

CAPÍTOL 3

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

3.1 Introducció

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

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

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

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

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

3.2 Resultats experimentals

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

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

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

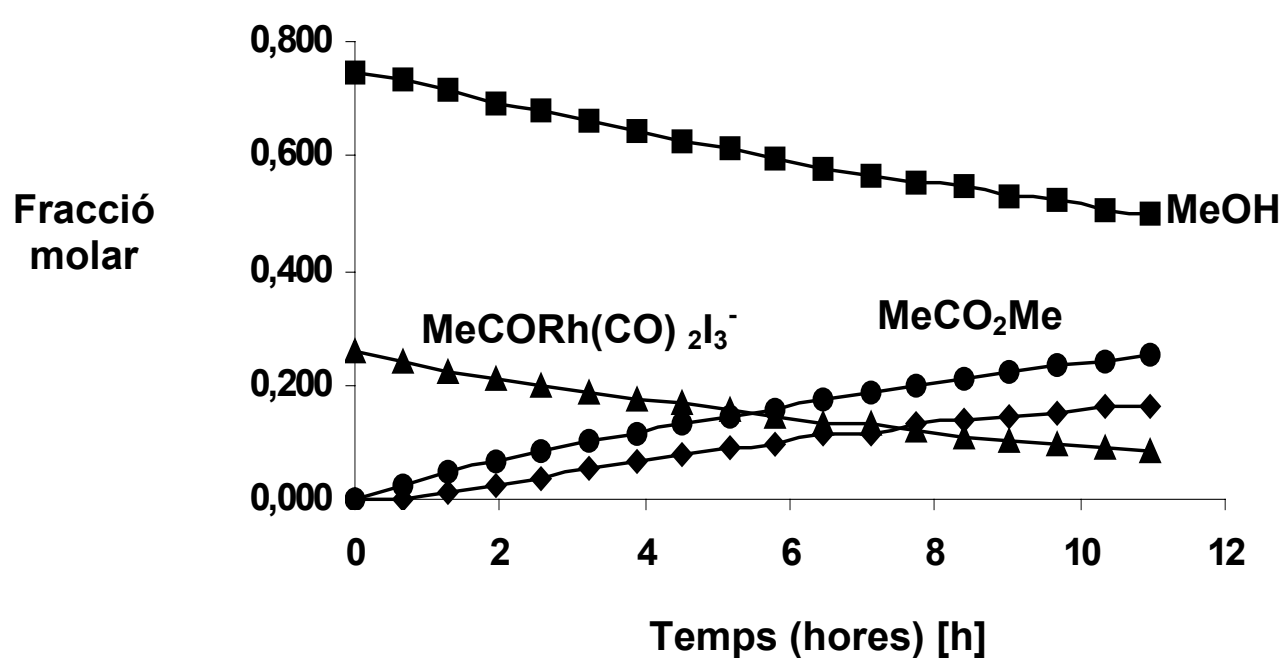


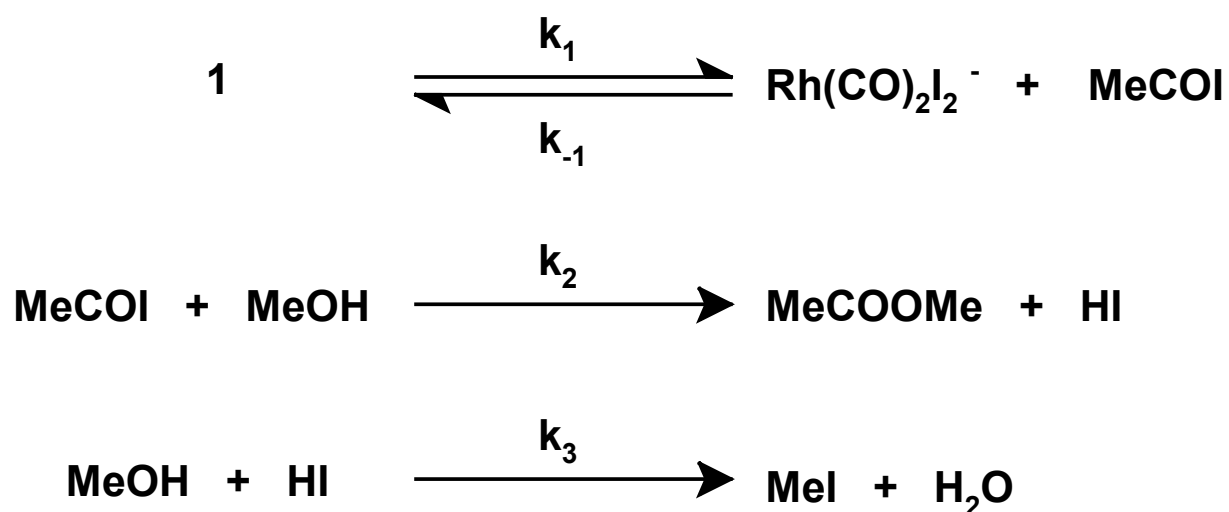
Figura 3.1. Transcurs de la reacció de **(1)** amb MeOH a 30°C amb CD_2Cl_2 i 60 psi de CO . La quantitat de cada espècie s'ha determinat per espectroscòpia RMN de ^1H .

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

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

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

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



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

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

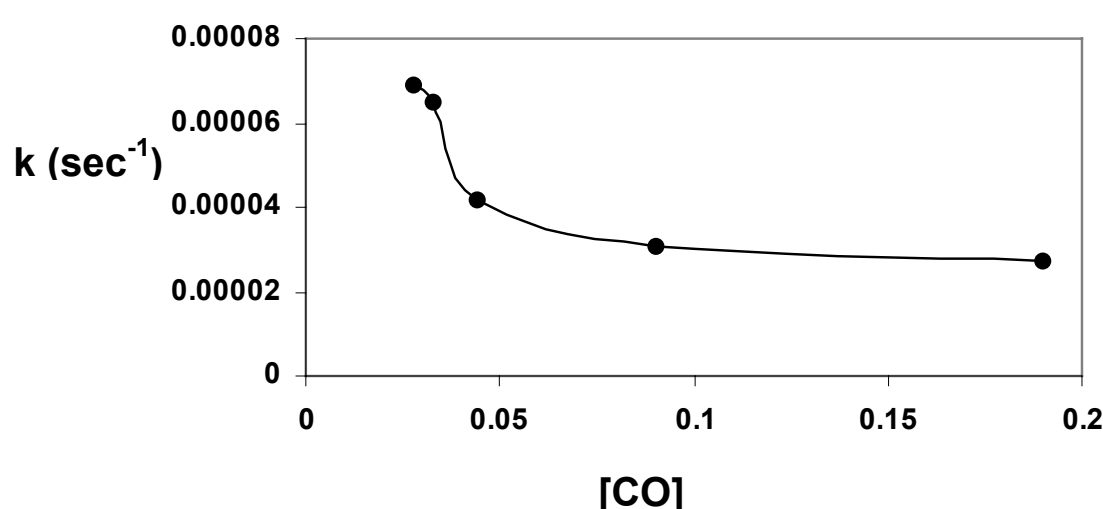


Figura 3.2. Efecte de la [CO] sobre la velocitat de l'eliminació reductora de MeCOI des de $[(\text{MeCO})\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_3][\text{AsPh}_4]$ amb CD_2Cl_2 i $[\text{I}^-]=0.1\text{M}$

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

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

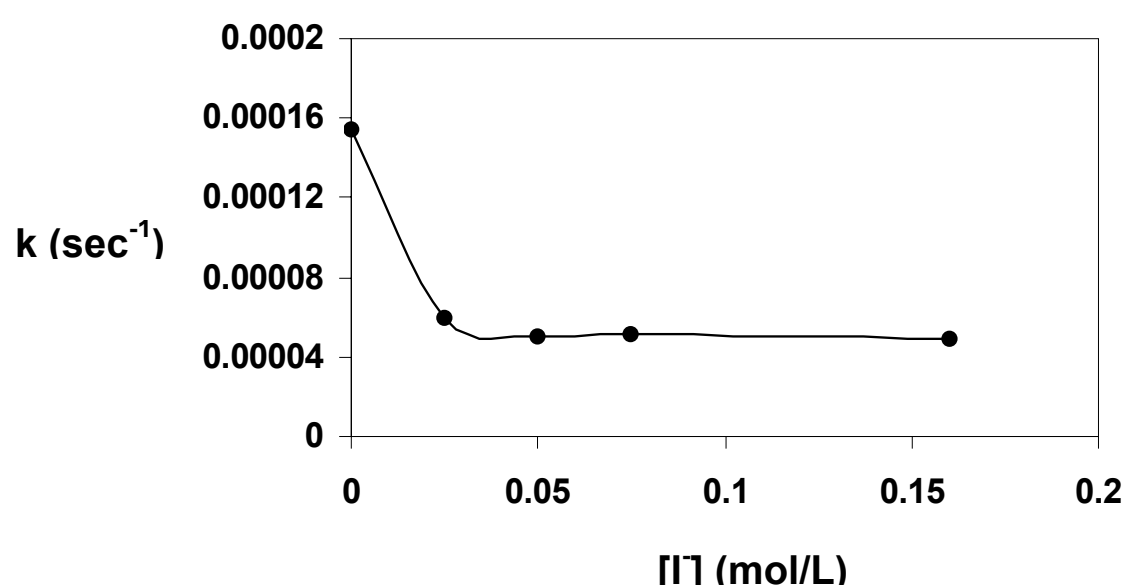


Figura 3.3. Efecte de la $[\text{I}^-]$ sobre la velocitat de l'eliminació reductora de MeCOI desde $[(\text{MeCO})\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_3][\text{AsPh}_4]$ amb CD_2Cl_2 i $[\text{CO}]=0.15\text{M}$

3.3 Estudi teòric de la reacció

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

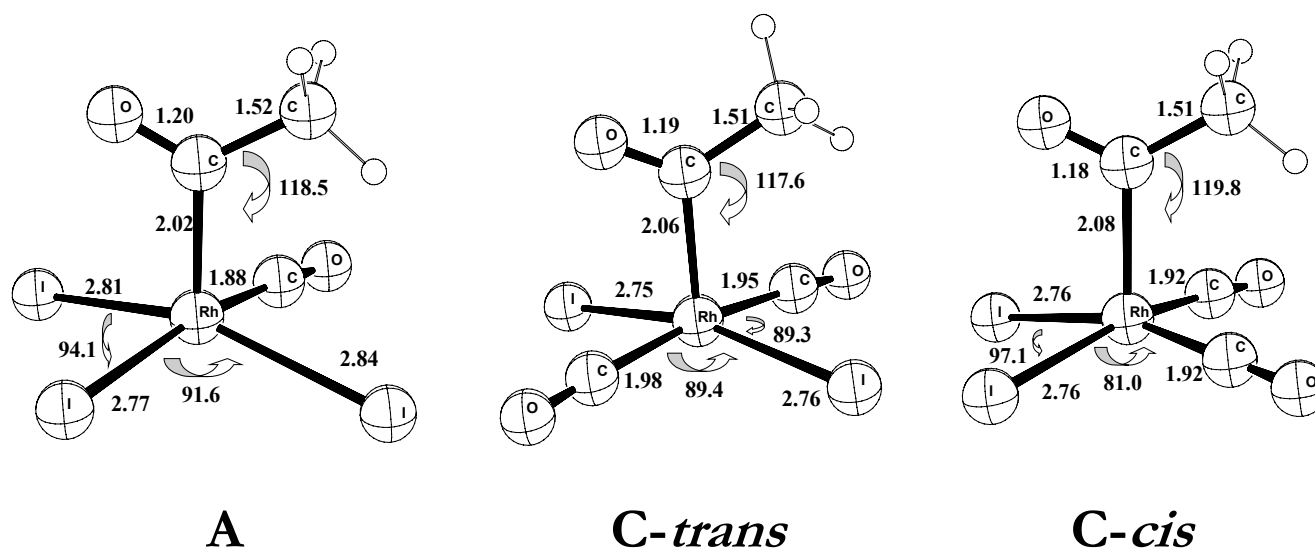


Figura 3.4. Estructures i paràmetres geomètrics dels complexos pentacoordinats A i C. Distàncies en Å

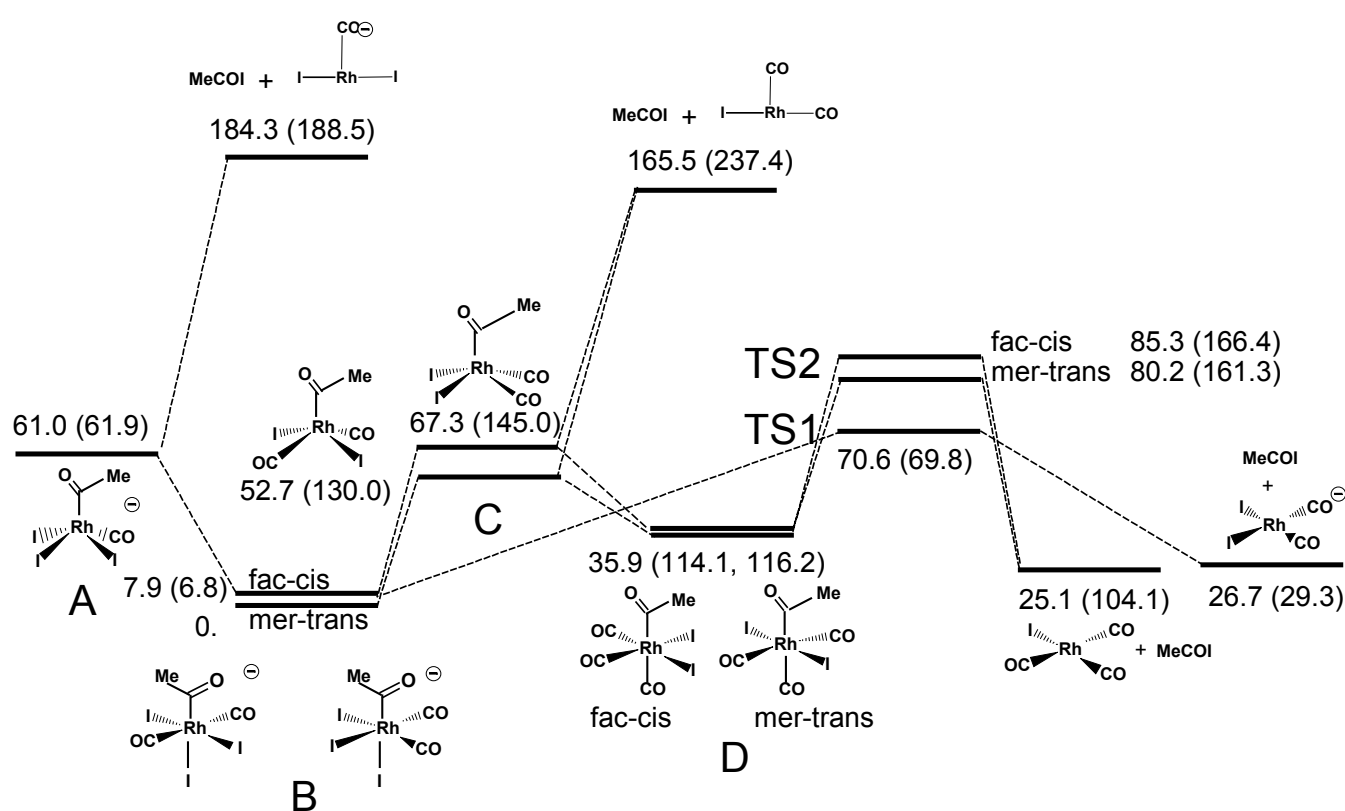


Figura 3.5. Perfil energètic de la reacció incloent els efectes del solvent. Els valors en fase gas estan entre parèntesi. Valors en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

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

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

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

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

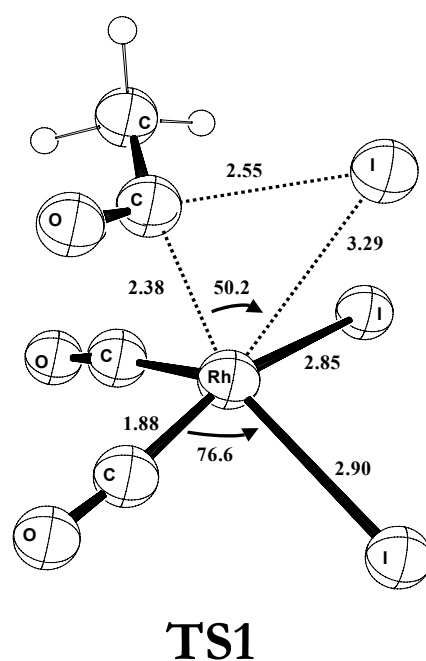


Figura 3.6. Estructura i paràmetres geomètrics de l'estat de transició TS1.
Distàncies en Å

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

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

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

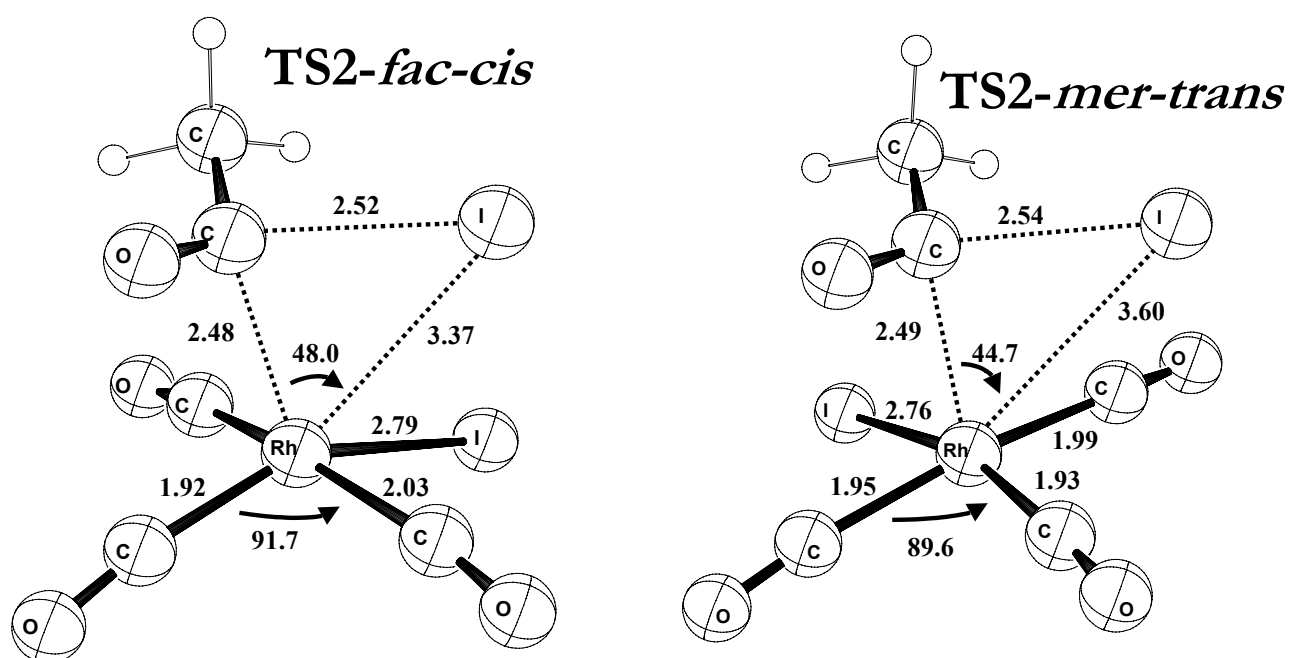


Figura 3.7. Estructures i paràmetres geomètrics dels estats de transició **TS2**. Distàncies en Å

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

3.4 Conclusions

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

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

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

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

3.5 Detalls computacionals

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

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

Referències

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

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