

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.

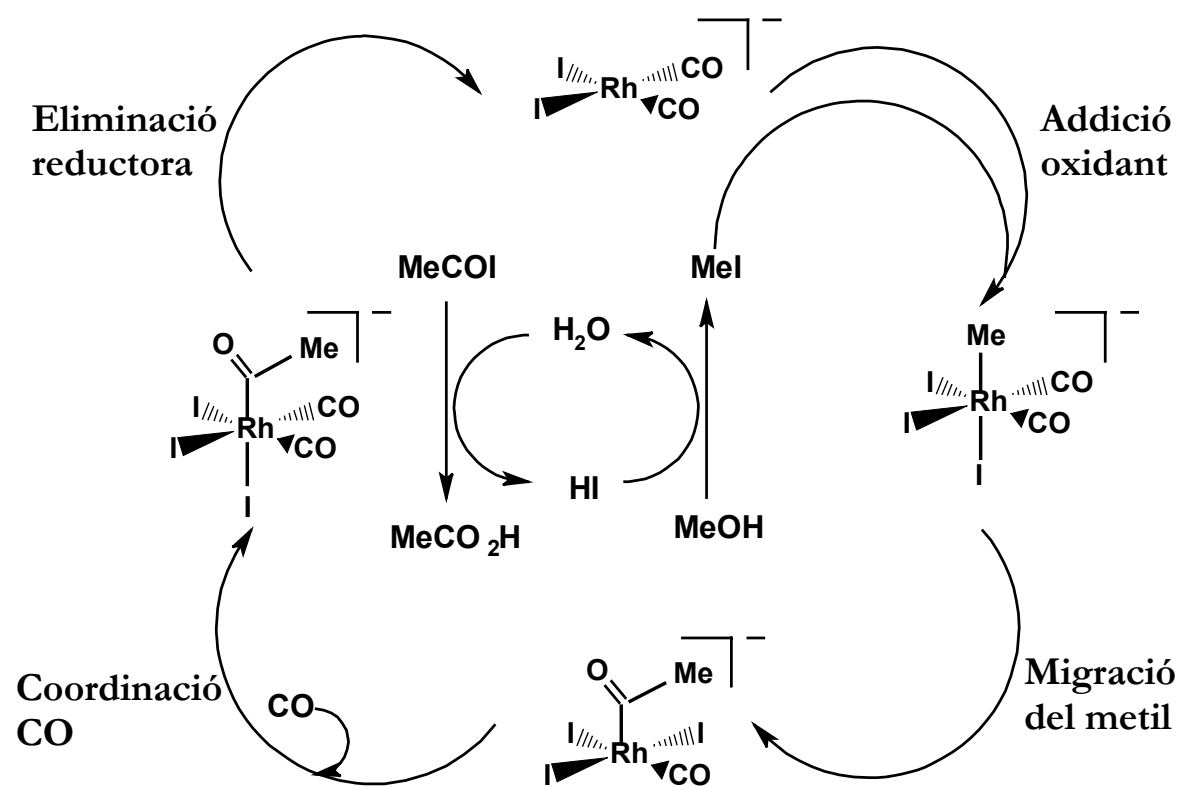
Taula 1.1. Comparació de condicions de reacció i selectivitat en processos comercials d'àcid acètic.

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.

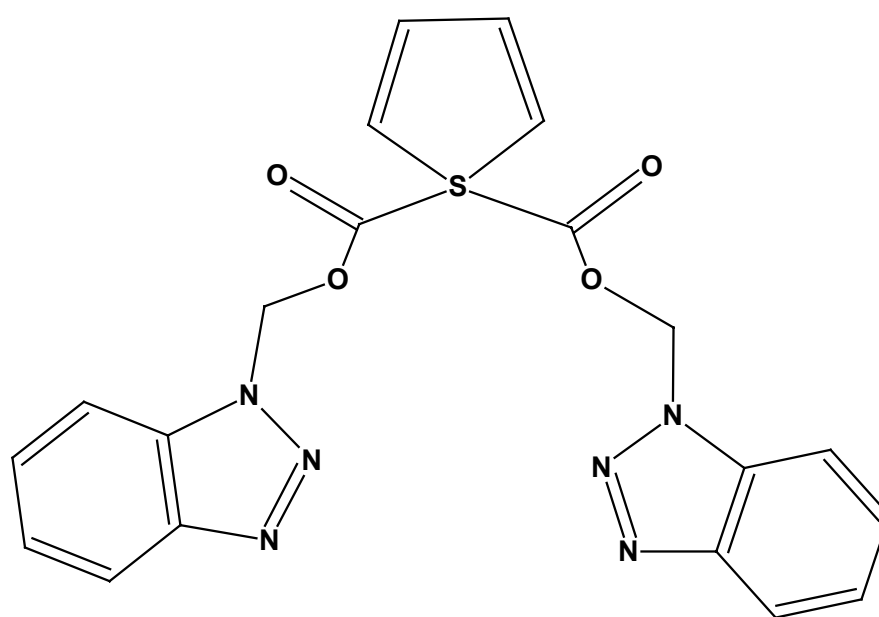
A banda dels lligands fosfina i difosfina, s'han utilitzat altres lligands per a la carbonilació del metanol. Süß-Fink i col.laboradors²⁶ utilitzen un lligand que té com a base el tiofè (veure Esquema 1.2) per obtenir el complex de rodi $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{Cl})\text{L}]_2$, el qual catalitza 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

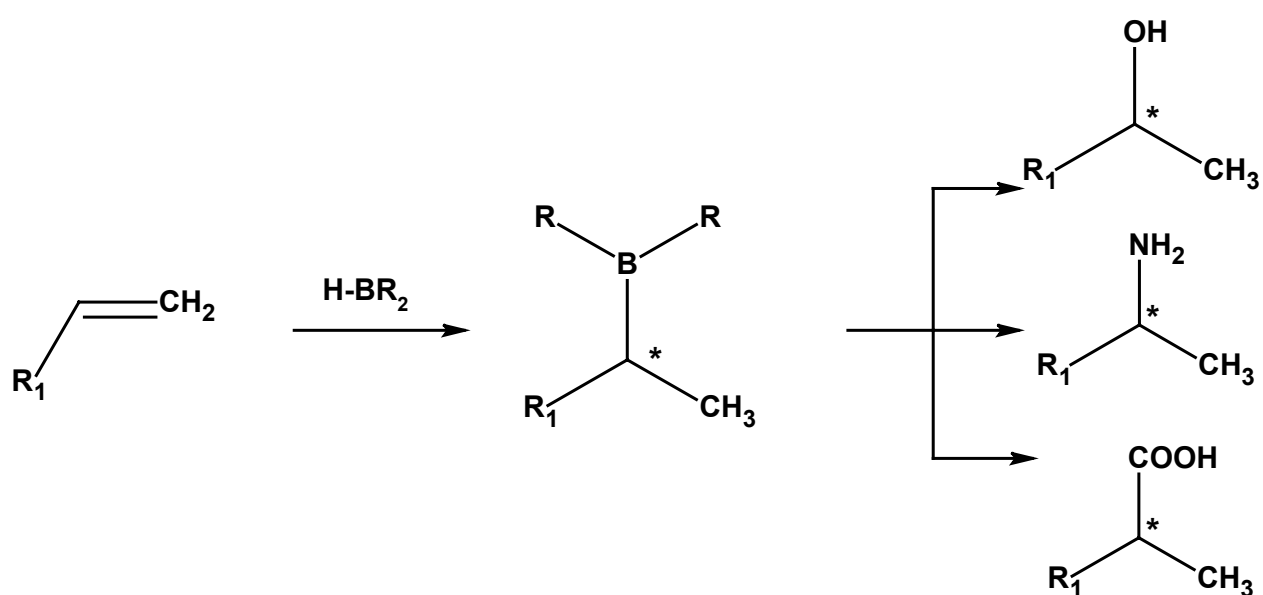


1.2 Hidroboració

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}.

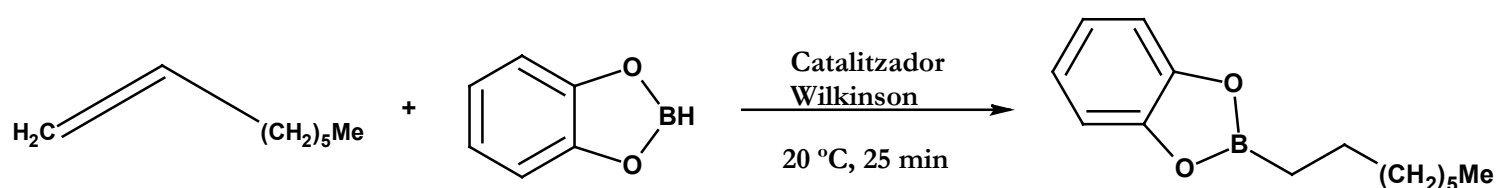
Aquesta reacció presenta una cinètica molt lenta que depèn de les propietats electròniques i estèriques del borà utilitzat com a agent d'hidroboració. Aquesta cinètica lenta implica que s'ha de treballar a condicions de reacció molt dràstiques i a temps de reacció molt llargs⁴⁷.

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

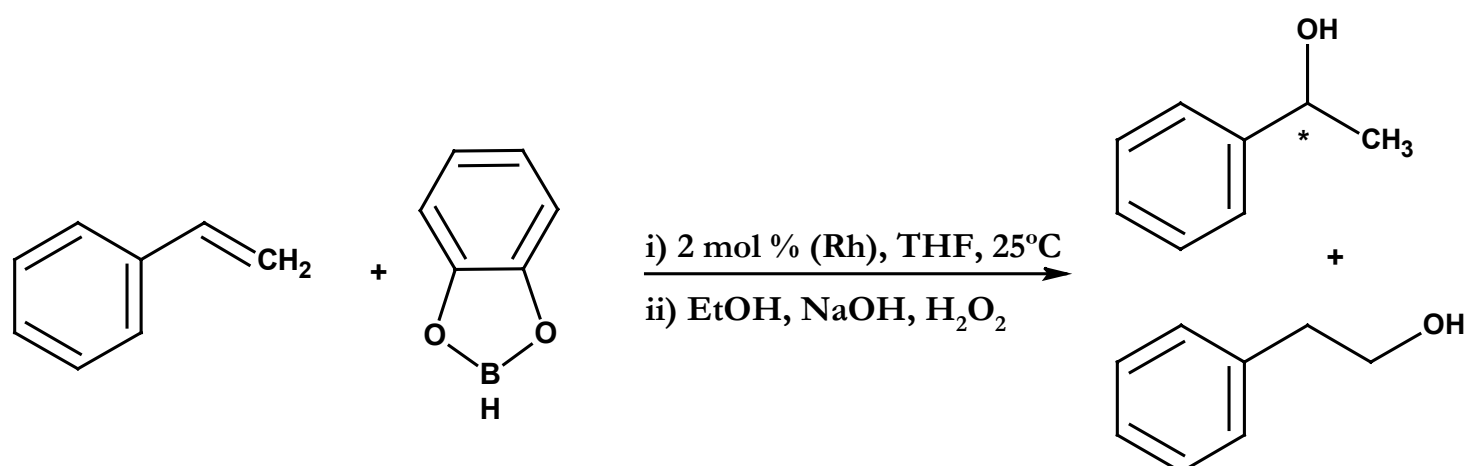


Els resultats de Männig i Nörth mostren dos aspectes molt importants en la reacció d'hidroboració catalítica: (i) els complexos de rodi són més actius que els de ruteni i els de platí, pal·ladi, iridi o cobalt són poc actius en les condicions de reacció emprades; (ii) les propietats del catecolborà el 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).

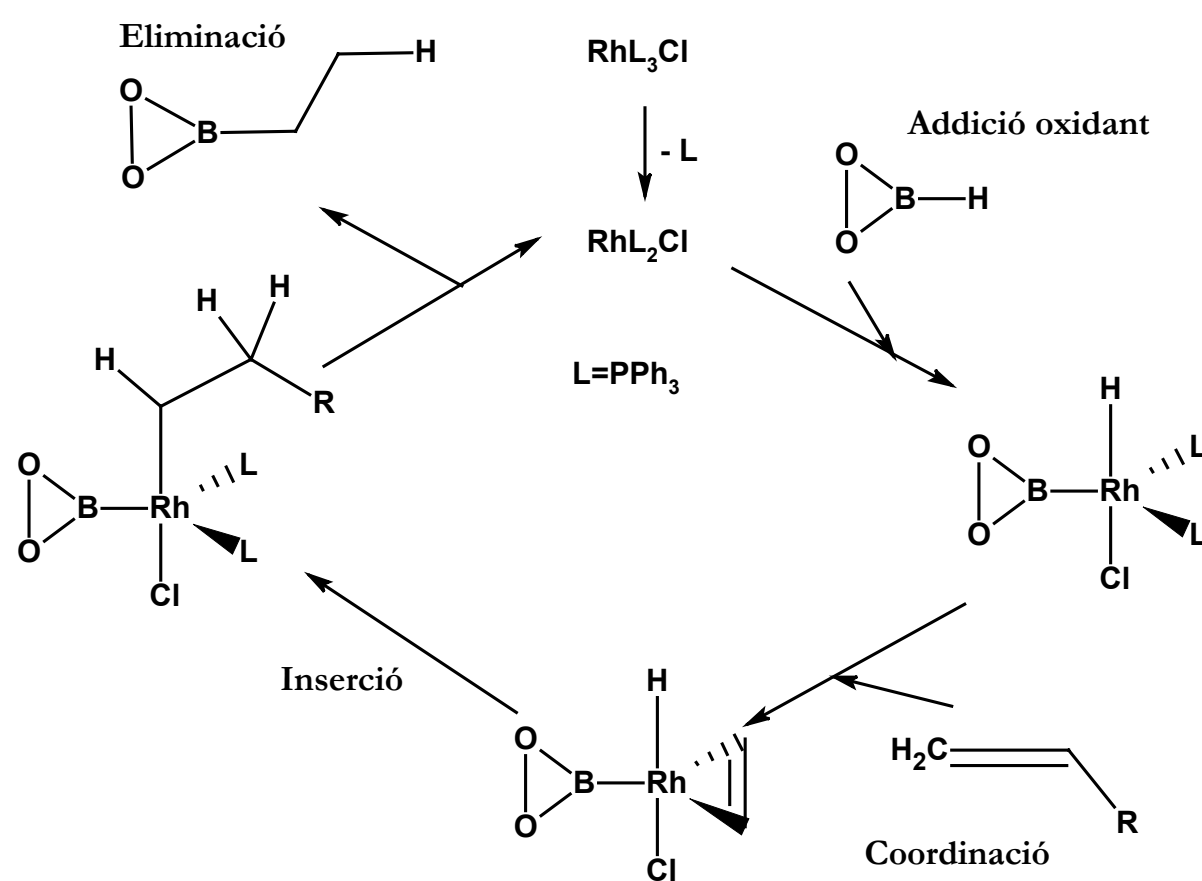
Esquema 1.5. Reacció d'hidroboració de l'estirè en presència de catalitzadors de rodi



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.

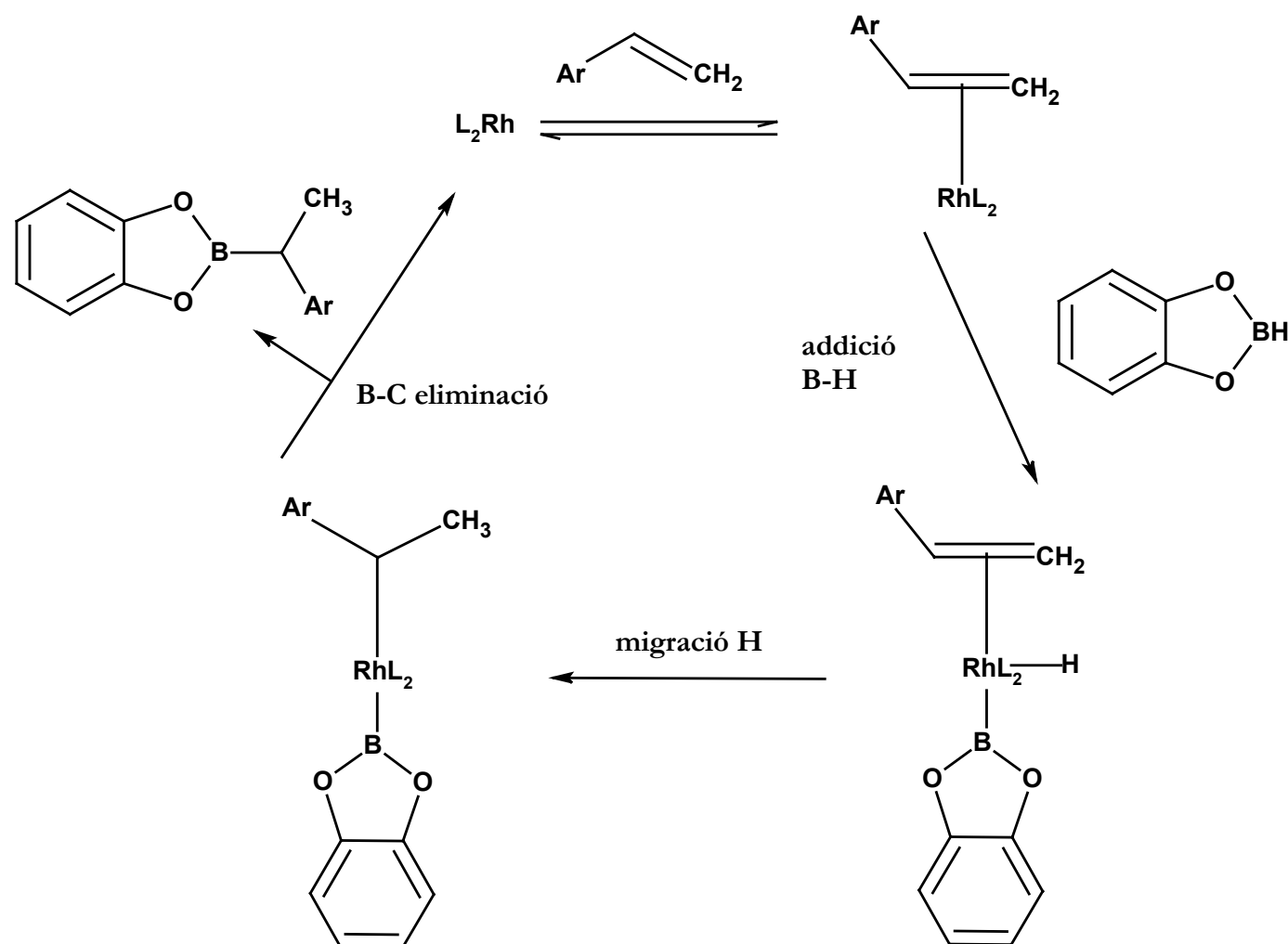


Evans⁵³ estudia el mecanisme de la reacció emprant diferents substractes i el catalitzador de Wilkinson mitjançant la tècnica del marcatge amb deuteri on l'espècie deuterada és el catecolborà. Una de les principals conclusions extretes és que la presència de deuteri en el material de partida, podria 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

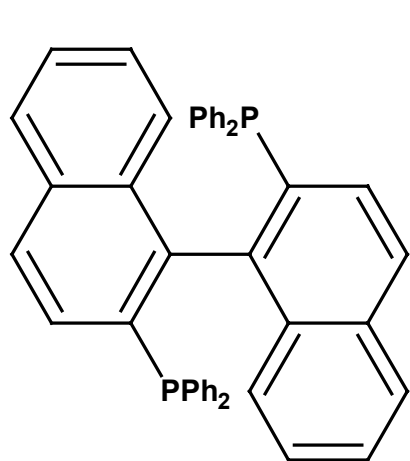
L'estudi de la hidroboració asimètrica amb sistemes catalítics basats en difosfines presenta un dels millors resultats en el treball de Hayashi i col.laboradors⁵², on l'addició del catecolborà sobre vinilarens *para*-substituïts mitjançant un catalitzador catiònic de rodi(I) modificat amb (R)-BINAP (veure 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.).

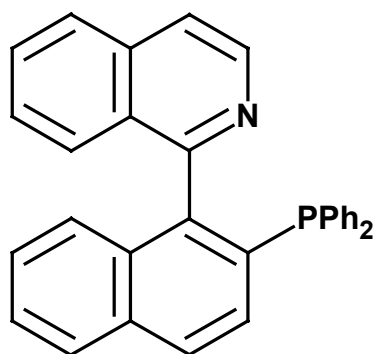
Els lligands sintetitzats per J.M. Brown, els derivats de la QUINAP (on s'ha substituït els grups fenils per arils)^{36,41} i la fenadril (PHENAP)⁵⁶ (veure b) i c), Esquema 1.8), aplicats a la reacció d'hidroboració de vinilarens i altres alquens com el norbornè, van mostrar canvis poc significatius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

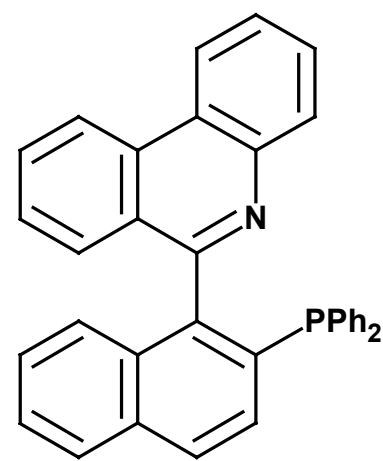
Esquema 1.8. Lligands P-N heterotòpics



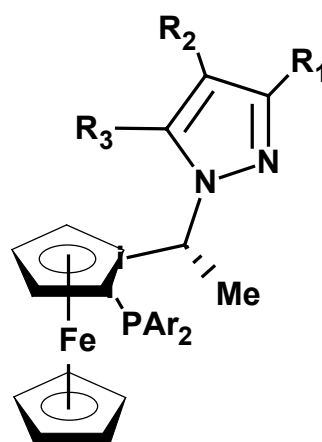
a) BINAP



b) QUINAP



c) PHENAP



d) LLIGAND TIPUS AMB
ESQUELET FERROCENIL

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

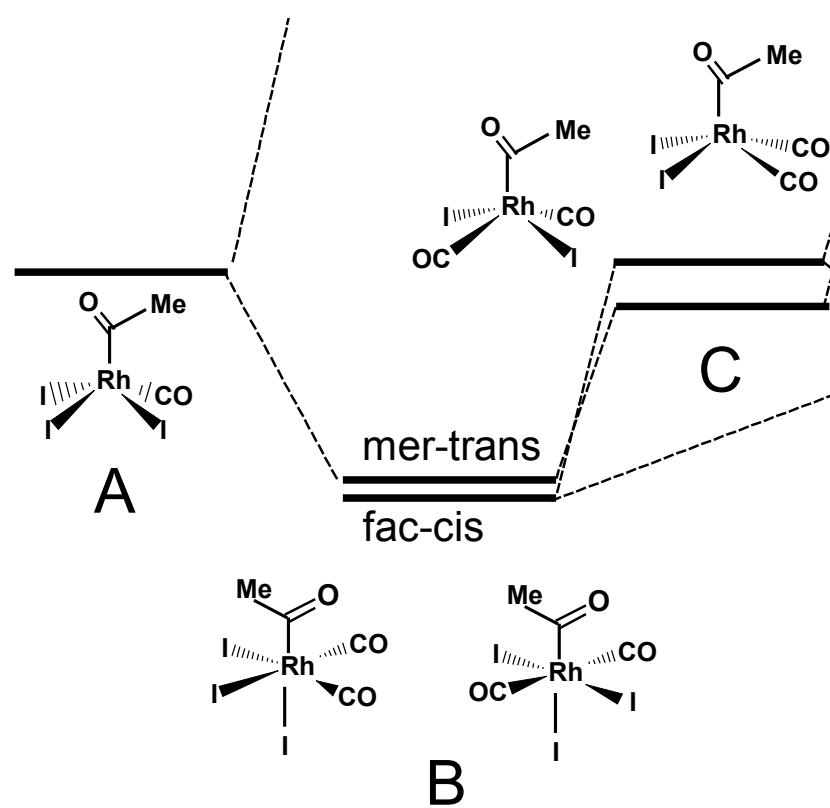
Com ja s'ha comentat anteriorment, l'objectiu d'aquesta tesi ha estat l'estudi teòric de diversos aspectes relacionats amb la reactivitat de reaccions tant representatives de la catàlisi homogènia com són la carbonilació i la hidroboració, així com mostrar de quina manera l'ús dels mètodes de la química 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.

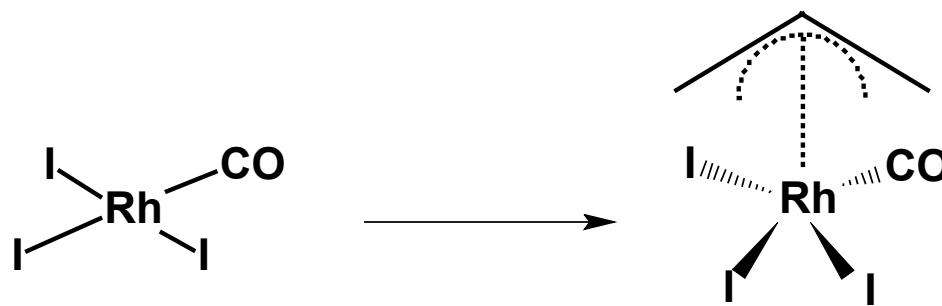
- Caracteritzar els intermedis i estats de transició presents en la reacció.
- Introduir els efectes del solvent amb el model COSMO.

- Interpretació dels resultats experimentals disponibles.



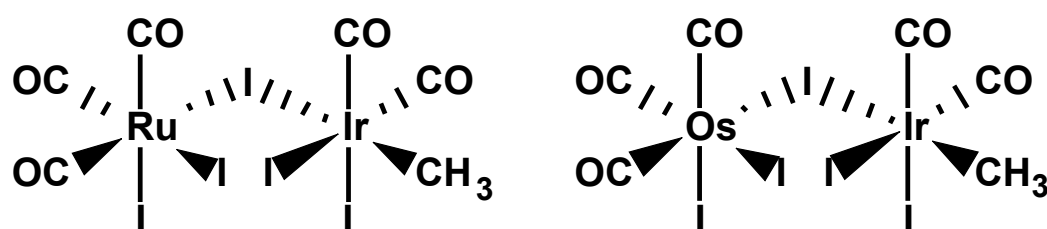
Estudi teòric del cicle catalític de la carbonilació del propenol catalitzada pel complex Monsanto.

- 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.



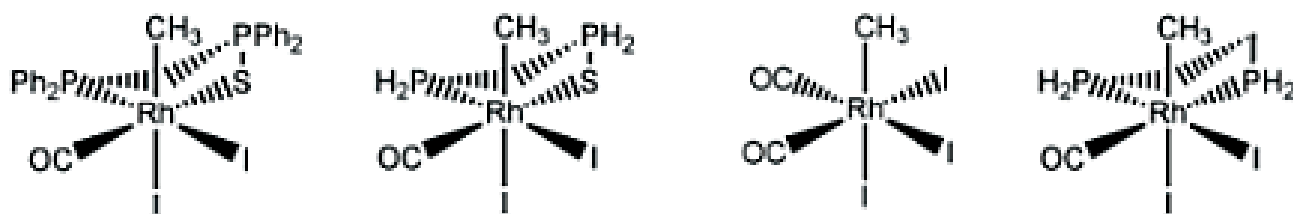
Estudi del paper dels promotors en la carbonilació del metanol catalitzada amb iridi

- 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.

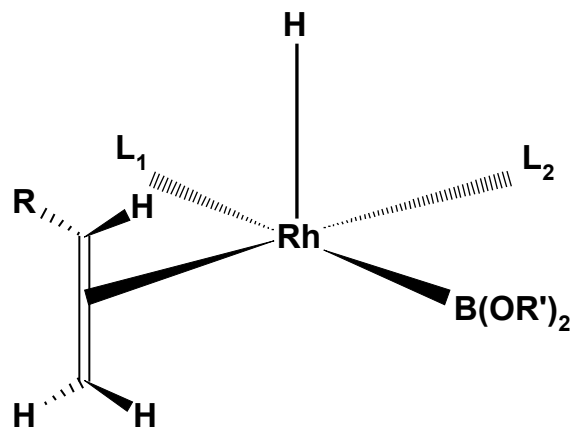
- Estudi de la importància relativa dels efectes estèrics i electrònics d'aquest pas de la reacció pels sistemes dppms ($\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$), dppe ($\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$), catalitzador Monsanto i diversos models amb difosfines de diferent 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 reproduïxi 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 substracte 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 Acadamy 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.