb aigua per donar àcid acètic i regenerar HI) són purament orgànics. Mesures cinètiques¹¹ deien que la reacció global era de primer ordre pel que fa al [Rh] i el [MeI] però d'ordre zero pel [CO] i [MeOH]. L'etapa determinant de la reacció és l'addició oxidant del MeI al catalitzador per donar $[MeRh(CO)_2(I)_3]^-$. Els estudis d'en Foster reflexen que a la pràctica, el primer producte detectable és el $[(MeCO)Rh(CO)(I)_3]^-$, resultat de la migració del grup metil. Aquest monocarbonil es carbonila de nou per donar $[(MeCO)Rh(CO)_2(I)_3]^-$, el qual dóna MeCOI per eliminació reductora i regenera el catalitzador que torna a començar el cicle (Esquema 1.1).

L'any 1986 la tecnologia de Monsanto va ser adquirida per BP Chemicals que ha desenvolupat i llicenciat el procés per tot el món. BP ha estès aquesta tecnologia a la co-producció d'anhídrid acètic i àcid acètic a través de la carbonilació d'acetat de metil i metanol, a la planta A5 situada a Hull (Anglaterra).

BP Chemicals va introduir un nou procés catalític on el rodi era substituït per iridi. Aquest nou procés, anomenat "Cativa", té certs avantatges tot incloent l'elevada selectivitat i l'estabilitat catalítica. Estudis mecanístics^{12,13,14} indiquen que el sistema amb iridi segueix un cicle catalític semblant al mostrat a l'Esquema 1.1 però amb algunes diferències com ara, la presència d'intermedis neutres com el $[\text{MeIr}(\text{CO})_3\text{I}_2]$ a més de les espècies aniòniques tipus $[\text{MeIr}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$ ¹⁵. D'altra banda l'addició oxidant del MeI és 100 vegades més ràpida amb iridi que amb rodi, mentre que el pas de la migració del metil és un milió de vegades més lent pel metall més pesat. Com a resultat, aquest pas esdevé l'etapa determinant en el procés "Cativa". La diferència entre les constants relatives dels dos metalls és un reflex de la fortalesa de l'enllaç iridi-carboni¹⁶.

1.1.2.2 Lligands emprats en la reacció i altres catalitzadors

Com ja s'ha comentat, l'etapa determinant del cicle catalític amb rodi és l'addició oxidant de MeI i per tant, el disseny de nous catalitzadors s'ha centrat en la millora d'aquesta reacció. La idea bàsica és que els lligands que incrementen la densitat electrònica del metall promouen l'addició oxidant i conseqüentment s'incrementa la velocitat de la reacció. Per tal d'assolir aquest propòsit, en aquests últims anys

s'han estat sintetitzant diversos complexos de rodi que han mostrat una activitat catalítica molt semblant o millor comparats amb el catalitzador Monsanto¹⁷⁻²¹.

La classe més important d'aquests complexos de rodi són els que contenen lligands fosfina simples com els PEt_3 ^{19,20}. Cole-Hamilton i col.laboradors van investigar l'ús de trialquilfosfines com a promotors per a la carbonilació ja que són lligands molt electrodonadors. Complexos del tipus $\text{Rh}(\text{PEt}_3)_2(\text{CO})\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}$, Br o I) presenten $\nu(\text{CO})$ al voltant de 1960 cm^{-1} , que comparades amb les que dona el complex $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{I})_2]^-$, 1988 cm^{-1} i 2059 cm^{-1} , suggereixen que el centre metàl·lic és més ric en electrons en els complexos amb trietilfosfina. $\text{Rh}(\text{PEt}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}$ és un precursor catalític molt actiu per a la producció d'àcid acètic. A determinades condicions de pressió i temperatura, $\text{Rh}(\text{PEt}_3)_2(\text{CO})\text{I}$ catalitza la carbonilació del metanol a una velocitat més alta que $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{I})_2]^-$.

Lligands bidentats com $\text{PPh}_2\text{-CH}_2\text{-P}(\text{NPh})\text{Ph}_2$ ²², $\text{PPh}_2\text{-CH}_2\text{-P}(\text{O})\text{Ph}_2$ ¹⁷, $\text{PPh}_2\text{-CH}_2\text{-P}(\text{S})\text{Ph}_2$ ²¹, han demostrat que també són efectius en la carbonilació del metanol. Wegman i col.laboradors van trobar que el *cis*- $\text{Rh}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{-P}(\text{O})\text{Ph}_2](\text{CO})\text{Cl}$ és un precursor molt actiu en condicions suaus¹⁷.

D'altra banda, Baker i col.laboradors van trobar que l'ús com a promotor de $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ permet un augment substancial de la velocitat sota condicions industrials²¹. Els experiments inicials es van desenvolupar emprant un ratio entre lligand i metall de 4:1, però els resultats òptims es van obtenir quan es va usar com a pre-catalitzador el complex *cis*- $\text{Rh}[\eta\text{-}2\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-P}(\text{S})\text{Ph}_2](\text{CO})\text{Cl}$.

Recentment, Pringle i col.laboradors han demostrat com complexos amb lligands difosfina asimètrics són més eficients que el lligand simètric dppe ($\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) en la carbonilació del metanol i a més, en condicions industrials, tenen una vida més llarga que d'altres catalitzadors modificats²³. Els catalitzadors es van preparar a través de l'addició de les difosfines sobre $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ en presència de metanol.

Dutta i col.laboradors sintetitzaren nous complexos del tipus $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{Cl})\text{L}]$ (on $\text{L} = \text{Ph}_3\text{PO}, \text{Ph}_3\text{PS}, \text{Ph}_3\text{PSe}$), els quals mostren una activitat més elevada que el catalitzador de Monsanto²⁴. A més a més, aquests mateixos autors han presentat la síntesi de complexos de rodi(I) que contenen diferents tipus de nitrones i les seves aplicacions en la carbonilació del metanol²⁵.

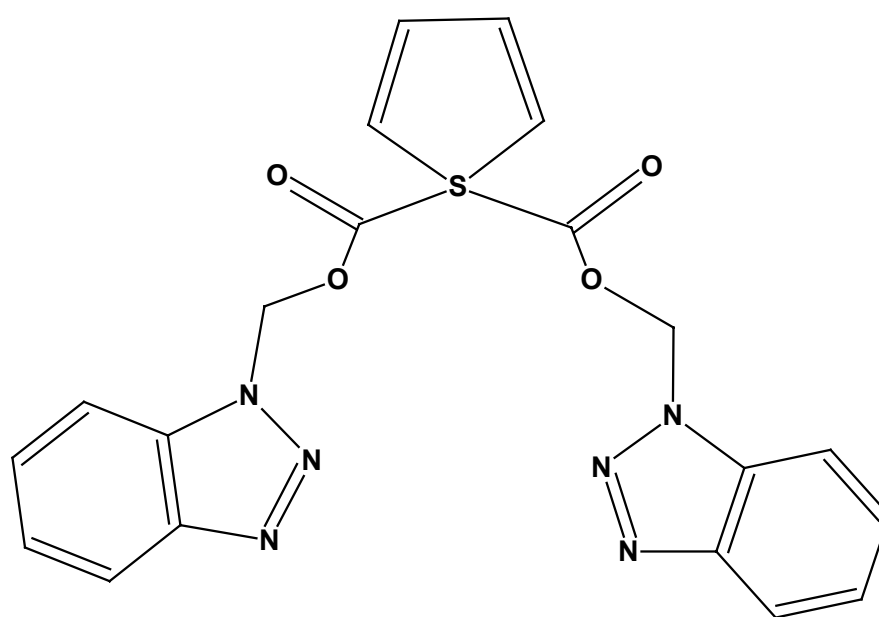
A banda dels lligands fosfina i difosfina, s'han utilitzat altres lligands per a la carbonilació del metanol. Süß-Fink i col.laboradors²⁶ utilitzen un lligand que té com a base el tiofè (veure Esquema 1.2) per obtenir el complex de rodi $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{Cl})\text{L}]_2$, el qual catalitza molt eficientment la reacció. En un altre estudi, s'utilitzen una sèrie de cations dendrítics que contenen unitats Ru_2S_3 o Rh_2S_3 ²⁷ per sintetitzar cations que s'empren com a lligands pel rodi (I) i incrementen significativament l'activitat catalítica de $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{Cl})]_2$ per a la reacció. Dutta i col.laboradors²⁸ van sintetitzar complexos del tipus $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{Cl})\text{L}]$ on $\text{L} = 2-, 3-$ o $4-$ metilpiridina i comprovaren com, en determinades condicions de reacció, l'activitat d'aquests complexos era superior a la del catalitzador Monsanto.

Molt recentment, per a l'obtenció de l'acid acètic, s'han utilitzat combinacions de complexos amb rodi i iridi que han donat lloc a

diverses patents²⁹. També s'han utilitzat catalitzadors amb altres centres metàl·lics. Süss-Fink i col.laboradors³⁰ utilitzen l'anió $[\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$, Moser i col.laboradors³¹ empren complexos amb níquel i Pinglai i col.laboradors³² fan servir un complex bimetàl·lic de liti i laurenci, tot obtenint resultats força bons.

Com podem veure, el disseny de lligands i catalitzadors per a la carbonilació del metanol, tal i com passa en molts altres casos, requereix de grans dosis d'empirisme i avui en dia encara no és possible abordar un disseny racional dels mateixos.

Esquema 1.2

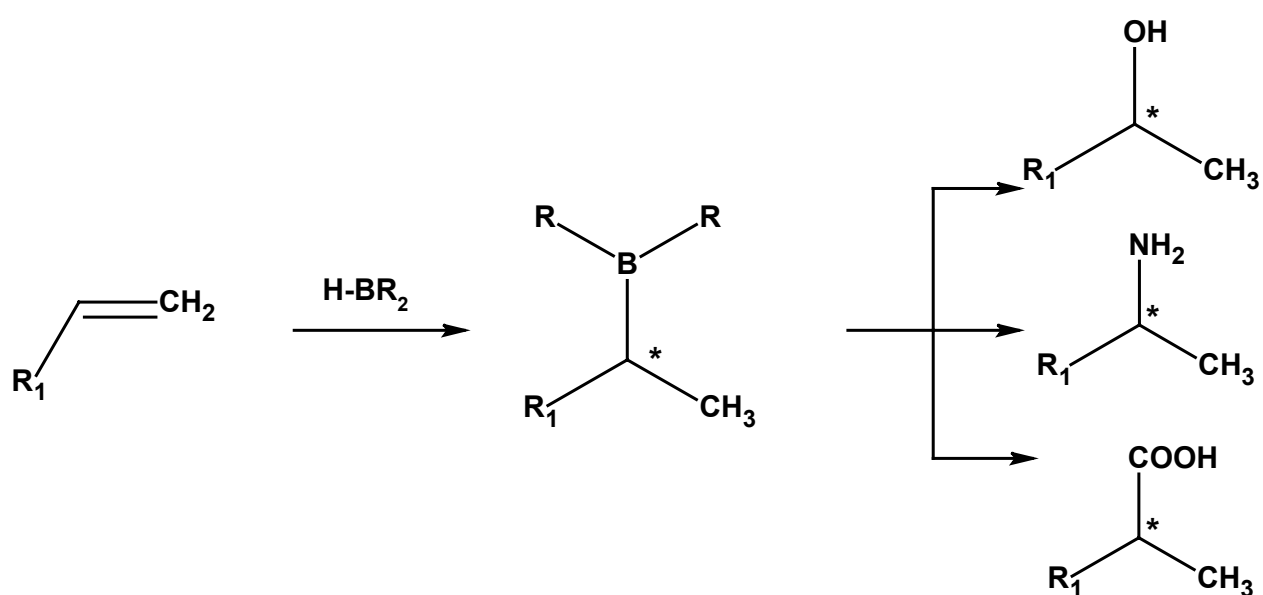


1.2 Hidroboració

1.2.1 Introducció

L'addició d'un borà (R_2B-H) sobre un substracte insaturat és una de les reaccions més importants i estudiades en síntesi orgànica ja que permet la transformació d'alquens i alquins a compostos funcionalitzats de gran interès^{33,34}. L'enllaç C-B dels organoborans obtinguts en la reacció d'hidroboració es pot transformar en enllaços C-O³⁵⁻⁴¹, C-N⁴²⁻⁴⁴ i C-C⁴⁵ (Esquema 1.3).

Esquema 1.3. Funcionalització d'intermedis organoborans



H.C. Brown⁴⁶ l'any 1959, va ser el primer científic que va desenvolupar l'addició no catalítica d'enllaços B-H a enllaços múltiples C-C. L'addició en *syn* d'un borà sobre un compost insaturat passa per un estat de transició de quatre centres on simultàniament es debilita l'enllaç H-B i es formen nous enllaços B-C i H-C per una mateixa cara de l'olefina^{33,34}.

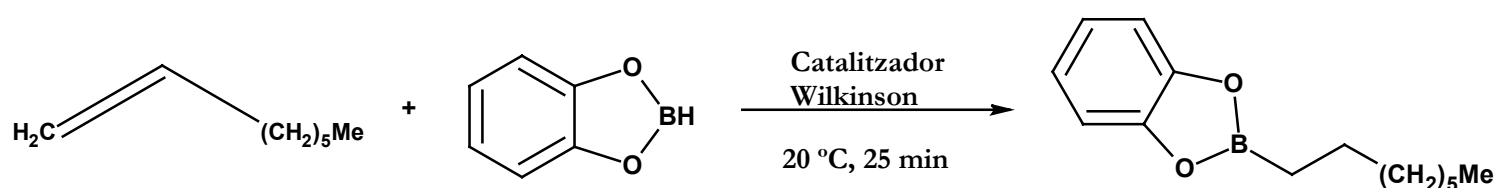
Aquesta reacció presenta una cinètica molt lenta que depèn de les propietats electròniques i estèriques del borà utilitzat com a agent d'hidroboració. Aquesta cinètica lenta implica que s'ha de treballar a condicions de reacció molt dràstiques i a temps de reacció molt llargs⁴⁷.

1.2.2 Hidroboració catalítica d'alquens

Amb la idea de millorar la cinètica de la reacció d'hidroboració, es va començar a desenvolupar la reacció catalítica basant-se en les observacions de Kono i d'Ito⁴⁸ de l'any 1975, els quals es van adonar de la ràpida activació de l'enllaç B-H emprant el catalitzador de Wilkinson $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_3]$.

L'any 1984, M.F. Hawthorne⁴⁹ porta a terme la primera reacció d'hidroboració catalitzada d'alquens i alquins tot emprant quantitats estequiomètriques de borans en presència de $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_3]$. Un any més tard Männig i Nörth⁵⁰ demostren com la hidroboració de certs alquens es dona sota la influència del catalitzador de Wilkinson ja que s'observa l'addició del catecolborà sobre l'alquè a temperatura ambient (Esquema 1.4).

Esquema 1.4. Reacció d'hidroboració de l'1-octè amb catecolborà a través del catalitzador de Wilkinson

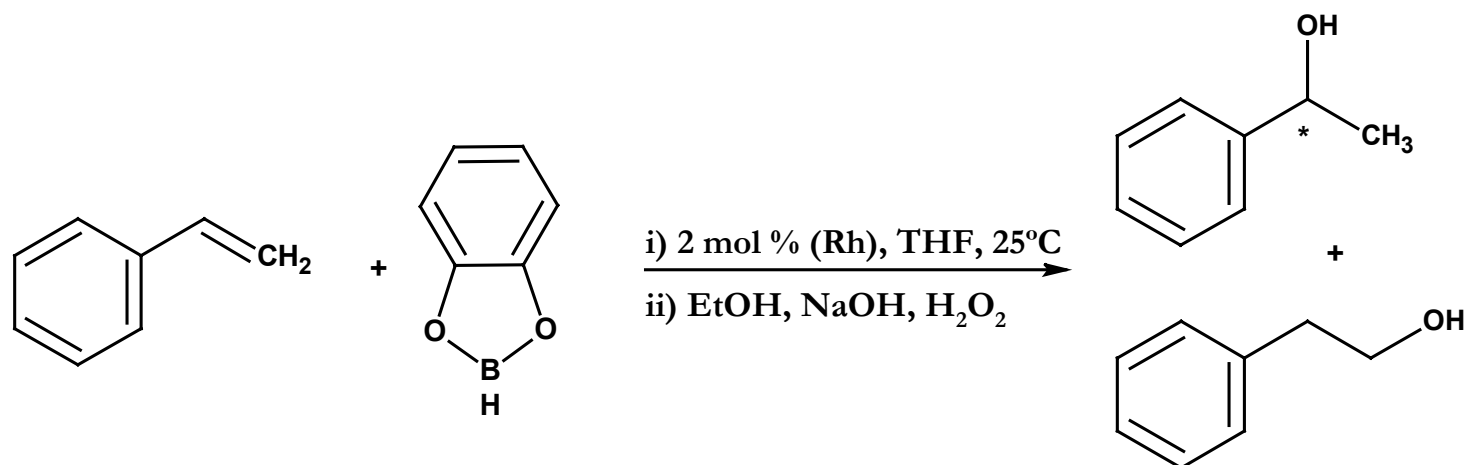


Els resultats de Männig i Nörth mostren dos aspectes molt importants en la reacció d'hidroboració catalítica: (i) els complexos de rodi són més actius que els de ruteni i els de platí, pal.ladi, iridi o cobalt són poc actius en les condicions de reacció emprades; (ii) les propietats del catecolborà el converteixen en un bon agent d'hidroboració ja que és un bon àcid de Lewis i té un perfil estèric pla quan està coordinat al rodi. L'inconvenient principal és que s'ha de destil.lar immediatament abans de ser utilitzat, perquè sinó forma dímers i trímers amb facilitat a temperatura ambient, un fet no desitjable.

El primer exemple d'una reacció d'hidroboració catalítica i asimètrica va ser desenvolupat per Burgess i Ohlmeyer⁵¹ l'any 1988. Aquí, el catecolborà s'addicionava de forma asimètrica sobre alquens 1,1- i 1,2- disubstituïts a través de sistemes catalítics formats *in situ* a partir de $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ i una difosfina quirals.

Centrant-se en l'estudi de la reacció d'hidroboració d'estirè i derivats, el grup de Hayashi⁵² s'adona que l'ús de certs complexos catiónics de rodi modificats amb fosfines donen lloc a la formació del producte ramificat, α -alcohol; mentre que el catalitzador de Wilkinson i els complexos neutres condueixen cap al producte lineal, β -alcohol (veure Esquema 1.5).

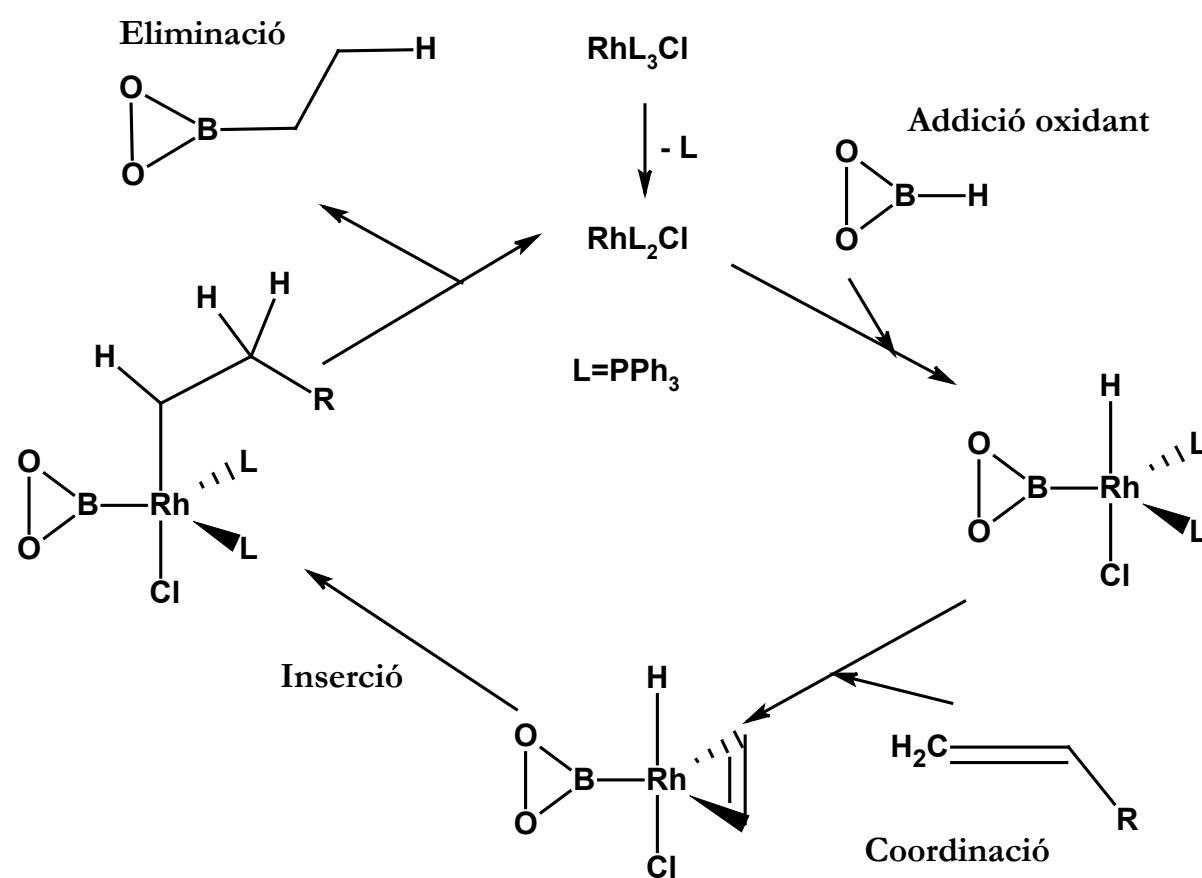
Esquema 1.5. Reacció d'hidroboració de l'estirè en presència de catalitzadors de rodi



1.2.2.1 Estudis mecanístics

Com ja s'ha comentat a l'apartat anterior, Manning i Nörth⁵⁰ van desenvolupar la primera reacció d'hidroboració catalítica utilitzant el catalitzador de Wilkinson i el catecolborà. Aquests autors proposen un possible mecanisme que consta de quatre passos (veure Esquema 1.6). En primer lloc es dona l'addició oxidant de l'enllaç B-H sobre el centre metàl·lic. Després es coordina l'alquè al metall i seguidament es produeix la inserció migratòria de l'alquè sobre l'enllaç Rh-H. Finalment, l'eliminació reductora recupera el sistema catalític i permet obtenir el producte alquilborà corresponent.

Esquema 1.6. Mecanisme per la reacció d'hidroboració d'olefines catalitzada amb el complex proposat per Manning i Nörth.

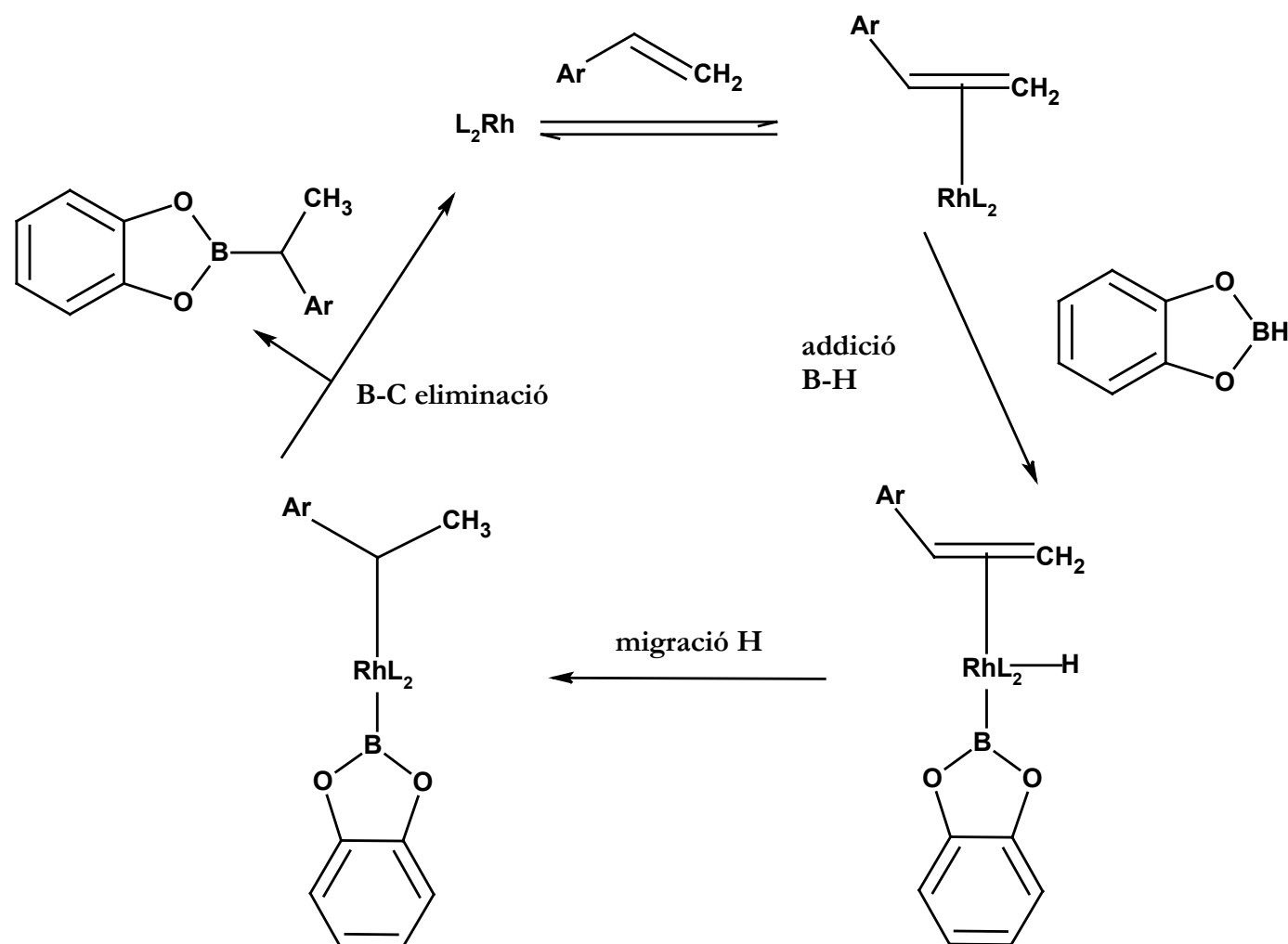


Evans⁵³ estudia el mecanisme de la reacció emprant diferents substractes i el catalitzador de Wilkinson mitjançant la tècnica del marcatge amb deuteri on l'espècie deuterada és el catecolborà. Una de les principals conclusions extretes és que la presència de deuteri en el material de partida, podria ser una evidència de la reversibilitat de la inserció migratòria de l'alquè sobre l'enllaç $\text{Rh}-\text{H}(\text{D})$.

Posteriorment, Burgess i Donk⁵⁴ desenvolupen un estudi mecanístic a través de l'espectroscòpia RMN multinuclear. En aquest cas, cal destacar que davant el mecanisme *dissociatiu* basat en l'addició oxidant del catecolborà en el complex de rodí ja proposat per Manning i Nörth⁵⁰, proposen un mecanisme alternatiu *associatiu*, basat en la migració del B

seguida per una β -eliminació (la borilació deshidrogenant) que apareix com un procés competitiu en les reaccions d'hidroboració i es responsable de l'obtenció de productes minoritaris no desitjats.

Esquema 1.7. Mecanisme més probable per la reacció d'hidroboració de vinilarens



Pel que fa al mecanisme de la reacció d'hidroboració de vinilarens, cal esmentar que actualment diversos autors³⁵ defensen que aquest passa per la transferència de l'hidrur de forma regioespecífica per tal de donar una espècie borà benzílica que *a posteriori* sofreix una eliminació reductora, generant-se així el producte (veure Esquema 1.7). Segons Brown⁴¹, els intents de racionalitzar l'enantioselectivitat en aquesta reacció passen per un estudi més profund de la reacció, fet difícil

tenint en compte que no es disposa d'informació estructural dels intermedis clau en aquest cicle catalític.

1.2.2.2 Lligands emprats en la reacció

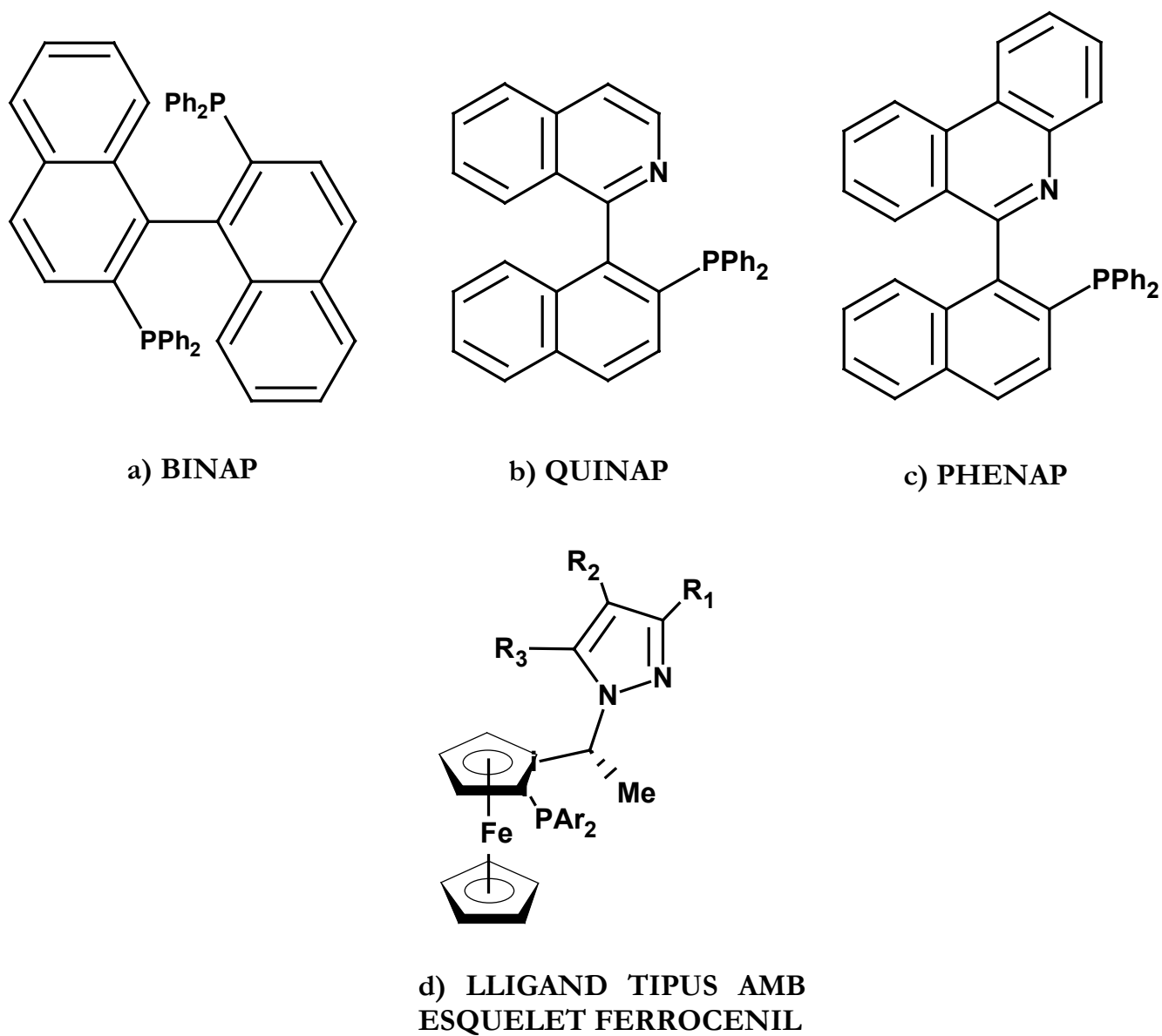
L'estudi de la hidroboració asimètrica amb sistemes catalítics basats en difosfines presenta un dels millors resultats en el treball de Hayashi i col.laboradors⁵², on l'addició del catecolborà sobre vinilarens *para*-substituïts mitjançant un catalitzador catiònic de rodi(I) modificat amb (R)-BINAP (veure a), Esquema 1.8) va produir excessos enantiomèrics, e.e., d'entre 90 i 96% a -78°C. Tot i això, a temperatura ambient el resultat només era del 57%.

En els estudis realitzats per Togni^{37,55} i Brown^{36,41} es mostra com els sistemes catalítics de rodi basats en lligands heterotòpics P-N aplicats a la hidroboració de vinilarens donen e.e. elevats. La sèrie de lligands fosfin-amina basats en un esquelet ferrocenil (veure d), Esquema 1.8), va ser desenvolupada per Togni⁵⁵. Els grups Ar, R1, R2 i R3 es van modificar sistemàticament amb la intenció de veure la seva influència en la reacció d'hidroboració de l'estirè. Els grups substituïts òptims en l'anell pirazol van ser: R1=R3=Me i R2=H amb enantioselectivitats del 91.5% que augmentaven quan el grup Ar passava de ser un fenil a ser 4-CF₃C₆H₄ (98% e.e.).

Els lligands sintetitzats per J.M. Brown, els derivats de la QUINAP (on s'ha substituït els grups fenils per arils)^{36,41} i la fenadril (PHENAP)⁵⁶ (veure b) i c), Esquema 1.8), aplicats a la reacció d'hidroboració de vinilarens i altres alquens com el norbornè, van mostrar canvis poc significatius en la conversió respecte a la utilització

del lligand QUINAP. En aquests resultats s'observen dos efectes significatius: (i) els vinilarens amb substituents electrodonadors donen e.e. més alts que l'estirè; (ii) en canvi quan els substituents són electroatracients, l'enantioselectivitat disminueix.

Esquema 1.8. Lligands P-N heterotòpics



Recentment, Schmalz i col.laboradors⁵⁷ han testejat una sèrie de vint lligands quirals bidentats P/P-, P/S-, P/N- i P/Se- en la hidroboració asimètrica de l'estirè i observen com, petites variacions en l'estructura del lligand comporten canvis molt significatius i poc predictibles en els resultats d'e.e.

1.3 Objectius de la tesi

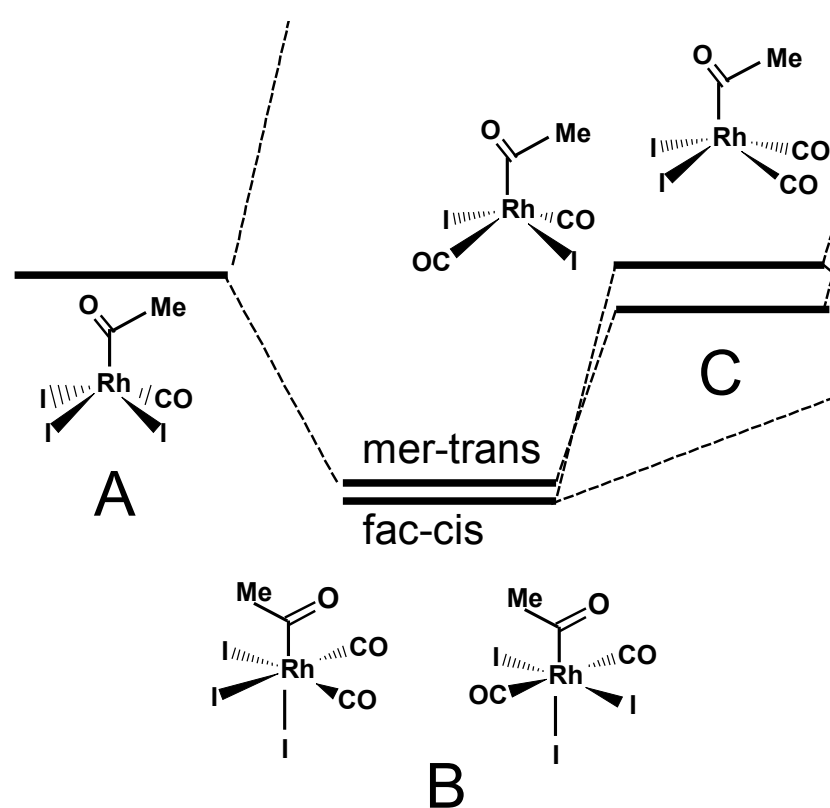
Com ja s'ha comentat anteriorment, l'objectiu d'aquesta tesi ha estat l'estudi teòric de diversos aspectes relacionats amb la reactivitat de reaccions tant representatives de la catàlisi homogènia com són la carbonilació i la hidroboració, així com mostrar de quina manera l'ús dels mètodes de la química computacional en combinació amb el treball experimental, ens ajuda a entendre millor la química i a més a més, a assolir nous criteris per tal de planificar millor els nous experiments. Al llarg d'aquesta tesi es tracten temes diferents i cadascun té els seus propis objectius que es presenten i es discuteixen en cada capítol separatament.

(I) Carbonilació

Estudi de l'últim pas del cicle catalític del procés Monsanto per a la carbonilació del metanol.

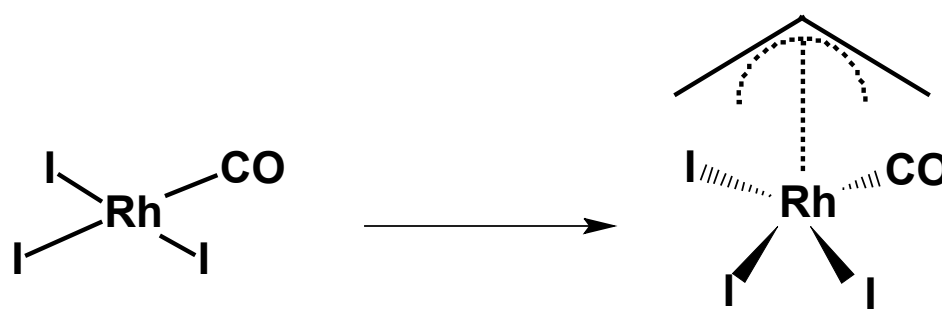
- Caracteritzar els intermedis i estats de transició presents en la reacció.
- Introduir els efectes del solvent amb el model COSMO.

- Interpretació dels resultats experimentals disponibles.



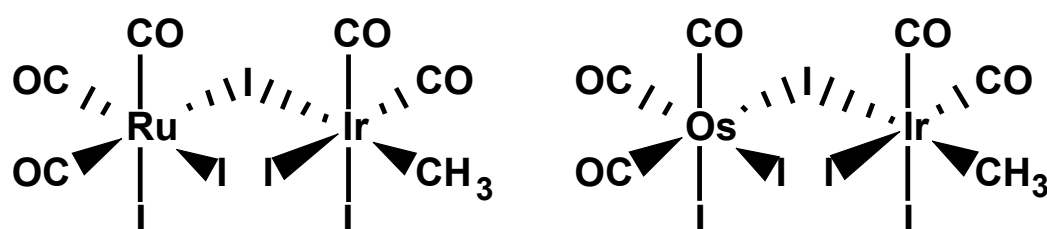
Estudi teòric del cicle catalític de la carbonilació del propenol catalitzada pel complex Monsanto.

- Construir el perfil d'energia del cicle catalític.
- Estudiar l'equilibri σ - π alil proposat experimentalment.
- Realitzar un estudi detallat de l'estructura electrònica de l'intermedi π -alil.



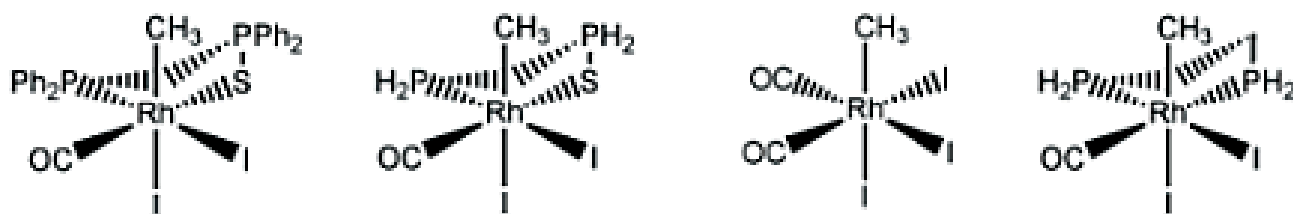
Estudi del paper dels promotors en la carbonilació del metanol catalitzada amb iridi

- Realitzar un estudi, amb la inclusió de l'efecte del solvent, de totes les espècies presents en el mecanisme proposat per a la carbonilació del metanol catalitzada amb iridi i promoguda per complexos de ruteni, osmi i indi.
- Avaluar les diferències en la reactivitat i fer comparacions amb els resultats experimentals existents.



Importància dels efectes estèrics i electrònics en la inserció migratòria de CO de la carbonilació del metanol catalitzada per complexos rodi-difosfina.

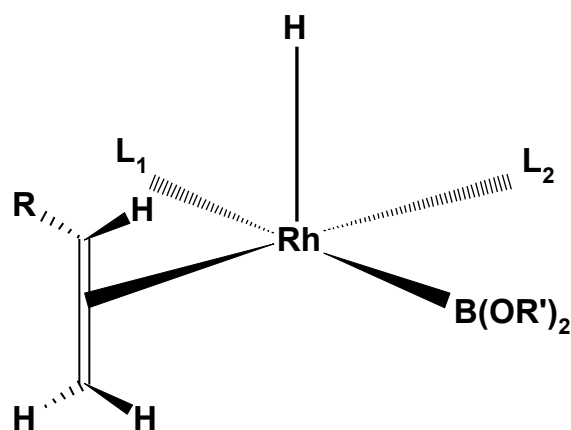
- Estudi de la importància relativa dels efectes estèrics i electrònics d'aquest pas de la reacció pels sistemes dppms ($\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$), dppe ($\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$), catalitzador Monsanto i diversos models amb difosfines de diferent basicitat.
- Quantificar els efectes estèrics i electrònics, amb estratègies MQ/MM i interpretar els resultats experimentals disponibles.



(II) Hidroboració

Origen de la regio- i l'estereoselectivitat en la hidroboració de vinilarens catalitzada per complexos de rodi.

- Desenvolupar un model que reproduueixi l'estructura real del catalitzador de forma acurada, tot fent ús d'estratègies MQ/MM.
- Caracteritzar els intermedis rellevants del cicle catalític.
- Identificar les interaccions presents entre catalitzador i substrate i avaluar la importància dels efectes estèrics i electrònics en la determinació de la regio- i l'enantioselectivitat.



Referències

- 1- Donath, E.E., History of Catalysis in Coal Liquefaction, *Catalysis, Science and Technology*, Springer Verlag, Berlin, **1982**, Vol.3, p. 1-38.
- 2- Heinemann, H., A Brief History of Industrial Catalysis, *Catalysis, Science and Technology*, Springer Verlag, Berlin, **1981**, Vol.1, p. 1-42.
- 3- Bell, A.T., Boudart, M., Ensley, B.D., Estell, D., Grubbs, R.H., Hegedus, L.L., Manzer, L.E., Rabo, J.A., Rebek, J., Roth, J., Somorjai, G.A., Weekman, V.W., *Catalysis Looks to the Future*, National Acadaemy Press. **1992**.
- 4- Anastas, P.T., Warner, J.C., *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: New York, **1998**.
- 5- Bell, A.T., Maginn, E.J., Theodorou, D.N., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. VCH Publ: Germany, vol.3, p.1165-1188.
- 6- Jesop, P.G., Ikariya, T., Noyori, R. *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 475.
- 7- (a) Taqui Khan, M.M., Martell, A.E., *Homogeneous Catalysis by metal complexes*, New York, Academic Press, **1974**.; (b) Oro, L.A., Sola, E., *Fundamentos y aplicaciones de la Catálisis Homogénea*, INO Reproducciones, Zaragoza, **2000**.
- 8- Neurock, M.A., Bell, A.T., *Future directions for theoretical catalysis, homogeneous, heterogeneous and surface reactivity*, National Science Foundation and Department of Energy, **1997**.
- 9- Howard, M.J.; Jones, M.D.; Roberts, M.S.; Taylor, S.A. *Catal.Today*. **1993**, *18*, 325.
- 10- Eby, R.T.; Singleton, T.C. *Applied Industrial Catalysts*, ed. B.E. Leach, Academic Press, **1983**, vol. 1., p. 275.

- 11- Dekleva, T.W.; Forster, D. *Adv.Catal.*, **1986**, *34*, 81.
- 12- Ghaffar, T.; Adams, H.; Maitlis, P.M.; Sunley, G.J.; Baker, M.J.; Haynes, A. *Chem.Comm.* **1998**, 1023.
- 13- Haynes, A.; Pearson, J.M.; Vickers, P.W.; Charmant, J.P.H; Maitlis, P.M. *Inorg.Chim.Acta.* **1998**, *270*, 382.
- 14- Pearson, J.M.; Haynes, A.; Morris, G.E.; Sunley, G.J.; Maitlis, P.M.; *J.Chem.Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1045.
- 15- Sunley, G.J., Watson, D.J., *Catalysis Today*, **2000**, *58*, 293.
- 16- Cheong, M.; Schmid, R.; Ziegler, T.; *Organometallics.* **2000**, *19*, 1973-1982.
- 17- Wegman, R.W.; Abatjoglou, A.G.; Harrison, A.M.; *J.Chem.Soc., Chem. Commun.* **1987**, *1*, 1891.
- 18- Moloy, K.G.; Wegman, R.W.; *Organometallics.* **1989**, *8*, 2883.
- 19- Rankin, J.; Poole, A.D.; Benyei, A.C.; Cole-Hamilton, D.J. *Chem. Commun.* **1997**, *19*, 1835.
- 20- Rankin, J.; Poole, A.D.; Benyei, A.C.; Cole-Hamilton, D.J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3771.
- 21- Baker, M.J.; Gile, M.F.; Orpen, A.G.; Taylor, M.J.; Watt, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 197.
- 22- Katti, K.V.; Santarsiero, B.D.; Pinkerton, A.A.; Cavell, R.J. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5919.
- 23- Carraz, C.A.; Ditzel, E.J.; Orpen, A.G.; Ellis, D.D.; Pringle, P.G.; Sunley, G.J. *Chem. Commun.* **2000**, *14*, 1277.
- 24- Das, P.; Konwar, P.; Sengupta, P.; Dutta, D.K. *Trans. Met. Chem.* **2000**, *25*, 426.

- 25- Das, P.; Boruah, M.; Kumari, N.; Dutta, D.K. *J. Mol. Catal.* **2002**, *178*, 283.
- 26- Thomas, C.M.; Neels, A.; Stoeckli-Evans, H.; Süss-Fink, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 3005.
- 27- Chérioux, F.; Thomas, C.M.; Therrien, B.; Süss-Fink, G. *Chem. Eur. J.* **2002**, *19*, 4377.
- 28- Kumari, N.; Sharma, M.; Das, P.; Dutta, D.K. *Appl. Organometal. Chem.* **2002**, *16*, 258.
- 29- Cheung, H.; Huckman, M.E.; Torrence, G.P., Patent N° US2004122257, U.S. Pat. Appl. Publ., **2004**, 9pp.
- 30- Süss-Fink, G.; Haak, S.; Ferrand, V.; Stoeckli-Evans, H. *J. Mol. Catal. A.* **1999**, *143*, 163.
- 31- Moser, W.R.; Marshik-Guerts, B.J.; Okrasinski, S.J. *J. Mol. Catal. A.* **1999**, *143*, 57.
- 32- Pinglai, P.; Jin, Z.; Guoqing, Y. Patent N° CN1349855, Chinese Acad Inst Chemistry, **2002**.
- 33- Pelter, A.; Smith, K.; Brown, H.C. *Borane reagents*, Academic Press: New York, **1988**.
- 34- Brown, H.C.; Cramer, W.; Lewy, A.; Midland, M.; *Organic Synthesis via Boranes*, Wiley-Interscience: New York, **1975**.
- 35- Hayashi, T.; Matsumoto, Y.; Ito, Y, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 601.
- 36- Brown, J.M.; Hulmes, D.; Layzell, T.P. *J. Chem. Soc., Chem Commun* **1993**, *22*, 1673.
- 37- Schnyder, A.; Togni, A.; Wiesly, U. *Organometallics.* **1997**, *16*, 255.
- 38- Veletskaya, I.; Pelter, A. *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *53*, 5957.

- 39- McCathy, M.; Hooper, M.W.; Guiry, P.J. *Chem Commun* **2000**, 1333.
- 40- Demay, S.; Volant, F.; Knochel, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1235.
- 41- Doucet, H.; Fernandez, E.; Layzell, T.P.; Brown, J.M. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1320.
- 42- Fernandez, E.; Brown, J.M., in *Modern Amination Methods*, ed. Rici, A. VCH Publishers, Weinheim, **2000**.
- 43- Fernandez, E.; Maeda, K.; Hooper, M.W.; Brown, J.M. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1840.
- 44- Fernandez, E.; Hooper, M.W.; Knight, F.I.; Brown, J.M. *Chem. Commun.* **1997**, 173.
- 45- Chen, A.C.; Ren, L.; Crudden, C.M. *Chem. Commun.* **1999**, 611.
- 46- Brown, H.C.; Subba Rao, B.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6423.
- 47- Brown, H.C. *Hydroborations*: Wiley-Interscience: New York, **1962**.
- 48- Kono, H.; Ito, K. *Chem. Lett.* **1975**, 1095.
- 49- Long, J.A.; Marder, T.B.; Behnken, P.E.; Hawthorne, M.F. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2979.
- 50- Männig, D.; Nörth, H. *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 979.
- 51- Burgess, K.; Ohlmeyer, M.J. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5178.
- 52- Hayashi, T.; Matsumoto, Ito, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3426.
- 53- a) Evans, D.A.; Fu, G.C.; Hoyveda, A.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6917.; b) Evans, D.A.; Fu, G.C.; Hoyveda, A.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *110*, 6671.
- 54- Burgess, K.; Donk, W.A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9350.
- 55- Schnyder, A.; Togni, A.; Wiesly, U. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 996.

- 56- Valk, J.M.; Whitlock, G.A.; Layzell, T.P.; Brown, J.M. *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 2593.
- 57- Blume, F.; Zemolka, S.; Fey, T.; Kranich, R.; Schmalz, H-G. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 868.

CAPÍTOL 2

Mètodes teòrics aplicats a la catàlisi homogènia

2.1 Teoria del funcional de la densitat

2.1.1 Introducció

La teoria del funcional de la densitat (DFT) representa una forma alternativa a la dels mètodes *ab initio* convencionals d'introduir els efectes de la correlació electrònica en la resolució de l'equació de Schrödinger electrònica¹. D'acord amb la DFT, l'energia de l'estat fonamental d'un sistema polieletrònic pot expressar-se com una funció de la densitat electrònica, i de fet, l'ús de la densitat electrònica enlloc de la funció d'ona pel càlcul de l'energia constitueix la base fonamental de la DFT. Malauradament, l'expressió matemàtica exacta que relaciona l'energia amb la densitat electrònica no es coneix i és necessari recórrer a expressions aproximades. Aquestes expressions acostumen a proporcionar resultats sorprenentment bons si es consideren les aproximacions que es realitzen. El principal inconvenient d'aquests mètodes es troba en el fet que per aquells sistemes en que la DFT dóna

resultats erronis no hi ha forma sistemàtica de millorar-los. Tot i això, els mètodes basats en la DFT s'han popularitzat en l'última dècada ja que permeten el tractament de sistemes d'una certa mida, i en especial de complexos de metalls de transició.

2.1.2 Teoremes de Hohenberg i Kohn

La teoria DFT neix del treball realitzat per Hohenberg i Kohn² l'any 1964, els quals van formular i demostrar els dos teoremes que porten el seu nom. Ambdós van considerar un sistema de N electrons descrit per l'hamiltonià no relativista, H

$$H = T + U_{ee} + V_{ext} \quad (2.1)$$

Els termes són, respectivament, l'energia cinètica dels electrons (T), el potencial d'interacció electró-electró (U_{ee}) i el potencial d'interacció nucli-electró (V_{ext}) que és el potencial sobre els electrons i degut als nuclis de càrrega Z_α . Com que aquest potencial és un operador local multiplicatiu, es podrà expressar el seu valor mig com un funcional de la densitat electrònica ρ , segons

$$V_{ext}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) * v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.2)$$

El primer teorema de Hohenberg i Kohn estableix que l'energia de l'estat fonamental no degenerat d'un sistema de N electrons es troba totalment determinada per la seva densitat electrònica, és a dir, hi ha una

correspondència biunívoca entre $v(\mathbf{r})$ (i d'aquí l'hamiltonià) i la densitat de l'estat fonamental. Per tant, la funció d'ona de l'estat fonamental i totes les propietats associades a aquest hamiltonià vindran determinades per aquesta densitat electrònica. A més, el valor propi de cada operador de l'equació (2.1) serà també un funcional únic de la densitat i així, podrem parlar de $T[\rho]$ i $U_{ee}[\rho]$. Aquests dos termes s'agrupen generalment en l'anomenat funcional universal, $F[\rho]$:

$$F[\rho] = T[\rho] + U_{ee}[\rho] \quad (2.3)$$

L'energia es divideix en diversos termes:

$$E[\rho] = T[\rho] + U_{cl}[\rho] + \bar{E}_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (2.4)$$

$U_{cl}[\rho]$ és la repulsió electró-electró, mentre que $T[\rho]$ i $\bar{E}_{xc}[\rho]$ són respectivament, l'energia cinètica i l'energia d'intercanvi i correlació.

2.1.3 Equacions de Kohn-Sham

Kohn i Sham³ van proposar una solució per tal d'aproximar $T[\rho]$ a través d'un mètode autoconsistent emprant orbitals monoelectrònics. En aquest mètode es considera un sistema de referència de N electrons sense interacció amb l'hamiltonià separable

$$H_s = \sum h_s(\mathbf{r}_i), \quad h_s = -1/2 \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \quad (2.5)$$

Aquí v_s és tal que la densitat electrònica de l'estat fonamental d'aquest sistema de referència és igual a la densitat electrònica del sistema real. El funcional d'energia cinètica, $T[\rho]$, es divideix en una part purament cinètica, $T_s[\rho]$, corresponent al sistema de referència sense interacció definit per (2.5) i una part de correlació, $T_c[\rho]$, segons

$$T[\rho] = T_s[\rho] + T_c[\rho] \quad (2.6)$$

Així, el funcional universal queda com

$$F[\rho] = T_s[\rho] + U_{cl}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.7)$$

On $E_{xc}[\rho]$ és l'energia d'intercanvi i correlació definida per l'expressió

$$E_{xc}[\rho] = \bar{E}_{xc}[\rho] + T_c[\rho] \quad (2.8)$$

Emprant les equacions i reescrivint l'equació d'Euler-Lagrange com

$$\mu = v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) + (\delta T_s[\rho] / \delta \rho(\mathbf{r})) \quad (2.9)$$

v_{eff} és el potencial efectiu de Kohn-Sham.

El fet de considerar l'equació (2.9) amb la restricció $N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ fa que aquesta sigui idèntica a l'equació d'Euler associada al sistema de referència sense interacció si el potencial extern $v_s(\mathbf{r})$ és igual al potencial

efectiu $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$. Així, enlloc de resoldre l'equació (2.9), podem reproduir la densitat exacta resolent el sistema de N equacions monoelectròniques.

A la pràctica, les funcions pròpies de l'operador de Kohn-Sham, s'expressen com la combinació lineal de funcions de base atòmiques, és a dir, com un orbital molecular:

$$\Phi_i = \sum c_{ui} * X_u \quad (2.10)$$

En l'esquema DFT, les integrals s'han de resoldre numèricament i en molts casos, aquest és un procés molt costós. Alguns programes aproximen la densitat electrònica com a una combinació lineal d'un conjunt de funcions de base auxiliars:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum a_k f_k(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

Aquest mètode seria exacte si coneguéssim E_{xc} de manera exacta. Al no conèixer el seu valor, s'està obligat a fer aproximacions. En els darrers 15 anys, s'han desenvolupat un gran nombre d'aproximacions a E_{xc} ⁴ com per exemple, l'anomenada aproximació de la densitat local (LDA) o bé la correcció de gradients (GGA).

2.1.4 Aproximació de la densitat local

Aquesta aproximació considera que estem davant d'un gas uniforme d'electrons, la qual cosa permet tractar de manera independent

la part de correlació i la part d'intercanvi. Així podem considerar l'energia d'intercanvi d'un gas uniforme d'electrons en termes de la densitat electrònica. Per calcular la part de correlació existeixen diverses parametritzacions com la desenvolupada per Vosko, Wilk i Nusair (VWN)⁵, que es basa en simulacions de Monte Carlo.

2.1.5 Correccions de gradient

El fet de no considerar les fluctuacions locals que tenen lloc en la densitat electrònica resta exactitud al mètode LDA. És possible descriure millor aquestes fluctuacions introduint el gradient de la densitat en el funcional. Això és el que s'anomena correcció de gradient. Els mètodes que utilitzen aquest tipus de correcció s'anomenen aproximacions generalitzades de gradient (GGA)⁴ i consideren que el terme E_{xc} depèn del gradient de la densitat, a més de dependre de la densitat. Generalment aquestes aproximacions parteixen del funcional d'intercanvi local al qual hi afegeixen termes de correcció en gradient. Com a exemple de funcional d'intercanvi tenim el de Becke⁶ de 1988. També es poden afegir correccions de gradient al funcional de correlació de l'aproximació local. Com a exemple tenim els funcionals de Perdew de 1986 (P86)⁷ i 1991 (PW91)⁸ i el de Lee, Yang i Parr (LYP)⁹.

Avui en dia, cada vegada són més populars els funcionals híbrids com el B3LYP⁴. El fet d'escollir un funcional o bé un altre, depèn molt de la propietat o sistema que es vulgui estudiar^{10,11} i cap funcional és perfecte per tots els casos.

2.1.6 Avantatges i inconvenients de la DFT

Els principals avantatges que ofereix aquest mètode respecte al HF són: (i) s'obtenen bones geometries, bons moments dipolars, excel.lents freqüències vibracionals i una bona estimació termoquímica i de les barreres de reacció amb un cost similar al del HF, introduint correlació electrònica a un cost molt reduït; (ii) la DFT proporciona excel.lents resultats per a molècules tradicionalment mal descrites a nivell HF (FOOF, FON, metalls de transició...). És el mètode més emprat actualment per a tractar sistemes organometàl.lics i bioinorgànics.

Com a inconvenients principals cal dir que tracta de forma incorrecta en general: (i) els sistemes amb un únic electró (ja que l'energia de correlació-intercanvi és diferent a zero); (ii) sistemes amb enllaços febles com complexos de van der Waals i complexos de transferència de càrrega; (iii) dissociació d'enllaços en espècies iòniques radicalaries en les que la càrrega i l'espín estan separats en diferents fragments o localitzats en el mateix fragment. D'altra banda, el tractament d'estats excitats i estats multideterminantals és formalment incorrecte, si bé s'han desenvolupat estratègies que permeten tractar-los de forma aproximada. El principal inconvenient de la DFT es troba en el fet que, si el potencial de correlació-intercanvi emprat no dona els resultats esperats, no hi ha forma sistemàtica de millorar-los. El treball actual de molts científics és intentar millorar aquests potencials ja existents per tal de que en un futur pròxim, el químic teòric disposi d'un procediment per tal de millorar els càlculs DFT de forma sistemàtica, passant per diversos nivells d'aproximació¹².

2.2 Mètodes híbrids MQ/MM

Els mètodes híbrids MQ/MM intenten superar les limitacions dels mètodes de la mecànica quàntica (MQ) i la mecànica molecular (MM) tot emprant les seves descripcions a diferents parts d'una molècula. Així, les parts *difícils*, aquelles que contenen àtoms no parametritzats en MM, interaccions poc freqüents o àtoms que participen directament en l'estat de transició o centre actiu d'una reacció, són calculades amb la metodologia de la MQ, mentre que les parts *fàcils*, que contenen àtoms ben parametritzats i interaccions simples, es calculen per la via més econòmica que ofereix la MM. L'energia total del sistema es calcula com la suma de l'energia de la part calculada amb mètodes quàntics ($E_{MQ}(MQ)$), l'energia de la part calculada amb mètodes de la MM ($E_{MM}(MM)$) i les energies d'interacció entre les dues parts calculades amb els dos mètodes ($E_{MQ}(MQ/MM)$ i $E_{MM}(MQ/MM)$).

El terme $E_{MQ}(MQ/MM)$ té en compte l'efecte que tenen els àtoms representats a la part de MM sobre l'energia quàntica del sistema. En el cas dels complexos dels metalls de transició es tracta bàsicament dels efectes electrònics dels substituents dels lligands sobre el centre metàl·lic. Com que els àtoms dels substituents dels lligands no formen part del càlcul quàntic, aquest efecte es pot introduir d'alguna altra manera i la seva reproducció dóna lloc a diferents formalismes. Un dels més simples es basa en situar càrregues electrostàtiques a les posicions dels àtoms de la part de MM¹³, mentre que altres, més elaborats, hi situen orbitals localitzats¹⁴⁻¹⁷.

El terme $E_{MM}(MQ/MM)$ compta l'efecte que tenen els àtoms de la part calculada quànticament sobre l'energia MM del sistema. En el cas dels complexos dels metalls de transició, aquest terme serà bàsicament l'efecte del metall sobre els àtoms de la part de MM a causa de la seva grandària. Per tal de calcular-lo, es parametritzen els àtoms de la part quàntica amb el mateix camp de forces que s'utilitza en la part de MM.

Una generació recent de mètodes MQ/MM integra càlculs de MQ i MM en un mateix cicle d'optimització. És a dir, en un procés iteratiu, la geometria de la part quàntica es corregeix per tal de tenir en compte els efectes dels àtoms de la part de mecànica molecular i la geometria resultant és la que obté el millor compromís entre la distribució òptima segons la part MQ i l'òptima segons la part de MM¹⁸⁻²¹.

2.2.1 El mètode híbrid IMOMM

El mètode híbrid IMOMM, desenvolupat per Maseras i Morokuma²²⁻²⁵, està especialment indicat per a l'aplicació a problemes tractats habitualment amb mètodes *ab initio* ja que intenta reduir la introducció de nous paràmetres i el nombre de variables geomètriques tant com sigui possible.

Aquest mètode ignora la contribució quàntica directa a l'energia provinent de la interacció de les parts *ab initio* i MM ($E_{MQ}(MQ/MM)$), és a dir, no introdueix els efectes electrònics dels lligands. L'efecte dels lligands sobre la geometria descrita a la part MQ s'introdueix de manera indirecta per les distorsions de geometria que indueixen. D'una banda això suposa un error ja que suprimim les contribucions electròniques

dels àtoms de la part MM. Però de l'altra, això ens permet separar els efectes electrònics dels estèrics. Un dels punts forts del mètode híbrid IMOMM és la reproducció dels efectes estèrics entesos com els requeriments espaials imposats pels lligands com a conseqüència de la seva grandària²⁶.

2.3 Models de solvatació aplicats en mecànica quàntica

2.3.1 Introducció

Avui en dia els mètodes de la mecànica quàntica permeten una descripció molt detallada de les propietats fisicoquímiques de molècules o conjunts moleculars aïllats en fase gas. No obstant, la major part de les reaccions químiques es donen en medis condensats, majoritàriament en estat líquid i en estat sòlid.

Un líquid és una fase condensada on les interaccions intermoleculars entren en competició amb el moviment molecular que augmenta el desordre. Per tant, és evident que l'energia d'interacció entre molècules és clau per tal de determinar les propietats del líquid i els efectes del dissolvent sobre un solut o un procés reactiu determinat. El nombre de partícules per a una reproducció realista d'una dissolució ha de ser molt gran. Això limita en un principi l'aplicació directa de metodologies quàntiques, però a més a més, implica la necessitat d'introduir promitjos estadístics per tal de tenir en compte l'enorme nombre de possibles configuracions del sistema. D'aquesta manera podem dir que amb l'ús de mètodes mecano-quàntics podem descriure

en general d'una forma molt acurada el solut, però de forma molt aproximada el dissolvent²⁷.

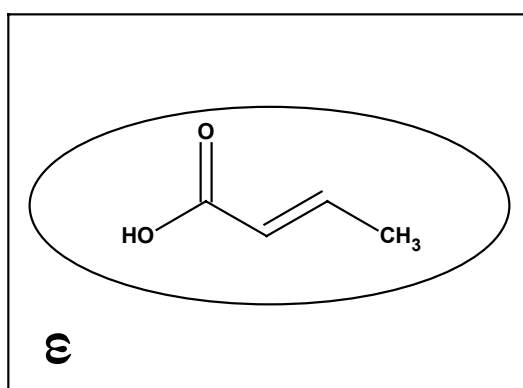
Les formes d'abordar resolucions operatives es poden agrupar en tres tipus de models: (i) models discrets, que descriuen el dissolvent a escala molecular; (ii) models continus, que el descriuen com un continu dielèctric polaritzable; (iii) models semicontinus, on es combinen les dues descripcions anteriors.

De tots els models existents, el que s'ha utilitzat en alguns dels estudis que es presenten en aquesta tesi, és el model continu.

2.3.2 Models continus

En aquests models el dissolvent es considera com un medi continu dielèctric i polaritzable dins del qual s'inclou el solut en una cavitat preparada *ad hoc* (veure Esquema 2.1). Generalment, el continu es caracteritza per la constant dielèctrica, ϵ , del dissolvent que representa. La distribució de càrrega del solut és la font de la polarització del dielèctric i així, es produeix una interacció de tipus electrostàtic entre la distribució de càrrega del solut i el dielèctric polaritzat.

Esquema 2.1. Solut dintre d'una cavitat en presència d'un dissolvent continu



Un aspecte clau del model continu és la definició adoptada per a definir la cavitat. En principi una cavitat ideal hauria de reproduir la forma del solut i incloure la seva distribució de càrrega completa, així com excloure els espais que pot ocupar el dissolvent. Si la cavitat és massa gran els efectes de la solvatació estan amortiguats; però si és massa petita poden produir-se greus errors en l'avaluació de l'energia d'interacció com a conseqüència de la proximitat de part de la densitat de càrrega del solut als límits de la cavitat. Les formes més utilitzades són les de figures regulars, (esferes, elipsoides i cilindres), i les de formes moleculars (superposició d'esferes de van der Waals)²⁸.

Referències

- 1- Parr, R.G.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, New York, Oxford University Press, **1989**.
- 2- Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B.* **1964**, *136*, 864.
- 3- Kohn, W; Sham, L.J. *Phys. Rev. A.* **1965**, *140*, 1133.
- 4- Gill, P.M.W. Density Functional Theory (DFT), Hartree-Fock (HF), and the Self-consistent Field. *Encyclopedia of Computational Chemistry*; von Ragné Schelyer, P., Ed.; Wiley: New York, **1998**.
- 5- Vosko, S.H. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- 6- Becke, A.D.; *Phys. Rev. A.* **1988**, *38*, 3098.
- 7- Perdew, J.P. *Phys. Rev. B.* **1986**, *33*, 8822.
- 8- Perdew, J.P.; Chevary, J.A.; Vosko, S.H.; Jackson, K.A.; Pederson, M.R.; Singh, D.J.; Fiolhais, C.L. *Phys. Rev. B.* **1992**, *46*, 6671; Erratum, *Phys. Rev. B.* **1993**, *48*, 4978.
- 9- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785.
- 10- Hu, C.H.; Chong, D.P. Density Functional Applications. *Encyclopedia of Computational Chemistry*; von Ragné Schelyer, P., Ed.; Wiley: New York, **1998**.
- 11- Koch, W.; Hertwig, R. H. Density Functional Applications to Transition Metal Problems. *Encyclopedia of Computational Chemistry*; von Ragné Schelyer, P., Ed.; Wiley: New York, **1998**.
- 12- Andrés J.; Beltrán, J. (editors). *Química Teórica y Computacional*; Castelló de la Plana: Publicacions de la Universitat Jaume I, D.L. **2000**.
- 13- Bakowies, D.; Thiel, W. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10580.

- 14- Thery, V.; Rinaldi, D. Rivail, J.-L.; Maigret, B.; Ferenczy, G.G. *J. Comput. Chem.* **1994**, *15*, 269.
- 15- Tuñon, I.; Martins-Costa, M.T.C.; Millot, C.; Ruiz-López, M.F. Rivail, J.-L. *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 19.
- 16- Tuñon, I.; Martins-Costa, M.T.C.; Millot, C.; Ruiz-López, M.F. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 3633.
- 17- Strnad, M.; Martins-Costa, M.T.C.; Millot, C.; Tuñon, I.; Ruiz-López, M.F.; Rivail, J.-L. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 3643.
- 18- Field, M.; Bash, A.; Karplus, M. *J. Comput. Chem* **1990**, *11*, 700.
- 19- Singh, U.C.; Kollman, P.A. *J. Comput. Chem* **1986**, *7*, 718.
- 20- Thompson, M.A.; *J. Chem. Phys.* **1995**, *99*, 4794.
- 21- Eurenium, K.P.; Chatfield, D.C.; Brooks, B.R.; Hodoscek, M. *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *60*, 1189.
- 22- Maseras, F.; Morokuma, K. *J. Comput. Chem* **1995**, *100*, 2573.
- 23- Maseras, F. *A Computational Organometallic Chemistry*, Marcel Dekker, New York, **2001**, pàg 159.
- 24- Maseras, F. *Chem. Commun.* **2000**, 1821.
- 25- Maseras, F. *Top. Organomet. Chem* **1999**, *4*, 165.
- 26- Barea Garcia, G. *Modelització Molecular de Complexos dels Metalls de Transició amb el Mètode Híbrid IMOMM*. Tesi Doctoral, Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona, **2002**.
- 27- Rivail, J.L.; Rinaldi, D.; Ruíz-López, M.F. *Theoretical and Computational Models for Organic Chemistry* S.J. Formosihno et al. **1991**.
- 28- Silla, E.; Tuñon, I., Pascual-Ahuir. J.L. *J. Comput. Chem* **1991**, *12*, 1077.

CAPÍTOL 3

Estudi de l'últim pas del cicle catalític del procés Monsanto

3.1 Introducció

La carbonilació del metanol per produir àcid acètic és un dels processos catalitzats homogèniament més ben estudiats de tots els que apareixen a la bibliografia¹. El mecanisme de la reacció més acceptat suposa en primer lloc l'addició oxidant de MeI sobre $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$. Aquest és el pas determinant de la reacció; seguidament es produeix la inserció migratòria on l'espècie $[\text{MeRh}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$ es converteix en $[(\text{MeCO})\text{Rh}(\text{CO})\text{I}_3]^-$.² El pas final és l'eliminació reductora de MeCOI des de $[(\text{MeCO})\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$ per tal de reaccionar amb aigua i donar àcid acètic (veure Esquema 1.1, Capítol 1, pàgina 9). Foster i col.laboradors³, van proposar un mecanisme alternatiu que no involucrava l'eliminació reductora de MeCOI sinó que proposava un atac nucleòfil de I^- sobre el complex Rh-acetil. Aquest mecanisme podria ser important a temperatures elevades i en dissolvents hidroxílics. En alguns complexos de pal·ladi que reaccionen amb alcohols per produir ésters⁴, s'ha observat un mecanisme que passa per un atac nucleòfil directe. D'altra banda, altres estudis mostren com alguns iodurs d'acil⁵ poden isomeritzar-se

catalíticament, fet que seria una evidència de l'existència d'un mecanisme que implicaria una eliminació reductora directa.

Tot i que es porten més de trenta anys de recerca en aquest camp, encara no s'ha aportat cap mena d'informació al voltant del mecanisme d'aquest últim pas del cicle catalític.

Simultàniament als inicis d'aquest estudi, es van publicar diversos treballs que empraven els mètodes de la química computacional per tal d'investigar l'estructura i la reactivitat dels possibles intermedis de la reacció. En un estudi pioner, Ziegler i col.laboradors⁶ van investigar la inserció migratòria de CO en el complex $[\text{MeM}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$ (M=Rh i Ir), els efectes del dissolvent i els efectes d'alguns lligands situats en *trans* al grup metil a través de càlculs DFT estàtics i dinàmics. Recentment i gairebé al mateix temps, Ivanova i col.laboradors⁷ per una banda i Kinnunen i col.laboradors⁸ per l'altra, han aportat estudis computacionals del cicle catalític complet i han caracteritzat gran part dels intermedis presents en els processos Monsanto i Cativa. Ambdós grups estudien el pas de l'eliminació reductora a partir dels tres isòmers que presenta l'espècie $[(\text{MeCO})\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$ (*fac-cis*, *mer-cis* i *mer-trans*) i troben que la barrera corresponent al camí que segueix l'isòmer *fac-cis*- $[(\text{MeCO})\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$ és de 73 kJ.mol⁻¹ i 92 kJ.mol⁻¹, respectivament. D'altra banda cal esmentar que aquests estudis no consideren en cap cas la possibilitat que intermedis pentacoordinats puguin intervenir en el mecanisme de la reacció. Kinnunen i Laasonen^{8c}, mostren com en el procés Cativa (M=Ir), l'eliminació reductora pot tenir lloc a través d'un complex neutre, $[(\text{MeCO})\text{Ir}(\text{CO})_3\text{I}_2]$ i que aquesta eliminació és més fàcil que en el complex aniònic.

En aquest treball, es presenten dades cinètiques i resultats teòrics que mostren com aquesta reacció, dins del mecanisme del procés Monsanto, pot transcórrer tant per un mecanisme d'eliminació reductora directa com a través d'intermedis pentacoordinats.

3.2 Resultats experimentals

L'estudi que presentem en aquest capítol s'engloba dins d'una col.laboració entre el nostre grup i el del Dr. Emilio E. Bunel de l'empresa DuPont. A DuPont es va estudiar al laboratori l'eliminació reductora que aquí ens ocupa i el nostre grup ho va fer a nivell teòric.

En primer lloc, es va estudiar la reactivitat de diferents complexos rodi-acetil front diferents nucleòfils. Es va generar el complex $[(\text{MeCO})\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_3][\text{AsPh}_4]$ (**1**), dissolent $[(\text{MeCO})\text{Rh}(\text{CO})\text{I}_3]_2[\text{AsPh}_4]_2$ ⁹ en CD_2Cl_2 . En presència de monòxid de carboni reacciona amb metanol i aigua per donar acetat de metil i àcid acètic, respectivament. La reacció es va seguir per RMN de ^1H i de ^{13}C i per CG-EM. No es va observar cap evidència de la formació de MeCOI , probablement gràcies al fet que aquest reacciona ràpidament amb aigua i alcohols. $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2][\text{AsPh}_4]$ (**2**) va ser l'únic complex de rodi que es va detectar després de la formació quantitativa de MeCOOMe . El HI generat a la reacció es converteix en MeI quan reacciona amb MeOH . Aquests experiments cinètics es van realitzar a una temperatura molt baixa que impedia que MeI reaccionés amb **2** i regenerés **1** per tal de completar el cicle catalític. La reacció de $[(\text{MeCO})\text{Rh}(^{13}\text{CO})_2\text{I}_3][\text{AsPh}_4]$ amb metanol a 40°C en presència de ^{13}CO i CD_2Cl_2 donava exclusivament MeCOOMe . L'éster

marcat $\text{Me}^{13}\text{COOMe}$, no es va detectar, tot indicant que la formació de l'éster és més ràpida que la carbonilació reversible del complex d'acil. La velocitat de formació de MeCOOMe i MeI i la desaparició del complex **1** es van seguir a través d'espectroscòpia RMN de ^1H a diferents temperatures entre 25°C i 45°C . La Figura 3.1 mostra l'evolució temporal de totes les espècies observades.

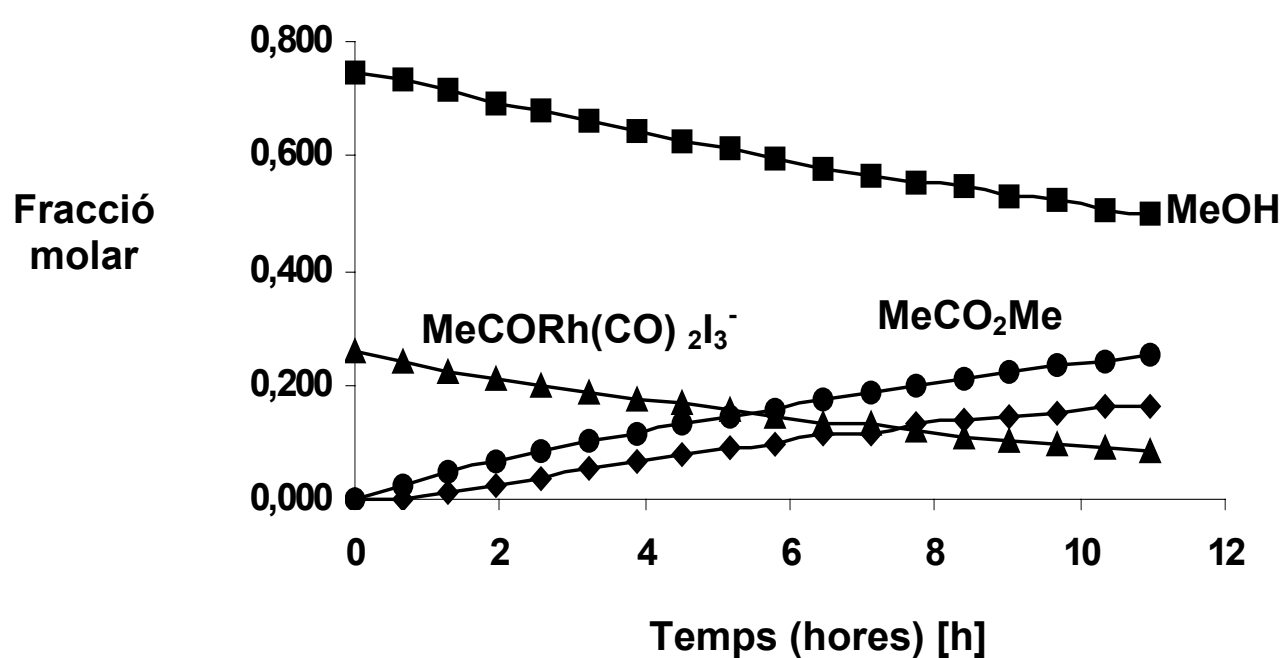


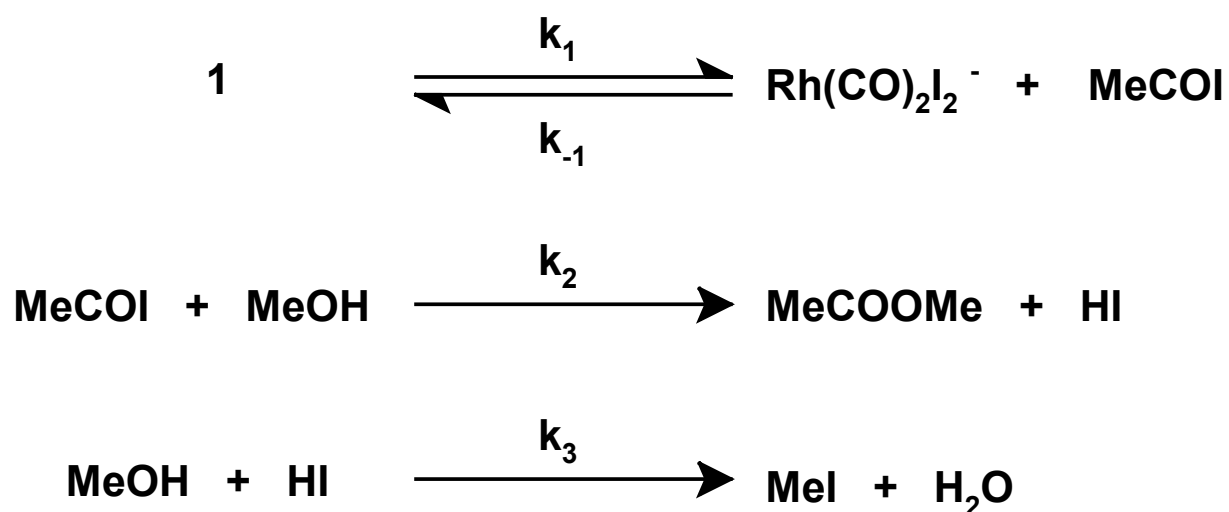
Figura 3.1. Transcurs de la reacció de (**1**) amb MeOH a 30°C amb CD_2Cl_2 i 60 psi de CO . La quantitat de cada espècie s'ha determinat per espectroscòpia RMN de ^1H .

La reacció de **1** amb metanol és de primer ordre respecte [**1**] i independent de la concentració de metanol (0.15M-0.60M). El mecanisme descrit amb anterioritat podria predir que la velocitat de l'eliminació reductora seria independent de l'estructura del nucleòfil. La formació de MeCOOR' ($\text{R}'=\text{Me}$, $\text{t-Bu}_3\text{C}$) es va estudiar per tal de comparar l'atac nucleòfil directe front l'eliminació reductora. La velocitat de desaparició de **1** per donar MeCOOMe i $\text{MeCOO-C(t-Bu}_3)$ en

presència de metanol i alcohol t-butílic, respectivament, va ser la mateixa en ambdós casos. Aquestes observacions no estan d'acord amb un possible atac nucleòfil directe de l'alcohol sobre l'acil, ja que degut a la diferent grandària de l'alcohol t-butílic respecte el metanol, un mecanisme que involucrés un atac nucleòfil directe mostraria diferències notables en la velocitat de formació de l'éster.

Un mecanisme que expliqui totes les transformacions que s'han observat és el següent: a l'eliminació reductora de MeCOI li segueix la reacció amb metanol per donar MeCOOMe d'una forma irreversible. El HI generat es converteix en MeI en el pas següent (veure Esquema 3.1). L'equació total de la velocitat per aquest seguit de reaccions és $d[1]/dt = -k_1 [\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^- [\text{MeCOI}]^{10}$.

Esquema 3.1. Mecanisme proposat a partir de les observacions experimentals.



Generalment, les eliminacions reductores no són reaccions senzilles i en molts casos la dissociació de lligands pot jugar un paper molt important dins la química total de la reacció. Un estudi recent al voltant d'aquesta reacció amb complexos de Pt(IV)¹¹ suggereix que o bé

pot donar-se directament o bé pot transcórrer a través d'intermedis pentacoordinats formats a partir de la dissociació d'un lligand dels intermedis hexacoordinats. En el cas de l'eliminació reductora de MeCOI des de **1**, podem suposar l'existència de dos intermedis pentacoordinats. Són possibles, la dissociació d'un CO per donar $[(\text{MeCO})\text{Rh}(\text{CO})\text{I}_3][\text{AsPh}_4]$ i la dissociació d'un iodur per donar $[(\text{MeCO})\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]$.

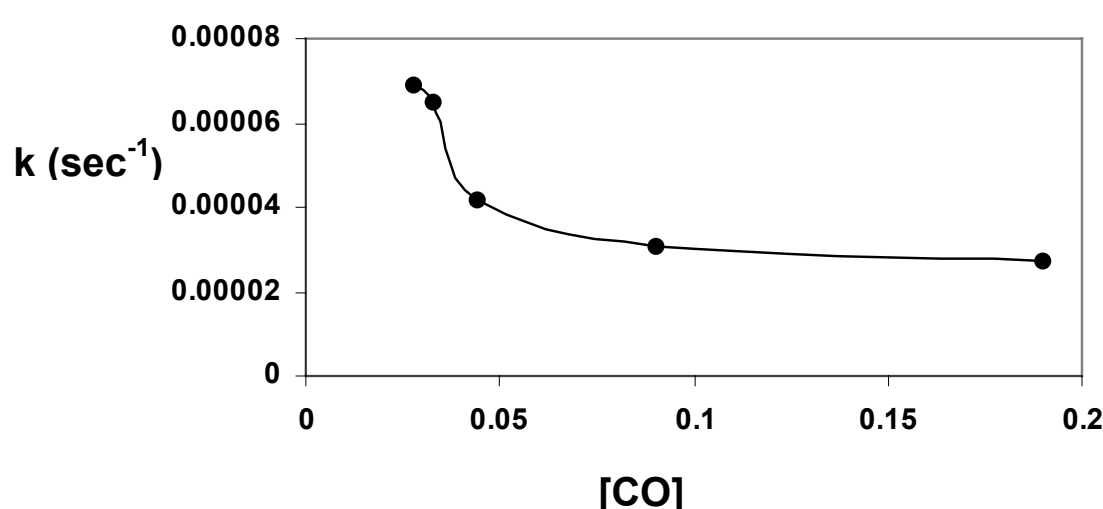


Figura 3.2. Efecte de la [CO] sobre la velocitat de l'eliminació reductora de MeCOI des de $[(\text{MeCO})\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_3][\text{AsPh}_4]$ amb CD_2Cl_2 i $[\text{I}^-]=0.1\text{M}$

La participació d'aquests dos intermedis pentacoordinats en l'eliminació reductora es va estudiar a partir d'intentar veure si hi havia una dependència de la velocitat de la reacció amb la concentració de CO o de iodur. La dependència de k_1 amb la pressió de CO (en el rang 40-200 psi) es presenta a la Figura 3.2 i la dependència amb la concentració de iodur, a la Figura 3.3. L'efecte negatiu d'augmentar la pressió sobre k_1 implica que l'eliminació reductora pot donar-se a partir de $[(\text{MeCO})\text{Rh}(\text{CO})\text{I}_3][\text{AsPh}_4]$ i l'efecte, també negatiu, d'incrementar la concentració de iodur implica que la reacció es pot donar a partir de

$\text{MeCORh}(\text{CO})_2\text{I}_2$. Amb tot, l'efecte negatiu d'incrementar $[\text{CO}]$ o $[\text{I}^-]$ no atura completament la formació de MeCOOMe , fet que mostra com la reacció des d'algún intermedi pentacoordinat o hexacoordinat encara és possible. Amb la finalitat de suprimir totalment la formació dels dos intermedis pentacoordinats, la reacció es va seguir en presència d'altres concentracions de CO i iodur. Sota aquestes condicions, l'eliminació encara tenia lloc però a una velocitat molt baixa.

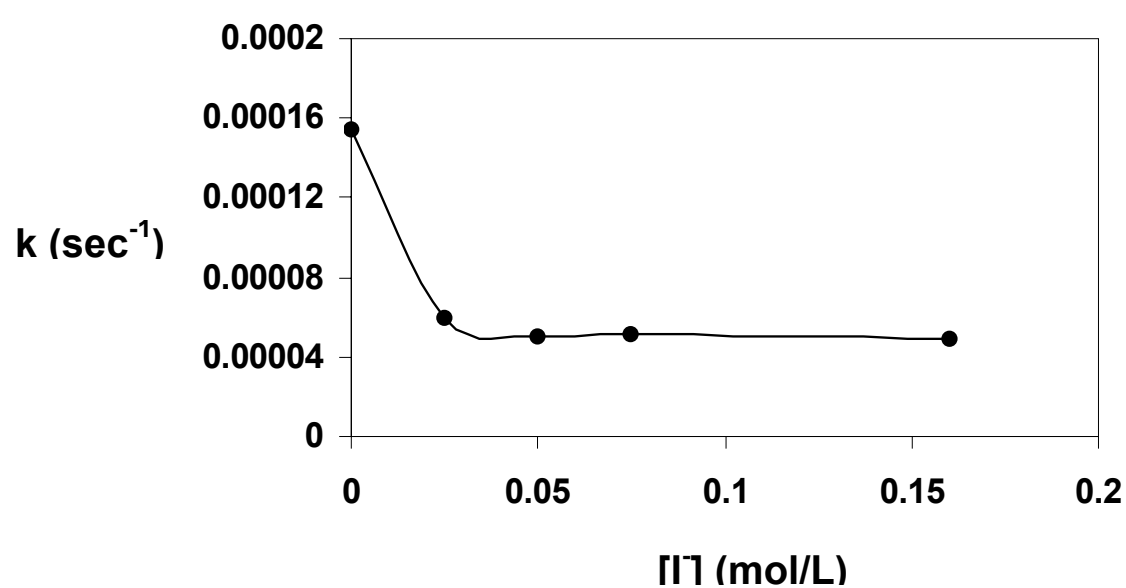


Figura 3.3. Efecte de la $[\text{I}^-]$ sobre la velocitat de l'eliminació reductora de MeCOI desde $[(\text{MeCO})\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_3][\text{AsPh}_4]$ amb CD_2Cl_2 i $[\text{CO}]=0.15\text{M}$

3.3 Estudi teòric de la reacció

Es va determinar el perfil energètic de l'últim pas del cicle catalític, tot fent ús de càlculs DFT (veure Figura 3.5). És important ressaltar que en els càlculs realitzats en fase gas, es va veure com la dissolució d'un iodur era un procés molt endotèrmic degut a l'elevada inestabilitat de l'anió en qüestió. Una descripció més acurada del iodur lliure passava per considerar els efectes del dissolvent.

Durant el transcurs de l'elaboració d'aquesta memòria, el tractament teòric dels efectes del dissolvent ha anat variant. El programa ADF tracta els efectes del solvent emprant el model continu COSMO (veure detalls computacionals). En el moment de començar aquest estudi, la versió del programa emprada no permetia realitzar optimitzacions de geometria introduint l'efecte del solvent. Així doncs, els efectes del solvent es van introduir pertorbacionalment sobre les geometries optimitzades en fase gas. Les raons que ens van portar a fer-ho així van ser diverses: (i) es va testejar aquesta estratègia tot comparant aquest mètode amb càlculs variacionals sobre l'ió iodur i les energies en solució obtingudes diferien en menys de 4 kJ.mol⁻¹. Pertorbacionalment, l'energia d'enllaç del iodur era de -566.35 kJ.mol⁻¹, mentre que amb el càlcul variacional era de -569.65 kJ.mol⁻¹. (ii) amb el mètode pertorbatiu el temps de CPU consumit no és tan elevat. (iii) altres estudis sobre temes similars al nostre presents en la bibliografia, també empraven aquesta metodologia⁷.

L'energia en solució que ens proporciona el mètode COSMO depèn de la constant dielèctrica del medi escollit i dels radis de van der Waals emprats per a cada element a l'hora de construir la cavitat on ubicar la molècula. Per estudiar l'efecte del radi vam estudiar la variació de l'energia en solució d'un iodur en funció del radi escollit (Taula 3.1).

Taula 3.1. Variació de l'energia en solució d'un iodur en funció del radi de van der Waals escollit. Radis en Å i energies en kJ.mol⁻¹

<u>Radi iodur</u>	<u>Energia en solució</u>
1,6	-471,54
1,7	-507,83
1,8	-535,54
1,9	-555,35
1,98	-566,35
2,1	-576,34
2,2	-580,02
2,3	-580,64
2,4	-579,01
2,5	-575,79

A la Taula 3.1 podem veure com l'energia del iodur incrementa fins arribar a un valor màxim de $-580.64 \text{ kJ.mol}^{-1}$ quan el radi és 2.3 \AA . A partir d'aquest valor, l'energia disminueix. Amb aquests resultats veiem com efectivament, hi ha una dependència entre el valor del radi escollit i l'energia però que aquesta no és dramàtica quan treballem amb valors de radi raonables (en aquest cas, al voltant dels 2 \AA).

En aquest punt volem destacar que en un treball recent, Ziegler i Hristov¹² empren el mètode COSMO per tractar l'àcid trifluoroacètic com a dissolvent, en l'estudi d'un cicle catalític on es veuen involucrats complexos organometàl·lics de rodi. Aquests autors esmenten que aquest mètode no tracta adequadament els halurs solvatats i que les energies obtingudes estan subestimades. Per tant, opten per utilitzar valors experimentals obtinguts en aigua. Aquests valors són les energies d'hidratació de l'ió iodur¹³: $\Delta H_{\text{solv}} = -300.1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ i $\Delta S_{\text{solv}} = -46.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Nosaltres creiem que l'aigua i l'àcid trifluoroacètic són solvents amb característiques força diferents com per considerar que l'aproximació d'en Ziegler i Hristov sigui gaire bona. Tot i això, és ben cert que a l'hora de començar un nou estudi emprant el mètode COSMO, s'haurien de calibrar els radis escollits de tal manera que l'energia de solvatació calculada es correspongués amb l'energia obtinguda de forma experimental. Però a la bibliografia, no resulta gens fàcil trobar aquesta mena de dades experimentals. Així doncs, tant Ziegler i Hristov en el seu treball com nosaltres en aquest estudi amb metanol, no disposàvem de les dades necessàries per a fer la calibració esmentada.

Finalment, sent totalment conscients de les limitacions del mètode COSMO, vam assumir el compromís de treballar amb els radis de van der Waals següents: C=1.7 Å, I=1.98 Å, O=1.52 Å, H=1.2 Å i Rh= 2.3 Å.

Centrant-nos ja en l'estudi que ens ocupa en aquest capítol, cal dir que es van considerar els complexos pentacoordinats $[(\text{MeCO})\text{Rh}(\text{CO})\text{I}_3]^-$ (**A**) i $[(\text{MeCO})\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ (**C**), els intermedis hexacoordinats $[(\text{MeCO})\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$ (**B**) i $[(\text{MeCO})\text{Rh}(\text{CO})_3\text{I}_2]$ (**D**) i tots els respectius isòmers a l'igual que les espècies tri- i tetracoordinades. La Figura 3.4 mostra les estructures i una selecció de paràmetres geomètrics d'alguns intermedis pentacoordinats que no han estat considerats en estudis previs^{7,8}. Comencem considerant el complex **A** que és el resultat directe del pas previ en el cicle catalític, la inserció migratòria de CO. L'eliminació directa des de **A** és molt endotèrmica, com es mostra en el perfil energètic de la Figura 3.5. Això es deu a l'elevada inestabilitat que presenta el complex tricoordinat $[\text{Rh}(\text{CO})\text{I}_2]^-$. No s'ha caracteritzat l'estat

de transició corresponent a aquest procés ja que estaria molt alt en energia.

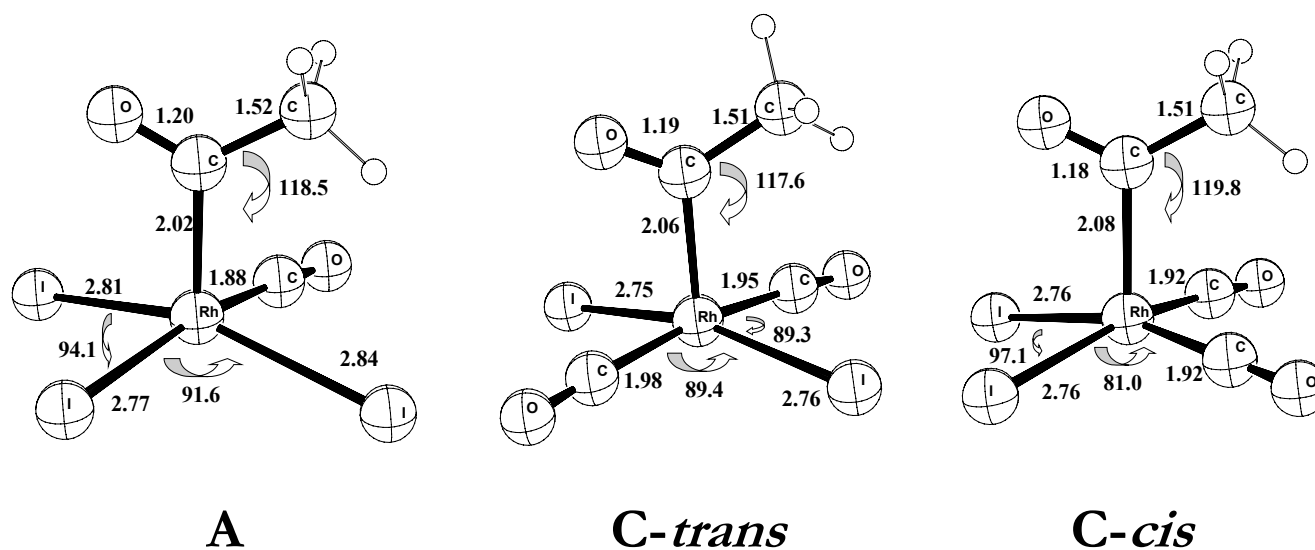


Figura 3.4. Estructures i paràmetres geomètrics dels complexos pentacoordinats A i C. Distàncies en Å

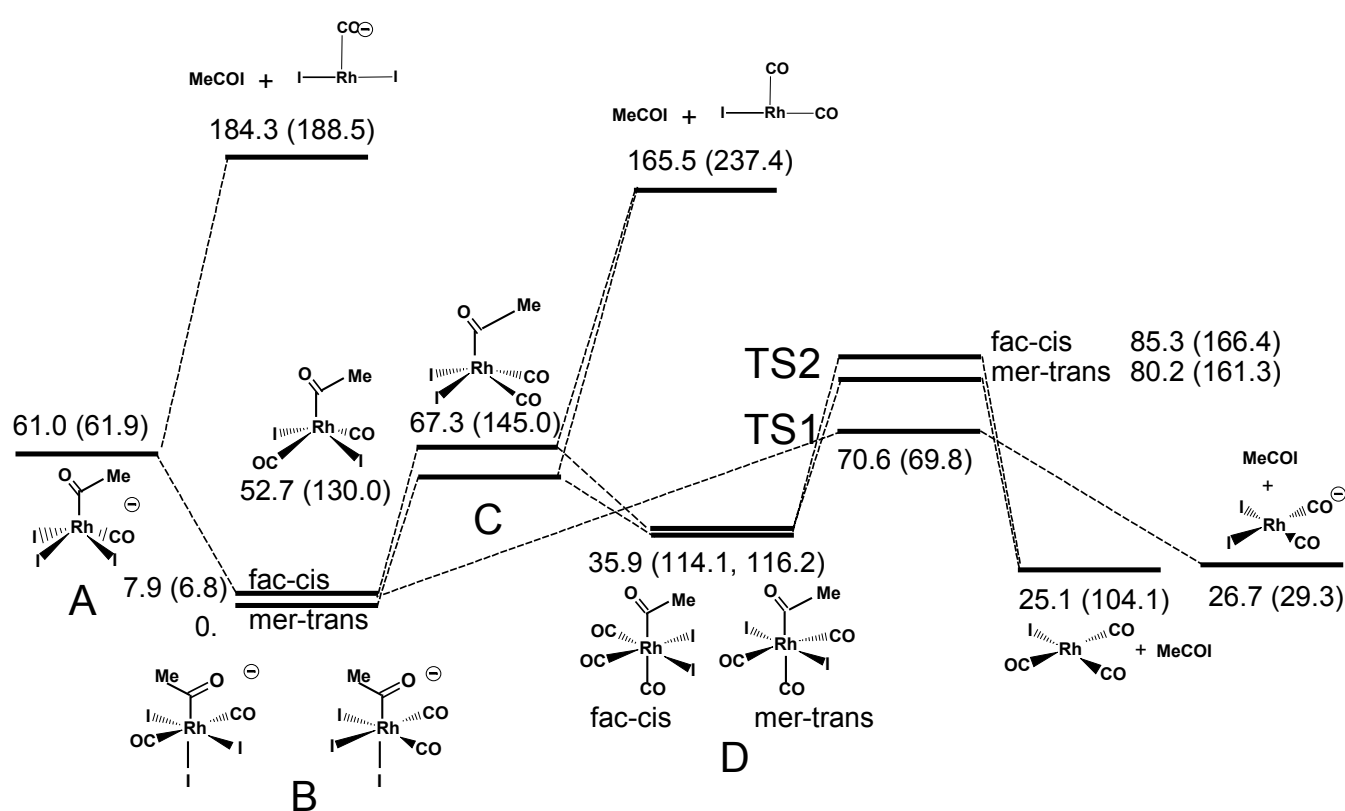


Figura 3.5. Perfil energètic de la reacció incloent els efectes del solvent. Els valors en fase gas estan entre parèntesi. Valors en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

L'evolució més plausible del complex aniònic **A** és a través del complex **B** a partir de la coordinació d'una molècula de CO. Aquest complex presenta tres possibles isòmers: *fac-cis*, *mer-cis* i *mer-trans*. Els isòmers *mer-trans* i *fac-cis* són molt més estables que el *mer-cis*, fet que està d'acord amb altres càlculs previs existents. Per Ivanova i col.⁷ l'isòmer *mer-trans* és el més estable seguit del *fac-cis* a només 5 kJ.mol⁻¹ i per últim troben el *mer-cis* a 25 kJ.mol⁻¹. Per Kinnunen i col.⁸ l'isòmer més estable també és el *mer-trans* seguit pel *fac-cis* a 18.8 kJ.mol⁻¹ i per últim el *mer-cis* a 27.6 kJ.mol⁻¹. Es van caracteritzar els estats de transició de l'eliminació directa a partir del complex **B** per donar [Rh(CO)₂I₂]⁻ més MeCOI. La Figura 3.6 mostra l'estructura corresponent a l'isòmer *fac-cis* (**TS1**), que és una piràmide de base quadrada amb el nou enllaç C-I en posició apical. La barrera energètica calculada per aquest pas és de 70 kJ.mol⁻¹. Per Ivanova i col.⁷ aquesta barrera és de 73 kJ.mol⁻¹ i per Kinnunen i col.⁸ és de 92 kJ.mol⁻¹. Fins aquest punt, aquests resultats reproduïen satisfactòriament d'altres obtinguts a través de metodologies similars però, el perfil **A-B-TS1**, no explica la totalitat de les observacions experimentals.

Per tant, es van estudiar altres possibles camins de reacció per veure si podrien ser operatius i els resultats obtinguts els mostrem a la Figura 3.5.

Des del complex **B**, la dissociació d'un iodur per tal de donar els complexos neutres **C** és un procés endotèrmic, però amb una demanda energètica inferior al camí que va per l'estat de transició **TS1**. Aquesta és una opció que no es va considerar en els treballs teòrics esmentats anteriorment^{7,8}. Aquest resultat mostra com aquests complexos neutres

són molt similars al complex **A**. Les estructures pels dos isòmers (*cis* i *trans*) es presenten a la Figura 3.4. Per passar de l'intermedi **B** al **C** no hi ha barrera d'activació.

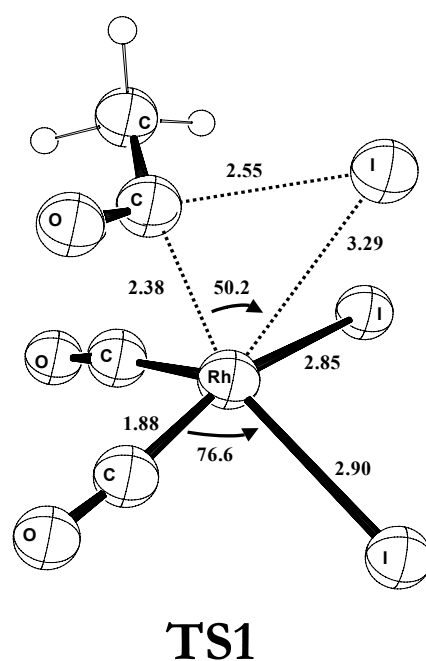


Figura 3.6. Estructura i paràmetres geomètrics de l'estat de transició TS1.
Distàncies en Å

En un treball recent, Morokuma i col.¹⁴ troben una barrera d'activació per la dissociació d'un iodur en el complex aniònic $[\text{PtI}_6]^{2-}$. En aquest cas es dona una doble circumstància. Per una banda, és lògic pensar en l'existència d'una barrera ja que per formar l'espècie $[\text{PtI}_6]^{2-}$ han d'interaccionar un iodur i el complex $[\text{PtI}_5]^-$, dues espècies carregades negativament i que a l'apropar-se segur que generen certa repulsió entre elles. Per altra banda, el complex $[\text{PtI}_5]^-$ de simetria C_{4v} és un triplet i la barrera energètica observada es deu a un creuament d'estats.

D'altra banda, cal dir que tot i que experimentalment es va descartar l'atac nucleòfil, es van realitzar diversos intents per tal d'intentar trobar l'estat de transició corresponent a l'atac d'un iodur sobre el complex **C**. En cap cas es va tenir èxit.

De la mateixa manera que en el complex **A**, un pot pensar que els complexos **C** poden prosseguir a través d'una eliminació directa, però a l'igual que passava amb **A**, això produiria espècies molt inestables: en aquest cas el complex tricoordinat $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}]$. Creiem que la reacció pot prosseguir a través d'un camí neutre, és a dir, coordinació d'una molècula de CO als complexos **C** i formació de les espècies hexacoordinades $[(\text{MeCO})\text{Rh}(\text{CO})_3\text{I}_2]$ (**D**). La Figura 3.5 mostra com els isòmers *fac-cis* i *mer-trans* són degenerats i la coordinació del CO és exotèrmica. A partir d'aquests complexos, l'eliminació reductora podria produir MeCOI i $[\text{Rh}(\text{CO})_3\text{I}]$. De fet, vam localitzar i caracteritzar els estats de transició corresponents als dos isòmers (**TS2**'s), sent la barrera energètica més baixa, la que correspon a l'isòmer *mer-trans* (veure Figura 3.5). La Figura 3.7 mostra les estructures corresponents a aquests dos estats de transició.

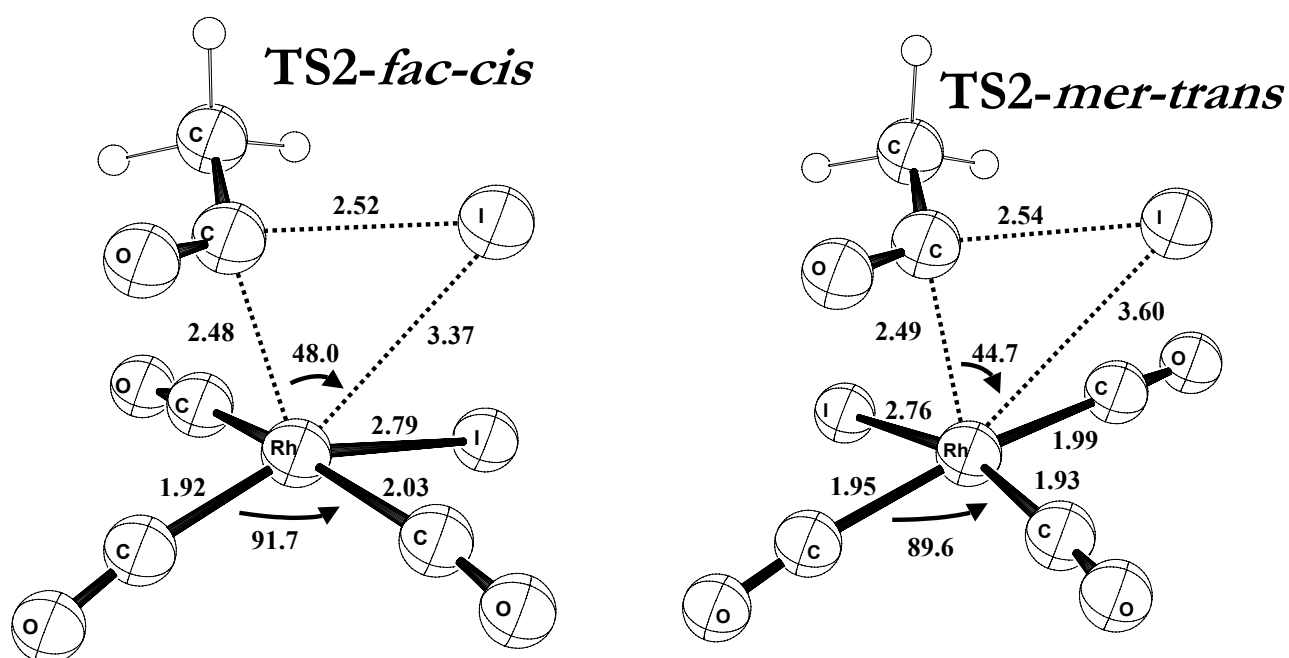


Figura 3.7. Estructures i paràmetres geomètrics dels estats de transició **TS2**. Distàncies en Å

Comparant les estructures **TS2** amb la **TS1**, podem veure que en les primeres, els enllaços rodi-MeCOI són més llargs, especialment la distància Rh-I en **TS2-fac-cis**. Els estats de transició **TS2** estan més alts en energia que el **TS1**, però les barreres per superar-los des de **D** són més baixes que la barrera per superar **TS1** des de **B**.

3.4 Conclusions

L'energia en solució que proporciona el mètode COSMO depèn de la constant dielèctrica del medi escollit i dels radis emprats per a cada element a l'hora de construir la cavitat on ubicar la molècula. Després d'estudiar l'efecte del valor del radi sobre l'energia en solució d'un iodur, s'ha observat com si que hi ha una dependència però que aquesta, no és dramàtica si treballem amb valors de radis raonables.

El mètode COSMO presenta certes limitacions i per utilitzar-lo s'han d'assumir certs compromisos sovint marcats per les dades experimentals disponibles.

Els resultats presentats en aquest estudi basat en una col.laboració experimental i teòrica, mostra com la reacció que té lloc en l'últim pas del cicle catalític Monsanto per a la carbonilació del metanol és l'eliminació reductora de MeCOI, fet que ja s'havia postulat anteriorment, però que no s'havia observat mai. Els nostres resultats obren la possibilitat de considerar els intermedis penta-coordinats, formats a partir de la dissociació de CO i I⁻, com a punt de partença de l'eliminació reductora a banda dels intermedis hexa-coordinats ja considerats amb anterioritat.

A partir de totes aquestes observacions, podem concloure que les tres reaccions d'eliminació poden donar-se simultàniament i que són les condicions experimentals de treball, les responsables de donar preferència a una via o bé a una altra.

3.5 Detalls computacionals

Els punts estacionaris de la superfície d'energia potencial es van determinar emprant el programa Amsterdam funcional de la densitat (ADFv1999), desenvolupat per Baerends i col.laboradors^{15,16}. L'esquema d'integració numèrica utilitzat en els càlculs el van desenvolupar Velde i col.laboradors^{17,18} i els algorismes d'optimització de les geometries van ser implementats per Versluis i Ziegler¹⁹. Les configuracions electròniques dels sistemes moleculars es van descriure a partir de bases tipus Slater, triple zeta més polarització. Els electrons 1s-3d pel Rh, els 1s-4d pel I i els 1s per C i O es van tractar com a core congelat. Les diferències energètiques es van calcular augmentant el potencial local VWN d'intercanvi i correlació amb les correccions no locals d'intercanvi i correlació Becke²⁰ i Perdew²¹ (BP86). Les correccions escalars i relativístiques de primer ordre de Pauli es van afegir variacionalment a l'energia total de tots els sistemes. No es va emprar cap restricció de simetria. Els estats de transició es van caracteritzar totalment a través d'anàlisis vibracionals que mostraven en tots els casos una única freqüència imaginària. Els efectes del dissolvent es van introduir emprant el model continu COSMO²² implementat en el programa ADF²³. La superfície excloent del solvent (SES) de la cavitat del dissolvent es va

determinar emprant l'algoritme GEPOL²⁴ i es va utilitzar la constant dielèctrica del metanol: ($\epsilon=32.5$).

Referències

- 1- Maitlis, P.M.; Haynes, A.; Sunley, G.J.; Howard, M. J. *J.Chem. Soc., Dalton Trans*, **1996**, 2187. Haynes, A.; Mann, B. E.; Gulliver, D. J.; Morris, G. E.; Maitlis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8567. Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*; University Science Books: Mill Valley, CA, **1987**. Forster, D. *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 255. Forster, D.; Singleton, T. C. *J. Mol. Catal.* **1982**, *17*, 299.
- 2- Haynes, A.; Mann, B. E.; Morris, G. E.; Maitlis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4093.
- 3- Forster, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 846.
- 4- Eastham, G. R.; Heaton, B. T.; Iggo, J. A.; Tooze, R. P.; Whyman, R.; Zacchini, S. *J.Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2000**, 609.
- 5- Howe, L.A.; Bunel, E. E. *Polyhedron*, **1995**, *14*, 167.
- 6- Cheong, M.; Schmid, R.; Ziegler, T. *Organometallics* **2000**, *19*, 1973.
- 7- Ivanova, E. A.; Gisdakis, P.; Nasluzov, V. A.; Rubailo, A.V.; Rösch, N. *Organometallics* **2001**, *20*, 1161.
- 8- (a) Kinnunen, T.; Laasonen, K.; *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2001**, *540*, 91. (b) Kinnunen, T.; Laasonen, K.; *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2001**, *542*, 273. (c) Kinnunen, T.; Laasonen, K.; *J. Organomet. Chem.* **2001**, *628*, 222.
- 9- Adams, H.; Bailey, N. A.; Mann, B. E.; Manuel, C.P.; Spencer, C. M. *J.Chem. Soc., Dalton Trans*, **1988**, 489.

- 10- MeCOI no s'observa en aquestes condicions, fet que permet emprar l'aproximació de l'estat estacionari $[MeCOI]$, $d[MeCOI]/dt = 0$. La velocitat observada és insensible a la concentració de metanol i això indica que el segon terme de l'expressió de k_{obs} es pot negligir; per tant $k_{obs} = -k_1$.
- 11- Crumpton, D.M.; Goldberg, K. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 962.
- 12- Hristov, I.H.; Ziegler, T. *Organometallics*. **2003**, *22*, 3513.
- 13- Marcus, Y., *Ion Solvation*; Wiley: Chichester, U.K., **1985**, pp 108,126.
- 14- Ananikov, V.P.; Musaev, D.G.; Morokuma, K. *Organometallics*. **2001**, *20*, 1652.
- 15- Baerends, E.J.; Ellis, D.E.; Ros, P. *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41.
- 16- Fonseca Guerra, C.; Snijders, J.G.; te Velde, G; Baerends, E.J. *Theor. Chem. Acc.* **1988**, *99*, 391
- 17- te Velde, G.; Baerends, E. J. *J. Comput. Chem.* **1992**, *99*, 84.
- 18- Boerrigter, P.M.; Velde, G. t.; Baerends, E. J. *Int. J. Quantum Chem.* **1988**, *33*, 87.
- 19- Versluis, L.; Ziegler, T. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 322.
- 20- Becke, A. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- 21- Perdew, J. P.; *Phys Rev. B* **1986**,*34*, 7406. (b) Perdew, J. P. *Phys Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- 22- Klamt, A.; Schüürmann, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1993**, *2*, 799.
Klamt, A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2224. Klamt, A.; Jones, V. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9972.
- 23- Pye, C.C.; Ziegler, T. *Theor. Chem. Acc.* **1999**, *101*, 396.
- 24- Pascual-Ahuir, J.L.; Silla, E.; Tuñon, I. *J. Comput. Chem.* **1994**, *15*, 112.

CAPÍTOL 4

Estudi teòric del cicle catalític de la carbonilació del propenol catalitzada pel complex Monsanto.

4.1 Introducció

La carbonilació del metanol per produir àcid acètic és un dels processos catalitzats homogèniament més ben estudiats de tots els que apareixen a la bibliografia¹. El mecanisme de la reacció més acceptat suposa en primer lloc l'addició oxidant de MeI sobre $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$. Aquest és el pas determinant de la reacció; seguidament tenim la inserció migratòria on l'espècie $[\text{MeRh}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$ es converteix en $[(\text{MeCO})\text{Rh}(\text{CO})\text{I}_3]^-$.² El pas final és l'eliminació reductora de MeCOI des de $[(\text{MeCO})\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$ per tal de reaccionar amb aigua i donar àcid acètic (veure Esquema 1.1, Capítol 1).

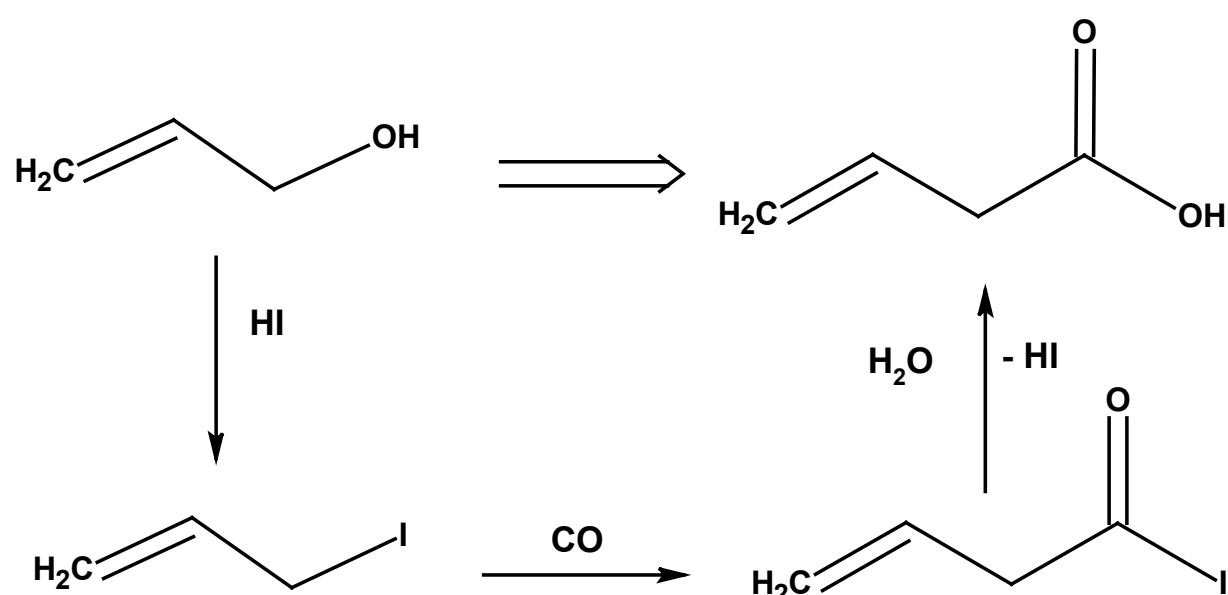
D'altra banda, és important destacar que el procés Monsanto no està limitat a la transformació del metanol, sinó que també és aplicable a alcohols de cadena més llarga com l'etanol o el propanol i a olefines com

l'etè o el propè que es poden transformar en àcids monocarboxílics C3 i C4, respectivament³.

A nivell molecular hi ha dos mecanismes proposats per tal d'explicar la formació d'àcids carboxílics a partir d'olefines. Un passa per la formació de iodurs d'alquil tal i com es descriu en el procés de carbonilació pel metanol i l'altra passa per considerar un complex olefina/rodi hidratat. La primera alternativa ha estat investigada a fons mentre que un mecanisme que involucri sals de rodi i olefines, encara no ha estat ben establert tot i que ha estat proposat³.

Recentment, el Dr. E.E. Bunel i col.laboradors⁴ a l'empresa DuPont han desenvolupat el mateix procés de carbonilació del metanol aplicat en aquest cas al propenol (veure Esquema 4.1).

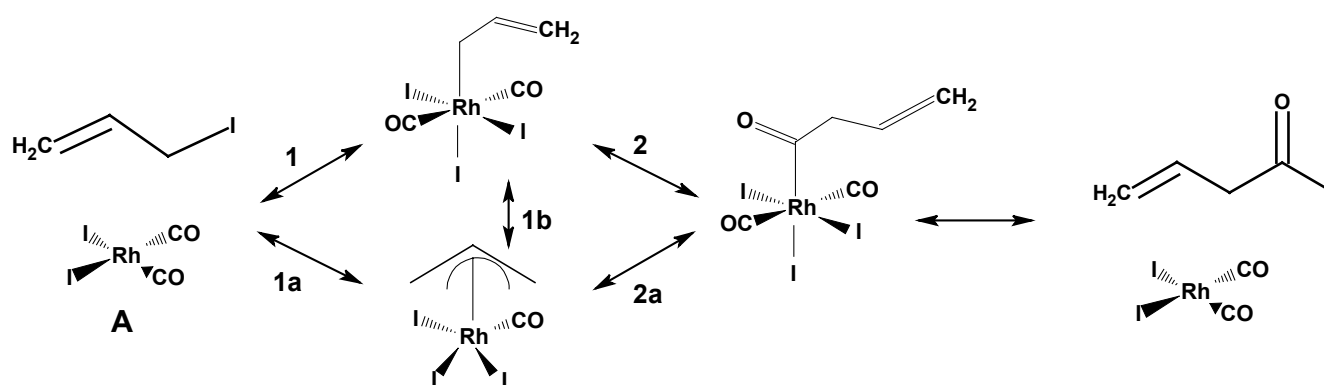
Esquema 4.1. Carbonilació del propenol



Van estudiar la reacció, tot realitzant diversos estudis cinètics i de RMN per tal de detectar les espècies presents durant el procés i proposar un mecanisme de reacció que es presenta a l'Esquema 4.2.

El primer pas de la reacció consisteix en l'addició oxidant (1/1a). En aquest punt de la reacció i d'acord amb les dades proporcionades pels estudis de RMN, es proposa un equilibri σ - π alil (1b). El següent pas és la migració de l'alil i la posterior inserció del CO (2/2a). Per últim i a través de l'eliminació reductora, es recupera el catalitzador i s'obté el producte.

Esquema 4.2. Mecanisme proposat experimentalment per la carbonilació del propenol



S'observen diferències entre el procés catalitzat per rodi i el catalitzat per iridi: el complex de rodi és molt millor catalitzador que el d'iridi, ja que per l'iridi es pot aïllar i caracteritzar per difracció de raigs-X el complex σ -alil, fet que denota una major estabilitat.

Davant del mecanisme de la reacció de carbonilació del propenol i en col·laboració amb el Dr. Bunel, els objectius d'aquest treball van ser els següents: (i) anàlisi de l'estructura de raigs-X del complex $[(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$; (ii) quantificar teòricament els paràmetres estructurals dels intermedis i estats de transició que participen en la carbonilació del propenol catalitzada per $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$; (iii) construir el perfil d'energia del cicle catalític; (iv) estudiar l'equilibri σ - π alil proposat

experimentalment; (v) realitzar un estudi detallat de l'estructura electrònica de l'intermedi π alil.

En primer lloc es presentarà l'anàlisi de l'estructura de raigs-X del complex $[(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$. Després veurem les estructures de tots els intermedis i tots els seus possibles isòmers (Taula 4.2 i Figures 4.2, 4.3 i 4.4). Seguidament, es descriuran tant el mecanisme de cada pas del cicle catalític, com les estructures dels estats de transició corresponents (Taula 4.3 i Figures 4.5, 4.6 i 4.7). Finalment, es construirà el perfil d'energia de la reacció (Figura 4.8) i s'analitzarà més detalladament l'equilibri σ - π alil i l'estructura de l'intermedi π alil.

4.2 Estructura de raigs-X del complex $[(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$

L'estructura cristal·lina del complex $[(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$ en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ es va caracteritzar mitjançant raigs-X pel Dr. Bunel i col.⁴ Les dades del cristall són les següents: cristall de color taronja de mida $0.3 \times 0.05 \times 0.48$ mm. Sistema triclínic amb $a=12.05$ Å, $b=13.210$ Å i $c=10.768$ Å; $\alpha=92.61^\circ$, $\beta=95.74^\circ$ i $\gamma=64.67^\circ$; Temperatura= -100°C i Volum= 1542 Å³. La difracció es va dur a terme amb un difractòmetre Syntex R3 i es van recollir 5709 difraccions entre $5.1^\circ < 2\theta < 50^\circ$.

L'estructura resultant és la que es presenta a la Figura 4.1. En aquesta estructura s'observa com existeix una lliure rotació de l'alil al voltant de l'enllaç Ir-C1. Per aquest fet també veiem els carbonis C2 i C2'.

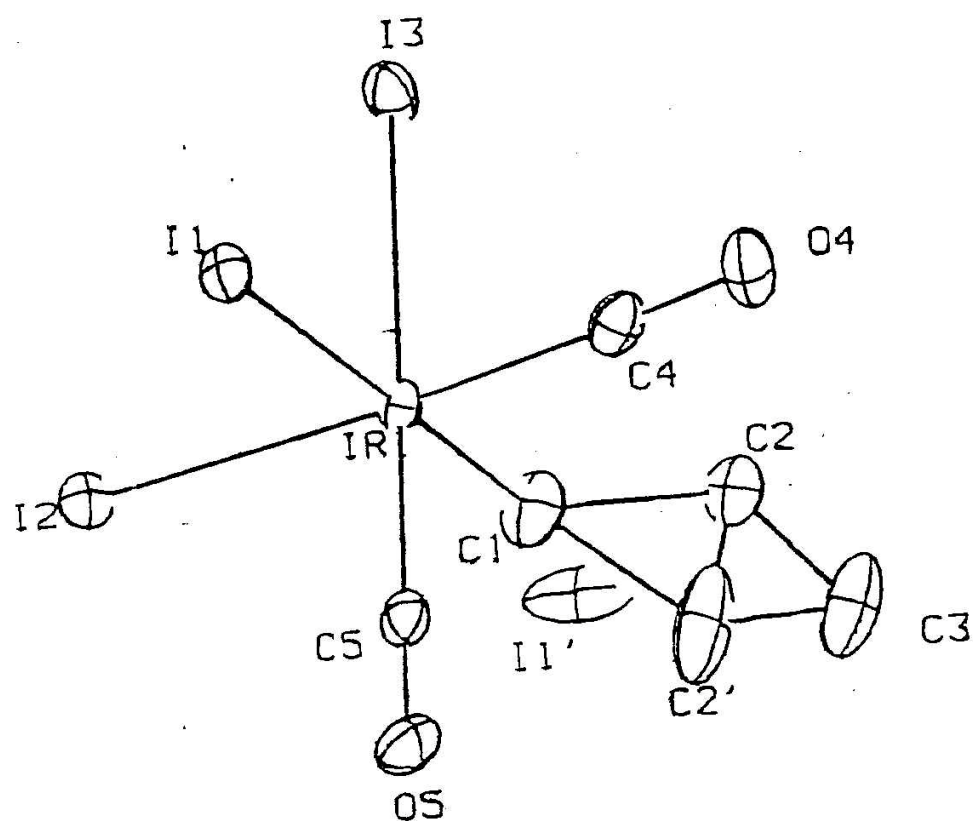


Figura 4.1. Estructura de raigs-X del complex $[(CH_2CHCH_2)Ir(CO)_2I_3]^-$

Un fet sorprenent en aquesta estructura és la presència del iodur I1', que segurament pertany a una altra cel·la, a una distància de 0.74Å respecte el C1. És una distància excessivament curta per ser real i a més, si veritablement estigués en aquesta posició, hauria de produir una repulsió molt forta sobre la cadena alílica i l'angle I1-Ir-C1 seria molt més gran que els 179.1° que mostra l'estructura de raigs-X. Això ens porta a pensar que la resolució d'aquests resultats de raigs-X va ser deficient, segurament degut a desordres en el cristall. En aquesta mateixa estructura observem com la distància Ir-CH₂CHCH₂ (2.15Å) és més gran que les distàncies Ir-CO (1.87Å). El fet que el CO sigui σ-donador i π-acceptor, juntament amb la presència d'un iodur (σ-donador fort) en *trans*, comporta que s'enforteixi l'enllaç Ir-C mentre que es debilita l'enllaç C-O (s'ocupen els orbitals π* del CO). Per aquest fet l'enllaç Ir-

CH₂CHCH₂ és més llarg, ja que es troba en una situació en la que només hi ha lligands σ-donadors i per tant no existeix l'efecte de la retrodonació.

Taula 4.1. Comparativa entre diversos paràmetres geomètrics dels següents complexos: [(CH₂CHCH₂)Ir(CO)₂I₃]⁻ calculat en aquest treball, el mateix complex caracteritzat mitjançant raigs-X i el complex [(CH₃)Ir(CO)₂I₃]⁻ calculat teòricament.

	[(CH ₂ CHCH ₂)Ir(CO) ₂ I ₃] ⁻ Teòric	[(CH ₂ CHCH ₂)Ir(CO) ₂ I ₃] ⁻ Raigs-X	[(CH ₃)Ir(CO) ₂ I ₃] ⁻ Teòric
Distàncies (amstrongs)			
Ir-I1	2.89	2.80	2.94
C1-I1'	-	0.74	-
Ir-I2	2.81	2.71	2.82
Ir-I3	2.81	2.68	2.82
Ir-C1	2.17	2.15	2.17
Ir-C4	1.87	1.87	1.87
Ir-C5	1.87	1.87	1.87
O4-C4	1.16	1.14	-
O5-C5	1.16	1.10	-
C2-C3	1.34	1.24	-
Angles			
I2-Ir-I3	90.4	90.2	-
I1-Ir-I2	92.0	92.8	-
I1-Ir-I3	93.9	93.2	-
I1-Ir-C1	175.0	179.1	176.6
I1-Ir-C4	89.8	88.1	-
I1-Ir-C5	86.4	86.3	-
I2-Ir-C5	84.4	89.8	-
I3-Ir-C1	87.6	87.7	88.8
I3-Ir-C4	84.2	85.5	-
I3-Ir-C5	177.6	179.4	-
C1-Ir-C4	90.4	92.3	90.4
C1-Ir-C5	98.5	92.9	90.4
C4-Ir-C5	97.5	94.4	-
Ir-C4-O4	176.5	177.9	176.1
Ir-C5-O5	177.4	178.3	176.1
Ir-C1-C2	112.9	114.0	-

Comparant els diversos paràmetres geomètrics del complex $[(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$ calculat teòricament per nosaltres, amb l'estructura de raigs-X i la geometria del complex $[(\text{CH}_3)\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$ calculada per Ziegler i col.⁵ (veure Taula 4.1), observem com els nostres resultats no acaben de concordar totalment amb els experimentals tot i que es veuen certes tendències, com és el fet que les distàncies Ir-C calculades són aproximadament 0.09\AA superiors a les experimentals. Aquestes diferències són una mica grans però nosaltres no li donem una importància molt gran ja que com acabem de veure, els resultats de raigs-X són més que dubtosos.

Si comparem els nostres resultats amb els obtinguts per Ziegler i col.³, observem certes coincidències en la determinació d'alguns paràmetres tot i no tractar-se exactament del mateix complex.

4.3 Els intermedis

4.3.1 Els complexos inicials **A**

El cicle catalític comença amb la interacció de $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{I}$ amb el complex de geometria plana **A** (veure Esquema 4.2) Aquest complex inicial **A** té dos isòmers: **A** *cis* i **A** *trans*. L'isòmer **A** *cis*, amb els grups carbonil en posició *cis* és més estable que l'isòmer **A** *trans* (unes 9.8 kcal.mol^{-1}). Aquest resultat està en molt bon acord amb l'obtingut en altres estudis teòrics similars sobre la carbonilació del metanol on la diferència energètica és de 9.1 kcal.mol^{-1} en un cas⁶ i 8.2 kcal.mol^{-1} en l'altre⁵.

4.3.2 Els complexos hexacoordinats **B**

El complex hexacoordinat **B** és el producte de l'addició oxidant de CH₂-CH-CH₂I sobre el complex de geometria plana **A**. Aquest complex presenta tres possibles estructures (veure Figura 4.2): **B mertrans**, **B faccis** i **B mercis**, totes elles lleugerament distorsionades si tenim en compte una coordinació octaèdrica ideal. El lligand iodur I3 de l'isòmer **B faccis** no està ben bé sobre l'eix que formen C3 i Rh; A l'isòmer **B mercis**, el carbonil C2O2 en posició *trans* a C3 està una mica inclinat cap als iodurs I2 i I3. Aquests trets estructurals es relacionen amb les interaccions estèriques entre els tres iodurs i les repulsions electròniques entre els grups CO, respectivament. Comparant les distàncies d'enllaç dels complexos **B** (Taula 4.2) es va observar un increment de l'elongació de l'enllaç en posició *trans* al lligand, segons la sèrie I < CO < CH₂-CH-CH₂, és a dir, la distància Rh-I creix en aquest ordre quan I està en posició *trans* a un altre I (2.822-2.826 Å, I1 a **B mertrans** i **B mercis**), CO (2.843-2.875 Å, I2 a **B faccis** i **B mercis**) i el grup CH₂-CH-CH₂ (2.936-2.963 Å, I3 a **B mertrans** i **B faccis**). La distància Rh-CO també s'allarga de la mateixa manera, de 1.898-1.873 Å (C1 a **B faccis** i **B mercis**) a 1.934 Å (C1 a **B mertrans**) i 2.047 Å (C2 a **B mercis**), amb un CO en posició *trans* a un iodur, un carbonil i un propenil, respectivament.

L'isòmer **B mertrans** és el més estable. Està 0.3 i 4.4 kcal.mol⁻¹ més baix en energia que **B faccis** i **B mercis**, respectivament.

4.3.3 Els complexos pentacoordinats **C** i **D**

El complex pentacoordinat **D** és el producte de la inserció de CO sobre l'enllaç Rh-CH₂-CH-CH₂ dels complexos **B** (Figura 4.3). Tal i com s'espera per a un sistema d⁶, **D** presenta una estructura de piràmide de base quadrada.⁷ Hi ha quatre possibles isòmers pel complex **D** amb I, CO o CH₂-CH-CH₂-CO en posició axial. Nosaltres presentem l'estructura corresponent a aquest últim cas. La preferència del grup CH₂-CH-CH₂-CO per la posició axial es deu a la major influència *trans* d'aquest lligand respecte els altres. En altres paraules, un enllaç Rh-lligand en posició *trans* al grup CH₂-CH-CH₂-CO podria allargar-se més que altres enllaços que estiguessin en *trans* als grups CO o I i aquest confòrmer seria el menys estable de tots. Per tant, escollim l'estructura amb la posició vacant en *trans* al lligand CH₂-CH-CH₂-CO. El mateix raonament podríem fer per l'estructura de l'isòmer **C** π-alil, de característiques semblants. Més endavant es durà a terme una anàlisi més en profunditat d'aquest tipus d'intermedi.

4.3.4 Els complexos hexacoordinats **E**

Els complexos **E** són el producte de l'addició d'un CO sobre el complex **D**. A més a més, són els precursors de l'últim pas de la reacció, l'eliminació reductora. Els isòmers d'aquest complex són anàlegs als dels complexos **B**, amb el grup CH₂-CH-CH₂-CO enlloc del grup CH₂-CH-CH₂. Són tres els isòmers del tipus **E** que es van calcular: **E** *mertrans*, **E** *faccis* i **E** *mercis*, (veure Taula 4.2 i Figura 4.4). La distància d'enllaç Rh-C3

varia lleugerament al llarg dels tres isòmers. Degut als lligands en *trans* al C3, I o bé CO, l'enllaç Rh-C3 dels complexos **E** és 0.04-0.07 Å més llarg que en el complex **D**, el qual presenta la posició *trans* buida. És interessant ressaltar que l'enllaç Rh-C3 és més curt 0.09-0.1 Å que el corresponent enllaç Rh-C3 dels complexos **B**. Aquest escurçament de l'enllaç Rh-C s'atribueix al canvi d'hibridació del carboni (sp^3 a sp^2) tal i com s'ha observat en altres estudis recents.⁸

De la mateixa manera que en els complexos **B**, l'espècie **E** *mertrans* amb els lligands CO en posició *trans* un respecte l'altre, és la més estable (veure Figura 4.8). Els isòmers **E** *faccis* i **E** *mercis* estan 2.6 i 7.3 kcal.mol⁻¹ més amunt, respectivament. La major estabilitat de les espècies **E** *mertrans* i **E** *faccis* respecte la **E** *mercis* es pot explicar gràcies a la influència *trans*. En l'isòmer menys estable, els dos lligands que tenen la major capacitat de desestabilitzar els seus respectius enllaços en *trans*, el CO i el CH₂-CH-CH₂-CO, es troben en *trans* un respecte l'altre, fet que provoca que aquest isòmer sigui el menys estable.

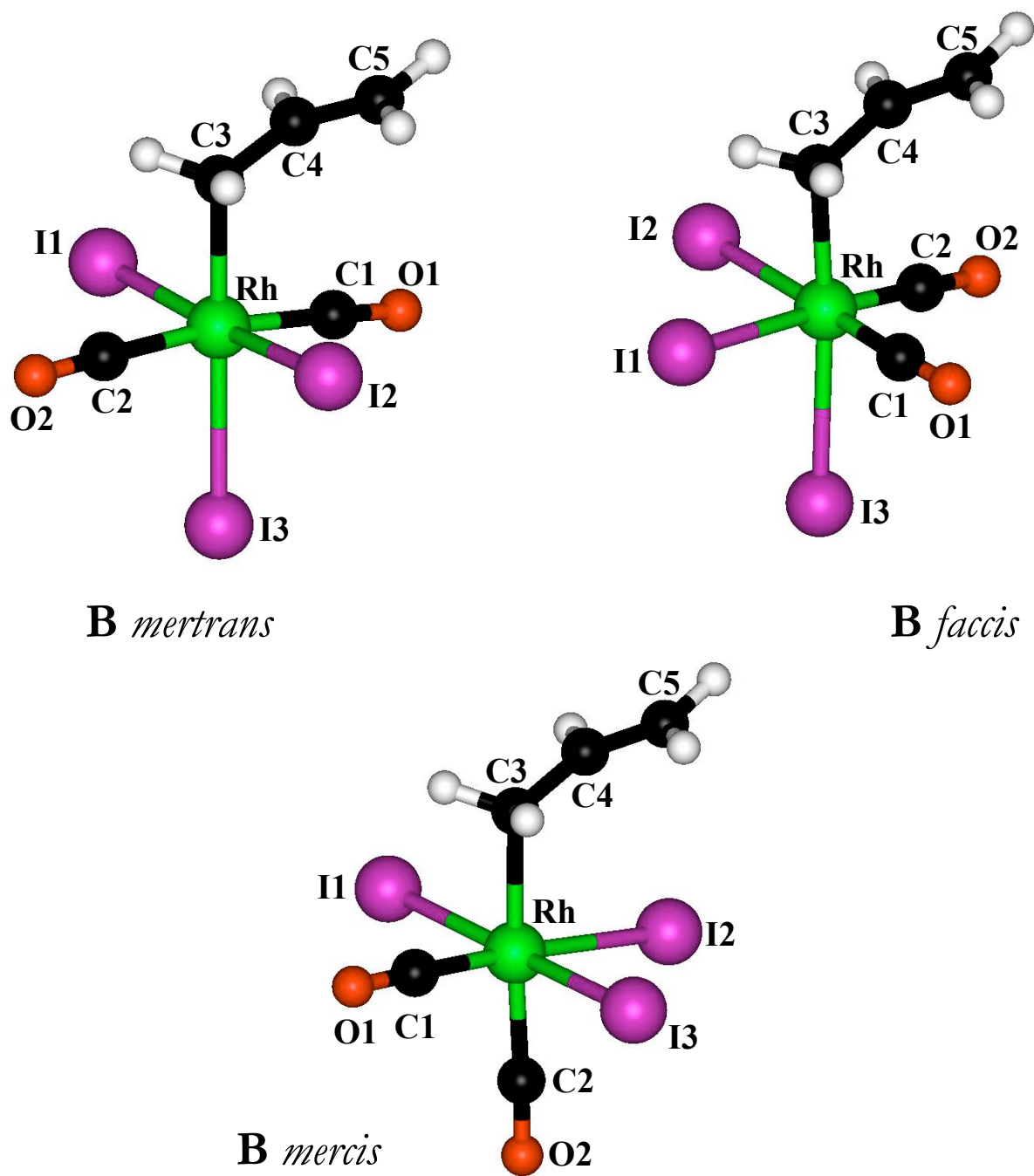


Figura 4.2. Estructures dels intermedis tipus B

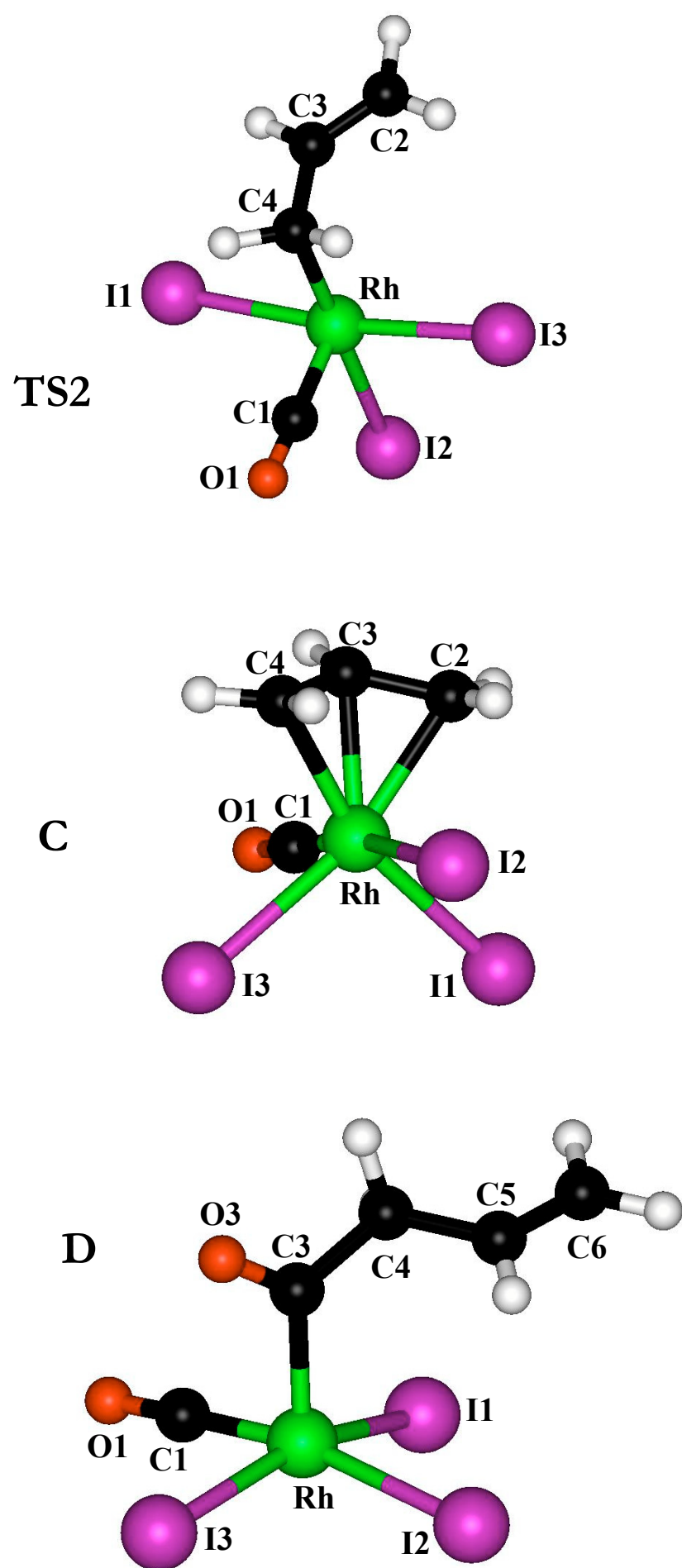


Figura 4.3. Estructures dels intermedis tipus C, D i de l'estat de transició TS2

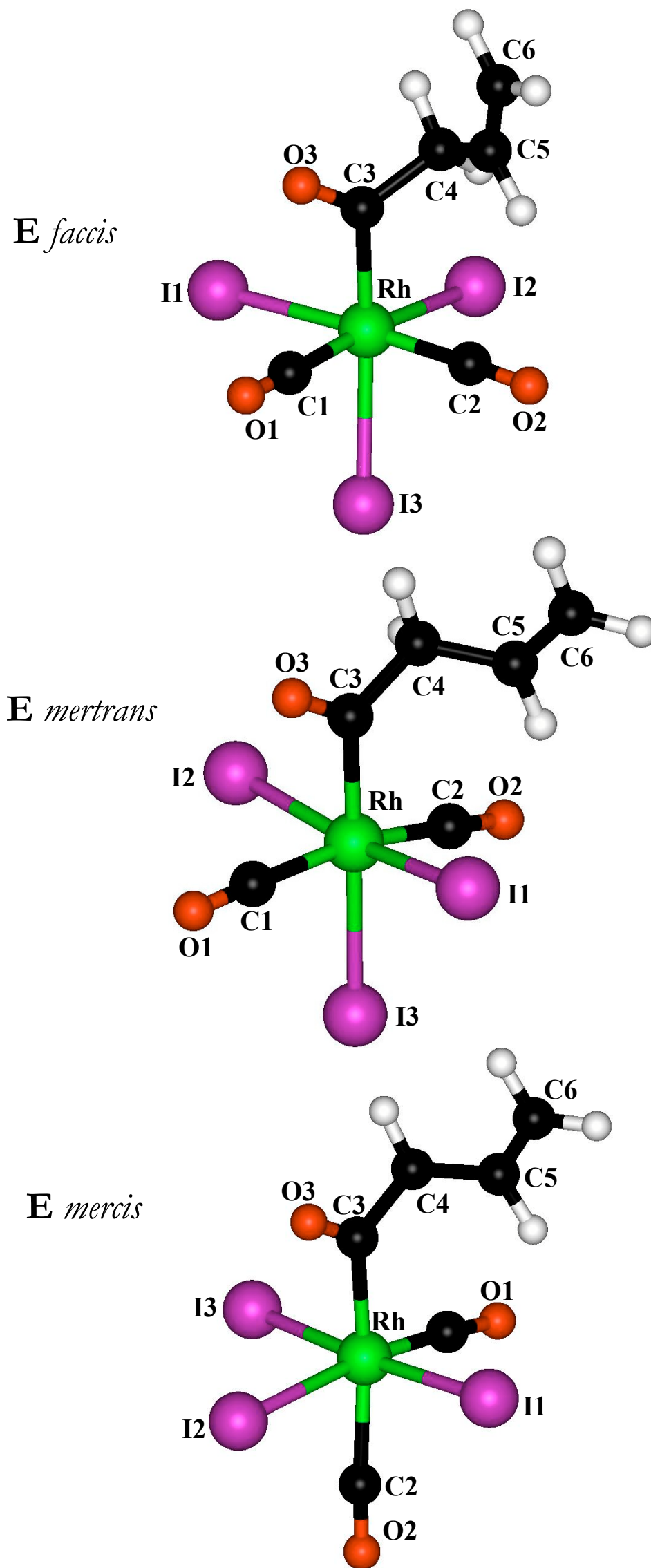


Figura 4.4. Estructures dels intermedis tipus E

Taula 4.2. Paràmetres geomètrics més destacats dels intermedis B, C, D i E

	B mertrans	B faccis	B mercis	C	D	E mertrans	E faccis	E mercis
Rh-C1	1,934	1,898	1,873	1,875	1,875	1,964	1,911	1,874
Rh-C2	1,959	1,902	2,047	2,253		1,943	1,914	2,128
Rh-C3	2,192	2,209	2,201	2,195	2,040	2,085	2,114	2,103
Rh-C4				2,257				
Rh-I1	2,822	2,842	2,826	2,858	2,814	2,818	2,810	2,855
Rh-I2	2,824	2,843	2,875	2,880	2,776	2,831	2,843	2,872
Rh-I3	2,936	2,963	2,834	2,856	2,816	2,985	3,078	2,843
C1-O1	1,151	1,156	1,158	1,161	1,159	1,147	1,152	1,159
C2-O2	1,149	1,155	1,151			1,152	1,155	1,149
C3-O3					1,202	1,209	1,204	1,203
C2-C3				1,417				
C3-C4	1,468	1,464	1,464	1,416	1,541	1,550	1,550	1,552
C4-C5	1,349	1,348	1,347		1,507	1,500	1,501	1,502
C5-C6					1,335	1,337	1,338	1,337
I1-Rh-I2	174,7	97,1	91,4	92,1	93,9	171,9	94,3	91,9
C1-Rh-C2	172,2	99,4	99,2	103,1		166,9	98,4	94,9
I1-Rh-C1	88,9	80,6	89,2	80,9	86,4	88,5	83,7	88,2
C3-Rh-C1	91,3	92,4	84,9	88,5	89,2	92,1	91,6	93,8
C3-Rh-C2	96,5	100,1	175,8	37,1		100,7	96,0	171,1
C3-Rh-I1	87,1	83,4	88,3	127,6	100,2	85,3	88,6	91,1
C3-Rh-I2	87,9	86,9	98,1	102,3	101,9	86,6	96,3	94,7
C2-C3-C4				122,1				
C3-C4-C5	125,3	125,5	125,0		119,1	117,0	110,4	112,0
C4-C5-C6					122,6	124,4	124,8	124,4

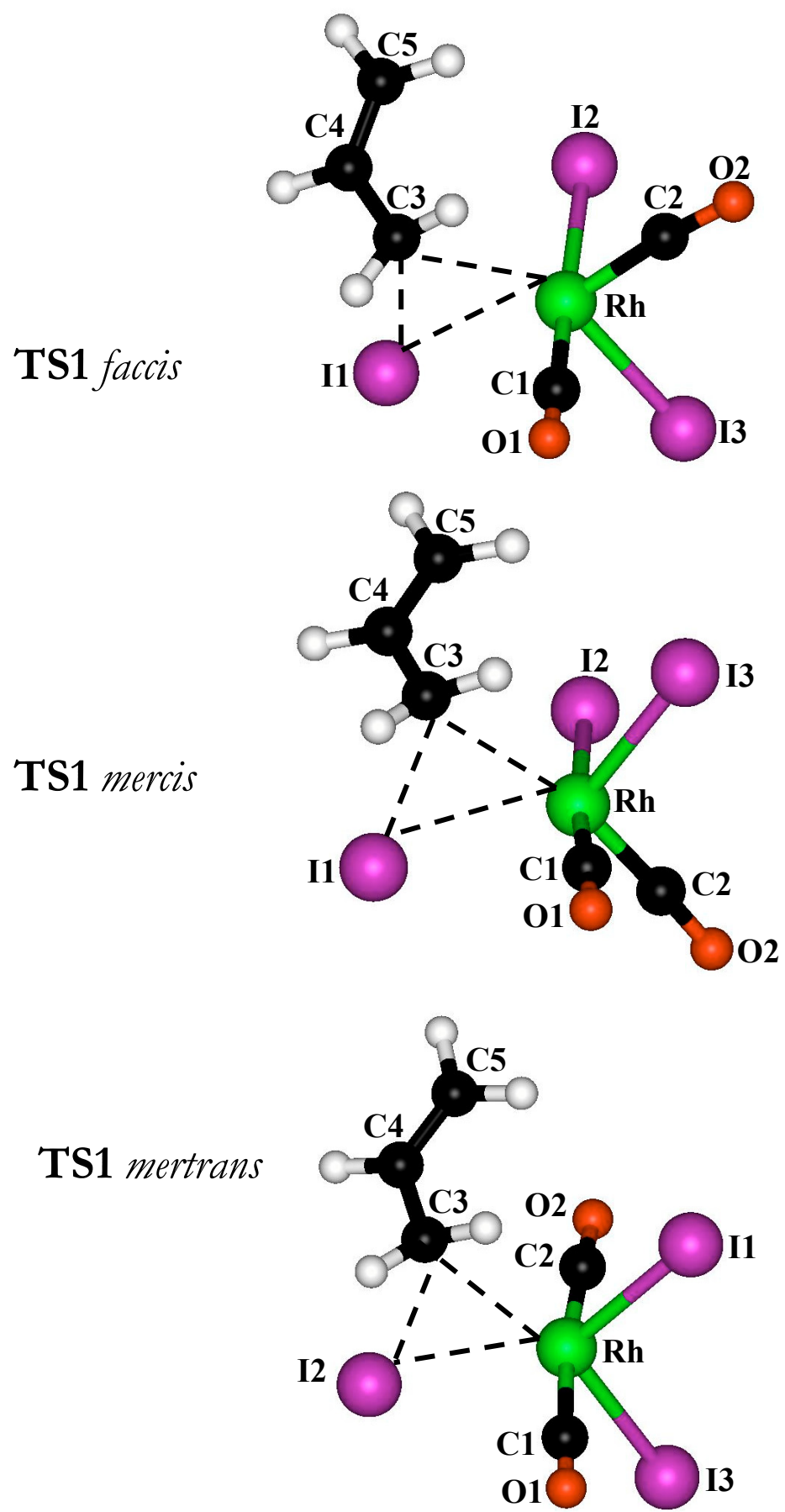


Figura 4.5. Estructures dels estats de transició tipus TS1

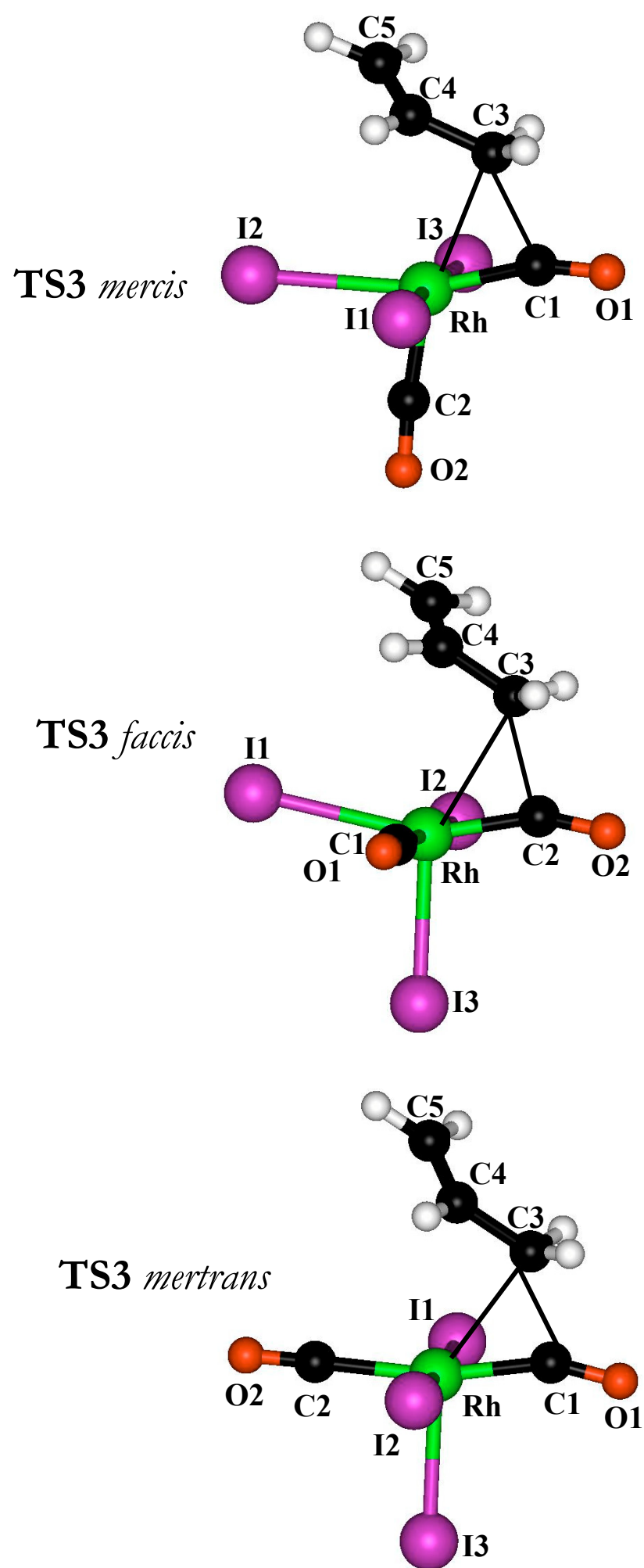


Figura 4.6. Estructures dels estats de transició tipus TS3

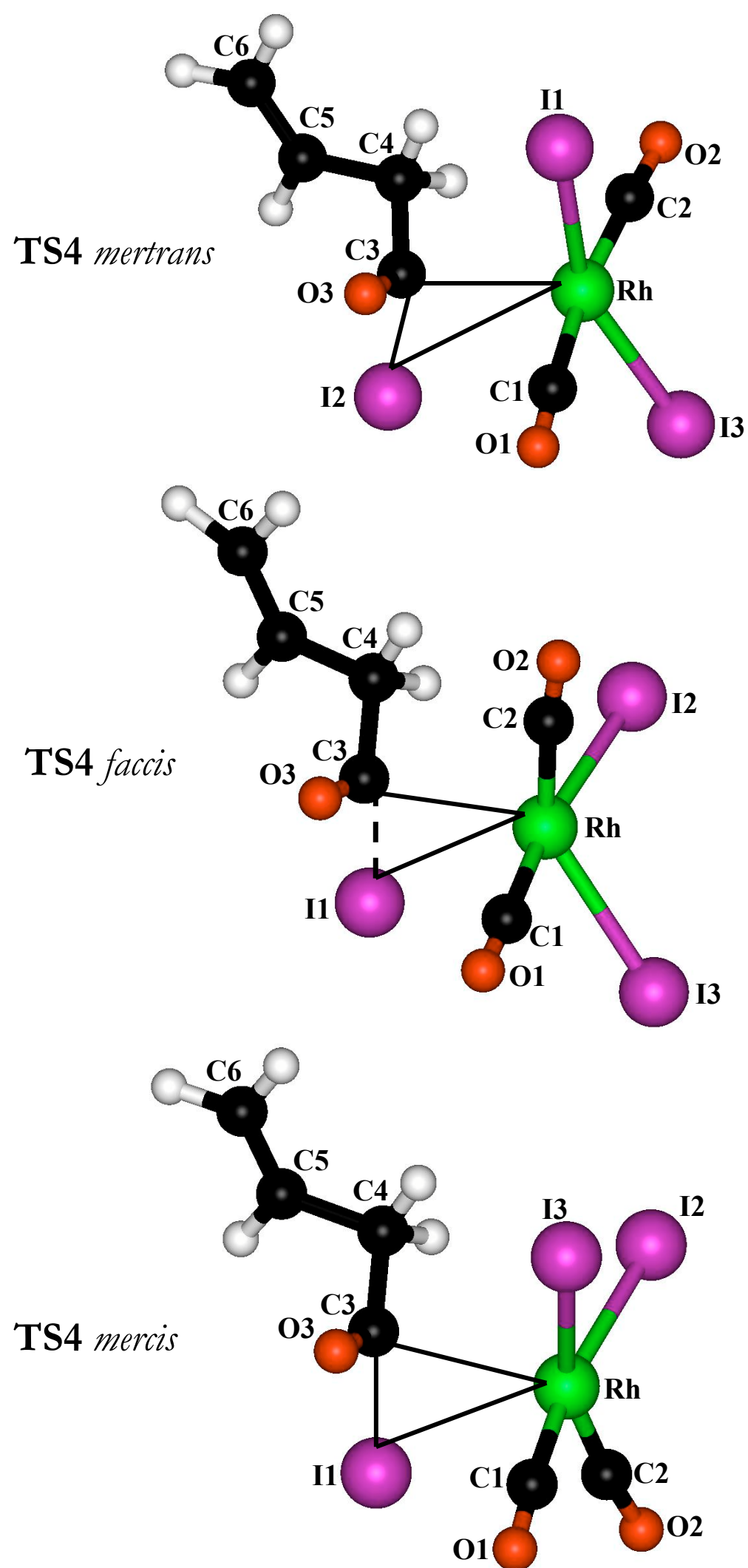


Figura 4.7. Estructures dels estats de transició tipus TS4

Taula 4.3. Paràmetres geomètrics més destacats dels estats de transició TS1, TS2, TS3 i TS4.

	TS1 mertrans	TS1 faccis	TS1 mercis	TS2	TS3 mertrans	TS3 faccis	TS3 mercis	TS4 mertrans	TS4 faccis	TS4 mercis
Rh-C1	1,948	1,881	1,873	1,800	1,920	1,890	1,889	1,959	1,891	1,878
Rh-C2	1,927	1,894	1,913	3,668	2,018	1,894	1,871	1,923	1,869	1,888
Rh-C3	2,804	2,777	2,752	2,836	2,617	2,713	2,544	2,638	2,600	2,728
Rh-C4				2,148						
Rh-I1	2,843	2,897	2,912	2,788	2,800	2,924	2,819	2,801	3,318	3,317
Rh-I2	2,923	2,803	2,809	2,893	2,810	2,812	2,922	3,397	2,816	2,820
Rh-I3	2,911	3,057	3,054	2,782	2,776	2,785	2,812	2,790	2,873	2,826
C3-I2	2,714									
C3-I1		2,686	2,674							
C1-O1	1,155	1,174	1,161	1,161	1,178	1,158	1,174	1,151	1,158	1,161
C2-O2	1,155	1,193	1,160		1,152	1,173	1,156	1,155	1,163	1,161
C3-O3								1,194	1,198	1,192
C3-I1									2,453	2,408
C3-I2								2,480		
C2-C3				1,352						
C3-C4	1,474	1,442	1,431	1,465	1,486	1,464	1,478	1,532	1,536	1,518
C4-C5	1,351	1,354	1,355		1,344	1,346	1,345	1,506	1,473	1,508
C5-C6								1,336	1,364	1,336
I1-Rh-I2	146,3	95,1	96,3	90,8	177,1	97,8	92,3	126,8	97,0	101,2
C1-Rh-C2	172,3	95,6	94,8	131,8	167,5	98,8	112,4	172,2	95,8	95,5
I1-Rh-C1	89,0	87,1	89,2	94,1	88,6	77,4	88,3	91,9	89,8	86,7
C3-Rh-C1	98,3	86,5	92,5	123,3	45,9	95,7	50,4	89,2	88,1	89,7
C3-Rh-C2	89,3	112,5	165,4	19,0	121,6	47,9	162,8	98,5	83,4	113,7
C3-Rh-I1	90,2	56,4	56,2	82,2	88,3	109,3	89,4	87,9	47,0	45,6
C3-Rh-I2	56,5	93,6	91,9	148,1	89,5	87,6	113,0	38,9	100,6	99,7
C2-C3-C4				125,3						
C3-C4-C5	123,1	123,7	123,1		125,0	124,0	124,7	111,1	114,8	109,2
C4-C5-C6								124,3	125,1	123,7

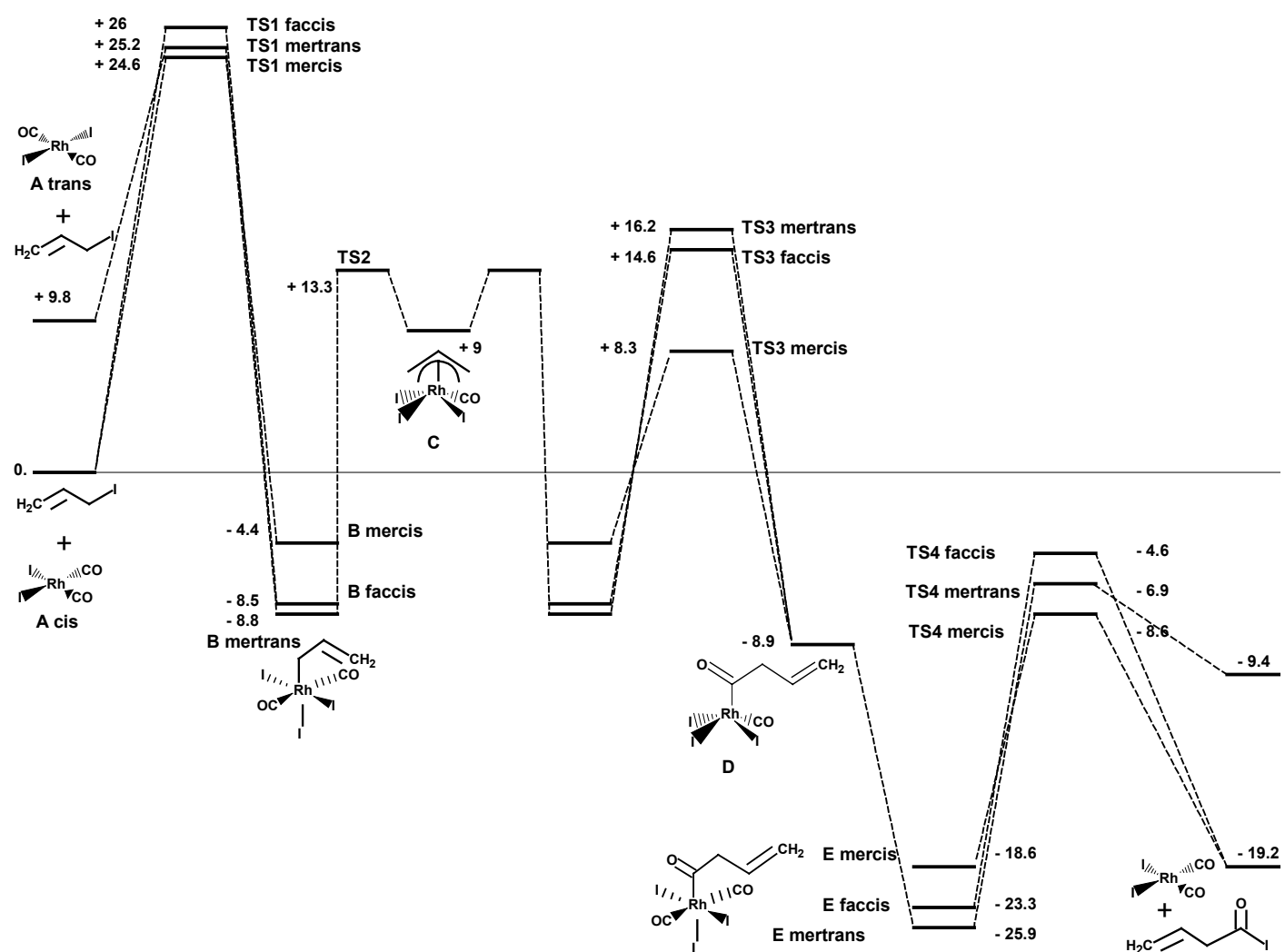


Figura 4.8. Perfil energètic del cicle catalític per a la carbonilació del propenol.
 Energies en kcal.mol⁻¹

4.4 Els estats de transició

El cicle catalític per a la carbonilació del propenol involucra cinc etapes de reacció fonamentals, quatre de les quals passen per un estat de transició: l'addició oxidant, l'equilibri σ - π alil, la inserció migratòria de CO i l'eliminació reductora. Seguidament els anomenarem, **TS(1,2,3 o 4)**, respectivament. Primer examinarem cada reacció individualment i després es considerarà el perfil energètic complet.

4.4.1 Addició oxidant

Els estats de transició per l'addició oxidant de MeI sobre el complex *cis*-[Rh(CO)₂I₂]⁻ han estat localitzats prèviament per altres autors, tot emprant l'aproximació *restricted* Hartree-Fock⁹ i la DFT⁶. En aquest estudi es van considerar els estats de transició corresponents a l'addició oxidant de CH₂-CH-CH₂I sobre el complex **A** *cis*, la forma més estable. Aquests estats de transició són: **TS1** *faccis*, **TS1** *mercis* i **TS1** *mertrans* (veure Figura 4.5 i Taula 4.3).

Aquestes estructures tenen una forma de bipiràmide trigonal. Els nous enllaços que es formen en aquests estats de transició, Rh-I i Rh-C, són lleugerament més llargs que els corresponents en els intermedis resultants **B** (Taula 4.2 i 4.3, pàgines 78 i 82, respectivament). L'estat de transició amb la barrera més baixa (24.6 kcal.mol⁻¹) és el corresponent a l'isòmer **TS1** *mercis*. Els altres dos isòmers estan 0.6 (**TS1** *mertrans*) i 1.4 (**TS1** *faccis*) kcal.mol⁻¹ per sobre d'aquest.

4.4.2 Inserció migratòria de CO i equilibri σ - π alil

La inserció migratòria de CO té lloc en els complexos hexacoordinats **B** per tal de produir el complex **D**. Com que tenim tres possibles isòmers pel complex **B**, són tres els estats de transició a considerar per anar de **B** a **D**. Aquests estats de transició, **TS3** *faccis*, **TS3** *mercis* i **TS3** *mertrans*, es mostren a la Figura 4.6 i els corresponents paràmetres geomètrics a la Taula 4.3. Tots aquests estats de transició comporten un reordenament de tres centres i tots ells tenen una estructura de bipiràmide trigonal amb un nou enllaç CH₂CHCH₂-CO pràcticament format. L'isòmer **TS3** *mercis* presenta la distància Rh-C3 més curta, 2.544 Å si la comparem amb 2.617 Å i 2.713 Å corresponents a **TS3** *mertrans* i **TS3** *faccis*.

Els estats de transició **TS3** *mertrans* i **TS3** *faccis* presenten barreres energètiques més altes, 25 i 23.1 kcal.mol⁻¹, respectivament en relació amb l'isòmer **TS3** *mercis*, 12.7 kcal.mol⁻¹. Aquest fet es deu al fort efecte *trans* del grup CO, que facilita la vibració i el trencament de l'enllaç Rh-C3 de la posició *trans*, reduint així la barrera energètica per aquest estat de transició. En els altres dos estats de transició, és un iodur el que està en *trans* al C3 i com que aquest té un efecte *trans* més feble que el CO, el valor de la barrera energètica no disminueix tant. La dependència de la barrera d'activació amb la presència de diferents lligands situats en *trans* a un grup metil ha format part d'un estudi teòric recent.⁵

Pel que fa a l'equilibri σ - π alil, es va localitzar l'estat de transició corresponent, **TS2** (veure Figura 4.3 i Taula 4.3). Més endavant entrarem a discutir més detalladament aquesta etapa.

4.4.3 Eliminació reductora

Els estats de transició calculats per aquesta etapa de la reacció, **TS4** *faccis*, **TS4** *mercis* i **TS4** *mertrans* (veure Figura 4.7 i Taula 4.3) tenen estructures molt similars a les de l'addició oxidant (secció 4.3.1). Destacar que en les estructures **TS4**, els enllaços que es trenquen, Rh-C i Rh-I són més llargs que els mateixos enllaços corresponents als reactius **E**. Les barreres energètiques pels estats de transició **TS4** *faccis*, **TS4** *mertrans* i **TS4** *mercis* són 18.7, 19 i 10 kcal.mol⁻¹, respectivament (Figura 4.8).

4.5 Perfil energètic del cicle catalític

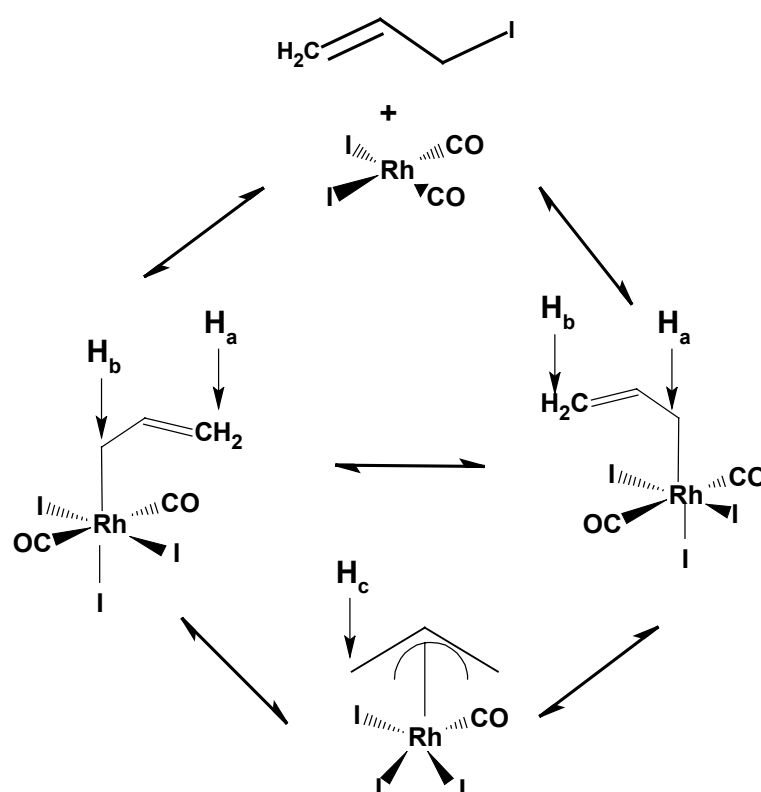
A la Figura 4.8 presentem el perfil energètic de la reacció basat en les energies relatives calculades en fase gas. El cicle catalític comença amb el complex **A** *cis* que és més estable que l'isòmer **A** *trans*. **A** *cis* es transforma en **B** *mercis* a través de l'estat de transició **TS1** *mercis*, l'energia d'activació del mateix és la més baixa de tots els isòmers considerats. En el pas de la inserció migratòria, la barrera més baixa calculada correspon a la que va des de **B** *mercis* a **D**. Els isòmers **B** podem experimentar l'equilibri σ - π alil abans de la inserció migratòria ja que l'estat de transició corresponent **TS2**, és energèticament accessible per a tots els isòmers esmentats. La coordinació d'un CO sobre **D** dona lloc a l'isòmer **E** *mertrans*, la forma més estable dels complexos **E**. En el pas de l'eliminació reductora, el camí de més baixa energia comença des de **E** *mercis* i arriba a **A** *cis* via l'estat de transició **TS4** *mercis*. Per tant, el camí de reacció més

favorable en fase gas seria: **A** *cis* → **B** *mercis* → **D** → **E** *mertrans* → **E** *mercis* → **A** *cis*.

4.6 Equilibri σ - π alil

El Dr Bunel i col.laboradors⁴ van detectar a través dels seus experiments, com els hidrògens H_a i H_b del σ -alil es fan equivalents, ja que passen per una espècie π -alil (veure Esquema 4.3)

Esquema 4.3 Equilibri σ - π alil



La tècnica emprada en aquestes mesures va ser la de transferència magnètica. El que es mesura aquí és la velocitat a la que els hidrògens H_a i H_b s'intercanvien de lloc en funció de la temperatura i la concentració de CO. Les dades es van mesurar a 50°C de temperatura i en absència de CO. La magnitud física que es determina és la intensitat de la

magnetització d'un lloc (H_a , per exemple) quan l'altre hidrogen (H_b) és irradiat amb un pols selectiu de poca energia que només pertorba l'hidrogen irradiat. La part cinètica prové del temps que s'ha d'esperar entre el pols selectiu de 180° i el pols regular de 90° emprat en un experiment de RMN. A temps curts, la intensitat de l'hidrogen no irradiat disminueix per l'efecte d'intercanvi. A temps llargs, l'efecte és nul.

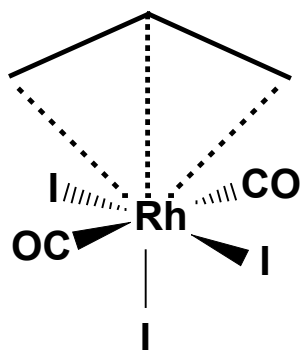
La velocitat amb la que H_a i H_b s'intercanvien és de 0.52 s^{-1} mentre que la velocitat amb la que s'intercanvien amb H_c és de 0.19 s^{-1} . Les mesures realitzades en funció de la temperatura i la pressió de CO (veure Taula 4.4), donen lloc a energies d'activació σ - π alil de 15.8, 16.8 i $19.2 \text{ kcal.mol}^{-1}$, en funció de si la pressió de CO és 50, 200 o 400 psi, respectivament. Com es pot veure, a mesura que augmenta la pressió de CO, la barrera energètica és més elevada. Això té certa lògica si tenim en compte que el pas σ - π alil comporta la pèrdua d'una molècula de CO. L'energia d'activació calculada per nosaltres després de realitzar la mitjana entre els tres isòmers, és aproximadament $20.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (Figura 4.8, B-TS2). Aquest resultat estaria en molt bon acord amb aquests resultats experimentals disponibles. Tot i això, cal destacar que no es van tenir en compte els efectes entròpics del CO que segurament disminuirien el valor d'aquesta barrera, ni l'efecte de la pressió de CO ni el de la temperatura.

Taula 4.4. Mesures cinètiques realitzades en funció de la temperatura i la pressió de CO

k (25°C, 400 psi CO)= 0.017 sc ⁻¹ ;	k (50°C, 400 psi CO)= 0.209 sc ⁻¹
k (25°C, 200 psi CO)= 0.032 sc ⁻¹ ,	k (50°C, 200 psi CO)= 0.290 sc ⁻¹
k (25°C, 50 psi CO)= 0.049 sc ⁻¹ ,	k (50°C, 50 psi CO)= 0.385 sc ⁻¹

D'altra banda, es va pensar que l'intercanvi directe entre H_a i H_b proposat pel Dr. Bunel podria passar per una reacció 1,3 sigmatròpica amb un intermedi com el que es mostra a l'Esquema 4.4, però les interaccions orbitalàries que s'haurien de produir no estan afavorides entre l'alil i el metall. De fet, algun test realitzat indica que es tracta d'una estructura molt inestable.

Esquema 4.4. Estructura d'un hipotètic intermedi sorgit a partir d'una reacció 1,3 sigmatròpica

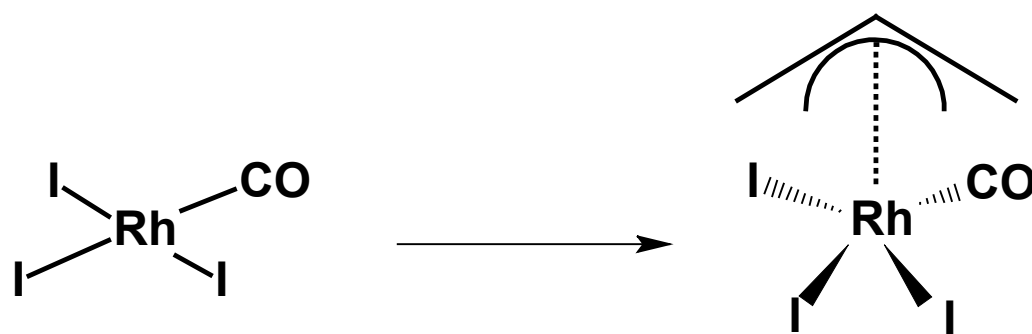


4.7 Estructura de l'intermedi π -alil

Donat que aquest és un intermedi poc comú, es va creure interessant realitzar un estudi de l'estructura del mateix pel cas del rodi i també pel de l'iridi. Es va dur a terme l'anàlisi de la interacció entre el metall i el π alil. El càlcul es va realitzar a partir de dos fragments, el

primer format pels àtoms que conformen el π alil i el segon format pel metall i els seus lligands. Pel tractament de cada fragment es va prendre com a base els orbitals atòmics de cada àtom i pel càlcul conjunt dels dos fragments es va prendre com a base els orbitals moleculars de cada fragment. D'aquesta manera es pot comprendre i visualitzar molt millor la interacció entre el metall i el π alil. A la Figura 4.9 es presenta el diagrama d'interacció pel cas del rodi. Comencem primer, estudiant l'evolució dels orbitals d del metall partint d'una geometria plana, fins a la seva situació real en el moment d'interaccionar amb el π alil (Esquema 4.5).

Esquema 4.5



A l'esquerra de la Figura 4.9 tenim els orbitals d del metall en una geometria plana-quadrada. S'observa que, tenint en compte la teoria del camp cristal·lí, els orbitals que estan orientats més directament cap als lligands (d_{xz} i d_{y2}) són més inestables que els que no estan orientats directament (d_{x2-x2} , d_{xy} , d_{yz}). Quan passem d'una geometria plana-quadrada a una piràmide de base quadrada es veu com els orbitals s'han reorganitzat tot seguint el mateix motiu que abans: Els d_{xy} i d_{y2} es tornen més inestables mentre que la resta s'estabilitza.

A la dreta de la figura presentem el sistema π de l'alil i donat que l'alil es troba en el pla xz , el sistema π està format pels orbitals p_y . Dels tres orbitals atòmics p_y obtenim tres orbitals moleculars π : el π enllaçant ocupat per dos electrons, el π no enllaçant ocupat també i el π antienllaçant que està buit. La interacció metall- π alil és π donadora dels orbitals moleculars de l'alil als orbitals buits del metall. La primera interacció té lloc entre l'orbital hibridat buit ($p_y + s$) del metall amb el primer orbital ple de l'alil. La segona té lloc entre l'orbital hibridat buit ($d_{y^2} + d_{xy} + p_x$) del metall amb el segon orbital ple de l'alil. A causa de l'elevada diferència energètica entre l'orbital antienllaçant buit de l'alil i els orbitals d plens del metall, no s'observa cap interacció per retrodonació entre els dos fragments.

Centrant-nos en la interacció directa metall-alil i en la diferència entre els dos metalls, rodi i iridi, s'observa com els orbitals d del rodi (element més electronegatiu que l'iridi) estan més baixos en energia que els de l'iridi. Comparant l'enllaç entre els dos metalls i l'alil, es veu com la interacció és més forta en el cas de l'iridi ja que els seus orbitals estan més a prop dels de l'alil. Això també es pot deduir si ens fixem en els orbitals antienllaçants que resulten de la interacció, els quals estan molt més alts en energia que els mateixos corresponents amb el cas del rodi.

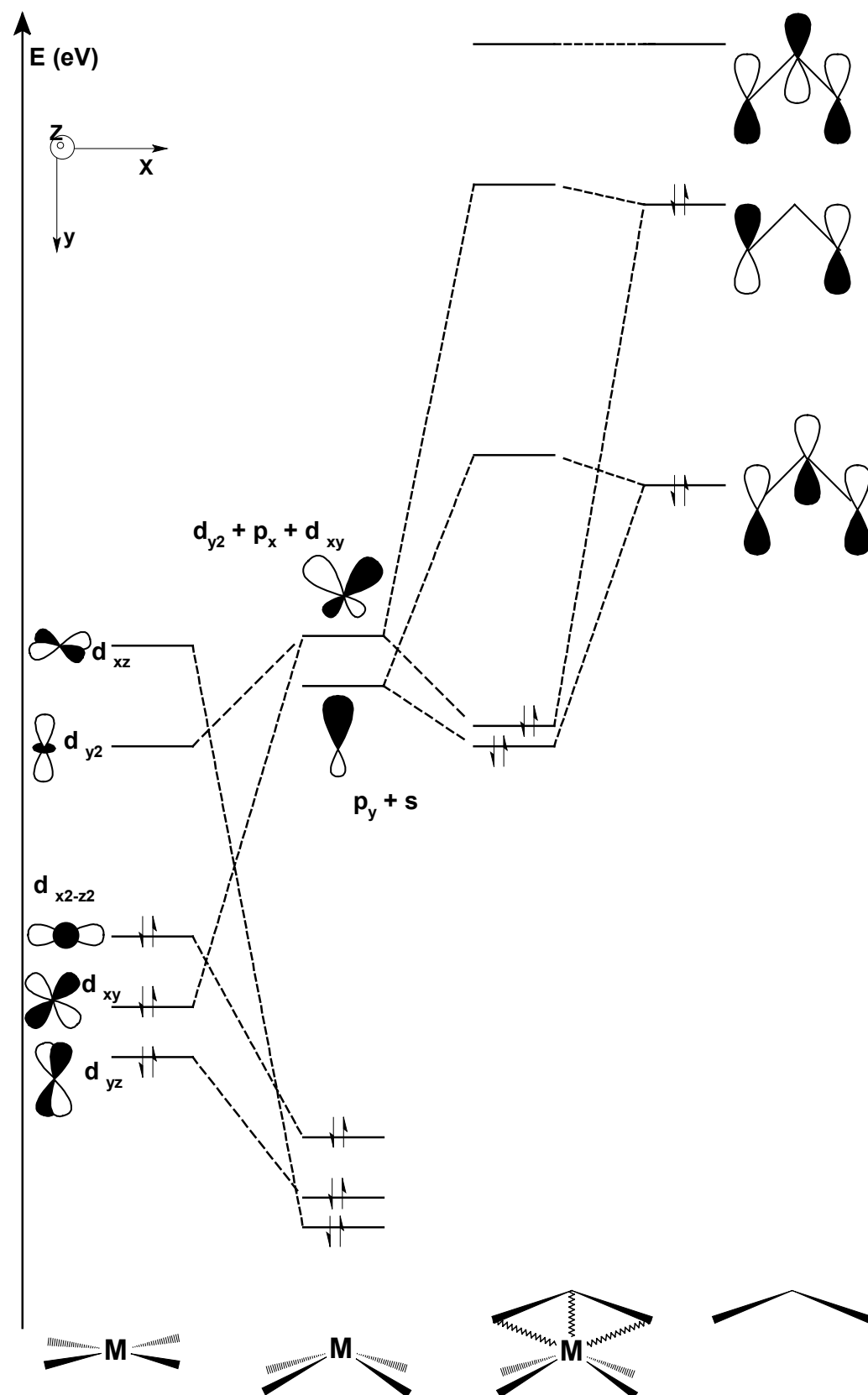


Figura 4.9. Diagrama d'interacció d'orbitals pel cas rodi/alil

4.8 Conclusions

Comparant els diversos paràmetres geomètrics del complex $[(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$ calculat teòricament en aquest estudi, amb l'estructura de raigs-X i la geometria del complex $[(\text{CH}_3)\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$ calculada per Ziegler i col.⁵, s'ha observat com els nostres resultats no acaben de concordar totalment amb els experimentals tot i que es veuen certes tendències, com és el fet que les distàncies Ir-C calculades són aproximadament 0.09\AA superiors a les experimentals. Aquestes diferències són una mica grans però no són molt importants si tenim en compte que la bona resolució dels resultats de raigs-X és més que dubtosa.

En aquest estudi s'han caracteritzat els intermedis i estats de transició corresponents a la carbonilació del propenol catalitzada per $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$. S'ha trobat que el camí de reacció més favorable és el següent: **A** *cis* \rightarrow **B** *mercis* \rightarrow **D** \rightarrow **E** *mertrans* \rightarrow **E** *mercis* \rightarrow **A** *cis*.

L'equilibri plantejat experimentalment entre H_a i H_b té lloc a través del complex π -alil i no a través d'una reacció 1,3 sigmatròpica ja que l'intermedi involucrat presenta una estructura molt inestable.

La interacció π alil és de donació π de l'alil al metall i no hi ha retrodonació degut a la gran diferència energètica existent entre els orbitals buits de l'alil i els d plens del metall. La interacció és molt més forta en el cas de l'iridi, perquè hi ha més proximitat entre els seus orbitals buits i els plens de l'alil. Aquest fet es deu a que aquest metall és menys electronegatiu que el rodi.

4.9 Detalls computacionals

Els punts estacionaris de la superfície d'energia potencial es van determinar emprant el programa Amsterdam funcional de la densitat (ADFv1999), desenvolupat per Baerends i col.laboradors^{10,11}. L'esquema d'integració numèrica utilitzat en els càlculs el van desenvolupar Velde i col.laboradors^{12,13} i els algorismes d'optimització de geometries van ser implementats per Versluis i Ziegler¹⁴. Les configuracions electròniques dels sistemes moleculars es van descriure a partir de bases tipus Slater, triple zeta més polarització. Els electrons 1s-3d pel Rh, els 1s-4d pel I i els 1s per C i O es van tractar com a *core* congelat. Les diferències energètiques es van calcular augmentant el potencial local VWN d'intercanvi i correlació amb les correccions no locals d'intercanvi i correlació Becke¹⁵ i Perdew¹⁶(BP86). Les correccions escalars i relativístiques de primer ordre de Pauli es van afegir variacionalment a l'energia total de tots els sistemes. No es va emprar cap restricció de geometria. Els estats de transició es van caracteritzar totalment a través d'anàlisis vibracionals que mostraven en tots els casos una única freqüència imaginària.

Referències

- 1- Maitlis, P.M.; Haynes, A.; Sunley, G.J.; Howard, M. J. *J.Chem. Soc., Dalton Trans*, **1996**, 2187. Haynes, A.; Mann, B. E.; Gulliver, D. J.; Morris, G. E.; Maitlis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8567. Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*; University Science Books: Mill Valley, CA, **1987**. Forster, D. *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 255. Forster, D.; Singleton, T. C. *J. Mol. Catal.* **1982**, *17*, 299. Dekleva, T. W.; Forster, D. *Adv. Catal.* **1986**, *34*, 81.
- 2- Haynes, A.; Mann, B. E.; Morris, G. E.; Maitlis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4093.
- 3- Roe, C.; Sheridan, R.E.; Bunel, E.E.; . *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1163.
- 4- Bunel, E.E.; Central Research and Development Department E.I. Du Pont de Nemours and Company. *Comunicació Privada*. Abril-Maig **2000**.
- 5- Cheong, M.; Schmid, R.; Ziegler, T. *Organometallics* **2000**, *19*, 1973.
- 6- Ivanova, E. A.; Gisdakis, P.; Nasluzov, V. A.; Rubailo, A.V.; Rösch, N. *Organometallics* **2001**, *20*, 1161.
- 7- Albright, T.A.; Burdett, J.K.; Whangbo, M.H. *Orbital Interaction in Chemistry*, Wiley, **1984**.
- 8- Siegbahn, P.E.M.; *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12723.
- 9- Griffin, T.R.; Cook, D.B.; Haynes, A.; Pearson, J.M.; Monti, D.; Morris, G.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3029.
- 10- Baerends, E.J.; Ellis, D.E.; Ros, P. *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41.

Estudi teòric de la carbonilació del propenol catalitzada pel complex Monsanto Capítol 4

- 11- Fonseca Guerra, C.; Snijders, J.G.; te Velde, G; Baerends, E.J. *Theor. Chem. Acc.* **1988**, *99*, 391
- 12- te Velde, G.; Baerends, E. J. *J. Comput. Chem.* **1992**, *99*, 84.
- 13- Boerrigter, P.M.; Velde, G. t.; Baerends, E. J. *Int. J. Quantum Chem.* **1988**, *33*, 87.
- 14- Versluis, L.; Ziegler, T. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 322.
- 15- Becke, A. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- 16- Perdew, J. P.; *Phys Rev. B* **1986**, *34*, 7406. (b) Perdew, J. P. *Phys Rev. B* **1986**, *33*, 8822.

CAPÍTOL 5

Estudi del paper dels promotors en la carbonilació del metanol catalitzada per complexos d'iridi

5.1 Introducció

La carbonilació catalítica del metanol mitjançant els processos Monsanto i Cativa és un mètode molt eficient industrialment a l'hora de produir àcid acètic. La principal avantatge d'aquests procediments és el fet que necessiten temperatures i pressions baixes. Existeixen diversos estudis experimentals i teòrics del mecanisme, la cinètica i la termodinàmica d'aquests processos.¹⁻⁹

L'eficàcia de l'iridi per a la carbonilació del metanol a baixa pressió va ser demostrada per Paulik i Roth¹⁰ a Monsanto al mateix temps que el famós sistema amb rodi. En aquell moment però, Monsanto va escollir desenvolupar i comercialitzar el sistema catalític basat en rodi.

D'altra banda, Forster², a Monsanto, i altres científics¹¹⁻¹³ van estudiar la reactivitat i el mecanisme del sistema catalític d'iridi. En l'estudi clàssic d'en Forster^{2,3}, el mecanisme per a la reacció catalitzada

amb iridi semblava més complex que el que es va proposar per rodi. Per la part catalitzada amb iridi es van detectar dos tipus d'intermedis: neutres com el complex $[\text{MeIr}(\text{CO})_3\text{I}_2]$ i espècies aniòniques com el complex $[\text{MeIr}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$. El cicle catalític proposat pel procés Cativa es mostra a la Figura 5.1.

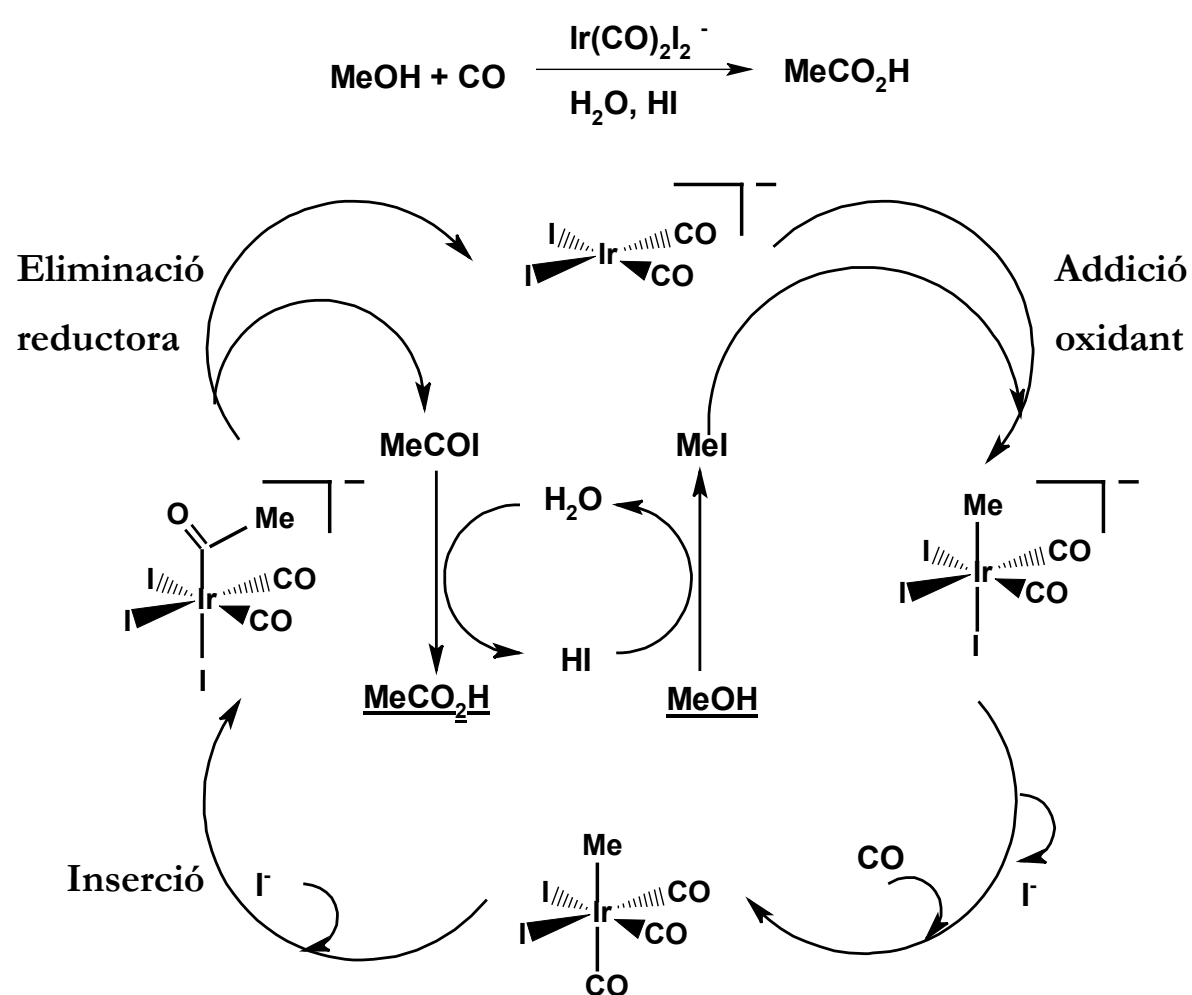


Figura 5.1. Cicle catalític del procés Cativa

Una de les característiques clau del procés Cativa és l'ús de promotors per millorar l'eficàcia del catalitzador d'iridi. El treball realitzat en els laboratoris de la companyia BP Chemicals ha permès identificar un nombre força considerable de promotors que són efectius en un ampli ventall de composicions i de condicions de procés.¹⁴⁻¹⁶ Aquests promotors es classifiquen en dos grups: iodurs simples de zenc

(ZnI₂), cadmi (CdI₂), mercuri (HgI₂), gal·li (GaI₃) i indi (InI₃) i carbonils de tungstè W(CO)₆, reni Re(CO)₅Cl, ruteni Ru(CO)₄I₂ i osmi Os(CO)₄I₂.

Sunley i col.¹⁷ van mesurar l'efecte que produïa l'addició d'aquests promotors sobre la velocitat de la reacció de carbonilació del metanol catalitzada per iridi. En condicions catalítiques i amb una relació 5:1 molar promotor:iridi, el promotor de ruteni és el que presenta una major activitat, seguit pel d'osmi, el d'indi i el de tungstè.

Recentment, Whyman i col.¹⁸ han estudiat la natura i el paper dels promotors catalítics en un gran nombre de reaccions de carbonilació catalitzades homogèniament. Pel que fa al paper del carbonil de ruteni Ru(CO)₄I₂, troben que principalment és el d'abstractor de iodurs. Aquest fet es va observar durant la realització d'estudis espectroscòpics de RMN de ¹³C sobre la reactivitat del complex de ruteni Ru(CO)₄I₂ quan s'afegeix a una solució que conté [MeIr(CO)₂I₃]⁻. Amb l'espectroscòpia RMN de ¹³C també es van caracteritzar completament diversos complexos, entre els quals cal destacar un dímer Ru-Ir. Finalment, tenint en compte el paper abstractor del Ru(CO)₄I₂, juntament amb la seva regeneració, van proposar el cicle catalític que es mostra a la Figura 5.2.

D'altra banda, un treball molt més recent realitzat per Sunley, Haynes i col.laboradors¹⁹, mostra exactament els mateixos resultats per a la reacció de carbonilació del metanol catalitzada per iridi, en condicions catalítiques, que ja van presentar en el seu treball previ de l'any 2000¹⁷ i a més, com a novetat presenten un estudi estequiomètric de la carbonilació del complex [MeIr(CO)₂I₃]⁻ tot centrant-se en el paper dels diferents promotors en la mateixa. Observen com, tant el carbonil de ruteni Ru(CO)₄I₂ com el iodur d'indi InI₃, presenten el mateix efecte sobre la

velocitat de la reacció quan la relació promotor:iridi és 1:2. Al contrari que passava en condicions catalítiques, l'efecte sobre la velocitat és més gran en el cas del iodur d'indi quan aquesta relació és de 1:6. El carbonil de tungstè $W(CO)_6$ no presenta cap mena d'efecte en la reacció estequiomètrica.

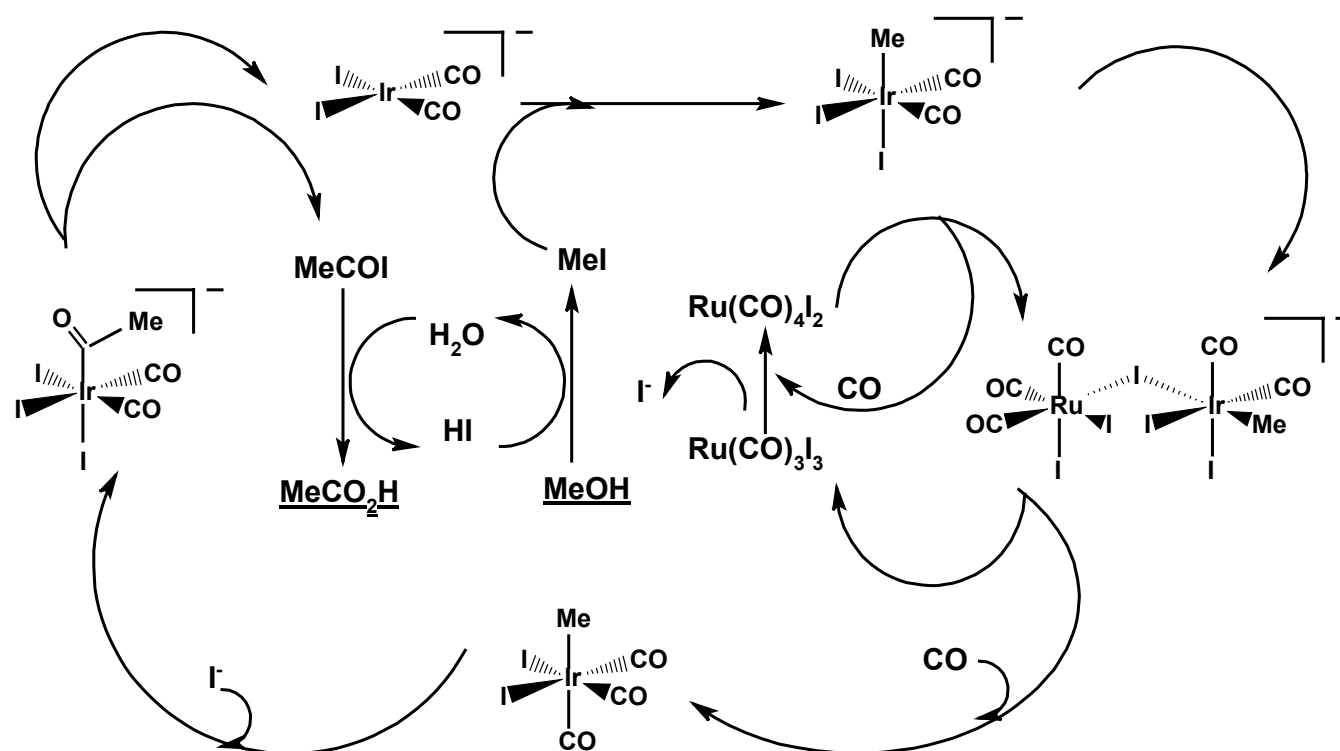


Figura 5.2. Cicle catalític proposat pel procés Cativa promogut per ruteni

A més, en aquest mateix treball es presenten els resultats de càlculs *ab initio* (MP2 / PCM) de les energies de reacció per a la dissociació d'un iodur, CO o solvent (aigua o metanol) en les espècies $[MeIr(CO)_2I_3]^-$, $Ru(CO)_4I_2$, $Ru(CO)_3I_2$ i InI_3 . Una de les conclusions a les que arriben és que l'intercanvi d'un iodur o un CO entre els centres d'iridi i ruteni o indi és termodinàmicament factible, ja que les energies d'aquestes reaccions són exotèrmiques en tots els casos.

Com a conclusions prèvies podem dir que el mecanisme per a la reacció catalitzada amb iridi és més complex que el proposat per rodi.

Per la part catalitzada amb iridi es troben dos tipus d'intermedis: intermedis neutres com el $[\text{MeIr}(\text{CO})_3\text{I}_2]$ i espècies aniòniques com la $[\text{MeIr}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$. L'etapa determinant d'aquesta reacció és la migració del metil. També hem vist com els diferents promotors juguen papers diferents en funció de si la carbonilació es duu a terme en condicions catalítiques o bé de forma estequiomètrica. En el cas del promotor de ruteni hem vist com experimentalment s'ha aconseguit caracteritzar¹⁸ un dímer Ru-Ir present en el cicle catalític, però no es disposa de cap evidència estructural del mateix ni cap dada referent a la seva estabilitat.

Així doncs, ens vam plantejar la realització d'un estudi mitjançant càlculs DFT amb la inclusió de l'efecte del solvent, (veure detalls computacionals) de totes les espècies presents en el mecanisme proposat¹⁸ per a la carbonilació del metanol catalitzada amb iridi i promoguda per complexos de ruteni, osmi i indi, per tal d'avaluar les diferències en la reactivitat i interpretar els resultats experimentals existents. Donat que a l'hora de realitzar aquest estudi ja disposàvem d'una versió més moderna del programa ADF, les optimitzacions de geometria es van realitzar introduint variacionalment l'efecte del dissolvent. La resta d'aproximacions realitzades amb els càlculs en dissolució, són les mateixes que s'han fet servir en el treball presentat en el capítol 3 d'aquesta mateixa tesi. A més, es van calcular els desplaçaments químics de ^{13}C per tots els complexos identificats en els experiments realitzats per Whyman i col.¹⁸ entre ells, el dímer ruteni-iridi.

5.2 Mecanisme clàssic. Migració del metil. Aniónic *versus* neutre

Centrant-se en l'etapa determinant del mecanisme clàssic de la carbonilació del metanol, es van calcular les energies d'activació de la migració del metil en els complexos $[\text{MeIr}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$ i $[\text{MeIr}(\text{CO})_3\text{I}_2]$ així com l'energia corresponent a la dissociació d'un iodur (Figura 5.3 i Taula 5.1). A més, es van comparar els resultats obtinguts amb d'altres disponibles en treballs anteriors^{7,9,19}. A la Figura 5.3 podem veure com per la via neutra la barrera més alta és la que correspon a la dissociació d'un iodur del complex $[\text{MeIr}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$, $84.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ i que la migració del metil del complex $[\text{MeIr}(\text{CO})_3\text{I}_2]$, suposa una barrera de $68.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Aquests valors són més baixos que la barrera en la via aniónica ($[\text{MeIr}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$, $122.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Tal i com ja hem vist en el capítol tres, l'energia de solvatació del iodur podria estar subestimada i si això fos així, segurament la barrera corresponent a la pèrdua d'un iodur seria més baixa que la migració del metil del complex $[\text{MeIr}(\text{CO})_3\text{I}_2]$. D'aquesta manera, l'etapa determinant seria aquesta última. A la Taula 5.1 es presenta una comparativa entre els valors de les energies d'activació obtinguts en diversos treballs pels complexos $[\text{MeIr}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$ i $[\text{MeIr}(\text{CO})_3\text{I}_2]$.

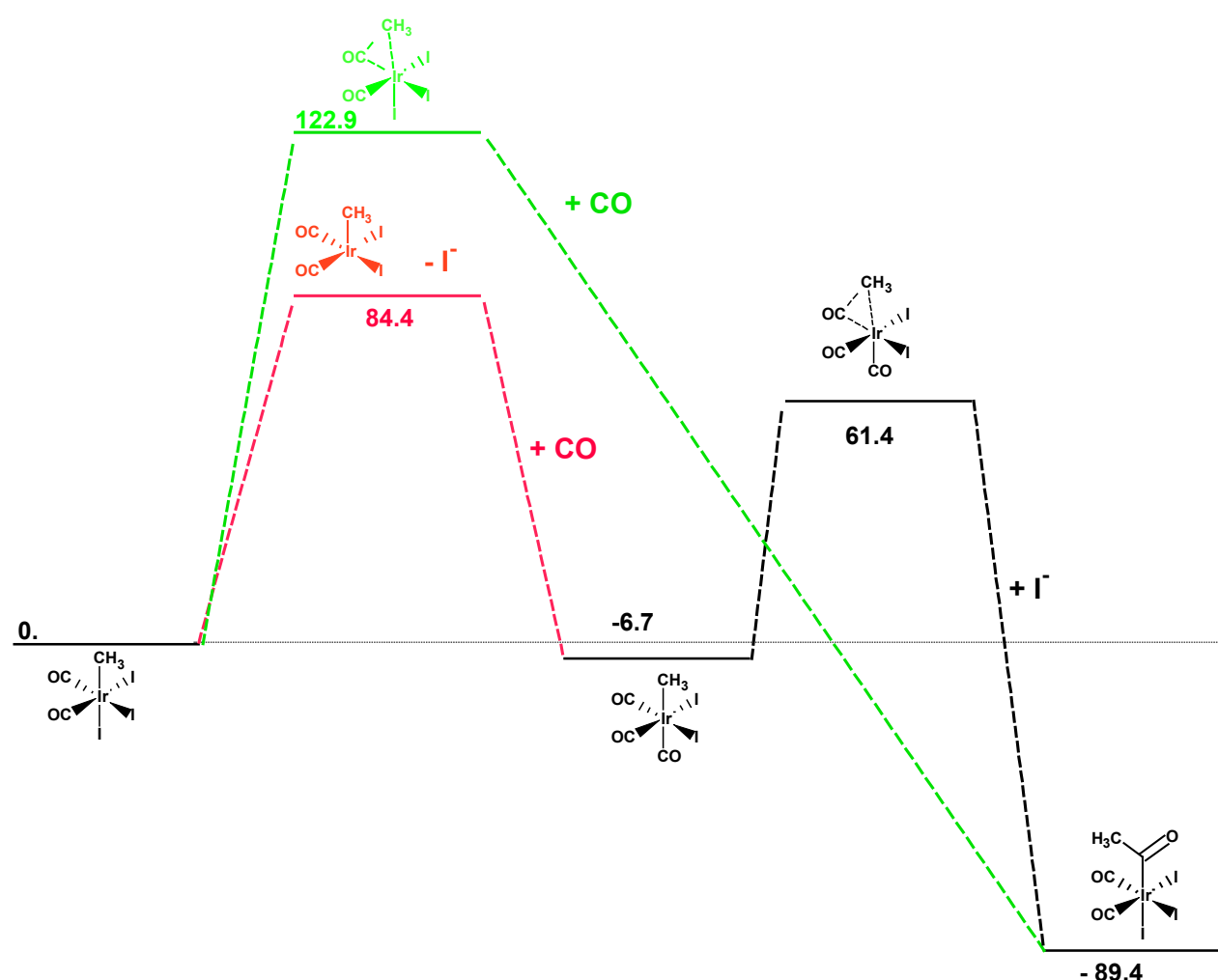


Figura 5.3. Migració del metil. Via neutre *versus* Via aniònica. Valors en kJ. mol⁻¹

En tots els casos observem com la barrera de la via neutra és més baixa que la de la via aniònica. Aquest fet el va atribuir Ziegler⁷, en un estudi sobre l'efecte de diversos substituents en *trans* al grup metil, a que els substituents electroatracients, com el CO enloc del iodur, estableixen molt més l'estat de transició en aquest últim cas. Els nostres resultats per la barrera aniònica i neutra i els de Kinnunen⁹ són tots del mateix ordre de magnitud. Els obtinguts per Haynes i col.¹⁹ (MP2/PCM), són valors lleugerament superiors als resultats obtinguts amb DFT.

Taula 5.1. Energies d'activació per la migració del metil. Valors en kJ.mol⁻¹

Reactiu	Mètode / Base	ΔE^\ddagger
MeIr(CO) ₂ I ₃ ⁻	BP/T'ZP+ZORA+COSMO ^a	122.9
	MP2/DZ+PCM ^b	148.8
	BP/T'ZP ^c	124.5
	B3LYP/SDD+PCM ^d	117.4
MeIr(CO) ₃ I ₂	BP/T'ZP+ZORA+COSMO ^a	68.1
	MP2/DZ+PCM ^b	101.9
	BP/T'ZP ^c	78.2
	B3LYP/SDD+PCM ^d	82.7

^a Resultats d'aquest treball; ^b Referència 19; ^c Referència 7 i ^d Referència 9

5.3 Estructura dels dímers promotor-iridi i altres complexos

Es van optimitzar les estructures dels complexos *cis*-[Ir(CO)₂I₂]⁻, [HIr(CO)₂I₃]⁻, [MeIr(CO)₂I₃]⁻ i dels dímers Ru-Ir, [(CO)₃I₂Ru-IrMe(CO)₂I₂]⁻, Os-Ir, [(CO)₃I₂Os-I-IrMe(CO)₂I₂]⁻ i In-Ir, [I₃In-IrMe(CO)₂I₂]⁻. Les dades estructurals dels tres primers complexos es van comparar amb les estructures de raigs-X disponibles²² en un estudi molt recent del 2003 i amb altres resultats teòrics^{7,9} (veure Figura 5.4 i Taula 5.2).

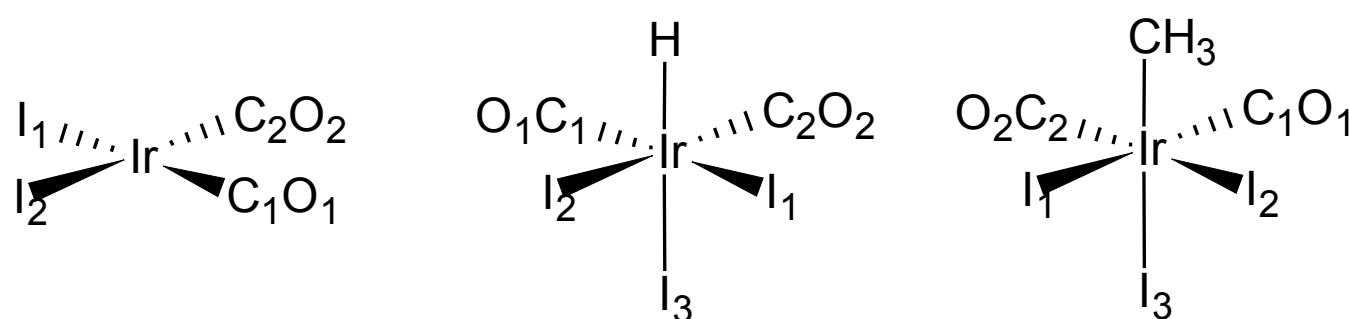


Figura 5.4. Esquelet dels complexos *cis*-[Ir(CO)₂I₂]⁻, [HIr(CO)₂I₃]⁻ i [MeIr(CO)₂I₃]⁻

Centrant-nos en el complex *cis*-[Ir(CO)₂I₂]⁻, podem veure com tots els resultats teòrics sobreestimen els resultats de raigs-X (Taula 5.2). Les distàncies Ir-C estan sobreestimades uns 0.03-0.04 Å. Les distàncies C-O ho estan uns 0.05-0.07 Å i finalment, són les distàncies entre els dos àtoms més pesats, les Ir-I, les que ho estan més, uns 0.1 Å. Pels complexos [HIr(CO)₂I₃]⁻ i [MeIr(CO)₂I₃]⁻ observem les mateixes tendències que hem vist en el complex pla quadrat, és a dir, els resultats teòrics sobreestimen els experimentals, tot i que hi ha determinats paràmetres que es reproduïxen molt bé, com la distància Ir-H del complex [HIr(CO)₂I₃]⁻ o les distàncies Ir-C del complex [MeIr(CO)₂I₃]⁻.

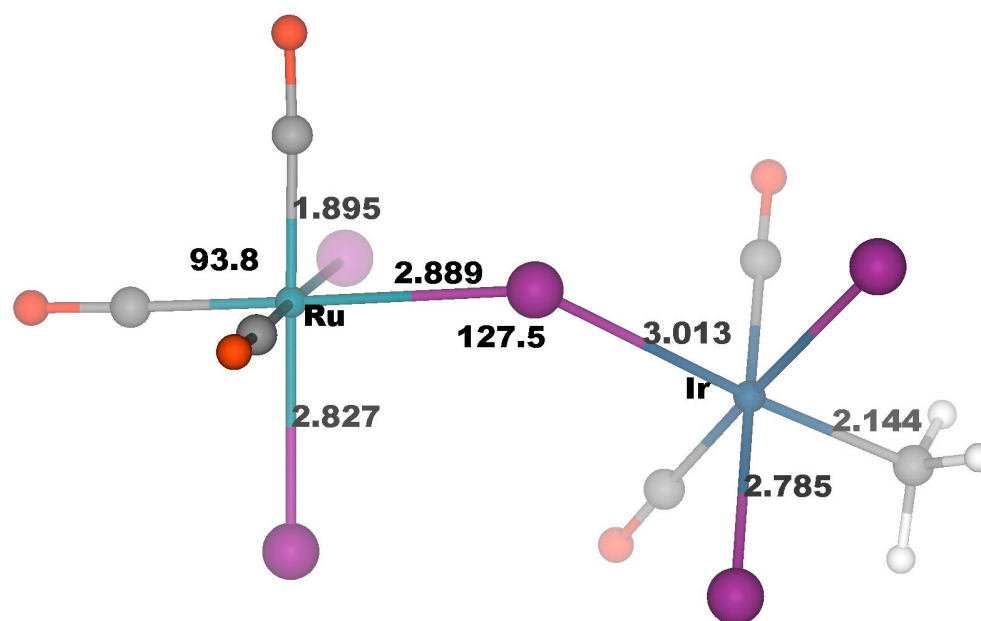
Taula 5.2. Comparativa entre els paràmetres geomètrics dels complexos *cis*-[Ir(CO)₂I₂]⁻, [HIr(CO)₂I₃]⁻ i [MeIr(CO)₂I₃]⁻ calculats mitjançant diversos mètodes

	<i>cis</i> -[Ir(CO) ₂ I ₂] ⁻			[HIr(CO) ₂ I ₃] ⁻		[MeIr(CO) ₂ I ₃] ⁻		
	Raigs-X ^a	ADF ^b	B3LYP ^c	Raigs-X ^a	ADF ^b	Raigs-X ^a	ADF ^b	ADF ^d
Ir-H	-	-	-	1.60	1.584	-	-	-
Ir-Me	-	-	-	-	-	2.156	2.158	2.167
Ir-I1	2.676	2.760	2.778	2.696	2.796	2.700	2.813	2.822
Ir-I2	2.627	2.760	2.778	2.693	2.795	2.717	2.818	2.822
Ir-I3	-	-	-	2.836	2.941	2.765	2.908	2.936
Ir-C1	1.813	1.843	1.853	1.913	1.878	1.870	1.870	1.868
Ir-C2	1.815	1.843	1.853	1.852	1.877	1.830	1.868	1.868
C1-O1	1.114	1.166	1.188	1.042	1.156	1.118	1.156	1.161
C2-O2	1.118	1.167	1.188	1.127	1.156	1.132	1.157	1.161
I2-Ir-I1	91.0	92.0	92.6	92.0	92.7	93.2	93.5	93.6
C2-Ir-C1	92.2	92.6	94.7	95.3	96.5	92.6	96.4	97.3
H-Ir-I3	-	-	-	-	176.7	-	-	-
I1-Ir-I3	-	-	-	95.7	93.7	91.8	92.5	93.5

^aReferència 22; ^b Resultats d'aquest treball; ^c Referència 9 i ^d Referència 7

Si comparem tots els resultats obtinguts teòricament entre si, podem veure com els nostres paràmetres geomètrics són els que estan menys sobreestimats.

A la Figura 5.5 es presenten les estructures i alguns paràmetres geomètrics calculats pels dímers Ru-Ir, $[(\text{CO})_3\text{I}_2\text{Ru-I-IrMe}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$, Os-Ir, $[(\text{CO})_3\text{I}_2\text{Os-I-IrMe}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ i In-Ir, $[\text{I}_3\text{In-I-IrMe}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$. El càlcul de les freqüències de vibració van donar valors positius en tots els casos, fet que corrobora la naturalesa d'aquests intermedis. Fixant-nos en totes tres estructures, hem vist com l'enllaç I(pont)-Ir és més llarg en tots els casos al comparar-lo amb l'enllaç Ir-I3 del complex aniònic $[\text{MeIr}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$, (2.908 Å) i a més, segueix l'ordre: In, 2.984 Å < Os, 3.011 Å < Ru, 3.013 Å, mentre que les distàncies metall-I(pont) segueixen l'ordre invers: Ru, 2.889 Å < Os, 2.890 Å < In, 2.975 Å. En els carbonils de ruteni i osmi, l'angle metall-I-Ir és d'aproximadament 127° mentre que en el cas de l'indi és una mica més petit, de l'ordre de 120°.



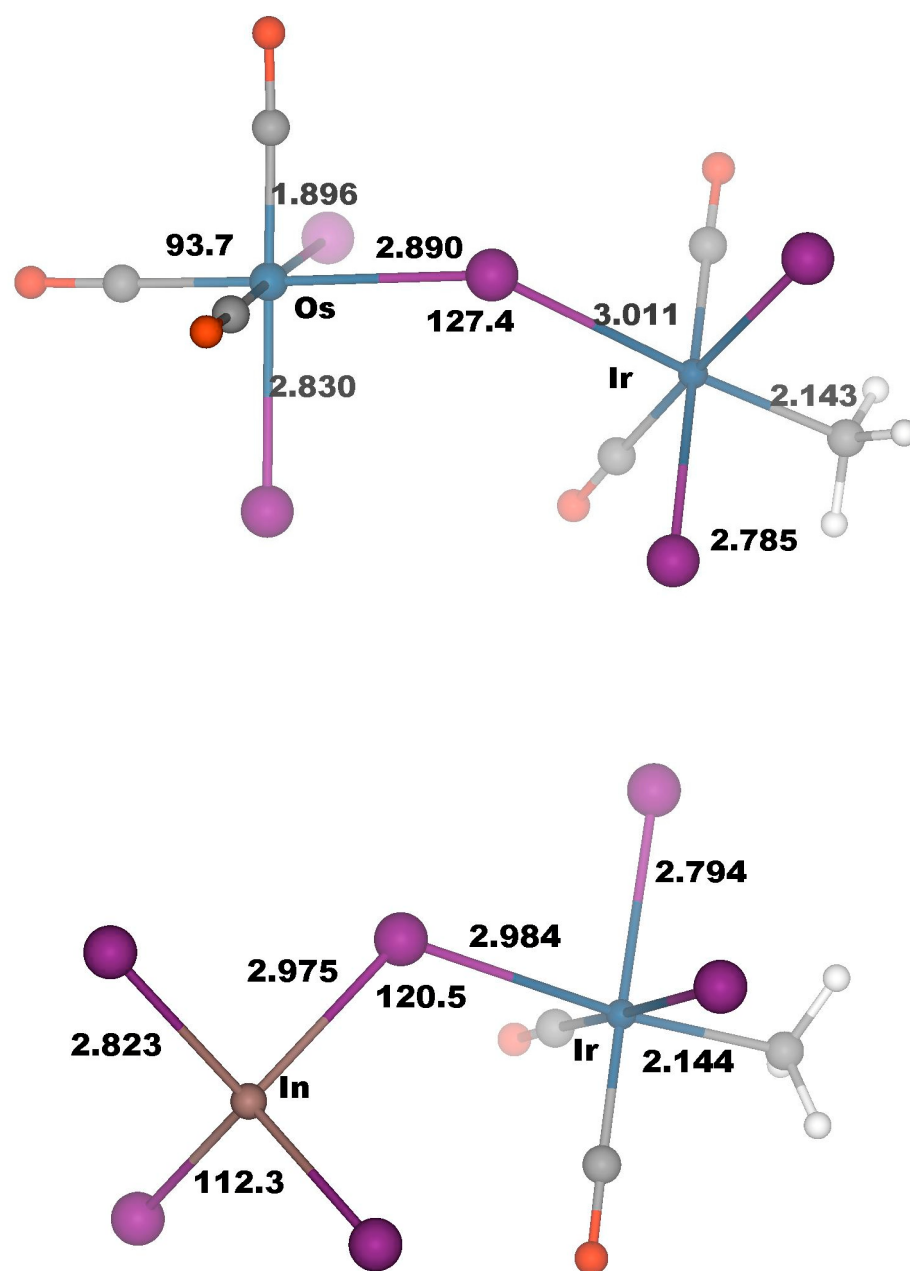


Figura 5.5. Estructura i paràmetres geomètrics pels dímers, Ru-Ir, Os-Ir i In-Ir

Es van calcular els desplaçaments químics de RMN de ^{13}C dels complexos identificats experimentalment per Whyman i col.¹⁸: *cis*- $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$, $[\text{CH}_3\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$, *cis*- $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_4]^-$, $[\text{HIr}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$, *trans*- $[\text{CH}_3\text{COIr}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$, *fac*- $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3]^-$ i el dímer Ru-Ir, $[(\text{CO})_3\text{I}_2\text{Ru-IrCH}_3(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$. Els desplaçaments químics calculats amb el mètode ZORA-RMN amb i sense la inclusió de l'efecte de l'acoblament espín-òrbita es presenten a la Taula 5.3 (veure els detalls computacionals per

més informació). Els càlculs sense la inclusió de l'acoblament espín-òrbita no reproduïen la tendència experimental dels desplaçaments químics mentre que els mateixos amb la inclusió de l'efecte, si que les reproduïen.

En el complex *cis*-[Ir(CO)₂I₂]⁻, la senyal corresponent al C del CO està sobreestimada uns 16 ppm. En el complex [CH₃Ir(CO)₂I₃]⁻, la senyal corresponent al grup metil està molt ben reproduïda emprant qualsevol dels dos tractaments, sobretot sense l'acoblament espín-òrbita, on la diferència és només de 2.3 ppm. Centrant-nos ara en el complex amb ruteni, el *fac*-[Ru(CO)₃I₃]⁻, podem veure com la senyal del C del CO en aquest cas, no està tant sobreestimada com en els casos amb iridi. Per últim, en el dímer Ru-Ir podem veure com són les senyals corresponents al grup metil ($\delta^{\text{exp}}=-14.1$) i als carbonils units al ruteni ($\delta^{\text{exp}}=187.1$ i 186.2) les que es reproduïen més bé, tal i com ja hem vist en el cas dels monòmers.

La mitjana de les diferències entre els resultats teòrics i els experimentals és de 9 ppm mentre que en el cas de la no inclusió de l'acoblament és de 17 ppm. Per tant, veiem com els nostres resultats estan en molt bon acord amb les observacions experimentals. Aquests 9 ppm només representen un 4% de tot el rang (250 ppm) corresponent al desplaçament químic de ¹³C dels complexos estudiats aquí.

Taula 5.3. Comparació entre els desplaçaments químics de ^{13}C experimentals i teòrics

Sistema	δ^{exp}	δ^{cal}		$\delta^{\text{cal}} - \delta^{\text{exp}}$	
		Sense acoblament espín-òrbita	Amb acoblament espín-òrbita	Sense acoblament espín-òrbita	Amb acoblament espín-òrbita
<i>cis</i> -[Ir(CO) ₂ I ₂] ⁻	170,1	187.2	185.9	17.1	15.8
[CH ₃ Ir(CO) ₂ I ₃] ⁻	156.0, -16.2	173.2, -13.9	155.5, -6.7	17.1, 2.3	-0.5, 9.5
<i>cis</i> -[Ir(CO) ₂ I ₄] ⁻	149,9	182.8	163.3	32.9	13.4
[HIr(CO) ₂ I ₃] ⁻	154,5	187.9	175.2	33.4	20.7
<i>trans</i> -[(CH ₃ CO)Ir(CO) ₂ I ₃] ⁻	199.8, 161.1, -50.9	225.4, 187.2, -41.6	205.3, 168.6, -39.6	25.6, 26.1, 9.3	5.5, 7.5, 11.3
<i>fac</i> -[Ru(CO) ₃ I ₃] ⁻	187,3	200.1	188.2	12.8	0.9
dímer Ru-Ir	187.1, 186.2, 155.3, -14.1	196.4, 195.5, 183.1, -15	183.9, 182.8, 170.5, 0.5	9.3, 9.3, 27.8, -0.9	-3.1, -3.3, 15.2, 14.6
Mitjana de diferències				17	9

Recentment, ha aparegut a la bibliografia un treball de Fonseca Guerra i col.²³ on es realitza una comparativa entre diferents mètodes d'anàlisi de població (Mulliken, Bader, Hirshfeld, Weinhold i VDD). Una de les principals conclusions d'aquest estudi és que les càrregues VDD són les que millor s'ajusten a l'experiència química, per això les vam utilitzar en el nostre estudi per veure si estaven relacionades o no amb els desplaçaments químics calculats.

D'altra banda, cal esmentar que el valor del desplaçament químic teòric de ^{13}C calculat per un complex determinat es calcula tenint en compte un complex de referència que en aquest cas és el tetrametilsilà. L'expressió a resoldre és la següent: $\delta = \sigma(\text{TMS}) - \sigma(\text{complex})$, on cada σ es descompon en diverses components: la paramagnètica (σ_p), la diamagnètica (σ_d) i la espín-òrbita (σ_{so}) (veure Taula 5.4).

Experimentalment (Taula 5.3), el complex d'iridi (I) *cis*-[Ir(CO)₂I₂]⁻ presenta una senyal a 170.1 ppm mentre que els complexos d'iridi (III) [CH₃Ir(CO)₂I₃]⁻, *cis*-[Ir(CO)₂I₄]⁻ i [HIr(CO)₂I₃]⁻, la presenten al voltant dels 150 ppm. És lògic pensar que la retrodonació en aquest últim grup de complexos sigui més petita que en el complex d'iridi (I). Per això les càrregues VDD positives del carboni del CO en aquest grup de complexos són més grans que la que presenta el complex *cis*-[Ir(CO)₂I₂]⁻ a l'igual que les càrregues negatives de l'oxigen del CO són menys negatives que en el complex d'iridi (I), (Taula 5.4). Per tant, veiem com a mesura que retirem càrrega del carboni del CO, el camp magnètic del propi àtom és més petit i això fa que estigui més desapantallat i així la seva senyal surt més a l'esquerra de l'espectre.

Taula 5.4. Càrregues VDD dels carbonils de diversos complexos i components paramagnètica σ_p , diamagnètica σ_d i espín-òrbita σ_{so} del desplaçament químic

Sistema	Càrregues VDD		Components		
	C _{CO}	O _{CO}	σ_p	σ_d	σ_{so}
<i>cis</i> -[Ir(CO) ₂ I ₂] ⁻	0.062	-0.163	-268.7	261.3	3.1
[CH ₃ Ir(CO) ₂ I ₃] ⁻	0.110	-0.104	-267.4	261.8	31.9
<i>cis</i> -[Ir(CO) ₂ I ₄] ⁻	0.112	-0.091	-263.4	261.1	20.7
[HIr(CO) ₂ I ₃] ⁻	0.111	-0.100	-267.5	260.4	13.6
<i>trans</i> -[(CH ₃ CO)Ir(CO) ₂ I ₃] ⁻	0.109	-0.100	-265.2	259.8	18.5
<i>fac</i> -[Ru(CO) ₃ I ₃] ⁻	0.052	-0.100	-278.4	259.0	12.9

Centrant-nos ara en les diferents components del desplaçament químic, podem veure que a tots els complexos d'iridi (I) i (III), les components paramagnètica i diamagnètica són constants mentre que és la component espín-òrbita la que marca la diferència (Taula 5.4). Veiem com aquesta component és més gran en els complexos d'iridi (III) en comparació amb el d'iridi (I). Pensem que aquest fet podria estar relacionat amb el nombre de iodurs presents en cada complex ja que els complexos amb un nombre major de iodurs coordinats, presenten una component espín-òrbita més gran. A més, tal i com ja s'ha discutit en altres treballs,^{20,21} aquesta contribució espín-òrbita és important si al complex hi tenim elements pesats com el I, Br, Se, Te, etc...

Comparant el complex d'iridi (III) $[\text{HIr}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$ ($\delta^{\text{exp}}=154.5$ ppm) amb el de ruteni (II) *fac*- $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3]^-$ ($\delta^{\text{exp}}=187.3$ ppm), seria lògic pensar que la retrodonació és més important en el complex de ruteni. Aquest fet queda constatat veient com per aquest últim complex, la càrrega VDD del carboni del CO és més petita que en el complex d'iridi (veure Taula 5.4). Així doncs, el carboni del CO del complex d'iridi està més desapantallat i per això la seva senyal surt més a l'esquerra que la del complex de ruteni.

Analitzant les diferents components del desplaçament químic per aquests dos complexos, veiem com en aquest cas és la paramagnètica la que és diferent entre tots dos mentre que la diamagnètica i la espín-òrbita (en aquest cas ambdós complexos tenen el mateix nombre de iodurs) són pràcticament constants.

5.4. Termodinàmica de les reaccions d'activació, formació i dissociació dels dímers promotor-iridi

Un cop revisat el mecanisme clàssic i estudiades les característiques estructurals dels complexos involucrats en el cicle catalític de la reacció, entre ells els dímers Ru-Ir, vam estudiar el paper dels promotors en la reacció. La Figura 5.6 mostra el perfil energètic en dissolució de la reacció promoguda pels complexos de ruteni, osmi, indi i tungstè.

En primer lloc, s'ha de tenir en compte que els promotors $\text{Ru}(\text{CO})_4\text{I}_2$, $\text{Os}(\text{CO})_4\text{I}_2$ i $\text{W}(\text{CO})_6$ s'han d'activar per entrar al cicle catalític i que això suposa la pèrdua d'un CO, fet que no succeeix en el cas del InI_3 .

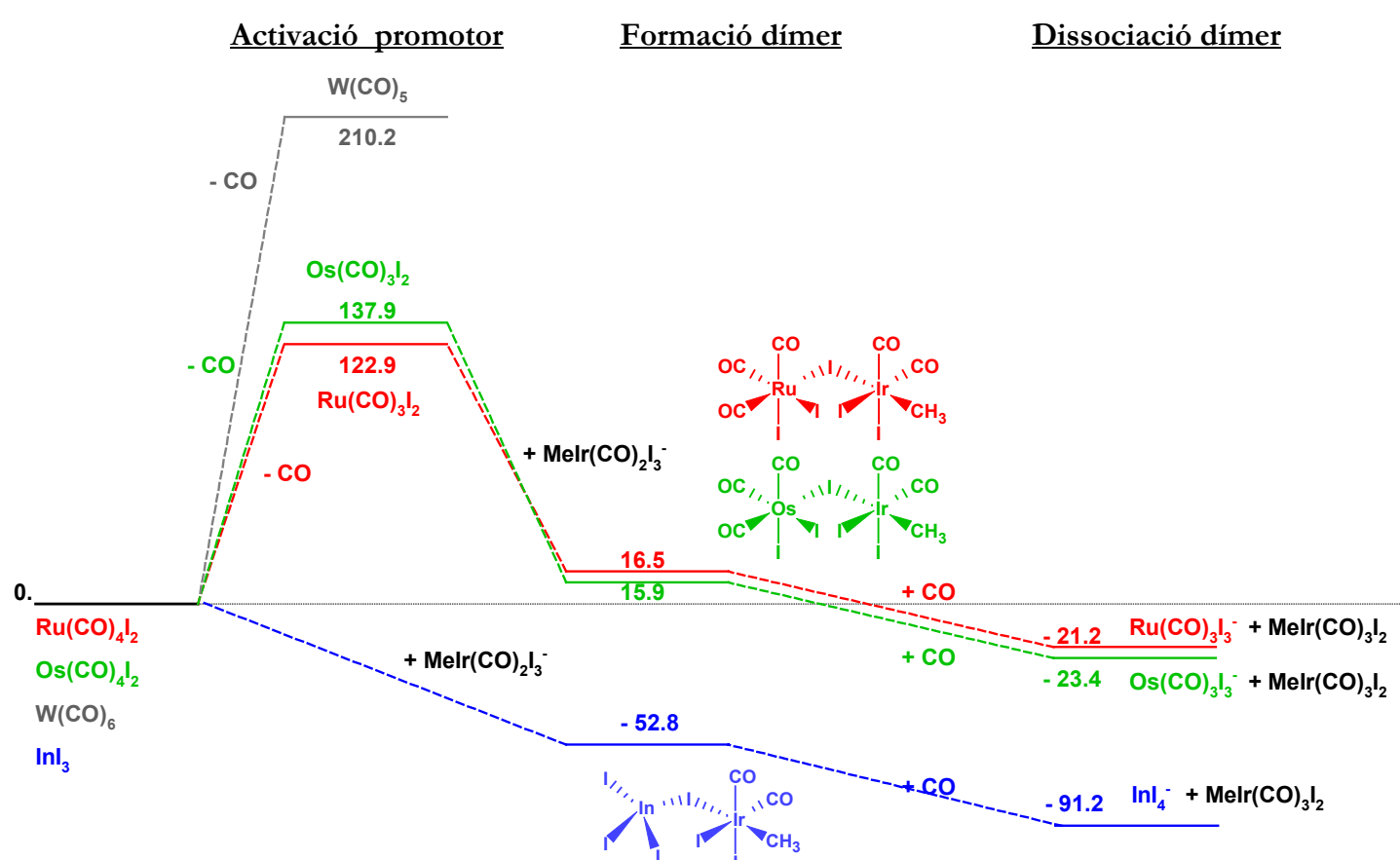


Figura 5.6. Perfil energètic en dissolució de la reacció promoguda pels complexos de ruteni, osmi, indi i tungstè. Valors en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Els resultats obtinguts per les activacions van ser 122.9, 137.9 i 210.2 kJ.mol⁻¹ respectivament, fet que posa de manifest que el complex de ruteni perd un CO de forma molt més favorable termodinàmicament que el complex d'osmi i el de tungstè. Trobem aquesta mateixa correlació en les distàncies C-O dels complexos Ru(CO)₄I₂, Os(CO)₄I₂ i W(CO)₆, que són 1.144, 1.145 i 1.155 Å respectivament, fet que indica que la fortalesa de l'enllaç metall-CO segueix la mateixa tendència que les energies de dissociació de CO: Ru < Os < W.

En tots els casos sense excepció, la formació dels dímers promotor-iridi és un procés exotèrmic: -106.4 kJ.mol⁻¹ en el cas del ruteni, -122.0 kJ.mol⁻¹ en el cas de l'osmi i -52.8 kJ.mol⁻¹ en el cas de l'indi. Finalment, la dissociació dels dímers també es dona de forma exotèrmica: -37.7 kJ.mol⁻¹ en el cas del ruteni, -39.3 kJ.mol⁻¹ en el cas de l'osmi i -38.4 kJ.mol⁻¹ en el cas de l'indi.

Analitzant les dades de la Figura 5.6 podem veure com el carbonil de ruteni Ru(CO)₄I₂ és el que s'activa més fàcilment i aquest fet podria estar relacionat amb la major activitat que presenta aquest promotor en la reacció. El fet que el carbonil de tungstè W(CO)₆ presenti la barrera d'activació més alta podria estar relacionat amb la poca activitat que presenta experimentalment¹⁹. Que el promotor InI₃ no s'hagi d'activar, és a dir, no hagi de superar la barrera corresponent a la pèrdua d'un CO, suposa que les reaccions de formació i dissociació dels dímers corresponents, siguin processos molt més baixos en energia i favorables que els mateixos en els casos dels carbonils. Això estaria d'acord amb el fet que en la reacció estequiomètrica¹⁹ de [MeIr(CO)₂I₃]⁻

amb InI_3 , aquest últim presentés una activitat més gran que el carbonil de ruteni.

El fet que en condicions catalítiques no s'observi això sinó tot el contrari, és a dir, que el carbonil de ruteni és més actiu que el InI_3 , podria estar relacionat amb el procés de recuperació del promotor. En el cas de l'indi, aquest és un procés molt més costós energèticament que en cas del ruteni: $\text{InI}_4^- \Rightarrow \text{InI}_3 + \text{I}^-$, $91.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3^- + \text{CO} \Rightarrow \text{Ru}(\text{CO})_4\text{I}_2 + \text{I}^-$, $21.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Totes les reaccions d'activació, formació i dissociació de dímers són passos d'associació i/o dissociació. Les contribucions entròpiques en aquests processos han de ser significatives. Per tant, es van calcular les diferents contribucions a l'energia lliure pels casos del ruteni i l'indi que es presenten a la Taula 5.5. El perfil d'energia lliure de Gibbs en dissolució el presentem a la Figura 5.7. En els casos del ruteni i l'osmi, l'activació del promotor segueix sent l'etapa determinant, és a dir, la que presenta la barrera d'activació més elevada.

Tal i com podem esperar d'un procés dissociatiu, la contribució entròpica fa disminuir aquesta barrera uns $57.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (de 122.9 a $65.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), en el cas del ruteni (veure Taula 5.5).

Si tenim en compte que pel mecanisme clàssic, la barrera d'activació de la via aniònica és superior als $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (apartat 5.2) i que la dissociació d'un iodur suposa una activació de $84.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (veure Figura 5.3, apartat 5.2), podem veure com les barreres per l'activació dels promotors de ruteni i osmi són més baixes, 65.1 i $80.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivament.

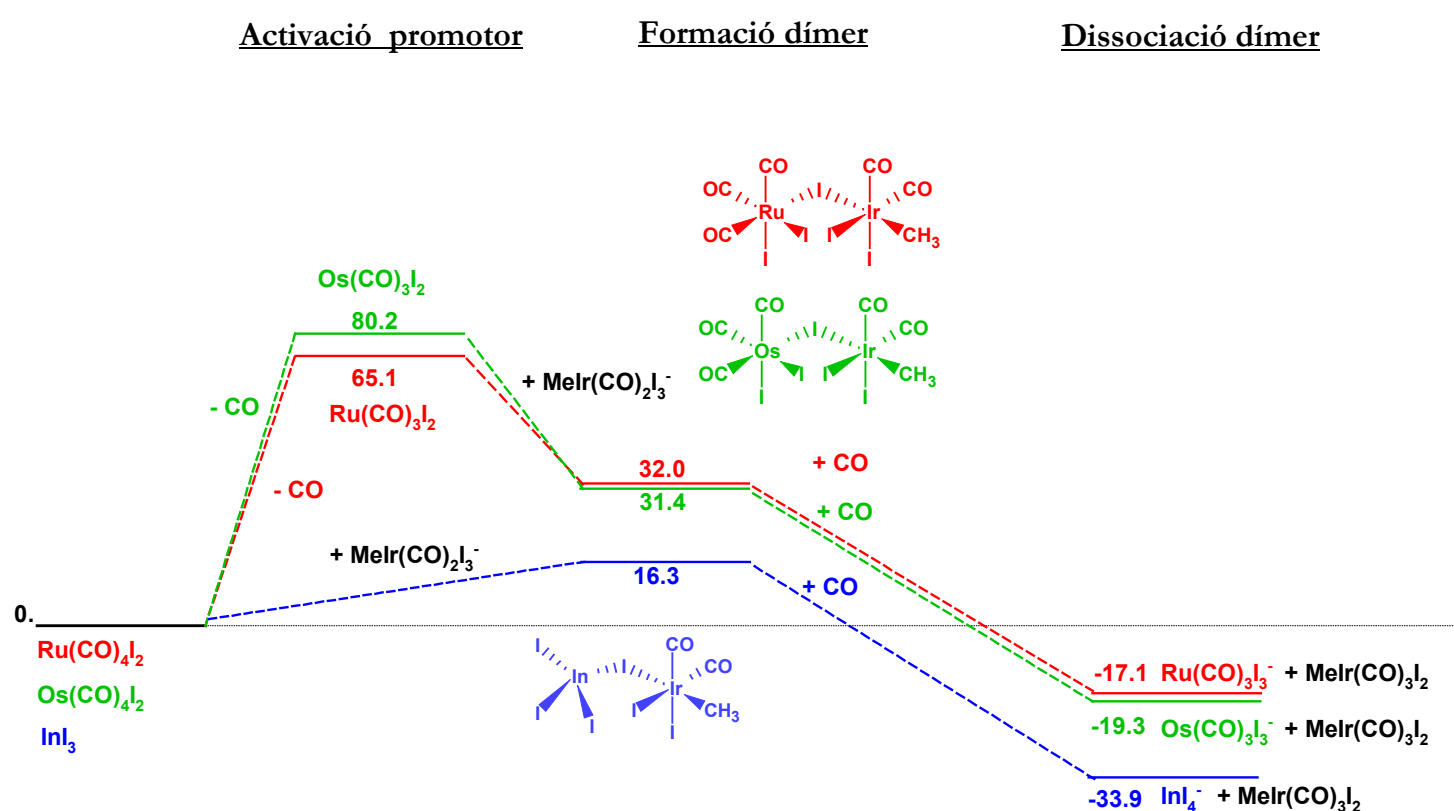


Figura 5.7. Perfil d'energia lliure de Gibbs en dissolució de la reacció promoguda pels complexos de ruteni, osmi i indi. Valors en kJ.mol⁻¹

Aquest fet està d'acord amb l'augment de la velocitat de la reacció observat experimentalment amb l'ús d'aquests promotors.

Per les reaccions de formació i dissociació dels dímers podem veure com les contribucions entròpiques són importants quan calculem les energies lliures de Gibbs (Taula 5.5). Per exemple, en el cas de la formació del dímer d'indi, l'energia de reacció en dissolució és de -52.8 kJ.mol⁻¹, un procés exotèrmic, mentre que en el perfil d'energia lliure de Gibbs (Figura 5.7) aquesta formació comporta una petita barrera de 16.3 kJ.mol⁻¹.

Taula 5.5. Energies de reacció, entalpies, entropies i energies lliures de Gibbs en dissolució pels processos promoguts amb ruteni i indi

Reacció	ΔE^a	ΔH^b	ΔS^c	ΔG^b
<u>Activació promotor</u>				
Ru	122.9	107.2	141.1	65.1
<u>Formació dímer</u>				
Ru	-106.4	-102.4	-232.4	-33.1
In	-52.8	-51.0	-225.8	16.3
<u>Dissociació dímer</u>				
Ru	-37.7	-27.4	72.7	-49.1
In	-38.4	-27.1	77.3	-50.2

^a ΔE en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; ^b ΔH i ΔG en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 298.15 K i 1 atm.; ^c ΔS en $\text{J}\cdot(\text{mol K})^{-1}$ a 298.15 K i 1 atm

També observem diferències entre l'energia i l'energia lliure en les reaccions de dissociació dels dímers. Per ruteni, $\Delta E = -37.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ i $\Delta G = -49.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; per indi, $\Delta E = -38.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ i $\Delta G = -50.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Amb tot, la inclusió de les correccions entròpiques no canvia qualitativament les diferències entre els diversos camins de reacció i per tant, l'indi segueix sent el promotor més ràpid en comparació amb la resta, sempre i quan parlem d'una reacció estequiomètrica.

Pel que fa a la recuperació del promotor, podem veure com en el cas de l'indi, aquest segueix sent un procés més costós energèticament que en el cas del ruteni.

5.5 Conclusions

Dins l'estudi del mecanisme clàssic i més concretament centrant-nos en la comparativa realitzada entre la via neutra i la via aniònica, s'ha vist com els nostres resultats reproduïen les mateixes tendències observades per altres autors, en referència a les energies d'activació de les etapes esmentades.

Les dades estructurals dels diversos complexos amb iridi calculats aquí, sobreestimen les dades de raigs-X existents, però en menor proporció que altres estudis.

S'han caracteritzat les estructures dels dímers Ru-, Os- i In- iridi i a més, els càlculs de RMN de ^{13}C realitzats, estan en molt bon acord amb els resultats experimentals.

Pel que fa a la reactivitat i en base als nostres resultats, hem vist com el carbonil de ruteni $\text{Ru}(\text{CO})_4\text{I}_2$ és el que s'activa més fàcilment i creiem que aquest fet podria estar relacionat amb la major activitat que presenta aquest promotor en la reacció. El fet que el carbonil de tungstè $\text{W}(\text{CO})_6$ presenti la barrera d'activació més alta podria estar relacionat amb la poca o nul·la activitat que presenta experimentalment.

Que el promotor InI_3 no s'hagi d'activar (perfil energètic) o ho hagi de fer lleugerament (perfil energia lliure), suposa que les reaccions de formació i dissociació dels dímers corresponents, siguin processos molt més baixos en energia i favorables que els mateixos en els casos dels carbonils. Això estaria d'acord amb el fet que en la reacció estequiomètrica¹⁹ de $[\text{MeIr}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$ amb InI_3 , aquest últim presentés una activitat més gran que el carbonil de ruteni.

El fet que en condicions catalítiques no s'observi això sinó tot el contrari, és a dir, que el carbonil de ruteni és més actiu que el InI_3 , podria estar relacionat amb el procés de recuperació del promotor. En el cas de l'indi, aquest és un procés molt més costós energèticament que en cas del ruteni.

Les energies lliures d'activació dels promotors calculades pels casos del ruteni i l'osmi són més petites que les barreres del mecanisme clàssic i aquest fet està en molt bon acord amb les observacions experimentals.

5.6 Detalls computacionals

Els punts estacionaris de la superfície d'energia potencial es van determinar emprant el programa ADFv2002, desenvolupat per Baerends i col.laboradors^{24,25}. L'esquema d'integració numèrica utilitzat en els càlculs el van desenvolupar Velde i col.laboradors^{26,27} i els algorismes d'optimització de geometries van ser implementats per Versluis i Ziegler²⁸. Les configuracions electròniques dels sistemes moleculars es van descriure a partir de bases tipus Slater, triple zeta més doble polarització pels àtoms metàl·lics i triple zeta més polarització per la resta. Els electrons 1s-4f pel Ir, els 1s-4d pel I, els 1s-3d pel Ru, els 1s-4d pel Os, In i W i els 1s per C i O es van tractar com a core congelat. Les diferències energètiques es van calcular augmentant el potencial local VWN d'intercanvi i correlació amb les correccions no locals d'intercanvi i correlació Becke²⁹ i Perdew³⁰ (BP86). Les correccions ZORA³¹ es van afegir variacionalment a l'energia total de tots els sistemes. No es va emprar cap restricció de geometria. Els efectes del dissolvent es van introduir emprant el model continu COSMO³² implementat en el programa ADF³³. La superfície excloent del solvent (SES) de la cavitat del dissolvent es va determinar emprant l'algoritme GEPOL³⁴ i es va utilitzar la constant dielèctrica del metanol ($\epsilon=32.5$). Gràcies a que aquesta versió del programa ho permet, els efectes del dissolvent es van introduir variacionalment en l'optimització de les geometries. Els càlculs de RMN es van realitzar amb el programa de RMN associat al ADF escrit per Schreckenbach^{35,36} i Wolff²¹. En l'avaluació dels desplaçaments

químics de ^{13}C , es va utilitzar com a compost referència el tetrametilsilà ($\sigma_{\text{TMS}}=181.7$ ppm).

Referències

- 1- Forster, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 846.
- 2- Forster, D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1639.
- 3- Dekleva, T. W.; Forster, D. *Adv. Catal.* **1986**, *34*, 81.
- 4- Maitlis, P.M.; Haynes, A.; Sunley, G.J.; Howard, M. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, **1996**, 2187.
- 5- Adams, H.; Bailey, N. A.; Mann, B. E.; Manuel, C.P.; Spencer, C. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, **1988**, 489.
- 6- Haynes, A.; Mann, B. E.; Gulliver, D. J.; Morris, G. E.; Maitlis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8567.
- 7- Cheong, M.; Schmid, R.; Ziegler, T. *Organometallics* **2000**, *19*, 1973.
- 8- Ivanova, E. A.; Gisdakis, P.; Nasluzov, V. A.; Rubailo, A.V.; Rösch, N. *Organometallics* **2001**, *20*, 1161.
- 9- Kinnunen, T.; Laasonen, K.; *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2001**, *540*, 91.
Kinnunen, T.; Laasonen, K.; *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2001**, *542*, 273.
Kinnunen, T.; Laasonen, K.; *J. Organomet. Chem.* **2001**, *628*, 222.
- 10- Paulik, F.E.; Roth, J.F. *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1968**, 1578.
- 11- Brodzki, D. Denise, B., Pannetier, G. *J. Mol. Catal.* **1977**, *2*, 149.
- 12- Matsumoto, T.; Mizoroki, T.; Ozaki, A. *J. Catal.* **1978**, *51*, 96.
- 13- Matsumoto, T.; Mizoroki, T.; Ozaki, A. *Bull. Chem Soc. Jpn* **1979**, *52*, 479.
- 14- Garland, C.S.; Giles, M.F.; Sunley, J.G. *Eur Pat. Pub.* 0643034 **1995**.

- 15- Garland, C.S.; Giles, M.F.; Poole, A.D.; Sunley, J.G. *Eur Pat. Pub.* 0728726 **1996**.
- 16- Baker, M.J.; Garland, C.S.; Giles, Rafeletos, G. *Eur Pat. Pub.* 0749948 **1996**.
- 17- Watson, D.J.; Sunley, G.J. *Catal. Today* **2000**, 58, 293.
- 18- Whyman, R.; Wright, A.; Iggo, J.A.; Heaton, B.T *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 771.
- 19- Haynes, A.; Maitlis, P. M.; Morris, G. E.; Sunley, G. J.; Adams, H.; Badger, P. W.; Bowers, C. M.; Cook, D. B.; Elliott, P. I. P.; Ghaffar, T.; Green, H.; Griffin, T. R.; Payne, M.; Pearson, J. M.; Taylor, M. J.; Vickers, P. W.; Watt, R. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2847.
- 20- Kaupp, M.; Malkina, O. L.; Malkin, V.G. Pyykkö, P. *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 118.
- 21- Wolf, S. K.; Ziegler, T. *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 895.
- 22- Gautron, S.; Giordano, R.; Le Berre, C.; Jaud, J.; Daran, J-C.; Serp, P.; Kalck, P *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5523.
- 23- Fonseca Guerra, C.; Handgraaf, J-W.; Baerends, E.J.; Bickelhaupt, F.M.; *J. Comput. Chem.* **2004**, 25, 189.
- 24- Baerends, E.J.; Ellis, D.E.; Ros, P. *Chem. Phys.* **1973**, 2, 41.
- 25- C Fonseca Guerra, J G Snijders, G te Velde, and E J Baerends, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, 99, 391.
- 26- te Velde, G.; Baerends, E. J. *J. Comput. Chem.* **1992**, 99, 84.
- 27- Boerrigter, P.M.; Velde, G. t.; Baerends, E. J. *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, 33, 87.
- 28- Versluis, L.; Ziegler, T. *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 322.
- 29- Becke, A. *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.

- 30- Perdew, J. P.; *Phys Rev. B* **1986**, *34*, 7406. (b) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- 31- van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. J. *Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597.
- 32- Klamt, A.; Schüürmann, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1993**, *2*, 799.
Klamt, A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2224. Klamt, A.; Jones, V. J. *Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9972.
- 33- Pye, C.C.; Ziegler, T. *Theor. Chem. Acc.* **1999**, *101*, 396.
- 34- Pascual-Ahuir, J.L.; Silla, E.; Tuñon, I. *J. Comput. Chem.* **1994**, *15*, 1127.
- 35- (a) Schreckenback, G.; Ziegler, T. *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *60*, 753.
(b) Schreckenback, G.; Ziegler, T. *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *61*, 899.
- 36- Rodriguez-Forteza, A. ; Alemany, P.; Ziegler, T.; *J. Phys. Chem.* **1999**, *103*, 8288.

CAPÍTOL 6

Importància dels efectes estèrics i electrònics en la inserció migratòria de CO de la carbonilació del metanol catalitzada per complexos rodi- difosfina.

6.1 Introducció

Els lligands fosfina generen molt d'interès i molts complexos de rodi s'han sintetitzat i provat com a catalitzadors per a la carbonilació del metanol. L'activitat catalítica a partir de la incorporació de monofosfines com PEt_3 ¹, difosfines $\text{PPh}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-Ph}_2$ (dppe)² i lligands bidentats com $\text{PPh}_2\text{-CH}_2\text{-P(O)Ph}_2$ (dppmo)³, $\text{PPh}_2\text{-CH}_2\text{-P(S)Ph}_2$ ^{4,5} (dppms), $\text{S,P-SC}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{PPh}_2\text{-(Cab}^{\text{P,S}})$ ⁶ i $\text{PPh}_2\text{-CH}_2\text{-P(NPh)Ph}_2$ (dppmn)⁷ ha estat similar i fins i tot millor que la presentada pel catalitzador $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ emprat en el procés Monsanto. En condicions industrials⁸, els complexos amb difosfines electrònicament asimètriques són més actius que el sistema dppe però menys actius que el catalitzador de Monsanto. Tot i que tots

els complexos de rodi amb lligands donadors P,O-, P,N-, i P,S- han estat presentats com a catalitzadors per la carbonilació del metanol, certes condicions del seu ús⁹⁻¹¹ no són les més adequades o bé els catalitzadors no s'han mostrat gaire estables^{12,13}. D'altra banda, cada lligand introdueix efectes estèrics i electrònics específics, la influència dels mateixos en cada pas del mecanisme de la reacció encara no es coneix prou bé⁸.

Haynes i col.laboradors⁵ van mostrar que el lligand dppms en el complex $[\text{Rh}(\text{CO})\text{I}(\text{dppms})]$ afectava considerablement a la velocitat de la inserció migratòria de CO. Tant l'addició oxidant com la inserció migratòria en la reacció amb $[\text{Rh}(\text{CO})\text{I}(\text{dppms})]$ i MeI, són més ràpides que en el sistema $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{I})_2]$. Quan comparen la reactivitat del sistema dppms amb el sistema dppe $[\text{Rh}(\text{CO})\text{I}(\text{dppe})]$, troben resultats encara més aclaparadors. A 25°C la inserció migratòria és més de tres mil vegades més ràpida en el sistema dppms que en el dppe. Les dades de raigs-X pel complex $[\text{MeIr}(\text{CO})(\text{I})_2(\text{dppms})]$ suggerien⁵ que aquesta diferència en la velocitat tenia un origen de caire estèric degut a la gran proximitat entre un substituent fenilfosfina i el grup metil. A més, aquestes dades també suggerien que els efectes electrònics no podien explicar aquesta elevada reactivitat del sistema dppms perquè els lligands electrodonadors tot i que són capaços de promoure l'addició oxidant generalment retarden la inserció de CO.

Sabent que els lligands donadors P- i S- són electrònicament diferents, *a priori* és lògic pensar que afectin de forma diferent la inserció de CO. Per tant, nosaltres ens vam plantejar l'estudi detallat de la inserció migratòria de CO pels sistemes dppms i dppe, el catalitzador Monsanto i diversos sistemes model amb difosfines electrònicament

asimètriques per tal d'aportar una visió addicional de la importància dels factors estèrics i electrònics i la seva importància relativa. Es van utilitzar mètodes DFT i estratègies MQ/MM, concretament el mètode IMOMM^{14,15}, que ha demostrat la seva gran utilitat a l'hora d'analitzar qüestions similars en d'altres sistemes¹⁶⁻¹⁸.

Cavallo i Solà¹⁹ han presentat simultàniament, un estudi detallat de l'addició oxidant de MeI i la inserció del CO. Ells van estudiar alguns dels lligands bidentats que també tractem en aquest treball tot emprant metodologies similars. Les barreres energètiques que troben per a la inserció migratòria de CO¹⁹ estan d'acord amb les dades experimentals⁵ tant pel lligand dppms com pel dppe. Aquests autors conclouen que el que provoca una disminució de la barrera energètica és la pèrdua de la importància dels efectes estèrics quan els sistemes es mouen de reactius cap a estats de transició.

En l'estudi que presentem a continuació, demostrem com els efectes electrònics són més importants i que per tant, les interpretacions prèvies haurien de reconsiderar-se. Hem centrat aquest treball en l'estudi de dos temes principals: l'origen de les diferències observades entre dppms i dppe i l'efecte de la basicitat dels lligands fosfina en diferents posicions de coordinació.

6.2 Resultats i discussió

6.2.1 Dppms *versus* dppe

Es van determinar i caracteritzar les estructures dels reactius, estats de transició i productes pels sistemes $\text{MeRh}(\text{CO})\text{I}_2(\text{L-L})$ on ($\text{L-L} = \text{dppms}$ i dppe) i pel complex Monsanto, $[\text{MeRh}(\text{CO})_2(\text{I})_3]$. La Figura 6.1 mostra les estructures moleculars dels reactius i la Taula 6.1 reuneix alguns paràmetres geomètrics seleccionats pels reactius, estats de transició i productes.

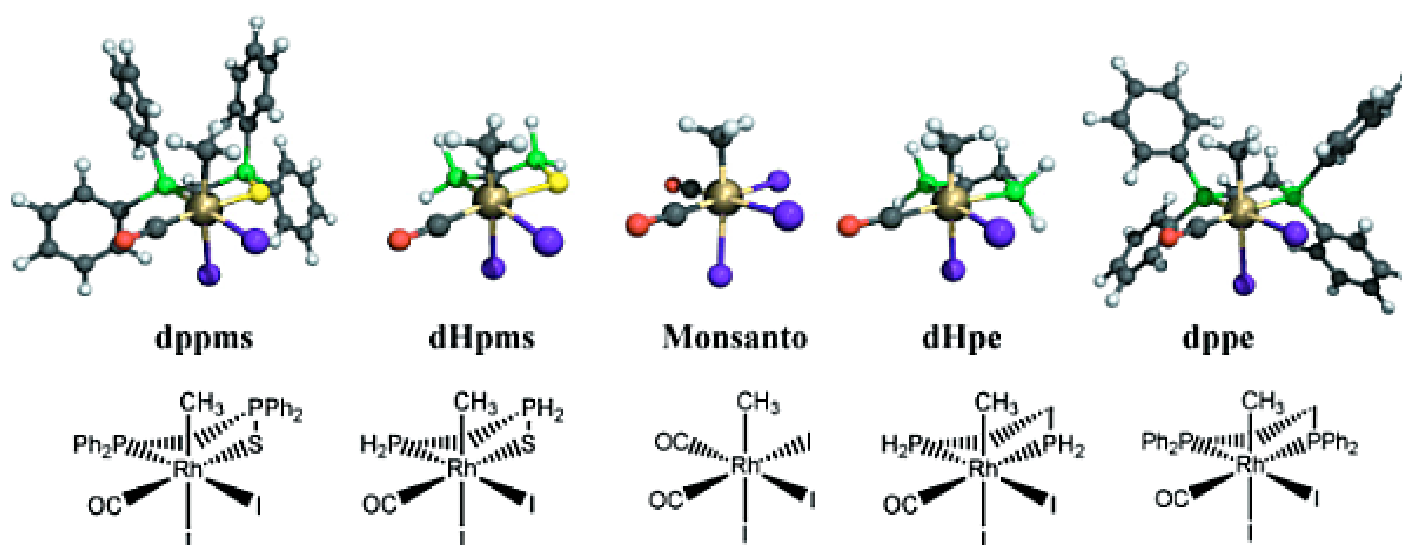


Figura 6.1. Estructures moleculars dels complexos octaèdrics.

Comencem la discussió considerant els sistemes model, que són aquells on hem substituït els lligands fenil de les fosfines per àtoms d'hidrogen: els lligands model $\text{PH}_2\text{-CH}_2\text{-P(S)PH}_2$ (dHpms) i $\text{PH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-PH}_2$ (dHpe). Aquests models només contempen els efectes deguts a les diferents propietats electròniques dels lligands donadors P- i S-. La diferència més important entre els complexos octaèdrics dHpe i dHpms estava en els enllaços rodi-carbonil en *trans* al lligand fosfina i S-

fosfina, respectivament. Lògicament, la distància més curta era pel dHpms gràcies a la seva major capacitat π -donadora que provocava una elevada presència de densitat electrònica en el centre metàl·lic i conseqüentment una major retrodonació $M(d) \rightarrow CO(\pi^*)$. Les estructures corresponents als estats de transició també presenten aquesta característica. En el complex $[MeIr(CO)(I)_2(dppms)]$, l'angle P-Ir-Me⁵ es considerava una indicació de l'impediment estèric induït per un fenil de la fosfina sobre un grup metil (P-Ir-Me=96.3°). Els angles P-Rh-Me de la Taula 6.1 són 95.5 i 93.6 per a dHpms i dHpe, respectivament. Això ens suggereix el fet que aquests angles no indiquen impediment estèric perquè els angles obtinguts amb àtoms d'hidrogen ja assoleixen aquell valor. Aquest angle és més gran en les estructures dels estats de transició tant pel sistema dHpe com pel dHpms.

Taula 6.1. Paràmetres geomètrics pels reactius, estats de transició (TS) i productes pels catalitzadors dppms, dppe i Monsanto. Distàncies en Å i angles en graus.

Reactius	dppms	dppms (MQ/MM)		dHpms	dHpe	dppe (MQ/MM)		dppe	Monsanto
		sybyl	amber			sybyl	amber		
Rh-C(Me)	2.128	2.130	2.133	2.134	2.139	2.143	2.141	2.138	2.144
Rh-CO	1.862	1.853	1.853	1.856	1.904	1.898	1.899	1.890	1.874
C(Me)-CO	2.856	2.850	2.862	2.844	2.917	2.786	2.836	2.848	2.890
P-Rh-C(Me)	96.3	100.7	95.9	95.5	93.6	91.5	93.7	90.8	92.2
CO-Rh-C(Me)	91.1	91.0	91.5	90.6	92.1	86.9	88.9	89.7	91.7
TS	dppms	dppms(MQ/MM)		dHpms	dHpe	dppe (MQ/MM)		dppe	Monsanto
		sybyl	amber			sybyl	amber		
Rh-C(Me)	2.337	2.344	2.333	2.341	2.366	2.375	2.378	2.371	2.352
Rh-CO	1.840	1.855	1.847	1.854	1.900	1.893	1.898	1.888	1.872
C(Me)-CO	1.845	1.883	1.927	1.893	1.828	1.856	1.831	1.891	1.892
P-Rh-C(Me)	99.7	101.4	101.1	101.0	101	100.6	99.5	99.4	98.2
CO-Rh-C(Me)	50.7	51.6	53.3	52.1	49.2	49.9	49.1	51.1	51.7

Productes	dppms		dppms(MQ/MM)		dHpms	dHpe	dppe (MQ/MM)		dppe	Monsanto
	X-Ray ^a		sybyl	amber			sybyl	amber		
Rh-C	1.95	1.977	1.987	1.991	1.987	1.997	1.998	1.998	1.993	2.008
Rh-P	2.26	2.282	2.242	2.238	2.234	2.257	2.255	2.261	2.292	Rh-CO 1.849
Rh-S	2.36	2.357	2.388	2.387	2.377	Rh-P 2.258	2.259	2.264	2.301	Rh-I 2.759
Rh-I (trans P)	2.70	2.782	2.744	2.746	2.753	2.748	2.751	2.750	2.771	2.752
Rh-I (trans S)	2.65	2.716	2.723	2.727	2.721	2.750	2.745	2.750	2.755	2.774
C(COMe)-Rh-P	92.8	91.6	90.4	92.0	88.8	90.0	90.4	92.0	90.4	93.6
C(COMe)-Rh-S	93.6	89.2	94.4	92.9	94.0	89.6	94.4	93.0	90.6	96.3
P-Rh-S	90.5	94.7	94.8	95.0	95.5	P-Rh-P 86.7	94.8	95.0	87.4	CO-Rh-I 86.6

^a Referència 5

Per aquests sistemes model, que no tenen cap mena d'impediment estèric, la diferència entre les barreres energètiques per a la inserció migratòria de CO dels lligands dHpms i dHpe és ja de 16kJ.mol⁻¹ (Taula 6.2). A aquest nivell de càlcul, la diferència energètica és més baixa que la diferència en l'entalpia d'activació experimental (29 kJ.mol⁻¹)⁵. La Figura 6.2 mostra un diagrama de correlació dels orbitals moleculars DFT per dHpe, dHpms i els corresponents estats de transició. El gràfic ha estat dissenyat de tal manera que el lector està mirant la molècula des d'un eix Rh-I perpendicular al pla que forma el paper. Es van trobar els vuit electrons $p(\pi)$ dels iodurs en els quatre orbitals moleculars (OM) de més alta energia, és a dir, l'HOMO i els tres nivells inferiors, que estan ben separats de la resta i mantenen la seva energia en tots els casos estudiats. La Figura 6.2 mostra clarament com aquests vuit electrons no "s'alteren" en cap dels diferents lligands P- o S- ni pel procés de la migració del metil. En el cas dHpe, segona columna de la Figura 6.2, els dos orbitals següents són bàsicament els altres quatre $p(\sigma)$ electrons del iodur. El primer, marcat com " $p(\sigma)I(y)$ " a la Figura 6.2, és la combinació antienllaçant d'un iodur, un metil i un orbital p del rodi. El segon, marcat

com “ $p(\sigma)I(z)$ ”, està ben localitzat en l’altre iodur. Després es van trobar els tres orbitals d del metall (Rh(III)/ d^6) marcats com d_{xy} , d_{yz} i d_{xz} . Aquells que tenen la simetria apropiada contribueixen a la retrodonació $d \rightarrow CO(\pi^*)$. Per sota dels nivells d del metall es troba el “parell lliure del metil” que és la combinació enllaçant d’un metil, un iodur i un orbital d_z^2 del rodi buit. L’últim de tots a la Figura 6.2, és el $p(\sigma)P$ corresponent al parell lliure de la fosfina situada en *trans* al carbonil.

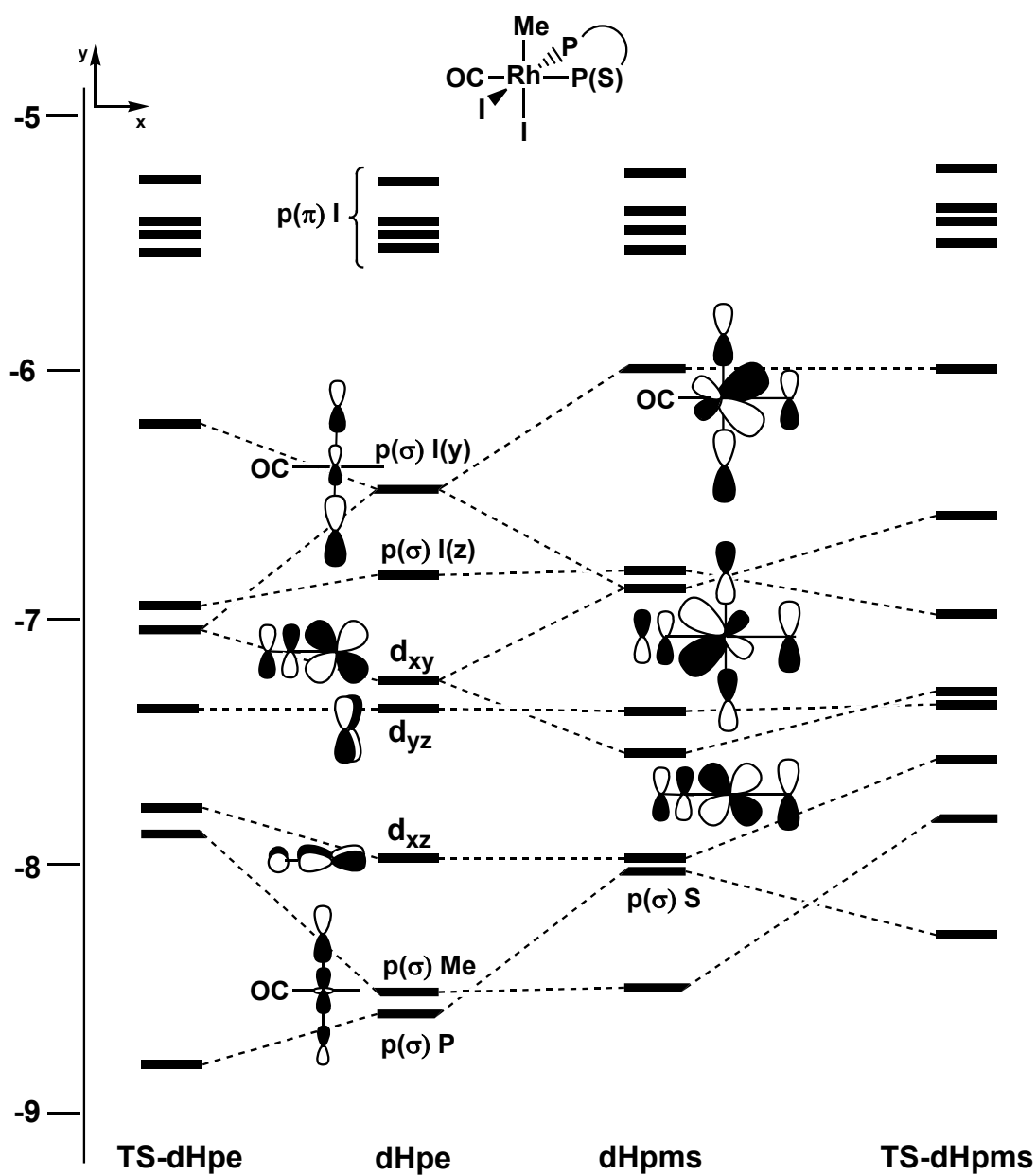


Figura 6.2. Diagrama d’orbitals moleculars ocupats pels reactius i estats de transició de dHpms i dHpe. Escala d’energies en eV.

Quan substituïm dHpe per dHpms, el canvi del lligand fosfina pel sulfur comporta canvis considerables en l'estructura electrònica. Un lligand σ -donador/ π -acceptor aporta dos electrons mentre que un lligand σ -donador/ π -donador n'aporta quatre. En realitat, l'estructura electrònica de dHpms es pot entendre com una interacció entre dHpe i un orbital ple $p(\pi)$. D'acord amb la convenció d'eixos de la Figura 6.2, un orbital ple p_y interacciona amb el $p(\sigma)I(y)$ i amb d_{xy} . Aquestes interaccions produeixen tres nous orbitals moleculars d_{xy} que es mostren esquemàticament a la Figura 6.2. Tots tres orbitals es desestabilitzen ja que la interacció entre orbitals ocupats és repulsiva. Si s'ignoren els quatre nivells $p(\pi)I$, l'orbital molecular de més alta energia de dHpms està per sobre del mateix nivell corresponent al sistema dHpe. La retrodonació rodi-carbonil es visualitza clarament a la Figura 6.2: el segon orbital molecular d_{xy} presenta un lòbul d del metall fortament polaritzat cap al carbonil. Cal destacar que en aquest OM la contribució del grup metil no és negligible i està en fase amb el metall i $CO(\pi^*)$, fet que genera un lòbul continu que conté els tres àtoms involucrats en la inserció migratòria de CO. L'ordre d'enllaç corresponent a l'enllaç rodi-S d'aquesta interacció π és zero.

Per motius de simetria, $p(\sigma)Me$ i aquells orbitals de dHpe que presenten una component z , no interaccionen amb el sulfur, per tant els seus nivells estan degenerats en ambdós complexos. La Figura 6.2 mostra l'evolució dels nivells d'energia quan el sistema es mou cap als estats de transició. En el cas de dHpe, hi ha quatre OM involucrats en la inserció migratòria, $p(\sigma)I(y)$, d_{xy} , d_{xz} i $p(\sigma)Me$, que es desestabilitzen a

l'arribar a l'estat de transició, mentre que n'hi ha un que és més estable, el $p(\sigma)P$.

Taula 6.2. Barreres d'energia (ΔE^\ddagger) i energies de reacció (ΔE_{reac}) pels catalitzadors dppms, dppe, dHpms, dHpe i Monsanto. Valors en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

	<u>MQ</u>		<u>MQ/MM</u>		<u>MQ</u>	<u>MQ</u>	
	dppms	dppe	dppms	dppe	dHpms	dHpe	Monsanto
			sybyl (amber)	sybyl (amber)			
ΔE^\ddagger	66	78	73.5 (73)	86 (81.5)	75	91	79
ΔE_{reac}	-35.1	-56.4	-44 (-35.5)	-34 (-37)	-24	-24	-20

No obstant, en dHpms hi ha cinc OM involucrats: El més alt en energia s'estabilitza mentre que els altres quatre i el nivell $p(\sigma)S$ segueixen la mateixa tendència que hem vist en el cas dHpe.

El punt més significatiu és que quan els sistemes es mouen cap a l'estat de transició, els orbitals moleculars es desestabilitzen, però en el cas dHpms d'una forma menys destacada. Tot i que els dos electrons addicionals produeixen una certa desestabilització en dHpms, *a posteriori* estabilitzen l'estat de transició. Aquest anàlisi explica, perquè l'estat de transició és més estable en el sistema dHpms que en el dHpe i demostra que tant dHpms com dHpe mostren característiques electròniques diferents.

Dppms i dppe, els lligands emprats experimentalment, es van estudiar completament als nivells de càlcul MQ/MM i MQ *complet*. La Taula 6.1 mostra una selecció dels paràmetres geomètrics que es van obtenir. Els valors de la Taula 6.1 estan en molt bon acord amb les dades

de raigs-X obtingudes pel complex d'acil, dppms i pentacoordinat obtingut com a producte⁵. Els enllaços Rh-I són els paràmetres que presenten les majors diferències amb els valors experimentals (0.06/0.08Å). Aquests resultats són lleugerament diferents als obtinguts recentment per altres autors, els paràmetres dels quals mostren una major discrepància¹⁹. El fet de no utilitzar els efectes relativistes (especialment per Rh i I) i l'ús de bases lleugerament més petites, podria explicar aquesta discrepància.

Es van utilitzar dos camps de força en els càlculs MQ/MM per tal de valorar la seva confiança. La Taula 6.1 mostra com generalment, els camps de força SYBYL i AMBER produeixen estructures pràcticament idèntiques, especialment les dels productes. Les diferències més grans es van trobar en els centres actius, és a dir, el marc format pel rodi, el metil i un carbonil, especialment en la distància C(Me)-CO, que era lleugerament més llarga quan s'empra el camp de forces AMBER. En general, els paràmetres geomètrics obtinguts amb el nivell MQ/MM i amb els dos camps de força estan més d'acord amb els valors calculats a nivell MQ *complet* que amb les geometries dels sistemes model. Les diferències entre els camps de força eren molt petites: 0.082 Å en el valor AMBER per l'enllaç C(Me)-CO en l'estat de transició dppms i 5° en l'angle C(COMe)-Rh-S en el producte dppms. Cal destacar que quan comparem resultats MQ *complet* per dppms i dppe, els enllaços Rh-Me i Rh-CO són significativament més curts en el sistema dppms tant en els reactius com en els estats de transició gràcies al paper que juga la retrodonació i la naturalesa electrònica de l'àtom situat en *trans*.

La geometria calculada pel complex dppms reproduceix molt bé la que es presenta en els resultats de raigs-X pel mateix complex amb iridi⁵. L'estructura calculada presenta una conformació espacial dels grups fenils idèntica a la disposició que es veu en els resultats de raigs-X i el suposat contacte entre els hidrogens del grup metil i el grup fenil està molt ben reproduït (raigs-X=1.9Å, calculat=2.09Å). L'anell quelat de cinc membres adopta una conformació d'embolcall on dos grups fenil estan en posició axial tot envoltant el grup metil. En el cas del complex dppe, la conformació dels fenils mostra un d'ells en posició axial i l'altre en posició equatorial. La Figura 6.1 pot suggerir erròniament que l'embolcall realitza una major pressió estèrica sobre el metil en el sistema dppms que en el dppe. En el cas dppms, els dos grups fenil romanen pràcticament paral·lels donant lloc a una interacció d'apilament- π . El grup fenil que està relativament més aprop del metil presenta una distància entre el carboni del metil i un carboni del grup fenil de 3.75 Å. Tot i això, l'altre fenil està més lluny i la distància més curta entre els hidrogens del metil i l'altre grup fenil és de 2.65 Å i la distància més curta entre un carboni del metil i un del fenil és de 4.09 Å. En el cas dppe, els dos grups fenil no presenten cap interacció d'apilament- π , i ambdós estan relativament aprop del metil. Les distàncies més curtes entre carbonis del metil i carbonis del fenil són 3.37 i 3.25 Å. Les distàncies més curtes entre hidrogens del metil i els dels grups fenil són 2.28 i 2.59 Å. Aquesta anàlisi comparativa de les geometries dels complexos dppms i dppe suggereix que els dos grups fenil estan aprop del metil en el sistema dppms però no tant com ho estan en el sistema dppe.

El mètode IMOMM utilitzat en aquest treball es presenta com un esquema additiu per tal d'obtenir l'energia total d'un sistema molecular que consisteix en la suma de les contribucions MQ i MM. A partir de la comparació de dades energètiques a diferents nivells de càlcul i per diferents sistemes model, podem separar els efectes estèrics i electrònics i avaluar la seva importància relativa^{16,17}. Aquest tipus d'anàlisi depèn molt del model escollit, és a dir, de la divisió entre els àtoms tractats a nivell MQ i aquells tractats a nivell MM. En el nostre estudi, el centre reactiu, els lligands iodur i la columna vertebral de les difosfines es van tractar completament a nivell MQ i només els substituents fenilfosfina estan inclosos a la part MM. D'aquesta manera, els càlculs MQ/MM només incorporen el que es podria considerar com els efectes estèrics produïts pels substituents fenil ja que la part MQ inclou fosfines on els àtoms d'hidrogen han substituït aquests fenils, de la mateixa manera que passa amb els sistemes model. També es van incloure els grups fenil a la part MQ per tal de tenir en compte els efectes electrònics deguts a la basicitat de les fosfines. Si es comparen els resultats MQ *complet* amb els MQ/MM, es pot analitzar i avaluar les contribucions electròniques. La Taula 6.2 mostra que els efectes estèrics introduïts pels càlculs MQ/MM disminueixen més la barrera energètica que en els sistemes model. Per dppms, ambdós camps de força disminueixen la barrera uns 2 kJ.mol⁻¹, mentre que per dppe els valors baixen 9 i 5 kJ.mol⁻¹, per l'AMBER i el SYBYL respectivament. Desglossant la barrera energètica MQ/MM en les parts que la constitueixen ($\Delta E_{MQ}^{\ddagger} + \Delta E_{MM}^{\ddagger}$), es va veure que pels dos camps de força, la contribució MM per dppe era més gran que la mateixa en el cas dppms. Això significa que la reducció de la pressió estèrica quan

el sistema es mou cap a l'estat de transició era més gran per dppe que per dppms, donat que les contribucions MM puntuals eren positives en tots els casos i la contribució individual més gran corresponia al reactiu dppe. A més a més, els efectes estèrics redueixen més la barrera energètica per dppe ja que els substituents fenil indueixen una pressió estèrica més gran en el sistema dppe que en el dppms. Aquest fet prova com el lligand dppe genera més pressió estèrica que el dppms i que la reducció de la congestió estèrica en l'estat de transició és per tant més gran en dppe que en dppms. Aquest resultat està en la línia dels presentats en la referència 19 tot i que els seus autors no van realitzar cap comentari al respecte.

Quan es van tractar els complexos dppms i dppe al nivell MQ *complet*, les barreres energètiques trobades van ser més petites encara. En aquest cas, la disminució de les barreres es va atribuir tant als efectes estèrics com als electrònics generats pels substituents fenilfosfina. Si comparem els resultats al nivell MQ *complet* amb els resultats pels sistemes model, les barreres energètiques es redueixen 9 i 13 kJ.mol⁻¹ per dppms i dppe, respectivament. Si comparem aquests resultats amb els MQ/MM, podem veure que per dppms la contribució electrònica era més gran que la contribució estèrica: la contribució electrònica a la disminució de la barrera era del 78% mentre que la contribució estèrica era del 22%. Per dppe, com ja hem vist els efectes estèrics són més grans ja que les dues fosfines que estan coordinades al metall i els fenils corresponents estan més a prop del grup metil (Figura 6.1). Els dos camps de força testeats donaven resultats diferents (38% SYBYL, 73% AMBER), però en tots els casos els valors eren més grans que els obtinguts per dppms.

A nivell MQ *complet*, la diferència entre les barreres energètiques pels sistemes dppms i dppe va ser de $12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, que és més petita que els valors reportats. Aquests valors absoluts són 54 ± 7 i $83\pm 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ per dppms i dppe respectivament, mentre que els nostres valors eren 66 i 78 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, i els aportats per Cavallo i Solà 56 i 61 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivament. La determinació teòrica de barreres energètiques absolutes per aquest tipus de sistemes requeriria una avaluació de tots els components de l'energia (punt zero d'energia i contribucions entròpiques) pels reactius i estats de transició i la inclusió adequada dels efectes del dissolvent. Aquestes tasques però, queden més enllà dels objectius proposats en aquest estudi. Tot i això, els valors calculats i els valors mesurats experimentalment estan d'acord d'una forma excel·lent. Els dos estudis teòrics prediuen que el sistema dppms reacciona més ràpid que el dppe.

6.2.2 Difosfines electrònicament asimètriques

Per tal de realitzar un estudi sistemàtic de la influència de la basicitat de les fosfines sobre la barrera energètica de la inserció migratòria de CO, es van considerar un conjunt de difosfines model. Tot mantenint el següent esquelet difosfínic $\text{X}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PX}_2$, es van considerar totes les possibles combinacions dels substituents F, H i Me en les posicions X_2 , és a dir, $\text{F}_2\text{P-PF}_2$, $\text{H}_2\text{P-PH}_2$, $\text{Me}_2\text{P-PMe}_2$, i els complexos asimètrics $\text{H}_2\text{P-PF}_2$, $\text{Me}_2\text{P-PF}_2$, $\text{Me}_2\text{P-PH}_2$. Tal i com van mostrar Woska i col.laboradors²⁰, aquests tres substituents (F, H i Me) cobreixen tot el rang de diferents propietats electròniques de les fosfines. PF_3 és el σ -donador més pobre i la fosfina més π -àcida, PMe_3 és el σ -

donador més fort i la fosfina menys π -àcida i PH_3 està en una situació intermitja tot i que és més similar a PMe_3 que a PF_3 . En aquesta escala, PPh_3 estaria entre PMe_3 i PH_3 .

Es van determinar les estructures dels reactius i els estats de transició a nivell MQ (veure Taula 6.3). Es va trobar una bona correlació entre les distàncies Rh-CO i Rh-Me i la basicitat de les fosfines: ambdues distàncies creixen quan la basicitat de les fosfines disminueix en l'ordre $\text{F} \gg \text{H} > \text{Me}$. A través de les sèries, l'enllaç Rh-CO canvia més que el Rh-Me però seguint la mateixa tendència. Cada difosfina asimètrica té dos isòmers. Anomenem $\text{X}_2\text{P-PY}_2$ al complex on PX_2 i PY_2 estan en *cis* i en *trans* al carbonil, respectivament. Es va observar que l'estabilitat de $\text{Me}_2\text{P-PH}_2$ i $\text{H}_2\text{P-PMe}_2$ era similar (Taula 6.3). $\text{H}_2\text{P-PMe}_2$ era l'isòmer més estable ($3.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ més estable que $\text{Me}_2\text{P-PH}_2$). L'isòmer $\text{F}_2\text{P-PH}_2$ era $19.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ més estable que $\text{H}_2\text{P-PF}_2$ i $\text{F}_2\text{P-PMe}_2$ era $21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ més estable que $\text{Me}_2\text{P-PF}_2$. En tots els casos, l'isòmer preferit presentava la fosfina menys bàsica en *trans* al iodur ja que aquest lligand fortament donador estabilitzava el seu lligand en *trans* π -acceptor.

Taula 6.3. Paràmetres geomètrics pels reactius i estats de transició de les fosfines model, estabilitat relativa dels diferents isòmers i barreres energètiques per la inserció migratòria de CO. Distàncies en Å, angles en graus i energies en kJ.mol⁻¹.

	PF ₂ - PF ₂ <u>L1</u>	PMe ₂ - PF ₂ <u>L2</u>	PH ₂ - PF ₂ <u>L3</u>	PF ₂ - PH ₂ <u>L3'</u>	PH ₂ - PH ₂ <u>L4</u>	PF ₂ - PMe ₂ <u>L2'</u>	PMe ₂ - PH ₂ <u>L5</u>	PMe ₂ - PMe ₂ <u>L6</u>	PH ₂ - PMe ₂ <u>L5'</u>
<u>Reactius</u>									
Rh-C(Me)	2.153	2.148	2.147	2.148	2.139	2.146	2.139	2.138	2.139
Rh-CO	1.931	1.914	1.922	1.92	1.904	1.923	1.901	1.904	1.913
C(Me)-CO	2.858	2.846	2.880	2.885	2.917	2.888	2.868	2.886	2.896
P1-Rh-C(Me)	96.6	95.3	94.7	96.4	93.6	95.7	95.1	94.3	93
CO-Rh-C(Me)	88.6	88.7	89.9	90.1	92.1	90.2	90.2	90.9	91
<u>Estabilitat relativa^a</u>									
	---	21.3	19.6	0	---	0	3.7	---	0
<u>Estats de transició</u>									
Rh-C(Me)	2.369	2.371	2.365	2.371	2.366	2.383	2.373	2.379	2.375
Rh-CO	1.921	1.908	1.912	1.908	1.899	1.912	1.895	1.902	1.906
C(Me)-CO	1.843	1.833	1.834	1.837	1.828	1.835	1.822	1.805	1.811
P1-Rh-C(Me)	101.1	99.2	99.8	101.5	101.1	100.7	99.6	99.1	100.1
CO-Rh-C(Me)	49.5	49.2	49.4	49.4	49.2	49.1	48.9	48.3	48.5
<u>Barrera energètica</u>									
	81.9	82.7	83.6	88.6	90.7	91.1	91.5	94.0	96.5

^a Les caselles buides corresponen a les difosfines electrònicament simètriques.

Hi havia una lleugera variació de 15 kJ.mol⁻¹ en les barreres energètiques i el valor més petit corresponia a la difosfina menys bàsica. Aquest resultat està d'acord amb el fet que el fort poder electroatràient dels substituents F en les posicions *trans* i *cis* en relació al CO ajuda a allargar els enllaços Rh-Me i Rh-CO. Podem veure aquesta mateixa observació en altres casos. Un substituent electroatràient en *trans* al CO redueix la barrera d'activació en l'ordre: F < H < Me. La barrera

energètica en els grups PF_2 era més petita que en el sistema model $\text{H}_2\text{P-PH}_2$, excepte pel grup Me en *trans* al CO, la barrera energètica del mateix augmentava. Els substituents en *cis* al CO no tenien un efecte molt gran. Quan un grup PF_2 estava en *trans* al CO, la barrera energètica canviava lleugerament per PF_2 , PH_2 o PMe_2 . Tot i això, la difosfina menys bàsica $\text{F}_2\text{P-PF}_2$ no arribava a la baixa barrera energètica del sistema dppe. Si només es consideren les propietats electròniques, podríem esperar que un grup PPh_2 es comportés d'una forma entre H i Me.²⁰ Tot i això, tal i com s'ha discutit a l'apartat anterior, el volum dels grups fenil és també un factor molt important que està darrera de la disminució de la barrera energètica en el sistema dppe.

Finalment, es va considerar l'estabilitat relativa dels complexos amb difosfines asimètriques i la seva reactivitat. La Taula 6.3 mostra que en tot tres casos, l'isòmer més estable era el menys reactiu. Això succeïa perquè la basicitat de la fosfina afectava de forma oposada l'estabilitat i la reactivitat. La fosfina menys bàsica preferia coordinar-se en *trans* al iodur, però la reacció s'accelerava quan la fosfina menys bàsica estava en *trans* al CO. Quan més gran és la diferència electrònica entre els lligands, major és la diferència que hi ha entre estabilitat i reactivitat.

6.3 Conclusions

A través de càlculs DFT i estratègies MQ/MM, s'ha estudiat com les propietats electròniques i estèriques d'una sèrie de lligands, determinen la barrera energètica de la inserció migratòria de CO en complexos $\text{MeRh}(\text{CO})\text{I}_2(\text{L-L})$. L'acord entre les barreres energètiques calculades i les energies d'activació pels sistemes dppms i dppe és

excel·lent. Les diferències entre les velocitats de reacció per dppms i dppe presenten un origen clarament electrònic que reflexa les diferents propietats dels lligands P,S π -donadors i els lligands fosfina P,P π -àcids. Els orbitals moleculars mostren clarament que dppms incrementa clarament la retrodonació cap al CO i afavoreix el solapament entre el CO i el metil. Aquests són factors que faciliten la reacció. Els efectes estèrics modulen la barrera i contribueixen a baixar-la, més en el cas del sistema dppe que en el dppms. Per dppms, la contribució dels efectes electrònics dels substituents fenilfosfina en la disminució de la barrera és més gran que la contribució feta pels efectes purament estèrics. El lligand dppms accelera la inserció del carbonil gràcies a la seva capacitat π -donadora. Aquesta conclusió sembla contradir la creença ja molt establerta que els lligands electrodonadors retarden la inserció de CO.

Efectivament, la barrera energètica dels lligands difosfina model que es van estudiar variava gradualment a mesura que canviava la basicitat i el complex que tenia la fosfina més electrodonadora reaccionava més lentament. Aquest efecte és més fort quan la basicitat de la fosfina es canvia a la posició en *trans* al CO. Per tant, l'aparent contradicció desapareix si ens adonem que no podem extrapolar el comportament d'un lligand π -acceptor amb el d'un lligand π -donador. L'anàlisi dels orbitals moleculars demostra que les estructures electròniques de dppms i dppe són diferents. Així, la regla a la que es fa referència anteriorment només és vàlida si s'aplica a un mateix tipus de lligands electrodonadors, no en el cas de dppms i dppe.

Per altra banda, els lligands poc electrodonadors prefereixen la posició *cis* degut a l'estabilitat de les difosfines asimètriques

electrònicament. A major diferència entre les dues posicions, més gran és la diferència en l'estabilitat. En tots els casos, els tres substituents fosfina segueixen l'ordre $F \gg H > Me$.

Creiem que aquestes conclusions ens permeten suggerir noves maneres de dissenyar nous catalitzadors més ràpids per al pas de la inserció migratòria. Tot i la gran reactivitat observada emprant el sistema dppms, és preferible l'ús de difosfines per qüestions d'estabilitat del catalitzador.^{12,13} Els substituents amb fenils electroatracients reduirien la basicitat de les fenilfosfines i mantindrien la pressió estèrica (per exemple, els grups *p*-C₆H₄F o *p*-C₆H₄CF₃). Els lligands fosfit, menys bàsics i amb menys volum, podrien produir catalitzadors més ràpids. Els lligands asimètrics electrònicament són els que presenten menys interès ja que els factors que n'afavoreixen l'estabilitat, desfavoreixen la reactivitat. Nosaltres recomanem l'ús de difosfines electrònicament equivalents però estèricament diferents. Veient com l'angle de coordinació P-Rh-P, d'uns 90°, només canvia lleugerament quan es supera l'estat de transició, l'ús de difosfines amb angles de coordinació diferents no hauria de ser un factor significatiu.

6.4 Detalls computacionals

Els punts estacionaris de la superfície d'energia potencial es van determinar emprant el programa Amsterdam funcional de la densitat (ADFv1999), desenvolupat per Baerends i col.laboradors^{21,22}. L'esquema d'integració numèrica utilitzat en els càlculs el van desenvolupar Velde i col.laboradors^{23,24} i els algorismes d'optimització de geometries van ser implementats per Versluis i Ziegler²⁵. Les configuracions electròniques dels sistemes moleculars es van descriure a partir de bases tipus Slater, triple zeta més polarització. Els electrons 1s-3d pel Rh, els 1s-4d pel I i els 1s per C i O i els 2p per P i S es van tractar com a *core* congelat. Les diferències energètiques es van calcular augmentant el potencial local VWN d'intercanvi i correlació amb les correccions no locals d'intercanvi i correlació Becke²⁶ i Perdew²⁷(BP86). Les correccions escalars i relativístiques de primer ordre de Pauli es van afegir variacionalment a l'energia total de tots els sistemes. No es va emprar cap restricció de geometria. Els estats de transició es van caracteritzar totalment a través d'anàlisis vibracionals que mostraven en tots els casos una única freqüència imaginària.

Els càlculs MQ/MM es van realitzar aplicant el mètode IMOMM¹⁴ implementat en el programa ADF²⁸. El nivell MQ utilitzat és el mateix que el descrit en el paràgraf anterior. Els camps de força AMBER²⁹ i SYBYL³⁰ es va utilitzar per descriure els àtoms inclosos en la part MM. Per l'àtom de rodi es van utilitzar paràmetres extrets del camp de força universal (UFF).³¹ La relació o *ratio* entre l'enllaç P-C i l'enllaç P-H, extreta a partir de càlculs purament MQ era de 1.296.

Referències

- 1 Rankin, J.; Benyei, A.C.; Poole, A.D.; Cole-Hamilton, D. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3771.
- 2 Moloy, K.G.; Wegman, R.W. *Organometallics* **1989**, *8*, 2889
- 3 Wegman, R. W; *Chem. Abstr.* **1986**, *105*, 78526g.
- 4 Baker, M. J.; Giles, M. G.; Orpen, A.G.; Taylor, M. J.; Watt, R. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 197.
- 5 Gonsalvi, L.; Adams, H.; Sunley, G. J.; Ditzel, E.; Haynes, A. J. *Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11233.
- 6 Lee, H.-S.; Bae, J.-Y.; Kim, D.-H.; Kim, H. S.; Kim, S.-J.; Cho, S.; Ko, J.; Kang, S.O. *Organometallics*, **2002**, *21*, 210.
- 7 Katti, K. V.; Santarsiero, B.D.; Pinkerton, A. A.; Cavell, R. G. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5919.
- 8 Carraz, C.A.; Ditzel, E.J.; Orpen, A.G.; Ellis, D.D.; Pringle, P.G.; Sunley, G.J. *Chem. Commun.* **2000**, 1277.
- 9 Wegman, R. W.; Abatjoglou, A. G.; Harrison, A. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1891.
- 10 Bader, A.; Lindner, E. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *108*, 27.
- 11 Balakrishna, M. S.; Klein, R.; Uhlenbrock, S.; Pinkerton, A. A.; Cavell R. A. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5676.
- 12 Baker, M. J.; Gile, M. G.; Orpen, A.G.; Taylor, J.; Watt, R. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 197.
- 13 Dilworth, J. R.; Miller, J. R.; Wheatley, N.; Baker, M.J.; Sunley, G. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1579.
- 14 Maseras, F.; Morokuma, K. *J. Comput. Chem.*, **1995**, *16*, 1170

- 15 Maseras, F. *Chem. Commun.* **2000**, 1821.
- 16 Ujaque, G., Maseras, F., Lledós, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1317.
- 17 Carbó, J.J.; Maseras, F.; Bo, C.; van Leeuwen, P.W.N.M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 7630
- 18 Jacobsen, H., Cavallo, L. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 800.
- 19 Cavallo, L.; Solà, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 12294.
- 20 Woska, D.; Prock, A.; Giering, W.P. *Organometallics* **2000**, *19*, 4629.
- 21 Baerends, E.J.; Ellis, D.E.; Ros, P. *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41.
- 22 C Fonseca Guerra, J G Snijders, G te Velde, and E J Baerends, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391.
- 23 te Velde, G.; Baerends, E. J. *J. Comput. Chem.* **1992**, *99*, 84.
- 24 Boerrigter, P.M.; Velde, G. t.; Baerends, E. J. *Int. J. Quantum Chem.* **1988**, *33*, 87.
- 25 Versluis, L.; Ziegler, T. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 322.
- 26 Becke, A. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- 27 (a) Perdew, J. P.; *Phys Rev. B* **1986**, *34*, 7406. (b) Perdew, J. P. *Phys Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- 28 Woo, T.K.; Cavallo, L.; Ziegler, T. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *100*, 307.
- 29 Cornell, W.D.; Cieplak, P., Bayly C.I.; Gould, I.R.; Merz, K.M.Jr.; Ferguson, D.M.; Spellmeyer, D. C.; Fox, T.; Caldwell, J. W.; Kollman, P.A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 5179.
- 30 Clark, M., Cramer III, R.D. ;van Opdenbosch, N. *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 982-1012. Singh, U.C. and P.A. Kollman *J. Comput. Chem.* **1986**, *7*, 718.
- 31 Rappé, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard III, W. A.; Shiff, W.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024.

CAPÍTOL 7

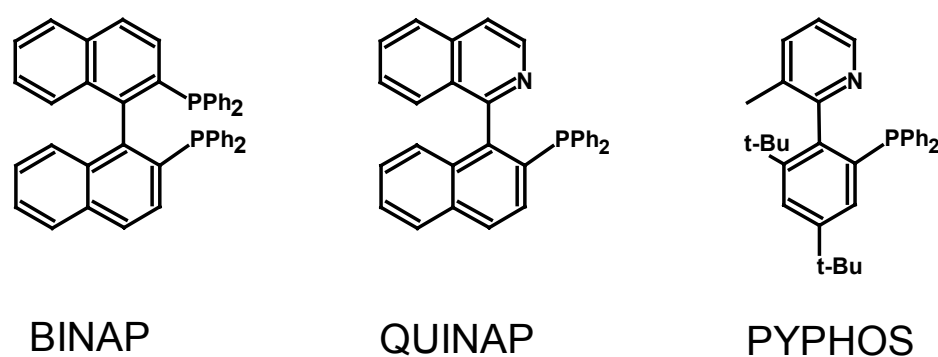
Origen de la regio- i l'estereoselectivitat en la hidroboració de vinilarens catalitzada per complexos de rodi

7.1 Introducció

El desenvolupament de catalitzadors que indueixen asimetria per tal de sintetitzar noves espècies d'alt valor afegit és un dels objectius principals de la catàlisi asimètrica actual¹. Aquests catalitzadors acostumen a ser complexos de metalls de transició que contenen lligands quirals². En la catàlisi homogènia, lligands atropoisomèrics com la binaftilfosfina (BINAP, Esquema 7.1)³ són molt valuosos per a un gran nombre de reaccions. Els atropoisòmers s'originen a través de la rotació impedida de dos grups binaftil. Els lligands s'anomenen homotòpics si els dos àtoms que es coordinen al metall són equivalents, com per exemple la BINAP, que és un lligand bifosfina P,P. En els lligands heterotòpics aquests àtoms són diferents, com és el cas dels lligands P,N. El lligand QUINAP⁴ i el PYPHOS⁵ són exemples de lligands P,N que hem considerat en aquest estudi. Tot i que a partir de molts lligands

quirals s'han obtingut síntesis enantioselectivament eficients¹⁻³, en general encara no s'ha trobat la relació dels mateixos amb les transformacions asimètriques: petits canvis en la geometria i/o les propietats electròniques dels lligands i substractes poden afectar dramàticament l'enantioselectivitat.

Esquema 7.1. Lligands atropoisomèrics

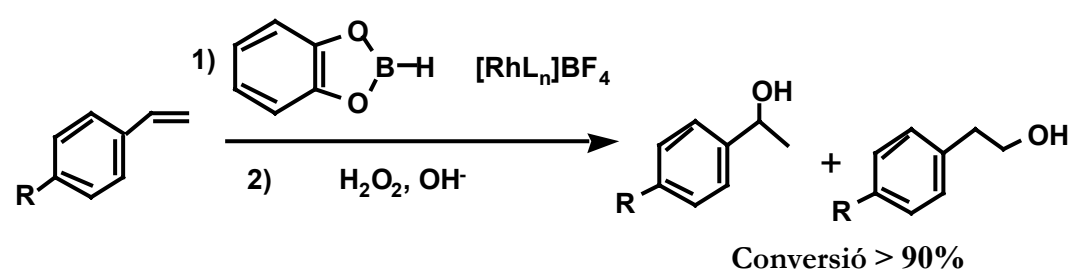


Tot i que els conceptes *contingut quiral* i *estereoinducció* estan clars, hi ha diverses preguntes fonamentals que encara no han trobat resposta: quanta quiralitat està implicada? i com es transfereix aquesta cap al centre reactiu?. Recentment, Zhang i col.⁶ mostren com els angles diedres de lligands biaril quirals influencien l'enantioselectivitat de la reacció d'hidrogenació asimètrica. En la Diels-Alder asimètrica d'acrilats amb ciclopentadiè a través de lligands homotòpics biarildiols, Harada i col.⁷ van trobar que hi havia una relació parabòlica entre els excessos enantiomèrics (e.e.) i l'angle de torsió dels dos biarils. Lipkowitz i col.⁸ van definir una mesura del contingut quiral a partir de mesures contínues de quiralitat (MCQ) i quan les van representar front als valors d'e.e. van reproduir totalment la tendència observada anteriorment per Harada. A partir del càlcul de les MCQ i considerant diferents fragments del lligand,

van introduir la idea de *quiràfor*, que seria la part de la molècula responsable de l'estereoinducció. Molt recentment Lipkowitz i col.⁹ han presentat una nova tècnica de mapejat computacional anomenada estereocartografia i han demostrat que els catalitzadors eficients en la reacció Diels-Alder presenten una convergència espacial del *quiràfor* amb el lloc on es dona la reacció. En altres paraules, demostren que un catalitzador estereoselectiu és eficient quan té una gran capacitat per diferenciar els dos possibles enantiòmers que es poden formar en el lloc de reacció, és a dir, quan les interaccions substracte/catalitzador permeten fer discriminacions entre els diferents camins de reacció, portant-nos preferentment cap a un enantiòmer en concret.

La síntesi enantioselectiva d'organoborans (veure Taula 7.1) és molt útil en síntesi orgànica perquè els organoborans es poden convertir *a posteriori* en una gran varietat de productes interessants¹⁰⁻¹² com poden ser alcohols, amines, halurs, etc... La reacció d'hidroboració de vinilarens catalitzada asimètricament pot donar-se amb regio i enantiocontrol¹³, en funció de la natura electrònica i estructural del lligand coordinat al metall en el complex catalític, del substracte i de l'agent d'hidroboració.

Taula 7.1. Influència del tipus de lligand, el substracte i la temperatura en la hidroboració/oxidació catalítica de vinilarens, catalitzada per complexos de rodi.



	Sistema Catalític	R	T (°C)	Ramificat	e.e.
1	[Rh(COD)R-BINAP]BF ₄	H	25	99	57R ^a
2	[Rh(COD)R-QUINAP]BF ₄	H	25	98	91.5R ^b
3	[Rh(COD) ₂]BF ₄ / R-PYPHOS	H	25	99	69R ^c
4	[Rh(COD) ₂]BF ₄ / R-PYPHOS	H	0	99	90R ^c
5	[Rh(COD)R-QUINAP]BF ₄	Me	25	98	89R ^b
6	[Rh(COD)R-QUINAP]BF ₄	OMe	25	98	94R ^b
7	[Rh(COD)R-QUINAP]BF ₄	F	25	98	80R ^b
8	[Rh(COD)R-QUINAP]BF ₄	Cl	25	98	78R ^b
9	[Rh(COD)R-QUINAP]BF ₄	CF ₃	25	98	45R ^b

^aReferència 13a. ^bReferència 14. ^cReferència 5.

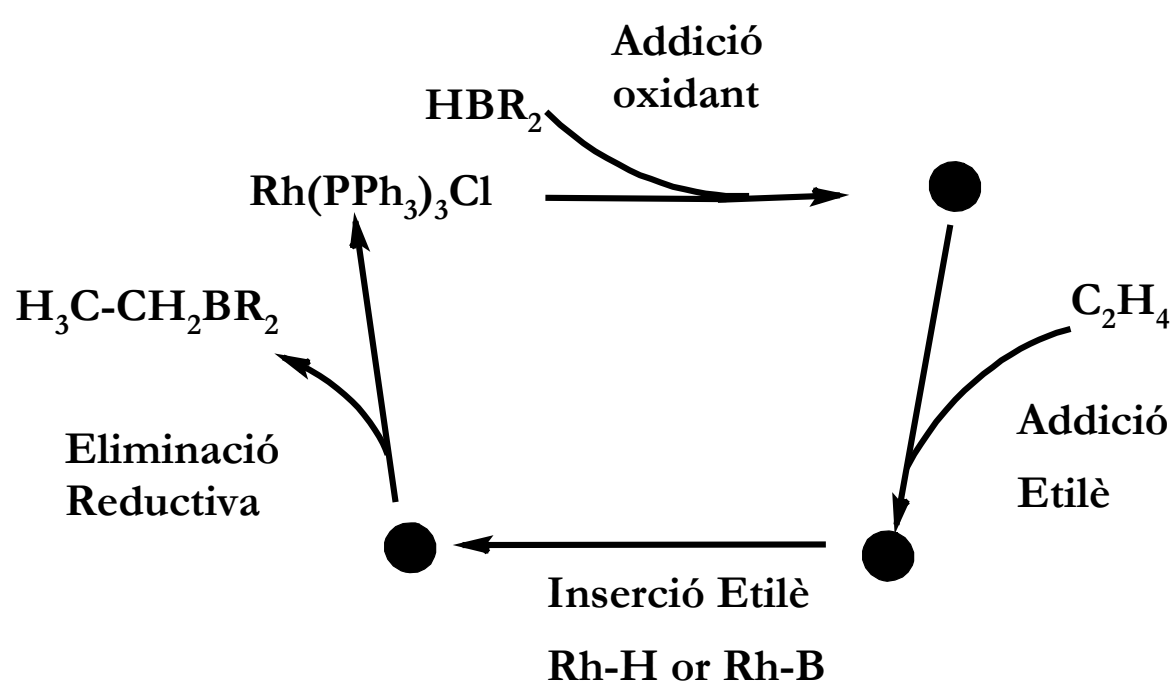
L'estructura dels lligands així com la natura dels substituents dels vinilarens s'han modificat experimentalment per tal d'elaborar un estudi sobre la importància relativa tant dels efectes estèrics com dels electrònics.¹⁴⁻¹⁵ A més, el catecolborà com a agent d'hidroboració per aquesta reacció és el més efectiu tot i que el paper que desenvolupa en la mateixa, encara no ha estat aclarit del tot. Són diversos els punts que s'han de tenir en compte:

- Els lligands heterotòpics P,N^{5,13b,14} modifiquen els complexos de rodi i permeten obtenir enantioselectivitats més elevades que els lligands homotòpics P,P,^{13a} (Taula 7.1, entrades 1 i 2).
- Els complexos catiónics de rodi modificats amb lligands heterotòpics P,N emprats en la hidroboració de l'estirè, mostren una dependència amb la temperatura (Taula 7.1, entrades 2, 3 i 4).

- Les diferents propietats electròniques dels alquens influeixen sobre l'estereoselectivitat fins al punt que els diferents valors d'e.e. segueixen una relació lineal amb les constants Hammett, (Taula 7.1, entrades 5-9).

Podem veure com és necessari comprendre millor el paper dels lligands, el substracte i l'agent d'hidroboració per tal d'evitar que el disseny de nous lligands deixi de basar-se només en les aproximacions de prova i error i a més a més, per tal de poder fer bones prediccions davant petits canvis realitzats sobre els reactius i/o els catalitzadors.

Esquema 7.2. Cicle catalític per a la hidroboració d'alquens

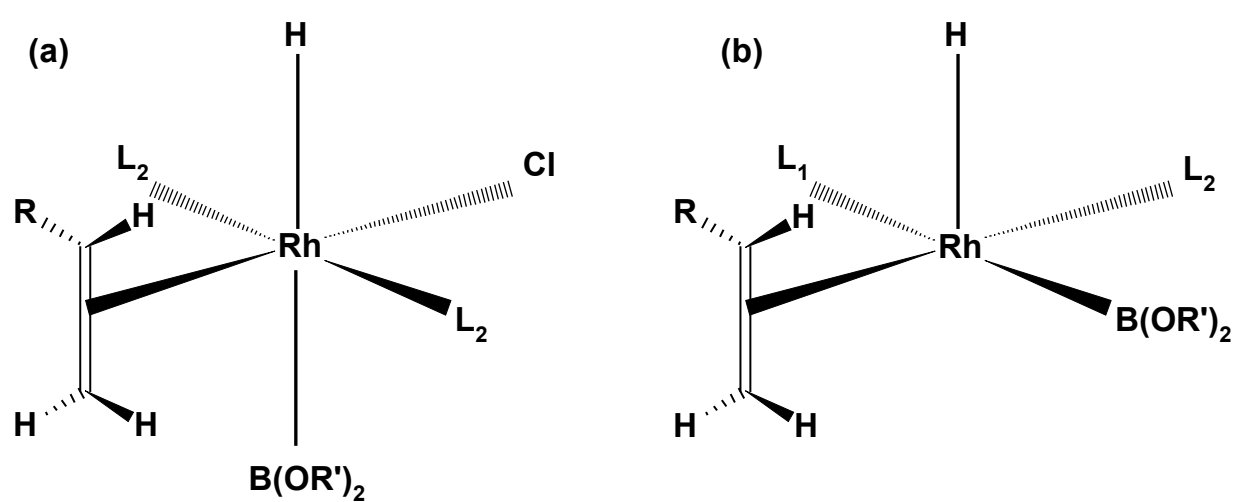


L'any 1985¹⁶ Mänig i Nöth van ser els primers en reportar el cicle catalític per a la hidroboració d'alquens emprant el catalitzador de Wilkinson $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$. Aquest cicle que ha estat revisat recentment²³ (Esquema 7.2), s'ha estudiat tant experimentalment¹⁷⁻¹⁹ com a través dels

mètodes de la química quàntica²⁰⁻²². La primera etapa d'aquest cicle és l'addició oxidant del borà seguida de la coordinació de l'alquè. El fet de si el procés és *associatiu* o *dissociatiu* encara presenta certes controvèrsies. El mecanisme *dissociatiu* és aquell que presenta la dissociació d'un lligand fosfina simultàneament a l'addició de l'etilè. En el mecanisme *associatiu* alternatiu, es produeix la migració del bor seguida per una β -H eliminació com a procés competitiu en les hidroboracions catalítiques.

Tots els intermedis involucrats en el camí *associatiu* tenen dos lligands fosfina situats en *trans*, un clorur, l'alquè, l'hidrur i el grup $B(OR')_2$ (Esquema 7.3; (a)). Aquesta és una forma de coordinar-se que els lligands bidentats com la BINAP o la QUINAP no poden assumir ja que el seu angle de coordinació no els hi ho permet. El camí dissociatiu presenta intermedis pentacoordinats (Esquema 7.3; (b)) que tenen un clorur (L_1), un lligand fosfina (L_2), l'alquè, l'hidrur i el grup $B(OR')_2$.

Esquema 7.3. (a) Intermedi hexacoordinat present en el camí *associatiu* de la reacció d'hidroboració. (b) Intermedi pentacoordinat present en el camí *dissociatiu* de la reacció d'hidroboració



S'han realitzat diversos intents per tal de raonar l'origen de la regio- i l'enantioselectivitat en la hidroboració. Un d'aquests intents el van realitzar Brown i col., els quals van proposar com a intermediari reactiu, un complex pentacoordiant amb la forma H-Rh-QUINAP-catecolborà-vinilarè, equivalent a l'estructura que es presenta a l'Esquema 7.3(b), (on L_1 i $L_2 = \text{QUINAP}$), tot basant-se en resultats de raigs-X corresponents a una estructura anàloga de pal·ladi: $\text{PdCl}_2(\text{QUINAP})^{24}$. Aquest model va suggerir que el paper dels efectes electrònics sobre l'excés enantiomèric podria ser degut a l'apilament- π format entre el grup aril del substracte i un mateix grup proper del lligand. Recentment, Chan i col.⁵ suggereixen que l'efecte electrònic de lligands i substractes en la hidroboració asimètrica es pot explicar en base a la manera com els vinilarens es coordinen en els complexos pentacoordiants H-Rh-(P,N)-catecolborà-vinilarè, els quals podrien ser els intermedis clau. Aquells vinilarens que tenen substituents electrodonadors podrien coordinar-se més fortament en *trans* al grup piridínic del lligand que aquells vinilarens amb substituents electroatraients. Això vol dir que aquells substractes més rics en electrons poden estar més a prop del centre metàl·lic de rodi que aquells que són més pobres en electrons, fet que provocaria que no hi hagués comunicació estereoquímica i per tant s'obtinguessin enantioselectivitats elevades. En altres paraules, la hipòtesi d'en Chan i col. es basa en les diferents interaccions existents entre els substractes i el complex rodi-lligand-catecolborà. Tot i això, el fet de saber quines són aquestes interaccions i quin paper juguen els efectes electrònics i estèrics en les mateixes, encara està per resoldre.

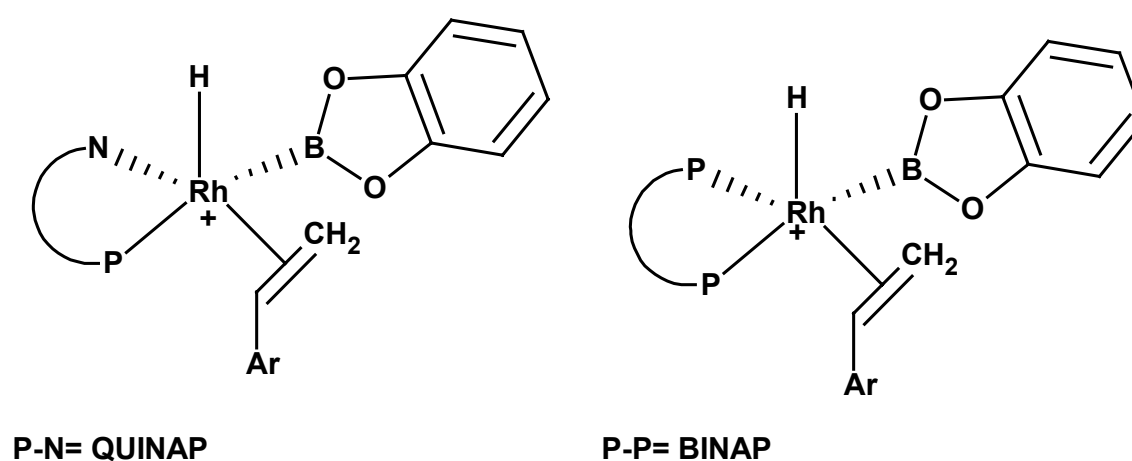
L'estudi que presentem a continuació s'ha realitzat en col.laboració amb les doctores Elena Fernández i Anna M. Segarra del grup d'organometàl·lics i catàlisi homogènia del Departament de QF i QI. Aquest és un treball que les dues parts vam començar fa més d'un any i que ha donat resultats molt profitosos, tant a nivell cinetífic com a nivell personal. En aquest capítol desenvolupem la part teòrica del mateix mentre que la part experimental es discuteix a fons en el capítol dos de la tesi de l'Anna M. Segarra (*"Catalytic Asymmetric Hydroboration Reaction of Alkenes. Recycling of a Catalyst"*) defensada el juny d'aquest mateix any.

Fernández i Segarra van caracteritzar per primera vegada intermedis involucrats en el cicle catalític a través d'experiments de RMN. A més a més, a partir de l'ús d'estratègies MQ/MM, es van considerar models que intentessin reproduir en la seva totalitat l'estructura del catalitzador. Es van determinar l'estructura i l'estabilitat dels intermedis clau per diferents lligands i per diferents substractes i es va trobar que les estabilitats relatives dels mateixos estaven en molt bon acord amb les tendències observades experimentalment. A més, el nostre model va ser capaç de diferenciar petits detalls com els diferents valors d'e.e. obtinguts per lligands molt semblants entre ells com són la QUINAP i la PYPHOS. Tot i això, el principal objectiu d'aquest treball era identificar les interaccions entre catalitzador i substracte i avaluar la importància dels factors estèrics i electrònics en la determinació de la regio- i l'enantioselectivitat.

7.2. Caracterització dels intermedis clau a través de RMN

Per tal d'estudiar de quina manera afecten a l'estereoquímica diversos lligands específics de la reacció catalítica d'hidroboració de vinilarens electrònicament diferents, s'ha d'establir en primer lloc un model d'intermedi que sigui el responsable de la diastereoselecció. Tot i que diversos estudis presents en la bibliografia tracten sobre l'aïllament de complexos boril-metall a partir de l'addició oxidant de R_2BH sobre el complex metàl·lic²⁵, només uns quants utilitzen complexos de rodi^{25c}. La dificultat que suposa l'aïllament d'intermedis de rodi en la reacció d'hidroboració on el lligand quiral, l'hidrur, el boril i l'olefina estan coordinats al metall, ha limitat la determinació d'intermedis de reacció en comparació amb altres complexos metàl·lics^{5,14,26-28}. No obstant, aquests treballs fan èmfasi en el fet que el vinilarens es coordina en el pla que formen el rodi i el lligand quelat, desplaçant el lligand boril al mateix pla i l'hidrur en la posició apical de l'intermedi de rodi pentacoordinat. Quan els lligands quelat són P,N heterotòpics com la QUINAP i la PYPHOS, s'assumeix que el lligand boril es troba *trans* al grup PPh_2 i *cis* al grup piridínic,^{5,14} Esquema 7.4.

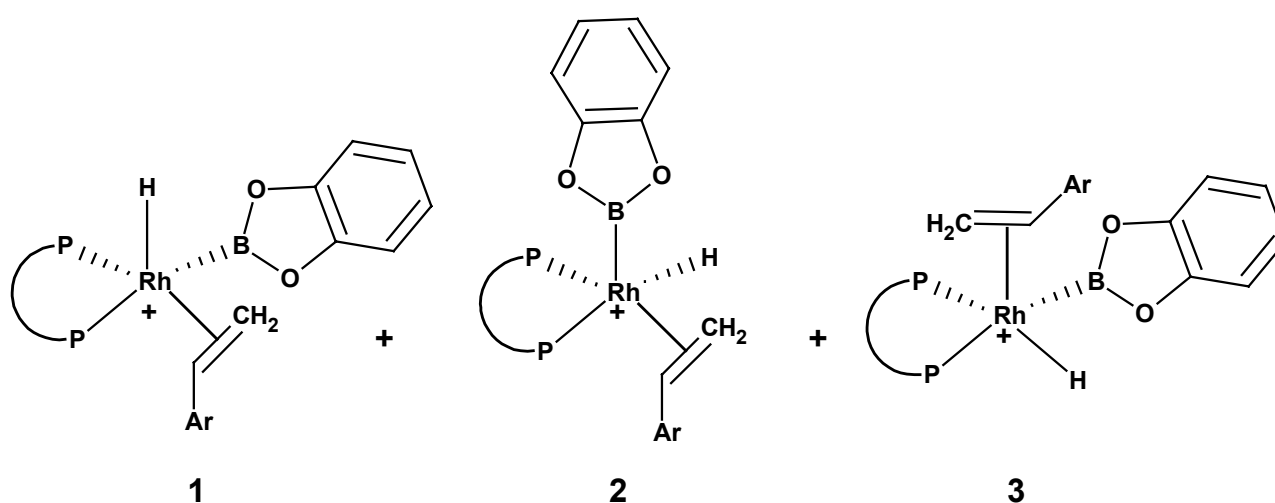
Esquema 7.4.



Per tal de confirmar quina és la natura de l'intermedi clau, Fernández i Segarra van realitzar un estudi a través d'espectroscòpia RMN de l'addició d'estirè i catecolborà sobre el precursor catalític $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{L-L})]\text{BF}_4$, on L-L=(R)-BINAP i (R)-QUINAP. Per l'addició estequiomètrica en *cis* del catecolborà i l'estirè sobre el complex $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{BINAP})]\text{BF}_4$, es poden preveure diferents isòmers (veure Esquema 7.5.).

Els resultats de RMN de ^1H , ^{11}B i ^{31}P , indicaven que l'hidrur està en posició *cis* respecte dos nuclis de fòsfor no equivalents, fet que suggereix la més que probable formació de l'isòmer **1**. A més, la inequivalència dels nuclis de fòsfor podria ser deguda a que mentre un P està en *trans* al catecolboril, l'altre està en *trans* a l'estirè.

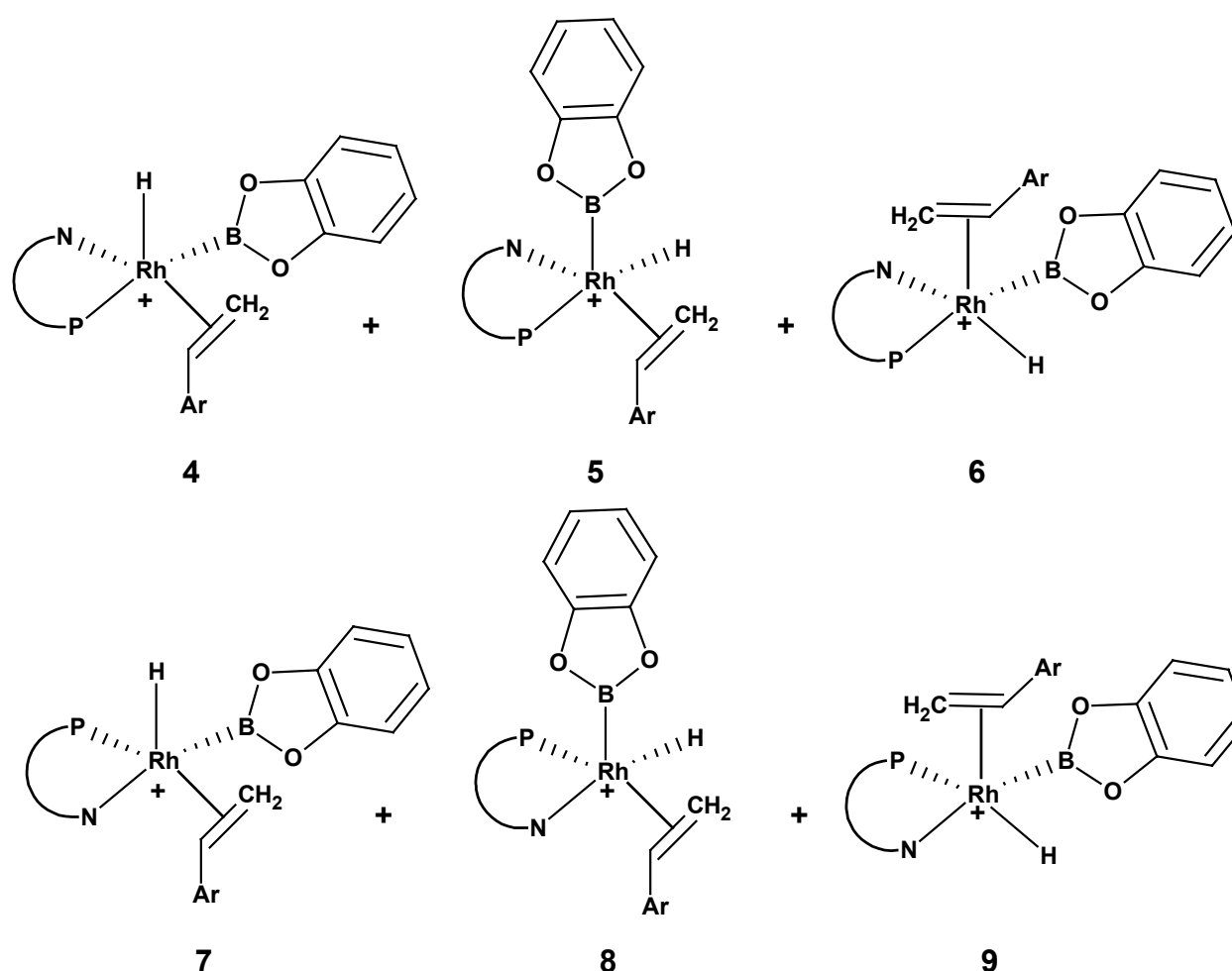
Esquema 7.5.



La natura heterotòpica del lligand P,N fa pensar que l'addició *cis* del catecolborà i l'estirè sobre $[\text{Rh}(\text{COD})((\text{R})\text{-QUINAP})]\text{BF}_4$ pot comportar la formació d'un gran nombre d'isòmers (veure Esquema 7.6).

Fernández i Segarra van seguir l'addició en *cis* del catecolborà i l'estirè sobre el precursor catalític $[\text{Rh}(\text{COD})((\text{R})\text{-QUINAP})]\text{BF}_4$ a través de RMN de ^1H , ^{11}B i ^{31}P en d^8 -THF però no va aparèixer cap senyal associada a l'hidrur en l'espectre de protó.

Esquema 7.6.



El diferent comportament observat després de l'addició del catecolborà sobre $[\text{Rh}(\text{COD})((\text{R})\text{-QUINAP})]\text{BF}_4$ i $[\text{Rh}(\text{COD})((\text{R})\text{-BINAP})]\text{BF}_4$ podria ser degut a la diferent natura dels dos lligands afavorint l'addició oxidant en el segon cas. Tot i que no podem demostrar la formació de cap isòmer en concret en l'addició *cis* del catecolborà i l'estirè sobre $[\text{Rh}(\text{COD})((\text{R})\text{-QUINAP})]\text{BF}_4$, podem

assumir que l'intermedi clau podria ser qualsevol dels dos isòmers **4** i **7**, fent una similitud amb el sistema catalític anàleg, Rh-BINAP. Brown¹⁴ i Chang⁵ han suggerit que molt probablement l'intermedi clau sigui el **4**.

7.3 Estratègia de modelatge

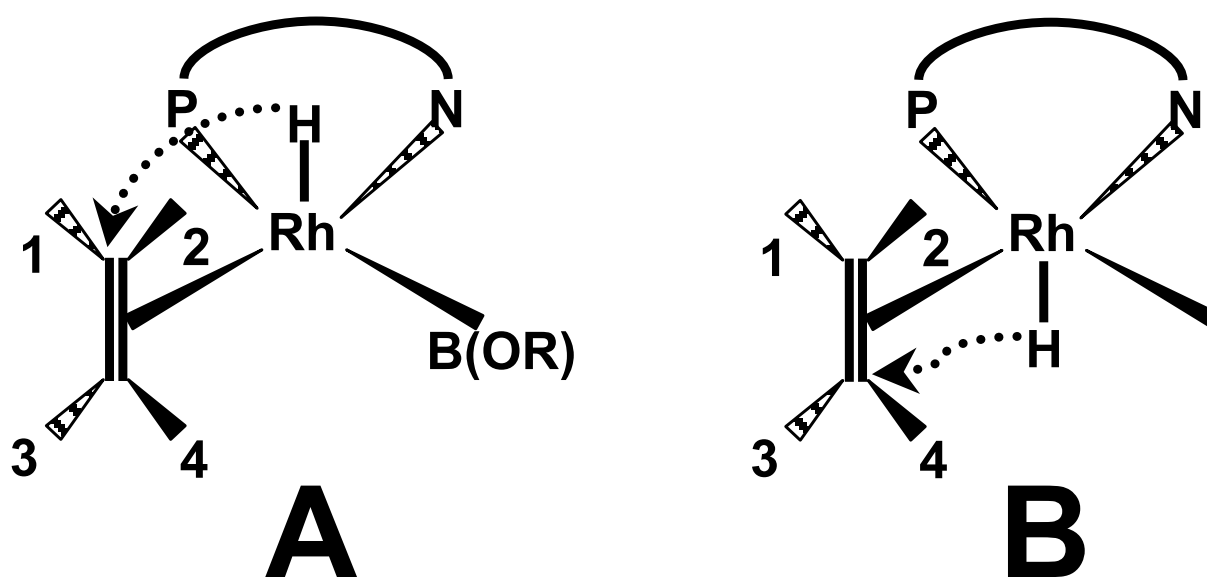
En base als resultats obtinguts en l'apartat anterior, ens vam centrar en el modelatge de l'intermedi tipus **4** per tal de determinar si aquest complex podria ser el responsable de la diastereoselecció. La posició relativa de l'alquè en relació a l'enllaç Rh-H ens porta a considerar diferents isòmers els quals ens porten a diferents productes. Es podria argumentar que la coordinació no ha de ser necessàriament l'etapa que estableixi l'estereodiferenciació i que aquesta podria arribar a ser l'etapa d'inserció. Evans i col.^{17,18} van suggerir que la inserció migratòria de l'alquè sobre l'enllaç Rh-H es donava abans que l'eliminació reductora que implica l'enllaç C-B, però els resultats presentats per Ziegler i col.²⁰ a partir de l'estudi de sistemes model basats en el catalitzador de Wilkinson suggereixen tot el contrari (veure Esquema 7.2). En aquest punt, s'ha de tenir en compte dues coses: d'una banda, el fet que la reacció és molt ràpida (barreres baixes). De l'altra, que l'enantioselectivitat depèn de la temperatura i això ens porta a assumir que la quantitat de cada isòmer és proporcional a la seva energia relativa, tot seguint una distribució de Boltzman. La diferència entre ells prové de les diferents interaccions existents entre el substracte i el catalitzador. En termes de regioselectivitat i enantioselectivitat no importa quin dels dos passos és el primer, si la inserció de l'alquè o l'eliminació reductora. En canvi,

l'estereoquímica del producte final molt probablement ja està determinada en les espècies prèvies intermitges.

L'intermedi clau que hem considerat ha estat un complex pentacoordiant del tipus H-Rh-(P,N)-catecolborà-estirè, on l'estirè està coordinat *trans* respecte la piridina i l'hidrur està en posició apical (veure Esquema 7.7). Es van definir dos possibles isòmers en funció de la posició de l'hidrur: es va anomenar isòmer A aquell que té l'hidrur per la part superior de la piràmide de base quadrada i isòmer B, aquell que el té per la part inferior. De fet, cada isòmer presenta quatre possibilitats d'acord amb les quatre diferents maneres que té l'estirè de coordinar-se. En l'Esquema 7.7, es van anomenar A1 fins A4 les quatre possibles formes que té l'alquè monosubstituit de coordinar-se. Cal destacar que dues d'elles ens porten cap a productes lineals (A1 i A2 o B3 i B4), una cap a un producte ramificat pro-S (A3 o B2) i una cap a un producte ramificat pro-R (A4 o B1).

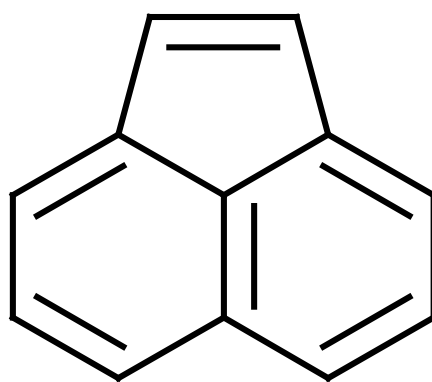
Per exemple, un alquè que no és proquiral com l'acenaftè (Esquema 7.8), reacciona enantioselectivament¹⁴ i tal i com es mostra en l'Esquema 7.9, importa molt la manera com l'alquè es coordina al metall (quatre possibilitats en aquest cas).

Esquema 7.7.



A1 (pro-lineal)	B1 (pro-R)
A2 (pro-lineal)	B2 (pro-S)
A3 (pro-S)	B3 (pro-lineal)
A4 (pro-R)	B4 (pro-lineal)

Esquema 7.8.

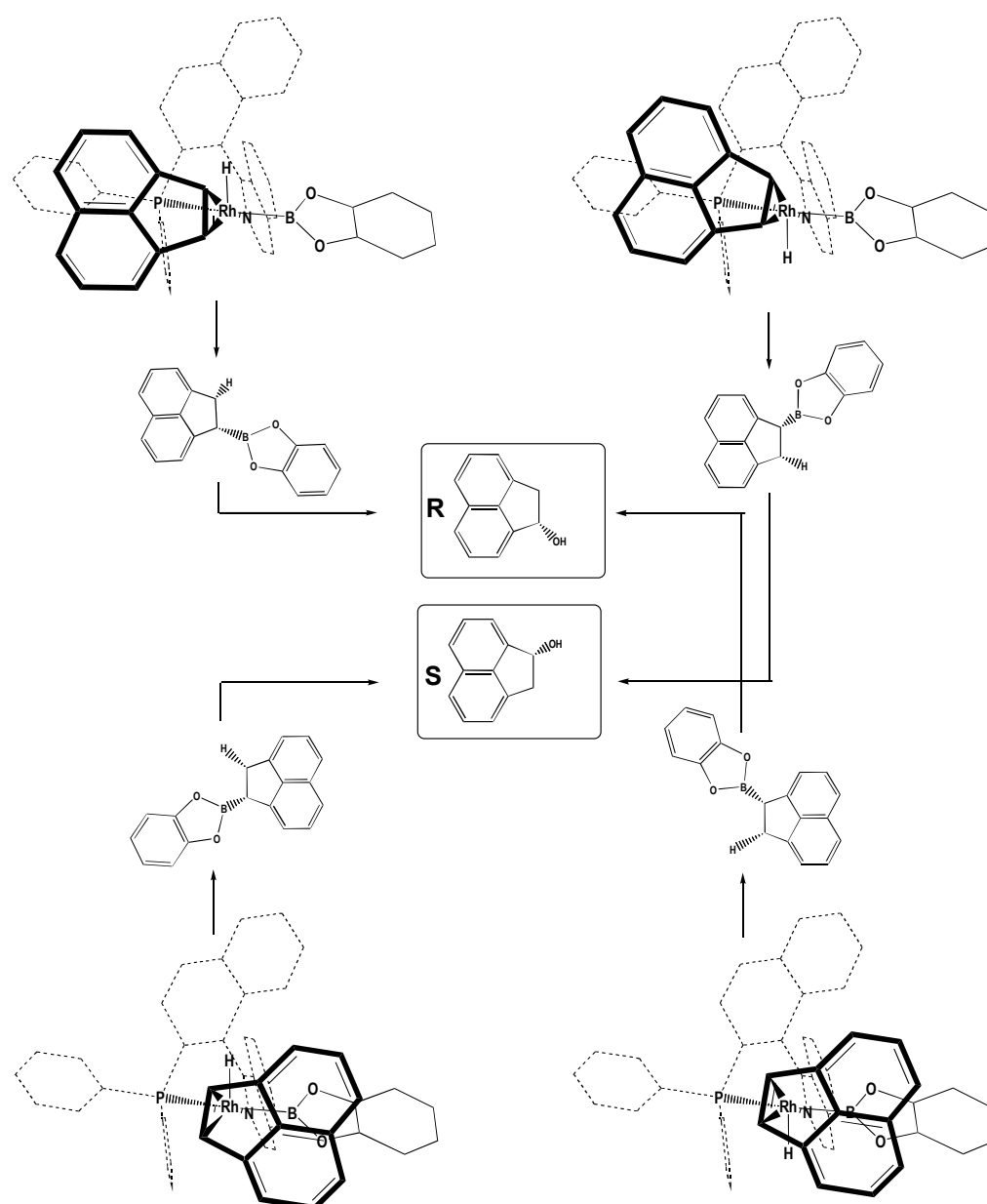


A l'Esquema 7.9, l'acenaftè es coordina al complex tipus 4, H-Rh-QUINAP-catecolboril i està dibuixat en primer pla tot ocupant una

posició basal respecte la piràmide de base quadrada i té l'hidrur en posició apical (veure també l'Esquema 7.3 (b)). L'Esquema 7.9 mostra com cada isòmer ens porta cap a un producte diferent i que cada isòmer presenta interaccions diferents entre l'alquè i el complex de rodi i per tant, podrien presentar estabilitats relatives diferents. Tot i que aquest alquè no és proquiral, la quiralitat s'indueix quan l'alquè es coordina al complex metàl·lic i es dona la inserció. Per tant, la nostra principal hipòtesi de treball serà que l'estereodiferenciació s'origina durant la coordinació de l'alquè i que la determinació dels estats de transició no es necessària en aquest cas.

Tal i com ja s'ha comentat anteriorment, l'enantioselectivitat és molt sensible al lligand i al substracte, per tant s'haurà de tenir en compte un model que reproduïxi el catalitzador el millor possible. La diferència entre els dos lligands P,N, PYPHOS i QUINAP es troba en l'esquelet del lligand, fet que ens porta a pensar que els efectes estèrics poden jugar un paper important. Estudis recents sobre temes relacionats amb el nostre²⁹ han demostrat com el mètode IMOMM³⁰ (MQ/MM) que combina la mecànica quàntica i la mecànica molecular es pot emprar a l'hora d'estudiar els efectes estèrics derivats dels lligands voluminosos a un cost computacional baix.

Esquema 7.9.



Per això, es van utilitzar paràmetres de camp de força per tal de descriure l'esquelet del lligand i els substituents fenil fosfina. Per altra banda, s'ha demostrat que els efectes electrònics són els responsables dels diferents valors d'enantioselectivitat obtinguts per diversos estirens substituïts. Per tal de tenir en compte els efectes electrònics dels substituents de l'estirè, es va descriure l'estirè a nivell MQ. La Figura 7.2 mostra la partició MQ/MM que es va utilitzar en aquest estudi pels

complexos PYPHOS i QUINAP. Per BINAP, es va utilitzar una descripció equivalent a un dels grups fosfina de la QUINAP.

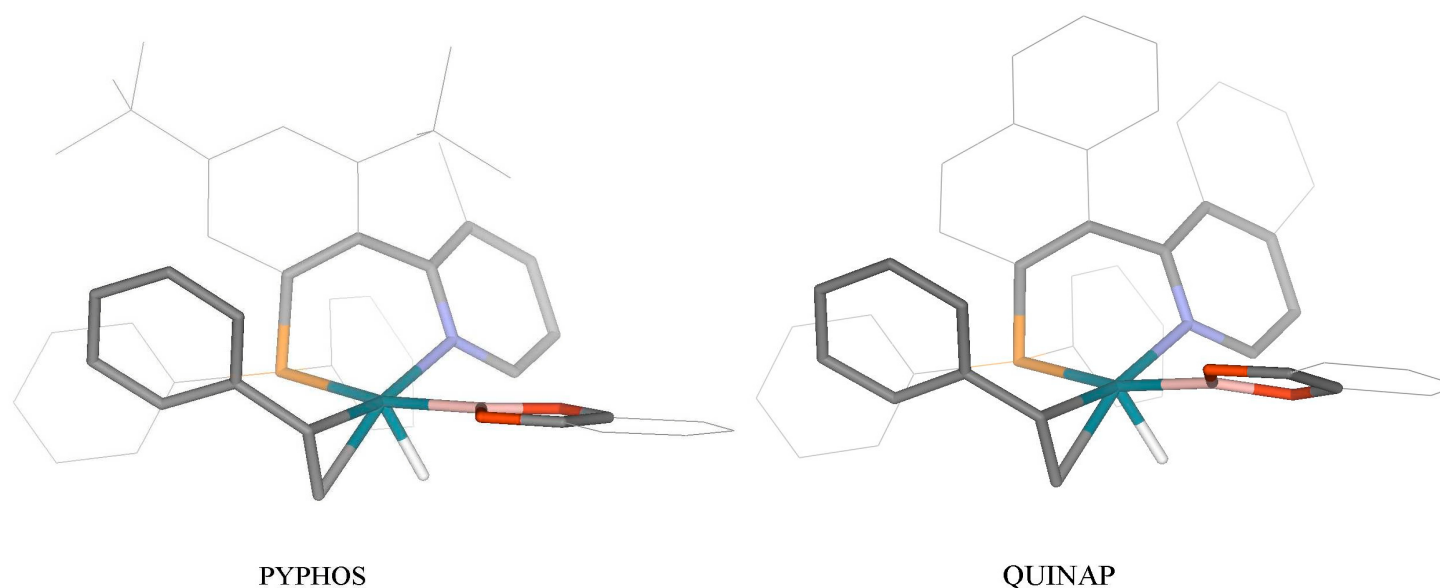


Figura 7.2. Models moleculars que mostren la partició MQ/MM utilitzada en aquest estudi. Els àtoms de la part tractada a nivell MQ estan representats per pals de colors: estirè (gris), Rh (verd), H (blanc), l'esquelet del lligand més el cicle piridínic P(taronja)-N(blau)-C(gris) i el B del catecolborà (rosa) i els O (vermell). Els àtoms inclosos en la part MM estan dibuixats amb línies. Els àtoms d'hidrogen s'han eliminat per fer més entenedor el dibuix

Aquest model (veure els detalls computacionals) reproduïx força bé l'estructura de raigs-X del complex pla-quadrat $\text{PdCl}_2(\text{S-QUINAP})^{24}$. Considerant la partició MQ/MM per la QUINAP i incloent els àtoms de Pd i Cl a la part MQ, les distàncies metall-ligand calculades per aquest complex estan en molt bon acord amb els valors de raigs-X disponibles³¹. Així mateix, també s'aconsegueix reproduir la conformació del lligand. L'angle de torsió entre els dos grups naftil és de 55.8 graus mentre que el valor de raigs-X és de 60. A més, l'apilament $\pi-\pi$ intramolecular entre el substituent fenil fosfina i el naftil-piridina del lligand QUINAP observat

en l'estructura de raigs-X, també és trova a l'estructura que vam calcular.³² Aquest test ens va permetre avaluar la fiabilitat d'aquest mètode. Altres autors³³ han demostrat que aquesta metodologia és vàlida per reproduir altres complexos de metalls de transició on els apilaments $\pi-\pi$ són fonamentals.

En aquest estudi, es va determinar l'estabilitat relativa d'aquests vuit intermedis pels complexos de rodi amb (R)-QUINAP, (R)-PYPHOS i (R)-BINAP quan el *p*-Cl-estirè, l'estirè i el *p*-OMe-estirè eren els substractes i el catecolborà l'agent d'hidroboració. A més, per tal d'aprofundir en la sensibilitat de la reacció d'hidroboració, també es va estudiar l'efecte del pinacolborà com a agent d'hidroboració, la natura del precursor catalític amb un metall com l'iridi i la natura del precursor amb un halur coordinat de més a més sobre el centre metàl·lic.

7.4 PYPHOS *versus* QUINAP

La Figura 7.3 mostra l'estabilitat relativa de diferents isòmers (A1-A4 i B1-B4) per *p*-Cl-estirè, l'estirè i el *p*-OMe-estirè amb el lligand PYPHOS. Per l'estirè, els isòmers amb l'energia més baixa són el B1 i el B2 i els menys estables són A2 i A4. En general, l'hidrur prefereix estar cap a baix (veure Esquema 7.7). Observem la mateixa tendència en els casos del *p*-Cl-estirè i el *p*-OMe-estirè. En tots els casos, els intermedis pro-lineals estan més alts en energia que els intermedis pro-ramificats i les formes més estables són el pro-R B1 i el pro-S B2. La primera conclusió que podem extreure d'aquests resultats és que l'elevada regioselectivitat observada experimentalment amb aquest lligand es deu a

la gran estabilitat dels intermedis pro-ramificats. Pel cas del lligand QUINAP es van observar les mateixes tendències pels isòmers més estables. A més a més, l'isòmer més estable, el B1, ens porta cap al producte observat, l'enantiòmer R.

Aquests resultats justifiquen totalment la diastereoselecció entre els intermedis pro-R i pro-S i mostren com aquesta ja és present en l'intermedi clau.

Cal dir que la diferència entre els isòmers pro-R B1 i pro-S B2, les dues formes més estables, creix a mesura que el caràcter electroatraient dels substituents de l'estirè disminueix (Taula 7.2). Per PYPHOS, aquesta diferència augmentava seguint l'ordre: *p*-Cl-estirè (2.1 kcal.mol⁻¹) < estirè (3.5 kcal.mol⁻¹) < *p*-OMe-estirè (5.2 kcal.mol⁻¹). Per QUINAP, aquesta diferència era lleugerament més gran: *p*-Cl-estirè (2.7 kcal.mol⁻¹) < estirè (4.1 kcal.mol⁻¹) < *p*-OMe-estirè (5.7 kcal.mol⁻¹). Per tots tres substractes, la diferència en l'estabilitat relativa entre B1 i B2 augmentava quan comparàvem PYPHOS amb QUINAP. Aquests resultats poden explicar els valors d' e.e. observats en la hidroboració asimètrica quan la PYPHOS i la QUINAP modifiquen els complexos catiónics de rodi.

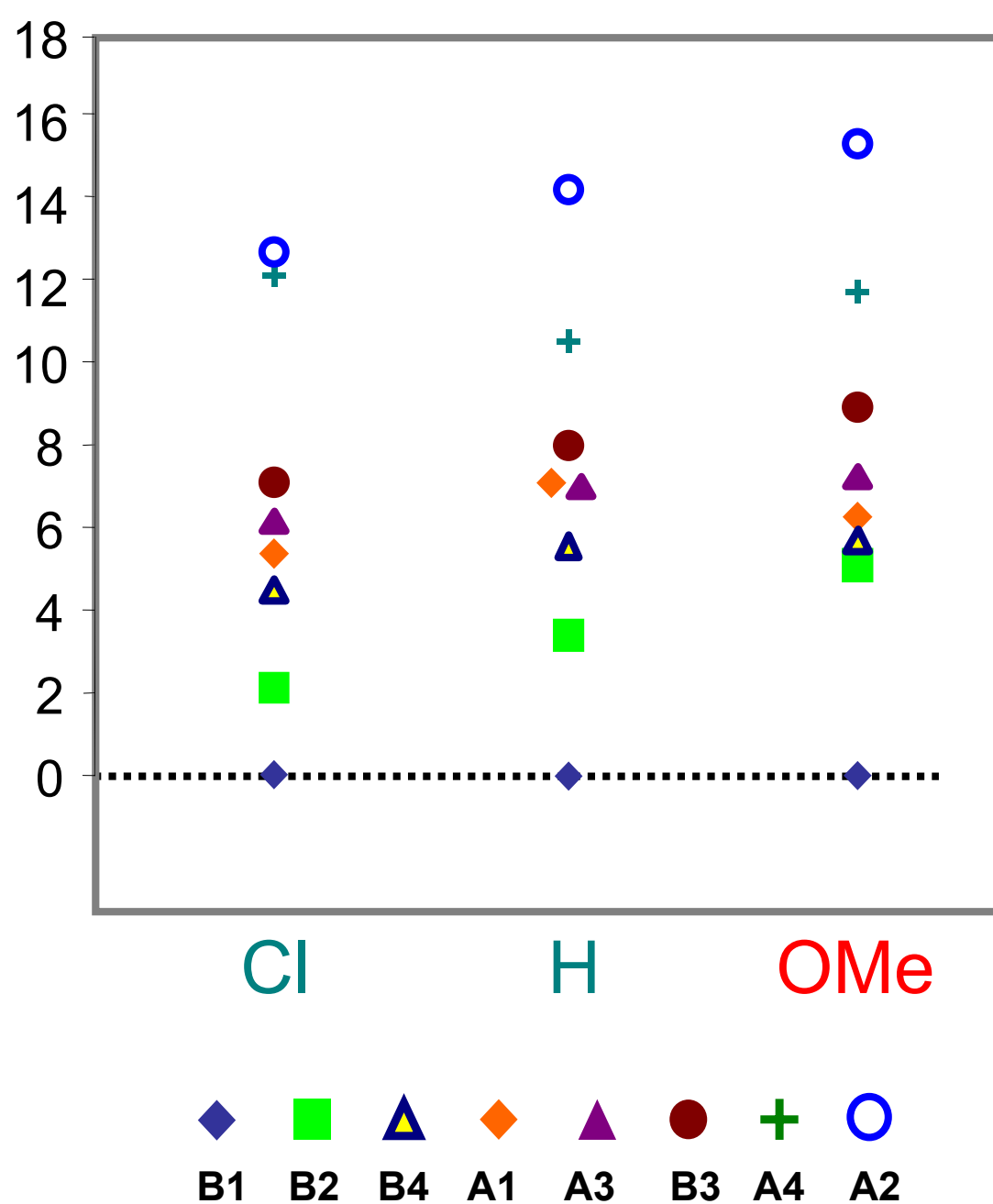


Figura 7.3. Estabilitat relativa (kcal.mol^{-1}) dels isòmers (A1-A4 i B1-B4) per *p*-Cl-estirè (Cl), estirè (H) i *p*-OMe-estirè (OMe) amb PYPHOS

A més, podrien explicar també la influència de la temperatura en la inducció asimètrica. A més diferència energètica entre B1 i B2, més gran és el valor d'e.e. que es pot obtenir a temperatura ambient.

Taula 7.2. Estabilitat relativa (kcal.mol⁻¹) i paràmetres geomètrics (distàncies en Å i angles en graus) dels dos isòmers més estables, B1 i B2 pels lligands PYPHOS i QUINAP i els substractes, *p*-Cl-estirè, estirè i *p*-OMe-estirè

	PYPHOS						QUINAP					
	<i>p</i> -Cl-estirè		estirè		<i>p</i> -OMe-estirè		<i>p</i> -Cl-estirè		estirè		<i>p</i> -OMe-estirè	
	B1	B2	B1	B2	B1	B2	B1	B2	B1	B2	B1	B2
Energia Relativa	0,0	2,1	0,0	3,5	0,0	5,2	0,0	2,7	0,0	4,1	0,0	5,7
contribució MQ	0,0	1,5	0,0	2,9	0,0	4,6	0,0	1,5	0,0	3,0	0,0	4,4
contribució MM	0,0	0,6	0,0	0,6	0,0	0,6	0,0	1,2	0,0	1,1	0,0	1,3
C1-Rh	2,243	2,286	2,252	2,288	2,274	2,295	2,254	2,311	2,258	2,312	2,277	2,330
C2-Rh	2,198	2,204	2,197	2,201	2,186	2,190	2,196	2,198	2,194	2,197	2,190	2,195
C1-C2	1,399	1,400	1,399	1,400	1,402	1,404	1,399	1,400	1,398	1,399	1,401	1,402
Rh-B	2,051	2,046	2,044	2,043	2,044	2,042	2,042	2,038	2,042	2,037	2,066	2,042
Rh-H	1,521	1,527	1,521	1,525	1,521	1,527	1,520	1,532	1,520	1,531	1,523	1,530
P-Rh-N	78,7	79,9	78,3	79,9	78,1	79,8	78,5	79,8	78,4	79,8	78,8	80,3
π_3 distància(R1-R2)	8,230	3,919	8,178	3,899	7,008	3,802	8,162	4,018	8,117	3,992	8,032	3,874
π_2 distància(R2-R3)	4,022	5,191	4,057	5,118	4,107	5,125	3,530	5,309	3,555	5,265	3,640	5,398
π_1 distància(R4-R5)	4,313	4,269	4,277	4,252	4,271	4,254	4,263	4,278	4,253	4,278	4,264	4,296
angle(R1-R2)	59,8	18,5	62,3	23,3	58,9	18,8	47,2	36,8	47,4	36,7	43,4	30,7
angle(R2-R3)	20,0	69,3	22,2	70,6	28,0	68,7	24,4	76,7	24,3	76,4	25,0	76,9
angle(R4-R5)	15,5	12,5	14,5	11,9	13,9	11,7	13,8	11,1	13,3	11,1	12,9	10,1

C1- carboni alquè terminal; C2- carboni alquè substituït

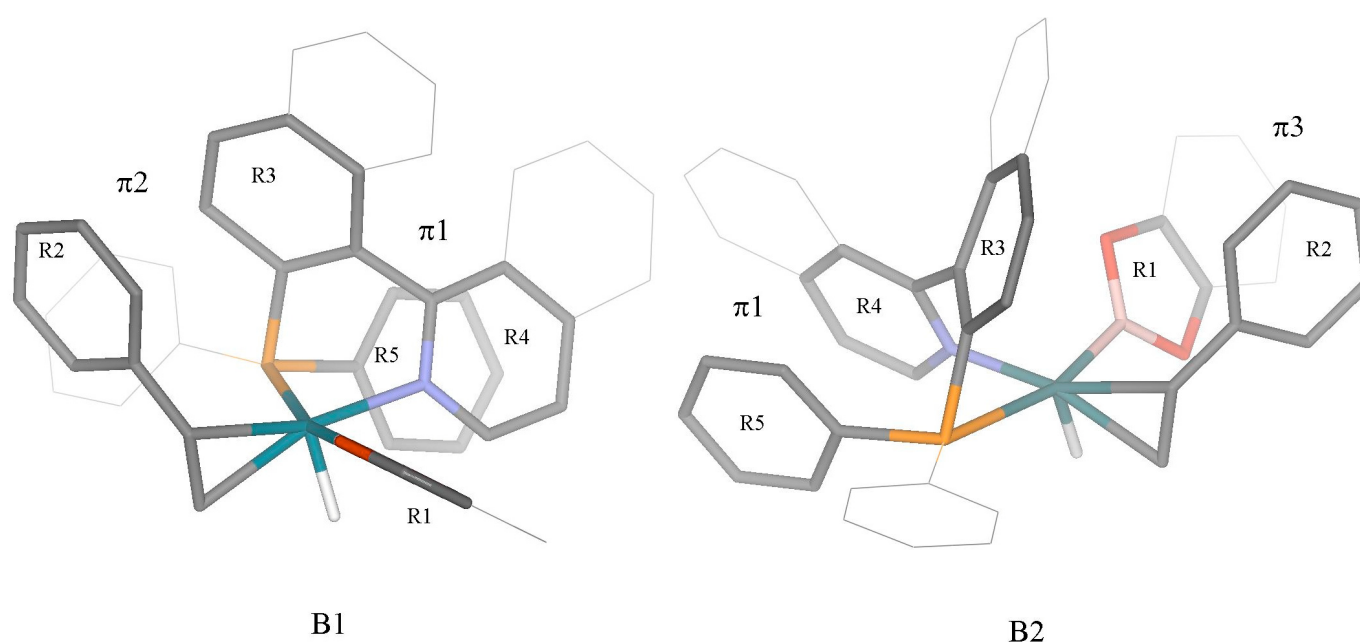
R1- catecolborà; R2- fenil estirè; R3- fenil lligand-P; R4- piridina; R5- fenil fosfina

El mètode IMOMM es basa en un esquema additiu a l'hora de calcular l'energia total del sistema híbrid MQ/MM. Evidentment, el valor de cada component individual de l'energia, E_{MQ} i E_{MM} , depèn molt de la partició MQ/MM escollida, però si aquesta s'escull de forma adequada, aquests components de l'energia ens poden ser molt útils per tal de separar i avaluar els efectes electrònics i estèrics.²⁹ Es van descomposar les energies relatives calculades en les seves respectives components (veure Taula 7.2) i es va observar que en ambdós casos (PYPHOS i QUINAP) les diferències energètiques entre B1 i B2 es trobaven a la part MQ. A més, aquesta contribució, que roman pràcticament constant en els dos lligands, depèn del substracte: *p*-Cl-estirè (~1.5 kcal.mol⁻¹), estirè (~3.0 kcal.mol⁻¹) i *p*-OMe-estirè (~4.5 kcal.mol⁻¹). D'altra banda, la

contribució MM era diferent entre els lligands, però es mantenia constant al llarg de la sèrie de substractes (0.6 kcal.mol⁻¹ per PYPHOS i 1.2 kcal.mol⁻¹ per QUINAP). En altres paraules, tot i tenir en compte les limitacions d'aquest tipus d'anàlisi, sembla que quan es consideren diferents tipus de substractes, la diferència en l'estabilitat relativa entre B1 i B2 té un origen electrònic clar. Si es consideren diferents lligands, la diferència es troba en la contribució MM i podria assignar-se als efectes estèrics.

7.4.1 Anàlisi estructural dels complexos PYPHOS i QUINAP

Els paràmetres geomètrics de la Taula 7.2 indicaven que la geometria dels intermedis és molt similar i només es van trobar petites diferències. En tots els casos, l'enllaç entre el rodi i el carboni de l'alquè terminal (C1) era més llarg que l'enllaç entre el rodi i el carboni de l'alquè substituït (C2). Per ambdós lligands, la presència de substituents electroatraïents redueix la diferència entre els enllaços C1-Rh i C2-Rh. Tot i que els enllaços carboni-rodi mostraven una variació entre les sèries, l'enllaç carboni-carboni de l'alquè no era sensible al substituent de l'alquè ni a la forma de coordinació. Destacar que l'angle diedre entre els dos grups P- i N-naftil per l'intermedi B1 era d'uns 126° per QUINAP i d'uns 121° per PYPHOS.



C1-carboni alquè terminal; C2-carboni alquè substituït
R1- catecolborà; R2- fenil estirè; R3- fenil lligand-P; R4- piridina; R5- fenil fosfina

Figura 7.4. Apilaments π - π en els isòmers B1 i B2 per QUINAP. $\pi 1$ es dona entre una fenil fosfina (R5, Taula 7.2) i l'anell piridínic (R4 Taula 7.2). La $\pi 2$ és la interacció entre el fenil de l'estirè (R2, Taula 7.2) i el fenil del lligand P (R3, Taula 7.2) i la $\pi 3$ correspon a una interacció entre el catecolborà (R1, Taula 7.2) i el fenil de l'estirè (R2, Taula 7.2)

L'anàlisi de les interaccions intramoleculares és més que significatiu. En un gran nombre de casos, les interaccions intramoleculares que involucren anells aromàtics han esdevingut clau en molts processos de reconeixement químic i biològic.³³ Recentment, s'ha demostrat el paper molt important que desenvolupen els apilaments π - π en la determinació estructural acurada d'alguns complexos de pal·ladi, emprant un mètode equivalent al que s'ha emprat en aquest estudi.³⁴ Els darrers i molt recents càlculs d'alt nivell realitzats sobre el dímer de benzè³⁵ mostren tres possibles formes d'interacció: paral·lela, forma de T i quasi paral·lela. Les dues últimes són les que mostren una interacció més forta, aproximadament $2.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$, mentre que l'energia de la interacció en

paral·lel era d'aprox. $1.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Es van analitzar les estructures dels isòmers B1 i B2 en profunditat i es van trobar tres interaccions d'apilament $\pi-\pi$ (veure Taula 7.2 i Figura 7.4). La Figura 7.4 fa referència als complexos amb QUINAP però podem aplicar el mateix esquema als casos amb PYPHOS. La interacció $\pi 1$ (Figura 7.4) és una interacció paral·lela que es troba en ambdós isòmers i consisteix en una interacció fenil-naftil dins del propi lligand, ja observada en altres resultats de raigs-X²⁴ i estructures calculades del complex $\text{PdCl}_2(\text{QUINAP})$. A la Taula 7.2, $\pi 1$ correspon a la distància entre els anells R4 i R5. Els valors recollits d'aquest paràmetre mostraven que pràcticament no varia al llarg de les sèries, fet que indica que sempre trobem aquest tipus d'interacció. En els complexos tipus B1, es va observar una segona interacció, anomenada $\pi 2$, entre el substracte i el lligand. Aquesta interacció, també va ser observada amb anterioritat per Brown i col.²⁴. Les distàncies entre els anells involucrats (distància R2-R3 a la Taula 7.2) eren d'uns 4 \AA en els intermedis B1 Rh-PYPHOS i 3.5 \AA pels intermedis B1 Rh-QUINAP. En els complexos B2, a més de la interacció $\pi 1$, se'n va observar una de nova, anomenada $\pi 3$, entre el substracte i el catecolborà. En tots els casos, la distància entre els anells (R1-R2 a la Taula 7.2) estava dins del petit rang (3.8 a 4.0 \AA), i era lleugerament més llarga en els complexos amb QUINAP que en els de PYPHOS. Per tant, la raó que explica diferència d'estabilitat relativa entre els complexos B1 i B2 podria recaure sobre les diferents interaccions presents entre el substracte i el catalitzador (la interacció $\pi 2$ en els complexos B1 i la $\pi 3$ en els B2).

A més a més, la Taula 7.2 mostra que les interaccions d'apilament $\pi-\pi$ eren sensible als petits canvis en el substracte i en el lligand. Tal i com ja s'ha comentat, la principal diferència entre QUINAP i PYPHOS es va trobar en la interacció π_2 dels complexos B1. Cal recordar que aquest tipus d'interacció és estabilitzant³⁵ i que en el cas del dímer de benzè, la distància d'equilibri entre els centroids dels anells era de 3.8 Å. Els valors de la Taula 7.2 (distància R2-R3) suggereixen que la major proximitat del substracte amb els anells en el cas QUINAP, podria ser la responsable del fet que els complexos B1 fossin més estables amb QUINAP. Ens referim al fet que, en els complexos amb QUINAP, la diferència entre B1 i B2 és més gran que en els complexos amb PYPHOS. En el següent apartat presentarem una anàlisi energètica en profunditat de les diferents interaccions intramoleculares existents en aquests complexos.

També s'han de tenir en compte els complexos B2. La interacció que trobem en els complexos B2 (π_3) no presentava grans diferències entre els complexos QUINAP I PYPHOS tot i que en els complexos amb QUINAP era lleugerament més llarga. Tot i això, en aquest punt s'hauria d'evaluar quin tipus d'interacció és π_3 . El fragment B-O₂-C₂ del catecolborà forma l'anell R1 (veure Figura 7.4) i en aquest punt, no queda gens clar com aquest interacciona amb un fenil. Això ho discutirem en el següent apartat, però ens agradaria destacar que la principal diferència en les geometries dels complexos QUINAP i PYPHOS es troba en la interacció d'apilament π_2 .

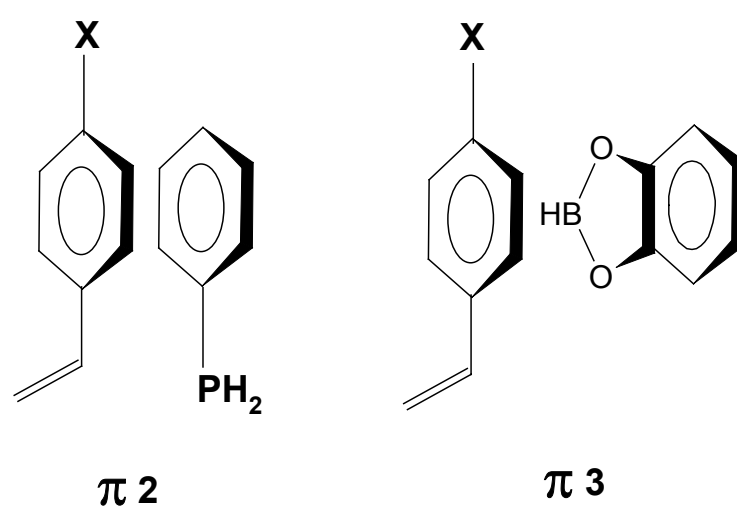
Quan es van canviar les propietats electròniques del substracte (Cl, H, OMe-estirè), es van trobar tendències clares en les interaccions

d'apilament $\pi-\pi$. La interacció $\pi 2$ esdevé menys important quan la natura electroatracient dels substituents de l'estirè disminueix, mentre que en la interacció $\pi 3$ succeeix tot el contrari. Aquestes tendències són les mateixes per ambdós complexos QUINAP i PYPHOS.

7.4.2 Anàlisi energètica

Per a analitzar detalladament el paper de les interaccions $\pi 2$ i $\pi 3$, es va avaluar la força relativa de cadascuna d'elles tot considerant una sèrie de sistemes model. El nostre objectiu no era avaluar quantitativament l'energia de cada interacció sinó que el que es volia investigar era la natura estabilitzadora o desestabilitzadora de les mateixes. Es van construir els sistemes model per semblança amb els dos anells que realment interaccionen en el sistema complet, tal i com es mostra en l'Esquema 7.10, tot tenint en compte la mateixa orientació relativa que tenen en el sistema real.

Esquema 7.10



Cada grup es va tractar al mateix nivell de càlcul que el descrit a la Figura 7.2. En el cas de la interacció π_2 , el grup del lligand es va modelar considerant una molècula simple fenilfosfina, tot posant el fenil a la part MM i el PH_3 a la part MQ. Els tres substractes (*p*-Cl-estirè, estirè i *p*-OMe-estirè) es van posar totalment al nivell MQ.

El catecolborà, que participa en la interacció π_3 , també es va incloure, però es va descriure MQ/MM, de la mateixa manera que en el sistema real (veure Figura 7.2). D'aquesta manera, es va optimitzar la geometria dels dímers que simulen les interaccions π_2 i π_3 i es va avaluar l'energia d'interacció (EI) pels tres tipus de substractes. Emprant aquesta estratègia es van avaluar els efectes electrònics induïts pel substrate en les interaccions d'apilament $\pi-\pi$.

Taula 7.3. Energia d'interacció (EI) en kcal.mol⁻¹, distància entre els centroids dels anells (d) en Å, angle entre els plans dels anells (α) per les interaccions π_2 i π_3 en els sistemes model. En π_3 , Eisp correspon a l'energia d'interacció calculada exactament a la mateixa geometria que té el dímer en el sistema real

X	π_2			π_3			
	EI	d	α	EI	d	α	Eisp
OMe	-3.9	3.314	9.7	0.2	4.641	17.5	16.3
H	-4.6	3.539	13.3	-0.2	4.525	21.5	15.4
Cl	-5.1	3.375	9.9	-0.7	4.661	18.7	14.2

Per a π_2 , l'energia d'interacció EI tenia un valor negatiu (Taula 7.3), és a dir, era una interacció estabilitzant que incrementava seguint l'ordre següent: *p*-OMe-estirè < estirè < *p*-Cl-estirè. Les distàncies entre

els centroids dels anells (3.4 Å de mitja) eren molt similars als valors calculats pels complexos B1 amb QUINAP. El fet que en els complexos Rh-QUINAP la distància entre els anells sigui més curta (3.5 Å) que en els complexos Rh-PYPHOS (4.1 Å), mostra com la interacció π_2 és més forta, afegint cert grau d'estabilització extra. Si comparem QUINAP amb PYPHOS, la diferència més gran en l'estabilitat relativa dels complexos B1 i B2 podria ser deguda a l'estabilització dels complexos B1 en el cas QUINAP, la qual no es dona de forma tant significativa amb PYPHOS. Coneixent la mobilitat restringida de l'estirè coordinat al rodi i el fet que els dos lligands comparteixen característiques estructurals similars, pensem que el lligand QUINAP adopta una conformació que afavoreix una major proximitat entre el lligand i el substracte que estabilitza més l'intermedi B1.

Ara volem analitzar els efectes electrònics que indueixen els substituents de l'estirè. Les dues interaccions d'apilament $\pi-\pi$ es veien afectades pels canvis en les propietats electròniques de l'anell fenil. En la interacció π_2 i tal i com ja s'ha comentat, EI augmenta en l'ordre *p*-OMe-estirè < estirè < *p*-Cl-estirè, que és exactament el mateix ordre, però oposat al de l'estabilitat relativa dels intermedis B1 i B2. Les propietats de la interacció π_3 eren diferents de les de la interacció π_2 . La Taula 7.3 mostra que la EI entre l'estirè i el catecolborà era repulsiva per *p*-OMe-estirè i una mica atractiva per l'estirè i *p*-Cl-estirè. Tot i això, la distància d'equilibri entre els centroids dels anells en els sistemes model (4.6 Å de mitja) era més llarga que la mateixa en els complexos B2, per tant es va avaluar EI per la interacció π_3 a la mateixa configuració dels complexos B2 amb QUINAP (EI_{sp} a la Taula 7.3). A aquestes distàncies

més curtes, la interacció π_3 era clarament repulsiva i incrementava en l'ordre *p*-OMe-estirè > estirè > *p*-Cl-estirè. Recordem al lector que la interacció π_3 desestabilitza els complexos B2. Els substituents electroatraïents incrementen la força atractiva de la interacció π_2 i estabilitza més el complex B1 i a més, disminueixen la força repulsiva de la interacció π_3 , desestabilitzant lleugerament els complexos B2. Els efectes electrònics jugaven papers oposats en termes d'incrementar la diferència en l'estabilitat relativa dels intermedis B1 i B2. Tot i això, si es consideren ambdues interaccions al mateix temps, sembla que la π_3 contribueix més que la π_2 a la diferència entre els substituents de l'estirè i també, a maximitzar la desestabilització del complex B2 amb *p*-OMe-estirè.

En aquest apartat, s'han identificat i analitzat les interaccions intramoleculares entre el substrate, el lligand i el catecolborà. Les interaccions d'apilament $\pi-\pi$, els efectes estèrics induïts pels lligands i les propietats electròniques del substrate afectaven l'estabilitat relativa dels intermedis clau i l'estereoselectivitat de forma diferent. L'intermedi més estable de tots, el B1, s'estabilitza gràcies a una interacció (π_2) entre el substrate i el lligand, mentre que B2 es desestabilitza gràcies a una interacció entre el substrate i el catecolborà. En aquest sentit, tant el lligand com l'agent d'hidroboració són responsables de l'estereoinducció. Això està completament d'acord amb els resultats experimentals de Fernández i Segarra. Per tant, l'estereodiferenciació s'origina per la interacció d'aquests dos grups amb el substrate.

7.5 BINAP

La hidroboració emprant $[\text{Rh}(\text{COD})((\text{R})\text{-BINAP})]\text{BF}_4$ produeix un e.e. d'un 57% (veure Taula 7.1). En aquest cas, si apliquem la mateixa hipòtesi que s'ha fet servir per QUINAP i PYPHOS, hauríem d'esperar que la diferència en estabilitat relativa dels dos isòmers més estables fos petita, més petita que el valor més baix obtingut per PYPHOS. En el cas dels complexos amb BINAP i estirè, es van considerar 8 intermedis diferents, els vuit ja considerats amb anterioritat (veure Esquema 7.7).

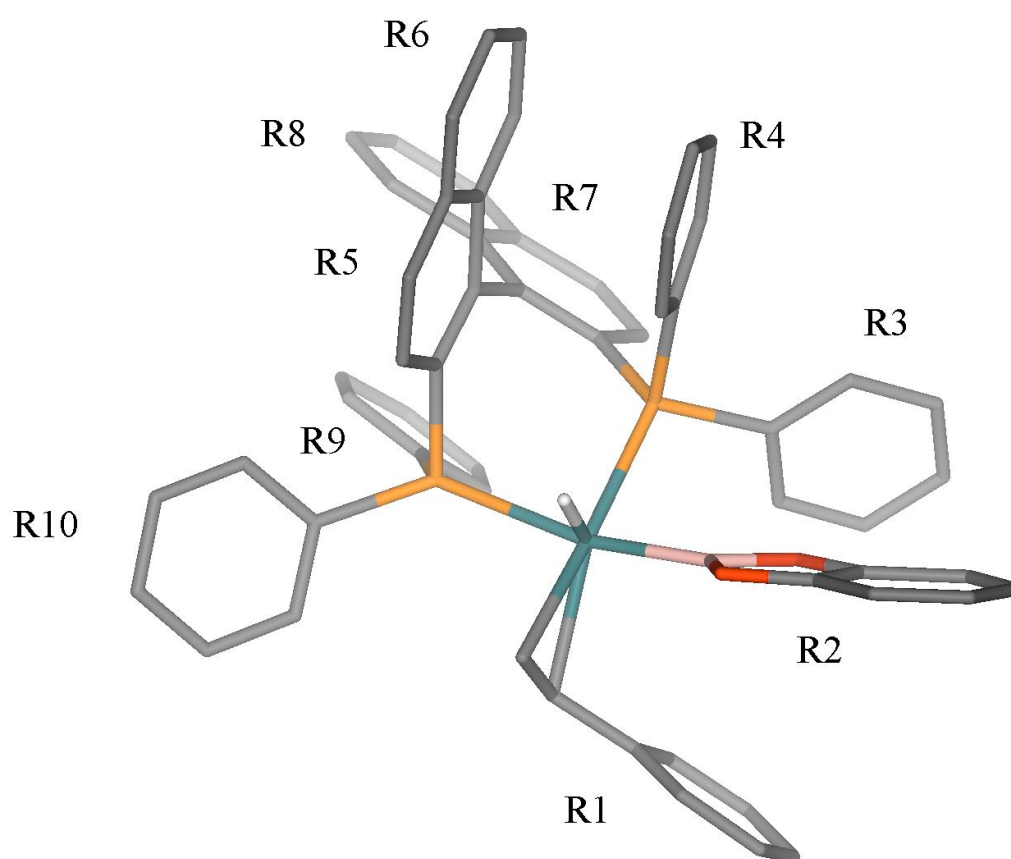


Figura 7.5. Estructura molecular del complex A4 BINAP. Els àtoms d'hidrogen s'han eliminat per més claredat

La Figura 7.5 mostra un dels mínims obtinguts, l'intermedi A4 i el sistema numèric emprat per definir els diferents anells. Els resultats que es troben a la Taula 7.4 són dels isòmers que estan per sota d'una diferència energètica de 3 kcal.mol⁻¹ respecte el més estable. L'isòmer més estable era l'intermedi pro-R B1, que està d'acord amb els resultats experimentals i amb els nostres resultats obtinguts pels lligands P,N. A més a més, el segon intermedi més estable era el A3, un intermedi pro-S que només està 0.3 kcal.mol⁻¹ per sobre de B1. Aquesta diferència tant petita indica que hi ha molt poca estereodiferenciació, fet que està totalment d'acord amb el valor baix d'e.e. obtingut amb aquest lligand. Es van trobar cinc intermedis per sobre del més estable amb unes diferències no superiors a 3 kcal.mol⁻¹. Cal esmentar que els complexos amb BINAP també presenten interaccions d'apilament $\pi-\pi$. Entre les distàncies entre els centroids dels anells, podem identificar clarament els apilaments intra-lligand (4-5,6) i (9-7,8) que també es troben en altres estructures de raigs-X^{3a,d} de complexos amb BINAP. Són interaccions substrate-lligand, substrate-catecolborà i interaccions catecolborà-lligand.

Finalment, volem recalcar que quan es van comparar l'estructura de l'intermedi més estable per QUINAP i PYPHOS, es va trobar que l'angle diedre entre els grups P- i N-naftil era 126° per QUINAP i 121° per PYPHOS. En el cas de la BINAP, es va trobar que l'angle diedre entre els grups naftil era de l'ordre de 111°. Per tant, trobem una molt bona correlació entre l'angle diedre i l'e.e. (QUINAP 88%, PYPHOS 70% i BINAP 57%). Quan més gran és l'angle diedre, més gran és l'e.e.

Taula 7.4. Energies relatives (kcal.mol⁻¹), paràmetres geomètrics, distàncies entre anells i angles entre anells (Å, graus) per alguns complexos BINAP

producte	BINAP					
	B1	A3	A4	B3	B2	A1
	R	S	R	lineal	S	lineal
Energia Relativa	0,0	0,3	2,4		2,6	2,7
contribució QM	0,0	-0,3	0,5	1,4	-0,1	3,0
contribució MM	0,0	0,6	1,9	1,0	2,7	-0,3
C1-Rh	2,312	2,352	2,363	2,415	2,303	2,272
C2-Rh	2,269	2,265	2,253	2,268	2,262	2,395
C1-C2	1,391	1,389	1,393	1,388	1,392	1,388
Rh-B	2,054	2,044	2,051	2,066	2,061	2,047
Rh-H	1,523	1,525	1,536	1,547	1,526	1,530
P-Rh-P	86,4	84,7	85,2	84,0	86,0	86,5
Distància anells						
1,3						4,614
1,4		4,604		4,587		
1,5	5,171					
1,10	5,342					
2,3	3,999				4,026	
4,5	3,571	3,495	3,487	3,433	3,447	3,764
4,6	3,924	3,949	3,955	3,965	4,004	3,916
7,9	3,629	3,630	3,631	3,573	3,662	3,615
8,9	3,948	3,924	3,954	4,096	3,876	4,040
angle anells						
1,3						8,0
1,4		34,3		31,9		
1,5	61,9					
1,10	37,0					
2,3	36,1				35,1	
4,5	6,1	8,0	6,5	7,7	7,2	5,6
4,6	6,4	7,8	6,4	8,1	7,8	5,0
7,9	7,0	7,3	7,0	7,3	7,4	7,3
8,9	6,8	6,6	6,3	7,3	7,3	6,3

7.6 El paper de l'agent d'hidroboració

A l'hora d'ampliar el nostre estudi pel que fa a l'agent d'hidroboració, vam suggerir a la part experimental la utilització del pinacolborà ja que a l'igual que el catecolborà, forma un anell de cinc membres però té un impediment estèric molt més gran. El pinacolborà no és pla degut a la presència dels grups metil. Així, Fernández i Segarra van utilitzar aquest compost com a agent d'hidroboració. En general, es va observar com el catalitzador $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{S})\text{QUINAP}]\text{BF}_4$ donava excessos enantiomèrics més grans quan s'utilitzava el catecolborà enlloc del pinacolborà, 88% i 73%, respectivament. Aquesta tendència també s'observava al modificar el caràcter electrònic de l'alquè. Sorprenentment, quan el complex de rodi es modifica amb el lligand (S)-BINAP, es va observar un canvi en la configuració absoluta del producte quan es substitueix el catecolborà pel pinacolborà, 57% (S) i 18% (R), respectivament. A partir d'aquest resultat es va estudiar la reacció tot modificant el caràcter electrònic de l'estirè i es va observar el mateix comportament.

Seguint la mateixa metodologia emprada en apartats anteriors, es van considerar tots els vuit possibles isòmers (A1-A4; B1-B4) pels intermedis clau QUINAP/estirè/catecolborà (ja considerats anteriorment) i QUINAP/estirè/pinacolborà i pels mateixos amb BINAP. La Taula 7.5 mostra l'estabilitat relativa de les formes més estables (B1 i B2) pel sistema catalític H-Rh-(QUINAP)-borà-estirè i (B1 i A3) pel sistema H-Rh-(BINAP)-borà-estirè. Comparant el catecolborà amb el pinacolborà, en el cas de la QUINAP, la diferència entre els

isòmers pro-R B1 i pro-S B2 disminueix, (de 4.1 a 1.9 kcal.mol⁻¹, respectivament). Aquest resultat podria explicar el descens dels valors d'e.e. observat quan es canvia un agent d'hidroboració per l'altre.

En els punts 7.4.1 i 7.4.2, vam descriure les interaccions d'apilament π - π presents en els complexos B1 i B2 del tipus H-Rh-QUINAP-catecolborà-estirè. Vam mostrar com l'isòmer B1 s'estabilitzava gràcies a la interacció π_2 i que l'isòmer B2 es desestabilitzava per culpa de la interacció π_3 , una interacció entre el substrate i el catecolborà. En el cas que aquí ens ocupa, l'isòmer B2 del sistema H-Rh-QUINAP-pinacolborà-estirè presentava una nova interacció, anomenada H(Me)-R2, 3.125 Å (Taula 7.5), entre el substrate i un grup metil del pinacolborà. Aquest tipus d'interacció estabilitzant va ser calculada en un estudi recent per Tanabe i col.³⁵ i pel cas del dímer benzè-etilè, la distància d'equilibri era de 3.6 Å.

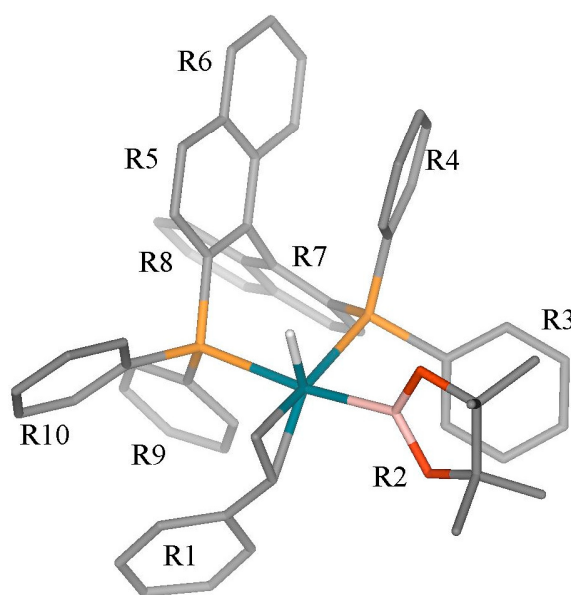


Figura 7.6. Estructura molecular del complex H-Rh-BINAP-pinacolborà-estirè, A3. Els àtoms d'hidrògen s'han eliminat per més claredat

Quan canviem el catecolborà pel pinacolborà, l'isòmer B2 s'estabilitza gràcies a aquesta nova interacció, H(Me)-R2. En aquest sentit, l'agent d'hidroboració és el responsable de l'estereoinducció. Això està totalment d'acord amb el descens dels valors d'e.e. i de la regioselectivitat observats experimentalment.

Taula 7.5. Energia relativa i paràmetres geomètrics pels isòmers més estables per diferents sistemes amb estirè, catecolborà i pinacolborà pels lligands QUINAP i BINAP. Energies en kcal.mol⁻¹. Distàncies en Å i angles en graus

QUINAP						
	Rodi / estirè / catecolborà		Iridi / estirè / catecolborà		Rodi / estirè / pinacolborà	
	B1	B2	B1	B2	B1	B2
Producte	R	S	R	S	R	S
Energia relativa	0,0	4,1	0,0	2,5	0,0	1,9
distància R1-R2	-	3,992	-	4,647	-	-
distància R2-R3	3,555	-	3,560	-	3,410	-
distància H(Me)-R2	-	-	-	-	-	3,125
angle R1-R2	-	36,7	-	33,3	-	-
angle R2-R3	24,3	-	24,3	-	-	-
BINAP						
	Rodi / estirè / catecolborà		Rodi / estirè / pinacolborà			
	B1	A3	A3	B1		
Producte	R	S	S	R		
Energia relativa	0,0	0,3	0,0	0,2		
distància anells						
1,4	-	4,604	4,484	-		
1,5	5,171	-	-	5,127		

A la Figura 7.6 podem veure l'estructura de l'intermedi A3 pel cas amb BINAP. Els resultats obtinguts pel dos isòmers més estables (B1 i A3) es presenten a la Taula 7.5. En el cas H-Rh-BINAP-catecolborà-estirè, l'isòmer més estable és l'intermedi B1 mentre que pel mateix cas

amb pinacolborà, H-Rh-BINAP-pinacolborà-estirè, l'isòmer més estable és l'intermedi pro-S A3. Tot i que les diferències energètiques són molt petites, aquestes reproduïxen bé les tendències observades experimentalment pel que fa a la inversió de l'enantioselectivitat.

7.7 El paper del metall

La reacció d'hidroboració no està limitada només als complexos de rodi¹⁶. Un estudi recent realitzat amb complexos de rodi i iridi³⁶, ens va portar a pensar que el sistema Ir-BINAP podria ser un bon catalitzador per la hidroboració de vinilarens. Fernández i Segarra van utilitzar el complex $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{S})\text{-BINAP}]\text{BF}_4$ en les mateixes condicions per la catàlisi que el sistema amb rodi i la conversió va ser total però no hi va haver enantioselectivitat (valors < a 5%) i la regioselectivitat només va ser del 30% .

Per tal de racionalitzar la baixa selectivitat mostrada pels complexos amb iridi, vam decidir estendre el nostre estudi teòric als sistemes $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{R})\text{-QUINAP}]\text{BF}_4$. Recentment han estat proposats dos cicles catalítics basats en dades experimentals³⁶ i estudis teòrics³⁷, que mostren com el pas on es produeix l'enantiodiferenciació en la catàlisi amb iridi involucra la inserció migratòria de Ir-B, mentre que en cas del complex amb rodi involucra la inserció migratòria Rh-H. Nosaltres vam observar una diferència important en l'estabilitat relativa dels isòmers quan el substracte es coordina als complexos d'iridi(I) o bé als de rodi(I). La Taula 7.5 mostra com la diferència entre els isòmers pro-R B1 i pro-S B2 disminueix quan l'àtom de rodi es substitueix pel d'iridi. Aquests

resultats expliquen els valors baixos d'e.e. observats experimentalment. La diferència més important entre les estructures amb rodi i les estructures amb iridi la trobem en l'isòmer B2. En aquest isòmer, la distància de la interacció π_3 augmenta de 3.992 Å (rodi) a 4.647 Å (iridi). En l'apartat 7.4.2, vam presentar una anàlisi energètica per les interaccions π_2 i π_3 . Per la interacció π_3 , la distància d'equilibri entre els centroids dels anells en els sistemes model era de 4.6 Å. Vam demostrar que, a aquesta distància, la interacció π_3 era menys repulsiva que a una distància més curta, tal i com passa amb el complex de rodi. Per aquesta raó, en el cas amb iridi, l'isòmer B2 és més estable que el seu homòleg amb rodi i la diferència entre les energies relatives dels isòmers B1 i B2 és més petita. Aquest resultat està d'acord amb les tendències experimentals i mostra com al canviar el volum del centre metàl·lic, es poden induir canvis en les interaccions intramoleculares i per tant modificar els valors d'e.e.

7.8 El paper del clorur coordinat

Sabent que tant la regio- com l'enantioselectivitat de la hidroboració dels alquens depenen molt de les característiques estructurals del catalitzador, es va pensar que seria molt interessant modificar-lo, afegint-li un clorur a l'esfera de coordinació per tal d'augmentar la congestió estèrica, tot obtenint un sistema amb càrrega neutra.

Així, Fernández i Segarra van realitzar un estudi comparatiu de la hidroboració asimètrica de vinilarens amb $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{S})\text{-QUINAP}]\text{BF}_4$ i

amb $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2/2\text{eq.}(\text{S})\text{-QUINAP}$. Van observar com els complexos catalítics neutres resultants tenien una influència favorable sobre l'enantioselectivitat fins assolir, valors d'e.e. del 94%, mentre que sense clorur eren del 88%.

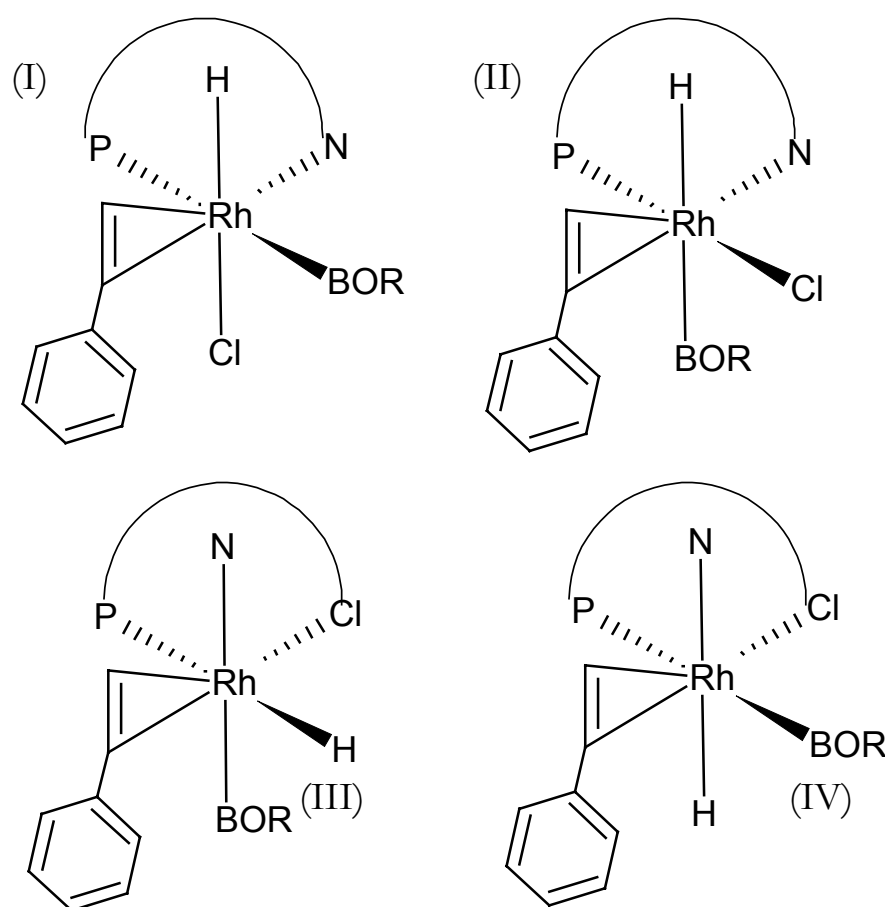


Figura 7.7. Esquelet de tots els isòmers del tipus H-Rh-Cl-QUINAP-borà-*p*-Cl-estirè considerats en aquest treball

El paper dels sistemes neutres es va testejar amb diversos tipus de vinilarens. En tots els casos, amb alquens amb grups atraïents i també amb grups donadors, l'ús d'un sistema neutre incrementava l'enantioselectivitat amb valors des del 91.5% (*p*-F-estirè) fins al 96% (*p*-OMe-estirè). Aquesta tendència s'observa molt clarament en la hidroboració amb alquens deficients d'electrons com el *p*-CF₃-estirè, on

l'increment de l'enantioselectivitat va des del 38% amb el complex catiònic fins al 66% amb el sistema neutre.

Des d'un punt de vista teòric, cal ressaltar que en aquest cas, no podíem considerar les mateixes aproximacions utilitzades en els apartats anteriors ja que quan es coordina un clorur, el nou sistema catalític presenta una estructura hexacoordinada diferent a les estudiades prèviament. Vam considerar més de vint isòmers diferents per tal de trobar l'estructura més estable i explorar una part important de l'espai de les configuracions. La Figura 7.7 mostra esquemàticament l'esquelet de tots els intermedis considerats aquí.

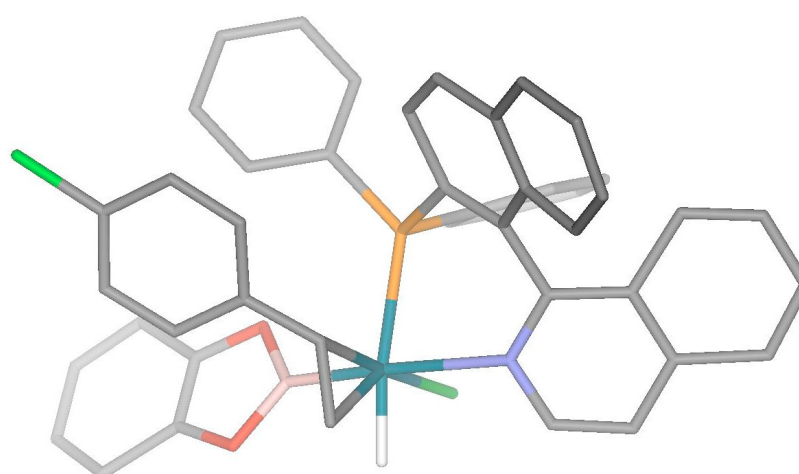


Figura 7.8. Isòmer més estable dels complexos hexacoordinats tipus H-Rh-Cl-QUINAP-borà-*p*-Cl-estirè

Primerament vam definir isòmers on l'estirè està en *trans* a la piridina i l'hidrur en *trans* al clorur. Tenint en compte les quatre possibles maneres de coordinació de l'estirè i l'intercanvi de posicions entre l'hidrur i el clorur, vam tenir en compte 8 isòmers del tipus (I). Els del segon tipus (II) també tenen l'estirè en *trans* a la piridina però aquí, el clorur està en *cis* a l'hidrur. Els del tercer tipus (III) tenen l'estirè *trans* al

clorur i l'hidrur *trans* al grup fosfina i els de l'últim tipus (IV) tenen l'estirè *trans* al clorur i l'hidrur *trans* a la piridina. La forma més estable de totes les calculades és l'isòmer B1/tipus III (veure Taula 7.6 i Figura 7.8), un intermedi que ens porta fins a un producte R. El segon i el tercer isòmers més estables ens porten a un producte lineal i a un producte S, respectivament.

Taula 7.6. Estabilitat relativa i alguns paràmetres geomètrics pels isòmers més estables pels sistemes H-Rh-Cl-QUINAP-catecolborà-*p*-Cl-estirè. Energies en kcal.mol⁻¹. Distàncies en Å i angles en graus

tipus d'isòmer	III	I	III	III	IV	I	IV	IV	III	IV	I
conformació estirè	B1	A1	B2	B4	A2	A3	A1	A4	B3	A3	B1
producte	R	lineal	S	lineal	lineal	S	lineal	R	lineal	S	R
Energia relativa	0,0	2,0	2,3	2,5	4,1	4,4	4,4	6,4	6,6	6,7	7,7
contribució MQ	0,0	3,3	2,1	1,2	4,7	5,4	2,9	3,9	3,9	5,1	8,5
contribució MM	0,0	-1,3	0,2	1,3	-0,6	-1,0	1,6	2,6	2,7	1,6	-0,8
distància (R2-R3)	4,490	4,735	4,854								
distància (R2-R3')		4,881									
angle (R2-R3)	44,9	28,6	33,23								
angle (R2-R3')		43,4									
tipus d'isòmer	I	I	I	II	I	I	II	II	II	II	II
conformació estirè	B3	A4	A2	B3	B4	B2	A3	B2	B4	B1	A2
producte	lineal	R	lineal	lineal	lineal	S	S	S	lineal	R	lineal
Energia relativa	7,8	8,3	9,2	9,7	12,1	12,5	17,3	17,9	19,8	20,2	26,8
contribució MQ	12,4	6,4	7,0	18,1	11,7	10,9	17,5	20,6	22,8	23,5	20,2
contribució MM	-4,6	1,9	2,2	-8,4	0,4	1,6	-0,2	-2,7	-3,0	-3,3	6,6

Cal destacar que, en general, les estructures del tipus I i II són menys estables que les del tipus III i IV tot i que l'isòmer I/A1 és el segon més estable. Analitzant les contribucions MQ i MM de les energies relatives, les dades de la Taula 7.6 indiquen que la major diferència entre

elles es troba en la contribució MQ, és a dir, la part de la molècula que té en compte les diferències que es produeixen en l'esfera de coordinació del rodi. En l'isòmer I/A1, la contribució MM és estabilitzant. Una anàlisi de la geometria ens mostra com hi ha dues interaccions d'apilament $\pi-\pi$.

Destacar que un cop més, els resultats obtinguts amb aquesta aproximació justifiquen, almenys qualitativament, els resultats experimentals.

7.9 Conclusions

Un estudi espectroscòpic de l'addició de l'estirè i el catecolborà sobre el precursor catalític $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{L-L})]\text{BF}_4$, on L-L=(R)-BINAP i (R)-QUINAP va mostrar evidències de l'estructura dels intermedis que podrien estar involucrats en el cicle catalític. A partir d'aquesta evidència i emprant càlculs DFT i estratègies MQ/MM, es va estudiar l'origen de la regio- i l'enantioselectivitat de la reacció d'hidroboració catalitzada per complexos de rodi i el paper dels efectes estèrics i electrònics del lligand i el substrate. L'acord entre els resultats presentats en aquest treball i les tendències experimentals és excel·lent. Per ambdós complexos QUINAP i PYPHOS, els intermedis més estables han estat els pro-R B1 i el pro-S B2 i els menys estables han estat els intermedis pro-lineals. Els resultats presentats en aquest treball justifiquen l'origen de la regioselectivitat i també l'origen de l'enantioselectivitat. La diferència en l'estabilitat dels intermedis clau B1 i B2 (Figura 7.4) quan es comparen els lligands BINAP, QUINAP i PYPHOS està d'acord amb les tendències

observades experimentalment pel que fa als valors d'e.e. Quan més gran és la diferència entre B1 i B2, més gran és l'e.e. En aquest sentit, els efectes estèrics induïts per l'estructura del lligand estan ben reproduïts pels models emprats en aquest treball. Les mateixes hipòtesis expliquen l'efecte de la temperatura sobre l'e.e. En el cas PYPHOS, la diferència entre B1 i B2 és més petita que en el cas QUINAP i per tant, es necessita una temperatura més baixa per obtenir els mateixos valors d'e.e. També volem destacar la bona correlació trobada entre l'e.e. i l'angle diedre que formen els grups del lligand (P-P i P-N). Aquest angle diedre determina la conformació del lligand i això afecta la forma amb que l'estirè substituït interacciona amb el lligand.

A més a més, la naturalesa electrònica dels alquens substituïts influeix directament sobre l'enantioselectivitat. Les tendències observades han estat reproduïdes pels càlculs realitzats i s'han reflexat també en l'estabilitat relativa dels isòmers B1 i B2. Considerant els sistemes model, es va analitzar la natura d'algunes interaccions intramoleculares. Els apilaments $\pi-\pi$ juguen un paper fonamental en l'estereodiferenciació. L'isòmer B1 s'estabilitza gràcies a la interacció atractiva (π_2) entre el lligand i el substrate, mentre B2 es desestabilitza gràcies a la interacció repulsiva (π_3) entre el substrate i el catecolborà. En ambdós casos aquests apilaments $\pi-\pi$ es veuen afectats pels substituents de l'estirè.

Considerant l'estabilitat relativa de l'intermedi clau, el nostre model computacional ha reproduït l'estructura del catalitzador pels diferents lligands i diferents substrates i ha permès la identificació d'alguns factors que determinen l'enantiodiferenciació en complexos

catiònics. A més, els resultats presentats en aquest capítol permeten estendre aquestes conclusions a diferents tipus d'agents d'hidroboració i diferents metalls. Pels complexos neutres, formats per la coordinació d'un clorur sobre el centre metàl·lic, el panorama és més complex ja que el nombre de possibles isòmers incrementa considerablement. Tot i això, en aquest cas trobem com l'estructura més estable calculada està relacionada amb el producte majoritari que s'obté en l'experiment.

Finalment, podem veure com avui en dia, el modelatge computacional de la catàlisi homogènia pot complementar la recerca experimental per tal d'incrementar el coneixement però alhora, també per aportar noves guies pel disseny racional de nous catalitzadors.

Tot i que en aquest estudi no es van determinar estats de transició, possiblement en aquests també trobaríem les mateixes interaccions entre lligand i alquè, afectant les barreres energètiques de la mateixa manera que als intermedis.

7.10 Detalls computacionals

Els punts estacionaris de la superfície d'energia potencial es van determinar emprant el programa Amsterdam funcional de la densitat (ADFv2000), desenvolupat per Baerends i col.laboradors^{38,39}. L'esquema d'integració numèrica utilitzat en els càlculs el van desenvolupar Velde i col.laboradors^{40,41} i els algorismes d'optimització de geometries van ser implementats per Versluis i Ziegler⁴². Les configuracions electròniques dels sistemes moleculars es van descriure a partir de bases tipus Slater, triple zeta més polarització. Els electrons 1s-3d pel Rh, els 1s per C, O, B, N i els 2p per P i Cl es van tractar com a *core* congelat. Les diferències energètiques es van calcular augmentant el potencial local VWN d'intercanvi i correlació amb les correccions no locals d'intercanvi i correlació Becke⁴³ i Perdew⁴⁴ (BP86). Les correccions escalars i relativístiques de primer ordre de Pauli es van afegir variacionalment a l'energia total de tots els sistemes. No es va emprar cap restricció de geometria. Es van considerar els efectes relativistes emprant l'aproximació ZORA⁴⁵. Els càlculs MQ/MM es van realitzar aplicant el mètode IMOMM³⁰ implementat en el programa ADF⁴⁶. El nivell MQ utilitzat és el mateix que el descrit en el paràgraf anterior. El camp de força SYBYL⁴⁷ es va utilitzar per descriure els àtoms inclosos a la part MM. Per l'àtom de rodi es van utilitzar paràmetres extrets del camp de força universal (UFF).⁴⁸ La relació o *ratio* entre l'enllaç P-C(aromàtic) i l'enllaç P-H, era de 1.234, la relació entre l'enllaç C(aromàtic)-C(aromàtic) i l'enllaç C-H, era de 1.473 i la relació entre l'enllaç C(aromàtic)-C(sp³) i l'enllaç C-H, era de 1.466.

Referències

- 1 (a) Kagan, H. B. in *Asymmetric Synthesis*, Morrison, J. D. (Ed), Academic Press: Orlando, **1985**, vol 5, p 1. (b) Koenig, K. E. a *Asymmetric Synthesis*, Morrison, J. D. (Ed), Academic Press: Orlando, **1985**, vol 5, p 71. (c) Noyori, R.; Kitamura, M. in *Modern Synthetic Methods*, Schefford, R. (Ed), Springer-Verlag: Berlin, **1989**, vol 5 p 115. (d) *Catalytic Asymmetric Synthesis*, Ojima I. (Ed), VCH Publishers: New York, **2000**. (e) Jacobsen, E.N.; Pfaltz, A.; Yamamoto, H. (Eds) *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Springer: Berlin, **1999**.
- 2 (a) Knowles, W. S.; Christopfel, W. C.; Koenig, K. E.; Hobbs, C. F. in *Catalytic Aspects of Metal Phosphine Complex*, Alyea, E. C.; Meek, D. W. (Eds), American Chemical Society: Washington, **1982**, 9325. (b) Kagan, H. B.; Sasaki, M. in *The Chemistry of Organophosphorous Compounds*, Hartley, F. R. (Ed), Wiley: Nwy York, **1990**, vol 1, p 53. (c) Brunner, H. *Top. Stereochem.* **1998**, 18, 129.
- 3 (a) Miyashita, A.; Yasuda, A.; Takaya, H.; Toriumi, K.; Ito. T.; Souchi, T.; Noyori, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7932. (b) Miyashita, A.; Takaya, H.; Toriumi, K.; Souchi, T.; Noyori, R. *Tetrahedron* **1984**, 40, 1245. (c) Takaya, H.; Mashima, K.; Koyano, K.; Yagi, M.; Kumobayashi, H. Taketomi, T.; Akutagawa, S.; Noyori, R. *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 629. (d) Takaya, H.; Akutagawa, S.; Noyori, R. *Org. Synth.* **1988**, 67, 20
- 4 Alcock, N. W.; Brown J. M., Hulmes D.I. *Tetrahedron:Asymmetry* **1993**, 4, 743.
- 5 Kwong, F. Y.; Yang, Q; Mak, T. C. W.; Chan A. S. C.; Chan K. S. J. *Org. Chem.* **2002**, 67, 2769.
- 6 Zhang, Z.; Qian, H.; Longmire, J.; Zhang, X. *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 6223.
- 7 Harada, T.; Takeuchi, M.; Hatsuda, M.; Ueda, S.; Oku, A. *Tetrahedorn:Asymmetry* **1996**, 7, 2479.
- 8 Gao, D.; Schefzick, S.; Lipkowitz, K.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9481.

- 9 Lipkowitz, K.B.; D'Hue, C.A.; Sakamoto, T.; Stack, J.N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14255.
- 10 Fu, G. C. in *Transition Metal for Organic Synthesis Building Bloks and Fine Chemicals*, Beller, M.; Bolm, C. (Eds) Wiley-VCH: New York, **1998**, vol. 2.
- 11 (a) Fernandez, E.; Brown, J. M. in *Modern Amination Methods*, Ricci, A. (Ed) VCH Publishers, **2000**. (b) Fernandez, E.; Maeda, K.; Hooper, M. W.; Brown, J. M. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1840. (c) Fernandez, E.; Hooper, M. W.; Knight, F. I.; Brown, J. M. *Chem. Commun.*, **1997**, 173.
- 12 (a) Chen, A. C.; Ren, L.; Crudden C. M. *Chem Commun.*, **1999**, 611; (b) Ren, L.; Crudden, C. M. *Chem Commun.*, **2000**, 721
- 13 (a) Hayashi, T.; Matsumoto, Y.; Ito, Y. *Tetrahedron: Asymmetry*, **1991**, *2*, 601. (b) Brown, J. M.; Hulmes, D.I.; Layzell, T. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1673. (c) Schnyder, A.; Togni, A.; Wiesly, U. *Organometallics*, **1997**, *16*, 255. (d) Beletskaya, I.; Pelter, A. *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 5957. (e) McCarthy, M.; Hooper, M.; Guiry, P.J. *Chem. Commun.*, **2000**, 1333. (f) Demay, S.; Volant, F.; Knochel, P. *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, **2001**, *40*, 1235.
- 14 Doucet, H.; Fernandez, E.; Layzell, P. T.; Brown, J. M. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1320.
- 15 McCarthy, M.; Guiry, P. J. *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 3809.
- 16 Männig, D.; Nöth, H., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 878.
- 17 Evans, D. A.; Fu, G. C.; *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2280.
- 18 Evans, D. A.; Fu, G. C.; Anderson, B. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6679.
- 19 Burgess, K.; Donk, W. A. V. D.; Westcott, S. A.; Marder, T. B.; Baker, R. T.; Calabrese, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9350.
- 20 Widauer, C.; Grützmacher, H.; Ziegler, T. *Organometallics*, **2000**, *19*, 2097.

- 21 Musaev, D. G.; Mebel, A. M.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10693.
- 22 Dorigo, A. E.; Schleyer, P. V. R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 115.
- 23 Huang, X.; Lin, Z. in *Computational Modeling of Homogeneous Catalysis*, Maseras, F.; Lledós, A.; (Eds),. Kluwer **2002**, 189.
- 24 Brown, J. M.; Doucet, H.; Fernandez, E.; Heeres, H. E.; Hooper, M. W.; Hulmes, D. I.; Knight, F. I.; Layzell, T. P.; Lloyd-Jones, G. C., in *Transition Metal Catalysed Reactions*, Murahashi, S. I.; Davies S. G. (Eds), Blackwell Science: Oxford, **1999**, p. 465.
- 25 (a) Hartwig, J. F.; Huber, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4908. (b) Nguyen, P.; Blom, H. P.; Westcott, S. A.; Taylor, N. J.; Marder, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9329. (c) Baker, R. T.; Overnall, D. W.; Harlow, R. L.; Westcott, S. A.; Taylor, N. J.; Marder, T. B. *Organometallics* **1990**, *9*, 3028. (d) Knorr, J. R.; Merola, J. S. *Organometallics* **1990**, *9*, 3008. (e) Lam, W.H.; Shimada, S.; Batsanov, A.S.; Lin, Z.; Marder, T.B.; Cowan, J.A.; Howard, J.A.K; Mason, S.A.; McIntyre, G.J. . *Organometallics* **2003**, *22*, 4557.
- 26 Miki, K.; Shiotani, O.; Kai, Y.; Kasai, N.; Kanatani, H.; Kurosawa, H. *Organometallics* **1983**, *2*, 585.
- 27 Cleary, B. P.; Eisenberg, R. *Organometallics* **1995**, *14*, 4525.
- 28 (a) Schlecht, S.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9435. (b) Hartwig, J. F.; De Gala, S. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3661. (c) Baker, R. T.; Ovenall, D. W.; Calabrese, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9399. (d) Rablen, P. R.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4121.
- 29 (a) Daura-Oller, E.; Poblet, J.M.; Bo, C. *Dalton Trans.* **2003**, 92. (b) Carbó, J.J.; Maseras, F.; Bo, C.; van Leeuwen, P.W.N.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7630. (c) Vázquez, J.; Pericás, M.A.; Maseras, F.; Lledós, A. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7303. (d) Ujaque, G.; Maseras, F.; Lledós, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1317 .

- 30 (a) Maseras, F.; Morokuma, K. *J Comput Chem.* **1995**, *16*, 1170. (b) Maseras, F.; *Chem. Commun.* **2000**, 1821.
- 31 Pd-P: 2.22 Å (exp. 2.22); P-N: 2.12 (exp. 2.08); Pd-Cl *trans* a N: 2.30 (exp. 2.27); Pd-Cl *trans* a P: 2.34 (exp. 2.36).
- 32 Considerant l'anell format pels sis àtoms de carboni del substituent fenil-fosfina i l'anell piridina. La distància entre els dos centroides és 3.683 Å en l'estructura de raigs-X²⁴ i 3.814 Å en la geometria optimitzada. L'angle entre els dos anells és de 21 graus en l'estructura de raigs-X²⁴ i 26 graus en la geometria optimitzada.
- 33 Meyer, E.A.; Castellano, R.K.; Diederich, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1210.
- 34 Magistrato, A.; Pregosin, P.S.; Albinati, A.; Rothlisberger, U. *Organometallics*, **2001**, *20*, 4178.
- 35 Tsuzuki, S.; Honda, K.; Uchimaru, T.; Mikami, M.; Tanabe, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 104
- 36 A. Perez Luna, M. Bonin, L. Micouin, H. Husson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 12098.
- 37 R. P. Rablen, J. F. Hartwig, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4121.
- 38 Baerends, E.J.; Ellis, D.E.; Ros, P. *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41.
- 39 Fonseca Guerra, C.; Snijders, J. G.; te Velde, G.; Baerends, E. J. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391.
- 40 te Velde, G.; Baerends, E. J. *J. Comput. Chem.* **1992**, *99*, 84
- 41 Boerrigter, P.M.; te Velde, G.; Baerends, E. J. *Int. J. Quantum Chem.* **1988**, *33*, 87
- 42 Versluis, L.; Ziegler, T. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 322.
- 43 Becke, A. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.

- 44 (a) Perdew, J. P.; *Phys Rev. B* **1986**, *34*, 7406. (b) Perdew, J. P. *Phys Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- 45 Van Lenthe, E.; Ehlers, A. E.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8943.
- 46 Woo, T.K.; Cavallo, L.; Ziegler, T. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *100*, 307.
- 47 Clark, M., Cramer III, R.D. ;van Opdenbosch, N. *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 982. Singh, U.C. and P.A. Kollman *J. Comput. Chem.* **1986**, *7*, 718.
- 48 Rappé, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard III, W. A.; Shiff, W.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024.

CAPÍTOL 8

Conclusions finals

En aquest capítol es presenten de forma resumida les principals conclusions extretes en cadascun dels capítols que formen part d'aquesta tesi. Finalment s'exposen les conclusions generals de la mateixa.

(I) Carbonilació

Estudi de l'últim pas del cicle catalític del procés Monsanto

- 1) Els resultats obtinguts mostren com, a part dels intermedis hexacoordinats, els intermedis pentacoordinats formats a partir de la dissociació de CO o I, s'han de tenir en compte com a possibles punts de partida de l'eliminació reductora.

Estudi teòric del cicle catalític de la carbonilació del propenol catalitzada pel complex Monsanto

- 2) S'han caracteritzat els intermedis i estats de transició del cicle catalític i s'ha trobat el camí de reacció més favorable energèticament.
- 3) S'ha caracteritzat l'intermedi π -alil·lic i s'ha vist com la interacció π -alil és de donació π de l'alil al metall i no hi ha

retrodonació degut a la gran diferència energètica que existeix entre els orbitals buits de l'alil i els *d* plens del metall.

Estudi del paper dels promotors en la carbonilació del metanol catalitzada per complexos d'iridi

- 4) S'han caracteritzat les estructures dels dímers ruteni-iridi, osmi-iridi i indi-iridi i els càlculs de RMN de ^{13}C realitzats, estan en bon acord amb els resultats experimentals.
- 5) S'ha vist com el carbonil de ruteni és el que s'activa més fàcilment i per això és el més actiu, mentre que el carbonil de tungstè és el que presenta una barrera d'activació més alta. Per aquest fet, aquest últim presenta molt poca o nul.la activitat.
- 6) Els resultats teòrics expliquen el diferent comportament del promotor d'indi en funció de si la reacció es dóna de forma estequiomètrica o bé sota condicions catalítiques.

Importància dels efectes estèrics i electrònics en la inserció migratòria de CO de la carbonilació del metanol catalitzada per complexos rodi-difosfina

- 7) La diferència entre les velocitats de reacció dels dos complexos destacats amb dppms o bé amb dppe com a lligands, té un origen clarament electrònic.
- 8) Els efectes estèrics modulen la barrera i la disminueixen, més en el cas del sistema amb dppe que en el sistema amb dppms.
- 9) Els lligands electrodonadors com el dppms no sempre retarden la inserció migratòria de CO. Aquesta afirmació només

és vàlida si s'aplica a un mateix tipus de lligands electrodonadors, no en la comparativa entre dppms i dppe.

(II) Hidroboració

Origen de la regio- i l'estereoselectivitat en la hidroboració de vinilarens catalitzada per complexos de rodi

10) Els resultats obtinguts justifiquen l'origen de la regio- i l'enantioselectivitat. La diferència en l'estabilitat dels intermedis clau B1 i B2 quan es comparen els lligands BINAP, QUINAP i PYPHOS està totalment d'acord amb els valors d'e.e. observats experimentalment.

11) La naturalesa electrònica dels alquens substituïts exerceix la seva influència sobre l'enantioselectivitat. Les tendències observades han estat reproduïdes pels càlculs realitzats i s'han reflexat també en l'estabilitat relativa dels isòmers B1 i B2.

12) Els resultats presentats en aquest capítol permeten estendre aquestes conclusions a diferents tipus d'agents d'hidroboració i diferents metalls.

De forma general:

13) Aquest treball, tot fent ús de les eines de la química computacional, aporta el seu gra de sorra a millorar el coneixement d'aspectes relacionats amb la reactivitat de reaccions tant representatives de la catàlisi homogènia com són la carbonilació i la hidroboració.

A la Núria

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
MODELATGE COMPUTACIONAL DE LA CATÀLISI HOMOGÈNIA: CARBONILACIÓ I HIDROBORACIÓ.
Elias Daura Oller
ISBN: 978-84-690-7777-1 / DL: T.1189-2007



MODELATGE COMPUTACIONAL DE LA CATÀLISI HOMOGÈNIA: CARBONILACIÓ I HIDROBORACIÓ

Elias Daura Oller

Departament de Química Física i Inorgànica

Facultat de Química

Universitat Rovira i Virgili

2004

*Memòria presentada per optar al grau
de Doctor en Ciències Químiques*

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
MODELATGE COMPUTACIONAL DE LA CATÀLISI HOMOGÈNIA: CARBONILACIÓ I HIDROBORACIÓ.
Elias Daura Oller
ISBN: 978-84-690-7777-1 / DL: T.1189-2007

El Dr. Carles Bo Jané, Titular d'Universitat, del Departament de Química Física i Inorgànica de la Universitat Rovira i Virgili

CERTIFICA:

que el treball que porta per títol ***“Modelatge computacional de la catàlisi homogènia: carbonilació i hidroboració”*** ha estat realitzat sota la meva direcció per Elias Daura Oller, Llicenciat en Ciències Químiques, i es presenta en aquesta memòria per tal d'optar al grau de Doctor en Ciències Químiques.

I perquè així consti, signo la present certificació, a 1 de setembre de 2004.

Carles Bo Jané

Llistat de Publicacions

Daura-Oller, E.; Poblet, J.M.; Bo, C.

“On the importance of electronic and steric effects in the migratory CO insertion step of rhodium-diphosphine catalyzed methanol carbonylation”

Dalton Transactions **2003**, 1, 92-98

Bastero, A.; Claver, C.; Ruiz, A.; Castellón, S.; Daura-Oller, E.; Bo, C.; Zangrando, E.

“Insights into CO/Styrene Copolymerization by Using PdII Catalysts Containing Modular Pyridine-Imidazoline Ligands”

Chemistry - A European Journal **2004**, 10, 3747-3760

Daura-Oller, E.; Segarra, A.M.; Poblet, J.M.; Claver, C.; Fernández, E.; Bo, C.

“On the origin of regio- and stereoselectivity in the rhodium-catalyzed vinylarenes hydroboration reaction”

Journal of Organic Chemistry **2004**, 69, 2669-2680

Segarra, A.M.; Daura-Oller, E.; Claver, C.; Poblet, J.M.; Bo, C.; Fernández, E.

“In the quest of factors controlling the enantioselective Markovnikov hydroboration/oxidation of vinylarenes”

Chemistry - A European Journal (acceptat)

Daura-Oller, E.; Poblet, J.M.; Bo, C.

“Theoretical insights into the role of catalytic promoters for iridium catalyzed methanol carbonylation”

Organometallics (enviat)

Poques paraules i molts agraïments

Vull donar les gràcies a tothom que ha compartit amb mi aquests darrers quatre anys d'intensa aventura intergalàctica i a més, ha contribuït a l'elaboració d'aquesta tesi:

Al Carles Bo per acceptar i dirigir la meva tesi.

Al Josep M^a Poblet per donar-me l'oportunitat de treballar al seu grup.

A l'Emilio Bunel per la bona col.laboració des de l'altre costat de l'oceà.

A l'Elena Fernández pel seu gran entusiasme i per creure en mi en tot moment.

A l'Amaia, la Carmen Claver, el Sergio Castellón i l'Aurora Ruiz per confiar en els nostres resultats teòrics i animar-nos a seguir endavant.

A l'Anna M. Segarra per escoltar-me i pel seu excel.lent treball.

Al Campa per tot el que hem fet, compartit, farem i compartirem.

Al Jordi Carbó, al Dani Curulla i al Joan Miquel Mestre pels seus ànims i consells.

Als membres del despatx, al José, al Jorge i al Xavi per la gran companyonia.

Al grup 3, al Paco, a l'Alfred, a l'Anna, al Benjamí i al Gerard per ser tant bons veïns.

Al grup 1, a la Núria, al David, a la Susanna, a la Isa, a l'Esther, al Coen, a l'Elena i al Jesús per tots els bons moments que hem viscut junts.

Al grup de Química Física, als doctors, Josep Manel Ricart, Anna Clotet, Joan Igual, Rosa Caballol i Mar Reguero per totes les coses que he après d'aquests bons mestres.

Als informàtics José, Joan i Elisenda per salvar-me la vida molts cops.

A tots els vicis per portar-me pel bon camí.

A un home amb actitud, al Miki, aquest és “un buen momento” per donar-te les gràcies per la portada i per celebrar la nostra amistat. OK.

A tota la família, els amics i coneguts que sempre m'han animat a seguir tot i els interminables mals moments.

Als que m'he deixat.

I finalment, als meus pares, al meu germà i a la Núria per recolzar-me cada dia, per tranquil·litzar-me en els pitjors instants i per estimar-me tal com sóc. Ús estimo molt!

La Terra és plana, ho sap tothom, ...

QUIMI PORTET
La Terra és plana

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
MODELATGE COMPUTACIONAL DE LA CATÀLISI HOMOGÈNIA: CARBONILACIÓ I HIDROBORACIÓ.
Elias Daura Oller
ISBN: 978-84-690-7777-1 / DL: T.1189-2007

ÍNDIX

Llistat d'abreviatures	(i)
1 Introducció i objectius	1
1.1 Carbonilació	6
1.1.1 Intoducció	6
1.1.2 Carbonilació del metanol. El procés Monsanto	7
1.1.2.1 Estudis mecanístics	9
1.1.2.2 Lligands emprats en la reacció i altres catalitzadors	10
1.2 Hidroboració	14
1.2.1 Introducció	14
1.2.2 Hidroboració catalítica d'alquens	15
1.2.2.1 Estudis mecanístics	17
1.2.2.2 Lligands emprats en la reacció	20
1.3 Objectius de la tesi	22
Referències	26
2 Mètodes teòrics aplicats a la catàlisi homogènia	31
2.1 Teoria del funcional de la densitat	31
2.1.1 Introducció	31
2.1.2 Teoremes de Hohenberg i Kohn	32
2.1.3 Equacions de Kohn-Sham	33
2.1.4 Aproximació de la densitat local	35
2.1.5 Correccions de gradient	36
2.1.6 Avantatges i inconvenients de la DFT	37
2.2 Mètodes híbrids MQ/MM	38
2.2.1 El mètode híbrid IMOMM	39
2.3 Models de solvatació aplicats en mecànica quàntica	40
2.3.1 Introducció	40
2.3.2 Models continus	41
Referències	43
(I) CARBONILACIÓ	
3 Estudi de l'últim pas del cicle catalític del procés Monsanto	47
3.1 Introducció	47
3.2 Resultats experimentals	49
3.3 Estudi teòric de la reacció	53
3.4 Conclusions	61

3.5	Detalls computacionals	62
	Referències	63
4	Estudi teòric del cicle catalític de la carbonilació del propenol catalitzada pel complex Monsanto	65
4.1	Introducció	65
4.2	Estructura de raigs-X del complex $[(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_3]$	68
4.3	Els intermedis	71
4.3.1	Els complexos inicials A	71
4.3.2	Els complexos hexacoordinats B	72
4.3.3	Els complexos pentacoordinats C i D	73
4.3.4	Els complexos hexacoordinats E	73
4.4	Els estats de transició	84
4.4.1	Addició oxidant	84
4.4.2	Inserció migratòria de CO i equilibri σ - π alil	85
4.4.3	Eliminació reductora	86
4.5	Perfil energètic del cicle catalític	86
4.6	Equilibri σ - π alil	87
4.7	Estructura de l'intermedi π -alil	89
4.8	Conclusions	93
4.9	Detalls computacionals	94
	Referències	95
5	Estudi del paper dels promotors en la carbonilació del metanol catalitzada per complexos d'iridi	97
5.1	Introducció	97
5.2	Mecanisme clàssic. Migració del metil. Aniónic <i>versus</i> neutre	102
5.3	Estructura dels dímers promotor-iridi i altres complexos	104
5.4	Termodinàmica de les reaccions d'activació, formació i dissociació dels dímers promotor-iridi	112
5.5	Conclusions	117
5.6	Detalls computacionals	119
	Referències	120
6	Importància dels efectes estèrics i electrònics en la inserció migratòria de CO de la carbonilació del metanol catalitzada per complexos rodi-difosfina	123
6.1	Introducció	123
6.2	Resultats i discussió	126

6.2.1	Dppms <i>versus</i> dppe	126
6.2.2	Difosfines electrònicament asimètriques	136
6.3	Conclusions	139
6.4	Detalls computacionals	142
	Referències	143

(II) HIDROBORACIÓ

7	Origen de la regio- i l'estereoselectivitat en la hidrorboració de vinilarens catalitzada per complexos de rodi	147
7.1	Introducció	147
7.2	Caracterització dels intermedis clau a través de RMN	155
7.3	Estratègia de modelatge	158
7.4	PYPHOS <i>versus</i> QUINAP	164
7.4.1	Anàlisi estructural dels complexos PYPHOS i QUINAP	168
7.4.2	Anàlisi energètica	172
7.5	BINAP	176
7.6	El paper de l'agent d'hidrorboració	179
7.7	El paper del metall	182
7.8	El paper del clorur coordinat	183
7.9	Conclusions	187
7.10	Detalls computacionals	190
	Referències	191
8	Conclusions finals	197

Llistat d'abreviatures

BINAP	2,2'-bis(difenilfosfina)-1,1'-binaftil
B3LYP	Becke-exchange-3-parameter-Lee-Yang-Parr-correlation
BP	British Petroleum
BP86	Becke-exchange-Perdew-correlation
CG	Cromatografia de gasos
CI	Configuration Interaction
COD	Ciclooctadiè
COSMO	Conductor-like Screening Model
DFT	Density Functional Theory
DHPE	1,2-bis(dihidrogenfosfina)età
DHPMS	1,2-bis(dihidrogenfosfina)metà mono-sulfur
DPPE	1,2-bis(difenilfosfina)età
DPPMO	1,2-bis(difenilfosfina)metà mono-òxid
DPPMS	1,2-bis(difenilfosfina)metà mono-sulfur
e.e.	excés enantiomèric
EM	Espectroscòpia de masses
GGA	Generalized Gradient Approximation
GIAO	Gauge-Including Atomic Orbitals
HF	Hartree-Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IMOMM	Integrated Molecular Orbital Molecular Mechanics
LDA	Local Density Approximation
LYP	Lee-Yang-Parr-correlation
MCQ	Mesures Continúes de Quiralitat
MM	Mecànica Molecular
MP	Møller-Plesset
MQ	Mecànica Quàntica
MQ/MM	Mecànica Quàntica/ Mecànica Molecular
OM	Orbital Molecular
PCM	Polarized Continuum Model
PYPHOS	2-(2'-difenilfosfina-4',6'-di-tert-butil-1'-fenil)-3-metilpiridina
QUINAP	1-(2-difenilfosfina-1-naftil)-isoquinolina

RMN	Ressonància Magnètica Nuclear
THF	Tetrahidrofurà
TS	Transition State
UFF	Universal Force Field
VDD	Voronoi Deformation Density
VWN	Vosko-Wilk-Nusair-correlation
ZORA	Zero Order Regular Approximation