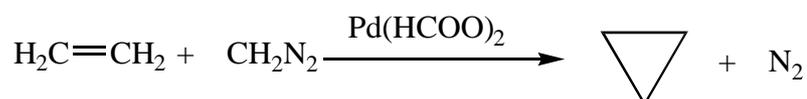


3.2 Mecanismo de ciclopropanación de etileno con diazometano y diformiato de paladio.

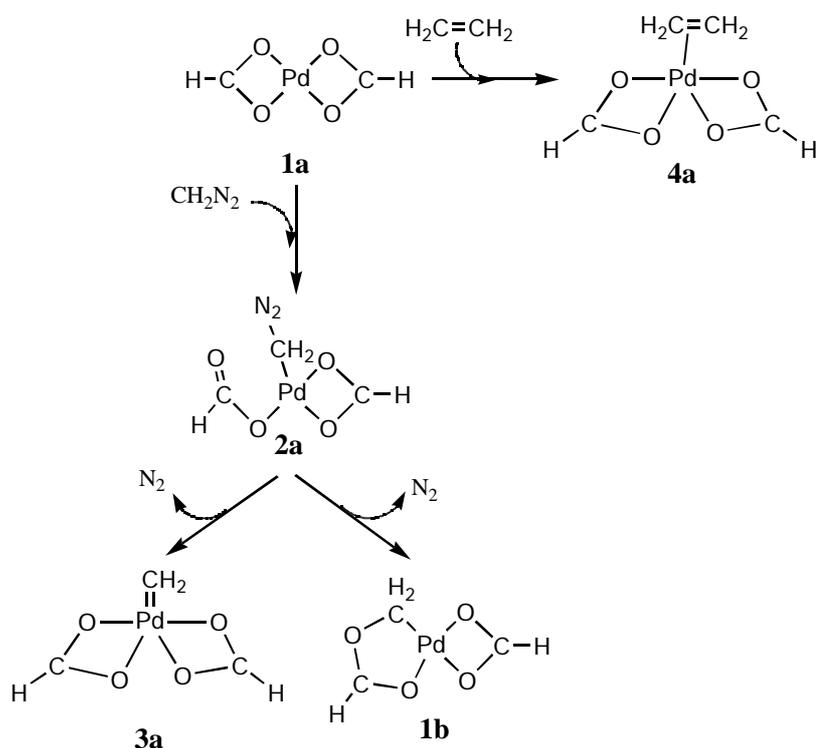
Una vez considerada la descomposición del diformiato de paladio con diazometano, el siguiente objetivo de esta Tesis Doctoral es realizar el estudio teórico de la ciclopropanación de etileno con diazometano y catálisis de diformiato de paladio como un modelo simplificado de catalizador. Dicho estudio, como se podrá comprobar en los siguientes apartados, nos permitirá proponer un mecanismo completo para la reacción de ciclopropanación de etileno (ver Esquema 12)



Esquema 12. Reacción de ciclopropanación de etileno con diazometano y catálisis de diformiato de paladio.

3.2.1 Reacciones competitivas del diformiato de paladio con diazometano o etileno

Cuando se realiza la reacción de ciclopropanación, el complejo metálico de formiato de paladio(II) puede reaccionar, en primer lugar, bien con el diazometano o con la olefina que actúa como sustrato. A continuación vamos a presentar los resultados teóricos correspondientes a las reacciones competitivas del diformiato de paladio **1a** con diazometano y con etileno (ver Esquema 13).



Esquema 13. Reacciones competitivas de **1a** con diazometano y etileno.

Las energías y las energías de Gibbs relativas de los puntos estacionarios de este proceso se muestran en la Tabla 3, mientras que en la Figura 11 se muestran las geometrías de los puntos estacionarios que participan en la reacción entre **1a** y diazometano.

Si observamos la reacción con el diazometano, primeramente éste reacciona con **1a** con una barrera energética muy pequeña para dar el complejo **2a**. Como se puede observar en la Figura 11, en el estado de transición **TS(1a-2a)** el diazometano se aproxima perpendicularmente al plano de coordinación del Pd para romper uno de los enlaces Pd-O, y entrar en el sitio de coordinación vacante de **2a**. El intermedio **2a** puede eliminar nitrógeno de dos formas diferentes. En la primera se forma un complejo en donde el grupo metileno se ha insertado en uno de los enlaces Pd-O (**1b**), comportando una energía de Gibbs de activación de $5.8 \text{ kcal mol}^{-1}$. Este proceso requiere la rotación del grupo metileno, la cual tiene lugar antes de llegar al estado de transición **TS(2a-1b)**.

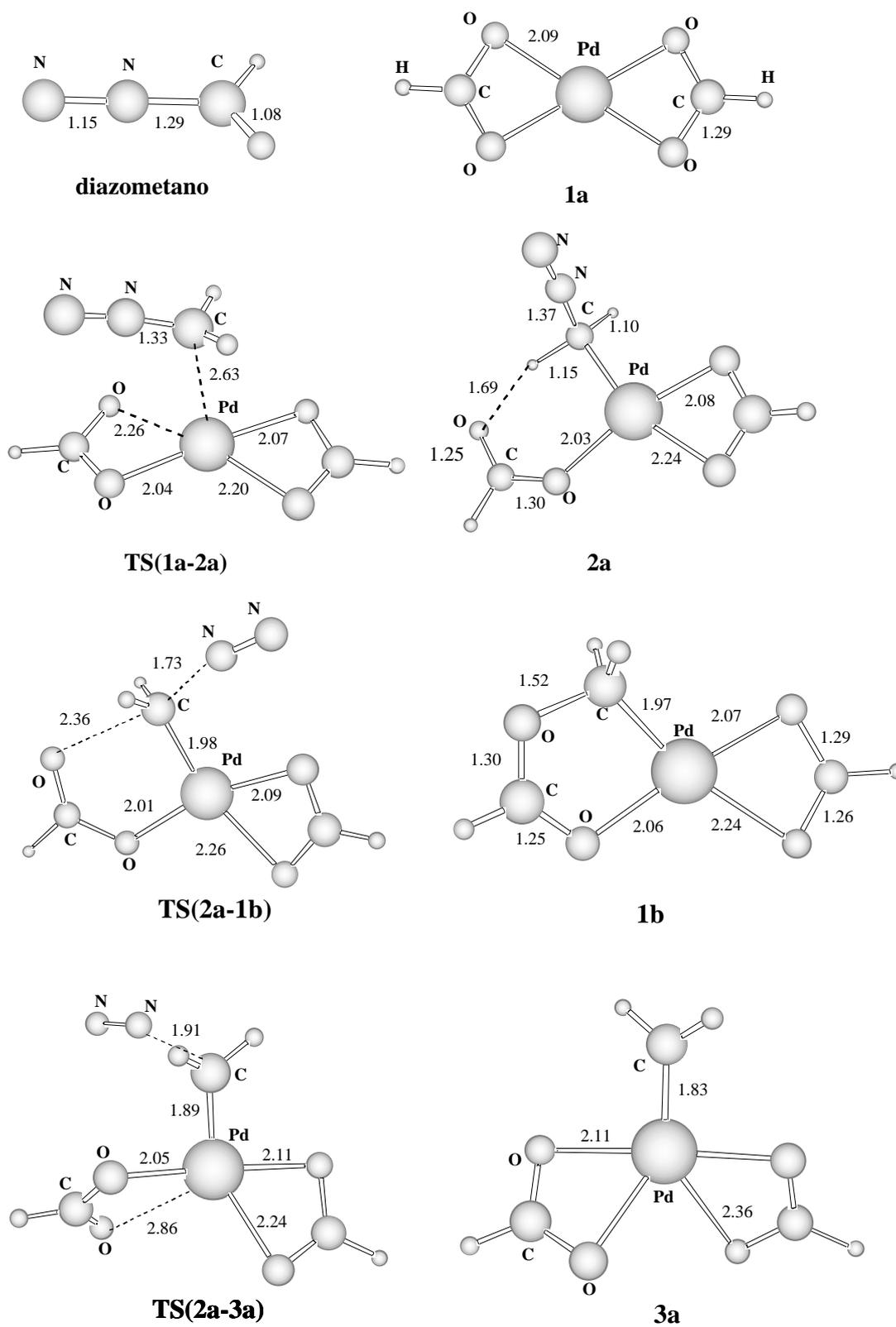


Figura 11. Geometrías de los puntos estacionarios de la reacción entre formiato de paladio y diazometano. Las distancias están en Å.

Tabla 3. Energías y energías de Gibbs^a relativas a los reactivos para los puntos estacionarios de la reacción de **1a** con diazometano y etileno.

Punto estacionario ^b	ΔE	ΔG^0_{298}
1a + CH₂N₂		
TS(1a-2a)	0.8	10.0
2a	-17.2	-6.5
TS(2a-1b)	-10.4	-0.7
1b + N₂	-49.2	-46.9
TS(2a-3a)	-3.6	3.8
3a + N₂	-13.9	-14.5
1a + CH₂CH₂		
TS(1a-4a)	4.5	11.7
4a	-15.5	-3.7

^a Todos los valores en kcal mol⁻¹. ^b Ver **Esquema 13** y **Figura 11**.

La eliminación de nitrógeno en **2a** también puede conducir a la formación del complejo metal-carbeno **3a**. En este caso, el proceso no implica la rotación alrededor del enlace Pd-C (véase **TS(2a-3a)** en la Figura 11). Este proceso es endotérmico, y conlleva una energía de Gibbs de activación de 10.3 kcal mol⁻¹. También hemos localizado el estado de transición que conecta las dos estructuras isoméricas **1a** y **3a**. Esta estructura, que se muestra en la Figura 12, se encuentra energéticamente tan solo 5.6 kcal mol⁻¹ por encima de **3a** ($G^\ddagger = 4.6$ kcal mol⁻¹).

Tal y como se ha mencionado en la Introducción, existen en la literatura precedentes de la inserción de metilenos en enlaces Pd-Cl de complejos de cloruro de paladio(II), mediante la reacción con diazometano⁴¹. Sin embargo, los mecanismos propuestos implican la formación de un complejo paladio-carbeno como intermedio,

⁴¹ (a) McCrindle, R.; Arsenault, G.J.; Gupta, A.; Hamden-Smith, M.J.; Rice, R.E.; McAlees, A.J.; *J.Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1991**, 949. (b) McCrindle, R.; McAlees, A.J.; *Organometallics*, **1993**, *12*, 2445.

mientras que nuestros resultados indican que para el diformiato de paladio esto no es así.

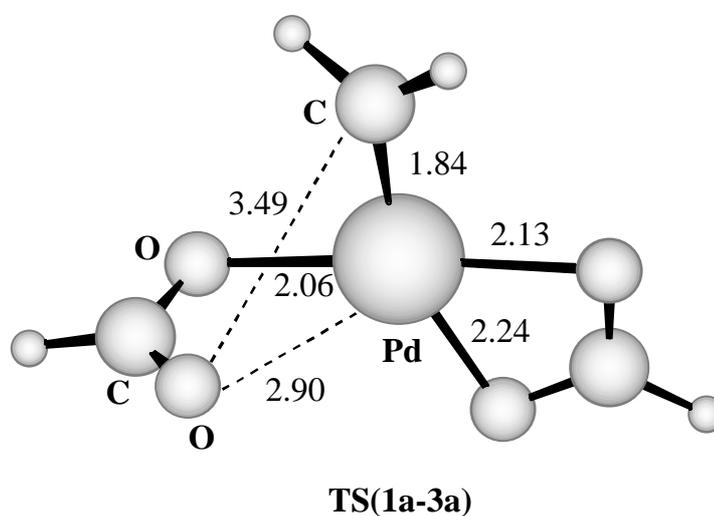


Figura 12. Geometría del estado de transición **TS(1a-3a)**.

Estos resultados confirman que la reacción entre **1a** y diazometano conduce a la formación del complejo metileno-insertado **1b**, mientras que la formación del complejo **3a** no es favorable.

El siguiente paso es considerar la reacción entre **1a** y etileno, que conduce a la formación de **4a**, el cual tiene una estructura de bipirámide trigonal con el etileno en posición ecuatorial. Si comparamos las energías implicadas en este proceso con las correspondientes a la formación de **1b** (véase Tabla 3), podemos observar que la reacción de **1a** con diazometano es, tanto termodinámica como cinéticamente, más favorable que la coordinación del etileno. El estado de transición y el producto de la reacción entre **1a** y etileno se representan en la Figura 13.

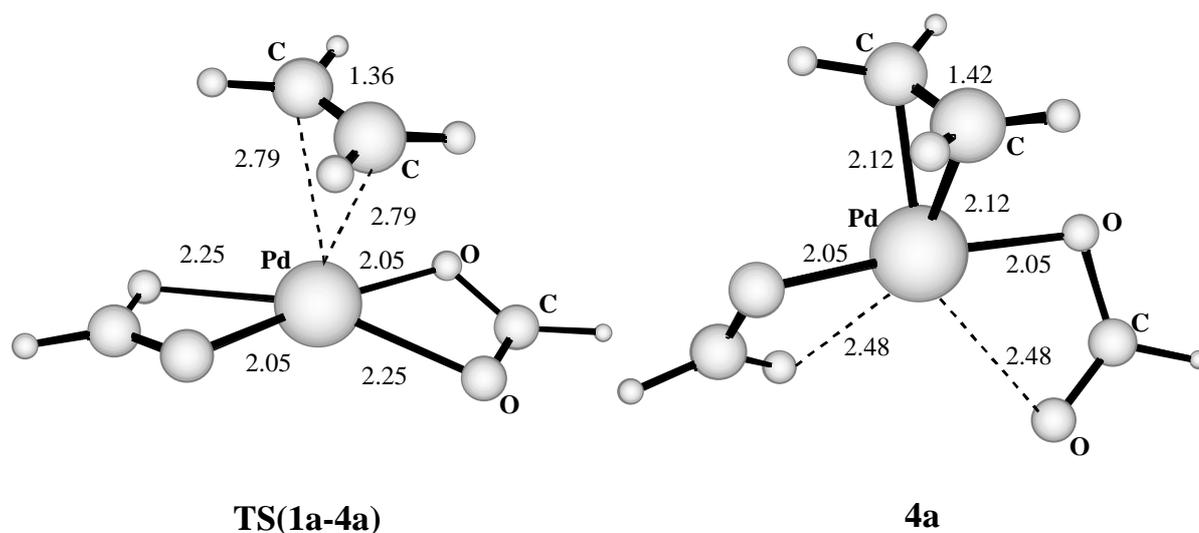


Figura 13. Puntos estacionarios correspondientes a la reacción entre diformiato de paladio (**1a**) y etileno. Distancias en Å.

Con estos resultados se puede concluir que **1a** en presencia de diazometano y etileno reaccionará en primer lugar con el diazometano. Si el diformiato de paladio reacciona en primer lugar con el diazometano, el siguiente paso del mecanismo de ciclopropanación tiene que implicar la reacción con etileno.

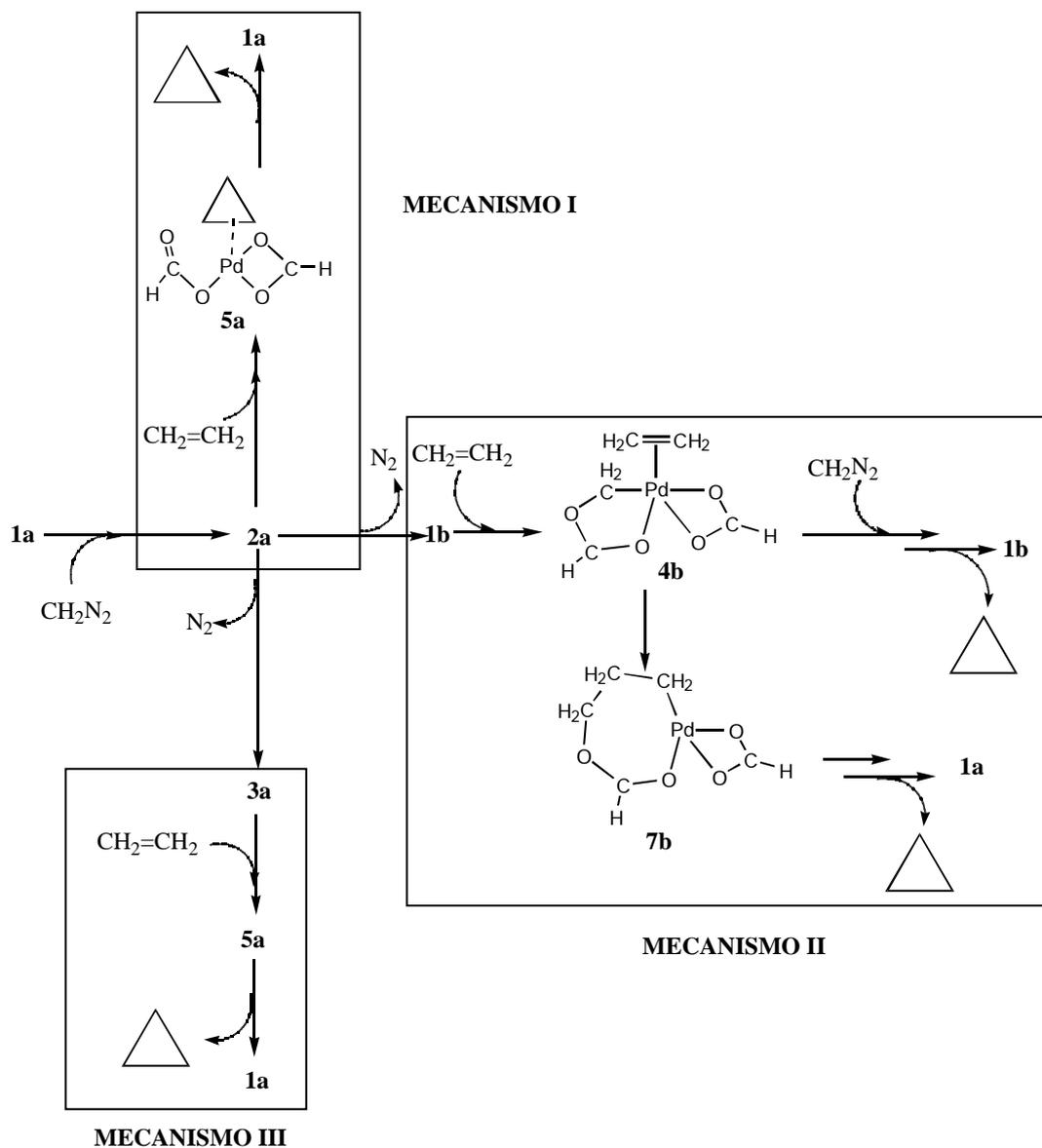
3.2.2 Ataque del etileno.

Para este proceso se han considerado tres posibles mecanismos que se resumen en el Esquema 14.

En el Mecanismo I, el etileno ataca al complejo **2a** para formar un nuevo complejo de ciclopropano coordinado, **5a**, y eliminación de nitrógeno. Este complejo evoluciona eliminando ciclopropano y recuperando el complejo **1a**.

En el Mecanismo II, el etileno se coordina al complejo **1b**. La formación de ciclopropano se puede realizar por dos caminos diferentes: mediante una reorganización intramolecular que implique la eliminación de ciclopropano, o bien por el ataque de una nueva molécula de diazometano.

Finalmente, en el Mecanismo III el etileno ataca al complejo carbénico **3a** para dar el mismo complejo de ciclopropano coordinado al paladio que en el primer mecanismo, el cual evoluciona, finalmente, al ciclopropano.

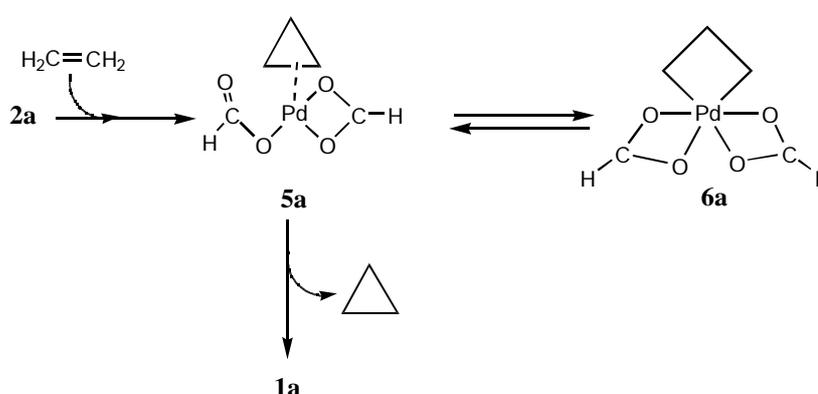


Esquema 14. Mecanismos de ciclopropanación estudiados en esta Tesis.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para cada mecanismo.

3.2.2.1 Mecanismo I

Este primer proceso se puede resumir en el Esquema 15, mientras que las estructuras correspondientes a los puntos estacionarios se muestra en la Figura 14 y sus energías en la Tabla 4.



Esquema 15. Mecanismo I. Ataque del etileno al complejo **2a**.

El ataque del etileno a **2a** conduce a la formación de **5a**, que es un complejo de ciclopropano coordinado a través de un enlace C-C, similar a los complejos que han sido propuestos como intermedios en la isomerización de metalaciclobutanos⁴². **5a** es un mínimo en la superficie de energía potencial, pero evoluciona hacia el paladadiclobutano **6a** con una barrera energética de tan solo $0.05 \text{ kcal mol}^{-1}$ cuando se calcula al mismo nivel de cálculo que se ha utilizado en la optimización de la geometría. Esta barrera desaparece cuando las energías se calculan con la base más grande, pero la contribución de la entropía conduce a una energía de Gibbs de activación de $0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ (ver Tabla 4).

⁴² (a) Johnson, T.H.; *J. Org. Chem.*, **1979**, *44*, 1356. (b) Casey, C.P.; Scheck, D.M; Shusterman, A.J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 4233. (c) Al-Essa, R.J.; Puddephatt, R.R.; Thompson, P.J.; Tipper, C.F.H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 7546.

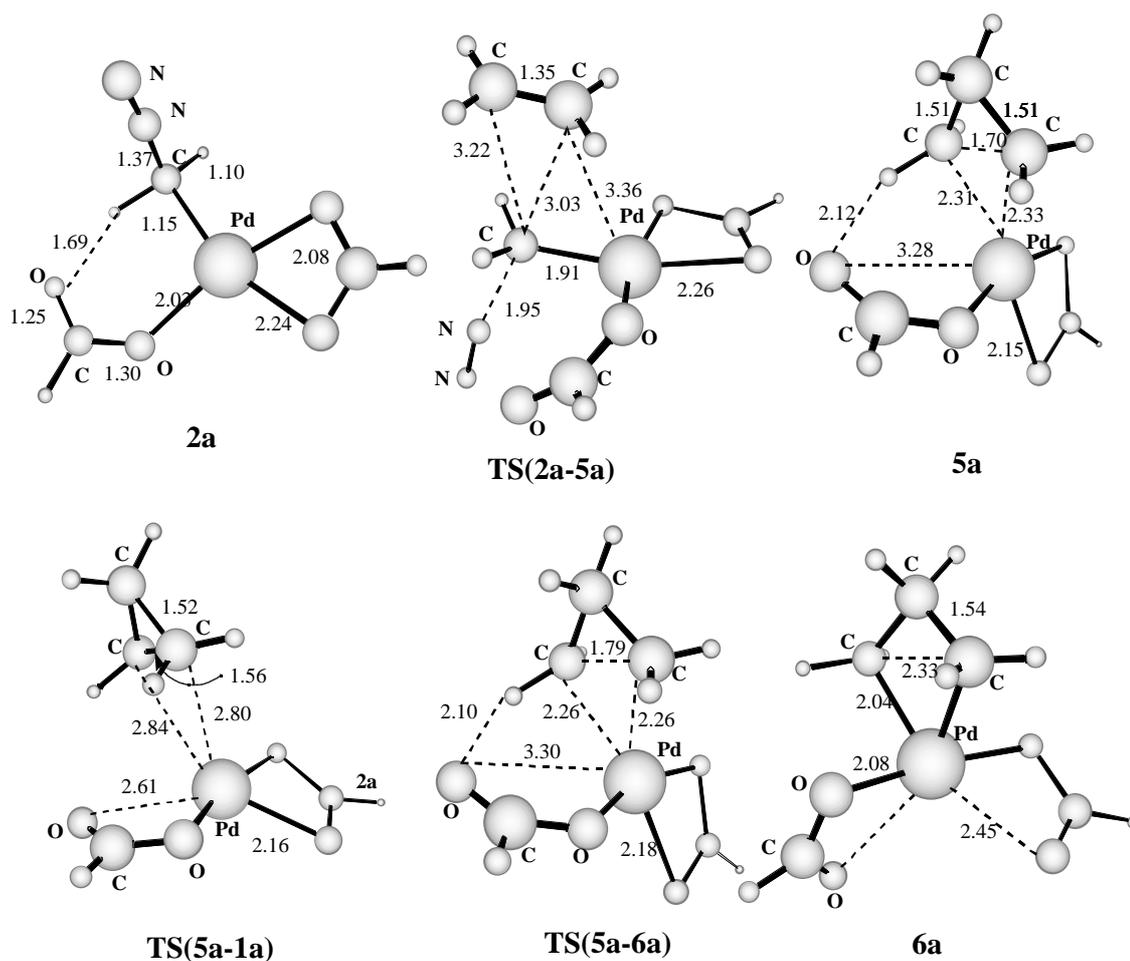


Figura 14. Estructuras de los puntos estacionarios correspondientes al Mecanismo I. Distancias en Å.

Con estos resultados, no se puede asegurar si **5a** es realmente un intermedio de la reacción. Sin embargo, esta estructura se encuentra también a lo largo de la coordenada de reacción correspondiente a la eliminación reductiva del ciclopropano a partir de **6a**. La formación del paladaciclobutano **6a** a partir de **5a** es energéticamente más favorable que la eliminación del ciclopropano (ver Tabla 4). Sin embargo, cuando se tiene en cuenta la entropía, la formación del ciclopropano es más favorable termodinámicamente.

Tabla 4. Energías y energías de Gibbs^a relativas a los reactivos para los puntos estacionarios de la reacción entre **2a** y etileno.

Punto estacionario	ΔE	ΔG^0_{298}
TS(2a-5a)	11.4	17.5
5a + N ₂	-29.5	-26.9
TS(5a-1a)	-22.5	-20.4
1a + C ₃ H ₆	-33.9	-40.9
TS(5a-6a)	-29.5	-26.5
6a	-41.9	-38.1

^a Todos los valores en kcal mol⁻¹.

De los valores mostrados en la Tabla 4, se puede ver que la apertura del anillo ciclopropánico por parte de **1a** para dar **6a** es exotérmica ($E = -8$ kcal mol⁻¹) y tiene una barrera energética de 19.4 kcal mol⁻¹. Según cálculos realizados por Siegbahn y Blomberg⁴³, la formación de un paladaciclobutano a partir de la reacción entre un átomo de Pd y ciclopropano tiene una energía de reacción de -22.4 kcal mol⁻¹ y tiene lugar sin ninguna barrera energética. La presencia de una barrera y la baja exotermicidad en la formación de **6a** a partir de **1a** podría ser atribuida a la reorganización de los ligandos formiato. La apertura del anillo ciclopropánico por dicloruro de paladio también ha sido estudiada por Siegbahn *et al.*⁴⁴, y según estos autores es muy desfavorable. Sin embargo, en dicho estudio se impusieron importantes restricciones de la simetría (estructura plano-cuadrada con simetría C_{2v}), por lo que la estabilidad del complejo podría haber sido infravalorada.

3.2.2.2 Mecanismo II.

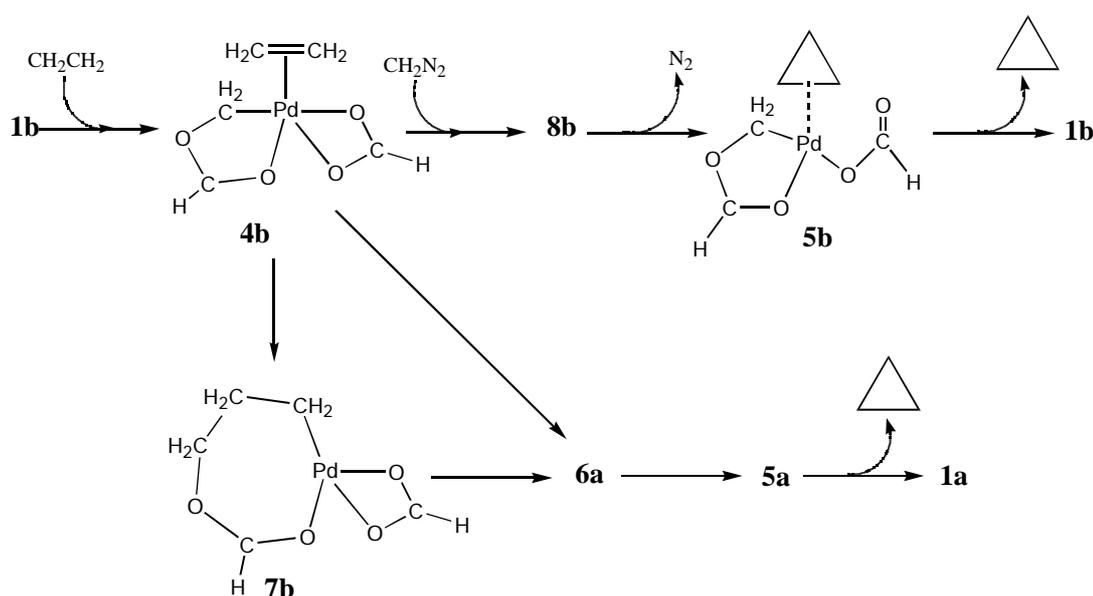
El segundo mecanismo de ciclopropanación que hemos considerado corresponde al del ataque del etileno a **1b**. Este mecanismo presenta dos caminos distintos por los que se elimina ciclopropano (ver Esquema 16). En la Tabla 5 se presentan los valores de las

⁴³ Siegbahn, P.E.M.; Blomberg, M.R.A.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1992**, *114*, 10548.

⁴⁴ Blomberg, M.R.A.; Siegbahn, P.E.M.; Bäckvall, J.E.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1987**, *109*, 4450.

energías relativas y las energías de Gibbs de los puntos estacionarios, mientras que en la Figura 15 se muestran las estructuras de estos puntos estacionarios.

El primer paso del Esquema 16 consiste en la formación del complejo con etileno coordinado **4b**. Si comparamos los resultados mostrados en la Tabla 3 y en la Tabla 5, podemos observar que la coordinación del etileno a **1b** es menos favorable que la coordinación a **1a**.



Esquema 16. Mecanismo II. Ataque del etileno al complejo **1b**.

Posteriormente, se han considerado dos posibles caminos de reacción. En el primero, el etileno se inserta en el enlace Pd-CH₂ conduciendo a la formación de **7b** (ver Figura 15). En una segunda etapa, este complejo se convierte en el paladaciclobutano **6a**. La formación de **6a** desde **4b** también puede tener lugar en una sola etapa a través del estado de transición mostrado en la Figura 17, pero la barrera energética correspondiente es notablemente más alta (39.6 kcal mol⁻¹) que la implicada en el camino a dos etapas a través de **7b**. A partir de **6a**, el ciclopropano se puede formar mediante una eliminación reductiva, de acuerdo con el mecanismo discutido previamente (ver Esquema 15).

Tabla 5. Energías y energías de Gibbs^a relativas a los reactivos para los puntos estacionarios del mecanismo de ciclopropanación a partir de la reacción de **1b** con etileno.

Punto estacionario	ΔE	ΔG^0_{298}
1b + CH₂N₂		
TS(1b-4b)	8.4	17.7
4b	-10.7	1.8
TS(4b-7b)	18.0	29.4
7b	-14.3	0.8
TS(7b-6a)	17.6	29.4
6a	-10.0	2.2
4b + CH₂N₂		
TS(4b-8b)	18.3	28.8
8b	10.7	21.9
TS(8b-5b)	10.6	20.9
5b + N₂	-27.0	-24.9
TS(5b-1b)	-21.7	-20.3
1b + C₃H₆	-40.4	-49.2
TS(5b-6b)	-26.5	-24.1
6b	-41.8	-38.3

El camino alternativo (ver Figura 17) implica la participación de una molécula de diazometano adicional, la cual ataca al etileno coordinado de **4b**. Este proceso conduce a la formación del intermedio **8b** con una energía de Gibbs de activación de 28.8 kcal mol⁻¹. En el estado de transición **TS(4b-8b)** el grupo metileno del diazometano se aproxima a uno de los átomos de C del etileno con el grupo N₂ orientado hacia fuera con respecto al etileno. Esta orientación contrasta con el correspondiente ataque al etileno aislado, el cual conduce a la formación de una pirazolina, reacción que ya fue previamente estudiada en nuestro grupo de investigación⁴⁵.

⁴⁵ Branchadell, V.; Muray, E.; Oliva, A.; Ortuño, R.M.; Rodríguez-García, C.; *J. Phys. Chem. A.*, **1998**, *102*, 10106.

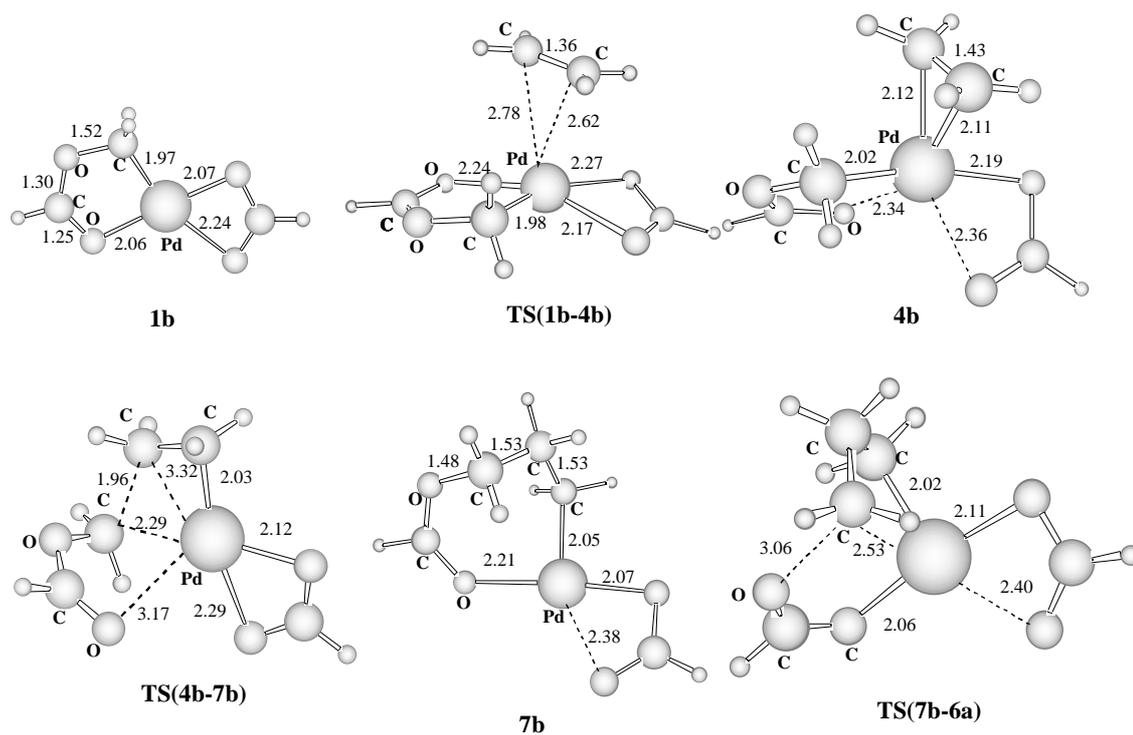


Figura 15. Geometrías de los puntos estacionarios correspondientes a las reacciones mostradas en el Esquema 16. Distancias en Å.

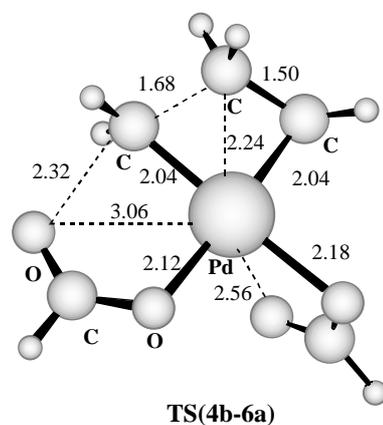


Figura 16. Geometría del estado de transición que conecta las estructuras **4b** y **6a**. Distancias en Å.

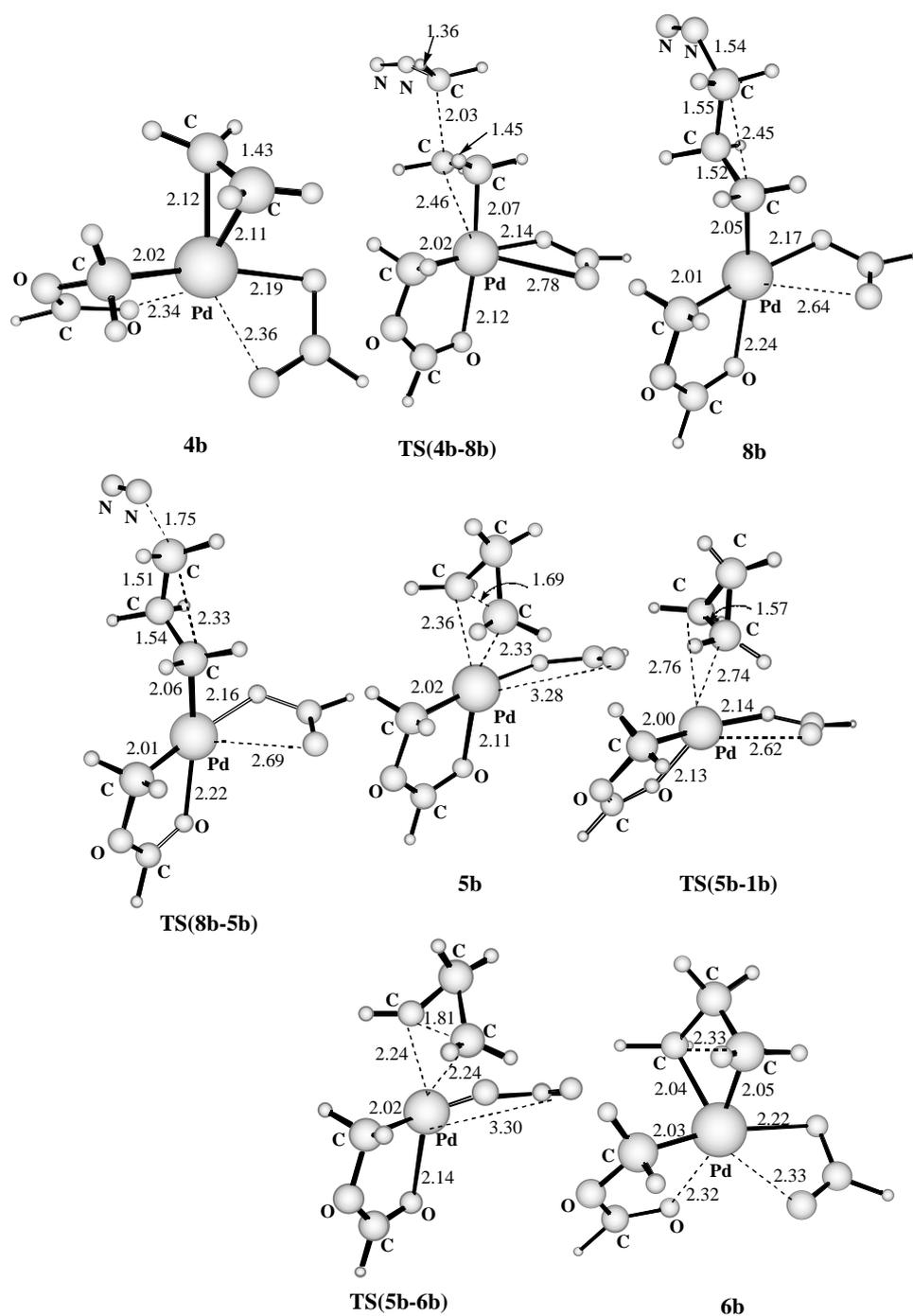


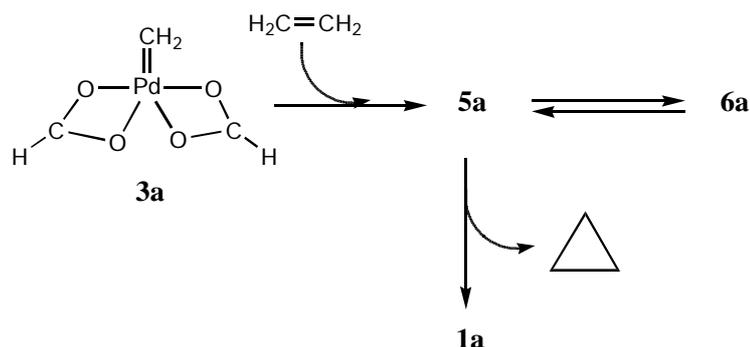
Figura 17. Geometrías de los puntos estacionarios del mecanismo mostrado en el **Esquema 16**. Distancias en Å.

La estructura **8b** es un mínimo de energía en la superficie de potencial y su evolución hacia **5b**, a través de la eliminación de nitrógeno, comporta una barrera de tan solo $0.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ al mismo nivel de cálculo que el de la optimización de las geometrías. Cuando se tienen en cuenta las correcciones de punto cero, o bien cuando

las energías se recalculan con la base más grande, esta barrera desaparece, por lo que la estructura no puede ser considerada como un intermedio real. La eliminación de nitrógeno conduce a **5b**, que es una estructura muy similar a **5a** (ver Figura 17 y Figura 14). Finalmente, **5b** puede evolucionar al paladaciclobutano **6b**, o bien a **1b** y ciclopropano, siendo el primer proceso energéticamente más favorable. Sin embargo, cuando tenemos en cuenta la entropía, el segundo proceso es más favorable termodinámicamente.

3.2.2.3 Mecanismo III.

El tercer mecanismo considerado para la ciclopranación de etileno (ver Esquema 17) implica el ataque de una molécula de etileno al complejo Pd-carbeno **3a**.



Esquema 17. Mecanismo III. Ataque del etileno al complejo **3a**.

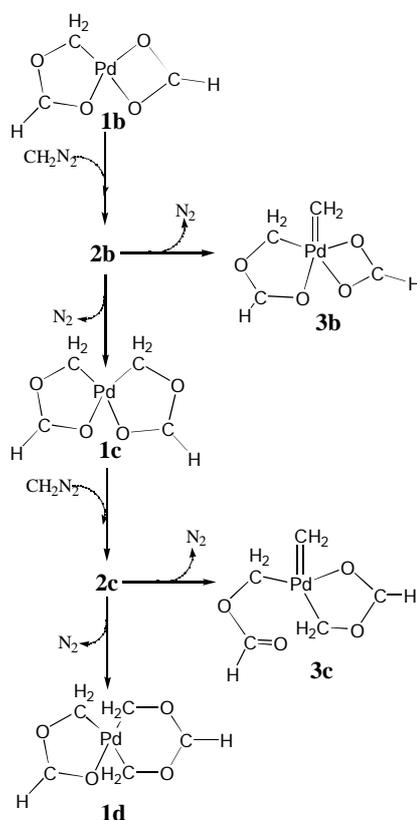
Este proceso conduce a la formación de **5a** sin barrera energética alguna. A continuación, **5a** puede evolucionar al paladaciclobutano **6a** o a **1a** y ciclopropano, como se ha discutido en el Mecanismo I de este mismo apartado.

De los resultados presentados hasta ahora, podemos concluir que la formación de ciclopropano a partir del ataque de etileno a **1b** (Mecanismo I) implica energías de Gibbs de activación grandes (27-29 kcal mol⁻¹), por lo que no es de esperar que este proceso sea relevante en el mecanismo de reacción. Por otra parte, la energía de Gibbs de activación correspondiente al ataque de etileno a **2a** (Mecanismo II) no es tan grande (17.5 kcal mol⁻¹), pero sí mayor que las correspondientes a las reacciones competitivas

de eliminación de nitrógeno para dar **1b** (5.8 kcal mol⁻¹) o **3a** (10.3 kcal mol⁻¹). Finalmente, es de esperar que la reacción entre el etileno y **3a** (Mecanismo III) sea la más rápida. Sin embargo, la formación de **3a** es más desfavorable que la formación de **1b**. En resumen, todo parece indicar que la formación de **1b** es muy favorable, pero que la ciclopropanación a través de esta especie no es favorable cinéticamente.

3.2.3 Complejos de paladio con más de un metileno insertado.

Se ha visto como la reacción entre **1a** y diazometano para formar el complejo con el metileno insertado **1b** es muy favorable e implica barreras energéticas pequeñas. Por esta razón, se han estudiado reacciones con más moléculas de diazometano que conducen a la formación de complejos con dos o tres metilenos insertados. En cada caso, hemos considerado también la formación competitiva de complejos Pd-metileno (ver Esquema 18).



Esquema 18. Reacciones de complejos de Pd con CH₂N₂.

La Tabla 6 presenta las energías y las energías de Gibbs relativas a los reactivos de los puntos estacionarios correspondientes a estos procesos, mientras que la Figura 18 muestra las geometrías de dichos puntos estacionarios

Tabla 6. Energías y energías de Gibbs^a relativas a los reactivos para los puntos estacionarios de las reacciones de diazometano con **1b** y **1c**.

Punto estacionario	ΔE	ΔG_{298}^0
1b + CH₂N₂		
TS(1b-2b)	6.3	16.7
2b	-11.5	-0.4
TS(2b-1c)	0.5	10.5
1c + N₂	-42.8	-39.3
TS(2b-3b)	5.6	14.8
3b + N₂	-6.4	-6.3
1c + CH₂N₂		
TS(1c-2c)	7.9	18.0
2c	-1.1	9.4
TS(2c-1d)	17.2	26.7
1d + N₂	-1.8	0.2
TS(2c-3c)	16.1	23.7
3c + N₂	10.7	9.6

^a Todos los valores en kcal mol⁻¹.

La coordinación del diazometano con **1b** conduce a la formación de **2b**. Este proceso es, tanto cinética como termodinámicamente, menos favorable que la coordinación de diazometano a **1a** (ver Tabla 3), pero la coordinación de diazometano a **1b** es más favorable que la de etileno (ver Tabla 5). La estructura **2b**, al igual que **2a**, presenta un enlace de hidrógeno entre uno de los oxígenos del formiato y el hidrógeno metilénico, lo que estabiliza la molécula.

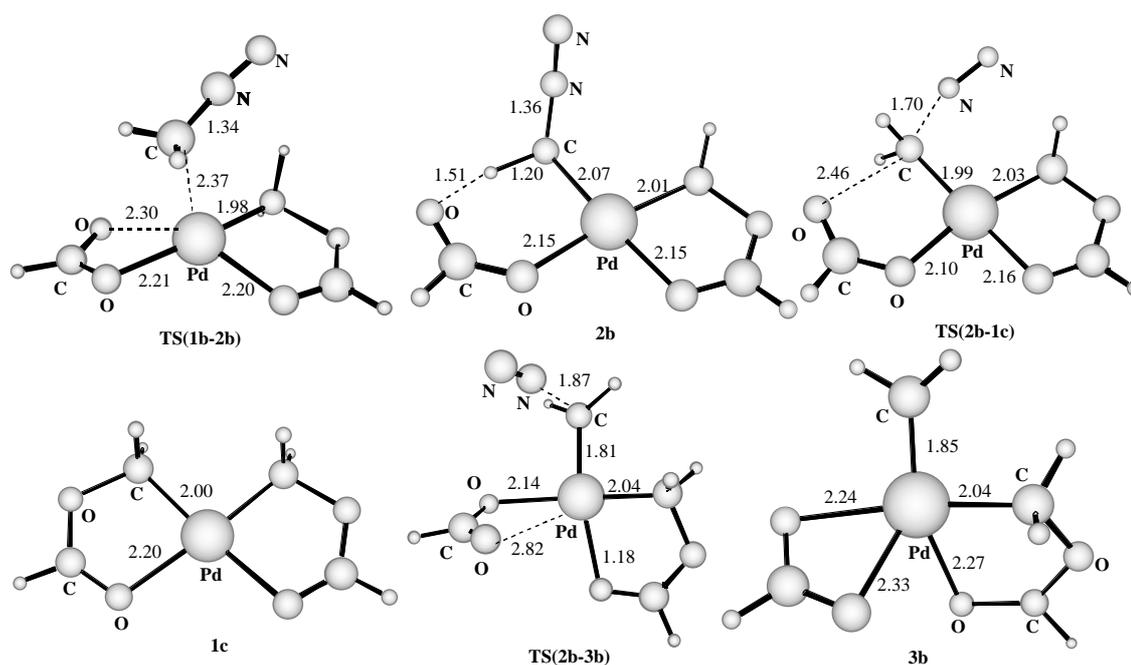


Figura 18. Puntos estacionarios de la reacción de diazometano con **1b**. Distancias en Å.

La eliminación de nitrógeno de **2b** puede conducir a la formación de dos complejos isoméricos, **1c** y **3b**. La formación de **1c**, donde hay dos enlaces metileno insertado, es tanto cinética como termodinámicamente más favorable que la formación del complejo Pd-metileno **3b**. **1c** es un complejo plano-cuadrado con simetría C_{2v} . También hemos optimizado la geometría del correspondiente isómero *trans* (**1c'**, ver Figura 19), pero éste está situado energéticamente $18.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ por encima del isómero *cis* **1c**. Si comparamos **1c** y **1c'**, se puede observar como la distancia Pd-C en **1c'** aumenta respecto a la de **1c** debido al efecto *trans* del grupo metileno.

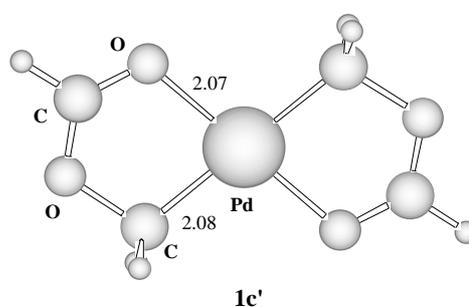


Figura 19. Estructura del isómero *trans* de **1c**. Distancias en Å.