

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 meua 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

ÍNDEX

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 hidroboració 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'hidroboració	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