

## 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 bibliografia<sup>1</sup>. 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  $[(\text{MeCO})\text{Rh}(\text{CO})\text{I}_3]^-$ .<sup>2</sup> 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).

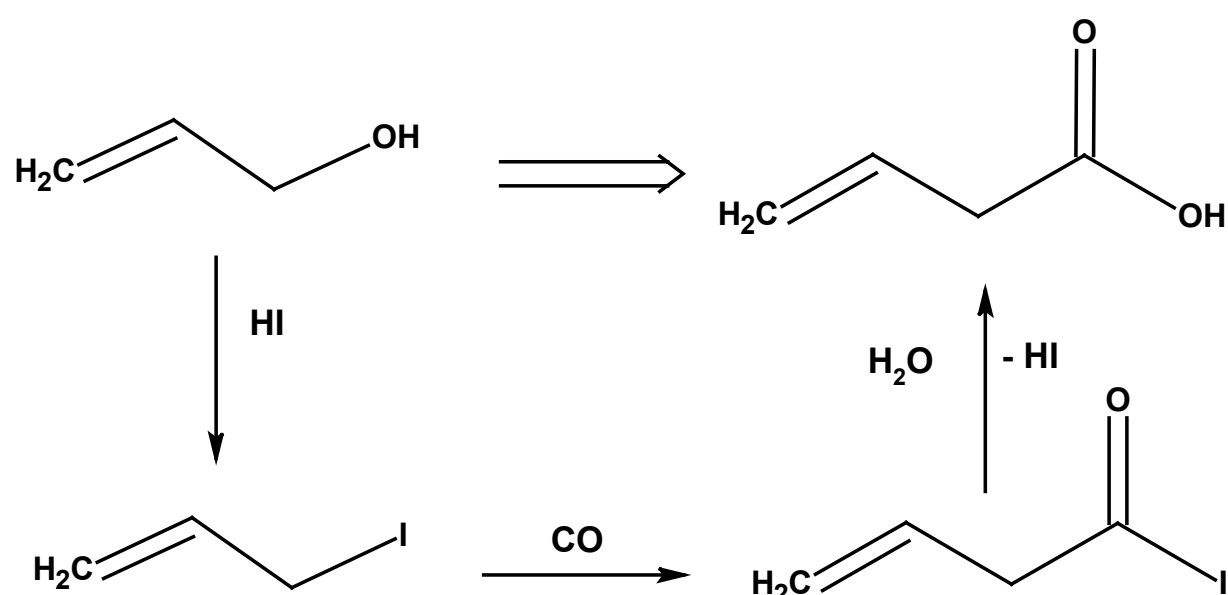
D'altra banda, és important destacar que el procés Monsanto no està limitat a la transformació del metanol, sinó que també és aplicable a alcohols de cadena més llarga com l'etanol o el propanol i a olefines com

l'etè o el propè que es poden transformar en àcids monocarboxílics C3 i C4, respectivament<sup>3</sup>.

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 proposat<sup>3</sup>.

Recentment, el Dr. E.E. Bunel i col.laboradors<sup>4</sup> a l'empresa DuPont han desenvolupat el mateix procés de carbonilació del metanol aplicat en aquest cas al propenol (veure Esquema 4.1).

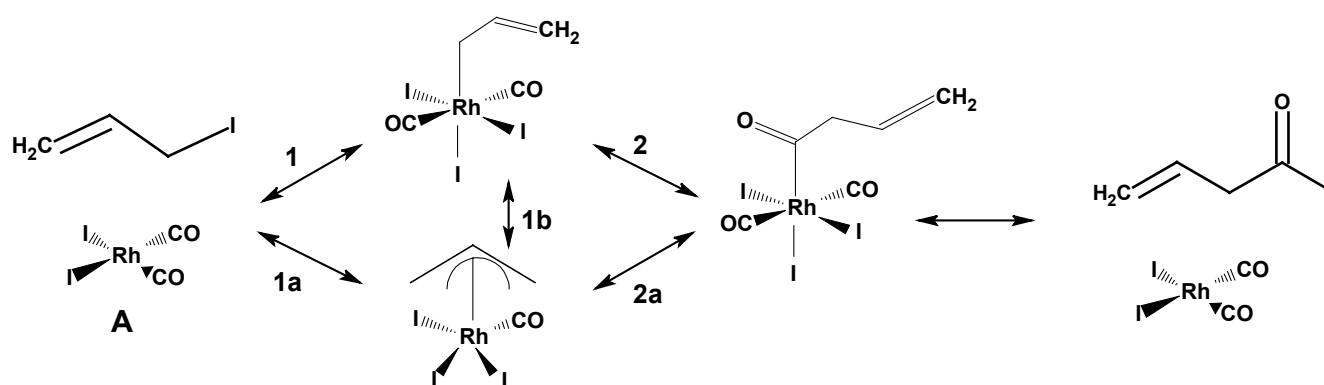
**Esquema 4.1. Carbonilació del propenol**



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  $\sigma$ - $\pi$  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  $\sigma$ -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  $\sigma$ - $\pi$  alil proposat

experimentalment; (v) realitzar un estudi detallat de l'estructura electrònica de l'intermedi  $\pi$  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  $\sigma$ - $\pi$  alil i l'estructura de l'intermedi  $\pi$  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.<sup>4</sup> 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= $-100^\circ\text{C}$  i Volum= $1542$  Å<sup>3</sup>. 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'.

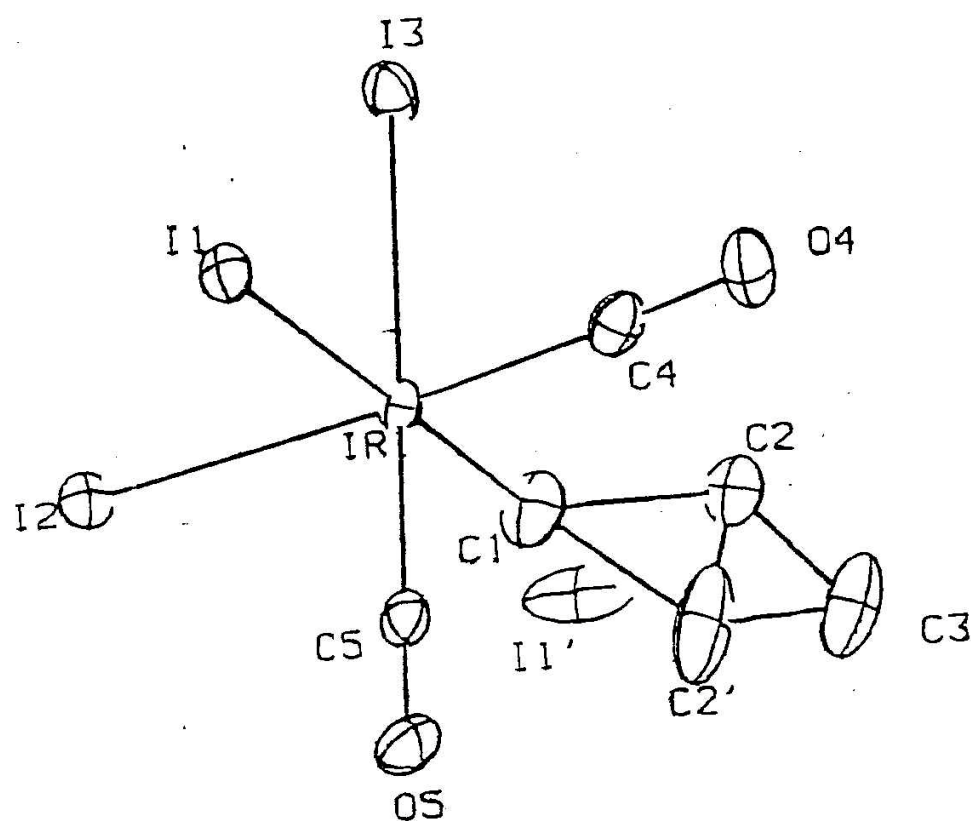


Figura 4.1. Estructura de raigs-X del complex  $[(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$

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-CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub> (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 es debilita l'enllaç C-O (s'ocupen els orbitals π\* del CO). Per aquest fet l'enllaç Ir-

CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub> 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: [(CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>)Ir(CO)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>]<sup>-</sup> calculat en aquest treball, el mateix complex caracteritzat mitjançant raigs-X i el complex [(CH<sub>3</sub>)Ir(CO)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>]<sup>-</sup> calculat teòricament.**

	[(CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> )Ir(CO) <sub>2</sub> I <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> Teòric	[(CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> )Ir(CO) <sub>2</sub> I <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> Raigs-X	[(CH <sub>3</sub> )Ir(CO) <sub>2</sub> I <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> Teòric
<b>Distàncies (amstrongs)</b>			
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	-
<b>Angles</b>			
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.<sup>5</sup> (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 0.09Å 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.<sup>3</sup>, 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<sup>-1</sup>). 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<sup>-1</sup> en un cas<sup>6</sup> i 8.2 kcal.mol<sup>-1</sup> en l'altre<sup>5</sup>.

### 4.3.2 Els complexos hexacoordinats **B**

El complex hexacoordinat **B** és el producte de l'addició oxidant de CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>I 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 < CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>, 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 CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub> (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<sup>-1</sup> 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-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub> dels complexos **B** (Figura 4.3). Tal i com s'espera per a un sistema d<sup>6</sup>, **D** presenta una estructura de piràmide de base quadrada.<sup>7</sup> Hi ha quatre possibles isòmers pel complex **D** amb I, CO o CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-CO en posició axial. Nosaltres presentem l'estructura corresponent a aquest últim cas. La preferència del grup CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-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 CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-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 CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-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 CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-CO enlloc del grup CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>. 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.<sup>8</sup>

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<sup>-1</sup> 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 CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-CO, es troben en *trans* un respecte l'altre, fet que provoca que aquest isòmer sigui el menys estable.

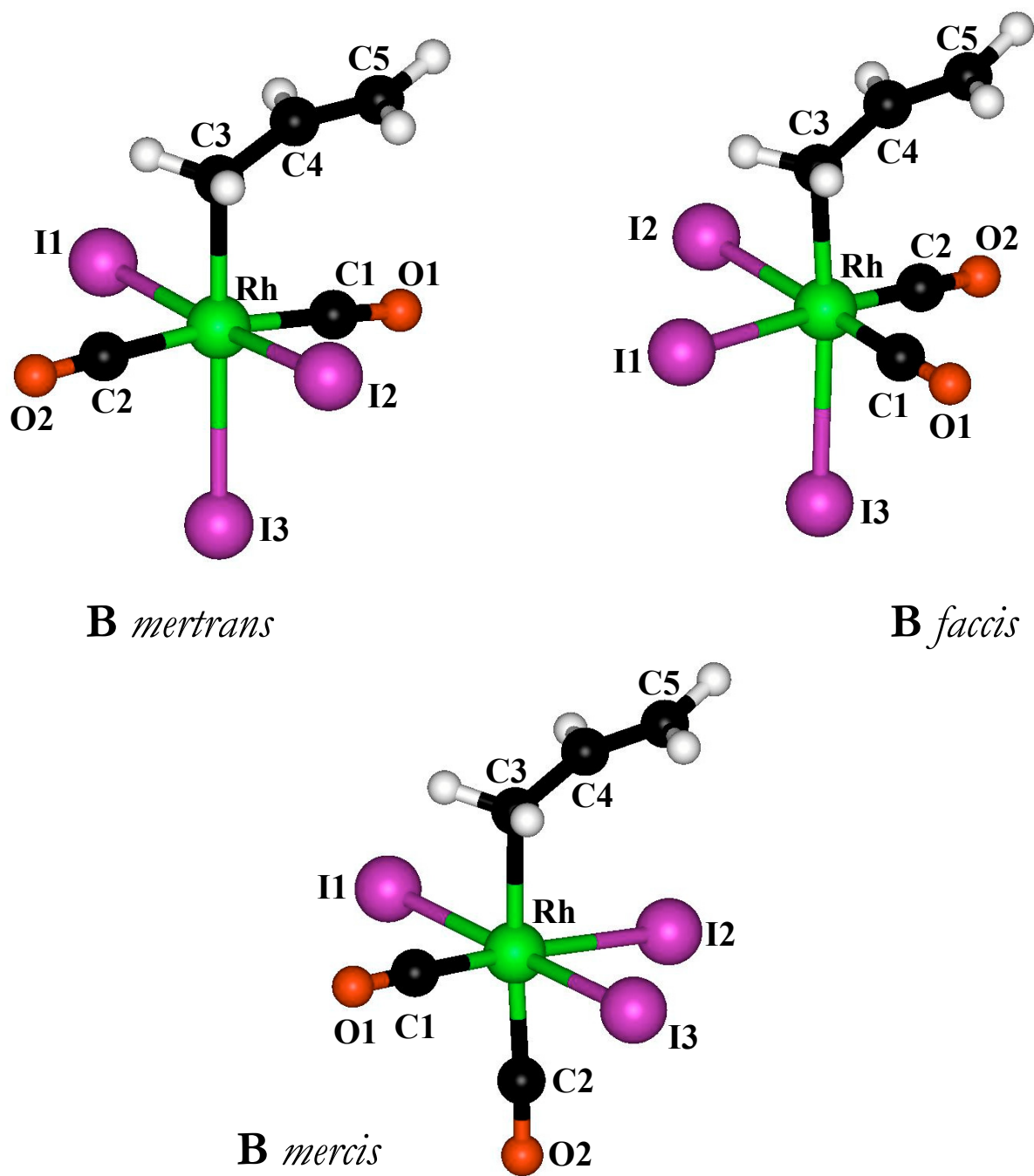


Figura 4.2. Estructures dels intermedis tipus B

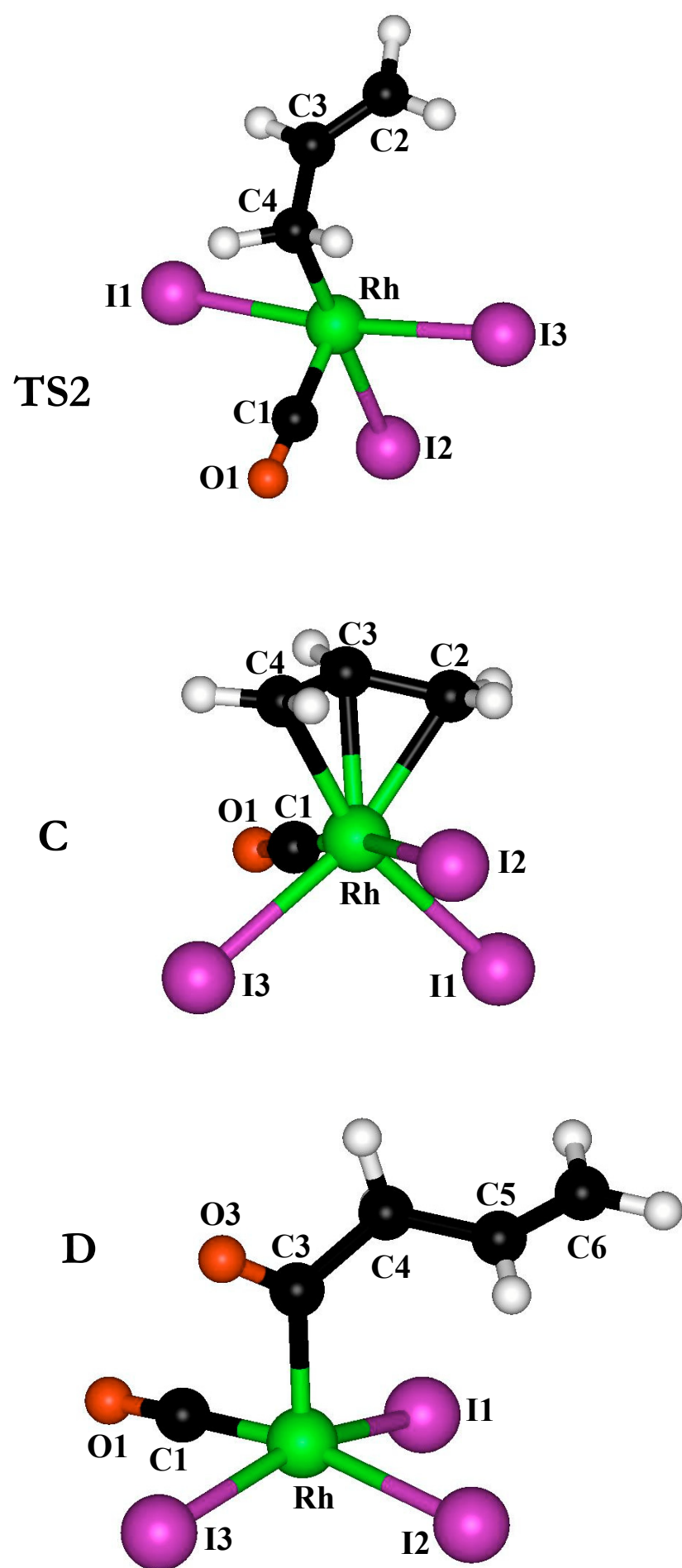
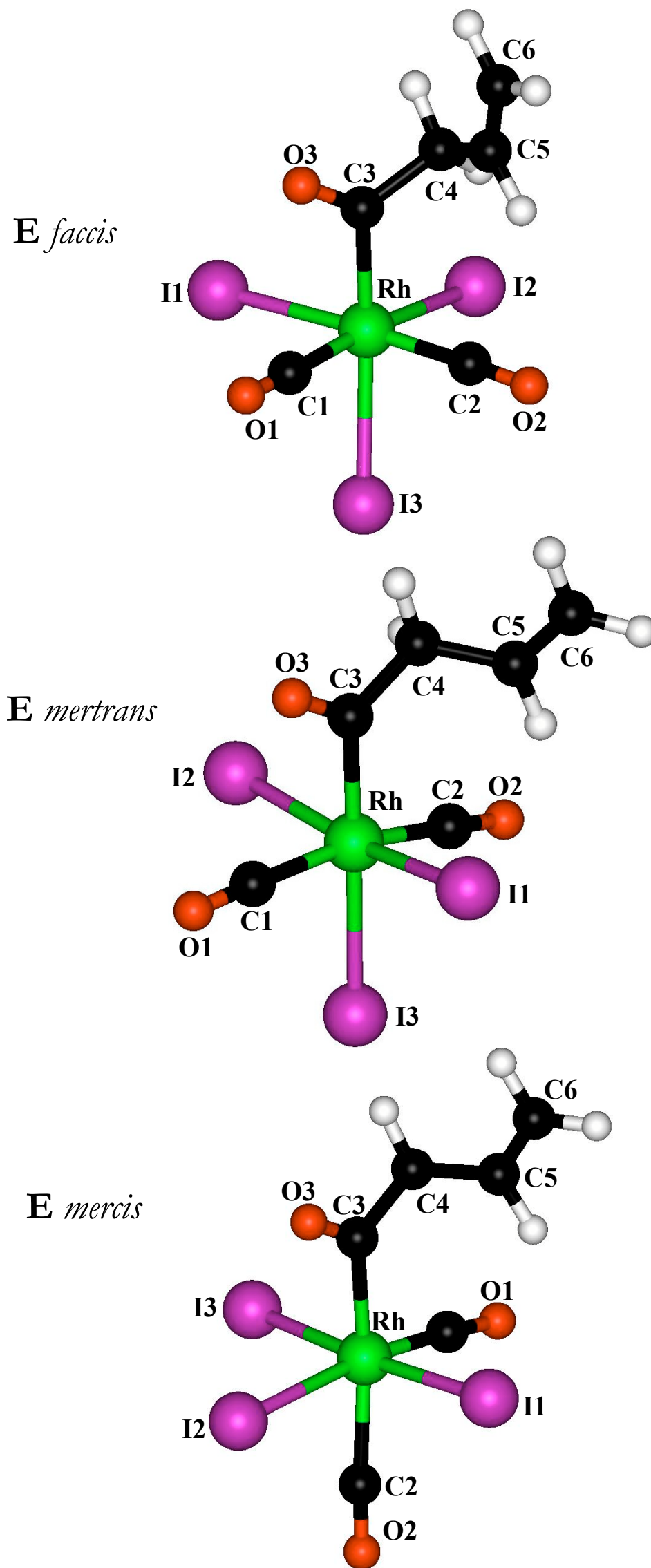


Figura 4.3. Estructures dels intermedis tipus C, D i de l'estat de transició TS2



**Figura 4.4.** Estructures dels intermedis tipus E

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

	<b>B mertrans</b>	<b>B faccis</b>	<b>B mercis</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E mertrans</b>	<b>E faccis</b>	<b>E mercis</b>
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

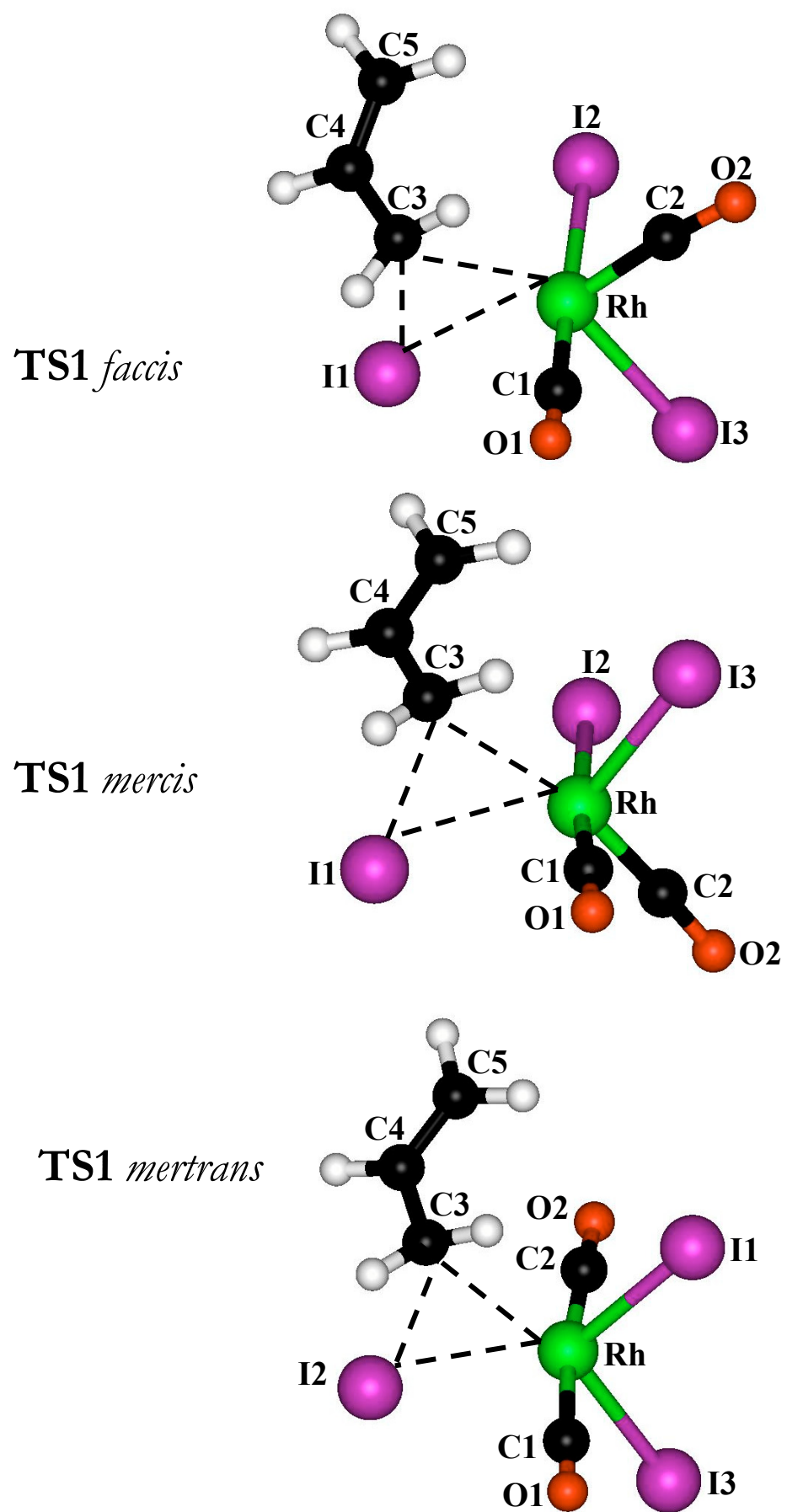


Figura 4.5. Estructures dels estats de transició tipus TS1

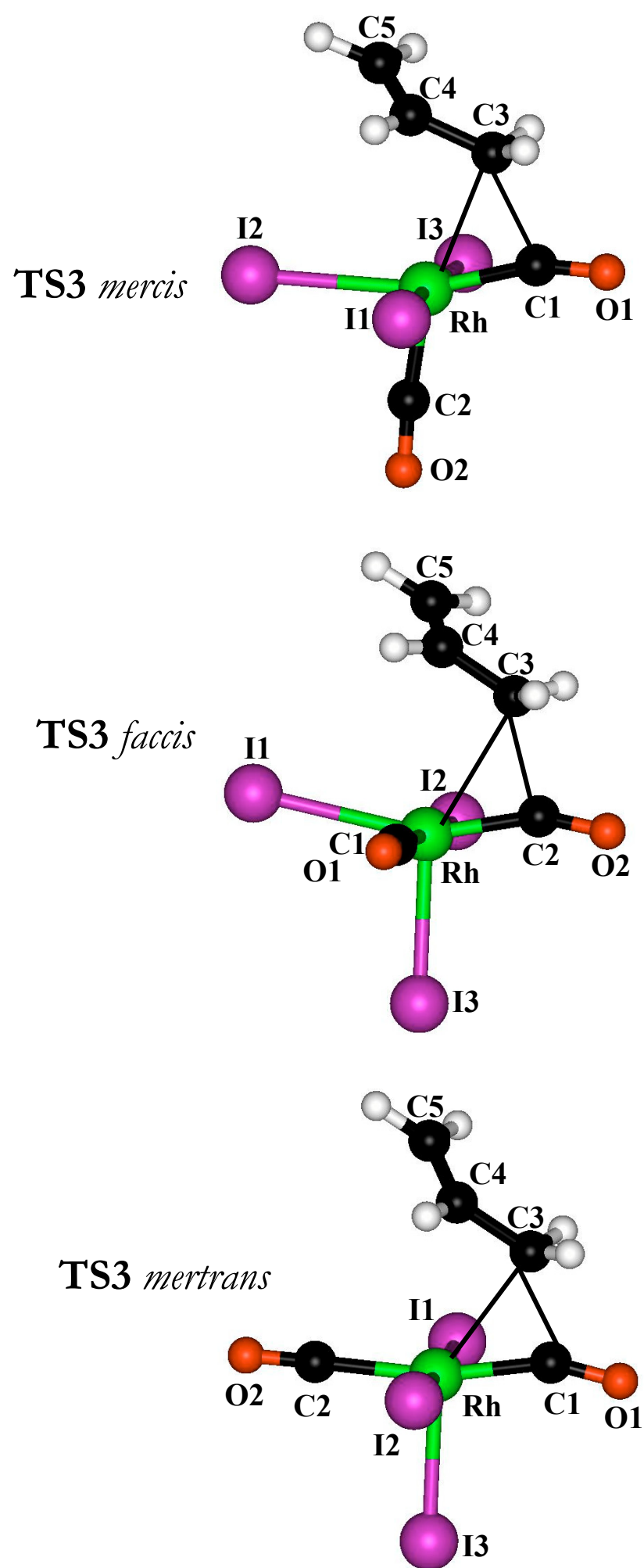


Figura 4.6. Estructures dels estats de transició tipus TS3



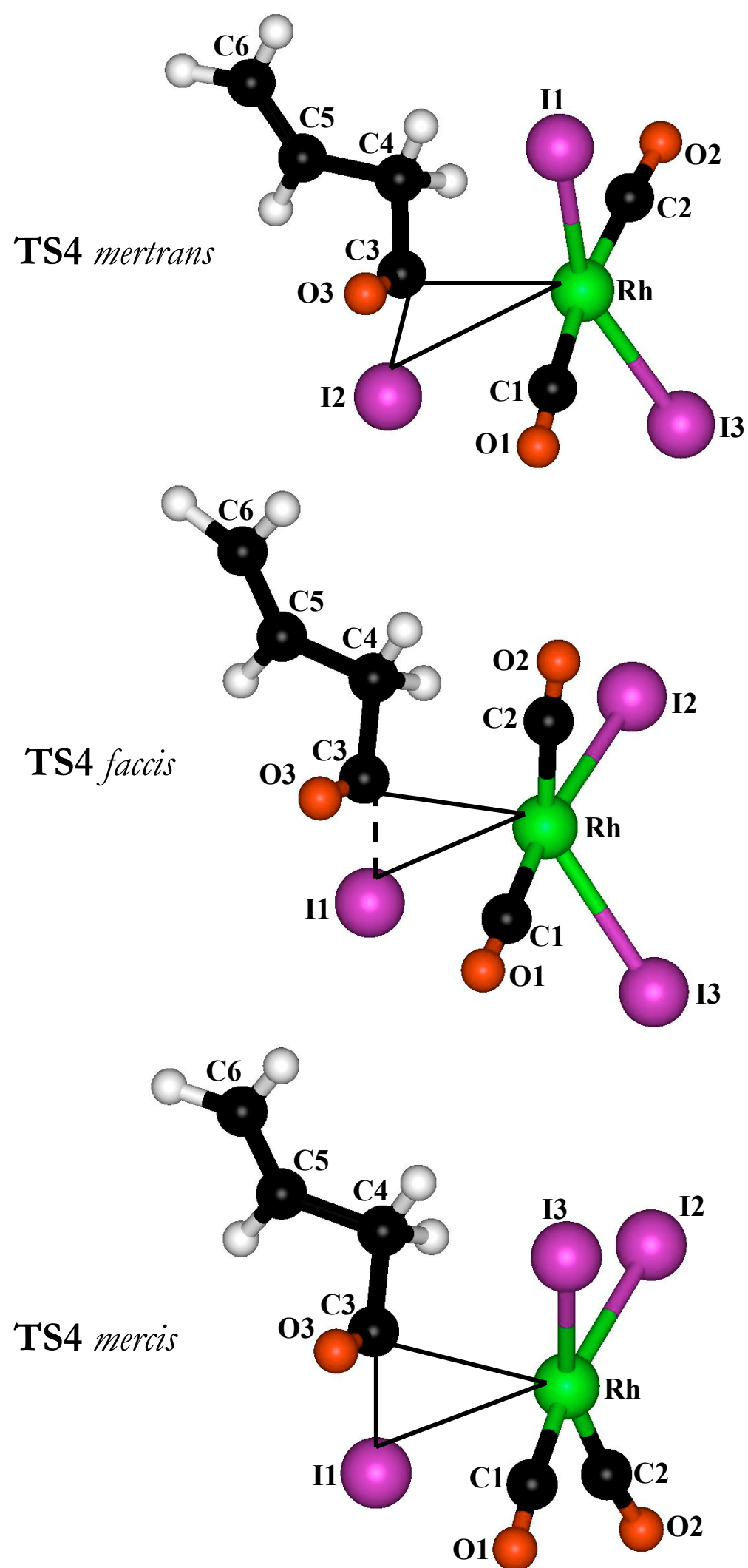


Figura 4.7. Estructures dels estats de transició tipus TS4

**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

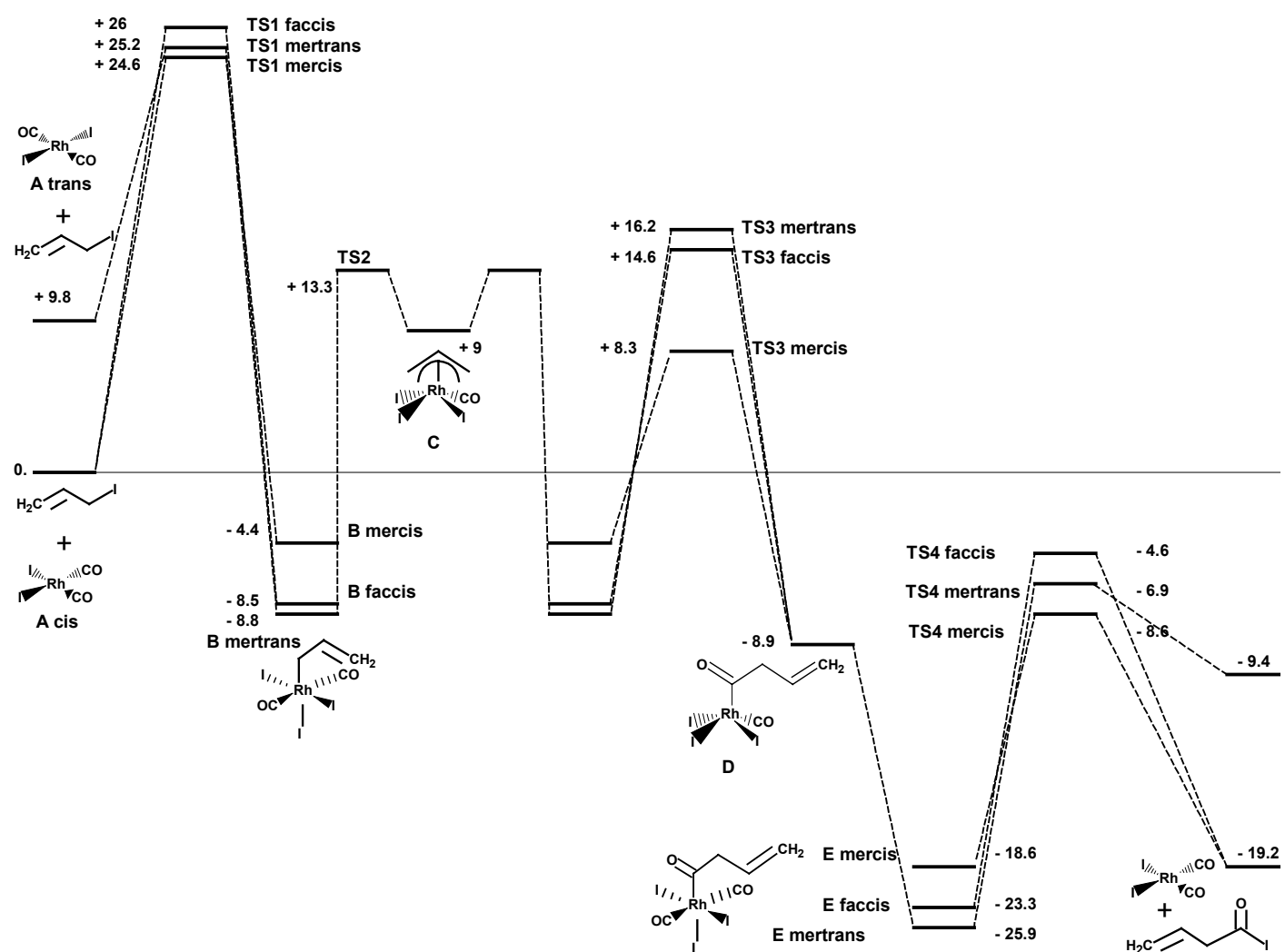


Figura 4.8. Perfil energètic del cicle catalític per a la carbonilació del propenol.  
 Energies en kcal.mol<sup>-1</sup>

## 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  $\sigma$ - $\pi$  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)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]<sup>-</sup> han estat localitzats prèviament per altres autors, tot emprant l'aproximació *restricted* Hartree-Fock<sup>9</sup> i la DFT<sup>6</sup>. En aquest estudi es van considerar els estats de transició corresponents a l'addició oxidant de CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>I 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<sup>-1</sup>) és el corresponent a l'isòmer **TS1** *mercis*. Els altres dos isòmers estan 0.6 (**TS1** *mertrans*) i 1.4 (**TS1** *faccis*) kcal.mol<sup>-1</sup> per sobre d'aquest.

#### 4.4.2 Inserció migratòria de CO i equilibri $\sigma$ - $\pi$ 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 CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>-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<sup>-1</sup>, respectivament en relació amb l'isòmer **TS3** *mercis*, 12.7 kcal.mol<sup>-1</sup>. 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.<sup>5</sup>

Pel que fa a l'equilibri  $\sigma$ - $\pi$  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<sup>-1</sup>, respectivament (Figura 4.8).

### 4.5 Perfil energètic del cicle catalític

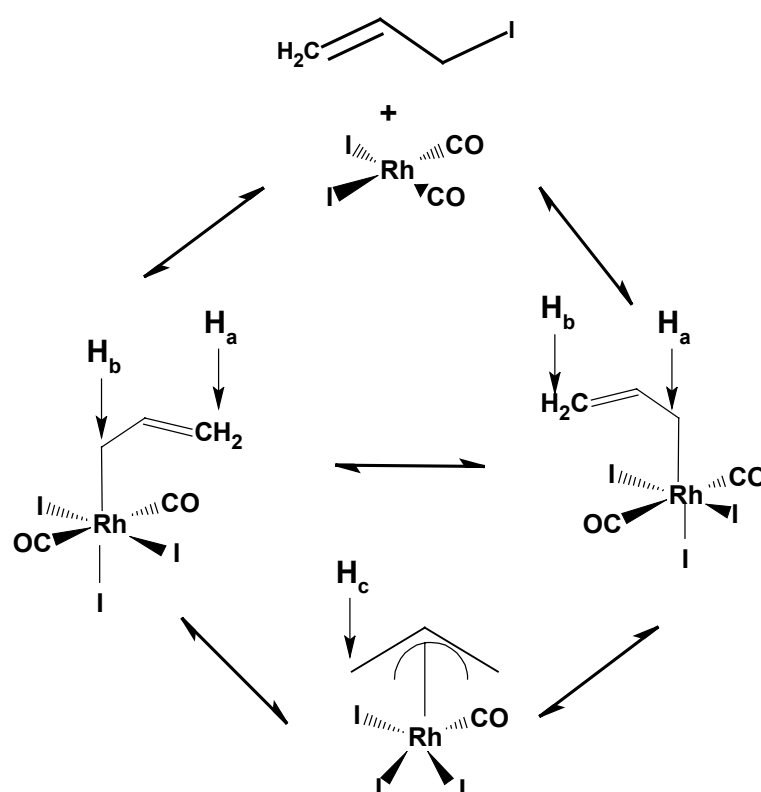
A la Figura 4.8 presentem el perfil energètic de la reacció basat en les energies relatives calculades en fase gas. El cicle catalític comença amb el complex **A** *cis* que és més estable que l'isòmer **A** *trans*. **A** *cis* es transforma en **B** *mercis* a través de l'estat de transició **TS1** *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  $\sigma$ - $\pi$  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 $\sigma$ - $\pi$ alil

El Dr Bunel i col.laboradors<sup>4</sup> van detectar a través dels seus experiments, com els hidrògens  $H_a$  i  $H_b$  del  $\sigma$ -alil es fan equivalents, ja que passen per una espècie  $\pi$ -alil (veure Esquema 4.3)

Esquema 4.3 Equilibri  $\sigma$ - $\pi$  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  $180^\circ$  i el pols regular de  $90^\circ$  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  $0.52 \text{ s}^{-1}$  mentre que la velocitat amb la que s'intercanvien amb  $H_c$  és de  $0.19 \text{ s}^{-1}$ . Les mesures realitzades en funció de la temperatura i la pressió de CO (veure Taula 4.4), donen lloc a energies d'activació  $\sigma-\pi$  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  $\sigma-\pi$  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.

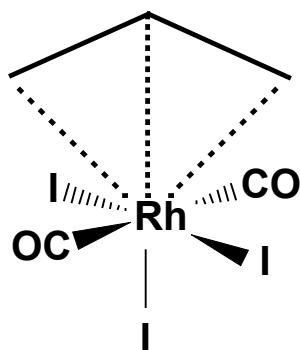


**Taula 4.4. Mesures cinètiques realitzades en funció de la temperatura i la pressió de CO**

$k$ (25°C, 400 psi CO) = 0.017 sc <sup>-1</sup> ;	$k$ (50°C, 400 psi CO) = 0.209 sc <sup>-1</sup>
$k$ (25°C, 200 psi CO) = 0.032 sc <sup>-1</sup> ,	$k$ (50°C, 200 psi CO) = 0.290 sc <sup>-1</sup>
$k$ (25°C, 50 psi CO) = 0.049 sc <sup>-1</sup> ,	$k$ (50°C, 50 psi CO) = 0.385 sc <sup>-1</sup>

D'altra banda, es va pensar que l'intercanvi directe entre H<sub>a</sub> i H<sub>b</sub> 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**

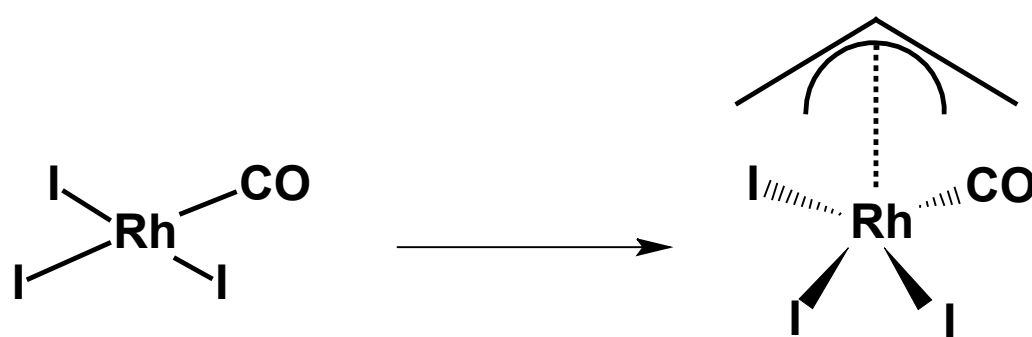


#### 4.7 Estructura de l'intermedi $\pi$ -alil

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  $\pi$  alil. El càlcul es va realitzar a partir de dos fragments, el

primer format pels àtoms que conformen el  $\pi$  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  $\pi$  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  $\pi$  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  $\pi$  de l'alil i donat que l'alil es troba en el pla  $xz$ , el sistema  $\pi$  està format pels orbitals  $p_y$ . Dels tres orbitals atòmics  $p_y$  obtenim tres orbitals moleculars  $\pi$ : el  $\pi$  enllaçant ocupat per dos electrons, el  $\pi$  no enllaçant ocupat també i el  $\pi$  antienllaçant que està buit. La interacció metall- $\pi$  alil és  $\pi$  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.

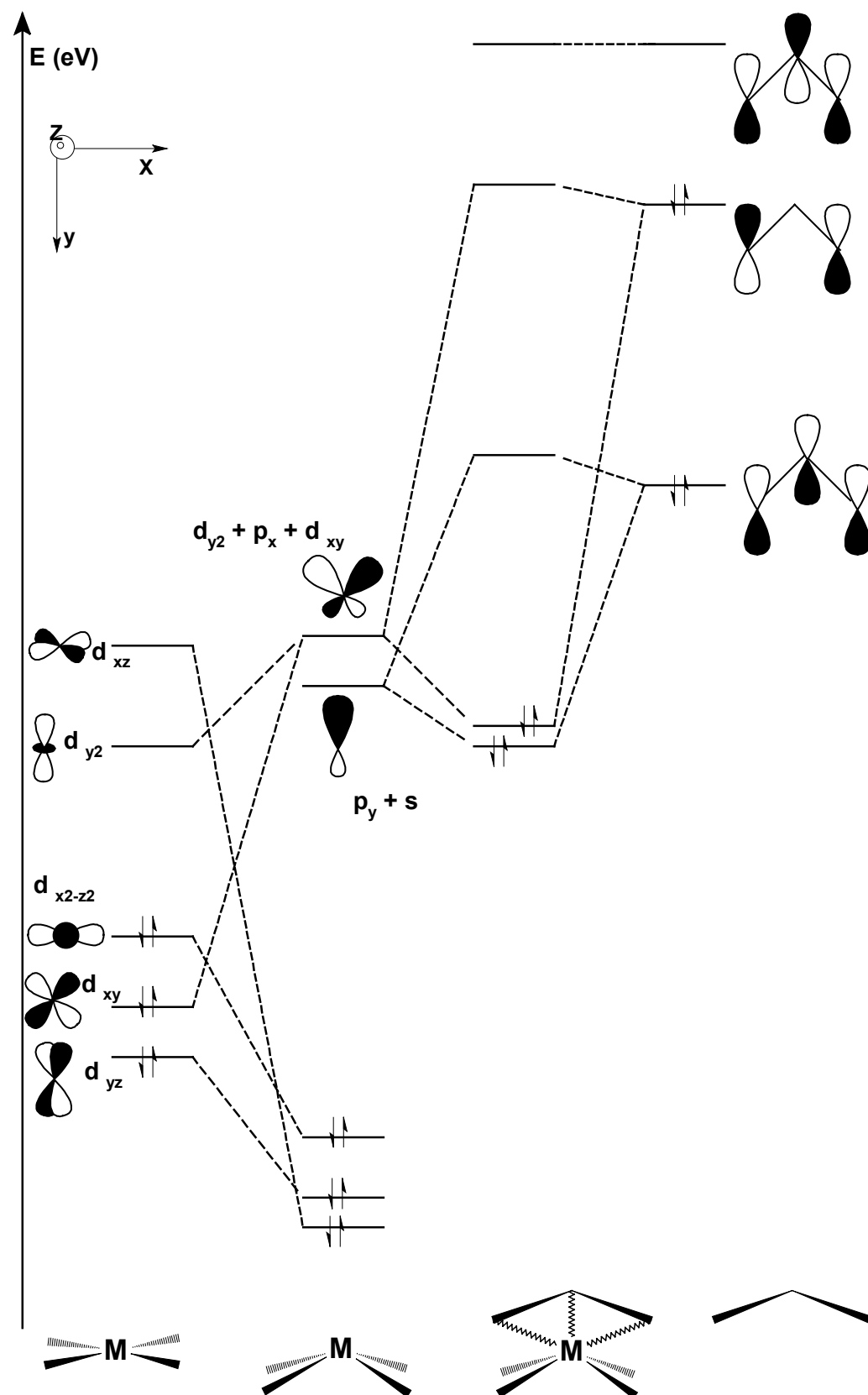


Figura 4.9. Diagrama d'interacció d'orbitals pel cas rodi/alil

## 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.<sup>5</sup>, 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  $0.09\text{\AA}$  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  $\text{H}_a$  i  $\text{H}_b$  té lloc a través del complex  $\pi$ -alil i no a través d'una reacció 1,3 sigmatròpica ja que l'intermedi involucrat presenta una estructura molt inestable.

La interacció  $\pi$  alil és de donació  $\pi$  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<sup>10,11</sup>. L'esquema d'integració numèrica utilitzat en els càlculs el van desenvolupar Velde i col.laboradors<sup>12,13</sup> i els algoritmes d'optimització de geometries van ser implementats per Versluis i Ziegler<sup>14</sup>. 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 Becke<sup>15</sup> i Perdew<sup>16</sup>(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.