

**UAB**

Universitat Autònoma de Barcelona

# estudi teòric de l'estructura i la reactivitat de compostos orgànics fosforats

P

**Carles Acosta i Silva**

tesi doctoral dirigida per  
**Vicenç Branchadell i Gallo**

Departament de Química, Facultat de Ciències  
Universitat Autònoma de Barcelona

2009



*Memòria presentada per aspirar al Grau de Doctor per*

Carles Acosta i Silva

Vistiplau,

Vicenç Branchadell i Gallo

Bellaterra, 22/04/2009



ESTUDI TEÒRIC DE L'ESTRUCTURA I LA  
REACTIVITAT DE COMPOSTOS ORGÀNICS  
FOSFORATS

Carles Acosta i Silva

2009

Tesi doctoral dirigida per  
Vicenç Branchadell i Gallo



Unitat de Química Física  
Departament de Química  
Universitat Autònoma de Barcelona



als meus pares





# Prefaci

## Introducció per a profans

Aquesta petita introducció està destinada només a aquells que s'apropin a aquesta tesi amb curiositat però desconeixent què és la Química Teòrica i Computacional, així que pretén ser bàsicament una introducció per a familiars i amics, una resposta a la pregunta tantes vegades formulada: *però ben bé, què estàs fent?*. M'agradaria explicar de manera planera i breument perquè en la meva formació com a doctor la Química va seguida d'aquests dos adjectius: Teòrica i Computacional. Si puc facilitar una mica la comprensió d'aquest manuscrit, o bé encuriosir a algú, ja hauré fet el fet, encara que sigui més probable aconseguir una retirada a temps del lector no avessat a aquest camp...

L'any 1998 es va atorgar el Premi Nobel de Química a Walter Kohn i John A. Pople. En ocasió d'aquest premi, l'Acadèmia Sueca va deixar anar una frase que els químics teòrics citen sovint: *la Química ha deixat de ser una ciència purament experimental*. I és potser aquesta frase un bon punt de partida per entendre que aquesta feina no s'ha fet a un laboratori amb taula de treball, material de vidre, bata i ulleres de seguretat. M'he passat uns quants anys a un despatx com a laboratori, un escriptori com a taula de treball, un ordinador com a material de vidre, i sense bata ni ulleres. En definitiva, un ordinador carregat de programes m'ha servit per intentar entendre algunes qüestions "químiques".

És sabut que els químics dibuixem molècules, que juguem amb molècules constituïdes per àtoms amb els seus nuclis i els seus electrons. Doncs podem dibuixar aquestes molècules en un ordinador i, mitjançant determinats programes, calcular-ne l'energia, determinar-ne la geometria més favorable i moltes de les seves propietats. A més, conjugant diferents molècules, podem entendre'n la reactivitat. Del dibuix a les propietats passem gràcies a programes que es basen, principalment, en la mecànica quàntica.

La quàntica no és tampoc una desconeguda, és un terme usat sovint en la ciència-ficció i fins i tot s'ha afegit l'adjectiu *quantum* a marques de rentavaixelles i models de cotxes. Tanmateix, aquesta teoria és d'una complexitat que pot resultar més aviat esotèrica si s'intenta explicar en poques paraules. Però intentarem fer-ho escapant de fórmules. Així, la mecànica o física quàntica explica el comportament de la matèria, és una teoria *universal* que dona resposta a fenòmens del *món atòmic* on la física clàssica falla. La física quàntica va ecllosionar a principis del segle XX per donar resposta a determinats experiments que no podien ser explicats mitjançant la física clàssica. Durant la primera meitat del segle XX van conuiu grans físics i matemàtics com Planck, Einstein, Dirac, Bohr, Schrödinger, Heisenberg, i un llarg etcètera (molts d'aquests científics apareixen a la cèlebre fotografia de la conferència Solvay de 1929) que amb el seu esforç van fonamentar aquesta teoria. D'entre totes les conclusions de la física quàntica, com que l'energia està quantitzada, això és, no és un continu, sinó que tot intercanvi energètic requereix una quantitat d'energia mínima (un *quantum*) i que la matèria i la llum presenten una dualitat sent ones i partícules a la vegada, etc. és l'equació d'Schrödinger la que més ens importa als químics teòrics.



Conferència Solvay, 1929.

L'equació d'Schrödinger descriu com evoluciona una partícula amb el temps de manera no relativista, defineix l'estat dels electrons d'una molècula en una funció d'ona,  $\Psi$ . Malauradament, aquesta equació amb tots els seus termes és irresoluble de forma exacta. Tot i això, gràcies a diferents aproximacions, podem determinar l'energia electrònica de les molècules establint la posició dels nuclis. Ara bé, no totes les aproximacions i els mètodes de la Química Teòrica i Computacional deriven d'intentar solucionar l'equació d'Schrödinger a partir de les funcions d'ona. En aquesta tesi, s'ha emprat bàsicament la *Teoria del Funcional de la Densitat* que consisteix en usar com a quantitat principal la densitat electrònica que és molt més simple i fàcil de tractar que la funció d'ona.

Sumant una teoria complexa que ens permet conèixer l'energia i les propietats de les molècules, uns ordinadors cada vegada més potents que ens ajuden a resoldre les equacions d'aquesta teoria, i una ciència plena de reptes com és la Química, en resulta la Química Teòrica i Computacional. Així doncs, aquest manuscrit consisteix bàsicament en una aplicació de la Teoria del Funcional de la Densitat per estudiar l'estructura i reactivitat de complexos que contenen fòsfor. Només cal passar pàgina si es vol continuar endavant.

## Agraïments

Durant els anys que ha durat la meva tesi, he tingut la sort de conèixer a molta gent, he fet amics i he mantingut la gent que m'estima i estimo al costat, i tots m'han ajudat de diferents maneres a anar endavant. Si algú no apareix a continuació en aquestes línies, que em perdoni, perquè això pretén ser simplement unes pinzellades ràpides i no hi cabem tots.

Primer de tot, vull agrair al director de la meva tesi, Vicenç Branchadell, la guia i l'ensenyament durant tots aquests anys de tesi que m'han permès arribar fins a port finalment. També vull agrair a la responsable del meu grup, Rosa Maria Ortuño, pel recolzament, tant professional com econòmic, així com la confiança que m'ha dipositat.

Gràcies a tots els companys del grup, amb moltes hores compartides en dinars, reunions i xerrades, rient i oblidant per uns moments la feina. Gràcies a l'Ona que he vist marxar i tornar i que me n'alegro molt que continuï investigant i treballant entre nosaltres. A l'Eli que ja serà doctora quan llegeixi aquestes línies. Al Xavi B. l'altre teòric, amb qui he compartit més d'una conversa freak i també company de despatx. Als nous, Raquel, Sergi i Esther, endavant, que encara que hi hagi altibaixos, al final t'emportes de tot un gran record. Sense oblidar-me de l'Eric, nou al grup, però ja un investigador format que ens dóna nous punts de vista. Als que ja han marxat, com en Fede, company de concerts i barbacoes, l'Alex i la Sandra. Vull donar-li les gràcies especialment al Jordi, amb qui vaig començar la carrera i hem continuant investigant fins ara, tot i que en plantes diferents, i que ha estat al meu costat als bons i mals moments. Muchas gracias por todo aunque sé que no te gustan los agradecimientos.

M'he passat aquests anys a un despatx envoltat de persones amb qui he compartit molts bons moments. A tots vosaltres, moltes gràcies. Al Marc, amb qui he compartit mil discussions i mil converses sobre mil temes, una de les persones de qui he après més a Química Física. L'únic que queda al despatx que em va veure començar. Al Pierre, amb qui he compartit música, sopars, formatges moguts i més d'una cigarreta per treure'ns l'estrès. Al Jorge, somrient i treballador, amb una orella als cantautors i els ulls als escriptors sudamericans. Al Federico, amb qui vaig compartir una gran setmana a Holanda, i amb qui es pot parlar de qualsevol cosa. Al Francisco, que acaba d'arribar i li desitjo molta sort en aquesta etapa. Als que ja han marxat. A l'Adrià, sol·lícit i que tenia totes les respostes. A l'Albert, ara pare, amb qui he compartit més d'una cervesa. A la Raquel, la Reichel, que trobem a faltar un munt al despatx, un

---

torrent d'alegria i motivació que m'ha ajudat sempre moltíssim. No em vull oblidar del Xavi Solans que ara no hi és al despatx, però que cada dia ens fa riure amb les seves entrades triomfals i que me n'alegro molt que continuï en l'investigació.

Als habitants d'ara i abans del despatx dels dinàmics, amb la Lea, l'Edgar i l'Isaias, a tota hora somrients i descobrint misteris dels seus països. Al Juanma Ramírez, ànima de moltes festes de Química Física i al Juanma Ortiz, amb una gran motivació per ensenyar i aprendre en aquest món de la Química Teòrica. A l'Edu, amb qui he compartit moltíssimes pel·lícules i concerts de tot tipus, amb accent d'Albacete quan calia. A l'Isma, entre concerts, festes, Xina i Manresa, que me n'alegro que vagi trobant el seu camí. A la Núria, inventora del "xarnego"power, construint-se una nova vida a Alemanya. Al Prat, que va ser dels primers en ensenyar-me a voler aprendre, tant d'informàtica com de química. Al Manuel, el millor cuiner de la unitat sense cap mena de dubte, amb qui he compartit pel·lícules, sopars i sèries.

A tots els transmet, el despatx d'on més riures surten ara mateix a Química Física. Al Salva, sempre informat de com arribar als llocs. Al Sergi, nou encarregat de pastes i croissants. Al Luca (o Marco) de riure contagiós. Al Gabor, el millor jugador del Word Challenge del planeta i, probablement, l'hongarès que millor parla el català. A l'Ainara, que estant o no atenta, m'ha fet riure moltíssim. Al Galí, amb el seu coneixement linuxià i els seus acudits mítics. A la Maria, ara a Tarragona, que ens ha unit més a tots amb les calçotades de Vilaplana. Especialment, al Max, un dels meus primers alumnes, i un dels últims defensors fervents del Latex i el linux que quedaran a Química Física, amb qui he passat molt bones estones, però visca el Roger. I, també molt especialment, a l'Aleix, entre discussions i derivacions polítiques, festes majors, sopars, i els cursos que van compartir a Badajoz on vaig ser germà gran, amb qui he compartit totes les etapes del doctorat i ara també arribem a la meta junts.

No em vull oblidar de Simon que em va ajudar molt a trobar-me com a casa a la meva estada a Amsterdam i que espero que ara es trobi com a casa entre Barcelona i Tarragona.

També vull agrair a tots els titulars de Química Física que m'hagin fet sentir un més a la Unitat.

Al tribunal d'aquesta tesi, moltes gràcies per prendre's el temps en llegir-la i avaluar-la.

Vull enrecordar-me també de tots els amics de la carrera i de la resta del Departament de Química. Alguns que han escollit també aquest camí del doctorat. A la Caro,

ja doctora, que estic segur que trobaràs cap a on anar d'aquí ben poc. A l'Eva, amb el seu Quimet, que m'ha escoltat i m'ha ajudat moltíssimes vegades (a més d'ampliar el meu lèxic amb paraules del Delta). A l'Úrsula, amb les històries d'escalades i viatges impossibles, música i llibres. A la Julieta, amb qui hem compartit hores d'estudi i molts dinars i sopars. A la resta de gent de la carrera que ja no veig tant.

Als meus amics de sempre, de Sabadell, per tot, per tot més enllà de la tesi, us dono les gràcies. A tota la colla dels Llops: Anna, Jaume, Xavi, Farré, Esther, Marta, Lluís, Grau, Peig, Riera, Cristina, Gina, Alba, Lola. No cabria en una sola frase dir-vos tot el que m'heu ajudat durant tot aquest temps. Tots hem anat trobant vies divergents però continuem fent la mateixa pinya. Sobretot per haver viscut amb mi dos anys sencers i haver-me suportat en moments d'estrès més que ningú altre, li agraeixo a l'Anna la paciència i aprofito per dir-li que me n'alegro molt que tot li vagi cada dia millor en tots els àmbits. També vull afegir al grup del Massip, Redondo, Joan, etc., amb qui he passat molt bones estones, sobretot a en Massip, parella incansable per a molts concerts.

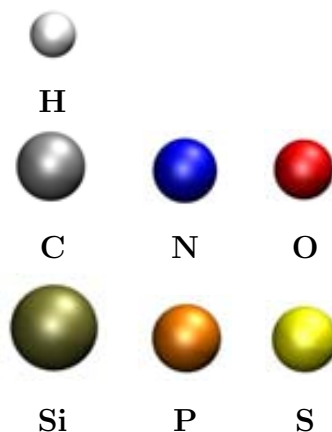
A la meva família. Als meus germans, Miquel i Xavi i a les meves cunyades, Montse i Anna. Al petit Pau que t'alegra qualsevol dia. Als meus avis, a la Feli, als meus tiets i tietes (Dolors, Carles, Rosi, Antonio, Quini, etc.), a tots els meus cosins i cosines. Aprofito per donar-vos les gràcies a tots per la comprensió i la gran confiança que heu tingut sempre en mi, pel vostre suport i per ser una família unida que sempre he tingut ben a prop.

A l'Erika, per la paciència, per estimar-me i comprendre'm encara que a vegades sigui difícil. I també als seus pares, Eugeni i Lola, i als seus avis, que m'han fet sentir un més a Vila-real.

Finalment, dedico aquesta tesi, aquests anys passats, als meus pares, Juan i Auri, que sempre han confiat en mi i m'han ajudat a prendre les meves decisions i escollir la meva direcció. Todo lo que os tengo que agradecer ocuparía muchísimas páginas.

## Consideracions prèvies

El criteri de colors que s'ha seguit per a la representació dels elements en tot aquest manuscrit és el que presentem a continuació.



El manuscrit s'ha redactat en català i el nom dels compostos químics, així com algunes abreviatures comuns (*ET* per estat de transició, *RMN* per Ressonància Magnètica Nuclear, *E.M.A.* per Error Mitjà Absolut, etc.) s'han expressat en aquest idioma. Malgrat tot, moltes altres abreviatures s'han escrit només en anglès com normalment s'utilitzen (*DFT* per *Density Functional Theory*, *IRC* per *Intrinsic Reaction Coordinate*, tots els mètodes comentats, etc.).

S'anomenen compostos orgànics fosforats a tots aquells compostos que contenen fòsfor, tot i que, puntualment, s'han anomenat fosforilats a aquells compostos on el fòsfor està oxidat ( $-R_2P=O$ ).





# Índex

---

CAPÍTOL 1	Introducció general	1
1.1.	Objectius . . . . .	4

---

CAPÍTOL 2	Mètodes	7
2.1.	Mètode de Hartree-Fock . . . . .	8
2.1.1.	Conjunt de funcions de base . . . . .	11
2.2.	El problema de la correlació electrònica i els mètodes post-Hartree-Fock	12
2.2.1.	Interacció de configuracions . . . . .	13
2.2.2.	Mètodes multiconfiguracionals . . . . .	14
2.2.3.	Mètodes pertorbatius . . . . .	15
2.2.4.	Mètode <i>Coupled Cluster</i> . . . . .	16
2.3.	Teoria del Funcional de la Densitat . . . . .	17
2.3.1.	El mètode Kohn-Sham . . . . .	19
2.3.2.	Tractament de les capes obertes . . . . .	21
2.3.3.	Funcionals de bescanvi-correlació . . . . .	22
2.3.4.	Teoria del Funcional de la Densitat dependent del temps . . . . .	29
2.4.	Mètodes multinivell . . . . .	30
2.5.	Mètodes de solvatació . . . . .	31
2.5.1.	PCM <i>Polarizable Continuum Model</i> . . . . .	32
2.6.	Propietats magnètiques: RMN . . . . .	33
2.7.	Els programes emprats . . . . .	37

---

CAPÍTOL 3	Descomposició tèrmica i fotoquímica de formilfosfans i derivats	39
3.1.	Introducció . . . . .	39
3.2.	Detalls computacionals . . . . .	41
3.3.	Resultats i discussió . . . . .	42
3.3.1.	Descomposició fotoquímica . . . . .	43
3.3.2.	Descomposició tèrmica . . . . .	48
3.4.	Conclusions . . . . .	59

---

CAPÍTOL 4	Mecanisme de formació d'oxirans fosforilats a partir de fosfinoaldehids i ilur de sofre	61
4.1.	Introducció . . . . .	61
4.2.	Detalls computacionals . . . . .	64
4.3.	Resultats i discussió . . . . .	65
4.3.1.	Reacció 1b+2b . . . . .	65
4.3.2.	Reacció 1a+2a . . . . .	75
4.4.	Conclusions . . . . .	78

---

CAPÍTOL 5	Comparació de funcionals per a reaccions d'ilurs de sofre amb aldehids i olefines	79
5.1.	Introducció . . . . .	79
5.2.	Detalls computacionals . . . . .	81
5.3.	Resultats i discussió . . . . .	82
5.3.1.	Reaccions $S_N2$ . . . . .	82
5.3.2.	Reaccions d'ilur de sofre amb formaldehid i 1,1-dicianoetilè . . . . .	86
5.4.	Conclusions . . . . .	97

---

CAPÍTOL 6	Comparació de funcionals de la densitat per a càlcul de desplaçaments químics de $^{31}\text{P}$	99
6.1.	Introducció . . . . .	99
6.2.	Detalls computacionals . . . . .	102
6.3.	Resultats i discussió . . . . .	103
6.3.1.	Conjunt $C$ . . . . .	111
6.4.	Conclusions . . . . .	114

---

CAPÍTOL 7	Reaccions de transferència d'oxigen d'oxirans fosforats i sililats	117
7.1.	Introducció . . . . .	117
7.2.	Estudi metodològic . . . . .	120
7.2.1.	Detalls computacionals . . . . .	121
7.2.2.	Resultats i discussió . . . . .	122
7.3.	Transferència d'oxigen per a epòxids fosforats i sililats . . . . .	130
7.3.1.	Detalls computacionals . . . . .	132
7.3.2.	Resultats i discussió . . . . .	132
7.4.	Conclusions . . . . .	143

---

CAPÍTOL 8	Conclusions generals	145
-----------	----------------------	-----

---

	Bibliografia	149
--	--------------	-----

---

CAPÍTOL A	APÈNDIX	159
-----------	---------	-----



# 1

## Introducció general

La química teòrica i computacional ha anat adquirint amb el pas del temps més importància en l'àmbit de la ciència. S'ha manifestat com una eina molt útil per a la predicció de propietats químiques i l'establiment de possibles mecanismes de reacció, per citar dos àmbits on la bibliografia és certament extensa. L'evolució de la informàtica sumada als nous mètodes de càlcul, en especial la teoria del funcional de la densitat (*Density Functional Theory*, DFT [1]), ha significat una autèntica revolució en la capacitat de donar respostes als problemes químics. Així, la conjunció de treballs experimentals i teòrics és molt freqüent en la literatura. A partir de referències experimentals, els químics teòrics modelen els sistemes i calculen les propietats que, freqüentment però no sempre, estan en perfecta consonància amb els resultats observats. Per l'altre costat, els químics experimentals poden aprofitar la capacitat predictiva de la química teòrica per dirigir els seus estudis i estalviar-se passos en fals.

Aquesta tesi s'ha realitzat sempre en col·laboració amb grups experimentals. Malgrat que també hi ha estudis pròpiament metodològics, sobre la capacitat dels funcionals de la densitat per determinar barreres de reacció i calcular desplaçaments químics, la major part de la investigació que aquí es presenta s'ha realitzat amb l'objectiu de com-

plementar i entendre les reaccions i síntesis realitzades per aquests grups. D'aquesta manera s'explica la varietat de casos estudiats. Tanmateix, s'ha intentat acotar el contingut de la tesi als compostos més àmpliament estudiats, que són compostos on el fòsfor té una presència important (formilfosfans i derivats, oxirans fosforats, fosfino(silil)carbans, etc.). Per tant, el fil i el títol que porta aquesta tesi fan referència a **l'Estudi teòric de l'estructura i la reactivitat de compostos orgànics fosforats**.

El fòsfor és l'element destacat i el nexa d'unió dels diferents temes que tractem en aquest manuscrit. Aquest element de nombre atòmic 15 i pertanyent al grup del nitrogen, és un vell conegut de la història de la química. L'any 1669 l'alquimista alemany Henning Brandt, cercant la pedra filosofal en una barreja de sorra i orina, es topà amb un material blanc que brillava en la foscor i cremava. Va anomenar-lo fòsfor, *portador de llum*, nom que els grecs donaven a l'estrella del matí, que ara sabem que es tracta del planeta Venus.

El fòsfor elemental presenta diferents formes al·lotròpiques, sent el fòsfor blanc i vermell les formes més conegudes. El fòsfor blanc és termodinàmicament inestable i canvia cap a fòsfor vermell en condicions normals. Potser la característica més rellevant del fòsfor en el seu estat pur és la seva filia cap a l'oxigen, oxidant-se violentament en contacte amb l'aire, raó per la qual s'ha d'emmagatzemar submergit en aigua, dissolvent on aquest element és insoluble. Aquesta gran reactivitat fa que només el puguem trobar a la natura formant compostos inorgànics i en els éssers vius. És aquí on radica l'especial importància del fòsfor, que és un element present i molt important per a la vida.

D'aquesta manera, el fòsfor és present en importants compostos biològics. Per exemple, junt amb les bases nitrogenades i una pentosa constitueix els nucleòtids del DNA i RNA, si la pentosa és desoxiribosa o ribosa, respectivament. A més, forma part del nucleòtid més important per a l'obtenció d'energia en els éssers vius, l'ATP (adenosina trifosfat). En aquests compostos, els àtoms de carboni s'uneixen al fòsfor mitjançant un heteroàtom, per exemple, parlem d'enllaços C-O-P. No va ser fins l'any 1959 que es va descobrir el primer compost natural que presentava un enllaç C-P, l'àcid 2-aminoetilenfosfònic [2]. Aquest descobriment significà el primer pas en l'estudi, síntesi i caracterització de més compostos d'aquests tipus que, amb el pas del temps, han demostrat tenir interessants activitats antibacterianes, antivirals, pesticides i inhibidores de les propietats enzimàtiques. Aquests compostos, mimètics als substrats, poden interferir en els processos biològics [3]. Així, l'àcid fosfònic anàleg a la glicina regula el creixement de les plantes, l'àcid fosfònic anàleg de la fenilalanina és un inhibidor compe-

titiu de l'enzim fenilalanil-5-RNA-sintetasa i l'àcid fosfònic anàleg del fosfoenolpiruvat inhibeix l'enzim MurA responsable de la formació de les parets bacterianes [4,5]. Són els compostos que presenten enllaços P-C els veritables protagonistes d'aquesta tesi, com els formilfosfans, amb la característica que el fòsfor està unit a un carboni carbonílic, o els oxirans fosforats on el fòsfor està unit a un carboni d'un heterocicle de tres baules.

Aquests compostos no només són interessants per hipotètiques aplicacions posteriors. Les característiques electròniques del fòsfor, la química que això implica, permeten la síntesi de substàncies exòtiques i interessants com els fosfino(silil)carbens, un dels primers carbens estables sintetitzats [6,7]. Aquests carbens són estables per l'efecte d'atiu del parell no enllaçant del fòsfor sobre l'orbital  $p_\pi$  buit del centre carbènic i l'efecte mesomèric de l'orbital  $\sigma^*$  de l'enllaç C-Si sobre l'orbital ocupat  $\sigma$  del centre carbènic. Tot i això calen substituents relativament voluminosos per protegir el fòsfor i evitar que reaccionin d'altra manera. Unes altres espècies exòtiques recents, tot i que molt menys estudiades que els fosfino(silil)carbens són els mateixos formilfosfans anàlegs de les amides. Aquests compostos no van ser sintetitzats i caracteritzats per primera vegada fins l'any 1999 [8], però la dificultat en la seva síntesi i els problemes d'estabilitat els ha relegat en importància com a precursors sintètics.

En els successius capítols, parlarem amb més detall sobre els compostos fosforats que hem estudiat. Començarem però amb un resum dels mètodes de la química quàntica que s'han usat en la realització d'aquest treball. S'abasta de manera resumida des del mètode de Hartree-Fock fins als mètodes de simulació del dissolvent en continu o el càlcul de propietats magnètiques. A partir d'aquest capítol, es desvetllen els diferents temes que hem estudiat gràcies a aquests mateixos mètodes. Cada capítol està dividit en introducció, detalls computacionals, resultats i discussió i una secció final de conclusions.

Els formilfosfans són els primers protagonistes atès que els derivats oxidats del formilfosfà han presentat problemes d'estabilitat des de la primera vegada que es van sintetitzar i caracteritzar l'any 1999. En el capítol 3, s'estudia la raó de la diferent estabilitat tèrmica del formilfosfà i els seus derivats oxidats. A més, també es presenta un estudi complet del mecanisme de descomposició fotoquímica del formilfosfà.

El capítol 4 tracta sobre la formació d'oxirans fosforilats a partir de la reacció entre el formilfosfà i l'ilur de sofre. Aquesta reacció de tipus Corey-Chaykovsky pot ser una interessant eina per sintetitzar epòxids fosforilats anàlegs a la fosfomicina, un important antibiòtic d'acció bactericida. El formilfosfà és un bon candidat per ser la primera peça en la síntesi d'oxirans altament funcionalitzats a partir d'aquesta reacció.

En el capítol 5, s'exposa el treball de comparació de diferents funcionals de la densitat per a l'estudi de reaccions de ciclopropanació i epoxidació. Estudiant el mecanisme de la reacció Corey-Chaykovsky entre el formilfosfà i l'ilur de sofre es va arribar a la conclusió que el funcional B3LYP, àmpliament utilitzat per a la determinació de mecanismes de reacció, no era el més adient per a l'estudi d'aquest tipus de processos. Així, es va ampliar aquest estudi metodològic amb més funcionals en diferents reaccions model, tot valorant la relació entre el percentatge de bescanvi exacte necessari i el grau de sincronia dels estats de transició.

A més de determinar el millor mètode per a l'estudi de barreres de reaccions de ciclopropanació i epoxidació, també s'ha estudiat quin és el millor mètode DFT per calcular desplaçaments químics nuclears de fòsfor  $^{31}\text{P}$ . A partir dels diferents valors experimentals d'RMN de  $^{31}\text{P}$  dels que disposem, de molècules de diferents mides, s'ha avaluat la importància de la mida de la base, la necessitat d'introduir l'efecte de dissolvent o els efectes relativistes entre d'altres paràmetres. Aquest estudi apareix en el capítol 6.

El capítol 7 es basa en l'estudi de la possible capacitat oxidativa dels epòxids fosforats i sililats. S'ha realitzat un estudi metodològic previ per determinar el millor mètode per a la descripció de les barreres d'energia per a aquest tipus de reaccions de transferència d'oxigen. Per altra banda, s'ha demostrat que la formació d'un epòxid com a producte majoritari i d'una vinilfosfonamida com a producte minoritari en la reacció d'addició d'un fosfino(silil)carbè a aldehids pot explicar-se segons un mecanisme on la capacitat oxidativa dels epòxids té un paper rellevant.

Finalment, aquesta memòria acaba amb el capítol de conclusions generals, el recull de referències i un apèndix on presentem els diferents desplaçaments químics que hem calculat en la comparació de mètodes del capítol 6.

## 1.1 Objectius

Així doncs, resumint, els objectius d'aquesta tesi són:

- Determinar quin és el mecanisme de descomposició fotoquímica del formilfosfà. A més, establir quin és el mecanisme més probable de descomposició tèrmica que expliqui el diferent comportament del formilfosfà, estable en reflux de toluè, i els seus derivats oxidats que es descomponen a temperatures baixes en THF.



- Estudiar el mecanisme de formació d'oxirans fosforilats a partir de l'addició del formilfosfà a un ilur de sofre. Aquesta reacció, tipus Corey-Chaykovsky, porta a la formació dels epòxids *cis* i *trans* en relació 50:50. Es vol trobar quin és el pas determinant de la reacció.
- Comparar diversos funcionals de la densitat per trobar quin és el millor funcional per a l'estudi de reaccions de ciclopropanació i epoxidació entre un ilur de sofre i una olefina i un aldehyd, respectivament. Avaluar quina és la relació existent entre el grau de localització dels estats de transició i la necessitat d'introduir més o menys bescanvi exacte.
- Trobar quin és el millor funcional DFT per calcular el desplaçament químic de  $^{31}\text{P}$  comparant els desplaçaments calculats amb els desplaçaments experimentals de diverses molècules de diferent mida. Analitzar quina és la importància de diferents factors com la mida de la base, la quantitat de bescanvi exacte, l'efecte del dissolvent o els efectes relativistes.
- Avaluar la possible capacitat oxidativa d'epòxids fosforats i sililats. Inicialment, cercar el millor mètode per a l'estudi de reaccions de transferència d'oxigen entre un heterocicle de tres baules (oxaziridina, metildioxirà i òxid d'etilè) i l'etilè i la fosfina. Posteriorment, comprovar si la formació d'un epòxid com a producte majoritari i una vinilfosfonamida com a producte minoritari a partir de la reacció entre el fosfino(silil)carbè i aldehyds alifàtics es pot explicar mitjançant transferències d'oxigen. Finalment, buscar quins substituents incrementen la capacitat oxidativa d'aquests epòxids.



# 2

## Mètodes

Paul Adrien Maurice Dirac, que va conjuguar la mecànica quàntica i la teoria relativista en la seva cèlebre equació, digué que aquesta governava la majoria de la física i *tota* la química [9]. Una de les sentències més rellevants de la història de la física moderna: tota la química en una equació que, malauradament, és irresoluble de forma exacta. Trobar aproximacions per solucionar aquesta equació ha estat una de les feines bàsiques de la física quàntica moderna. Malgrat tot, per a molts químics computacionals el punt de partida no és l'equació de Dirac, sinó l'equació d'Schrödinger no relativista. Així, s'usen diferents mètodes per intentar resoldre l'equació d'Schrödinger molecular:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.1)$$

on tenim una funció d'ona  $\psi(\vec{r}, \vec{R})$  que depèn de les coordenades dels electrons ( $\vec{r}$ ) i de les coordenades dels nuclis ( $\vec{R}$ ). Gràcies a l'aproximació de Born-Oppenheimer [10] es pot separar el moviment dels nuclis davant del moviment dels electrons molt més ràpid. D'aquesta manera, l'energia només depèn paramètricament de la posició dels nuclis,  $E(\vec{R})$ , definint-se així la superfície d'energia potencial.

El Hamiltonià electrònic amb l'aproximació de Born-Oppenheimer té la forma

següent:

$$\hat{H}_{el}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}(e) + \hat{V}(eN) + \hat{V}(ee) + \hat{V}(NN) \quad (2.2)$$

$\hat{T}(e)$  és l'operador d'energia cinètica dels electrons,  $\hat{V}(eN)$  l'operador d'energia d'interacció electró-nucli,  $\hat{V}(ee)$  l'operador d'energia d'interacció electró-electró i  $\hat{V}(NN)$  l'operador d'energia d'interacció entre els nuclis.

De totes maneres, l'equació d'Schrödinger electrònica no es pot resoldre de manera exacta. No va ser fins l'arribada del mètode de Hartree-Fock [11, 12] que es va disposar d'un mètode per resoldre de manera aproximada aquesta equació.

## 2.1 Mètode de Hartree-Fock

El mètode de Hartree-Fock [11, 12] consisteix en emprar l'aproximació orbital per solucionar l'equació d'Schrödinger. Segons aquest mètode, cada electró està descrit per un spinorbital  $\chi(\vec{x}_i)$ . Aquests spinorbitals són ortonormals i es poden expressar com a producte d'una funció espacial o orbital molecular ( $\varphi_i$ ) i d'una funció d'spin. Llavors, es construeix una funció d'ona de prova ( $\psi_0$ ) a partir d'un determinant d'Slater format pels spinorbitals que seria la funció d'ona exacta per a un sistema d'electrons independents. S'usa un determinant d'Slater perquè així ens assegurem que la funció d'ona sigui antisimètrica respecte a l'intercanvi d'electrons, com demana el principi d'exclusió de Pauli.

$$|\psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_1(\vec{x}_2) & \dots & \chi_1(\vec{x}_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \chi_N(\vec{x}_1) & \chi_N(\vec{x}_2) & \dots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.3)$$

El Hamiltonià s'expressa com a suma d'un terme monoelèctric per a cada electró i d'un terme bielectrònic per a cada parella d'electrons.

$$\hat{H} = \sum_i^N \hat{h}(i) + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.4)$$

$$\hat{h}(i) = \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla_i^2}_{\hat{T}(e)} - \underbrace{\sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\hat{V}(eN)} \quad (2.5)$$

L'energia electrònica és:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \sum_i^N h_{ii} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.6)$$

L'energia queda expressada en termes d'integrals monoelectròniques ( $h_{ii}$ ) i les integrals bielectròniques de Coulomb ( $J_{ij}$ ) i de bescanvi ( $K_{ij}$ ).

$$h_{ii} = \langle \chi_i(1) | \hat{h}(1) | \chi_i(1) \rangle \quad (2.7)$$

$$J_{ij} = \langle \chi_i(1) \chi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i(1) \chi_j(2) \rangle \quad (2.8)$$

$$K_{ij} = \langle \chi_i(1) \chi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_j(1) \chi_i(2) \rangle \quad (2.9)$$

Mentre que la integral de Coulomb dóna resposta a la llei de Coulomb donant-nos l'energia de repulsió mitjana entre dues distribucions de càrrega, la integral de bescanvi no té una representació clàssica; diferencia el cas on tenim dos electrons amb la mateixa funció d'espai però diferent spin del cas de dos electrons amb la mateixa funció d'espai i diferent funció d'espai.

Per minimitzar  $E_0$  s'usa el principi variacional emprant el mètode de Lagrange. D'aquesta manera, s'arriba a les equacions de Hartree-Fock.

$$\hat{f}(1) \chi_i(1) = \varepsilon_i \chi_i(1) \quad (2.10)$$

On  $\hat{f}$  és l'operador de Fock i  $\varepsilon_i$  les energies dels spinorbitals. L'operador de Fock s'expressa com:

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_i^N \left( \hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1) \right) \quad (2.11)$$

Conté l'operador monoelectrònic ( $\hat{h}$ ) per a l'energia cinètica de l'electró i la interacció amb els nuclis i dos operadors bielectrònics per a la interacció amb altres electrons (l'operador de Coulomb  $\hat{J}$  i el de bescanvi  $\hat{K}$ ).

L'operador de Coulomb té la forma:

$$\hat{J}_i(1) = \int \chi_i^*(2) \chi_i(2) \frac{1}{r_{12}} dx_2 \quad (2.12)$$

Amb l'operador de Coulomb volem descriure l'energia d'interacció amb un electró descrit per  $\chi_i$ , només ens cal el valor de l'spinorbital  $\chi_j$  en un punt determinat (és un operador local).

Per altra banda, l'operador de bescanvi  $\hat{K}$  només es pot expressar en la seva aplicació sobre un spinorbital.

$$\hat{K}_i(1) \chi_j(1) = \left[ \int \chi_i^*(2) \chi_j(2) \frac{1}{r_{12}} dx_2 \right] \chi_i(1) \quad (2.13)$$

Amb aquest operador de bescanvi dels electrons 1 i 2, els resultats *no* només depenen del valor de  $\chi_j$  en un punt (es tracta d'un operador no local).

Atès que els operadors  $\hat{J}$  i  $\hat{K}$  contenen els spinorbitals, ens caldran un spinorbitals inicials per resoldre les equacions de Hartree-Fock, és a dir, ens caldrà emprar un mètode iteratiu.

Malgrat que existeixen tècniques numèriques per solucionar aquestes equacions per a sistemes atòmics o sistemes de gran simetria com les molècules diatòmiques, aquestes tècniques no són factibles per a sistemes moleculars. Així, Roothaan [13] i Hall [14] solucionaren aquest problema expressant cada orbital molecular com a combinació lineal de funcions atòmiques (orbitals atòmics).

$$\varphi_i(1) = \sum_v^K c_{vi} \phi_v(1) \quad (2.14)$$

A les funcions  $\phi_v$  se les anomena *funcions de base*. Els coeficients  $c_{vi}$  es poden determinar variacionalment. Tot i que l'expansió seria infinita ( $v = 1 \dots \infty$ ), la trunquem a un número finit ( $v = 1 \dots K$ ), aproximant així la funció.

L'aplicació del mètode variacional condueix a les equacions de Roothaan-Hall que es poden expressar de forma matricial.

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE} \quad (2.15)$$

$\mathbf{F}$  és la representació matricial de l'operador de Fock, i els seus elements són:

$$\mathbf{F}_{\mu\nu} = \langle \phi_\nu | \hat{f} | \phi_\mu \rangle \quad (2.16)$$

$\mathbf{C}$  és el vector de coeficients,  $c_{vi}$  i  $\mathbf{S}$  és la integral de recobriment:

$$\mathbf{S}_{\mu\nu} = \langle \phi_\nu | \phi_\mu \rangle \quad (2.17)$$

La matriu  $\mathbf{F}$  es pot escriure com a suma de les matrius mono ( $\mathbf{H}^{core}$ ) i bielectròniques ( $\mathbf{G}$ ).

$$\mathbf{H}_{\mu\nu}^{core} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{nucl} \quad (2.18)$$

Les matrius monoelectròniques depenen de les integrals de l'energia cinètica  $T_{\mu\nu}$  i de les integrals per a l'atracció nuclear  $V_{\mu\nu}^{nucl}$ .

La matriu bielectrònica per la seva banda s'expressa com:

$$\mathbf{G}_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\delta} P_{\lambda\delta} [(v\mu|\delta\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\delta\nu)] \quad (2.19)$$

I depèn d'unes integrals bielectròniques i dels elements de la matriu de densitat  $\mathbf{P}$  que, en el cas d'orbitals doblement ocupats, s'expressen com:

$$P_{\lambda\delta} = 2 \sum_a^{\frac{N}{2}} c_{\delta a}^* c_{\lambda a} \quad (2.20)$$

D'aquesta manera, podem explicar com funciona la recerca dels orbitals moleculars autoconsistents amb el camp creat per ells mateixos (SCF). Tenim uns orbitals moleculars inicials  $[\varphi_i]_0$  amb els que construïm la matriu de Fock, resollem les equacions de Roothaan-Hall i a partir d'ells trobem uns nous orbitals moleculars  $[\varphi_i]_n$ . Si els nous orbitals obtinguts no són iguals als inicials, tornarem a construir la matriu de Fock ara amb els orbitals  $[\varphi_i]_n$  fins que els orbitals que tenim a partir de la resolució de l'equació de Roothaan-Hall siguin iguals a aquells amb els quals construïm la matriu de Fock.

Fins aquí s'ha tractat la teoria de Hartree-Fock de manera general per a sistemes de capa tancada. Per a capes obertes, es poden usar dos formalismes diferents, l'Unrestricted Hartree-Fock (UHF) i el Restricted Open Shell Hartree-Fock (ROHF). El formalisme Unrestricted Hartree-Fock condueix a dos tipus d'equacions per a electrons amb spin  $\alpha$  i  $\beta$ , i simplifica el problema de manera que hem de resoldre conjuntament dues matrius de Fock dependent de la matriu de densitat total  $\mathbf{P}$ .

$$\mathbf{F}^\alpha \mathbf{C}^\alpha = \mathbf{S} \mathbf{C}^\alpha \mathbf{E}^\alpha \quad \mathbf{F}^\beta \mathbf{C}^\beta = \mathbf{S} \mathbf{C}^\beta \mathbf{E}^\beta \quad (2.21)$$

$$\mathbf{P}_{\lambda\delta}^\alpha = \sum_b^{N\alpha} c_{\delta b}^{\alpha*} c_{\lambda b}^\alpha \quad \mathbf{P}_{\lambda\delta}^\beta = \sum_b^{N\beta} c_{\delta b}^{\beta*} c_{\lambda b}^\beta \quad \mathbf{P} = \mathbf{P}^\alpha + \mathbf{P}^\beta \quad (2.22)$$

Per altra banda, amb el mètode Restricted Open Shell Hartree-Fock, es tracten de diferent manera els orbitals doblement ocupats i els orbitals monoocupats.

### 2.1.1 Conjunt de funcions de base

Cal esmentar encara que sigui breument la importància dels conjunts de funcions de base amb els quals s'expressen els orbitals moleculars. Les funcions de base s'expressen com a producte d'una funció radial ( $R(r)$ ) i uns harmònics esfèrics ( $Y(\theta, \varphi)$ ).

$$\phi(r, \theta, \varphi) = NR(r)Y(\theta, \varphi) \quad (2.23)$$

On  $N$  és una constant de normalització. Quan  $R(r)$  és del tipus  $r^{n-1}e^{-\zeta r}$  parlem de funcions d'Slater (STO) [15], que descriuen de manera exacta l'orbital  $1s$  de l'àtom

d'hidrogen per a  $n=1$ . Quan  $R(r)$  és del tipus  $r^{n-1}e^{-\alpha r^2}$ , parlem de funcions gaussianes (GTO) [16–18]. Els exponents  $\zeta$  i  $\alpha$  són sempre positius i el seu valor representa l'extensió de la funció a l'espai, de manera que un exponent alt significa una funció contraeta i un exponent baix una funció difosa.

Per a les funcions gaussianes, s'usa normalment una contracció.

$$\phi^{CGTO} = \sum_p^L d_p g_p^{GTO} \quad (2.24)$$

On  $d_p$  són els coeficients de contracció i  $g_p^{GTO}$  les anomenades funcions gaussianes primitives.

Es parla de base mínima quan es referim a aquella que conté una funció de base per a cada orbital atòmic [19]. Normalment però, s'usen bases esteses (doble- $\zeta$  [20], triple- $\zeta$  [21, 22], etc.) on s'usa més d'una funció de base per a cada orbital atòmic que pertany a una capa ocupada en l'estat fonamental de l'àtom. També es poden afegir *funcions de polarització* [23] que tenen un nombre quàntic  $l$  superior al dels orbitals de valència de l'àtom i les *funcions difoses* [24], amb el mateix nombre quàntic  $l$  però amb exponents més petits. Aquestes últimes, les funcions difoses, són necessàries si es vol descriure correctament un anió.

## 2.2 El problema de la correlació electrònica i els mètodes post-Hartree-Fock

La teoria de Hartree-Fock es basa en un model d'electrons independents. Només hi ha dependència de les coordenades de cada electró ( $\vec{r}_i$ ) i no de la distancia entre els electrons, per aquesta raó diem que els electrons no estan *correlacionats*.

La probabilitat nula de trobar dos electrons d'igual spin al mateix punt de l'espai s'anomena *forat de Fermi* i la probabilitat nula de trobar dos electrons de diferent spin al mateix punt de l'espai s'anomena *forat de Coulomb*. Amb el mètode de Hartree-Fock, si considerem la probabilitat de trobar dos electrons al mateix punt de l'espai, observem que aquesta probabilitat és 0 quan els dos electrons tenen el mateix spin, però diferent de 0 si el seu spin és diferent. Per tant, el mètode de Hartree-Fock descriu el forat de Fermi però no descriu el forat de Coulomb. La conclusió important a la qual s'arriba és que per molt acurat que sigui un càlcul Hartree-Fock, mai arribarà al valor exacte de l'energia.



Una altra deficiència del mètode Hartree-Fock s'evidencia quan el sistema presenta degeneració o quasidegeneració. S'acostuma a parlar en aquests casos de la correlació no dinàmica, que és deguda a la necessitat d'introduir més d'un determinant en la funció d'ona per descriure el sistema [25]. D'aquesta manera, si la funció d'ona Hartree-Fock és una bona aproximació de la funció d'ona exacta, hi mancarà la correlació dinàmica. Ara bé, si la funció d'ona Hartree-Fock no és ni tan sols una aproximació acceptable a la funció d'ona exacta, mancarà correlació no dinàmica i caldrà usar una combinació lineal de determinants per construir la funció d'ona.

S'anomenen mètodes post-Hartree-Fock a aquells que es basen en una millora de la funció d'ona Hartree-Fock per tal d'introduir correlació electrònica. Entre aquests mètodes, tenim la interacció de configuracions, els mètodes multiconfiguracionals, els mètodes pertorbatius i el mètode Coupled Cluster.

### 2.2.1 Interacció de configuracions

El mètode d'interacció de configuracions consisteix en crear una nova funció d'ona afegint un conjunt de determinants que corresponen a configuracions excitades en la funció d'ona de Hartree-Fock. Aquesta funció s'expressa com:

$$|\varphi_{CI}\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{\mu} c_{\mu} |\Psi_{\mu}\rangle \quad (2.25)$$

$|\Psi_{\mu}\rangle$  és un determinant d'Slater fet a partir de l'excitació de diferents electrons, passant-los d'orbitals ocupats a virtuals. Incloent totes les excitacions possibles s'arriba a la interacció de configuracions completa (*Full-CI* [26–28]) que seria la forma *exacta* de la funció d'ona. Evidentment, aquest mètode és difícilment aplicable. Per aquesta raó, s'usa la interacció de configuracions truncada on només es realitza un nombre determinat d'excitacions.

Així, escrivim la funció d'ona CI com:

$$|\Psi_{CI}\rangle = c_0 \Psi_0 + c_S \mathcal{S} + c_D \mathcal{D} + \dots \quad (2.26)$$

On  $\mathcal{S}$  i  $\mathcal{D}$  són el conjunt de determinants d'Slater que corresponen a les excitacions simples i dobles, respectivament. Aquesta expressió es pot truncar quedant-nos només amb les excitacions simples i dobles (CISD). El problema que implica truncar la funció d'ona CI d'aquesta manera consisteix en la pèrdua de *la consistència amb la mida*. Per consistència amb la mida, s'entén que per a dos sistemes  $A$  i  $B$ , s'obté la suma de

les energies d' $E_A + E_B$  si aquests estan suficientment separats. La Full-CI compleix aquesta característica, mentre que el truncament de l'expansió CI (CISD per exemple) no la compleix. Tanmateix, existeixen correccions per aquest error, sent, per exemple, SC<sup>2</sup>CI (*Self-Consistent Size-Consistent CI*) [29] una de les més sofisticades.

És necessari remarcar que amb un mètode monoreferencial com la interacció de configuracions truncada (CI) no s'introdueix la correlació no dinàmica. Cal tenir present que si el sistema no està correctament descrit amb un sol determinant ( $|\Psi_0\rangle$  no deixa de ser  $|\Psi_{Hartree-Fock}\rangle$ ), la funció d'ona  $|\Psi_{CI}\rangle$  truncada tampoc ho estarà malgrat les excitacions. S'hauria de recórrer llavors a mètodes multireferencials com el MRCI [28, 30].

## 2.2.2 Mètodes multiconfiguracionals

Amb els mètodes multiconfiguracionals, a diferència de la interacció de configuracions on només s'optimitzen els coeficients,  $c_\mu$ , de les diferents configuracions excitades (equació 2.25), s'optimitzen tant els coeficients com els orbitals. En aquest cas parlem de les funcions d'ona MCSCF (*MultiConfigurational SCF*).

$$|\varphi_{MCSCF}\rangle = \sum_{\mu} c_{\mu} |\Psi_{\mu}\rangle \quad (2.27)$$

Com és de suposar, considerar totes les configuracions possibles és extremament car computacionalment. De totes maneres, és poden seleccionar uns orbitals determinats (aquells que creiem que estan directament relacionats amb les propietats que ens interessen) per crear les configuracions considerant el pes de cada determinant.

Si escollim un espai CI complet amb un nombre finit d'orbitals, parlarem concretament del mètode CASSCF (*Complete Active Space Self-Consistent Field*) [31]. La funció d'ona del mètode CASSCF conté tots els determinants que es poden obtenir a partir dels orbitals escollits.

A partir d'aquesta funció es pot afegir la correlació dinàmica amb mètodes com el CASPT2 [32]. El mètode CASPT2 consisteix en usar la funció d'ona CASSCF com a referència per a un tractament pertorbatiu. Aquest mètode calcula la correcció de primer ordre en la funció de referència i la correcció de segon ordre a l'energia. Segueix el mateix concepte que els mètodes de Møller-Plesset dels quals parlarem a continuació.

Sigui com sigui, l'elecció de l'espai actiu és molt important per tal d'obtenir bons resultats amb aquests mètodes.

### 2.2.3 Mètodes pertorbatius

La Teoria de Pertorbacions (*Many Body Perturbation Theory*) es basa en dividir el Hamiltonià en una contribució d'ordre zero,  $\hat{H}_0$  i l'operador de pertorbació,  $\hat{V}$ . Es considera que la pertorbació és petita respecte a l'operador d'ordre 0.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (2.28)$$

Dels esquemes matemàtics pertorbatius usats, el més emprat és el de Rayleigh-Schrödinger [33, 34]. Per altra banda, la definició de Møller-Plesset del Hamiltonià d'ordre 0 és la més usada i consisteix en considerar que  $\hat{H}_0$  és igual a la suma dels operadors de Fock per a electrons individuals ( $\hat{H}_0 = \sum_i \hat{f}(i)$ ) [35]. L'operador de pertorbació és:

$$\hat{V} = \hat{H} - \sum_i \hat{f}(i) = \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i (\hat{J}(i) - \hat{K}(i)) \quad (2.29)$$

Per a un estat qualsevol  $i$ , expressem l'equació d'Schrödinger com  $\hat{H}|\phi_i\rangle = E_i|\phi_i\rangle$ , a més s'expandeix tant la funció d'ona com les energies.

$$|\phi_i\rangle = |\phi_i^{(0)}\rangle + |\phi_i^{(1)}\rangle + |\phi_i^{(2)}\rangle + \dots \quad (2.30)$$

$$E_i = E_i^{(0)} + E_i^{(1)} + E_i^{(2)} + \dots \quad (2.31)$$

Amb el model de Møller-Plesset, les funcions d'ordre 0 són determinants i les energies, la suma de les energies monoelèctriques. Amb la primera correcció a l'energia, s'arriba a l'energia Hartree-Fock ( $E_{Hartree-Fock} = E^0 + E^1$ ), per la qual cosa s'ha d'arribar a correccions de segon ordre per tal d'introduir la correlació dinàmica. La teoria pertorbativa de Møller-Plesset de segon ordre, MP2, és un dels mètodes post-Hartree-Fock més emprats. L'energia per al mètode MP2 pren la forma següent:

$$E_{corr}^{MP2} = \sum_{a<b,r<s} \frac{\left| \langle \Psi_0 | \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle \right|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} \quad (2.32)$$

On  $\Psi_{ab}^{rs}$  són les diferents funcions diexcitades i  $\varepsilon$  les energies dels orbitals implicats en cada excitació.

MP2 és la teoria de pertorbacions més usada, però també s'empra la pertorbació d'ordre 3, MP3, i la d'ordre 4, MP4 [36, 37]. Fins a MP3 només s'inclouen excitacions dobles. MP4, en canvi, es pot emprar de diferent maneres, només amb les excitacions dobles i quàdruples (MP4(DQ)), amb les excitacions simples, dobles i quàdruples

(MP4(SDQ)) o bé el mètode MP4 complet amb excitacions simples, dobles, triples i quàdruples (MP4(SDTQ)).

Els mètodes pertorbatius presenten l'avantatge respecte als mètodes CI truncats que són consistents amb la mida. El principal desavantatge a destacar d'aquests mètodes és que no són variacionals, per tant, es poden quedar per sobre o per sota de l'energia real del sistema.

### 2.2.4 Mètode *Coupled Cluster*

El mètode Coupled Cluster [38, 39] és, ara per ara, el mètode que introdueix millor la correlació electrònica. Com no podia ser d'una altra manera, també és un dels mètodes computacionalment més cars.

La funció d'ona Coupled Cluster s'expressa com:

$$|\phi_{CC}\rangle = e^{\hat{T}}|\Psi_0\rangle \quad (2.33)$$

On  $|\Psi_0\rangle$  és la funció de Hartree-Fock.

L'exponencial pot expandir-se en sèrie

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2!}\hat{T}^2 + \frac{1}{3!}\hat{T}^3 + \dots + \frac{1}{n!}\hat{T}^n \quad (2.34)$$

On  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots$  és l'operador Coupled Cluster, sent el subíndex l'ordre de les excitacions.

Com a conseqüència de l'expansió en sèrie de l'exponencial, tenim unes components del tipus  $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \hat{T}_3$ , etc., que s'anomenen *components connectades* i unes components  $\hat{T}_1\hat{T}_2, \hat{T}_1^2$ , etc., que s'anomenen *components desconnectades*. L'operador  $\hat{T}_n$  genera totes les excitacions possibles d'un determinat ordre quan s'aplica sobre la funció de referència. Així, per exemple, si s'aplica l'operador  $\hat{T}_2$  sobre la funció d'ona de referència tindrem:

$$\hat{T}_2\Psi_0 = \sum_i^{\text{occ}} \sum_{j>i}^{\text{occ}} \sum_a^{\text{virt}} \sum_{b>a}^{\text{virt}} t_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} \quad (2.35)$$

Es generen els determinants de les diexcitacions  $\Psi_{ij}^{ab}$  intercanviant-se els spinorbitals ocupats  $i$  i  $j$  amb els spinorbitals virtuals  $a$  i  $b$ .  $t_{ij}^{ab}$  són els coeficients Coupled Cluster anomenats també amplituds.

Normalment s'arriba a l'expansió  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ , el mètode CCSD [40]. Amb l'expansió fins a  $\hat{T}_2$  ja es tenen present les components triples desconnectades  $\hat{T}_1\hat{T}_2, \hat{T}_1^3$  i

la component quàdruple desconnectada  $\hat{T}_2^2$ . Amb el mètode CCSD(T), s'aproximen les excitacions triples connectades amb un mètode pertorbatiu [41].

S'ha de remarcar que, malgrat el mètode Coupled Cluster és una de les millors maneres d'introduir la correlació dinàmica, no serà suficient per explicar aquells sistemes no descrits correctament per la funció d'ona de referència Hartree-Fock. És a dir, basant-se en la funció d'ona Hartree-Fock el mètode Coupled Cluster és purament monodeterminantal i, per tant, no corregeix la mancança de correlació no dinàmica. Tanmateix, existeixen variants de mètodes multiconfiguracionals Coupled Cluster. Per altra banda, com succeeix amb els mètodes pertorbatius, no és un mètode variacional i per tant l'energia pot estar per sota o per sobre de l'energia exacta.

Existeix un mètode per valorar la qualitat dels resultats CCSD que s'anomena diagnòstic T1 [42]. S'expressa amb l'equació:

$$T1 = \sqrt{\frac{\sum_i^{occ} \sum_a^{virt} (t_i^a)^2}{n}} \quad (2.36)$$

On  $n$  és el nombre d'electrons i  $t_i^a$  l'amplitud per a les monoexcitacions.

Per a sistemes on aquest diagnòstic T1 és superior a 0.02, cal tractar amb cautela els resultats CCSD atès que el sistema en qüestió pot requerir d'un mètode multireferencial.

## 2.3 Teoria del Funcional de la Densitat

Els mètodes comentats fins ara, des del mètode Hartree-Fock passant per tots els mètodes posteriors afegint correlació, consisteixen en crear una funció d'ona a partir de diferents aproximacions. La funció d'ona és el descriptor bàsic del sistema. Ara bé, existeixen altres descriptors del sistema que ens puguin ser útils? De bon principi ja es va pensar en la densitat electrònica,  $\rho(\vec{r})$ . Té avantatges clars sobre la funció d'ona ja que només depèn de tres variables  $(x, y, z)$  i pot separar-se en  $\rho_\alpha(\vec{r})$  per a electrons d'spin 1/2 i  $\rho_\beta(\vec{r})$  per a electrons d'spin -1/2.

Definim la densitat electrònica a partir d'un sistema de  $N$  electrons descrits per la funció d'ona  $\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)$ . La probabilitat de trobar un electró entre  $\vec{x}_1$  i  $\vec{x}_1 + d\vec{x}_1$ , considerant que aquests són indistingibles i independentment d'on es trobin la resta d'electrons, ens permet obtenir la funció de la densitat electrònica.

$$\rho(\vec{x}_1)d\vec{x}_1 = Nd\vec{x}_1 \int \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)d\vec{x}_2, \dots, d\vec{x}_N \quad (2.37)$$

On  $\rho(\vec{x})$  és la funció de densitat i  $N$  és el nombre total d'electrons. Si integrem  $\rho(\vec{x})$  respecte a la coordenada d'spin, obtindrem  $\rho(\vec{r})$ , la densitat electrònica.

$$\rho(\vec{r}_1) = \int \rho(\vec{x}_1) ds_1 = N \int \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) ds_1, d\vec{x}_2, \dots, d\vec{x}_N \quad (2.38)$$

A més, com que la funció d'ona està normalitzada:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (2.39)$$

Per relacionar la densitat electrònica amb l'energia del sistema va caldre esperar als teoremes de Hohenberg i Kohn i amb ells al naixement de la Teoria del Funcional de la Densitat (*Density Functional Theory*, DFT [1]).

Pierre Hohenberg i Walter Kohn van enunciar i demostrar l'any 1964 els dos teoremes bàsics que fonamenten l'expansió posterior de la DFT [43].

- *Qualsevol observable d'un estat estacionari fonamental no degenerat, incloent l'energia, pot ser calculat, en principi de forma exacta, a partir de la densitat electrònica d'aquest estat fonamental, és a dir, que cada observable pot ser expressat com a funcional de la densitat electrònica de l'estat fonamental.*
- *La densitat electrònica d'un estat fonamental no degenerat pot ser calculada, en principi de forma exacta, variacionalment, és a dir, determinant la densitat que minimitza l'energia de l'estat fonamental.*

Aquests teoremes van sorgir de considerar que el potencial extern és qui defineix totes les variables del sistema. És a dir, si l'estat fonamental d'un sistema de  $N$  electrons és resultat de la posició dels nuclis segons l'aproximació de Born-Oppenheimer, és el potencial extern, el potencial que exerceixen els nuclis sobre els electrons, qui defineix totes les altres variables, també la densitat electrònica. Hohenberg i Kohn plantegen que si sabent el potencial extern coneixem la densitat, podem conèixer el potencial extern a partir de la densitat?

Hohenberg i Kohn demostraren que dos potencials no poden tenir associada la mateixa densitat de l'estat fonamental.  $\rho(\vec{r})$  determina  $N$ ,  $v_{ext}(\vec{r})$  i totes les propietats de l'estat fonamental ja que el valor esperat de cada operador serà un únic funcional de la densitat, incloent l'energia cinètica dels electrons ( $T[\rho(\vec{r})]$ ) i el potencial d'interacció entre els electrons ( $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ ). Tot queda resumit a l'equació:

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= E_{eN}[\rho(\vec{r})] + T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] = \\ &= E_{eN}[\rho(\vec{r})] + F[\rho(\vec{r})] \end{aligned} \quad (2.40)$$

On  $E_{eN}$  és l'energia deguda a la interacció dels nuclis amb els electrons, és a dir, la interacció dels electrons amb el potencial extern generat pels nuclis i  $F[\rho(\vec{r})]$  conté la resta d'elements que no depenen del tipus de sistema.

Per altra banda, el segon teorema, ens dona el principi variacional per trobar l'energia a partir d'una densitat electrònica de prova. Així, per a una densitat electrònica de prova  $\tilde{\rho}(\vec{r})$  correspondrà un potencial extern de prova, un Hamiltonià de prova i una funció d'ona de prova. Calculant l'energia a partir de la densitat de prova i la funció d'ona de prova però usant el Hamiltonià exacte, tenim:

$$E[\tilde{\rho}(\vec{r})] = \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle \geq \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E_0 \quad (2.41)$$

On  $E_0$  és l'energia exacta de l'estat fonamental. Aquesta és la definició del principi variacional tradicional, l'energia que trobem,  $E[\tilde{\rho}(\vec{r})]$ , serà major o igual a l'energia exacta. D'aquesta manera, s'haurà de trobar la densitat que minimitza l'energia:

$$\left[ \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} \right] = 0 \quad (2.42)$$

### 2.3.1 El mètode Kohn-Sham

No es coneix amb exactitud l'expressió que relaciona  $F[\rho]$  amb la densitat (equació 2.40). Ara bé, l'energia cinètica pot calcular-se fàcilment amb els models basats en un sistema d'electrons independents. Així, Kohn i Sham van proposar un procediment de càlcul autoconsistent per trobar  $T[\rho]$  utilitzant orbitals monoelectrònics emulant el mètode de Hartree-Fock [44].

Es parteix d'un sistema de referència amb  $N$  electrons que no interaccionen entre ells i es mouen sota un potencial extern  $v_s(\vec{r})$ . Aquest potencial extern és aquell que ens porta a una funció d'ona  $\psi_s$  del sistema no interaccionant que dona lloc a una densitat igual a la del sistema real. El Hamiltonià només conté els termes monoelectrònics.

$$\hat{H}_s = \sum_i^N \hat{h}_s(r_i) \quad \hat{h}_s(r_i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \quad (2.43)$$

La funció d'ona exacta és un determinant d'Slater d'orbitals moleculars que s'obtenen com a solució de les equacions:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\vec{r}) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.44)$$

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_N(N)| \quad (2.45)$$

Així, tenim la densitat exacta i l'energia cinètica exacta per aquest sistema.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^{N_{oc}} |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.46)$$

$$T_s[\rho] = \sum_i^{N_{oc}} \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 \right| \varphi_i \right\rangle \quad (2.47)$$

Arribats a aquest punt, l'energia del sistema no interaccionant la definim com:

$$E_s[\rho] = \sum_i^{N_{oc}} \varepsilon_i = T_s[\rho] + E_{eN}[\rho] \quad (2.48)$$

I l'energia del sistema real:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{eN}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.49)$$

$T[\rho]$  i  $T_s[\rho]$  són diferents. Transformem aquesta equació considerant que:

$$T[\rho] = T_c[\rho] + T_s[\rho] \quad (2.50)$$

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + W_{xc}[\rho] \quad (2.51)$$

On  $J[\rho]$  és el terme coulòmbic. Les dues contribucions per a les quals desconexim una expressió senzilla,  $T_c[\rho]$  i  $W_{xc}[\rho]$ , s'agrupen a  $E_{xc}[\rho]$ .

$$E_{xc}[\rho] = T_c[\rho] + W_{xc}[\rho] \quad (2.52)$$

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{eN}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.53)$$

$E_{xc}[\rho]$  és l'energia de bescanvi-correlació, conté l'energia de bescanvi, de correlació i la correcció a l'energia cinètica.

S'arriba a la fórmula del funcional universal, que només depèn de la densitat, independentment del sistema.

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.54)$$

Per aplicar el mètode variacional permès gràcies al segon teorema de Hohenbergh i Kohn, escribim un potencial efectiu que conté el potencial d'interacció entre els electrons i el nucli, el potencial de Coulomb i el potencial de bescanvi-correlació.

$$v_{eff}(\vec{r}) = \sum_A^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \int \frac{\rho_2(\vec{r})}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 + v_{xc}(\vec{r}) \quad (2.55)$$



On:

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (2.56)$$

Amb aquest potencial efectiu, es troben les equacions a resoldre, les equacions de Kohn-Sham:

$$\underbrace{\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{eff}(\vec{r})\right)}_{\hat{h}_{KS}} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i^{KS} \quad (2.57)$$

Aquestes equacions són molt similars a les equacions Hartree-Fock i se solucionen també de manera iterativa. Mitjançant els orbitals Kohn-Sham és immediat trobar la densitat electrònica.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^{N_{oc}} |\varphi_i^{KS}(\vec{r})|^2 \quad (2.58)$$

De  $v_{eff}(\vec{r})$  es coneix tot amb l'excepció de  $v_{xc}(\vec{r})$ . La densitat obtinguda s'aproximarà a l'exacta amb la mesura que el potencial de bescanvi-correlació escollit s'aproximi a l'exacte.

A més, cal destacar les semblances del mètode Kohn-Sham amb el mètode Hartree-Fock, malgrat partir de premises diferents. De fet, si substituïm el terme  $E_{xc}$  per l'energia de bescanvi Hartree-Fock en l'equació 2.53 tenim la mateixa expressió de l'energia que amb el mètode Hartree-Fock. Ara bé, el mètode DFT *pot* introduir tota la correlació. A més, mentre que amb DFT s'usa el Hamiltonià aproximat i una densitat electrònica final potencialment exacta, amb Hartree-Fock s'usa un Hamiltonià exacte però el determinant d'Slater és sempre una solució aproximada de la funció d'ona.

### 2.3.2 Tractament de les capes obertes

Per a capes obertes s'usa un mètode equivalent a l'Unrestricted Hartree-Fock que s'anomena Unrestricted Kohn-Sham. Així, definint l'energia per a electrons d'spin  $\alpha$ :

$$E[\rho^\alpha] = T_s[\rho^\alpha] + E_{eN}[\rho^\alpha] + J[\rho^\alpha, \rho^\beta] + E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (2.59)$$

L'energia cinètica i l'energia d'interacció electró-nucli depenen només de les densitats  $\alpha$  o  $\beta$  mentre que l'energia de repulsió coulòmbica i l'energia de bescanvi-correlació depenen de les dues densitats.

### 2.3.3 Functionals de bescanvi-correlació

La DFT depèn bàsicament de la qualitat del funcional de bescanvi-correlació que tinguem.  $E_{xc}[\rho]$  és un funcional de la densitat que podem escriure com:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) v_{xc}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.60)$$

El funcional de bescanvi-correlació se sol separar en la part de bescanvi i la part de correlació. És a dir,  $E_{xc} = E_x + E_c$ . Així, se cerquen functionals per introduir el bescanvi i altres per introduir la correlació i finalment es combinen.

#### Aproximació LDA

A partir de la primera proposta de funcional de bescanvi de Dirac [9] per a un model de gas d'electrons, es troba l'energia de bescanvi [45]:

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{4}\alpha \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}} d\vec{r} \quad (2.61)$$

S'anomena a aquesta aproximació de la densitat local perquè depèn únicament i exclusiva de la densitat.

L'energia de correlació per partícula LDA s'expressa de diverses maneres. A partir de càlculs d'energia de correlació amb el mètode de Monte Carlo, Vosko, Wilk i Nusair van desenvolupar una interpolació analítica per obtenir l'energia de correlació. Existeixen diferents formulacions per a aquest funcional de correlació anomenades VWN [46].

Per a capes obertes, el funcional de bescanvi-correlació de densitat local passa a anomenar-se LSDA (*Local Spin Density Approximation*). A continuació presentem les diferents equacions per a la densitat  $\alpha$ :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho^\alpha] = E_x^{LSDA}[\rho^\alpha] + E_c^{LSDA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (2.62)$$

$$E_x^{LSDA}[\rho^\alpha] = -\frac{9}{4}\alpha \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int (\rho^\alpha)^{\frac{4}{3}} d\vec{r} \quad (2.63)$$

$$E_c^{LSDA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \rho^\alpha(\vec{r}) \varepsilon_c[\rho^\alpha, \rho^\beta] d\vec{r} \quad (2.64)$$

L'aproximació LDA o LSDA funciona molt bé per a aquells sistemes on la densitat canvia molt poc. Basant-se en un model tant senzill com el gas homogeni d'electrons, s'obtenen resultats millors del que es podia suposar. Ara bé, quan s'aplica a molècules, malgrat que s'obtenen geometries raonables, se subestimen distàncies d'enllaç, no es

descriuen correctament els enllaços dèbils, se sobreestima l'energia d'enllaç i no s'obtenen bons resultats termodinàmics. Per millorar l'aproximació LSDA, s'introdueixen gradients de la densitat.

### Funcionals GGA

Introduint gradients de la densitat, es té present la densitat en cada punt i com varia al seu voltant. Malgrat que, històricament, aquests mètodes s'han anomenat no locals per diferenciar-los de LDA, es més convenient considerar-los com locals ja que depenen només de la densitat i de la derivada en un punt. S'obtenen així els funcionals de l'aproximació GGA (*Generalized Gradient Approximation*) [47–55].

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho) d\vec{r} \quad (2.65)$$

S'intenta que els funcionals GGA tinguin un comportament asimptòtic correcte. Això vol dir que es busca que aquests funcionals compleixin que quan la distància entre dos electrons tendeixi a infinit, l'energia de bescanvi sigui 0.

Va ser Becke l'any 1988 qui va proposar una de les formes més exitoses per a un funcional de bescanvi GGA. Bàsicament, consisteix en separar el bescanvi en la part LDA i una part no LDA. Aquest funcional de bescanvi s'anomena B88 [49] i ve donat per:

$$E_x^{B88}[\rho] = E_x^{LDA}[\rho] - \beta \int \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|^2}{\rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r})[1 + 6\beta x \sinh^{-1}(x)]} d\vec{r} \quad (2.66)$$

On  $x = \rho^{-\frac{4}{3}}|\nabla\rho|$ . Ajustant a una sèrie d'energies de bescanvi exactes, Becke va arribar un valor de  $\beta = 0.0042$ .

Existeixen moltes més propostes de funcionals de bescanvi GGA. Per exemple, els funcionals de Perdew també són ampliament usats. John P. Perdew partí d'un primer funcional de bescanvi l'any 1986 [48]. Aquest funcional intenta satisfer tantes condicions com sigui possible. Malgrat tot, el funcional P86<sub>x</sub> no tenia un comportament asimptòtic correcte, raó per la qual es va millorar amb el cèlebre PW91<sub>x</sub> [51]. No va ser fins l'any 1996, quan al grup de Perdew es proposaria el funcional PBE, considerat pel mateix Perdew com un dels millors funcionals GGA que es pot construir [53,54]. És important remarcar que el funcional PBE no conté paràmetres empírics.

Finalment, un altre grup a destacar en la creació de funcionals de bescanvi GGA és el de Handy. A aquest grup es modifiquen els funcionals de Becke per tal d'obtenir

nous funcionals. Una de les modificacions més conegudes és el funcional de bescanvi OPTX [55], a partir del funcional B88.

Els funcionals de correlació per la seva banda, tenen formes més complexes que els funcionals de bescanvi. La tasca de trobar equacions per a aquests funcionals de correlació és francament molt més laboriosa ja que el model del gas d'electrons sol ser un punt de partida molt pobre. Són destacables les aportacions del grup de Perdew donant la versió de funcional de correlació als seus funcionals de bescanvi P86, PW91 i PBE.

Un dels funcionals de correlació més usats és el proposat per Lee, Yang i Parr l'any 1988 [50]. El funcional LYP no parteix del model del gas d'electrons, fa servir l'heli com a model, el sistema més simple que presenta correlació. Aquest funcional té la particularitat que és sempre considerat com a GGA malgrat que conté el terme  $\nabla^2\rho$  i, per tant, s'hauria de considerar meta-GGA.

En general, els funcionals GGA milloren les geometries, les freqüències i les densitats de càrrega respecte al mètode LDA. Ara bé, continuen presentant deficiències com, per exemple, una mala descripció dels complexos de van der Waals.

### Funcionals meta-GGA

Si amb els funcionals GGA s'afegeix la dependència amb la derivada de la densitat, amb els funcionals meta-GGA s'afegeix la dependència amb la densitat d'energia cinètica o, en altres paraules, el gradient dels orbitals ocupats.

$$\tau(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.67)$$

El funcional meta-GGA és funcional de la densitat, de la derivada de la densitat i de la densitat d'energia cinètica [56–61].

$$E_{xc}^{meta-GGA} = \int f(\rho, \nabla\rho, \tau(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.68)$$

De nou, destaquem els treballs de Becke amb el funcional B98 [58] i Perdew i col·laboradors amb PKZB [60] i el més recent TPSS [61].

### La connexió adiabàtica: els funcionals híbrids

S'anomenen funcionals híbrids aquells que contenen una barreja entre bescanvi exacte i bescanvi aproximat (GGA en la majoria dels casos). El bescanvi exacte prové d'un càlcul de Hartree-Fock amb els orbitals de Kohn-Sham.

Podem relacionar l'energia de bescanvi exacte amb l'energia de bescanvi calculada amb un funcional gràcies a l'equació de la connexió adiabàtica:

$$E_{xc}[\rho] = \int_0^1 W_{xc}^\lambda[\rho] d\lambda \quad (2.69)$$

On  $\lambda$  és el que s'anomena constant d'acoblament integral. Per a un sistema bielectrònic, quan  $\lambda = 0$  parlem d'un sistema sense interaccions electró-electró i quan  $\lambda = 1$  ens referim a un sistema amb interacció entre els electrons. Així,  $\lambda$  ens relaciona el sistema model sense interaccions amb el sistema real.  $W_{xc}^\lambda$  és l'energia de bescanvi-correlació d'un sistema amb interacció bielectrònica, integrant-la s'obté  $E_{xc}[\rho]$ .

La primera proposta de Becke consistí en considerar una dependència lineal entre  $W_{xc}^\lambda[\rho]$  i  $\lambda$  [62]. Llavors,

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2}W_{xc}^{\lambda=1}[\rho] + \frac{1}{2}W_{xc}^{\lambda=0}[\rho] \quad (2.70)$$

$W_{xc}^{\lambda=0}$  és l'energia de bescanvi calculada amb el mètode Hartree-Fock.  $W_{xc}^{\lambda=1}$  és l'energia de bescanvi-correlació calculada amb qualsevol funcional de bescanvi-correlació. A aquest mètode se l'anomena Half and Half i conté un 50% de bescanvi exacte i un 50% de bescanvi LDA. La variant d'aquest mètode més emprada és la BHandHLYP [49, 50, 62].

$$E_{xc}^{BHandHLYP} = \frac{1}{2}E_x^{LDA} + \frac{1}{2}E_x^{exact} + \frac{1}{2}\Delta E_x^{B88} + E_c^{LYP} \quad (2.71)$$

Seria el mateix autor qui, afegint tres paràmetres empírics per determinar el pes dels diferents components, donaria lloc al mètode de Becke de 3 paràmetres [63].

$$E_{xc} = E_x^{LDA} + a(E_x^{exact} - E_x^{LDA}) + b\Delta E_x^{GGA} + E_c^{LDA} + c\Delta E_c^{GGA} \quad (2.72)$$

On  $a = 0.2$ ,  $b = 0.72$  i  $c = 0.81$  quan  $E_x^{GGA} = E_x^{B88}$  i  $E_c^{GGA} = E_c^{PW91}$ , valors ajustats a partir d'un seguit de dades termodinàmiques. Així, en aquest cas estem introduint un 20% de bescanvi exacte.

Tot i que la proposta de Becke consistia en una combinació del funcional B88 amb el funcional de correlació PW91, la forma més exitosa (i estem parlant segurament del funcional més famós de tots els existents) és combinar el funcional B88 amb el funcional de correlació LYP: B3LYP [64].

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LDA} + aE_x^{exact} + b\Delta E_x^{B88} + cE_c^{LYP} + (1 - c)E_c^{VWN} \quad (2.73)$$

Hi ha un terme  $(1 - c)E_c^{VWN}$  a l'equació, perquè a  $E_c^{LYP}$  la part LDA no pot separar-se de la GGA de la mateixa manera que amb altres funcionals perquè LYP no deriva del

model del gas homogeni d'electrons (recordem que la seva formulació es va fer a partir d'He com a model).

Existeixen molts altres funcionals híbrids, basats en l'esquema més senzill del model adiabàtic on només hem d'afegir el paràmetre del percentatge de bescanvi exacte.

$$E_{xc} = E_{xc}^{DFT} + a (E_x^{exact} - E_x^{DFT}) \quad (2.74)$$

Amb aquest model, trobem el funcional B1B95, amb el funcional de bescanvi B88 i la correlació B95, meta-GGA, amb un 28% de bescanvi exacte [49,56]. Per altra banda, aquest model permet modificar fàcilment el percentatge de bescanvi exacte i construir així funcionals amb un percentatge diferent segons l'interès del nostre estudi. Són conegudes les aportacions del grup de Truhlar en aquest camp. Destaquen els funcionals amb un percentatge més alt de bescanvi exacte que tenen un millor comportament descrivint les barreres com ara mPW91k [65] (versió híbrida del mPW91PW91) amb un 42.8% de bescanvi exacte o el BB1K [66] (versió híbrida del BB95) que conté un 42% de bescanvi exacte. Seguint aquest esquema, el grup de Truhlar ha proposat i testat una gran varietat de funcionals [67–71]. Alguns d'aquests funcionals han estat dissenyats per descriure millor la termodinàmica ( mPW3LYP, mPW1B95, TPSS1KCIS, mPWKCIS1K, mPW1KCIS, PBE1KCIS i PW6B95) i altres per descriure correctament la cinètica a part dels dos ja comentats (mPWB1K i PWB6K). En tots els casos s'ajusta el percentatge de bescanvi exacte a partir de conjunts de dades experimentals.

Per altra banda, per intentar evitar l'ajust dels paràmetres a partir de dades experimentals, s'ha intentat derivar teòricament la quantitat de bescanvi exacte que s'ha d'introduir a un mètode híbrid. Aquests estudis han donat com a resultat que la fracció ha de ser d'un 25% [72]. Un dels funcionals més coneguts que segueix aquest esquema és el PBE1PBE [73], també conegut com a PBE0 perquè el percentatge ha estat derivat teòricament i no a partir de dades experimentals.

$$E_{xc}^{PBE0} = E_{xc}^{PBE} + 0.25 (E_x^{exact} - E_x^{PBE}) \quad (2.75)$$

Els mètodes híbrids són els més usats per estudiar gran varietat de problemes químics. Malgrat tenir un escalatge major que els mètodes GGA ( $N^4$  respecte a  $N^3$ ) donen resultats més acurats. De totes formes, quan se'ls treu dels casos que s'han inclòs en la seva parametrització és difícil saber si donaran o no un resultat correcte.

### Error d'auto-interacció

En aquest punt, és interessant comentar un dels errors més típics relacionat amb els funcionals DFT: l'error d'auto-interacció (SIE, *Self-interaction error*). Per a un formalisme de Kohn-Sham exacte, coneixent perfectament la forma del funcional de bescanvi-correlació, tindríem que aquest cancel·la les interaccions de l'electró amb si mateix.

L'energia d'auto-interacció coulumbiana s'hauria de cancel·lar exactament amb l'energia de bescanvi-correlació. Ara bé, com amb els mètodes DFT usem aproximacions, l'energia de bescanvi-correlació no cancel·la totalment la interacció coulòmbica. Així, en el cas d'un sistema monoelectrònic on no hauria d'existir més energia que l'energia cinètica i el potencial extern degut als nuclis, quan s'usa un mètode DFT també hi ha aquest terme residual d'auto-interacció. Aquest error no existeix amb el mètode Hartree-Fock, per tant, se soluciona parcialment introduint bescanvi exacte. Tot i això, existeixen procediments com el de Perdew-Zunger [74] per solucionar aquest problema.

### Estratègies en el desenvolupament de la DFT

John P. Perdew, aprofitant el referent bíblic de l'escala de Jacob [75], va explicar quins haurien de ser els passos, els esglaons, de la Teoria del Funcional de la Densitat per arribar a l'exactitud química, partint del món Hartree-Fock [76]. Pujant esglao a esglao, passem per les següents etapes:

$$E_{xc}^{LDA} = \int f(\rho) d\vec{r} \quad \text{Esglaó LDA} \quad (2.76)$$

$$E_{xc}^{GGA} = \int f(\rho, \nabla\rho) d\vec{r} \quad \text{Esglaó GGA} \quad (2.77)$$

$$E_{xc}^{meta-GGA} = \int f(\rho, \nabla\rho, \tau) d\vec{r} \quad \text{Esglaó meta-GGA} \quad (2.78)$$

$$E_{xc}^{híper-GGA} = \int f(\rho, \nabla\rho, \tau, \varepsilon) d\vec{r} \quad \text{Esglaó híper-GGA} \quad (2.79)$$

Als híper-GGA, es tracta tot el bescanvi de manera exacta. Estem parlant d'un funcional purament no local. Aquest no és l'últim esglao per arribar a l'exactitud química, l'últim esglao és l'anomenada *generalized RPA* (*Random Phase Approximation*), on la correlació es tractaria també de manera exacta. A partir d'aquest esquema, Perdew ens explica que un dels grans avantatges de la DFT és que ens podem moure per aquesta escala depenent de les nostres necessitats. És a dir, pujar un esglao significa, en principi, una millora dels resultats però també un augment del cost computacional, per aquesta

raó hem d'arribar a un compromís entre la complexitat i la grandària del sistema a estudiar i el tipus de funcional DFT que hem d'emprar. Ara bé, els funcionals meta-GGA com el TPSS, malgrat que semblen millorar els resultats obtinguts amb funcionals GGA per a l'estudi de sòlids periòdics, han donat resultats decebedors en l'estudi molecular en comparació amb els mètodes GGA més elaborats (híbrids i no).

Continuant amb el grup de John P. Perdew, cal remarcar el seu interès en construir funcionals sense paràmetres empírics. Mentre que tots els paràmetres de PBE provenen de la seva derivació matemàtica, Becke88 [49] conté 1 paràmetre empíric, LYP [50] 4 paràmetres, OPTX [55] 3, fins a casos com el funcional de Handy HCTH/407 [77] que conté 15 paràmetres empírics. Fins i tot a l'hora d'afegir bescanvi exacte, Perdew es basa en suposicions teòriques per afegir un 25% de bescanvi exacte al seus funcionals [72].

Cal tenir present que els funcionals híbrids no estan presents a l'escala de Jacob presentada per Perdew. No són pròpiament híper-GGA perquè no tot el bescanvi dels orbitals està tractat de manera exacta, però sovint donen millor resultats que les versions GGA sense bescanvi exacte.

Al grup de Donald G. Truhlar, fins fa relativament poc, el desenvolupament de funcionals es realitzava variant les característiques de funcionals preexistents per donar respostes a temes concrets. Així, molts dels funcionals proposats per aquest grup no deixen de ser funcionals ja existents on s'ha canviat el percentatge de bescanvi exacte, fent-los útils només per a l'estudi de determinats aspectes del sistema (interaccions febles, barreres o termodinàmica). Al grup de Truhlar també s'han parametrizat funcionals no híbrids per a altres aspectes, com el càlcul de caixes d'H<sub>2</sub>O [78]. Tanmateix, en els últims anys, aquest grup ha intentat desenvolupar funcionals amb més caràcter universal i no només centrats en aplicacions específiques. Així, han nascut M05 (28% de bescanvi exacte) per a reactivitat amb metalls, i M05-2X (56% de bescanvi exacte) per a l'estudi de la reactivitat de la resta d'elements [79, 80]. Aquests funcionals no són només modificacions del percentatge de bescanvi exacte d'anteriors funcionals, són nous funcionals meta-GGA, i s'està demostrant que donen bons resultats. Seguint en aquesta direcció, han presentat més recentment un grup de 4 funcionals tipus M06: M06 (27% de bescanvi exacte), M06-2X (54% de bescanvi exacte), M06-L sense bescanvi i M06-HF (100% de bescanvi exacte) [81]. L'última modificació d'aquests funcionals presentada per Zhao i Truhlar es tracta del funcional M08-HX i M08-S0, que són variacions dels anteriors però més flexibles i amb una millor correcció de l'error d'auto-interacció [82].

Hom també destaca les aportacions d'Stefan Grimme, amb les seves correccions per



a les forces de dispersió [83,84] i els nous doble-híbrid DFT com B2PLYP [85]. Aquests mètodes estan basats en funcionals GGA amb bescanvi exacte i una correcció pertorbativa de segon ordre a partir dels orbitals Kohn-Sham. Així, contenen aproximadament un 50% de bescanvi exacte i donen bons resultats per a l'aproximació *Time-Dependent DFT* amb la que s'estudien estats excitats.

L'eclosió del mètode B3LYP com a funcional que donava respostes raonables a molts problemes químics ha passat. Actualment, s'està intentant buscar alternatives a aquest mètode en els casos documentats on falla, ja que subestima les barreres energètiques de determinats processos, no descriu bé les interaccions no covalents com les forces de van der Waals i pot presentar molts problemes amb els metalls de transició. Malauradament, cap grup ha trobat un funcional que sigui universal per descriure totes les característiques del sistema amb resultats similars.

### 2.3.4 Teoria del Funcional de la Densitat dependent del temps

La teoria del funcional de la densitat dependent del temps (TDDFT, de l'anglès *Time-Dependent DFT*) és, bàsicament, una ampliació de la DFT per al tractament d'estats excitats o sistemes sotmesos a potencials dependent del temps. Consisteix en aplicar sobre la teoria DFT un potencial dinàmic dependent del temps, de manera que es possibilita l'estudi de paràmetres com la fotoionització, les energies d'excitació, la força dels oscil·ladors o les polaritzabilitats dels dipols moleculars. És a dir, s'estudien els canvis en les propietats moleculars induïdes per l'aplicació d'un camp extern dependent del temps.

Aquesta teoria és moderna, l'any 1984 Runge i Gross [86] consolidaren la seva base teòrica a partir d'un teorema anàleg al de Hohenberg i Kohn. L'aproximació formal a aquesta teoria és complexa. Resumint, es deriva l'equació de Kohn-Sham dependent del temps, assumint que existeix un potencial efectiu que, aplicat sobre un sistema de partícules no interaccionants, ens proporciona la densitat real del sistema *dependent del temps*. S'obtenen les equacions de Kohn-Sham dependents del temps.

$$i\frac{\partial}{\partial t}\varphi(\vec{r}, t) = \left( -\frac{\nabla^2}{2} + v_{KS}(\vec{r}, t) \right) \varphi(\vec{r}, t) \quad (2.80)$$

On el potencial de Kohn-Sham dependent del temps és:

$$v_{KS}(\vec{r}, t) = v_{ext}(\vec{r}, t) + E_{ee} + \frac{\delta A_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}, t)} \quad (2.81)$$

Aquest potencial està constituït pel potencial extern dependent del temps, l'energia de repulsió entre els electrons i l'últim terme que conté el funcional d'acció desconegut. Per simplificar aquesta equació, es considera que el funcional d'acció és, a la pràctica, igual que el funcional de bescanvi-correlació desconegut en la DFT no dependent del temps.

Així, si podem conèixer la densitat electrònica dependent del temps, totes les propietats que se'n derivin es podran obtenir. Per exemple, es pot calcular la polaritzabilitat dinàmica, resultant de l'aplicació d'un camp electromagnètic, que ens permet obtenir les energies d'excitació verticals i la força de l'oscil·lador de l'espectre d'absorció d'una molècula determinada.

## 2.4 Mètodes multinivell

Obtenir resultats amb la màxima precisió que ens poden donar els mètodes de la química quàntica és interessant per tal de disposar de valors de referència. Amb tot, el mètode que millor introdueix la correlació dels que hem comentat fins ara, CCSD(T), és molt car computacionalment i, per tant, només ens serveix per estudiar sistemes petits. Tanmateix, existeixen diferents models combinant diversos mètodes o introduint determinats paràmetres per millorar els resultats amb un cost més baix [87].

Els mètodes multinivell consisteixen en una successió de mètodes de diferent exactitud, de manera que finalment obtenim un resultat més acurat. El primer d'aquests mètodes va ser G1, proposat per Pople i col·laboradors [88], malgrat que aquesta forma va quedar ràpidament obsoleta amb l'aparició dels mètodes G2 i G3 [89–91]. Es divideixen en nou passos on es combina l'optimització de la geometria i el càlcul de freqüències a nivell HF o B3LYP amb posteriors càlculs de l'energia amb mètodes post-Hartree-Fock i una correcció empírica final. Per altra banda, els esquemes multinivell més acurats, però també els més cars, són els proposats per Martin i De Oliveira: els mètodes Weizmann (W1, W2 i W3) [92,93]. Segueixen un esquema similar als mètodes  $G_n$  de Pople però no contenen cap paràmetre empíric. S'optimitza i es calculen les freqüències amb B3LYP per realitzar posteriorment càlculs puntuals a nivell CCSD i CCSD(T) amb bases grans.

Finalment, hi ha el mètode CBS (*Complete Basis Set*) de Petersson i col·laboradors [94–99], que són combinacions de càlculs amb diferents mètodes post-Hartree-Fock amb una extrapolació final a base infinita i correccions empíriques. Existeixen diferents

models, però el model més emprat és el CBS-QB3 [98] on es parteix de càlculs a nivell B3LYP per obtenir les geometries. A continuació, resumim els diferents passos del mètode CBS-QB3:

1. Optimització de la geometria a nivell B3LYP/6-311G(d,p).
2. Càlcul de freqüències a nivell B3LYP/6-311G(d,p).
3. Càlcul de l'energia a nivell CCSD(T)/6-31+G(d').
4. Càlcul de l'energia a nivell MP4(SDQ)/6-31+G(d,p) de H-Si i a nivell MP4(SDQ)/6-31+G(2df,p) per a P, S i Cl.
5. Càlcul de l'energia a nivell MP2/6-311++G(2df,2p).
6. Extrapolació a base infinita a nivell MP2/6-311++G(2df,2p).
7. Correccions empíriques.
8. Càlcul de l'energia final.

## 2.5 Mètodes de solvatació

La majoria de les reaccions químiques es realitzen en dissolució i les reaccions bioquímiques, en particular, no es poden entendre plenament sense introduir els efectes del dissolvent. Ara bé, per a la química computacional, l'estudi de sistemes en fase gas és molt més còmode: les molècules es poden tractar sense interaccionar amb altres, totalment aïllades, bàsicament el sistema només està definit per la molècula mateixa. Cal pensar que hi ha molts problemes per descriure quànticament el dissolvent, partint del fet que no existeix un sistema de referència com el sistema del gas homogeni d'electrons com a punt de partida per a la DFT [28, 87].

Com es poden introduir els efectes del dissolvent? Un dels mètodes que pot resultar més evident és col·locar les molècules de dissolvent al voltant del solut. És el que s'anomena una descripció *explícita* del dissolvent. Tot i això, l'augment de molècules i de graus de llibertat significa un increment molt important del cost computacional. Queda també la discussió sobre quin ha de ser el nombre de molècules de dissolvent, si són poques no hi haurà una bona descripció i si n'hi ha massa el cost computacional serà molt gran. Aquest és el sistema més útil quan es vol tenir coneixement sobre allò que

succeeix al voltant del solut o bé quan les molècules de dissolvent participen activament en la reactivitat. Les diferents propietats termodinàmiques del dissolvent es tracten en aquest cas a partir de mètodes estadístics.

Existeix però la possibilitat de descriure *implícitament* el dissolvent. El dissolvent es presenta en aquests mètodes com un medi continu que representa la mitjana de tots els graus de llibertat del dissolvent a l'equilibri tèrmic. Aquests mètodes són anomenats mètodes continus. S'ignora completament l'estructura molecular del dissolvent i només es caracteritza per la seva constant dielèctrica  $\epsilon$  i el solut s'incorpora a una cavitat dins el medi continu.

Amb els mètodes de solvatació es vol determinar l'energia de solvatació ( $\Delta G^{\circ}_s(A)$ ). En l'energia de solvatació contribueixen diferents efectes físics: l'energia de cavitació, la de dispersió, la de repulsió i les interaccions electrostàtiques.

$$\Delta G^{\circ}_s(A) = \Delta G_{cav} + \Delta G_{disp} + \Delta G_{rep} + \Delta G_{elec} \quad (2.82)$$

L'energia de cavitació sempre es positiva, perquè cal realitzar un treball per a crear la cavitat. L'energia de dispersió és conseqüència de les atraccions de dispersió de London entre solut i solvent, com a conseqüència de l'acoblament entre polaritzacions instantànies, i és sempre negativa. Per la seva banda, l'energia de repulsió té sempre signe positiu i s'expressa mitjançant el potencial de Lennard-Jones, malgrat que té un valor molt petit, normalment negligible davant la dispersió. Finalment, les interaccions electrostàtiques són conseqüència de la distribució de càrrega del solut en presència del medi continu polaritzable.

La distribució de càrrega polaritza el continu creant-se un camp de reacció dins la cavitat. Així, es crea una interacció electrostàtica entre la càrrega del solut i el camp de reacció originat pel medi. El camp de reacció interaccionant amb el solut genera una altra distribució de càrrega del solut, conseqüentment es genera un altre camp de reacció. Aquest procés es porta a terme fins arribar a l'autoconsistència entre el camp de reacció i la distribució de càrrega del solut. Això és el que s'anomena SCRF (*Self-consistent reaction field*). El potencial electrostàtic s'afegeix com a operador al Hamiltonià  $\hat{H} + \hat{V}_{int}$ .

### 2.5.1 PCM *Polarizable Continuum Model*

Destaquem en particular aquest mètode per ser un dels més utilitzats. El mètode PCM [100] crea la cavitat a partir d'esferes al voltant dels nuclis de radi 1.2 vegades

més gran que el radi de van der Waals. Aquestes esferes se solapen entre elles constituint el volum de la cavitat. S'han d'usar mètodes numèrics per trobar l'energia potencial d'interacció solut-solvent a partir del mètode de càrregues superficials aparents (ASC, *Apparent Surface Charge*).

Amb el mètode ASC es considera que el potencial electrostàtic produït pel medi continu, dielèctric i polaritzat, és igual al potencial elèctric d'una càrrega superficial distribuïda sobre la superfície de la cavitat (càrrega/unitat de superfície).

Considerem el sistema separat en una zona externa, la superfície i la zona interna. El potencial elèctric de la cavitat ve donat per  $\phi_M$ , el potencial degut a la distribució de càrrega del solut i  $\phi_\sigma$ , el de la superfície:

$$\phi = \phi_M + \phi_\sigma \quad (2.83)$$

A partir d'aquesta equació es realitza un procés iteratiu fins arribar a la convergència.

Existeixen diferents variants del model PCM relacionades amb la forma de definir la cavitat. Els mètodes IPCM (Isoelectrònic-PCM) i la millora SCI-PCM (Isodensitat autocohorent) defineixen la cavitat com a una superfície de contorn de densitat electrònica constant del solut [101]. D'aquesta manera, la cavitat va canviant amb cada iteració.

## 2.6 Propietats magnètiques: RMN

El desplaçaments químic, l'observable més important en RMN (Ressonància Magnètica Nuclear), descriu la depència de la interacció d'un camp magnètic amb un nucli segons l'entorn d'aquest nucli en una molècula [102].

L'energia d'interacció entre un dipol magnètic (de moment dipolar  $\mu_z$ ) i un camp magnètic extern de direcció d'aplicació  $z$ ,  $B_z$  és:

$$E_{int} = -\mu_z B_z \quad (2.84)$$

On  $\mu_z = \gamma I_z$ , sent  $\gamma$  la constant magnetogírica, característica de cada tipus de nucli i  $I_z$  l'spin nuclear dependent del nombre quàntic  $M_I$ .

D'aquesta manera, tenim un desdoblament dels estats d'spin nuclears en nivells energètics diferents, dependent del nombre quàntic. Per a nuclis amb  $I=\frac{1}{2}$ , com  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$ ,  $M_I$  pot tenir dos valors  $+\frac{1}{2}$  i  $-\frac{1}{2}$ , per la qual cosa es produeix el desdoblament en

dos nivells i les transicions entre aquests són les que generen l'espectre de ressonància magnètica nuclear.

Podem separar els efectes que produeix la interacció de partícules carregades amb camps magnètics en efectes de primer ordre i de segon ordre. Entre els efectes de primer ordre, trobem l'efecte Zeeman i la interacció *hiperfina*. Per altra banda, els efectes que ens interessin són els de segon ordre que inclouen la susceptibilitat magnètica i l'apantallament magnètic nuclear que ens serveix per determinar els desplaçaments químics.

Així, l'entorn electrònic d'un nucli modifica el camp magnètic. Per a un nucli  $A$ :

$$\vec{B}_{local} = \vec{B} - \sigma_A \vec{B} \quad (2.85)$$

On  $\sigma_A$  és el tensor d'apantallament nuclear que s'expressa com una barreja de segones derivades de l'energia respecte al camp magnètic i el moment dipolar magnètic.

$$\sigma_A = \frac{\partial^2 E}{\partial \vec{B} \partial \vec{\mu}_A} \quad (2.86)$$

En un líquid o gas, les molècules giren ràpidament segons la direcció del camp, de manera que el tensor passa a ser la constant d'apantallament:

$$\sigma = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (2.87)$$

Per la qual cosa el mòdul del camp magnètic local ens quedarà:

$$B_{local} = B - \sigma B \quad (2.88)$$

I l'energia d'interacció, considerant un àtom d'spin  $I = \frac{1}{2}$ :

$$E_{int} = -\gamma \hbar B (1 - \sigma) M_I \quad (2.89)$$

La diferència d'energia entre dos estats d'spin amb  $M_I = \frac{1}{2}$  i  $-\frac{1}{2}$  és:

$$\Delta E = \gamma \hbar B (1 - \sigma) \quad (2.90)$$

I la freqüència corresponent a la transició:

$$v = \frac{\gamma}{2\pi} B (1 - \sigma) \quad (2.91)$$

Els diferents nuclis d'un mateix element en una molècula donen senyals diferents en funció del seu entorn. S'acostuma a expressar les diferents freqüències en funció del desplaçament químic,  $\delta$ , que mesura la diferència entre la freqüència de transició corresponent a un determinat nucli i la d'una substància de referència. És a dir,

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} 10^6 \quad (2.92)$$

que és una magnitud adimensional que es mesura en parts per milió (ppm).

Donada la relació que existeix entre freqüència i constant d'apantallament:

$$\delta = \frac{\sigma_{ref} - \sigma}{1 - \sigma_{ref}} 10^6 \approx (\sigma_{ref} - \sigma) 10^6 \quad (2.93)$$

Per obtenir resultats amb càlculs quàntics de les constants d'apantallament i altres propietats magnètiques, amb el mètode de Hartree-Fock es parteix de l'equació original del tensor  $\sigma_A$ . Es tracta l'equació 2.86 pertorbacionalment i s'arriba a les equacions acoblades i pertorbades de Hartree-Fock (Coupled-Hartree-Fock), que descriuen la resposta lineal dels orbitals moleculars Hartree-Fock amb la pertorbació externa. Com que el bescanvi Hartree-Fock és no local, la resposta d'un orbital molecular en particular depèn de la resposta lineal de tota la resta d'orbitals ocupats. Tot i que després aquestes teories van ser portades als mètodes post-Hartree-Fock, aquests no permeten tractar molècules massa grans perquè els càlculs són realment molt costosos, a excepció potser del mètode MP2 per a molècules de mida mitjana. Per tot això, amb el desenvolupament dels mètodes DFT que introdueixen correlació amb un cost relativament petit, s'obrí la porta per realitzar càlculs de desplaçament químic d'RMN [1, 103] de molècules de mida més gran. Com que els funcionals de bescanvi-correlació són locals no hi ha cap tipus d'acoblament entre la resposta dels diferents orbitals moleculars, arribant-se així a les equacions *uncoupled density functional theory* (UDFT). Si s'usen funcionals híbrids, només es considera l'acoblament per a la part afegida com a bescanvi exacte. En altres paraules, no es consideren acoblaments per a la part de bescanvi local de l'aproximació DFT, raó per la qual, cada contribució es disposa en el percentatge relatiu a la proporció de bescanvi exacte i bescanvi local que contingui el funcional híbrid.

Tanmateix, el teorema de Hohenberg i Kohm està formulat en absència d'un cap magnètic. Per tant, per obtenir una bona descripció de les molècules en presència de camps magnètics s'haurien de cercar funcionals de bescanvi-correlació dependents del camp magnètic (o dependents del corrent). Així, s'hauria de tenir la dependència

explícita amb el corrent en el funcional de bescanvi-correlació en presència d'un camp magnètic:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \longrightarrow E_{xc}[\rho(\vec{r}), j(\vec{r})] \quad (2.94)$$

S'ha descrit una *current-density functional theory* (CDFT) [104, 105] però s'ha vist que les contribucions de la dependència del corrent als desplaçaments químics és realment petita. A més, l'error que es pot produir per no emprar funcionals dependents del corrent està molt per sota de l'error inherent per usar un funcional o bé un altre.

Finalment, s'ha de comentar encara que sigui breument un tema fonamental en el càlcul de desplaçament químics que és l'anomenat *gauge-problem*. El nostre *observable* central és el camp magnètic, però la magnitud que intervé en el Hamiltonià és el potencial vector  $\vec{A}$ .

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} \quad (2.95)$$

El problema és que l'addició d'un gradient d'una funció arbitrària al vector  $\vec{A}$  deixa inalterat el camp magnètic  $\vec{B}$ . És a dir, el camp magnètic és independent de l'origen, però si agafem dos orígens diferents tindriem dos valors alternatius d' $\vec{A}$  per a tots els punts de l'espai. Així, molts vectors potencials porten al mateix camp magnètic i no hi ha una única definició per escollir  $\vec{A}$  que es correspongui amb  $\vec{B}$ . De totes formes, els desplaçaments químics només depenen de l'observable, en aquest cas  $\vec{B}$ , i per tant els resultats són independents de quin vector  $\vec{A}$  s'esculli (sempre que correspongui a  $\vec{B}$ ). Aquest fet s'anomena *gauge-invariant*.

Amb tots els càlculs, usem aproximacions i bases finites per a un electró. Aquestes aproximacions no compleixen perfectament la *gauge-invariance*. Per tant, els nostres resultats per obtenir propietats magnètiques depenen del sistema de coordenades escollit. Per exemple, per Coupled-Hartree-Fock, la *gauge-invariance* només es compleix en el cas de bases infinites. Per solucionar aquests problemes, hi ha dues estratègies molt emprades, la *IGLO* (*Individual gauges for localized orbitals*) [106] i la *GIAO* (*Gauge-including atomic orbitals*) [107]. Aquesta última està implementada en la majoria de programes de càlcul mecanoquàntic i s'ha demostrat que és la millor en combinació amb els mètodes DFT [108].



## 2.7 Els programes emprats

Actualment, hom disposa d'un conjunt extens de programes de càlcul molecular. A continuació, passem a citar aquells que s'han emprat en la realització d'aquesta tesi.

- **Gaussian 03** [109]. Probablement, el programa de càlcul mecanoquàntic més emprat. Va ser un dels programes pioners i encara continua sent un dels més citats degut a la senzillesa dels seus inputs i la quantitat d'opcions de càlcul que permet, tot i que actualment està perdent terreny degut al fet que no paral·lelitzava tan bé com altres programes competidors. Aquest programa s'ha emprat per a la realització de càlculs de l'energia, per a l'optimització de mínims, estats de transició i per a càlcul de freqüències amb els mètodes MP2, CCSD(T), CASSCF i DFT. A més, s'han realitzat tant càlculs de l'energia com optimitzacions incloent el dissolvent amb el mètode PCM. També s'han realitzat càlculs d'RMN. Permet també la realització de càlculs multinivell com el CBS-QB3. Va ser en una versió Gaussian on es va provar per primera vegada el cèlebre funcional B3LYP i és, en gran part, culpable del seu èxit.
- **ADF** [110–112]. L'*Amsterdam Density Functional* package és un dels programes de càlcul DFT més complets. S'ha emprat, bàsicament, per realitzar càlculs puntuals de l'energia amb bases d'Slater i emprant l'aproximació relativista ZORA. A més, s'ha usat per calcular desplaçaments químics d'RMN.
- **MOLCAS** [113]. Aquest programa s'ha usat per realitzar càlculs puntuals de l'energia amb els mètodes CASSCF i CASPT2.
- **TURBOMOLE** [114]. Programa de càlcul electrònic que ens ha permès optimitzar singlets excitats a nivell TDDFT, mentre que altres programes com Gaussian només permeten l'obtenció de les excitacions verticals.
- **NWChem** [115, 116]. Programa de càlcul electrònic i dinàmiques moleculars totalment gratuït. Es va utilitzar perquè disposava del funcional M05-2X quan encara els altres programes no el tenien implementat.
- **MacroModel** [117]. Programa de càlcul de mecànica molecular. Conté diferents camps de forces i models de solvatació. S'ha utilitzat per realitzar recerques conformacionals amb el camp de forces MMFFs [118], emprant l'aplicació gràfica *Maestro*.

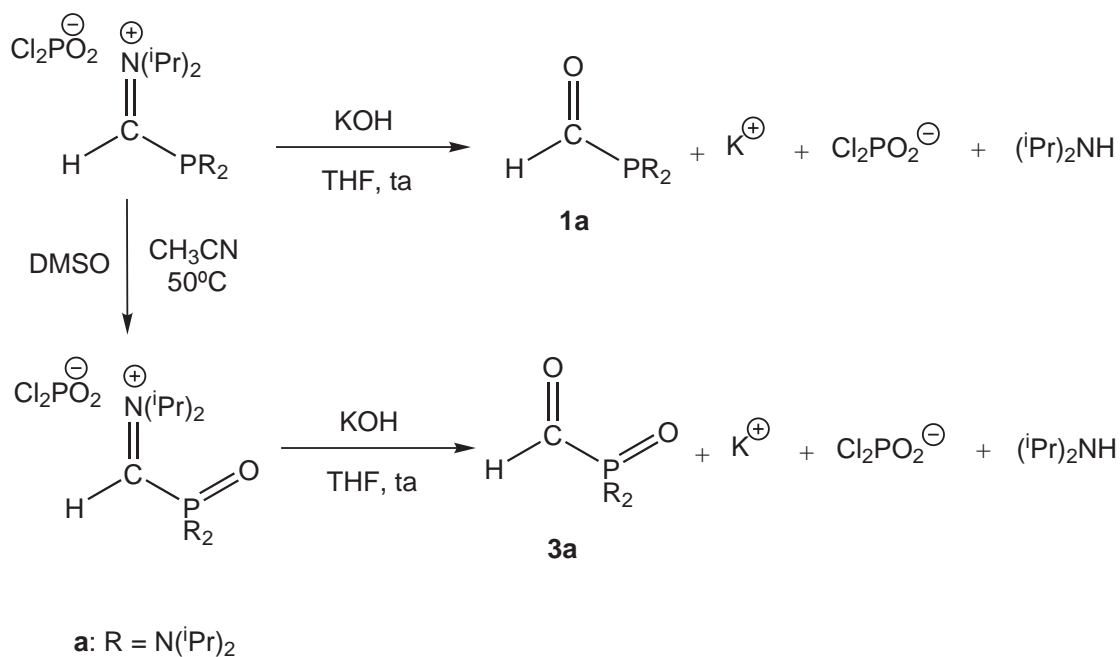


# 3

## Descomposició tèrmica i fotoquímica de formilfosfans i derivats

### 3.1 Introducció

Les primeres espècies fosforades que tractarem són els formilfosfans o fosfinoaldehyds, uns aldehyds exòtics que podem considerar anàlegs a les amides. L'any 1999 Baceiredo i col·laboradors van publicar la síntesi del formilfosfà i l'òxid de formilfosfà a partir de la hidròlisi de la sal d'imini corresponent (esquema 3.1) [8]. Aquesta reacció es porta a terme en solució bàsica (KOH) de THF. Al mateix grup, també s'ha sintetitzat el derivat oxidat amb sofre a partir de l'addició de sofre elemental sobre el formilfosfà. El primer formilfosfà va ser sintetitzat a partir de la reacció entre el dietilfosfit de sodi amb l'anhidrid acètic fòrmic [119], segons les evidències anteriors sobre la formació d'un aldehyd  $\alpha$ -fosforilat de l'any 1982 [120]. Malgrat tot, no va ser fins el treball de Baceiredo i col·laboradors que es va caracteritzar totalment un compost d'aquest tipus. Cal tenir present que s'han descrit pocs compostos estables amb el grup formil unit directament a un element del grup 14 o 15 [121, 122]. La presència del fòsfor unit

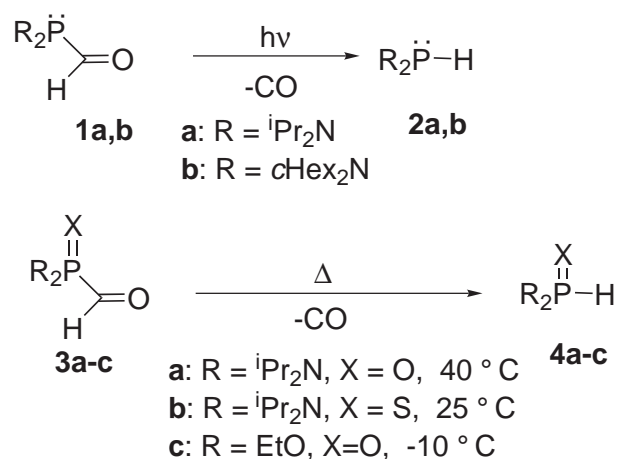


Esquema 3.1

directament al carboni carbonílic fa d'aquests compostos unes eines sintètiques molt prometedores, podent-se obtenir gràcies a ells productes altament funcionalitzats, com els oxirans fosforilats [123]. A més, hi ha una gran quantitat de compostos fosforats amb activitat biològica [124] i els formilfosfans poden ser una de les peces claus per simplificar la seva síntesi. Malauradament, no és fàcil treballar experimentalment amb aquestes substàncies atès que s'han de sintetitzar en atmosfera inert de nitrogen.

El formilfosfà **1a** és estable i no s'observa cap evidència de descomposició en reflux de toluè durant tres dies. Tot i això, com els aldehids clàssics, es descompon fàcilment en la fosfina corresponent alliberant-se monòxid de carboni en solució de pentà sota fotòlisi (254 nm). Per altra banda, l'òxid de formilfosfà, **3a**, es descompon en l'òxid de fosfina i monòxid de carboni a 40°C en solució de THF. El sulfur de formilfosfà, **3b**, presenta el mateix comportament que l'òxid però es descompon a temperatura ambient. La descomposició dels compostos amb el fòsfor oxidat, **3a** i **3b**, pot estar relacionada amb l'estabilitat del compost **3c**, el primer formilfosfà sintetitzat l'any 1987, que descompon a -10 °C (veure esquema 3.2) [119].

La inestabilitat tèrmica que presenten els derivats oxidats del formilfosfà els fa poc útils com a reactius. Per aquesta raó, tot i que en principi els formilfosfans semblaven



Esquema 3.2

molt útils per a la síntesi de compostos fosforats, amb el pas del temps s'ha diluït la seva importància.

Així doncs, l'objectiu d'aquest capítol és determinar el mecanisme de descomposició dels formilfosfans tant fotoquímicament com tèrmica amb la intenció de descobrir quins són els factors que expliquen la seva diferent estabilitat.

## 3.2 Detalls computacionals

Per a la descomposició fotoquímica, les geometries s'han optimitzat amb el funcional híbrid B3LYP [49, 50, 63, 64] i el mètode multiconfiguracional CASSCF [31] amb la base 6-31+G(d). Les freqüències harmòniques s'han calculat per a totes les estructures obtingudes al mateix nivell de càlcul que les optimitzacions. Tots aquests càlculs s'han realitzat amb el programa Gaussian 03.

L'espai actiu considerat en els càlculs CASSCF consisteix en 8 electrons en 8 orbitals. Aquest espai actiu conté els orbitals ocupats  $\sigma_{PC}$ ,  $\sigma_{CO}$ ,  $\pi_{CO}$  i  $n_O$  i els orbitals virtuals  $\sigma^*_{PC}$ ,  $\sigma^*_{CO}$ ,  $\pi^*_{CO}$  i  $3p_O$ , aquest últim necessari per mantenir l'orbital  $n_O$  a l'espai actiu.

Els punts d'intersecció entre els estats  $S_1$  i  $T_1$  i entre  $S_1$  i  $S_0$  s'han localitzat emprant la metodologia implementada al programa Gaussian 03 [125–128], usant orbitals construïts a partir d'una mitjana entre els dos estats corresponents (*state-averaged*) on el percentatge de cada estat és del 50%.

Les energies de les estructures obtingudes a nivell CASSCF s'han recalculat amb el mètode CASPT2 [32] implementat al programa MOLCAS.

Les energies d'excitació s'han determinat també amb el mètode TDDFT [86]. L'estat  $T_1$  s'ha optimitzat a nivell UB3LYP amb el programa Gaussian 03, mentre que l'estat  $S_1$  s'ha optimitzat amb el programa Turbomole i el mètode B3LYP.

Per a la descomposició tèrmica, s'han optimitzat les geometries i calculat les freqüències harmòniques a nivell B3LYP/6-31+G(d). Els efectes del dissolvent s'han introduït amb el mètode PCM [100], el dissolvent emprat ha estat THF ( $\epsilon=7.58$ ). S'ha inclòs l'efecte del dissolvent mitjançant càlculs puntuals sobre les estructures optimitzades en fase gas en l'estudi del mecanisme intramolecular, mentre que totes les geometries dels punts estacionaris del mecanisme intermolecular s'han optimitzat incloent l'efecte del dissolvent. Les energies de Gibbs en dissolvent que presentem s'han calculat a 298.15 K i 1 mol L<sup>-1</sup>.

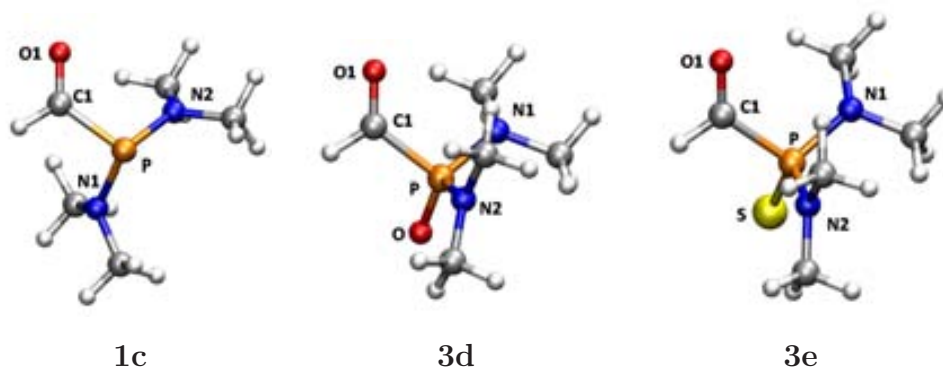
A més, s'han comparat resultats a nivell B3LYP/6-311++G(2df,2pdf)//B3LYP/6-31+G(d) i CBS-QB3 [98] per a un model de formilfosfà en l'estudi de la descomposició tèrmica intramolecular.

Tots aquests càlculs també s'han realitzat amb el programa Gaussian 03.

### 3.3 Resultats i discussió

S'han utilitzat uns models del formilfosfà i dels derivats oxidats on els substituents del fòsfor són dos grups dimetilamino. Així, anomenem **1c** al formilfosfà no oxidat, **3d** al formilfosfà oxidat amb oxigen i **3e** al formilfosfà oxidat amb sofre. La figura 3.1 mostra les estructures optimitzades d'aquests tres compostos en fase gas. En la taula 3.1, es presenten els paràmetres geomètrics més importants comparats amb l'estructura del cristall d'**1b** de la referència [8].

Les distàncies d'enllaç obtingudes per al formilfosfà model **1c** estan en bon acord amb les corresponents a l'estructura cristal·lina d'**1b**, la diferència més important és de 0.046 Å per a la distància P-N2. Els angles d'enllaç entre aquestes dues estructures també són molt semblants. Els compostos **3d** i **3e** presenten uns paràmetres geomètrics també força similars als de l'estructura d'**1b**, amb l'excepció dels angles N1-P-N2 i N1-P-C1 que són els que varien més degut a l'oxidació del fòsfor.



**Figura 3.1.** Geometries optimitzades d'**1c**, **3d** i **3e** en fase gas a nivell B3LYP/6-31+G(d).

**Taula 3.1.** Paràmetres geomètrics dels formilfosfans i els derivats oxidats.

Paràmetres <sup>a</sup>	<b>1b</b> <sup>b</sup>	<b>1c</b>	<b>3d</b>	<b>3e</b>
C1-O1	1.214	1.214	1.213	1.210
P-C1	1.841	1.872	1.878	1.884
P-N1	1.684	1.730	1.685	1.698
P-N2	1.671	1.708	1.681	1.685
P-C1-O1	125.3	126.2	127.2	127.1
N1-P-N2	113.9	114.7	104.1	104.2
N1-P-C1	97.3	96.2	105.1	104.6
N2-P-C1	103.2	101.4	104.1	103.0

<sup>a</sup>Distàncies en Å i angles en graus. La numeració es mostra en la figura 3.1.

<sup>b</sup>Valors experimentals de la referència [8].

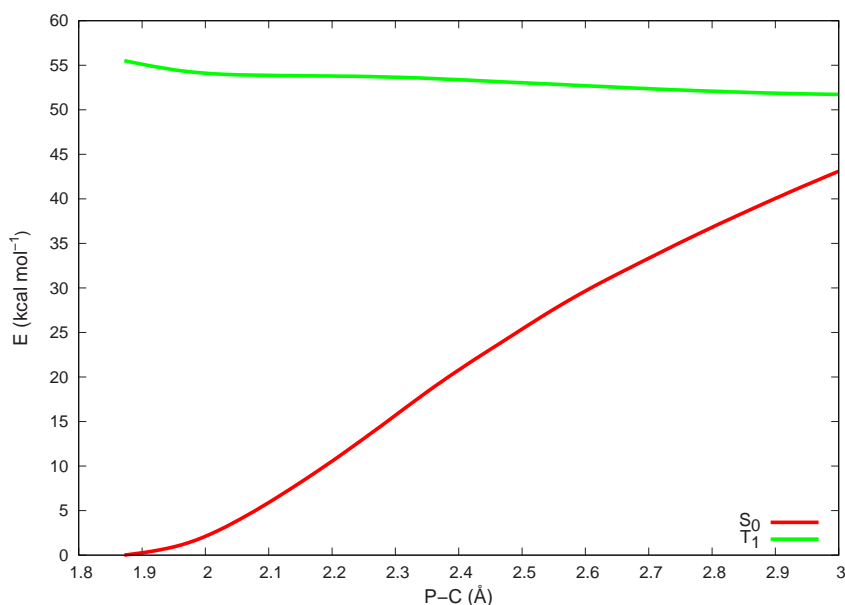
### 3.3.1 Descomposició fotoquímica

La descomposició fotoquímica d'**1c** pot portar-se a terme mitjançant un procés de tipus Norrish I [129]. En aquest tipus de processos, un aldehyd o una cetona experimenten una excitació  $n \rightarrow \pi^*$  cap al singlet excitat  $S_1$ . El primer singlet excitat pot evolucionar cap a  $T_1$  gràcies a un creuament entre sistemes. Ja sigui a partir d' $S_1$  o a partir de  $T_1$  el trencament de l'enllaç  $\alpha$ -C-C porta a la formació dels radicals acil i alquil corresponents.

Diversos estudis teòrics mostren que el trencament de l'enllaç C-C presenta una barrera d'energia potencial per ambdós estats [130–134].

Les energies d'excitació vertical calculades a nivell TDDFT per a **1c** són 63.2 i 80.1 kcal mol<sup>-1</sup> per a S<sub>0</sub> → T<sub>1</sub> i S<sub>0</sub> → S<sub>1</sub> respectivament. Ambdues provenen d'una excitació n → π\*. Intentant optimitzar la geometria del primer estat excitat triplet a nivell UB3LYP/6-31+G(d), s'ha observat que el sistema es descompon espontàniament en els radicals P(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> i formil. D'aquesta manera, l'estat T<sub>1</sub> és dissociatiu a diferència dels resultats obtinguts per a aldehids i cetones [130–134].

Les corbes d'energia potencial per a S<sub>0</sub> i T<sub>1</sub> es presenten en la figura 3.2. Les dues corbes s'han calculat independentment per a diferents distàncies P-C tot optimitzant la resta de paràmetres geomètrics. S'observa com l'energia va augmentant a mesura que la distància de l'enllaç P-C s'incrementa per a l'estat fonamental, mentre que l'energia va disminuint lentament amb l'increment de la distància P-C per a l'estat excitat T<sub>1</sub>. És una altra evidència del caràcter dissociatiu del primer triplet excitat. Per altra banda, S<sub>1</sub> és no dissociatiu, s'ha pogut localitzar el mínim a nivell TDDFT/B3LYP amb el programa Turbomole i es troba a 62.3 kcal mol<sup>-1</sup> per sobre de l'estat fonamental.

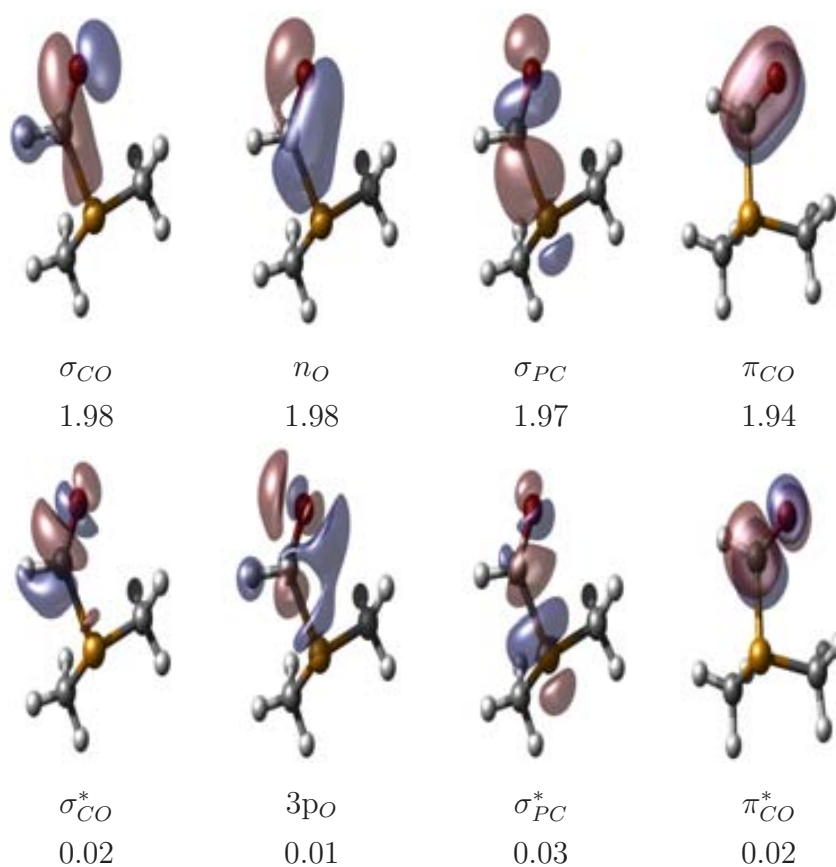


**Figura 3.2.** Corbes d'energia potencial associades al trencament de l'enllaç P-C per a l'estat fonamental i l'estat excitat T<sub>1</sub> d'**1c**.

S'ha estudiat el procés de descomposició fotoquímica en les superfícies d'S<sub>1</sub> i T<sub>1</sub> per a l'acetaldehid i un model més simplificat de formilfosfà, **1d** (R=Me), amb els mètodes



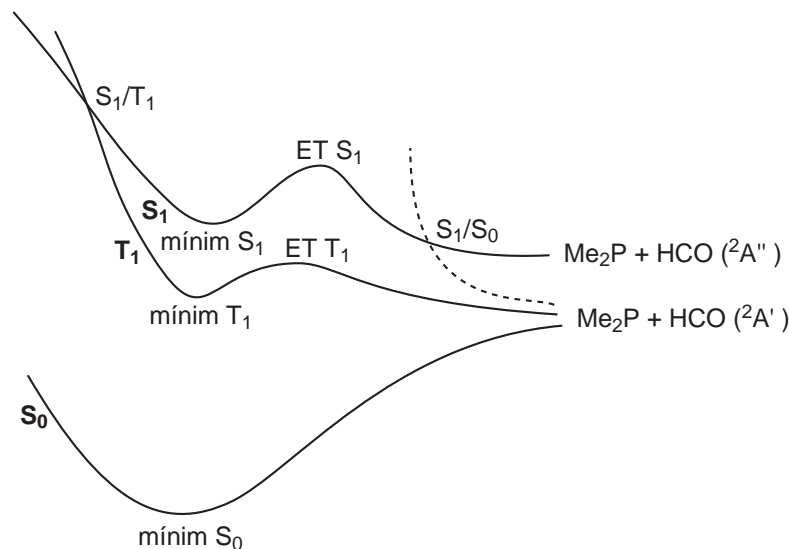
CASSCF i CASPT2. S'han localitzat els mínims  $S_0$ ,  $S_1$  i  $T_1$ , així com els estats de transició de dissociació en els dos estats excitats i els punts d'intersecció. L'espai actiu conté 8 electrons i 8 orbitals i respon a la necessitat d'introduir l'orbital ocupat  $n_O$  i el virtual  $\pi_{CO}^*$  per descriure l'excitació  $n \rightarrow \pi^*$ , més les parelles necessàries perquè aquests orbitals es mantinguin en l'espai actiu:  $3p_O$  per a  $n_O$  i l'enllaçant  $\pi_{CO}$  per a  $\pi_{CO}^*$ . Per descriure bé el sistema cal afegir els orbitals de l'enllaç que es trenca,  $\sigma_{XC}$  i  $\sigma_{XC}^*$  (X correspon a C per a l'acetaldehid i a P per a **1d**). Els orbitals  $\sigma_{CO}$  i  $\sigma_{CO}^*$  també s'han afegit a l'espai actiu perquè s'observa una barreja entre l'orbital  $\sigma_{CO}$  i l'orbital  $n_O$ . Els orbitals de l'espai actiu per al mínim d' $S_0$  d'**1d** es poden veure en la figura 3.3.



**Figura 3.3.** Orbitals de l'espai actiu per a  $S_0$  amb llurs nombres d'ocupació per a **1d** a nivell CASSCF(8,8)/6-31+G(d).

En la figura 3.4, es mostra una representació esquemàtica de les tres superfícies d'energia potencial. Les energies relatives dels mínims, els estats de transició i els punts d'intersecció entre les superfícies de potencial per a **1d** i l'acetaldehid es mostren

en la taula 3.2. Les geometries d'aquestes estructures per a **1d** es presenten en la figura 3.5.



**Figura 3.4.** Representació esquemàtica de les superfícies d'energia potencial relacionades amb una fotodissociació tipus Norrish I.

Les barreres de dissociació per a **1d**, tant en  $S_1$  com en  $T_1$ , són clarament més petites que per a l'acetaldehid. Així, per exemple, la dissociació de l'enllaç P-C implica barreres de només  $0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  per a  $T_1$  en el cas del fosfinoaldehyd, mentre que la barrera és de  $16.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  per a l'acetaldehid. Per tant, la presència del fòsfor fa que la barrera disminueixi substancialment.

El punt de mínima energia per a la intersecció entre  $S_1$  i  $T_1$  es troba  $35.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  per sobre del mínim del singlet excitat per a **1d**. En la figura 3.5, es pot veure com aquesta geometria presenta una distància C-O llarga. Aquest creuament està energèticament per sobre de l'estat de transició corresponent a la dissociació d' $S_1$ , així que és raonable suggerir que el trencament de l'enllaç P-C es portaria a terme en la superfície d'energia potencial d' $S_1$  sense necessitat d'arribar a l'estat  $T_1$ .

La dissociació d' $S_0$  i  $T_1$  evoluciona cap a l'estat fonamental dels radicals dimetilfosfinil i formil, mentre que la dissociació d' $S_1$  ens portaria cap a la formació del radical formil en un estat excitat ( ${}^2A''$ ). Malgrat tot, la dissociació d' $S_1$  no evoluciona cap als productes de la reacció, sinó que porta cap a una intersecció cònica entre  $S_0$  i  $S_1$  [133] que es troba  $5.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  per sota del mínim d' $S_1$  a nivell CASPT2. Aquesta estructura presenta una distància P-C llarga i un fragment HCO pràcticament lineal. Un

**Taula 3.2.** Energies relatives (kcal mol<sup>-1</sup>) a l'estat fonamental calculades a nivell CASSCF i CASPT2 per a diferents estructures de les superfícies d'energia potencial d'S<sub>1</sub> i T<sub>1</sub> per a l'acetaldehid i **1d**.

	acetaldehid				<b>1d</b>			
	ΔE		ΔE		ΔE		ΔE	
	CASSCF	CASPT2	CASSCF	CASPT2	CASSCF	CASPT2	CASSCF	CASPT2
Mínim T <sub>1</sub>	87.5	(0.0) <sup>a</sup>	78.0	(0.0) <sup>a</sup>	80.5	(0.0) <sup>a</sup>	68.6	(0.0) <sup>a</sup>
ET T <sub>1</sub>	99.4	(11.9) <sup>a</sup>	94.1	(16.1) <sup>a</sup>	81.0	(0.5) <sup>a</sup>	69.1	(0.5) <sup>a</sup>
Mínim S <sub>1</sub>	93.3	(0.0) <sup>b</sup>	85.2	(0.0) <sup>b</sup>	89.8	(0.0) <sup>b</sup>	79.2	(0.0) <sup>b</sup>
ET S <sub>1</sub>	113.0	(19.7) <sup>b</sup>	108.3	(23.1) <sup>b</sup>	96.9	(7.1) <sup>b</sup>	87.4	(8.2) <sup>b</sup>
S <sub>1</sub> /T <sub>1</sub>	120.1	(26.8) <sup>b</sup>	114.7	(29.5) <sup>b</sup>	120.4	(30.6) <sup>b</sup>	115.0	(35.8) <sup>b</sup>
S <sub>1</sub> /S <sub>0</sub>	106.7	(13.4) <sup>b</sup>	98.8	(13.7) <sup>b</sup>	81.7	(-8.1) <sup>b</sup>	73.5	(-5.7) <sup>b</sup>

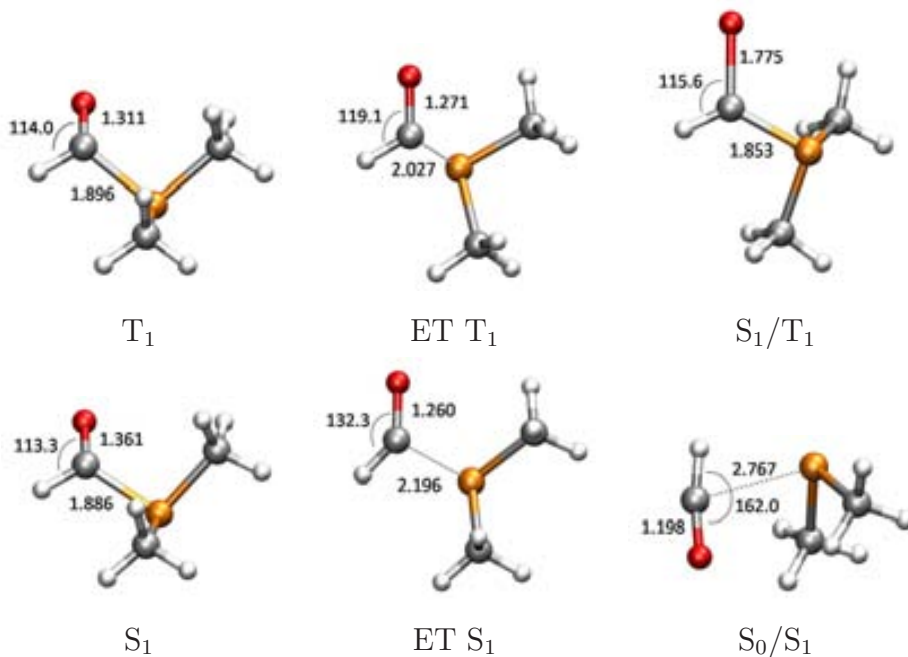
<sup>a</sup>Entre parèntesis, energies relatives a l'estat excitat T<sub>1</sub>.

<sup>b</sup>Entre parèntesis, energies relatives a l'estat excitat S<sub>1</sub>.

cop s'arriba a la superfície d'S<sub>0</sub> a partir d'aquest creuament, els radicals dimetilfosfinil i formil poden reaccionar sense barrera energètica per formar els productes Me<sub>2</sub>PH i monòxid de carboni.

Les geometries de T<sub>1</sub> i S<sub>1</sub> també s'han obtingut a nivell UB3LYP i TDDFT respectivament per a l'acetaldehid i **1d**. Les energies relatives a l'estat fonamental són de 73.1 kcal mol<sup>-1</sup> per a T<sub>1</sub> i de 88.6 kcal mol<sup>-1</sup> per a S<sub>1</sub> en el cas de l'acetaldehid. La barrera de dissociació calculada a nivell UB3LYP per a T<sub>1</sub> és de 16.9 kcal mol<sup>-1</sup>. Per a **1d**, les energies relatives a l'estat fonamental són de 57.3 kcal mol<sup>-1</sup> per a T<sub>1</sub> i de 58.8 kcal mol<sup>-1</sup> per a S<sub>1</sub>, mentre que la barrera de dissociació de T<sub>1</sub> és de 6.0 kcal mol<sup>-1</sup>. Els resultats obtinguts a nivell DFT presenten uns mínims d'energies relatives notablement inferiors i unes barreres més grans en comparació amb els valors que es presenten en la taula 3.2 a nivell CASPT2, sobretot per a **1d**.

La descomposició fotoquímica del compost **1c** pot portar-se a terme de manera similar a la descomposició d'**1d**. Com s'ha mencionat anteriorment, l'estat T<sub>1</sub> és dissociatiu per a **1c** a nivell UB3LYP. A més, la dissociació de l'enllaç P-C és més favorable per a **1c** que per a **1d** (53.3 kcal mol<sup>-1</sup> respecte a 60.4 kcal mol<sup>-1</sup> respectivament) a nivell B3LYP, motiu pel qual hom pot esperar una barrera de dissociació d'S<sub>1</sub> per a **1c** menor



**Figura 3.5.** Estructures dels mínims energètics, estats de transició i punts de creuament per a la fotodissociació d'**1d** obtingudes a nivell CASSCF(8,8)/6-31+G(d). Angles en graus i distàncies interatòmiques en Å.

que per a **1d**. Per altra banda, l'energia requerida per arribar a la intersecció S<sub>1</sub>/T<sub>1</sub> no s'hauria de reduir dràsticament. Per tant, la fotodissociació del compost **1c** podria succeir en la superfície d'energia potencial d'S<sub>1</sub> i portaria a la formació dels radicals formil i fosfinil.

La transferència d'hidrogen entre aquests dos radicals per evolucionar cap als productes finals, **2c** i CO, és molt exotèrmica ( $\Delta E = -51.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  a nivell B3LYP) i es produeix sense barrera energètica. D'aquesta manera, s'explicaria la descomposició fotoquímica d'**1c** seguint un mecanisme de descomposició tipus Norrish I que es dona en els aldehids comuns.

### 3.3.2 Descomposició tèrmica

S'han estudiat diferents mecanismes per tal d'explicar la descomposició tèrmica dels fosfinoaldehids. El primer procés considerat consisteix en la migració 1,2 del protó aldehídic del carboni carbonílic al fòsfor, un procés intramolecular sense que hi participi cap agent extern per facilitar la reacció. Aquest procés s'ha considerat tant per al

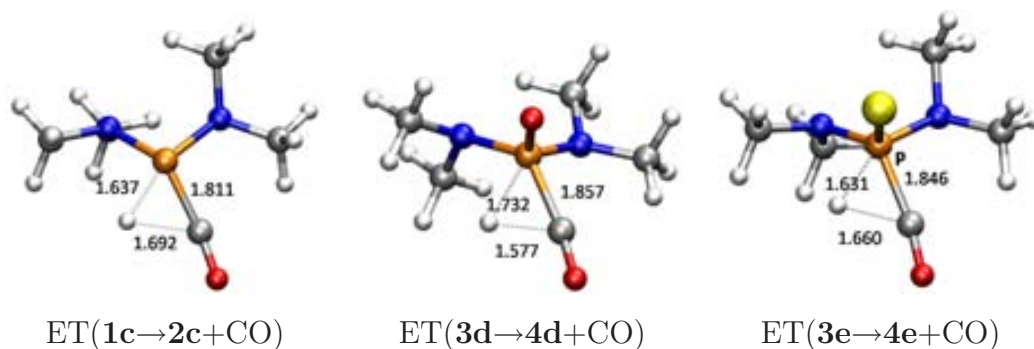
fosfinoaldehyd **1c** com per al seu òxid (**3d**) i sulfur (**3e**). Els resultats obtinguts es presenten en la taula 3.3 i les estructures dels estats de transició en la figura 3.6. També s'ha considerat la descomposició de **3f**, un model de **3c** on els grups etils s'han substituït per grups metil.

**Taula 3.3.** Energies de Gibbs (kcal mol<sup>-1</sup>) calculades a nivell B3LYP/6-31+G(d) en fase gas per a la descomposició intramolecular dels formilfosfans.<sup>a</sup> Entre parèntesis resultats en THF mitjançant càlculs puntuals.<sup>b</sup>

	$\Delta G^\ddagger$		$\Delta G^\circ$	
<b>1c</b>	60.0	(62.8)	-11.4	(-6.2)
<b>3d</b>	67.4	(68.9)	-12.9	(-9.2)
<b>3e</b>	67.2	(68.9)	-12.1	(-8.7)
<b>3f</b>	68.0	(69.2)	-12.4	(-10.2)

<sup>a</sup>A 1 atm i 298.15 K.

<sup>b</sup>A 298.15 K i 1 mol L<sup>-1</sup>.

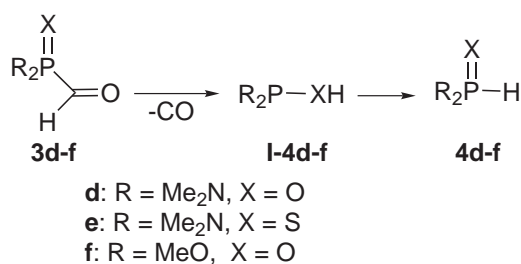


**Figura 3.6.** Estructures optimitzades dels estats de transició a nivell B3LYP/6-31+G(d) en fase gas per a la descomposició intramolecular d'**1c**, **3d** i **3e**. Distàncies interatòmiques en Å.

En la figura 3.6, s'observa com la migració de l'hidrogen es porta a terme abans del trencament de l'enllaç P-C. De fet, l'enllaç P-C és més curt en l'estat de transició que en els mateixos formilfosfans (compareu la figura 3.6 amb la taula 3.1). La migració de l'hidrogen és la característica que defineix més clarament l'estat de transició, l'alliberament del monòxid de carboni es produiria amb posterioritat a la transferència.

Els valors d'energia de Gibbs d'activació de la taula 3.3 mostren que la descomposició unimolecular és cinèticament desfavorable per a tots els substrats. Els valors tant d'energia de Gibbs d'activació com de reacció són similars entre els quatre formilfosfans. Aquest resultat només està d'acord amb l'estabilitat tèrmica d'**1a** però no és consistent amb la descomposició observada per a la resta de compostos. A més, afegint l'efecte del dissolvent amb càlculs puntuals sobre les estructures optimitzades en fase gas, s'observa com el procés encara és més desfavorable.

Per a **3d**, **3e** i **3f** la descomposició intramolecular pot donar-se també en un mecanisme de dues etapes (esquema 3.3). En la primera etapa, el protó aldehydic migra del carboni cap a l'oxigen o sofre del grup fosfino oxidat, alliberant-se monòxid de carboni. En la segona etapa, el protó migra de l'oxigen o sofre cap al fòsfor. Es tracta d'una opció molt interessant, atès que aquest mecanisme en dues etapes només es pot donar per als formilfosfans amb el grup fosfino oxidat, és a dir, depèn explícitament de la presència de l'oxigen o el sofre i podria explicar el diferent comportament d'aquests.



### Esquema 3.3

Els resultats obtinguts es presenten en la taula 3.4 i les estructures dels intermedis i els estats de transició es mostren en la figura 3.7.

La figura 3.7 mostra que l'enllaç P-C està ja trencat en l'estat de transició de la primera etapa, especialment per a **3e** que també presenta una distància C-H més llarga. Si comparem els resultats que es presenten en les taules 3.3 i 3.4, s'evidencia que el mecanisme en dues etapes és més favorable que el mecanisme en una sola etapa. Tanmateix, les energies de Gibbs d'activació són massa altes, especialment per a **3f**, ja que aquest compost es descompon a  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  [119]. Inclouent l'efecte del dissolvent, les energies de Gibbs d'activació es fan encara més grans.

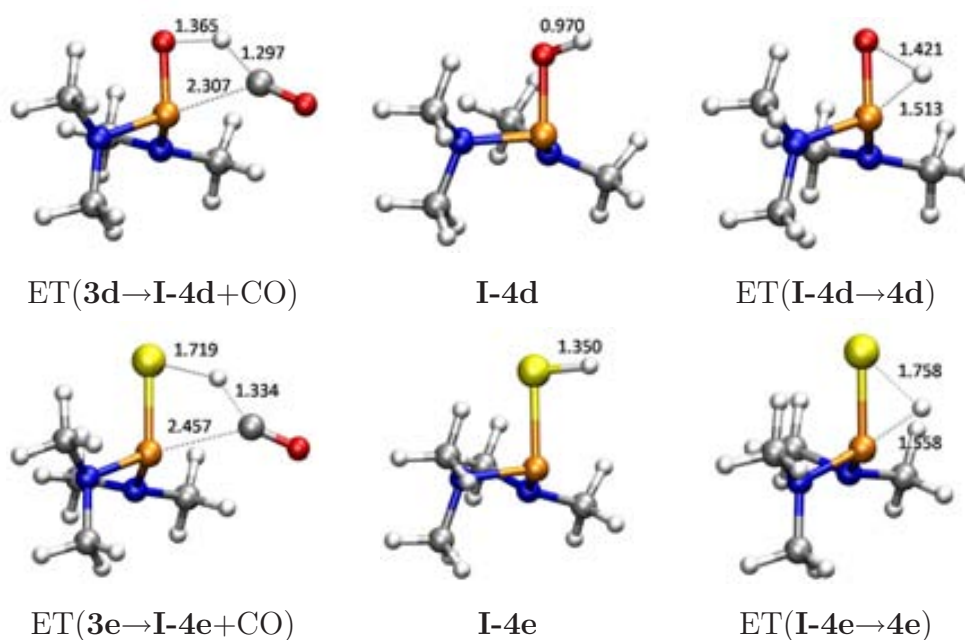
Per tal de determinar si aquestes barreres massa altes són degudes a una deficiència del mètode B3LYP, s'ha estudiat el mecanisme en una i dues etapes per a un formilfosfà

**Taula 3.4.** Energies de Gibbs ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) calculades a nivell B3LYP/6-31+G(d) en fase gas per a la descomposició intramolecular dels formilfosfans en un mecanisme de dues etapes.<sup>a</sup> Entre parèntesis resultats en THF mitjançant càlculs puntuals.<sup>b</sup>

		$\Delta G^\ddagger$		$\Delta G^\circ$	
<b>3d</b>	<b>3d</b> → <b>I-4d</b> +CO	38.3	(43.0)	-4.6	(0.2)
	<b>I-4d</b> → <b>4d</b>	49.7	(51.1)	-8.3	(-9.3)
<b>3e</b>	<b>3e</b> → <b>I-4e</b> +CO	32.1	(36.2)	-5.2	(0.2)
	<b>I-4e</b> → <b>4e</b>	41.3	(41.8)	-6.9	(-8.9)
<b>3f</b>	<b>3f</b> → <b>I-4f</b> +CO	42.0	(43.0)	-6.1	(-4.1)
	<b>I-4f</b> → <b>4f</b>	53.2	(56.0)	-6.3	(-6.1)

<sup>a</sup>A 1 atm i 298.15 K.

<sup>b</sup>A 298.15 K i 1 mol L<sup>-1</sup>.



**Figura 3.7.** Estructures optimitzades dels estats de transició a nivell B3LYP/6-31+G(d) en fase gas per a la descomposició intramolecular d'**1c**, **3d** i **3e**. Distàncies interatòmiques en Å.

model **3g** (R=H) a nivell B3LYP i amb el mètode de referència multinivell CBS-QB3. Els resultats es troben en la taula 3.5.

**Taula 3.5.** Energies potencials (kcal mol<sup>-1</sup>) calculades a nivell B3LYP/6-311++G(2df,2pd)//B3LYP/6-31+G(d) i a nivell CBS-QB3 en fase gas per a la descomposició intramolecular de **3g** en els mecanismes d'una i de dues etapes.

	B3LYP		CBS-QB3	
	$\Delta E^\ddagger$	$\Delta E$	$\Delta E^\ddagger$	$\Delta E$
<b>3g</b> → <b>4g</b> +CO	62.3	-2.6	62.4	-3.0
(1) <b>3g</b> → <b>I-4g</b> +CO	32.6	-0.9	36.9	-1.6
(2) <b>I-4g</b> → <b>4g</b>	61.6	-1.7	63.9	-1.4

En el cas de la primera barrera d'energia potencial del mecanisme en dues etapes, el mètode CBS-QB3 prediu una barrera 4.3 kcal mol<sup>-1</sup> més gran que el funcional B3LYP. D'altra banda, el mètode B3LYP descriu correctament la termodinàmica de la reacció. Així doncs, la presència de barreres massa altes en el mecanisme de descomposició no sembla deguda a una deficiència del mètode B3LYP.

Podem concloure que la descomposició dels formilfosfans amb el grup fosfino oxidat no té lloc mitjançant un mecanisme intramolecular. Per tant, valorem a continuació la possibilitat que la descomposició tingui lloc a través d'un mecanisme intermolecular.

### Mecanisme intermolecular

La síntesi d'**1a** i **3d-e** s'ha descrit en THF i en medi bàsic. Per tant, sembla lògic considerar l'hidroxil com a possible agent iniciador de la reacció de descomposició. Tot i que considerar la possible acidesa dels protons aldehydics pot sobtar, la presència del grup fosfino incrementa el caràcter àcid d'aquests protons. En la taula 3.6, es presenten les entalpies de desprotonació en fase gas d'**1c**, **3d** i **3e** i es comparen amb les entalpies de desprotonació de l'acetaldehid, dues amines terciàries i un model de dimetilaminofosfina. També s'ha considerat la desprotonació del formilfosfà model **1d**.

Els protons aldehydics d'**1c**, **3d** i **3e** són més àcids que els de l'acetaldehid. A més, els protons aldehydics de **3d** i **3e** són els més àcids que presenten els formilfosfans. Per altra banda, comparant els resultats entre **1c** i **1d**, s'observa com la presència



**Taula 3.6.** Entalpies de desprotonació (kcal mol<sup>-1</sup>) en fase gas a nivell B3LYP/6-31+G(d).<sup>a</sup>

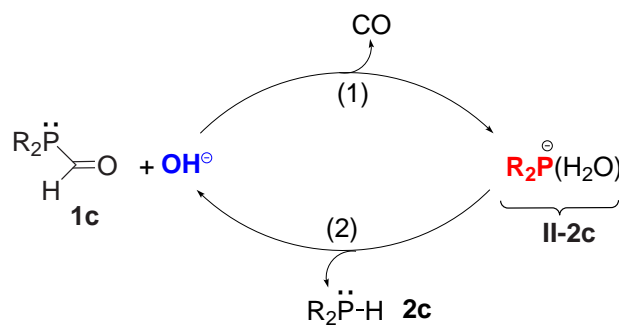
	$\Delta H^\circ$	
<b>1c</b>	370.5 <sup>b</sup>	
<b>3d</b>	349.8 <sup>b</sup>	
<b>3e</b>	340.0 <sup>b</sup>	
Me <sub>2</sub> PCHO ( <b>1d</b> )	378.7 <sup>b</sup>	
Acetaldehid	391.2 <sup>b</sup>	
	364.7 <sup>c</sup>	(366) <sup>d</sup>
NMe <sub>3</sub>	411.4 <sup>c</sup>	(>406.2) <sup>d</sup>
NMe <sub>2</sub> ( <sup>i</sup> Pr)	408.0 <sup>e</sup>	
PMe <sub>2</sub> (NMe <sub>2</sub> )	402.1 <sup>f</sup>	

<sup>a</sup> A 298.15 K i 1 atm.<sup>b</sup> Protó aldehydic.<sup>c</sup> Protó de grup metil.<sup>d</sup> Valors experimentals de la referència [135].<sup>e</sup> Protó de grup metí.<sup>f</sup> Protó de grup metilamino.

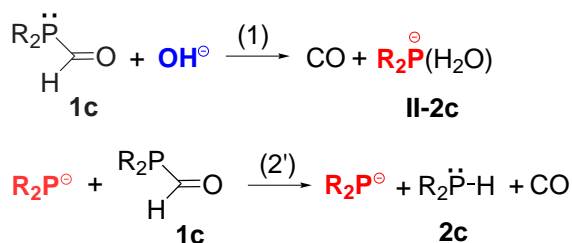
del grup dimetilamino implica una disminució de l'entalpia de desprotonació en 8 kcal mol<sup>-1</sup>. També cal remarcar que la desprotonació dels formilfosfans implica l'eliminació de monòxid de carboni i, per tant, el procés està afavorit entròpicament.

El mecanisme de descomposició intermolecular per a **1c** en presència d'OH<sup>-</sup> es presenta en els esquemes 3.4 i 3.5. En l'esquema 3.4, es mostra com la desprotonació d'**1c** amb el conseqüent alliberament de monòxid de carboni porta cap a la formació de l'intermedi **II-2c**, que consisteix en l'anió PR<sub>2</sub><sup>-</sup> interaccionant amb una molècula d'H<sub>2</sub>O. En la segona etapa, aquesta molècula d'aigua transfereix el protó cap a PR<sub>2</sub><sup>-</sup>, formant-se la fosfina i OH<sup>-</sup>, de manera que l'hidroxil actua com a catalitzador. Una altra opció alternativa és la que es presenta en l'esquema 3.5 i consisteix en la transferència del protó entre **1c** i PR<sub>2</sub><sup>-</sup> que portaria directament a la formació de **2c** i CO regenerant-se PR<sub>2</sub><sup>-</sup> que actuaria com a catalitzador. La dissociació de **II-2c** en PR<sub>2</sub><sup>-</sup> i H<sub>2</sub>O implica una  $\Delta G^\circ$  en solució de -1.1 kcal mol<sup>-1</sup>. Els resultats per a aquests dos mecanismes es

troben en la taula 3.7.



Esquema 3.4



Esquema 3.5

**Taula 3.7.** Energies potencials i energies de Gibbs<sup>a</sup> (kcal mol<sup>-1</sup>) en THF per a la descomposició **1c** catalitzada per OH<sup>-</sup> o per PR<sub>2</sub><sup>-</sup>.

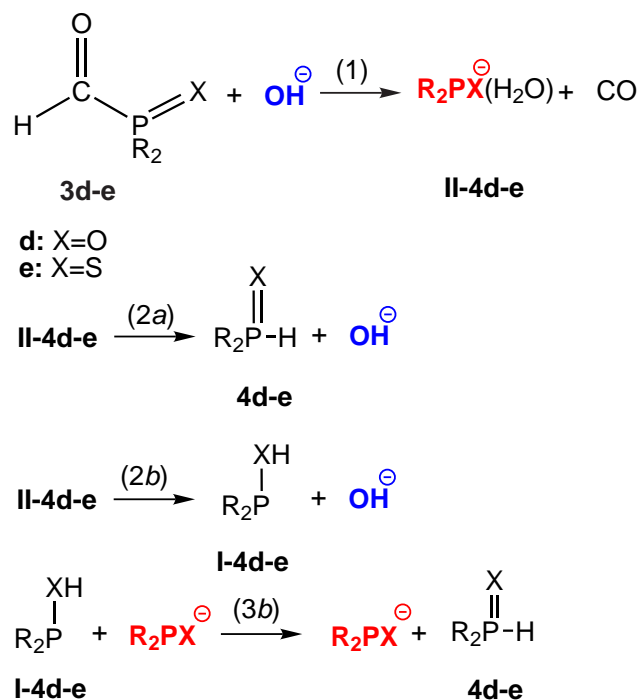
Etapa	$\Delta E^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta E$	$\Delta G^\circ$
(1) <b>1c</b> +OH <sup>-</sup> → <b>II-2c</b> +CO	8.8	11.9	6.8	3.3
(2) <b>II-2c</b> → <b>2c</b> +OH <sup>-</sup>	6.0	3.2	-1.8	-9.6
(2') PR <sub>2</sub> <sup>-</sup> + <b>1c</b> → <b>2c</b> +PR <sub>2</sub> <sup>-</sup> +CO	24.1	29.0	-10.0	-6.3

<sup>a</sup>A 298.15 K i 1 mol L<sup>-1</sup>.

El mecanisme amb l'hidroxil com a catalitzador (esquema 3.4) és cinèticament molt més favorable que la transferència de l'hidrogen entre **1c** i PR<sub>2</sub><sup>-</sup> (esquema 3.5).

Per a la descomposició de **3d** i **3e**, el mecanisme pot evolucionar per diferents camins com es mostra en els esquemes 3.6 i 3.7. Aquest procés pot portar-se a terme

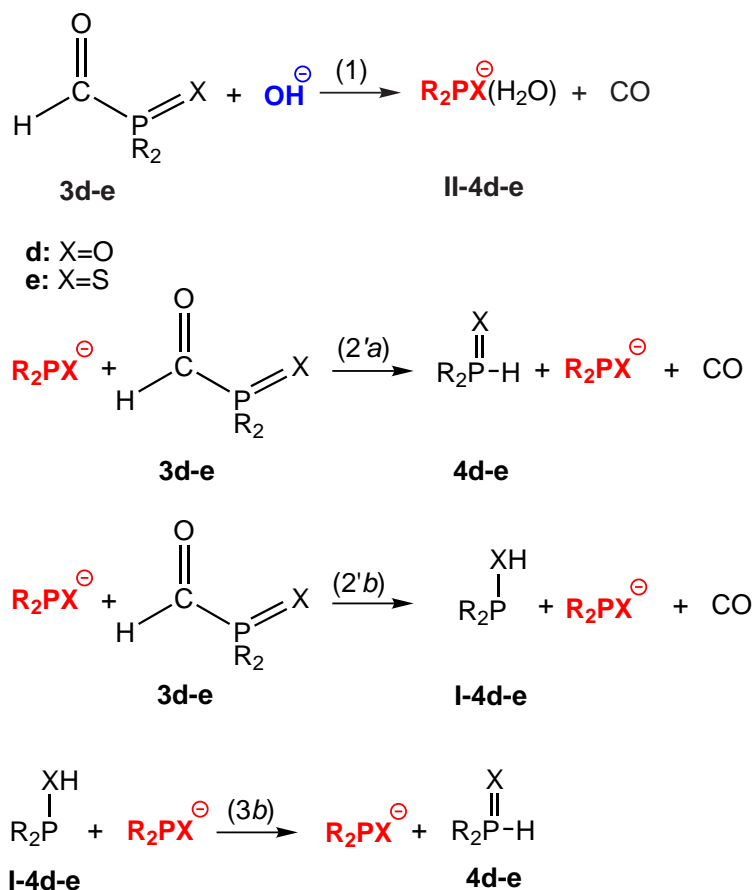
segons un mecanisme similar al descrit anteriorment amb  $\text{OH}^-$  catalític que correspon a l'esquema 3.6. L'hidroxil arrenca el protó aldehydic i es forma l'intermedi entre  $\text{XPR}_2^-$  i  $\text{H}_2\text{O}$  (1). A partir d'aquí, la molècula d' $\text{H}_2\text{O}$  pot transferir el protó al fòsfor arribant-se directament al producte final (2a) o bé transferir el protó a l'oxigen o sofre formant-se l'intermedi **I-4d-e** (2b). Aquest intermedi cedeix el protó al fòsfor d'una molècula  $\text{XPR}_2^-$  per obtenir-se finalment el producte i una altra molècula de  $\text{XPR}_2^-$  (3b).



Esquema 3.6

En l'esquema 3.7 es parteix també de l'hidroxil arrencant el protó aldehydic. Posteriorment, és  $\text{XPR}_2^-$  qui actua com a base i arrenca el protó aldehydic del formilfosfà per donar més catalitzador  $\text{XPR}_2^-$  i la fosfina producte (2'a). Per altra banda,  $\text{XPR}_2^-$  també pot desprotonar el formilfosfà per l'oxigen o sofre formant-se l'intermedi **I-4d-e** (2'b). Aquest intermedi reaccionarà amb una molècula de  $\text{XPR}_2^-$  per donar el producte **4d-e** (3b) com en l'esquema 3.6. La dissociació de **II-4d-e** en  $\text{XPR}_2^-$  i  $\text{H}_2\text{O}$  implica una  $\Delta G^\circ$  en solució de -1.0 i -2.3 kcal mol<sup>-1</sup> per a **II-4d** (X=O) i **II-4e** (X=S), respectivament.

La naturalesa d'aquests mecanismes fa necessari incloure l'efecte del dissolvent en l'optimització de geometries. Ara bé, això ha significat moltes dificultats per trobar els intermedis i els estats de transició. L'estat de transició per a la primera etapa del



Esquema 3.7

mecanisme intermolecular presenta una petita segona freqüència imaginària per a **3d** i **3e** (no per a **1c**) en solució de THF que no s'ha pogut eliminar malgrat diferents intents. Tanmateix, aquesta segona freqüència imaginària no és present en solució de toluè, tot i que les geometries dels estats de transició són molt semblants. Per aquesta raó, els efectes tèrmics i entròpics associats a l'energia de Gibbs en toluè s'han sumat a l'energia de l'estat de transició obtingut en THF per estimar la seva energia de Gibbs.

Les energies de Gibbs d'aquests sistemes es troben en la taula 3.8. La cessió del protó de l'aigua al fòsfor de  $\text{XPR}_2^-$  per a **II-4d** i **II-4e** és sempre el procés més favorable. Així, el mecanisme més favorable és el que es mostra en l'esquema 3.6 passant pels camins (1) i (2a), i, per tant, és similar al que s'ha suggerit per a **1c** (esquema 3.4).

D'aquesta forma, un cop el formilfosfà oxidat es descompon per acció de l'hidroxil, el mecanisme més plausible segons els nostres resultats és que la molècula d'aigua retorni el protó cap al fòsfor de l'intermedi per a l'òxid i el sulfur del formilfosfà.

**Taula 3.8.** Energies potencials i energies de Gibbs (kcal mol<sup>-1</sup>) en THF a nivell B3LYP/6-31+G(d) per a la descomposició de **3d** i **3e** catalitzada per OH<sup>-</sup> (esquema 3.6) o per XPR<sub>2</sub><sup>-</sup> (esquema 3.7).

Etapa	$\Delta E^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta E$	$\Delta G^\circ$
(1) <b>3d</b> +OH <sup>-</sup> → <b>II-4d</b> +CO	4.3	8.7 <sup>a</sup>	-12.0	-16.9
(2a) <b>II-4d</b> → <b>4d</b> +OH <sup>-</sup>	14.9	14.3	13.3	7.4
(2b) <b>II-4d</b> → <b>I-4d</b> +OH <sup>-</sup>	29.3	27.6	23.0	16.5
(3b) <b>I-4d</b> +OPR <sub>2</sub> <sup>-</sup> → <b>4d</b> +OPR <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4.4	12.9	-9.7	-9.2
(2'a) OPR <sub>2</sub> <sup>-</sup> + <b>3d</b> → <b>4d</b> +OPR <sub>2</sub> <sup>-</sup> +CO	26.6	33.2	1.3	-9.5
(2'b) OPR <sub>2</sub> <sup>-</sup> + <b>3d</b> → <b>I-4d</b> +OPR <sub>2</sub> <sup>-</sup> +CO	19.9	27.6	10.9	-0.3
(3b) <b>I-4d</b> +OPR <sub>2</sub> <sup>-</sup> → <b>4d</b> +OPR <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4.4	12.9	-9.7	-9.2
(1) <b>3e</b> +OH <sup>-</sup> → <b>II-4e</b> +CO	1.4	6.6 <sup>a</sup>	-20.6	-25.3
(2a) <b>II-4e</b> → <b>4e</b> +OH <sup>-</sup>	23.1	24.8	22.5	16.4
(2b) <b>II-4e</b> → <b>I-4e</b> +OH <sup>-</sup>	37.1	34.8	33.2	25.1
(3b) <b>I-4e</b> +SPR <sub>2</sub> <sup>-</sup> → <b>4e</b> +SPR <sub>2</sub> <sup>-</sup>	5.6	14.5	-10.7	-8.9
(2'a) SPR <sub>2</sub> <sup>-</sup> + <b>3e</b> → <b>4e</b> +SPR <sub>2</sub> <sup>-</sup> +CO	26.0	32.7	1.9	-8.9
(2'b) SPR <sub>2</sub> <sup>-</sup> + <b>3e</b> → <b>I-4e</b> +SPR <sub>2</sub> <sup>-</sup> +CO	29.0	33.5	12.6	0.0
(3b) <b>I-4e</b> +SPR <sub>2</sub> <sup>-</sup> → <b>4e</b> +SPR <sub>2</sub> <sup>-</sup>	5.6	14.5	-10.7	-8.9

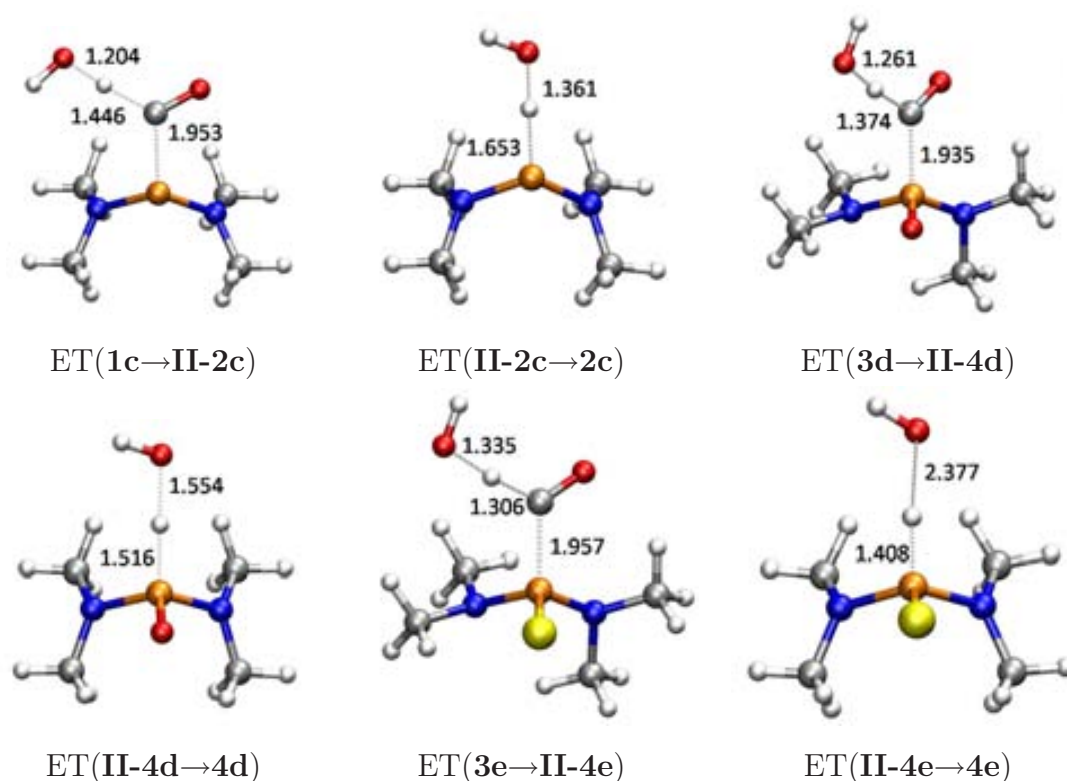
<sup>a</sup>Energia de Gibbs estimada a partir dels resultats en toluè.

La desprotonació del fosfinoaldehyd és el pas que ens serveix per determinar el diferent comportament entre el formilfosfà i els seus derivats oxidats. Els protons aldehydics de **3d** i **3e** són més àcids que els d'**1c** i, per tant, el procés és cinèticament i termodinàmicament favorable per als derivats oxidats del formilfosfà. La segona etapa és endergònica per a **3d** i **3e** i això està relacionat amb la basicitat dels anions PR<sub>2</sub><sup>-</sup>, OPR<sub>2</sub><sup>-</sup> i SPR<sub>2</sub><sup>-</sup>. Les afinitats protòniques d'aquests tres compostos són 371.2 kcal mol<sup>-1</sup> per a PR<sub>2</sub><sup>-</sup>, 352.5 kcal mol<sup>-1</sup> per a OPR<sub>2</sub><sup>-</sup> i 341.7 kcal mol<sup>-1</sup> per a SPR<sub>2</sub><sup>-</sup> a nivell B3LYP/6-31+G(d) en fase gas.

Per altra banda, tot i que la descomposició d'**1c** per acció de l'hidroxil és desfavorable termodinàmicament, no presenta una barrera massa alta en THF, és a dir, es podria

observar la seva descomposició en THF i medi bàsic. Cal tenir present que, en la descripció experimental de Baceiredo i col·laboradors, el formilfosfà **1a** és sotmès a reflux durant tres dies en un dissolvent poc polar com el toluè i on és d'esperar que no quedin restes de base.

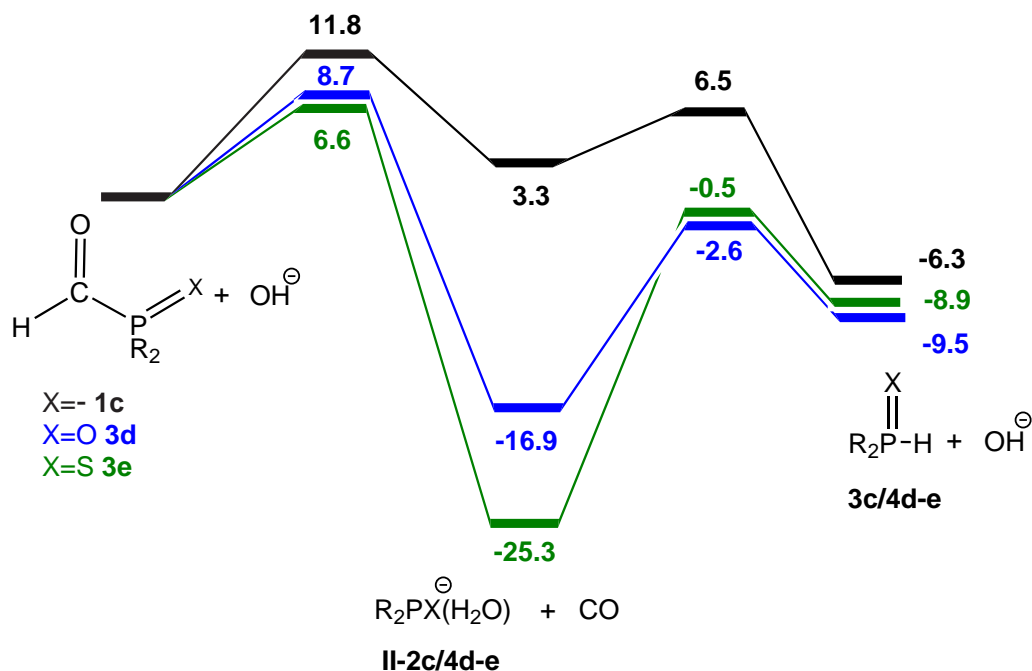
Els estats de transició del mecanisme de descomposició intermolecular més favorable es mostren en la figura 3.8. L'estat de transició de la primera etapa del mecanisme presenta el protó més transferit al formilfosfà **1c**, mentre que l'estat de transició on el protó està menys transferit correspon a **3e**.



**Figura 3.8.** Estructures optimitzades dels estats de transició a nivell B3LYP/6-31+G(d) en THF per a la descomposició intermolecular d'**1c**, **3d** i **3e**. Distàncies interatòmiques en Å.

Finalment, resumim aquest mecanisme de descomposició intermolecular en el diagrama de Gibbs que es presenta en la figura 3.9. S'evidencia en aquest diagrama que el procés de descomposició intermolecular per acció de l'hidroxil és més favorable per a **3d** i **3e** que per a **1c**. D'aquesta manera, amb les dades experimentals de les que hom disposa, i havent explorat diferents opcions, proposem aquest mecanisme com el més

probable per a la descomposició tèrmica dels fosfinoaldehyds.



**Figura 3.9.** Diagrama d'energia de Gibbs ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) per a la descomposició intermolecular d'**1c**, **3d** i **3e** a nivell B3LYP/6-31+G(d) en THF.

### 3.4 Conclusions

S'ha estudiat la descomposició fotoquímica i tèrmica dels formilfosfans i derivats. La descomposició fotoquímica del formilfosfà es produeix a partir d'un mecanisme tipus Norrish I. L'excitació  $n \rightarrow \pi^*$  porta a l'estat  $S_1$  i és en aquesta superfície d'energia potencial on es produeix la descomposició. La transferència d'hidrogen entre els radicals formil i fosfinil porta a la formació dels productes observats experimentalment.

La descomposició tèrmica s'ha estudiat inicialment segons un mecanisme intramolecular. Per a **1c**, el mecanisme de descomposició intramolecular consisteix en una migració 1,2 de l'hidrogen del carboni carbonílic al fòsfor. Per a **3d** i **3e**, a més d'aquest mecanisme en una sola etapa, també s'ha valorat la possibilitat d'un mecanisme en dues etapes on primer l'hidrogen va del fòsfor cap a l'oxigen o el sofre i, posteriorment, aquest protó passa de l'oxigen o sofre cap al fòsfor. Malgrat tot, aquests mecanismes

en una i dues etapes presenten barreres d'activació massa altes per a processos que es produeixen a temperatura ambient o a temperatures relativament baixes.

S'ha considerat un mecanisme intermolecular per acció de l'hidroxil. S'ha demostrat que el protó aldehydic dels formilfosfans té característiques àcides, variant el grau d'acidesa segons **3e**>**3d**>**1c**. El mecanisme més favorable estudiat comença amb l' $\text{OH}^-$  arrencant el protó aldehydic formant-se aigua i alliberant-se monòxid de carboni. S'obté un intermedi entre l'aigua i un compost aniònic de tipus  $\text{XPR}_2^-$  (X és el parell no enllaçant del fòsfor, oxigen o sofre). Posteriorment, l'aigua transfereix el protó cap al fòsfor formant-se les fosfines finals i l'hidroxil que actua així com a catalitzador. Aquest mecanisme presenta barreres assumibles a temperatura ambient. Cal remarcar que no es descarta totalment la descomposició tèrmica d'**1c** en THF en medi bàsic, malgrat tot, és més estable que la resta de formilfosfans.

Aquests resultats suggereixen que en absència de condicions bàsiques els derivats oxidats del formilfosfà haurien de ser estables i, per tant, poden ser molt útils per a l'obtenció de compostos fosforats.



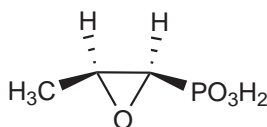
# 4

## Mecanisme de formació d'oxirans fosforilats a partir de fosfinoaldehyds i ilur de sofre

### 4.1 Introducció

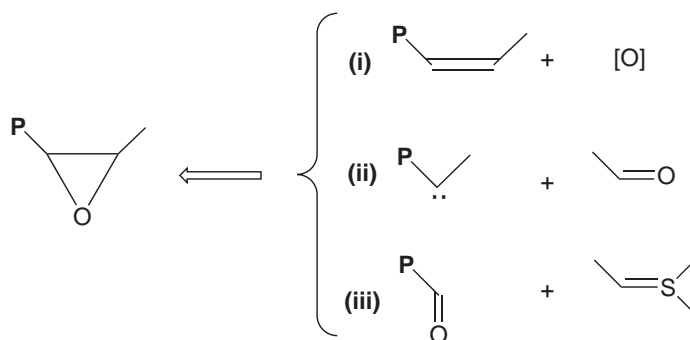
Els derivats funcionalitzats dels fosfonats tenen un gran espectre d'activitat biològica. En concret, l'àcid (1*R*,2*S*)-epoxipropilfosfònic, conegut com a fosfomicina, és un important antibiòtic que es va sintetitzar per primera vegada l'any 1969 [124, 136–138]. La fosfomicina (esquema 4.1) és un oxirà fosforilat que actua com antibiòtic d'acció bactericida davant d'un ampli ventall d'agents patògens, tot i que la seva activitat és més pronunciada davant de bacteris gram-positius, aeròbics i anaeròbics. A més, no presenta resistències creuades amb altres antibiòtics. Per tant, es tracta d'un antibiòtic d'ampli espectre d'activitat i escassa toxicitat. És molt usat per tractar infeccions urinàries [139, 140].

La síntesi d'aquest antibiòtic va suposar un augment en l'interès en l'obtenció d'epòxids fosforilats [137, 138, 141–143]. Des d'un punt de vista sintètic, els oxirans amb un grup fòsfor en posició  $\alpha$  poden obtenir-se de tres maneres (veure esquema 4.2):



Esquema 4.1

(i) oxidant un alquè [137, 138, 144], (ii) una cicloaddició [2+1] d'un fosfinocarbè a un alquè [145–147] o (iii) la reacció de Corey-Chaykovsky [148] entre un fosfinoaldehyd i un ilur de sofre.



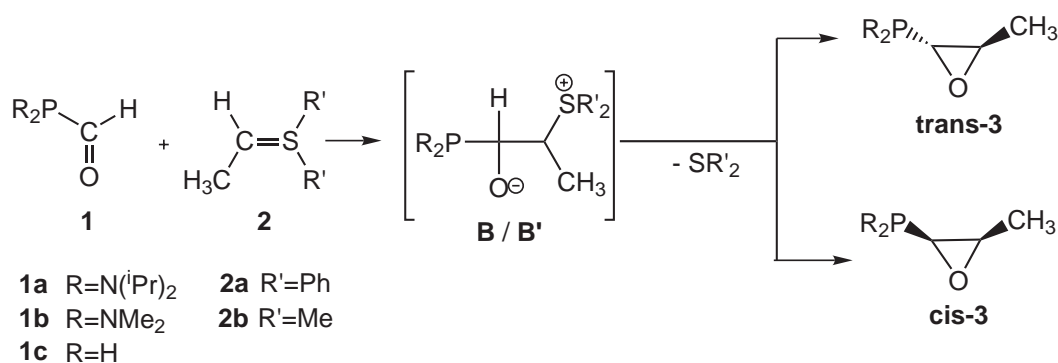
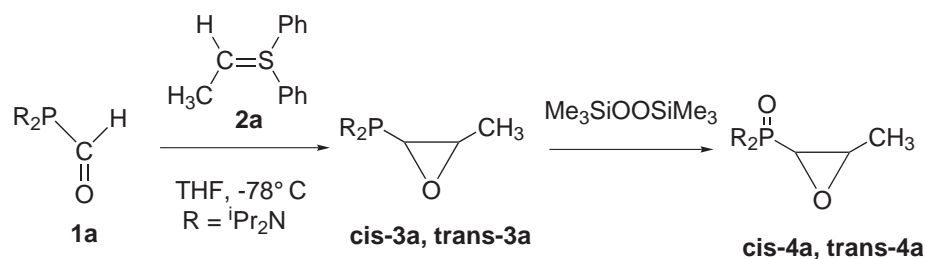
Esquema 4.2

Malgrat que la reacció de Corey-Chaykovsky ha estat molt estudiada tant experimentalment [149–152] com teòrica [153–159], no hi ha cap referència a la síntesi d'oxirans fosforats segons el mètode descrit com a (iii) en l'esquema 4.2, probablement degut a la manca del precursor fosfinoaldehyd.

A Tolosa, al grup del professor Antoine Baceiredo, es va fer reaccionar el fosfinoaldehyd **1a** amb un equivalent de l'ilur d'etildifenilsulfoni **2a** a  $-78^{\circ}\text{C}$  obtenint-se una barreja dels epòxids corresponents **cis-3a** i **trans-3a** en una relació 50:50. La barreja d'oxirans amb el fòsfor oxidat es recupera amb l'addició d'un peròxid (esquema 4.3) [160].

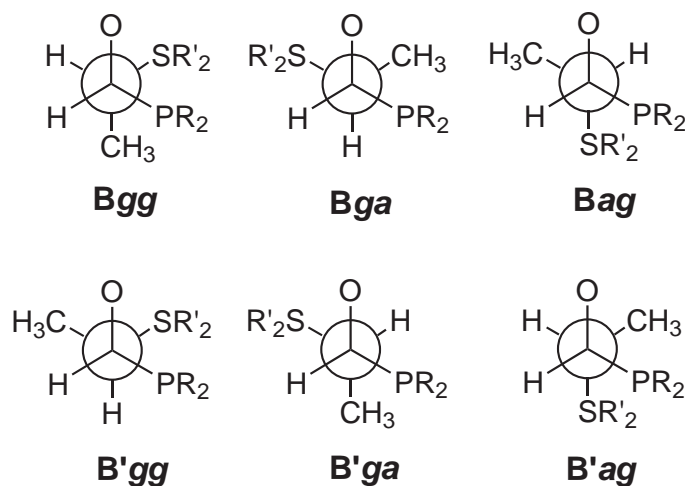
Amb la intenció de determinar el mecanisme que segueix aquest procés, s'han estudiat diferents models que apareixen en l'esquema 4.4. L'aldehyd i l'ilur del sistema real s'anomenen **1a** i **2a** respectivament. Els models de fosfinoaldehyds usats consisteixen en substituir els isopropils de l'aldehyd per metils (**1b**) o hidrògens (**1c**). A més de l'ilur **2a**, s'ha usat un model d'ilur de sofre on els fenils són substituïts per metils, **2b**.

El mecanisme d'aquesta reacció es porta a terme en dues etapes. L'addició d'ilur de



sofre sobre el formilfosfà porta a la formació d'una betaïna que posteriorment evoluciona cap a l'oxirà fosforat. Existeixen dos diastereoisòmers betaïnics, **B** i **B'**, depenent de l'aproximació de l'ilur de sofre al fosfinoaldehyd. Per a cada diastereoisòmer hi ha associats tres confòrmers deguts a la rotació al voltant de l'enllaç C-C. Aquests confòrmers els hem anomenat *g* o *a*, *gauche* o *anti* respectivament. La primera lletra fa referència a la disposició relativa entre O i SR'<sub>2</sub>, la segona a la disposició entre PR<sub>2</sub> i SR'<sub>2</sub>. En la figura 4.1, es representen el dos diastereoisòmers, **B** i **B'**, i els diferents confòrmers.

El nostre objectiu és estudiar la reacció entre l'aldehyd **1a** i l'ilur **2a**. Tanmateix, també s'ha considerat la reacció model entre **1b** i **2b**, així com un model més senzill amb **1c** i **2b**. Aquest últim model s'ha usat per comparar diferents mètodes i escollir el més adient per a l'estudi del mecanisme d'aquest tipus de reaccions.



**Figura 4.1.** Projeccions de Newman dels diferents conformers betaínics.

## 4.2 Detalls computacionals

Tots els càlculs s'han realitzat amb el programa Gaussian 03. Les geometries s'han optimitzat amb els mètodes B3LYP [49, 50, 63, 64] i BB1K [49, 56, 66], usant una base 6-31G(d). S'han calculat les freqüències vibracionals al mateix nivell de càlcul. A més, s'han recalculat les energies usant una base de Pople més gran: 6-311+G(d,p).

En l'estudi de la reacció **1b+2b** s'han optimitzat les estructures incloent l'efecte del dissolvent amb el mètode PCM [100], mentre que, per a la reacció **1a+2a**, s'ha introduït l'efecte del dissolvent mitjançant càlculs puntuals de l'energia amb el mètode PCM sobre geometries optimitzades en fase gas. El dissolvent considerat ha estat el THF ( $\epsilon = 46.7$ ). Les energies de Gibbs en dissolvent es donen en condicions de 298.15 K i 1 mol L<sup>-1</sup>.

Per determinar la disposició més estable dels isopropils en **1a** s'ha realitzat una cerca conformacional amb el mètode de Monte Carlo usant el camp de forces MMFFs [118] implementat al programa MacroModel.

En aquest capítol també s'ha realitzat una comparació dels funcionals B3LYP i BB1K respecte al mètode multinivell CBS-QB3 [98] per a la reacció model **1c+2a**, amb la intenció de discernir quin és el millor mètode per estudiar aquesta reacció.

## 4.3 Resultats i discussió

### 4.3.1 Reacció 1b+2b

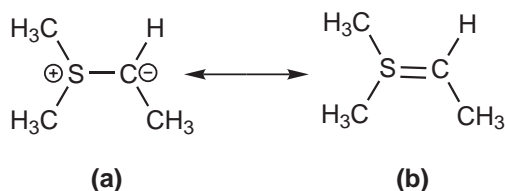
El nostre estudi comença amb la reacció model **1b+2b** on els isopropils del fosfinoal·dehid i els fenils de l'ilur de sofre són substituïts per metils. D'acord amb els estudis prèviament publicats sobre reaccions de tipus Corey-Chaykovsky [155–157], s'ha usat el funcional B3LYP per realitzar aquests càlculs amb la base 6-31G(d) i en solució de THF.

L'ilur de sofre es representa normalment amb un doble enllaç entre carboni i sofre. En la taula 4.1, s'observa com la distància entre carboni i sofre en **2a** és més curta del que seria d'esperar per a un enllaç simple (SMe<sub>2</sub>), tot i també ser més llarga que un doble enllaç (CS<sub>2</sub>).

**Taula 4.1.** Comparació entre distàncies C-S (Å) per a diferents estructures obtingudes a nivell B3LYP/6-31G(d).

	d(C-S)
CS <sub>2</sub>	1.563
SMe <sub>2</sub>	1.829
<b>2b</b>	1.661

Un càlcul NBO (*Natural Bond Orbital*) [161] per obtenir les formes ressonants de més pes d'aquesta geometria ens ha mostrat que la forma més important és aquella on el sofre positiu i el carboni negatiu estan units per un enllaç simple (48.19%), seguida per la forma on sofre i carboni estan units amb doble enllaç (24.55%) (estructures a i b respectivament en l'esquema 4.5).



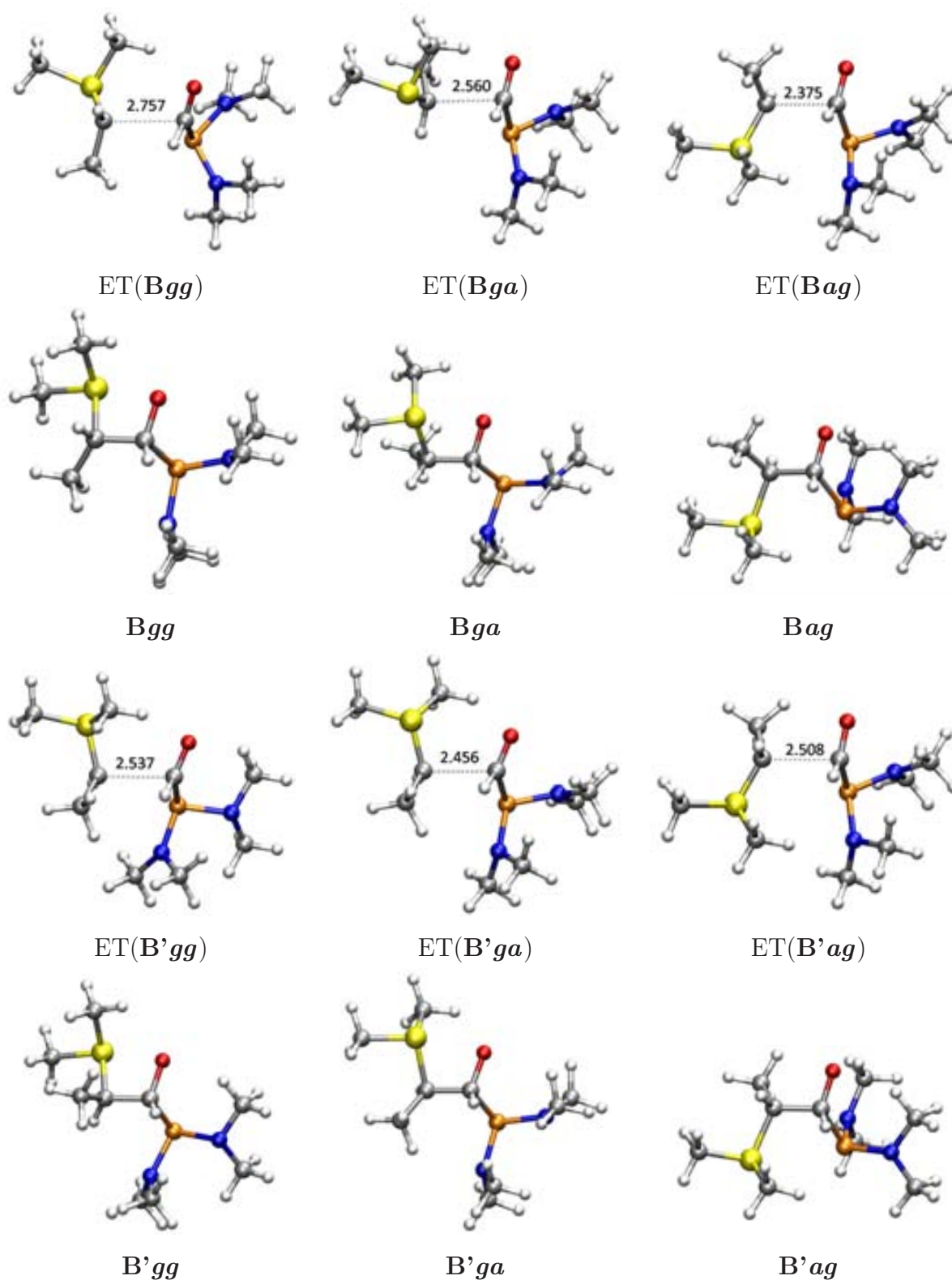
**Esquema 4.5**

En la figura 4.2, presentem els estats de transició de formació dels confòrmers betaínics i els mateixos confòrmers obtinguts a nivell B3LYP/6-31G(d) en THF. Els diferents confòrmers s'han localitzat realitzant una recerca al voltant de l'angle diedre OCCS. Per altra banda, també s'han trobat els estats de transició corresponents a la interconversió entre aquests. Degut a les interaccions coulòmbiques entre oxigen i sofre, així com els impediments estèrics, els confòrmers prenen diferents disposicions que diferenciem pel valor del l'angle diedre OCCS. La naturalesa d'aquestes espècies betaíniques fa que sigui molt important considerar l'efecte del dissolvent [155].

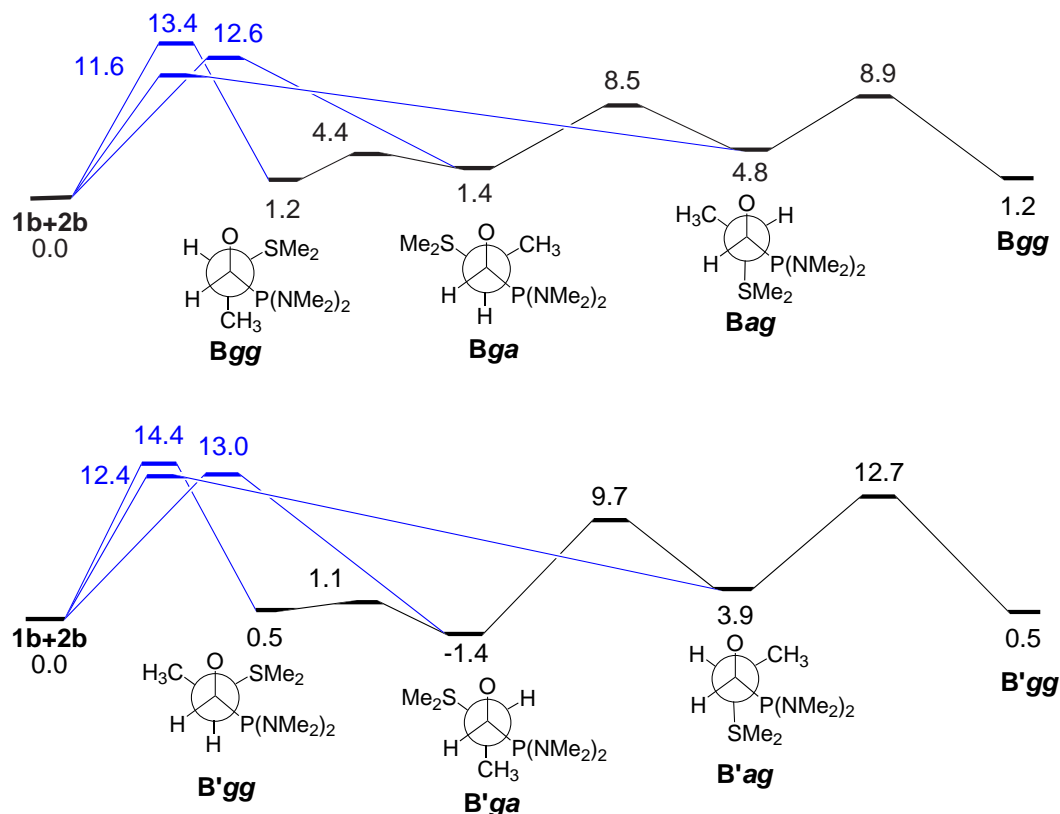
Segons el diagrama d'energia de Gibbs per a la formació i interconversió de les betaïnes que es troba en la figura 4.3, els confòrmers més estables són **Bgg**, **B'gg** i **B'ga**. Cal remarcar que els confòrmers on sofre i oxigen estan en disposició *anti* (**Bag** i **B'ag**) estan clarament desestabilitzats respecte als anteriors. Per altra banda, els canvis de betaïna **gg** a **ga** impliquen barreres relativament baixes en comparació amb les barreres d'activació per a la interconversió entre **gg/ga** cap a **ag**. El confórmer cinèticament més favorable és **Bag**, que correspon a l'estat de transició on la distància C-C és més petita i el metil està en *anti* respecte al fòsfor (figura 4.2). Les barreres de formació dels confòrmers **Bga** i **B'ag** es troben a 1.0 kcal mol<sup>-1</sup> i 0.8 kcal mol<sup>-1</sup> respectivament per sobre de la barrera de formació de **Bag**. En general, s'observa com la formació d'un confórmer determinat és més favorable per al diastereoisòmer **B** que **B'**, és a dir, és cinèticament més favorable **Bgg** que **B'gg**, **Bga** que **B'ga** i **Bag** que **B'ag**.

Cada confórmer betaínic pot donar un isòmer determinat de l'epòxid mitjançant l'eliminació del grup SMe<sub>2</sub> i l'atac de l'oxigen sobre el carboni. S'han trobat els diferents estats de transició de formació dels epòxids (figura 4.4). En aquestes estructures, s'observa clarament com en els confòrmers de tipus **gg/ga**, el grup SMe<sub>2</sub> està molt més allunyat que en els confòrmers **ag**. En la figura 4.5, es mostra el diagrama d'energia de Gibbs per a la formació dels oxirans a partir de les betaïnes.

Els confòrmers **Bag** i **B'ag** evolucionen fàcilment cap als epòxids *trans* i *cis* respectivament. Aquest procés és més ràpid que els intercanvis conformacionals cap a altres confòrmers. Per altra banda, la formació d'epòxids a partir de **Bgg** i **B'gg** requereix barreres d'energia molt majors. Aquest fet s'intueix amb l'estructura de l'estat de transició atès que, com s'ha comentat abans, la distància C-S és molt més llarga en aquests confòrmers que en els confòrmers de tipus **ag**. El confórmer **Bgg** evolucionaria cap a l'epòxid *cis* i **B'gg** cap a l'epòxid *trans*. Malgrat tot, la interconversió d'aquests



**Figura 4.2.** Estructures dels estats de transició de formació dels confòrmers betaínics i d'aquests confòrmers a la reacció entre **1b** i **2b** obtingudes a nivell B3LYP/6-31G(d) en solució de THF. Distàncies interatòmiques en Å.

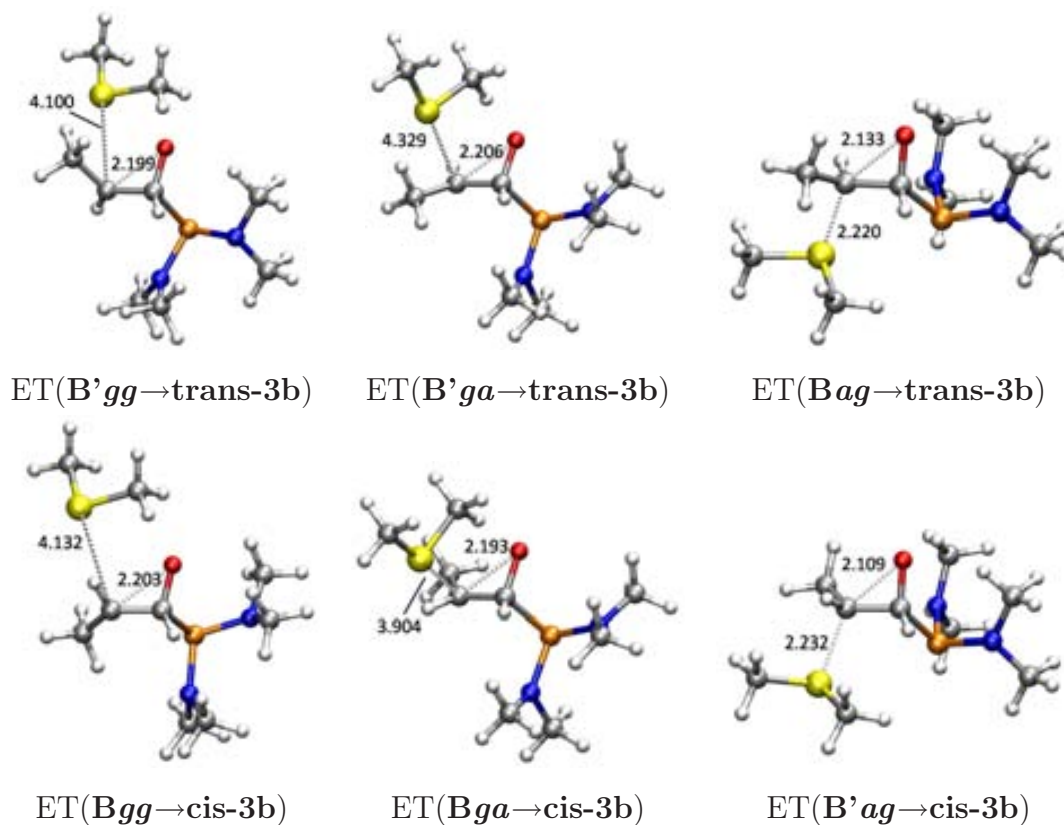


**Figura 4.3.** Diagrama d'energia de Gibbs ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) per a la formació i reorganització conformacional dels diferents confòrmers betaènics per a la reacció entre **1b** i **2b** a nivell B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) en THF. Els estats de transició corresponents a la formació de les betaïnes es presenten en blau.

confòrmers **gg** cap als **ag** és cinèticament més favorable que la formació dels epòxids. Finalment, els confòrmers **Bga** i **B'ga** poden evolucionar cap als epòxids *cis* i *trans* respectivament.

Ara bé, els confòrmers **Bga** i **B'ga** poden evolucionar cap a un producte diferent dels oxirans de manera molt més favorable. La migració del grup P(NMe<sub>2</sub>) cap al carboni contigu junt a l'eliminació del grup SMe<sub>2</sub> formaria el  $\beta$ -fosfinoaldehyd **7b**. En la figura 4.6, es presenten els estats de transició que porten cap al producte **7b**. Aquest producte es formaria a partir de **Bga** i **B'ga** amb unes barreres d'activació de només 5.7 i 6.1  $\text{kcal mol}^{-1}$ , respectivament. Aquests valors es poden comparar amb la barrera de formació de l'epòxid *cis* directament a partir de **Bga** que és de 14.2  $\text{kcal mol}^{-1}$  i la barrera d'interconversió entre **Bga** i **Bag**, que evoluciona cap a l'epòxid *trans*, que

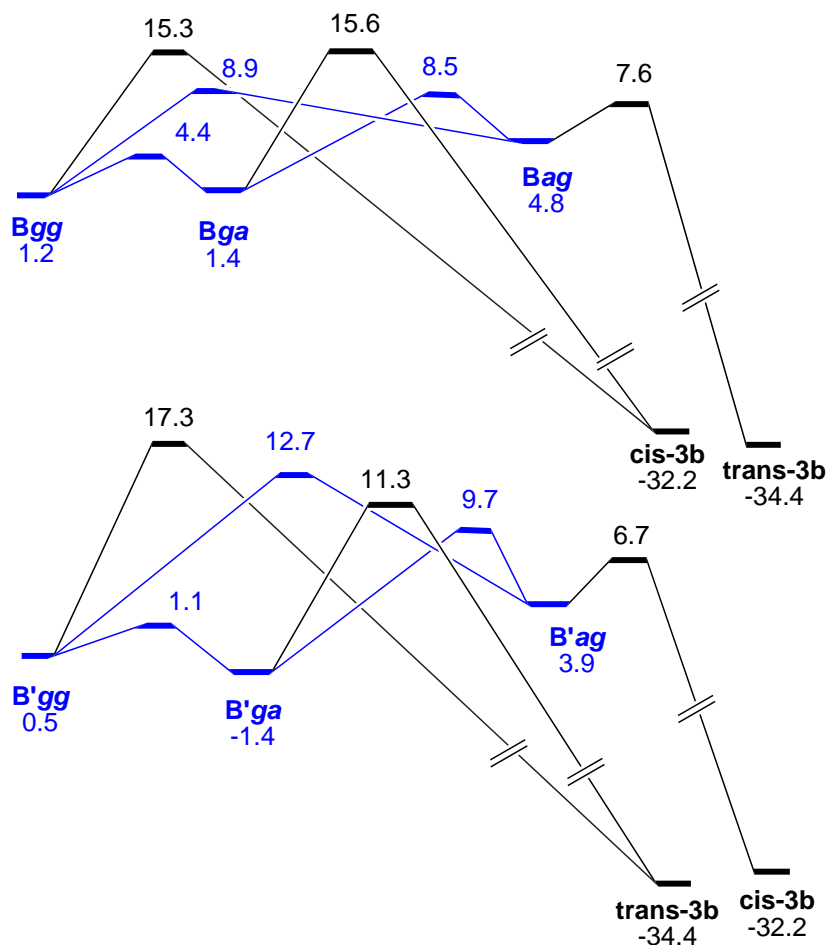




**Figura 4.4.** Estructures i distàncies seleccionades (Å) dels estats de transició de formació de l'epòxid *trans* (a dalt) i *cis* (a baix) per a la reacció entre **1b** i **2b** obtingudes a nivell B3LYP/6-31G(d) en solució de THF.

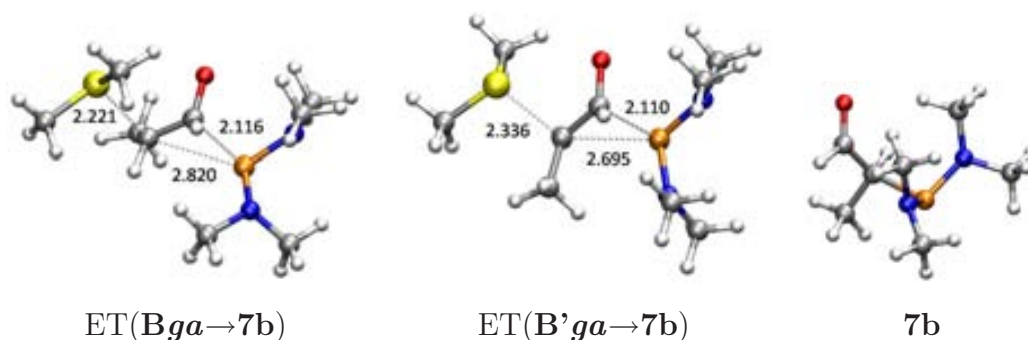
és de  $7.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Per a **B'ga**, la formació de l'epòxid *trans* a partir de l'intermedi implica una barrera de  $12.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  i la barrera d'interconversió entre **B'ga** i **B'ag** que evoluciona cap a l'epòxid *cis* és d' $11.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ . La disposició en *anti* entre el sofre i el fòsfor sembla afavorir la formació del producte **7b** ja que només s'ha trobat per als confòrmers de tipus *ga*.

Així doncs, segons aquests resultats, el confòrmer més favorable cinèticament seria **Bag** que portaria a l'epòxid **trans-3b**. Per altra banda, la formació de **B'ag**, que evoluciona cap a l'epòxid **cis-3b**, requereix, aproximadament, la mateixa energia d'activació que la formació de **Bga**, que evoluciona cap a l'aldehid **7b**. El producte **trans-3b** seria el majoritari i **cis-3b** i **7b** serien els productes minoritaris en quantitats similars. Aquests resultats no estan d'acord amb les evidències experimentals on s'observa la formació dels epòxids en relació 50:50 sense la presència de l'aldehid **7b**.



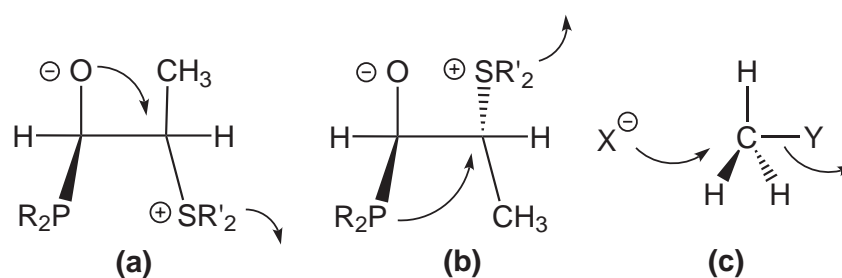
**Figura 4.5.** Diagrama d'energia de Gibbs ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) per a l'evolució dels conformers betaínics corresponents a la reacció entre **1b** i **2b** a nivell B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) en THF. Els estats de transició corresponents a les interconversions de les betaïnes es presenten en blau.

Les barreres de formació del  $\beta$ -fosfinoaldehyd **7b** a partir dels conformers *ga* i dels epòxids a partir dels conformers *ag* són baixes. Aquests processos es poden considerar com un atac nucleofílic del grup  $\text{PR}_2$  o de l'oxigen al carboni amb l'eliminació concomitant de  $\text{SR}'_2$ . Hom pot comparar tant la formació de l'epòxid com la de l'aldehyd amb una reacció  $\text{S}_\text{N}2$  de tres centres amb dos electrons (veure figura 4.7). Malgrat que el mètode B3LYP normalment dona bons resultats en l'estudi de reaccions orgàniques, és ben coneguda la seva deficiència en l'estudi de les reaccions  $\text{S}_\text{N}2$ : té la tendència a subestimar-ne les barreres [162–165]. Martin i col·laboradors [164] han realitzat un estudi sistemàtic sobre el comportament de diferents funcionals en la descripció de reac-



**Figura 4.6.** Estructures dels punts estacionaris associats a la formació del  $\beta$ -fosfinoaldehyd **7b** obtingudes a nivell B3LYP/6-31G(d) en solució de THF. Distàncies interatòmiques seleccionades en Å.

cions  $S_N2$  arribant a la conclusió que el funcional de Truhlar mPW1K dóna molts bons resultats per a aquest tipus de reaccions. Cal recordar que el funcional mPW1K és una variació del funcional mPW91PW91 on s'ha incorporat una quantitat de bescanvi exacte (42.8%). Altres autors han arribat a les mateixes conclusions usant aquest funcional en l'estudi d'altres reaccions  $S_N2$  [166]. Durant els últims anys, altres funcionals s'han desenvolupat per descriure de manera acurada les barreres energètiques. Un d'ells és el funcional BB1K, un bon mètode en l'estudi de barreres de reaccions  $S_N2$  [69] que també s'ha desenvolupat al grup de Truhlar i que incorpora un 42% de bescanvi exacte respecte al funcional meta-GGA BB95. Per aquesta raó, aquest funcional és un bon candidat per substituir al funcional B3LYP.



**Figura 4.7.** Comparació entre els estats de transició de formació d'un epòxid fosforat (a), un  $\beta$ -fosfinoaldehyd (b) i l'estat de transició d'una reacció  $S_N2$  (c).

Per tal d'assegurar que el funcional BB1K és una millor opció que el funcional B3LYP, s'ha realitzat una comparació entre aquests dos funcionals respecte al mètode

multinivell CBS-QB3 per a una reacció model entre **1c** i **2b**. D'aquest model s'estudia només la formació i evolució de la betaïna **B'ga** cap a l'aldehid **7c** i cap a l'epòxid **cis-3c** on s'arriba passant per l'intermedi **B'ag**. La taula 4.2 conté els resultats obtinguts. En l'estudi d'aquesta reacció model, s'ha trobat un intermedi entre els reactius i l'estat de transició de formació de la betaïna que no s'observa en la reacció entre **1b** i **2b**.

**Taula 4.2.** Energies potencials relatives<sup>a</sup> (kcal mol<sup>-1</sup>) corresponents a la reacció entre **1c** i **2b** en fase gas calculades amb diferents mètodes. Càlculs a nivell DFT/6-311++G(2df,2pd)//DFT/6-311+G(d,p).

	CBS-QB3		B3LYP		BB1K	
<b>INT(B'ga)</b>	-7.2		-1.8		-3.4	
<b>ET(B'ga)</b>	-6.6		0.8		-1.7	
<b>B'ga</b>	-25.6	(0.0)	-13.2	(0.0)	-20.5	(0.0)
<b>ET(7c)</b>	-8.6	(17.0)	-4.4	(8.8)	-5.4	(15.1)
<b>ET(cis-3c)</b>	-5.8	(19.8)	1.9	(15.1)	0.2	(20.7)

<sup>a</sup>Relatives a **1c** i **2b**. Entre parèntesis, valors relatius a **Bga**.

El mètode B3LYP subestima substancialment l'estabilitat de la betaïna **B'ga** (en 12.4 kcal mol<sup>-1</sup>) respecte als resultats CBS-QB3. Les barreres de formació de l'epòxid i de l'aldehid també estan clarament subestimades a nivell B3LYP. Per altra banda, el funcional BB1K dona uns resultats clarament més en consonància amb els CBS-QB3. Els dos funcionals, B3LYP i BB1K, subestimen l'estabilitat de l'intermedi i d'**ET(B'ga)**. La barrera d'energia potencial de formació de **B'ga** relativa a l'intermedi és de 0.6 kcal mol<sup>-1</sup> a nivell CBS-QB3, 2.6 kcal mol<sup>-1</sup> a nivell B3LYP i 1.7 kcal mol<sup>-1</sup> a nivell BB1K. No obstant això, aquesta barrera és molt baixa per a aquest model i no serveix per treure conclusions clares. Per tant, sembla evident que el funcional BB1K és una millor opció que B3LYP per estudiar aquest mecanisme. Així, s'ha recalculat la reacció **1b+2b** amb el mètode BB1K.

Ara bé, amb el funcional BB1K no s'han trobat els estats de transició de formació dels confòrmers betaïnics en solució. Amb el funcional B3LYP, les barreres de formació dels confòrmers són baixes, a més, observant el resultat de la taula 4.2, s'evidencia que B3LYP subestima l'estabilitat de les betaïnes. En canvi, amb el funcional BB1K les betaïnes són molt més estables i és d'esperar barreres més baixes i estats de transició

difícils de determinar. Així, l'única manera de determinar l'energia de Gibbs d'activació del primer pas d'aquesta reacció és trobar els estats de transició de formació dels confòrmers betaínics en fase gas i afegir l'efecte del dissolvent mitjançant càlculs puntuals.

Amb la intenció d'estimar l'error associat a l'obtenció de les energies de Gibbs segons aquest procediment, s'han cercat els estat de transició de formació dels confòrmers betaínics en fase gas a nivell B3LYP/6-31G(d). D'aquesta manera, s'ha comparat l'energia dels estats de transició trobats en solució amb l'energia resultant de realitzar un càlcul puntual de l'energia en solució sobre la geometria obtinguda en fase gas. La diferència mitjana és d'1.4 kcal mol<sup>-1</sup>, amb una desviació màxima de 2.8 kcal mol<sup>-1</sup> per al confórmer **Bgg**.

En la taula 4.3, es presenten les energies d'activació en fase gas, en dissolvent i les energies de Gibbs de formació de cada confórmer en THF.

**Taula 4.3.** Barreres d'energia potencial i de Gibbs i energies de Gibbs de reacció (kcal mol<sup>-1</sup>) per a la formació dels confòrmers betaínics a nivell BB1K/6-311+G(d,p)//BB1K/6-31G(d) per a la reacció entre **1b** i **2b**.

	$\Delta E^\ddagger$ fase gas	$\Delta G^\ddagger$ fase gas <sup>a</sup>	$\Delta G^\ddagger$ THF <sup>b</sup>	$\Delta G^\circ$ THF <sup>c</sup>
<b>Bgg</b>	-1.0	12.3	14.7	-6.9
<b>Bga</b>	-2.2	11.1	11.2	-7.1
<b>Bag</b>	-1.6	14.2	9.7	-3.9
<b>B'gg</b>	0.6	16.0	13.5	-8.1
<b>B'ga</b>	-1.7	13.9	13.9	-8.9
<b>B'ag</b>	-1.2	14.9	11.3	-2.8

<sup>a</sup>A 1 atm i 298.15 K.

<sup>b</sup>Geometries optimitzades en fase gas. A 298.15 K i 1 mol L<sup>-1</sup>.

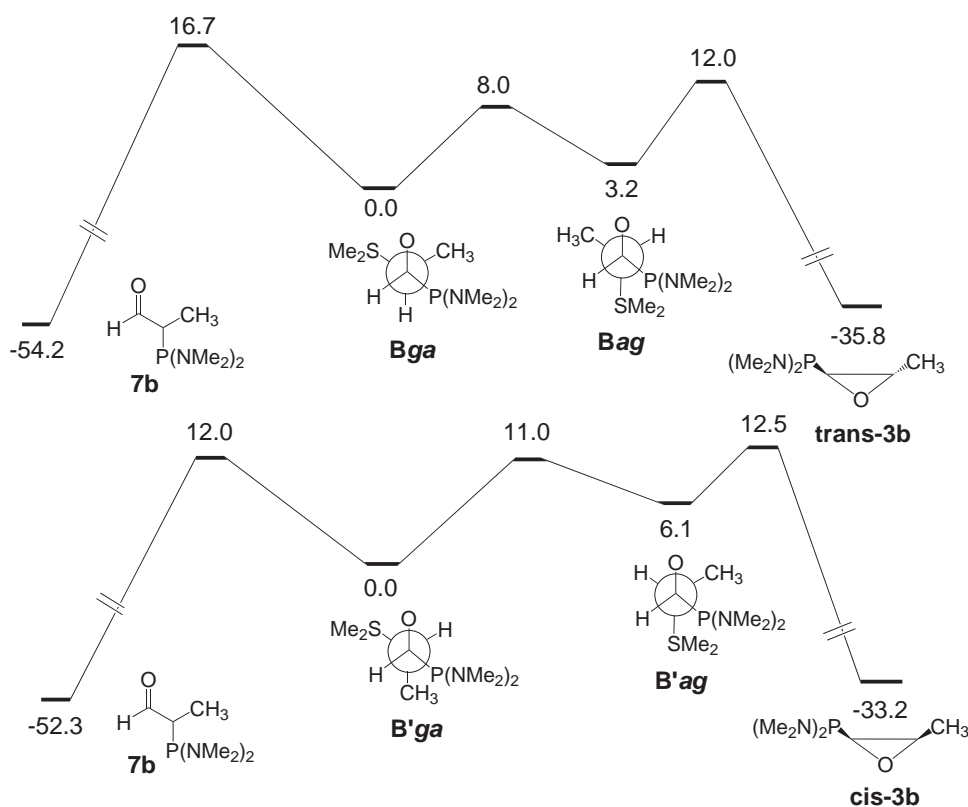
<sup>c</sup>Geometries optimitzades en THF. A 298.15 K i 1 mol L<sup>-1</sup>.

En energia potencial, l'estat de transició de formació de les betaïnes està per sota dels reactius. Això demostra l'existència d'un complex anterior a la formació de la betaïna. Com a exemple, s'ha localitzat aquest intermedi per al confórmer **Bga** i està 3.1 kcal mol<sup>-1</sup> per sota dels reactius. Tanmateix, quan s'afegeix la correcció entròpica,

l'energia d'aquest complex és superior a la dels reactius.

Els resultats que es presenten en la taula 4.3 amb el funcional BB1K segueixen la mateixa tendència que els resultats B3LYP (veure figura 4.3). Els confòrmers cinèticament més favorables són els mateixos amb els dos funcionals: **B<sub>ag</sub>**, **B<sub>ga</sub>** i **B'<sub>ag</sub>**.

El diagrama d'energia de Gibbs per a la reacció **1b**+**2b** amb el mètode BB1K es presenta en la figura 4.8. Aquest diagrama s'ha simplificat de manera que no apareixen els estats de transició de formació dels epòxids a partir dels confòrmers **gg** i **ga** perquè s'ha demostrat a nivell B3LYP que aquestes barreres són molt més altes que les reorganitzacions conformacionals i la formació de l'aldehid **7b**. També s'ha decidit no afegir la barrera d'interconversió entre les betaïnes **gg** i **ga**, atès que aquesta interconversió requereix una barrera molt baixa. De fet, es pot considerar que aquestes estructures (**B<sub>gg</sub>-B<sub>ga</sub>** i **B'<sub>gg</sub>-B'<sub>ga</sub>**) són les formes límit d'un únic confòrmer on la rotació al voltant de l'enllaç C-C és molt fàcil.



**Figura 4.8.** Diagrama d'energia de Gibbs (kcal mol<sup>-1</sup>) per a l'evolució dels confòrmers **B<sub>ga</sub>** i **B'<sub>ga</sub>** per a la reacció entre **1b** i **2b** a nivell BB1K/6-311+G(d,p)//BB1K/6-31G(d) en THF.

En la figura 4.8, s'observa com els confòrmers **Bga** i **Bag**, dos dels més favorables cinèticament, evolucionen fàcilment cap a l'epòxid **trans-3b**. L'altre confòrmer més estable, **B'ag**, evolucionaria cap a **B'ga** que al seu torn donaria lloc a l'aldehid **7b**. Cal esmentar en aquest punt que els resultats amb la base 6-31G(d) són diferents, ja que la formació de l'epòxid **cis-3b** és més favorable cinèticament que la formació de l'aldehid a partir de **B'ga**.

Aquests resultats continuen en desacord amb les evidències experimentals. Per aquesta raó, s'ha decidit estudiar el sistema real **1a+2a**.

### 4.3.2 Reacció 1a+2a

El sistema real és de mida molt gran i això significa un increment notable del cost computacional. Per una banda, no s'han pogut optimitzar les geometries en solució perquè seria massa costós, així que s'ha optat per optimitzar les geometries en fase gas i realitzar un càlcul puntual de l'energia en THF. Aquesta aproximació significa una evident introducció d'error. Per a la reacció entre **1b** i **2b**, s'han calculat les energies dels confòrmers betaínics optimitzant en THF i optimitzant en fase gas amb posterior càlcul puntual de l'energia en solució (taula 4.4). S'observa com realitzant un càlcul puntual sobre la geometria optimitzada en fase gas se subestima lleument l'estabilitat dels confòrmers respecte a l'optimització en THF. La desviació mitjana és de 0.9 kcal mol<sup>-1</sup> amb una desviació màxima d'1.6 kcal mol<sup>-1</sup> per al confòrmer **Bga** a nivell BB1K/6-31G(d).

A més, l'ús de sistemes grans està directament relacionat amb un increment del nombre de freqüències petites. Per a aquestes freqüències, l'aproximació de l'oscil·lador harmònic no és vàlida i, per tant, és d'esperar que les energies vibracionals i l'entropia siguin menys acurades en aquest cas. Per tant, la discussió del sistema real la realitzem en termes d'energia potencial.

Les barreres d'energia potencial de formació dels diferents confòrmers apareixen en la taula 4.5. Els confòrmers més favorables cinèticament són **Bag** i **B'gg**, només separats per 0.2 kcal mol<sup>-1</sup> amb la base 6-311+G(d,p). El confòrmer **Bag** era també el cinèticament més favorable per a la reacció entre **1b** i **2b**, malgrat que els altres eren **Bga** i **B'ag**.

Com succeeix amb la reacció model **1b+2b**, la interconversió entre els confòrmers **gg** i **ga** és molt accessible, raó per la qual els tractem com a un únic confòrmer. En

**Taula 4.4.** Comparació entre les energies potencials relatives ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) dels confòrmers betaínics a nivell BB1K/6-31G(d) optimitzant en fase gas amb posterior càlcul puntual en THF i optimitzant en THF per a la reacció entre **1b** i **2b**.

	fase gas	THF	Diferència
<b>Bgg</b>	-22.8	-23.7	+0.9
<b>Bga</b>	-21.8	-23.4	+1.6
<b>Bag</b>	-18.6	-18.8	+0.2
<b>B'gg</b>	-21.3	-22.6	+1.3
<b>B'ga</b>	-24.7	-25.6	+0.9
<b>B'ag</b>	-18.6	-19.0	+0.4

**Taula 4.5.** Barreres d'energia i energies de reacció ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) per a la formació dels confòrmers betaínics a nivell BB1K/6-311+G(d,p)//BB1K/6-31G(d) en THF<sup>a</sup> per a la reacció entre **1a** i **2a**.

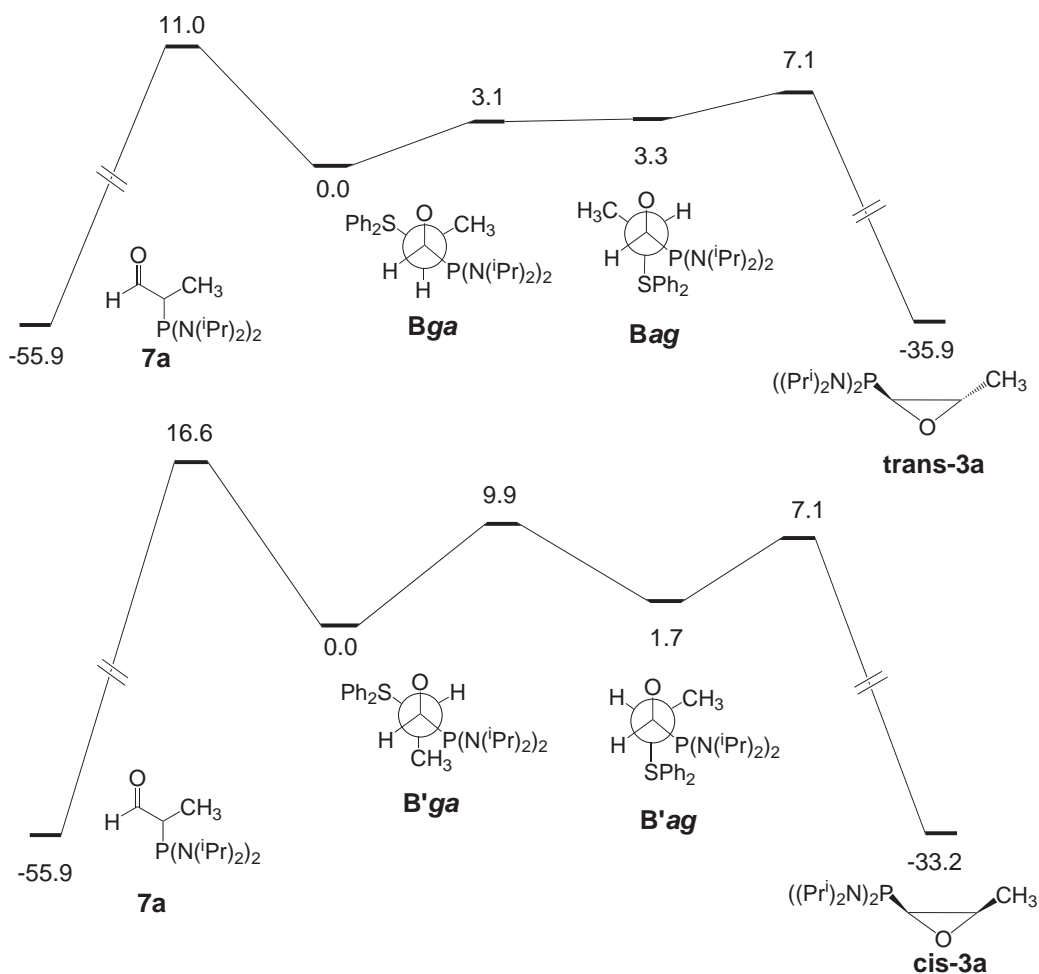
	$\Delta E^\ddagger$	$\Delta E$
<b>Bgg</b>	5.7	-8.9
<b>Bga</b>	7.2	-11.5
<b>Bag</b>	3.5	-8.2
<b>B'gg</b>	3.7	-13.5
<b>B'ga</b>	6.3	-11.5
<b>B'ag</b>	4.3	-9.7

<sup>a</sup>Geometries optimitzades  
en fase gas.

la figura 4.9, apareix el diagrama d'energia potencial per a l'evolució dels confòrmers **Bga** i **B'ga**. No s'han considerat els estats de transició de formació dels epòxids a partir dels confòrmers **gg** i **ga**, ja que, segons els resultats amb la reacció model, és d'esperar barreres més altes per a aquests processos que per a les interconversions entre els confòrmers i la formació de l'aldehid **7b**.

Cal comentar que el confòrmer **Bag** està per sobre en energia de l'estat de transició





**Figura 4.9.** Diagrama d'energia potencial ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) per a l'evolució dels confòrmers **Bga** i **B'ga** per a la reacció entre **1a** i **2a** a nivell BB1K/6-311+G(d,p)//BB1K/6-31G(d) en THF. Les geometries s'han obtingut en fase gas.

corresponent a la interconversió entre **Bga** i **Bag**. Això només succeeix amb els càlculs puntuals amb la base 6-311+G(d,p), perquè amb la base 6-31G(d) l'estat de transició està per sobre energèticament del confòrmer **Bag**.

El confòrmer cinèticament més estable, **Bag** evoluciona fàcilment cap a l'epòxid **trans-3a**. Per altra banda, **B'gg** es converteix en **B'ga** que després passa a **B'ag** arribant finalment a l'epòxid **cis-3a**. En cap cas, el camí cinèticament més favorable per a un confòrmer del sistema real porta cap a l'aldehid **7a**.

Així, el pas determinant de la velocitat del procés global és la formació de la betaïna, com també ho era a la reacció entre **1b** i **2b**. La betaïna **B** evoluciona cap a l'epòxid

*trans* i la **B'** cap a l'epòxid *cis*. No importa si el confórmer cinèticament més favorable és de tipus *gg*, *ga*, *ag*, el camí més accessible és sempre la formació de l'epòxid a partir dels confòrmers *ag*. Amb una diferència de només 0.2 kcal mol<sup>-1</sup> entre els confòrmers cinèticament més estables, **B<sub>ag</sub>** i **B'<sub>gg</sub>**, s'hauria d'esperar una barreja pràcticament 50:50 dels dos isòmers del producte. Aquest resultat sí que és consistent amb les observacions experimentals.

## 4.4 Conclusions

Hem vist que la reacció entre el bis(diisopropilamino)fosfinoaldehyd **1a** i l'ilur d'etilidifenilsulfoni **2a** porta a la formació d'una barreja d'oxirans *trans* i *cis* en una distribució 50:50 mitjançant una reacció d'epoxidació de tipus Corey-Chaykovsky. A partir del nostre estudi teòric, s'ha arribat a la conclusió que el pas determinant de la velocitat en tot aquest procés és la formació de l'intermedi betaínic. Cada diastereoisòmer de la betaïna porta cap a un epòxid determinat, la betaïna **B** cap a l'epòxid *trans* i la betaïna **B'** cap a l'epòxid *cis*. D'aquesta manera, l'estereoquímica dels productes ve determinada per aquesta primera etapa de formació de les betaïnes.

Tant els funcionals B3LYP com BB1K descriuen raonablement bé les barreres energètiques d'aquest primer pas. Ara bé, el funcional B3LYP subestima l'estabilitat de les betaïnes i l'energia de les barreres corresponents a la formació dels epòxids i del  $\beta$ -fosfinoaldehyd.

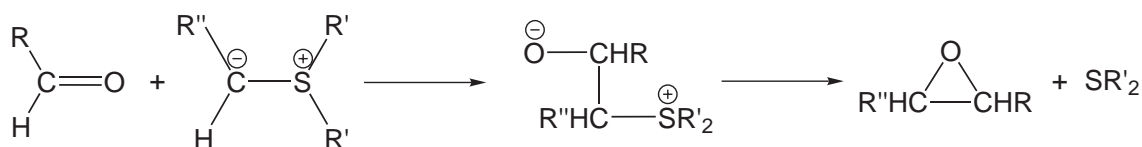
Aquestes consideracions ens han portat a l'estudi metodològic sobre els funcionals que millor descriuen aquest tipus de processos que presentem en el capítol següent.

# 5

## Comparació de funcionals per a reaccions d'ilurs de sofre amb aldehids i olefines

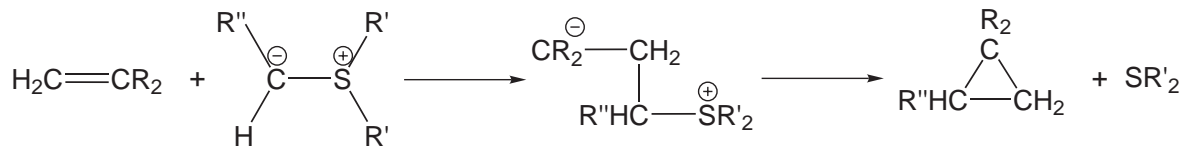
### 5.1 Introducció

En el capítol anterior, s'ha estudiat el mecanisme de formació d'oxirans fosforats a partir de l'addició d'un ilur de sofre a un fosfinoaldehyd. És un exemple de com l'addició d'ilurs de sofre a aldehids (esquema 5.1) és una manera atractiva d'aconseguir epòxids amb una funcionalització determinada. A més, en aquest estudi ens hem trobat amb problemes amb el mètode de càlcul, atès que el funcional B3LYP subestima les barreres de reacció per a la segona etapa d'aquest procés.



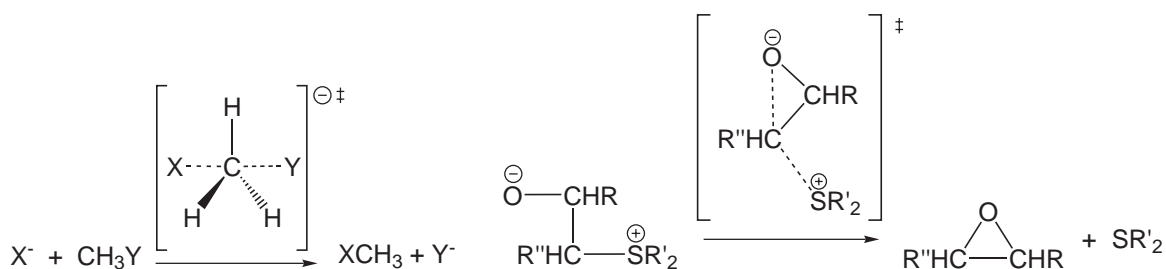
Esquema 5.1

L'addició d'ilurs de sofre a olefines (esquema 5.2) és també una reacció coneguda per a l'obtenció de ciclopropans funcionalitzats. Per aquesta raó, s'han realitzat diversos estudis d'aquest tipus de reaccions d'epoxidació i ciclopropanació [154–159].



**Esquema 5.2**

Aquestes dues reaccions segueixen el mateix mecanisme que consisteix en dos passos. Primer, es forma una betaïna i, a partir de l'eliminació del grup tioèter i la formació d'un enllaç C-O o C-C, s'arriba al cicle final de tres baules. L'estat de transició d'aquesta segona etapa és similar a una reacció  $S_N2$ , ja que implica dos parells d'electrons deslocalitzats al voltant de tres centres (veure figura 5.1). La tendència de molts funcionals GGA i fins i tot híbrids com B3LYP a subestimar les barreres de reaccions  $S_N2$  és coneguda [69, 162–165, 167–178].



**Figura 5.1.** Comparació entre l'estat de transició d'una reacció  $S_N2$  (esquerra) amb l'estat de transició d'una reacció d'epoxidació tipus Corey-Chaykovsky (dreta).

En el nostre estudi sobre la formació d'oxirans fosforats, s'ha pogut comprovar com el funcional proposat per Truhlar, BB1K, amb un 42% de bescanvi exacte, dona millors resultats que el funcional B3LYP. En aquest capítol, la nostra intenció és ampliar aquesta comparació a més funcionals, entre GGA, meta-GGA i híbrids, per a dues reaccions entre un ilur de sofre model amb formaldehid i 1,1-dicianoetilè. El mètode de referència emprat torna a ser el mètode multinivell CBS-QB3. També s'ha realitzat un estudi previ amb els mateixos funcionals DFT i el mètode CBS-QB3 amb quatre

reaccions  $S_N2$ .

## 5.2 Detalls computacionals

Tot els punts estacionaris s'han calculat usant el mètode multinivell CBS-QB3 [98]. Cal recordar que aquest mètode consisteix en una primera optimització de la geometria i càlcul de freqüències a nivell B3LYP/6-311G(d,p) amb posteriors càlculs puntuals de l'energia amb diferents mètodes post-Hartree-Fock: CCSD(T) [39, 41], MP4(SDQ) i MP2 [35], incloent una extrapolació a base completa amb el mètode MP2. És un mètode que ha estat usat per molts autors com a mètode de referència per a l'estudi de diversos tipus de reaccions [164, 175, 179–185]. Hom pot destacar el treball de Martin i col·laboradors que han comparat la capacitat de CBS-QB3 amb altres mètodes multinivell per descriure barreres energètiques [186].

Un cop obtingudes les geometries a nivell B3LYP/6-311G(d,p), s'han realitzat càlculs puntuals de l'energia amb diversos funcionals de la densitat (taula 5.1) i MP2 usant una base de Pople gran: 6-311++G(2df,2pd).

**Taula 5.1.** Recull dels funcionals emprats.

	Tipus	Bescanvi	Correlació	% $E_x^{exact}$	Ref.
BLYP	GGA	Becke88	LYP	-	[49, 50]
B3LYP	GGA híbrid	Becke88	LYP	20%	[49, 50, 63, 64]
BB1K	meta-GGA híbrid	Becke88	B95	42%	[49, 56, 66]
BHandHLYP	GGA híbrid	Becke88	LYP	50%	[49, 50, 62]
OLYP	GGA	OPTX	LYP	-	[50, 55]
OPBE	GGA	OPTX	PBE <sub>c</sub>	-	[53–55]
PBEPBE	GGA	PBE <sub>x</sub>	PBE <sub>c</sub>	-	[53, 54]
PBE1PBE	GGA híbrid	PBE <sub>x</sub>	PBE <sub>c</sub>	25%	[53, 54, 73]
TPSSTPSS	meta-GGA	TPSS <sub>x</sub>	TPSS <sub>c</sub>	-	[61]
TPSSh	meta-GGA híbrid	TPSS <sub>x</sub>	TPSS <sub>c</sub>	10%	[61]
HCTH/407	GGA	HTCH/407	HCTH/407	-	[77]
M05-2X	meta-GGA híbrid	M05-2X	M05-2X	56%	[80]

D'aquesta manera, s'han provat 12 funcionals en total entre GGA, meta-GGA i híbrids.

S'ha calculat també la coordenada de reacció intrínseca (IRC, *Intrinsic Reaction Coordinate*) [187,188] per a les reaccions d'epoxidació i ciclopropanació a nivell B3LYP/6-311G(d,p). S'han recalculat determinats punts escollits al llarg del camí de reacció amb els diferents mètodes.

Els càlculs s'han realitzat amb el programa Gaussian 03, amb l'excepció d'aquells amb el mètode M05-2X on s'ha emprat una versió modificada del paquet NWChem.

## 5.3 Resultats i discussió

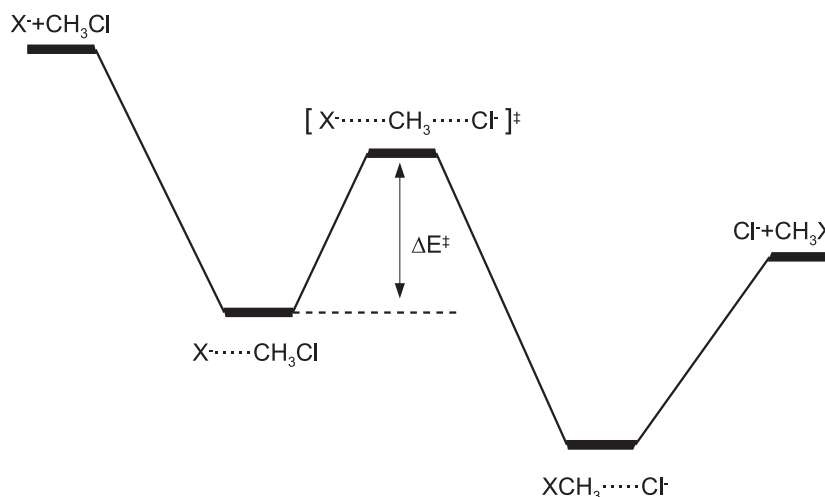
### 5.3.1 Reaccions $S_N2$

Abans d'estudiar les reaccions d'epoxidació i ciclopropanació, s'ha volgut analitzar el comportament dels funcionals escollits i el mètode de referència CBS-QB3 davant de diferents reaccions  $S_N2$ . Així, s'han escollit 4 reaccions  $S_N2$  entre  $\text{CH}_3\text{Cl}$  i els anions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{HS}^-$  i  $\text{N}_3^-$ , és a dir, una reacció simètrica i les altres no simètriques amb anions d'un a tres àtoms.

En la figura 5.2, es mostra esquemàticament el perfil d'energia per a aquest tipus de reaccions. S'ha calculat la barrera central  $\Delta E^\ddagger$  amb els diferents mètodes a partir de l'estructura de l'estat de transició obtinguda a nivell CBS-QB3. Les geometries s'han optimitzat usant una base 6-31+G(d,p) perquè és necessari incloure funcions difoses per localitzar correctament els estats de transició de les reaccions no simètriques.

En la taula 5.2, es presenten les barreres d'energia potencial als diferents nivell de càlcul CBS-QB3. Aquests resultats es poden comparar amb els recopilats per Swart i col·laboradors [178] per a la reacció simètrica i la reacció amb  $\text{F}^-$ . Així, les barreres recopilades per aquests autors es troben en un interval entre 12.9-13.5 kcal mol<sup>-1</sup> per a la reacció simètrica i de 2.0-3.7 kcal mol<sup>-1</sup> per a la reacció amb  $\text{F}^-$ . Els resultats CBS-QB3 es troben entre aquest interval de valors. D'altra banda, Parthiban i col·laboradors [164] també van calcular les barreres d'aquestes dues reaccions amb el mètode multinivell W1'. Els seus resultats semblen indicar que el mètode CBS-QB3 subestima lleument aquestes barreres (entre 0.5 i 0.6 kcal mol<sup>-1</sup>).

Per a la reacció simètrica, s'ha calculat la barrera energètica a nivell CCSD(T) usant bases de Dunning cc-pVQZ [189] i aug-cc-pVTZ [190] extrapolant a base completa



**Figura 5.2.** Representació esquemàtica del diagrama d'energia potencial per a les reaccions  $S_N2$  entre  $\text{CH}_3\text{Cl}$  i  $\text{X}^-$ .

**Taula 5.2.** Barreres d'energia potencial ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) per a les reaccions  $S_N2$  entre  $\text{X}^-$  i  $\text{CH}_3\text{Cl}$  calculades als diferents passos del càlcul CBS-QB3 i diferents càlculs d'alt nivell.

Nivell de càlcul	X			
	Cl	F	HS	$\text{N}_3$
MP2/6-31+G(d')	17.4	4.7	11.5	16.1
MP2/6-31+G(d,p)	18.0	5.2	12.3	17.3
MP2/6-311++G(2df,2p) <sup>a</sup>	14.9	3.2	9.6	13.3
MP4SDQ/6-31+G(d')	16.8	4.2	11.3	16.2
MP4SDQ/6-31+G(d,p)	17.6	4.6	12.2	17.4
CCSD(T)/6-31+G(d')	15.3	3.7	9.6	14.3
CBS-QB3	13.1	2.3	8.0	11.5

<sup>a</sup>Les funcions de polarització per a Cl i S són 3df.

segons l'equació 5.1 [191]:

$$E_{BC} = \frac{E_X X^3 - E_Y Y^3}{X^3 - Y^3} \quad (5.1)$$

On  $X$  i  $Y$  són els nombres cardinals de la base. Per a una base cc-pVQZ,  $X$  és

4 (cc-pVXZ) i  $Y$  és 3 (cc-pVYZ=cc-pVTZ) i per a aug-cc-pVTZ  $X$  és 3 i  $Y$  2. Els resultats obtinguts són de 13.1 i 13.2 kcal mol<sup>-1</sup> per a la base cc-pVQZ i aug-cc-pVTZ respectivament, en bon acord amb els resultats CBS-QB3.

La taula 5.3 mostra les diferents barreres de reacció calculades amb els diferents mètodes i l'error respecte a CBS-QB3. S'observa com els funcionals que inclouen un percentatge més gran de bescanvi exacte són els que descriuen millor la barrera: BB1K (42%), BHandHLYP (50%) i M05-2X (56%). Entre els funcionals GGA, sense bescanvi exacte, OPBE és el que dona els millors resultats, amb un error absolut mitjà de només 1.2 kcal mol<sup>-1</sup>. Cal remarcar també el bon comportament del funcional PBE1PBE, malgrat incloure només un 25% de bescanvi exacte. Per altra banda, s'observa clarament la coneguda tendència a subestimar les barreres de tots els mètodes, amb l'excepció de BB1K i MP2 que les sobreestimen. Aquests resultats indiquen que s'obtenen els millors resultats amb el funcional BHandHLYP. Tanmateix, considerant que CBS-QB3 pot subestimar lleument les barreres (entre 0.5-0.6 kcal mol<sup>-1</sup>) segons els resultats de Parthiban i col·laboradors, BB1K seria probablement la millor opció.

La reacció  $S_N2$  simètrica és un cas clar on els electrons estan deslocalitzats i, per tant, és d'esperar que els funcionals GGA descriguin pitjor aquesta barrera que aquells que contenen bescanvi exacte. Amb la intenció de quantificar el grau de deslocalització dels estats de transició, definim un índex de localització,  $\alpha$  (equació 5.2), calculat a partir dels índexs de Wiberg [192],  $B$ , de l'enllaç que es trenca, C-Cl, i de l'enllaç que es forma X-C. Els índexs de Wiberg s'obtenen a partir del mètode d'orbitals d'enllaç naturals (NBO).

$$\alpha = \frac{B_{C-Cl} - B_{X-C}}{B_{C-Cl} + B_{X-C}} \quad (5.2)$$

Els paràmetres geomètrics més importants així com els índexs de Wiberg i l'índex de localització  $\alpha$  per a cada estat de transició es presenten en la taula 5.4. La reacció simètrica presenta un índex de localització de 0, atès que es tracta d'un estat de transició on els electrons estan deslocalitzats entre els tres nuclis. És el cas on el bescanvi exacte és més important, raó per la qual BHandHLYP i BB1K són els únics funcionals que proporcionen un error per sota d'1 kcal mol<sup>-1</sup>, seguits per M05-2X. La reacció amb F<sup>-</sup> és la que presenta l'estat de transició més asincrònic, més localitzat, malgrat tot, no serveix com a bon exemple ja que aquesta reacció té una barrera molt baixa i els errors petits signifiquen errors relatius grans: 1 kcal mol<sup>-1</sup> equival a un 43% de la barrera CBS-QB3. El segon estat de transició més localitzat correspon a la reacció amb N<sub>3</sub><sup>-</sup>,



**Taula 5.3.** Barreres d'energia potencial (kcal mol<sup>-1</sup>) per a reaccions S<sub>N</sub>2 entre X<sup>-</sup> i CH<sub>3</sub>Cl calculades amb diferents mètodes.<sup>a</sup>

Mètode	X <sup>-</sup>								E.A.M. <sup>b</sup>
	Cl		F		HS		N <sub>3</sub>		
CBS-QB3	13.1	(0.0)	2.3	(0.0)	8.0	(0.0)	11.5	(0.0)	0.0
BLYP	5.3	(-7.8)	-1.0	(-3.3)	1.0	(-7.0)	4.9	(-6.6)	6.2
B3LYP	8.8	(-4.3)	0.4	(-1.9)	4.2	(-3.8)	8.2	(-3.3)	3.3
BB1K	13.5	(+0.4)	2.5	(+0.2)	8.4	(+0.4)	12.7	(+1.2)	0.6
BHandHLYP	12.6	(-0.5)	2.0	(-0.3)	8.0	(0.0)	11.8	(+0.3)	0.3
OLYP	9.6	(-3.5)	0.8	(-1.5)	4.7	(-3.3)	9.3	(-2.2)	2.6
OPBE	11.3	(-1.8)	1.6	(-0.7)	6.1	(-1.9)	11.0	(-0.5)	1.2
PBEPBE	7.0	(-6.1)	-0.2	(-2.5)	2.4	(-5.6)	6.2	(-5.3)	4.9
PBE1PBE	11.1	(-2.0)	1.5	(-0.8)	6.2	(-1.8)	10.3	(-1.2)	1.5
TPSSTPSS	5.4	(-7.6)	-1.3	(-3.6)	1.2	(-6.8)	4.6	(-6.9)	6.2
TPSSh	7.2	(-5.9)	-0.5	(-2.8)	2.9	(-5.1)	6.4	(-5.1)	4.7
HCTH/407	10.0	(-3.1)	1.0	(-1.3)	5.3	(-2.7)	9.4	(-2.1)	2.3
M05-2X	11.7	(-1.4)	1.7	(-0.6)	6.8	(-1.2)	10.6	(-0.9)	1.0
MP2	15.1	(+2.0)	3.6	(+1.3)	9.7	(+1.7)	14.2	(+2.7)	1.9

<sup>a</sup>Entre parèntesis error respecte a CBS-QB3. Geometries a nivell B3LYP/6-31+G(d,p).

<sup>b</sup>Error absolut mitjà respecte a CBS-QB3.

que presenta una  $\alpha = 0.18$  i una barrera comparable a la reacció simètrica. En aquest cas, s'observa com OPBE o PBE1PBE (només 25% de bescanvi exacte) presenten també errors petits. De totes formes, els funcionals amb més bescanvi són els que donen millor resultats per a les quatre reaccions S<sub>N</sub>2 estudiades.

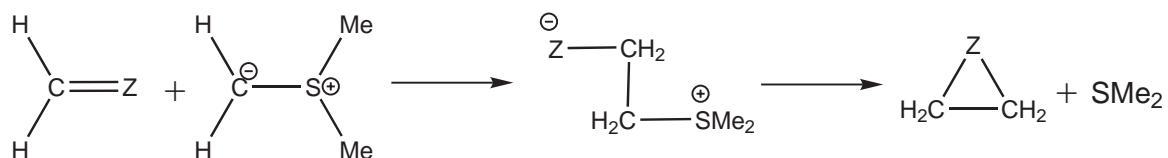
Com hem comentat, aquest estudi de les reaccions S<sub>N</sub>2 és només un pas preliminar a l'estudi de les reaccions entre l'ilur de sofre amb formaldehid i 1,1-dicianoetilè que són l'objectiu d'aquest capítol.

**Taula 5.4.** Paràmetres geomètrics (Å), índexs d'enllaç i índexs de localització per als estats de transició de les reaccions  $S_N2$   $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{X}^-$ .

X	$R_{X-\text{Cl}}$	$R_{C-\text{Cl}}$	$B_{X-C}$	$B_{C-\text{Cl}}$	$\alpha$
Cl	2.36	2.36	0.48	0.48	0.00
F	2.15	2.10	0.32	0.64	0.33
HS	2.62	2.23	0.43	0.55	0.13
$\text{N}_3$	2.13	2.29	0.36	0.52	0.18

### 5.3.2 Reaccions d'ilur de sofre amb formaldehid i 1,1-dicianoetilè

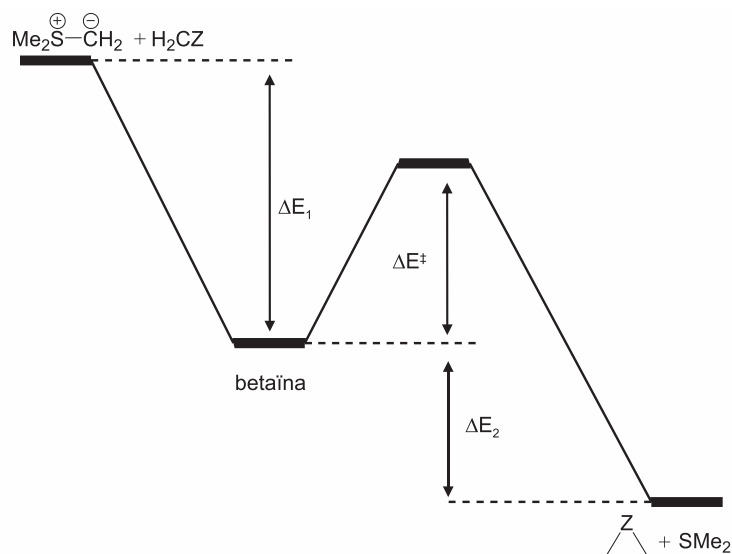
S'han estudiat les dues reaccions de l'ilur de sofre model  $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{CH}_2$  amb formaldehid i 1,1-dicianoetilè. La reacció entre l'ilur de sofre i el formaldehid ( $Z=\text{O}$ ) o 1,1-dicianoetilè ( $Z=\text{C}(\text{CN}_2)$ ) es mostra en l'esquema 5.3. El primer pas d'aquestes reaccions consisteix en la formació d'una betaïna. Existeixen dos confòrmers betaïnics, en disposició *anti* i *gauche*, malgrat que en fase gas només és estable el confòrmer *gauche*. Com que el nostre estudi es realitza en fase gas, l'únic confòrmer considerat és el *gauche* que evoluciona cap a l'epòxid o el ciclopropà.



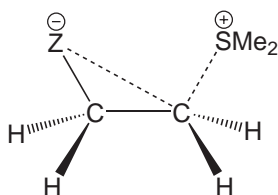
**Esquema 5.3**

En la figura 5.3, apareix el diagrama d'energia potencial de tot el procés. Les tres variacions d'energia potencial sobre les que centrarem l'estudi són l'energia de formació de la betaïna,  $\Delta E_1$ , la barrera d'energia potencial de formació del producte,  $\Delta E^\ddagger$ , i l'energia de formació del productes a partir de la betaïna,  $\Delta E_2$ . L'estat de transició de formació del producte està representat esquemàticament en la figura 5.4.

Els resultats obtinguts amb els diferents mètodes i els errors respecte a CBS-QB3 es presenten en la taula 5.5 per a la reacció entre l'ilur i el formaldehid. Els mètodes



**Figura 5.3.** Representació esquemàtica del diagrama d'energia potencial per a les reaccions de l'ilur de sofre amb formaldehid ( $Z=O$ ) o 1,1-dicianoetilè ( $Z=C(CN)_2$ ).



**Figura 5.4.** Representació esquemàtica de l'estat de transició corresponent a la formació de l'epòxid ( $Z=O$ ) o del ciclopropà ( $Z=C(CN)_2$ ).

que descriuen millor  $\Delta E_1$  són PBE1PBE, PBE1PBE i MP2, amb errors menors d'1 kcal mol<sup>-1</sup>, seguits de TPSSh, TPSSTPSS, M05-2X i BB1K amb errors d'entre 1 i 2 kcal mol<sup>-1</sup>. Els funcionals GGA OLYP, BLYP i HCTH/407 són els que pitjor descriuen l'estabilitat de la betaïna. Per altra banda, els millors resultats per a la barrera de la segona etapa de la reacció s'obtenen amb els funcionals BB1K, BHandHLYP i, sobretot, PBE1PBE. S'ha de destacar que BLYP descriu francament malament aquesta barrera, subestimant-la en 12.6 kcal mol<sup>-1</sup>, i com la incorporació de bescanvi exacte fa millorar substancialment els resultats. Finalment, per a la formació de productes,  $\Delta E_2$ , els mètodes que tenen millor comportament són MP2, PBE1PBE i PBE1PBE i els pitjors HCTH/407 i OLYP. Així, considerant les tres energies, és PBE1PBE el funcional que

descriu millor el procés, seguit del funcional de Truhlar M05-2X. Ara bé, sent el nostre punt d'interès les barreres, els funcionals BB1K i BHandHLYP descriuen la barrera millor que M05-2X. És a dir, bàsicament són aquells funcionals amb més bescanvi exacte els que descriuen millor la barrera amb l'excepció de PBE1PBE.

**Taula 5.5.** Energies de reacció i barrera d'energia potencial ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) per a la reacció entre l'ilur de sofre i el formaldehid calculades amb diferents mètodes.<sup>a</sup>

Mètode	$\Delta E_1$		$\Delta E^\ddagger$		$\Delta E_2$		E.A.M. <sup>b</sup>
CBS-QB3	-20.2	(0.0)	36.2	(0.0)	-15.9	(0.0)	0.0
BLYP	-11.3	(+8.9)	23.6	(-12.6)	-20.9	(-5.0)	8.8
B3LYP	-13.3	(+6.9)	29.7	(-6.6)	-22.0	(-6.1)	6.5
BB1K	-18.6	(+1.6)	37.9	(+1.7)	-22.8	(-6.9)	3.4
BHandHLYP	-14.2	(+6.0)	35.5	(-0.7)	-24.6	(-8.6)	5.1
OLYP	-9.9	(+10.3)	28.3	(-7.9)	-25.8	(-9.9)	9.4
OPBE	-15.9	(+4.3)	33.8	(-2.4)	-23.2	(-7.3)	4.7
PBEPBE	-20.9	(-0.7)	29.8	(-6.4)	-14.1	(+1.8)	3.0
PBE1PBE	-21.1	(-0.8)	36.1	(-0.1)	-17.7	(-1.8)	0.9
TPSSTPSS	-18.8	(+1.4)	28.0	(-8.2)	-19.4	(-3.5)	4.4
TPSSh	-18.9	(+1.3)	30.6	(-5.6)	-20.4	(-4.5)	3.8
HCTH/407	-10.6	(+9.7)	28.2	(-8.0)	-25.0	(-9.1)	8.9
M05-2X	-21.7	(-1.5)	38.7	(+2.5)	-18.9	(-3.0)	2.3
MP2	-21.0	(-0.8)	43.3	(+7.1)	-15.1	(+0.8)	2.9

<sup>a</sup>Entre parèntesis error respecte a CBS-QB3. Geometries a nivell B3LYP/6-311G(d,p).

<sup>b</sup>Error absolut mitjà respecte a CBS-QB3.

Per altra banda, per a la reacció amb 1,1-dicianoetilè (taula 5.6), els únics mètodes que descriuen la formació de la betaïna amb un error menor a  $2 \text{ kcal mol}^{-1}$  són PBEBPE, BB1K i TPSSh. PBE1PBE és el funcional que dona una barrera més semblant a la CBS-QB3 i l'únic que dona un error per sota d' $1 \text{ kcal mol}^{-1}$  atès que tant BB1K com BHandHLYP i M05-2X presenten errors superiors a les  $2 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Tot i això, la resta de mètodes proporcionen errors més grans. Així, per exemple, el següent funcional amb menys error després de BB1K, TPSSh, descriu la barrera amb un error de  $4.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ . De nou és BLYP el funcional que subestima la barrera més acusadament. Els

funcionals PBE1PBE i TPSSTPSS són els que descriuen millor l'energia de formació de productes a partir de la betaïna en comparació amb el resultat CBS-QB3. Torna a ser el funcional de Perdew PBE1PBE aquell que millor es comporta per a tot aquest procés, seguit de BB1K i TPSSh. A la llum d'aquests resultats, els funcionals GGA BLYP, HCTH/407 i OLYP demostren molt poca precisió en la descripció d'aquest mecanisme, tant per a l'epoxidació com per a la ciclopropanació.

**Taula 5.6.** Energies de reacció i barrera d'energia potencial ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) per a la reacció entre l'ilur de sofre i 1,1-dicianoetilè calculades amb diferents mètodes.<sup>a</sup>

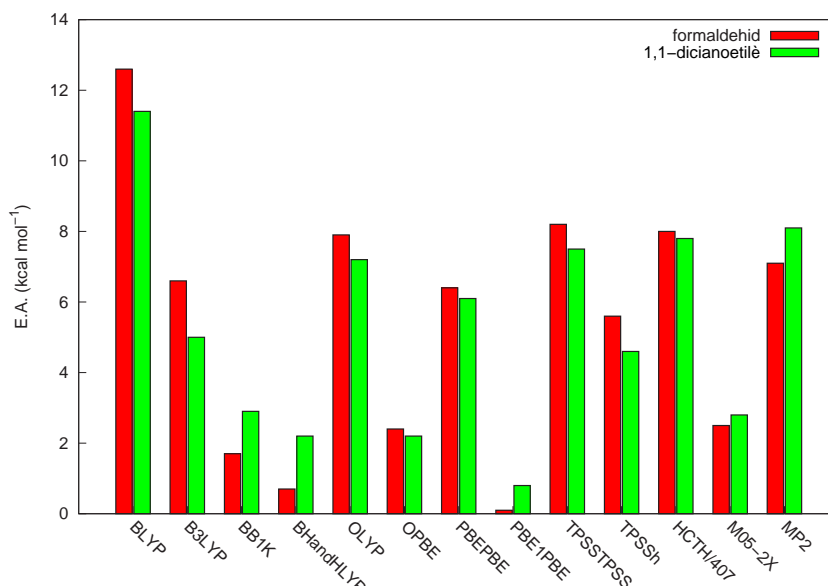
Mètode	$\Delta E_1$		$\Delta E^\ddagger$		$\Delta E_2$		E.A.M. <sup>b</sup>
CBS-QB3	-31.8	(0.0)	29.3	(0.0)	-18.2	(0.0)	0.0
BLYP	-21.1	(+10.7)	17.9	(-11.4)	-20.6	(-2.4)	8.2
B3LYP	-25.4	(+6.4)	24.3	(-5.0)	-21.4	(-3.2)	4.9
BB1K	-33.1	(-1.4)	32.2	(+2.9)	-22.0	(-3.8)	2.7
BHandHLYP	-29.0	(+2.8)	31.5	(+2.2)	-23.2	(-5.0)	3.3
OLYP	-20.0	(+11.8)	22.1	(-7.2)	-26.6	(-8.4)	9.1
OPBE	-27.0	(+4.8)	27.1	(-2.2)	-24.4	(-6.2)	4.4
PBEPBE	-32.2	(-0.5)	23.2	(-6.1)	-14.1	(+4.1)	3.6
PBE1PBE	-34.9	(-3.1)	30.1	(+0.8)	-17.1	(+1.1)	1.7
TPSSTPSS	-28.7	(+3.0)	21.8	(-7.5)	-19.0	(-0.8)	3.8
TPSSh	-30.0	(+1.8)	24.7	(-4.6)	-19.9	(-1.7)	2.7
HCTH/407	-22.4	(+9.4)	21.5	(-7.8)	-24.9	(-6.7)	8.0
M05-2X	-37.1	(-5.3)	32.1	(+2.8)	-16.5	(+1.7)	3.3
MP2	-34.8	(-3.0)	37.4	(+8.1)	-17.2	(+1.0)	4.0

<sup>a</sup>Entre parèntesis error respecte a CBS-QB3. Geometries a nivell B3LYP/6-311G(d,p).

<sup>b</sup>Error absolut mitjà respecte a CBS-QB3.

Ens centrem ara només en la barrera d'energia potencial del segon pas d'aquesta reacció. En la figura 5.5, es troba una comparació de l'error absolut per a les barreres de les dues reaccions.

S'observa com l'error absolut és sempre més gran per a l'epoxidació que per a la ciclopropanació amb l'excepció dels funcionals que contenen una major quantitat de bescanvi exacte (BB1K, BHandHLYP, M05-2X) i PBE1PBE. Pot pensar-se que és lògic



**Figura 5.5.** Comparació entre els errors absoluts respecte a CBS-QB3 de les barreres d'energia potencial del segon pas de les reaccions de l'ilur de sofre amb formaldehid i 1,1-dicianoetilè calculades amb diferents mètodes.

obtenir errors absoluts més grans per a la reacció d'epoxidació, atès que la barrera CBS-QB3 és més gran per a l'epoxidació que per a la ciclopropanació (36.2 i 29.3 kcal mol<sup>-1</sup> respectivament). No obstant això, els funcionals amb més bescanvi exacte i PBE1PBE donen millors resultats per a l'epoxidació. Analitzant els diferents errors relatius (E.R.) que apareixen en la taula 5.7, hom pot comprovar que l'error relatiu de la barrera és sempre més gran per a la ciclopropanació que per a l'epoxidació amb l'excepció del funcional B3LYP. La diferència entre els errors relatius de cada reacció per a un mètode determinat no és massa gran, tot i que els funcionals BB1K, BHandHLYP, PBE1PBE i M05-2X, sí que presenten un error relatiu clarament més petit per a l'epoxidació. És a dir, ja sigui analitzant els errors absoluts o els errors relatius, s'observa com aquests funcionals descriuen millor la barrera de la reacció d'epoxidació.

Aquest comportament es pot relacionar amb el grau de deslocalització dels estats de transició que mesurem, novament, amb l'índex de localització (equació 5.3). Els paràmetres geomètrics i els índexs calculats es troben en la taula 5.8.

$$\alpha = \frac{B_{S-C} - B_{C-Z}}{B_{S-C} + B_{C-Z}} \quad (5.3)$$

L'estat de transició per a la reacció d'epoxidació està clarament més deslocalitzat.

**Taula 5.7.** Errors relatius (%) per a les barreres de la reacció de l'ilur de sofre amb formaldehid ( $Z=O$ ) i 1,1-dicianoetilè ( $Z=C(CN)_2$ ).

mètode	Z	
	O	C(CN) <sub>2</sub>
BLYP	34.8	38.9
B3LYP	18.0	17.1
BB1K	4.7	9.9
BHandHLYP	1.9	7.5
OLYP	21.8	24.6
OPBE	6.6	7.5
PBEPBE	17.7	20.8
PBE1PBE	0.3	2.7
TPSSTPSS	22.7	25.6
TPSSh	15.5	15.7
HCTH/407	22.1	26.6
M05-2X	6.9	9.6
MP2	19.6	27.6

**Taula 5.8.** Paràmetres geomètrics (Å), índexs d'enllaç i índexs de localització per als estats de transició de les reaccions entre l'ilur de sofre i formaldehid ( $Z=O$ ) i 1,1-dicianoetilè ( $Z=C(CN)_2$ ).

Z	$R_{C-Z}$	$R_{S-C}$	$B_{C-Z}$	$B_{S-C}$	$\alpha$
O	2.09	2.51	0.41	0.44	0.03
C(CN) <sub>2</sub>	2.33	2.56	0.28	0.44	0.22

Per tant, els funcionals amb més bescanvi exacte i PBE1PBE donen millors resultats per a la reacció amb l'estat de transició més deslocalitzat. Amb l'objectiu d'estudiar aquesta relació entre la quantitat de bescanvi exacte i la qualitat en la descripció de les barreres energètiques, s'ha variat el bescanvi exacte de diferents funcionals de 0 a 70% usant l'expressió de la connexió adiabàtica (equacio 5.4). Els funcionals escollits (DF)

són BLYP, PBEPBE i BB95. Així, aquesta expressió inclou BHandHLYP ( $a_1 = 0.5$ ), PBE1PBE ( $a_1 = 0.25$ ), B1B95 ( $a_1 = 0.28$ ) i BB1K ( $a_1 = 0.42$ ).

$$E_{xc} = E_{xc}^{DF} + a_1 (E_x^{exacte} - E_x^{DF}) \quad (5.4)$$

D'aquesta manera, s'han calculat les barreres d'energia potencial per a les dues reaccions i l'error absolut (E.A.) respecte a CBS-QB3 variant el bescanvi exacte d'aquestes tres famílies de funcionals. Els resultats es mostren en la figura 5.6.

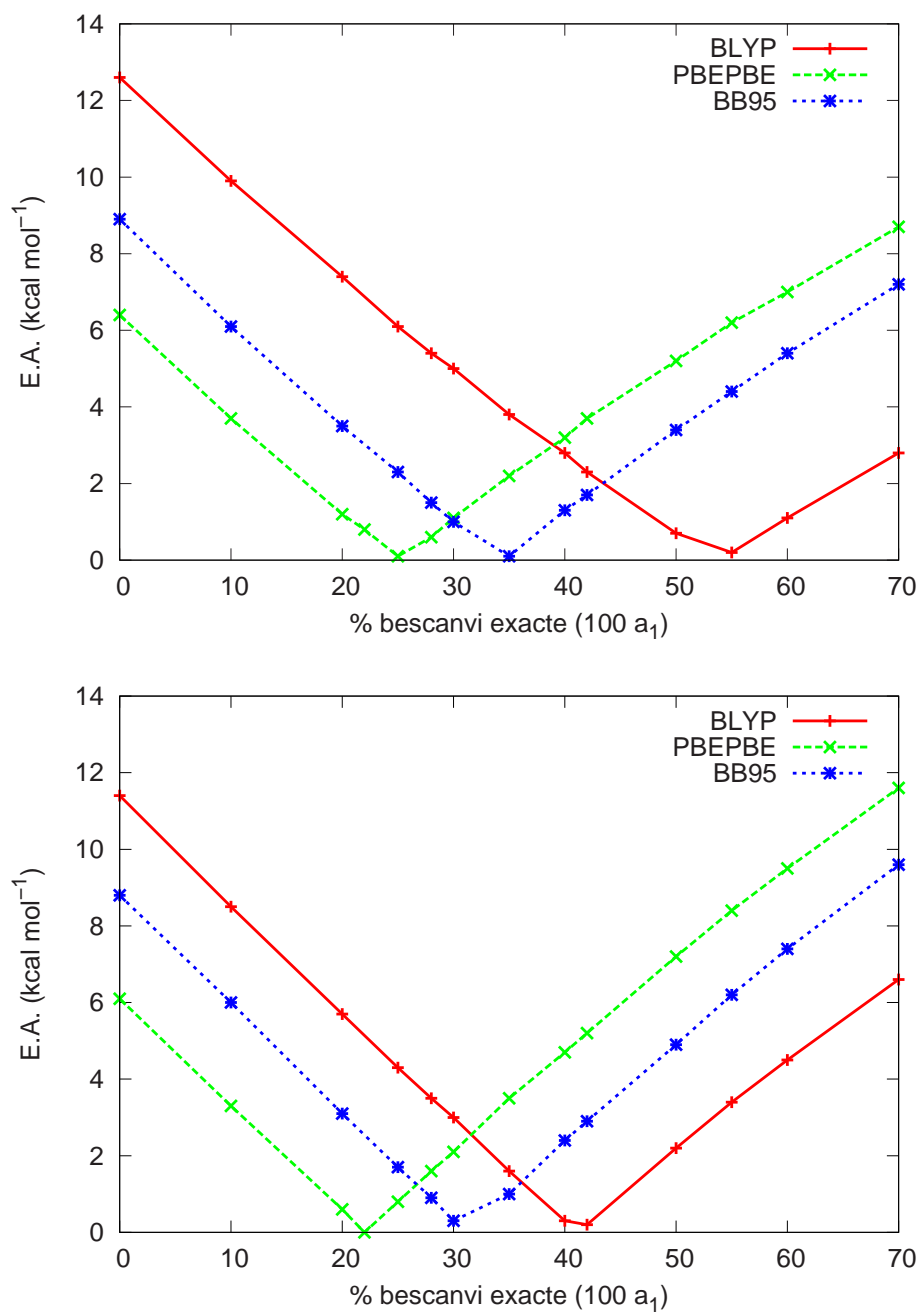
Respecte al funcional BLYP, s'observa com la necessitat d'introduir bescanvi exacte per aconseguir una determinada exactitud (per exemple, un error d'1 kcal mol<sup>-1</sup>) varia d'una reacció a una altra en un 10%. Així, per a l'epoxidació cal al voltant d'un 55% de bescanvi exacte mentre que per a la ciclopropanació només amb un 40% ja és suficient.

BB95 requereix menys intercanvi exacte que BLYP. Per a la reacció de ciclopropanació, s'obté el millor resultat amb un 35% de bescanvi exacte, mentre que, per a la ciclopropanació, cal un 30% de bescanvi. Compartint el mateix funcional de bescanvi, Becke88, la quantitat de bescanvi exacte necessària per obtenir bons resultats varia en funció del funcional de correlació, LYP o B95.

Finalment, respecte al funcional PBEPBE, s'observa una menor variació del bescanvi exacte entre les dues reaccions. Així, amb un 21% de bescanvi exacte s'obté un error menor d'1 kcal mol<sup>-1</sup> per a la reacció d'epoxidació i amb un 18% per a la ciclopropanació. Els errors més baixos que es poden veure en la figura 5.6 corresponen al 25% i 22% de bescanvi per a l'epoxidació i la ciclopropanació respectivament. En les taules 5.5 i 5.6, es pot comprovar com PBE1PBE és el funcional que millor descriu les barreres i, com semblen indicar aquests resultats, això pot ser degut al fet que amb un 25% de bescanvi exacte aquest funcional dóna bons resultats sense tenir tanta importància el grau de localització de l'estat de transició.

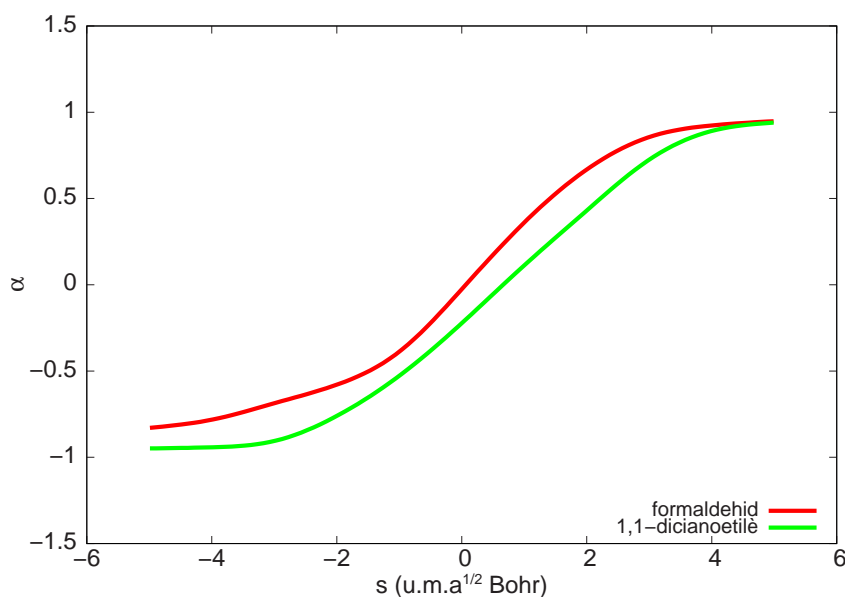
En relació a aquest tipus de reaccions, Aggarwal i col·laboradors publicaren un treball on s'estudia la reacció entre el benzalhid i un ilur d'amoni usant el mètode B3LYP [157]. Per a una reacció model, van verificar que els resultats obtinguts amb B3LYP són comparables a aquells obtinguts amb el mètode multinivell G2. Prenent la geometria de l'estat de transició d'aquest procés, hem obtingut un índex de localització de 0.28. Aquest índex correspon a un estat de transició més localitzat que els estats de transició de les dues reaccions model que tractem en aquest estudi i això explicaria que s'obtinguin resultats acceptables amb el funcional B3LYP que només conté un 20% de bescanvi exacte.





**Figura 5.6.** Error absolut respecte a CBS-QB3 per a les barreres d'energia potencial del segon pas de les reaccions de ilur de sofre amb formaldehid (a dalt) i 1,1-dicianoetilè (a baix) calculades amb els mètodes BLYP, BB95 i PBPBE canviant el percentatge de bescanvi exacte.

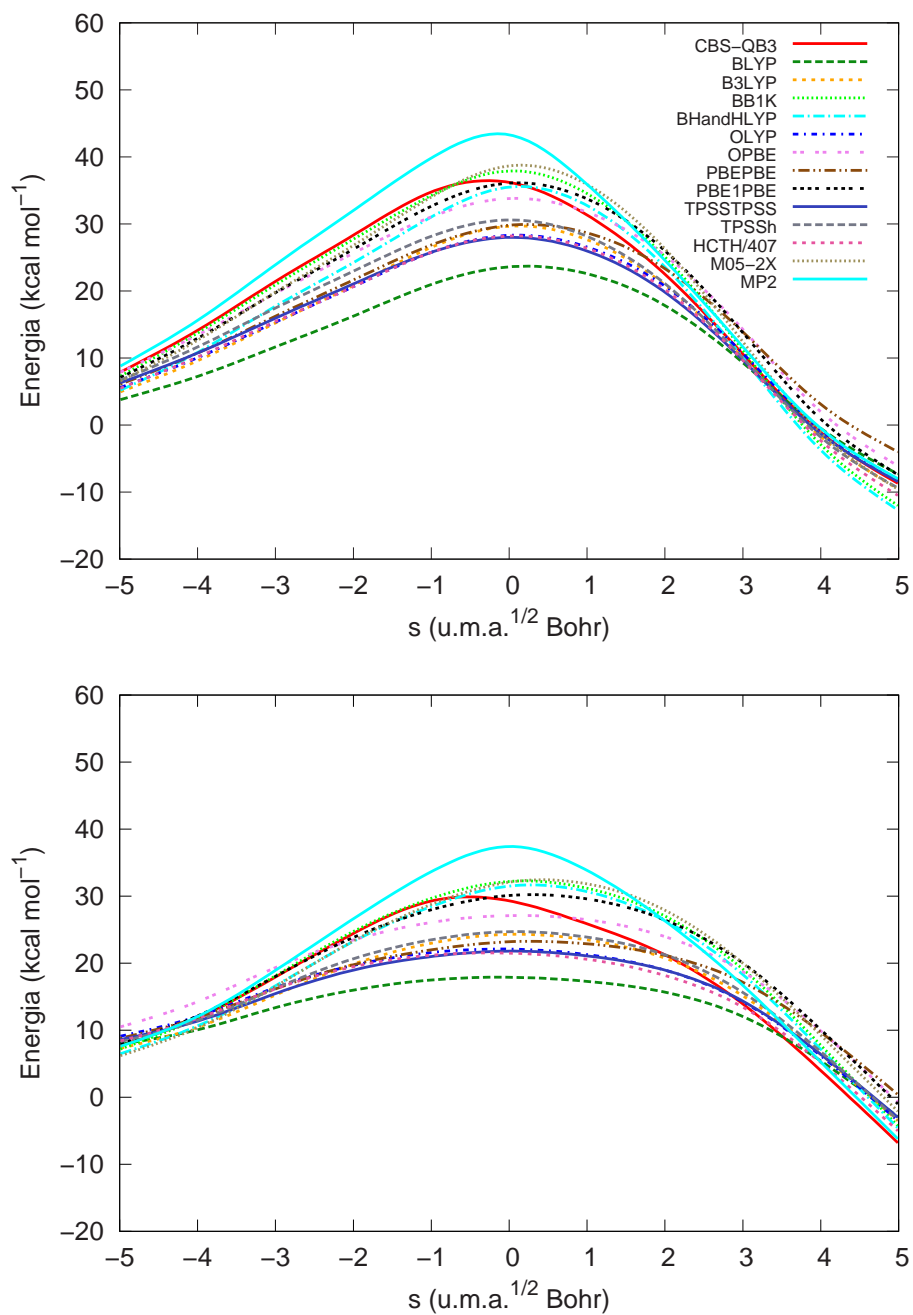
Fins ara, només ens hem centrat en l'estudi de les barreres d'energia potencial. Tanmateix, a partir d'aquestes barreres només s'obté una primera aproximació per a l'estudi de la reactivitat. Per ampliar aquest estudi, s'ha calculat el camí de reacció complet. Així, s'han portat a terme càlculs de l'IRC per a les dues reaccions a nivell B3LYP/6-311G(d,p), que és el nivell al qual CBS-QB3 optimitza les geometries. En la figura 5.7 s'observa la variació de l'índex de localització en el camí de reacció per a les dues reaccions.



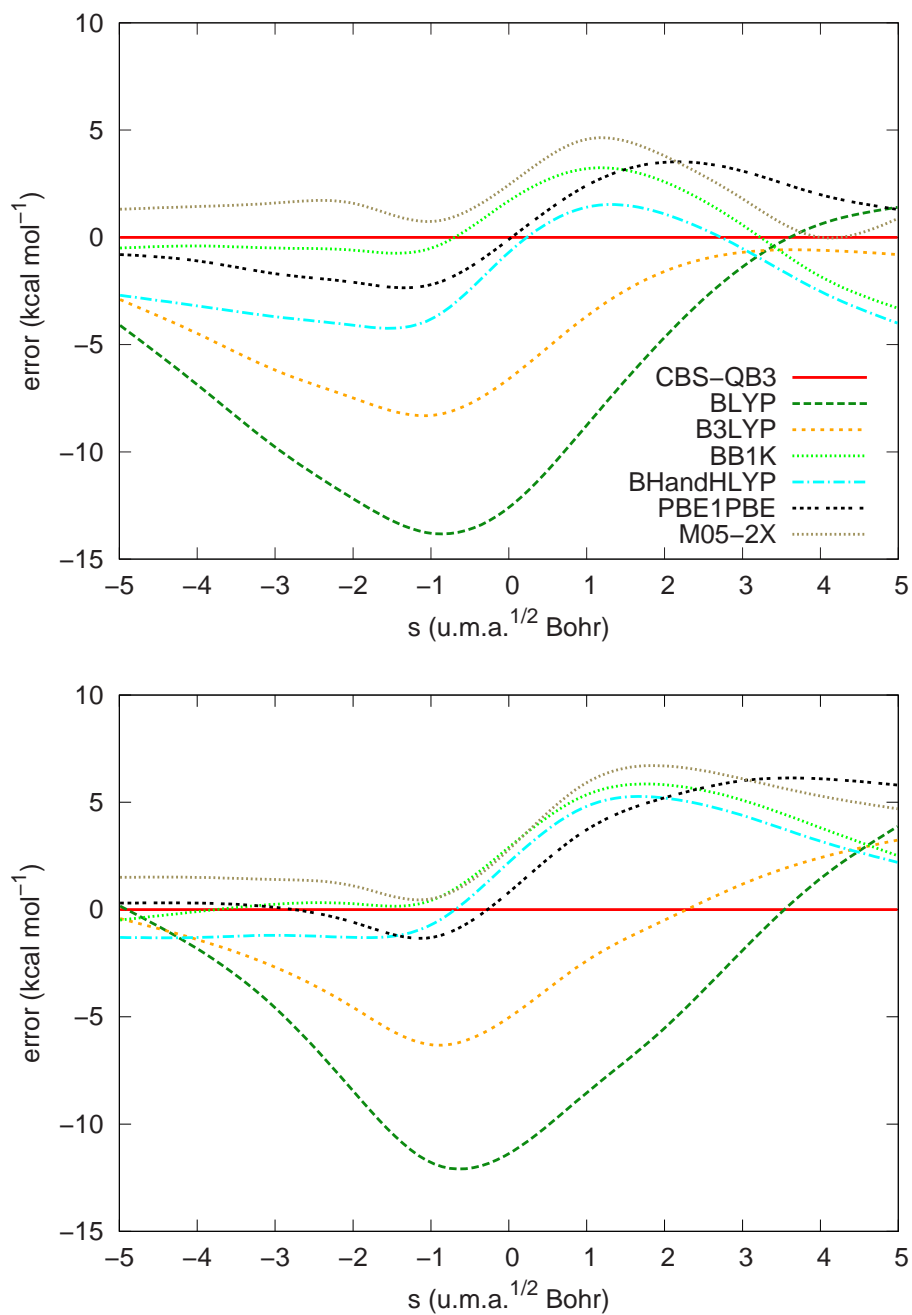
**Figura 5.7.** Variació de l'índex de localització  $\alpha$  al llarg del camí de reacció calculat a nivell B3LYP/6-311G(d,p) per a les dues reaccions estudiades.  $s = 0$  correspon a l'estat de transició.

Per a punts seleccionats d'aquests camins de reacció, s'han realitzat càlculs puntuals de l'energia usant els mateixos mètodes comparats anteriorment. En la figura 5.8 es mostren els diferents camins de reacció.

Per facilitar l'anàlisi d'aquests resultats, s'ha calculat l'error respecte a CBS-QB3 en el camí de reacció només per a uns quants funcionals (BLYP, B3LYP, BB1K, BHandHLYP, PBE1PBE i M05-2X). En la figura 5.9, es mostren els resultats. BLYP i B3LYP són els funcionals que introdueixen més error: l'error s'incrementa en valor absolut a mesura que ens acostem a l'estat de transició, arribant a un màxim just abans d'aquest. En canvi, el funcional de Truhlar BB1K és el que dona una millor descripció del camí de reacció quan ens acostem a l'estat de transició.



**Figura 5.8.** Camins de reacció per a la reacció d'epoxidació (a dalt) i de ciclopropanació (a baix). Geometries a nivell B3LYP/6-311G(d,p).



**Figura 5.9.** Error respecte a CBS-QB3 als camins de reacció per a la reacció d'epoxidació (a dalt) i de ciclopropanació (a baix). Geometries a nivell B3LYP/6-311G(d,p).

## 5.4 Conclusions

En aquest capítol, s'han estudiat dues reaccions model entre un ilur de sofre i formaldehid o 1,1-dicloroetilè usant diferents mètodes computacionals. S'han comparat diversos funcionals de la densitat i el mètode MP2 amb els resultats obtinguts amb el mètode de referència CBS-QB3. Ens hem centrat bàsicament en l'estudi de la segona etapa de cada reacció, la formació del producte, que presenta un estat de transició similar al d'una reacció tipus  $S_N2$ .

Deponent del grau de deslocalització electrònica de l'estat de transició, mesurat mitjançant un índex de localització, s'ha avaluat la quantitat de bescanvi exacte necessària per descriure correctament les barreres. L'estat de transició més deslocalitzat és el de l'epoxidació i és el que requereix més bescanvi exacte. Resultats similars es poden observar en l'estudi de les reaccions  $S_N2$ . Tanmateix, són els funcionals amb més bescanvi exacte els que, en general, descriuen millor les barreres de reacció.

De tots els mètodes considerats, PBE1PBE és el funcional que presenta l'interval d'aplicabilitat més ampli per a una quantitat de bescanvi determinada. Així, PBE1PBE, amb un 25% de bescanvi exacte, dóna bons resultats per a les dues reaccions sense necessitat de variar el bescanvi.

Finalment, també s'ha calculat l'error respecte a CBS-QB3 al calcular el camí de reacció de la segona etapa de les dues reaccions amb els diferents mètodes. Els funcionals amb més bescanvi exacte (BHandHLYP, BB1K i M05-2X), així com PBE1PBE, són els que donen els millors resultats. En particular, destacar que el funcional BB1K és el mètode que millor descriu el camí de reacció a mesura que ens acostem a l'estat de transició.



# 6

## Comparació de funcionals de la densitat per a càlcul de desplaçaments químics de $^{31}\text{P}$

### 6.1 Introducció

L'espectroscòpia d'RMN és una de les eines experimentals més importants per determinar l'estructura molecular. Per aquesta raó, els càlculs poden ser un complement molt útil per analitzar, entendre i predir les quantitats observables als espectres d'RMN [102].

Durant l'última dècada, s'ha assolit un progrés considerable en el càlcul de desplaçaments químics. El primer mètode per determinar quantitativament els desplaçaments químics de compostos de mida significativa va ser el coupled Hartre-Fock (CHF) corregint l'efecte de l'origen *gauge* (les aproximacions GIAO i IGLO són les més comuns per resoldre aquest problema). Amb els mètodes post-Hartree-Fock s'aconseguí un nivell d'exactitud notable en les prediccions [193–212]. Malgrat tot, l'alt cost d'aquests mètodes els fa pràcticament inservibles per a l'estudi de molècules grans [102, 213]. Per altra banda, amb els mètodes DFT és possible calcular propietats magnètiques a un cost raonable i obtenir resultats de bona exactitud [103, 108, 214–231].

Els desplaçaments químics més emprats experimentalment són els de  $^1\text{H}$ , tot i això, no són tan freqüents els estudis computacionals perquè els desplaçaments químics de protó varien en un interval de només 10 ppm i els efectes rotovibracionals i del solvent són comparables a l'interval del desplaçament químic. Tot i això, hi ha diferents estudis de comparació de funcionals. Per exemple, Finkbiner i col·laboradors [221] arriben a la conclusió que B3LYP és el funcional que dona millors desplaçaments químics de protó en una comparació entre B3LYP, B3P86 i B3PW91 amb l'esquema GIAO. També proposen l'ús de factors d'escala com es fa en el càlcul de les freqüències vibracionals harmòniques.

Són destacables altres treballs [217, 218] on es comparen diferents funcionals amb bases grans i la tècnica GIAO per a ressonància magnètica nuclear de carboni, nitrogen i oxigen. Es comparen els resultats obtinguts amb els funcionals amb aquells obtinguts amb el mètode MP2. Així, per exemple, s'observa com LSDA no és convenient per calcular desplaçaments químics de carboni, mentre que BLYP dona bons resultats, comparables a B3LYP. Els millors resultats s'obtenen amb PBE1PBE (PBE0), mPW1PW [168] o B98. Per a RMN d' $^{17}\text{O}$ , els resultats MP2 són molt més bons que els obtinguts amb qualsevol aproximació DFT, tanmateix, per a casos com l'ozó es necessari un mètode extremadament correlacionat com CCSD(T) per obtenir bons resultats.

En el càlcul de desplaçaments químics, se solen emprar funcions de base grans, tot i que no hi ha cap estudi sistemàtic de la dependència de la mida de la base [102]. Un exemple és la base 6-311+G(2d,p) recomanada per Cheeseman [217]. Tanmateix, els bons resultats amb aquesta base poden ser deguts a una cancel·lació d'errors fortuïta. Sigui com sigui, en general, es pot considerar que calen bases grans, com aquesta triple- $\zeta$  recomanada per Cheeseman.

Els funcionals GGA i híbrids donen bons resultats per als desplaçaments químics dels elements del segon període. Tanmateix, sembla que tenen una exactitud menor que els mètodes post-Hartree-Fock com MP2 en comparació amb tècniques altament correlacionades com CCSD(T). És a dir, l'ús de la teoria del funcional de la densitat per calcular desplaçaments químics té la seva aplicació important sobretot en el càlcul de molècules relativament grans, ja que per als altres casos pot ser més convenient emprar mètodes post-Hartree-Fock malgrat que aquests siguin més cars computacionalment.

El fòsfor 31 té una abundància natural del 100% i un spin  $\frac{1}{2}$ . D'aquesta manera, és fàcil d'observar en espectres RMN [232]. A més, el fòsfor és un element molt important en els sistemes biològics i s'obté molta informació estructural d'aquests sistemes gràcies als seus espectres d'RMN [233]. Existeixen molts estudis sobre els desplaçaments



químics de fòsfor 31, amb una bona correlació entre els resultats experimentals i teòrics en la majoria dels casos [108,205–212,226–231]. Tanmateix, la majoria d'aquest treballs només tracten molècules petites d'importància només des del punt de vista teòric i de calibratge de mètodes. Així, la nostra intenció és realitzar un estudi comparatiu entre els desplaçaments obtinguts amb diferents funcionals DFT i resultats experimentals per a molècules de mida significativa, a més d'altres molècules més petites que s'usen normalment en aquests estudis.

S'han escollit tres conjunts de dades diferents. De diversos treballs experimentals, s'han estudiat set molècules de mida mitjana i gran: el fosfino(silil)carbè (**1**) [234], l'òxid de formilfosfà (**2**) [8], la siloxifosfonamida (**3**) [235], la vinilfosfonamida (**4**) [146], el formilfosfà (**5**) [8], el *trans*-fosfino(silil)oxirà (**6**) [146] i el fosfino(silil)diazometà (**7**) [236,237]. Aquests compostos apareixen en la figura 6.1 i constitueixen el conjunt de dades *A*. S'han optimitzat aquestes geometries i s'ha calculat el desplaçament químic d'RMN per a totes elles amb els substituents reals. El segon conjunt de dades (conjunt de dades *B*) conté 16 espècies que representen un ampli ventall de coordinacions del fòsfor i valors de desplaçaments químics diferents. En total, s'han estudiat 23 espècies amb fòsfor. A més, també s'han estudiat PN, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> i diferents compostos PCl<sub>*x*</sub> que constitueixen el conjunt de dades *C*. Aquestes molècules s'han estudiat a part, ja que és conegut que els mètodes DFT no reproduïen els seus desplaçaments químics de manera correcta [108,228,230].

Hi ha molts factors que afecten substancialment al càlcul de desplaçaments químics amb mètodes DFT. El primer, i més important, és l'elecció del funcional de bescanvi-correlació, a més de la necessitat o no d'afegir bescanvi exacte que pot millorar (o empitjorar) els resultats. També s'ha avaluat la importància d'afegir l'efecte del dissolvent emprant un model de solvatació continu. Els efectes relativistes també es consideren un factor important a tenir present per obtenir desplaçaments químics de <sup>31</sup>P acurats [228]. A més a més, s'ha estudiat com afecta la mida de la base als resultats.

En aquest treball no s'ha estudiat com solucionar l'efecte de l'origen *gauge*. S'ha escollit el mètode GIAO (*Gauge including atomic orbitals*) perquè és el millor mètode combinat amb els funcionals DFT [108] i, a més, està implementat en els programes de càlcul més comuns.

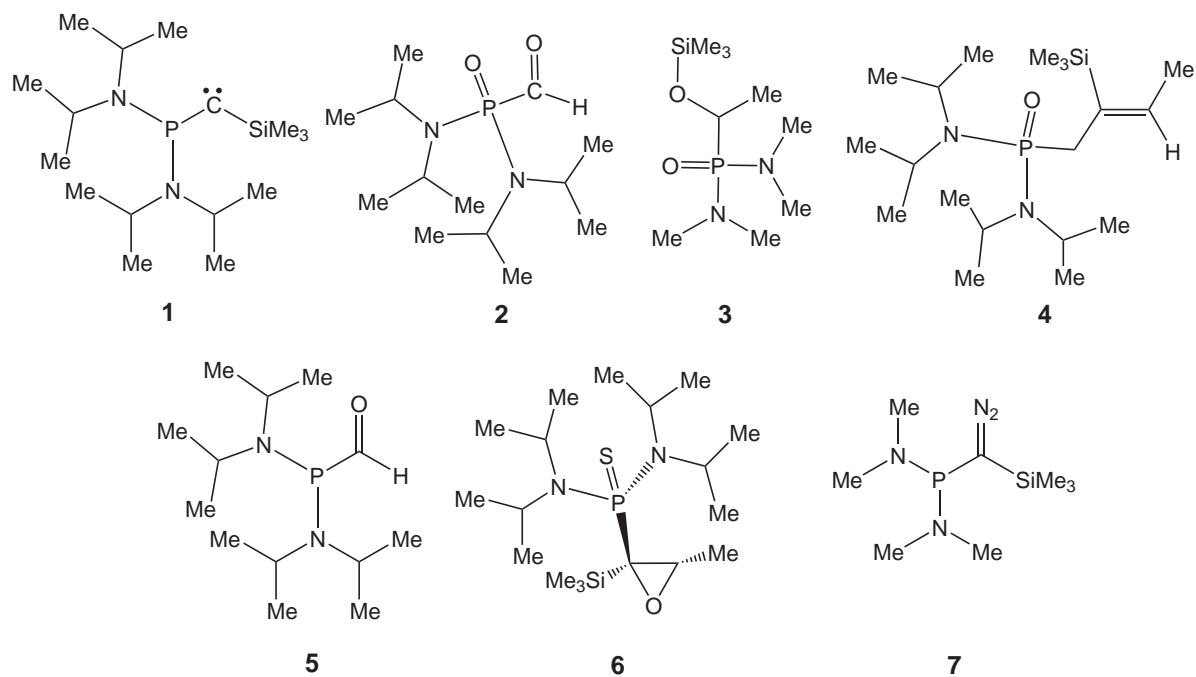


Figura 6.1. Molècules del conjunt de dades A.

## 6.2 Detalls computacionals

Totes les estructures s'han optimitzat a nivell B3LYP [49,50,63,64]/6-31G(d), puix que el funcional B3LYP normalment descriu els mínims en bona consonància amb els resultats experimentals. S'ha usat una base 6-31+G(d) per optimitzar els anions. També s'ha emprat el mètode OPBE [53–55] per optimitzar les estructures.

En un principi, els apantallaments químics s'han calculat a nivell DFT/6-311+G(2d,p) (la base recomanada per Cheeseman i col·laboradors [217]). Els funcionals DFT que s'han emprat són tres funcionals GGA (BLYP [49,50], OPBE i PBEPBE [53,54]) i tres híbrids GGA (B3LYP, BHandHLYP [49,50,62] i PBE1PBE [53,54,73]). A més, s'han modificat els funcionals locals afegint bescanvi exacte. Cal fer notar que el càlcul d'RMN amb funcionals meta-GGA no està implementat als programes Gaussian 03 i ADF. Així, entre els funcionals escollits trobem els ben coneguts BLYP, B3LYP, BHandHLYP, el funcional PBEPBE i la versió híbrida PBE0 o PBE1PBE, que és un funcional recomanat per a estudis de propietats magnètiques [220] i el funcional local OPBE que té un bon comportament davant de moltes propietats químiques. Recentment, el mètode OPBE s'ha suggerit com a un funcional prometedori per a càlculs

d'RMN [225].

S'ha avaluat l'efecte de la mida de les bases emprant les bases de gaussianes: 6-31G(d), 6-31+G(d), 6-31G(2df), 6-311G(d), 6-311+G(2d,p), 6-311++G(2df,2pd), IGLO-II [238] i IGLO-III [238], així com la base d'orbitals d'Slater TZ2P. Amb la base TZ2P també s'han introduït els efectes relativistes amb l'aproximació escalar ZORA [239–241] implementada en el programa ADF.

Finalment, l'efecte del dissolvent s'ha introduït amb el mètode de solvatació en continu PCM [100].

Les optimitzacions i els càlculs d'RMN amb bases gaussianes s'han realitzat amb el programa Gaussian 03, mentre que els càlculs d'RMN afegint l'aproximació ZORA i amb bases d'Slater s'han realitzat amb el programa ADF.

L'àcid fosfòric ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) en solució aquosa al 85% és el compost de referència que s'usa per determinar els desplaçaments químics de  $^{31}\text{P}$  experimentalment. No és evident com establir l'apantallament o el desplaçament químic d'aquest àcid computacionalment, tot i que s'han publicat interessants aproximacions [229]. És comú optar per emprar la fosfina,  $\text{PH}_3$ , una molècula petita que experimentalment presenta un apantallament químic inherent de -266.1 ppm en fase gas [242]. D'aquesta manera, els apantallaments calculats es converteixen en desplaçaments químics segons l'equació 6.1.

$$\delta_{calc}^i = \sigma_{calc}^{PH_3} - 266.1 - \sigma_{calc}^i \quad (6.1)$$

## 6.3 Resultats i discussió

Totes les substàncies estudiades es troben agrupades en els diferents conjunts de dades. El conjunt que hem anomenat *A* conté 7 molècules que van dels 35 als 68 àtoms. El conjunt *B*, per la seva banda, conté 16 molècules petites i mitjanes que presenten un ampli espectre de valors de desplaçaments químics. Els desplaçaments químics experimentals d'aquests compostos es mostren en la taula 6.1.

Finalment, el conjunt *C* inclou compostos que presenten problemes en la determinació computacional dels seus desplaçaments químics (taula 6.2).

L'efecte de les diferents variables que s'han estudiat sobre el càlcul de desplaçaments químics de fòsfor s'ha avaluat sobre el conjunt *A* més el *B*, amb l'excepció de l'efecte del dissolvent que només s'ha estudiat sobre el conjunt *A*.

Emprant la geometria de  $\text{PH}_3$  obtinguda a nivell B3LYP, comencem calculant la

**Taula 6.1.** Desplaçaments químics experimentals (ppm) de  $^{31}\text{P}$  de les molècules del conjunt *A* i *B*.

Conjunt <i>A</i>		Conjunt <i>B</i>			
Compost	$\delta_{exp}^i$	Compost	$\delta_{exp}^i$	Compost	$\delta_{exp}^i$
fosfino(silil)carbè ( <b>1</b> )	-40	$\text{P}_4^a$	-552.0	$\text{PMe}_4^{+,b}$	24.4
òxid de formilfosfà ( <b>2</b> )	11.6	$\text{Si}(\text{PH}_2)_4^a$	-205.0	$\text{OPPh}_3^a$	25.5
siloxifosfondiamida ( <b>3</b> )	35.9	$\text{PH}_2\text{Me}^b$	-163.5	$\text{OPMe}_3^c$	36
vinilfosfondiamida ( <b>4</b> )	36.2	$\text{PF}_6^{-,c}$	-143.7	$\text{PF}_3^c$	105.7
formilfosfà ( <b>5</b> )	68.1	$\text{PF}_5^c$	-80.3	$\text{P}(\text{OMe})_3^a$	140
<i>trans</i> -fosfino(silil)oxirà ( <b>6</b> )	84.8	$\text{PMe}_3^c$	-62.0	$\text{PMe}_2\text{F}^b$	186
fosfino(silil)diazometà ( <b>7</b> )	100.3	$\text{PEt}_3^b$	-20	<i>trans</i> - $\text{P}_2\text{Ar}_2^d$	494
		$\text{PPh}_3^b$	-6		
		$\text{OP}(\text{OMe})_3^a$	0		

<sup>a</sup> Valors experimentals de la referència [108].

<sup>b</sup> Valors experimentals de la referència [243].

<sup>c</sup> Valors experimentals de la referència [230].

<sup>d</sup> El valor experimental [244] correspon a  $\text{P}_2\text{Ar}_2$  on  $\text{Ar}=\text{trist-tert-butilfenil}$ , s'ha usat un model on  $\text{Ar}=\text{fenil}$ .

constant d'apantallament  $\sigma$  amb els diferents mètodes DFT que comparem amb el valor experimental (taula 6.3).

El funcional OPBE és el que dona un apantallament més semblant al valor absolut experimental. A partir d'aquests valors, amb l'equació 6.1, es poden calcular els desplaçaments químics per als diferents compostos del conjunt de dades *AB*. També s'ha avaluat com el percentatge de bescanvi exacte afecta als resultats del funcional OPBE. Existeixen estudis sobre una versió híbrida d'OPBE anomenada OPBE0 amb un 25% de bescanvi exacte [174]. A més, s'ha considerat convenient provar les versions híbrides PBE-50 i OPBE-50, amb un 50% de bescanvi exacte. El percentatge de bescanvi exacte s'ha variat segons el mètode de connexió adiabàtica (equació 6.2).

$$E_{xc} = E_{xc}^{DF} + a_1 (E_x^{exact} - E_x^{DF}) \quad (6.2)$$

Els resultats obtinguts amb tots aquests funcionals es mostren en la taula A.1 de

**Taula 6.2.** Desplaçaments químics experimentals (ppm) de  $^{31}\text{P}$  de les molècules del conjunt *C*.

Compost	$\delta_{exp}^i$
$\text{PCl}_6^-$ , <sup>a</sup>	-298.5
$\text{PCl}_5$ <sup>a</sup>	-80.9
$\text{PO}_4^{3-}$ , <sup>b</sup>	6
$\text{PCl}_4^+$ , <sup>a</sup>	86.0
$\text{PCl}_3$ <sup>a</sup>	217.1
$\text{PN}$ <sup>a</sup>	275

<sup>a</sup> Valors experimentals de la referència [230].<sup>b</sup> Valors experimentals de la referència [243].**Taula 6.3.** Constants d'apantallament (ppm) calculades amb diferents funcionals a nivell DFT/6-311+(2d,p)//B3LYP/6-31G(d) per a  $\text{PH}_3$ .

Mètode	$\sigma$
BLYP	550.67
B3LYP	558.39
BHandHLYP	568.25
PBEPBE	572.49
PBE1PBE	579.89
OPBE	592.94
Exp. <sup>a</sup>	599.93

<sup>a</sup> Valor experimental de la referència [242].

l'apèndix A. Un resum d'aquests resultats es mostra en la taula 6.4.

Analitzant els resultats, hom conclou que BHandHLYP és el funcional híbrid que proporciona millors resultats i OPBE el millor GGA. Destaca el bon comportament dels funcionals PBE-50 i OPBE-50 per al conjunt de dades *A*. El menor nombre de casos amb errors grans (per sobre de 20 ppm) també s'obté amb el funcional BHandHLYP: només hi ha un cas amb l'error més gran de 40 ppm (142.9 ppm per a  $\text{P}_2\text{Ar}_2$ ) i un

**Taula 6.4.** Errors absoluts mitjans<sup>a</sup> i nombre de casos amb els errors absoluts més grans en el càlcul de desplaçaments químics de <sup>31</sup>P dels conjunts de dades *A* i *B* amb diferents funcionals amb la base 6-311+G(2d,p).

	E.A.M.			Casos amb errors $\geq  X ^a$		
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>A + B</i>	X=10	X=20	X=40
BLYP	11.5	26.7	22.1	16	11	3
B3LYP	8.7	20.2	16.7	12	6	1
BHandHLYP	9.0	17.3	14.8	12	2	1
PBEPBE	15.1	28.2	24.2	17	10	4
PBE1PBE	9.2	18.7	15.8	10	5	1
PBE-50	6.5	20.2	16.1	15	3	1
OPBE	8.6	17.6	14.9	10	7	3
OPBE0	12.6	21.0	18.5	12	6	4
OPBE-50	6.1	21.1	16.5	14	3	1

<sup>a</sup>En ppm.

<sup>b</sup>Geometries obtingudes a nivell B3LYP/6-31G(d)

(6-31+G(d) per a anions).

cas on l'error està entre 20 i 40 ppm (OPMe<sub>3</sub>). Per l'altre costat, BLYP, PBEPBE i OPBE0 són els funcionals que, clarament, pitjors resultats proporcionen.

Els funcionals PBE1PBE i OPBE presenten un menor nombre de molècules amb error més gran a 10 ppm en comparació amb la resta. Per al funcional PBE1PBE, de nou és el desplaçament de P<sub>2</sub>Ar<sub>2</sub> aquell que està pitjor descrit, amb un error de 103.5 ppm. Per al funcional OPBE, en 7 casos l'error és més gran de 20 ppm i en tres casos de 40 ppm. Amb aquest funcional, l'error per a P<sub>2</sub>Ar<sub>2</sub> es veu disminuït dràsticament a 26.0 ppm, atès que l'error per al segon millor mètode DFT, PBEPBE, és de 74.1 ppm. El funcional OPBE té la tendència clara a sobreestimar els desplaçaments químics dels compostos PF<sub>x</sub> (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, PF<sub>5</sub> i PF<sub>3</sub>), obtenint-se errors superiors als 40 ppm en tots els casos. En general, els funcionals GGA descriuen malament el desplaçament químic dels tres compostos fluorats PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, PF<sub>5</sub> i PF<sub>3</sub>. La introducció de bescanvi exacte implica una progressiva disminució d'aquest error. Per altra banda, si s'incrementa el

bescanvi exacte, empitjoren els resultats per a  $P_2Ar_2$  perquè el desplaçament cada cop se sobreestima més.

Si s'exclou  $P_2Ar_2$  del conjunt de dades  $B$ , l'error absolut mitjà  $B$  és de 9.0 ppm per a BHandHLYP. De fet, l'error absolut mitjà  $B$  millora per a tots els funcionals, especialment els híbrids (14.0 ppm per a B3LYP, 13.1 per a PBE1PBE i PBE-50, 16.4 per a OPBE0 i 14.7 per a OPBE-50). En canvi, si es descarten els compostos  $PF_x$ , l'error absolut mitjà del conjunt  $B$  és de 10.8 ppm per a OPBE.

Així, hem vist que BHandHLYP és la millor opció de funcional híbrid i OPBE el millor funcional GGA. El nostre interès ara és calcular els desplaçaments químics amb bases d'Slater i introduint els efectes relativistes amb l'aproximació ZORA. S'ha estudiat, a més, l'efecte de la mida de la base. Aprofitant que amb el funcional OPBE es poden realitzar càlculs d'RMN amb el programa ADF i que, al ser un funcional GGA, representa un cost computacional menor, s'ha estudiat una gran quantitat de bases amb aquest funcional. En la taula 6.5, es resumeixen els resultats obtinguts amb les bases 6-311++G(2df,2pd), IGLO-II, IGLO-III i la base TZ2P incloent i sense incloure l'aproximació ZORA per afegir els efectes relativistes. La base IGLO-II és una base 11s7p2d contreta a 7s6p2d per als elements del tercer període, 9s5p1d contreta a 5s4p1d per a elements del segon període i 5s1p contreta a 3s1p per a l'hidrogen, mentre que la base IGLO-III és més gran i consisteix en una base 12s8p3d per al tercer període, una base 11s7p2d per al segon període i una base 6s2p per a l'hidrogen. Per altra banda, la base TZ2P és una base no contreta d'orbitals d'Slater. La resta de bases que s'han provat es mostren en l'apèndix A. També s'han realitzat càlculs del desplaçament químic amb les bases IGLO-III i TZ2P sobre geometries optimitzades a nivell OPBE/6-31G(d) per valorar l'efecte d'optimitzar amb aquest funcional enlloc de B3LYP.

En la taula A.2 en l'apèndix A, es mostra com s'han començat a calcular els desplaçaments químics amb la base emprada per optimitzar, 6-31G(d). Aquesta base doble- $\zeta$  dona uns resultats molt dolents per a tots els compostos i la introducció de difoses no millora de manera substancial aquests resultats. Ara bé, la introducció de més funcions de polarització sobre el fòsfor, 6-31G(2df), significa una millora més important. Usant una base triple- $\zeta$  s'arriba a un error absolut mitjà de 21.8 ppm. Per altra banda, usant una base de Pople més gran que la recomanada per Cheeseman, 6-311++G(2df,2pd), s'obtenen resultats similars, només una mica millors (E.A.M. de 14.7 ppm) atès que l'efecte més gran sobre l'àtom de fòsfor vindria per les funcions de polarització  $f$  que s'han afegit als àtoms pesants. Amb la base IGLO-II, s'obtenen

**Taula 6.5.** Errors absoluts mitjans<sup>a</sup> i nombre de casos amb els errors absoluts més grans en el càlcul de desplaçaments químics de <sup>31</sup>P dels conjunts de dades *A* i *B* amb diferents funcionals i diferents bases.

		E.A.M.			Casos amb errors $\geq  X ^a$		
	Base	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>A + B</i>	X=10	X=20	X=40
OPBE <sup>b</sup>	6-311++G(2df,2pd)	8.7	17.3	14.7	10	7	2
	IGLO-II	20.4	19.0	19.4	19	9	1
	IGLO-III	9.2	15.3	13.5	11	5	2
	TZ2P	10.0	14.9	13.4	11	6	2
	ZORA/TZ2P	9.7	15.0	13.4	11	6	2
BHandHLYP <sup>b</sup>	IGLO-III	8.1	14.9	12.8	8	2	1
OPBE <sup>c</sup>	IGLO-III	8.2	14.6	12.6	9	4	3
	TZ2P	8.2	12.9	11.5	7	5	1

<sup>a</sup>En ppm.

<sup>b</sup>Geometries obtingudes a nivell B3LYP/6-31G(d) (6-31+G(d) per a anions).

<sup>c</sup>Geometries obtingudes a nivell OPBE/6-31G(d) (6-31+G(d) per a anions).

uns resultats pobres. Comparant la taula 6.4 i la 6.5, s'observa com emprar la base IGLO-III representa una millora respecte a la base 6-311+G(2d,p). A més, amb la base TZ2P, també hi ha una millora significativa. La inclusió d'efectes relativistes només disminueix lleument l'error per al conjunt *A* respecte als resultats amb la base TZ2P.

Hom observa com hi ha una disminució clara dels errors optimitzant a nivell OPBE/6-31G(d). Amb la base IGLO-III, l'error per a P<sub>2</sub>Ar<sub>2</sub> decreix fins als 13.6 ppm, malgrat que els errors per als compostos PF<sub>x</sub> encara són superiors als 40 ppm. Amb la base TZ2P, l'error absolut mitjà *B* és de 12.9 ppm i s'obtenen així els millors resultats amb només 7 casos amb errors superiors als 10 ppm. La descripció dels desplaçaments químics dels compostos PF<sub>x</sub> és encara dolenta, però millor que l'obtinguda amb la base IGLO-III. A més, l'error associat al compost P<sub>2</sub>Ar<sub>2</sub> és de 6.5 ppm.

L'efecte del dissolvent també s'ha estudiat per al conjunt de dades *A*. S'han calculat els desplaçaments químics incloent el dissolvent amb el mètode de solvatació continu PCM sobre les geometries optimitzades en fase gas. Els resultats a nivell OPBE/IGLO-



III//OPBE/6-31G(d) es troben en la taula A.4 en l'apèndix. L'error mitjà és de 7.7 ppm incloent l'efecte del dissolvent mentre que és de 8.2 ppm en fase gas (taula 6.5), és a dir, hi ha una millora dels resultats, tot i que no molt gran. Amb i sense efecte del dissolvent, l'error més gran correspon al compost **6**, l'epòxid *trans* amb el fòsfor oxidat amb sofre. Els mètodes de solvatació en continu semblen una manera adequada d'introduir l'efecte del dissolvent a un cost raonable, de totes maneres, també existeix la possibilitat d'introduir el dissolvent mitjançant molècules discretes, tot i això, el cost computacional augmentaria massa dramàticament en aquest cas.

D'aquesta manera, podem concloure que els mètodes BHandHLYP/IGLO-III//B3LYP/6-31G(d), OPBE/IGLO-III//OPBE/6-31G(d) i OPBE/TZ2P//OPBE/6-31G(d) són els que donen els millors resultats. Malgrat tot, hi ha un nombre significatiu de molècules que presenten un error per sobre dels 10 ppm ens els tres casos. L'error absolut mitjà decreix molt quan s'eliminen els compostos pitjor descrits per aquests funcionals. Així, si s'exclou  $P_2Ar_2$  per a BHandHLYP, s'obté un error absolut mitjà total de només 7.6 ppm, mentre que si s'exclouen els compostos  $PF_x$  s'obté un error absolut mitjà total de 7.4 ppm per a OPBE/IGLO-III i OPBE/TZ2P. S'han obtingut uns errors absoluts mitjans petits en comparació amb altres treballs. Per exemple, van Wüllen obtingué un error absolut mitjà de 16.2 ppm a nivell B3LYP/IGLO-II per a un conjunt de 13 molècules on s'ha exclòs el compost PN [108]. Per altra banda, Ziegler i col·laboradors obtingueren com a millor resultat un error absolut mitjà de 16.3 ppm a nivell SIC-revPBE/TZ2P per a un total de 15 molècules excloent  $PI_3$ ,  $PBr_3$  i  $P_2H_2$  [228].

El coeficient de correlació al quadrat ( $R^2$ ) entre els valors experimentals i els calculats excloent els compostos  $PF_x$  a nivell OPBE/IGLO-III//OPBE/6-31G(d) és 0.997. L'equació corresponent és (en ppm):

$$\delta_{exp} = 0.994\delta_{calc} - 0.950 \quad (6.3)$$

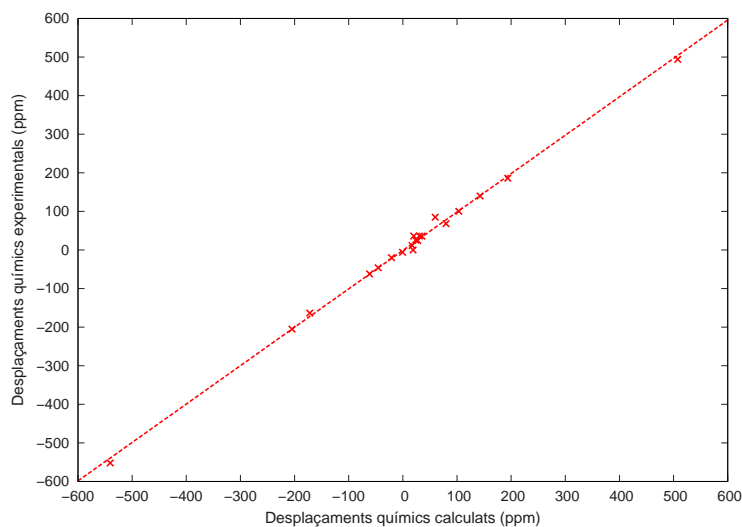
A nivell OPBE/TZ2P//OPBE/6-31G(d) i excloent els compostos  $PF_x$ ,  $R^2$  és 0.997 i l'equació:

$$\delta_{exp} = 1.010\delta_{calc} + 1.525 \quad (6.4)$$

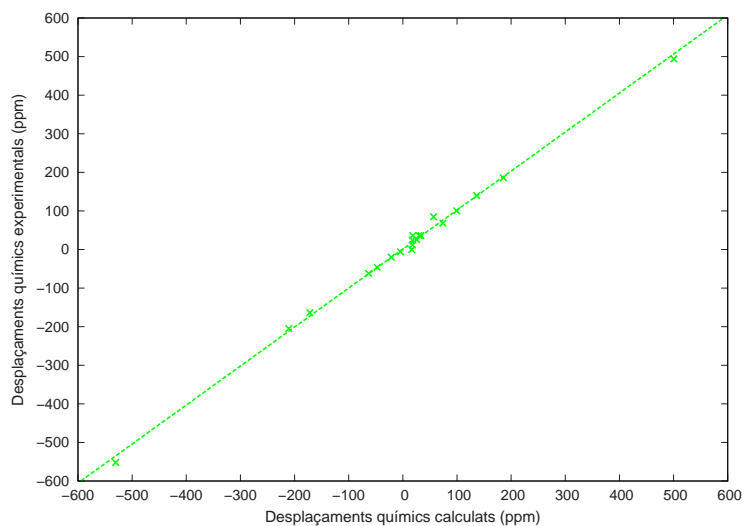
A nivell BHandHLYP/IGLO-III//B3LYP/6-31G(d) i excloent  $P_2Ar_2$ ,  $R^2$  és 0.997 i l'equació:

$$\delta_{exp} = 0.992\delta_{calc} + 5.393 \quad (6.5)$$

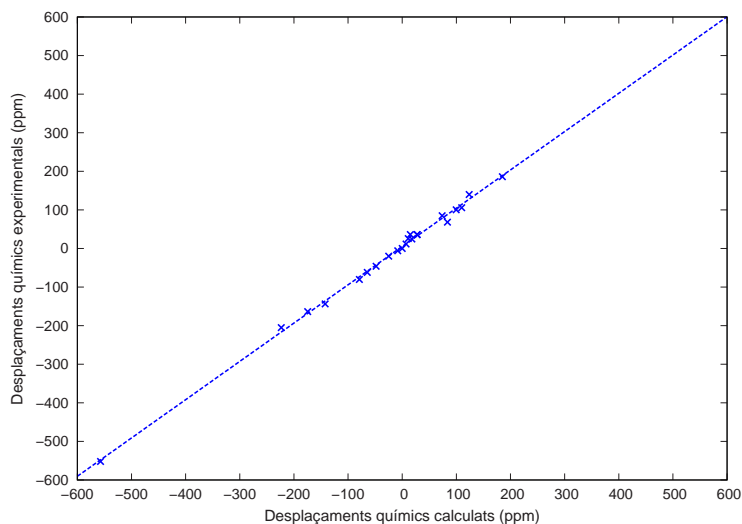
Les representacions gràfiques d'aquestes equacions apareixen en les figures 6.2, 6.3 i 6.4 respectivament.



**Figura 6.2.** Regressió lineal entre els desplaçaments experimentals ( $y$ ) i calculats ( $x$ ) a nivell OPBE/IGLO-III//OPBE/6-31G(d) per al conjunt  $AB$ .



**Figura 6.3.** Regressió lineal entre els desplaçaments experimentals ( $y$ ) i calculats ( $x$ ) a nivell OPBE/TZ2P//OPBE/6-31G(d) per al conjunt  $AB$ .



**Figura 6.4.** Regressió lineal entre els desplaçaments experimentals ( $y$ ) i calculats ( $x$ ) a nivell BHandHLYP/IGLO-III//B3LYP/6-31G(d) per al conjunt  $AB$ .

### 6.3.1 Conjunt $C$

S'ha estudiat el conjunt de dades  $C$  que conté els desplaçaments químics de sis compostos que són difícils de reproduir computacionalment. El desplaçament químic d'aquestes substàncies es descriu amb un error superior als 40 ppm per a tots els mètodes emprant geometries B3LYP i la base 6-311+G(2d,p), amb l'excepció de  $\text{PO}_4^{3-}$  i  $\text{PCl}_3$ , compostos per als quals, a nivell BHandHLYP i OPBE-50 respectivament, l'error no supera els 40 ppm per poc. El compost  $\text{P}_2\text{Ar}_2$  no s'ha inclòs en aquest grup, atès que, malgrat que diversos mètodes descriuen el seu desplaçament amb errors grans, el funcional OPBE el descriu amb un error clarament menor a 40 ppm (26.0 ppm). En la taula 6.6, s'observa com tots els funcionals provats proporcionen uns desplaçaments molts més grans que els valors experimentals. El funcional OPBE-50 és l'opció menys dolenta.

Autors com Chesnut, consideren que l'única manera de calcular el desplaçament químic de fòsfor amb substituents clorats és inclouent efectes relativistes al càlcul [230]. Per determinar si es milloren els resultats, s'ha introduït l'aproximació relativista ZORA en els càlculs OPBE/TZ2P//OPBE-6-31G(d). També s'han calculat els desplaçaments químics dels compostos del conjunt de dades  $C$  amb les millors combinacions de mètodes trobades en l'estudi dels conjunts de dades  $AB$ : OPBE/IGLO-III//OPBE/6-31G(d), OPBE/TZ2P//OPBE/6-31G(d) i BHandHLYP/IGLO-III//BHandHLYP/6-31G(d). A més, podem reduir l'error per a la molècula de  $\text{PCl}_3$  usant geometries

**Taula 6.6.** Desplaçaments químics (ppm) calculats amb diferents funcionals per al conjunt  $C$ . Entre parèntesis, diferència entre els valors experimentals i els calculats.

Compost	BLYP		B3LYP		BHandHLYP	
$\text{PCl}_6^-$ , <sup>a</sup>	-48.6	(+249.9)	-77.3	(+221.2)	-120.3	(+178.2)
$\text{PCl}_5$	85.9	(+166.8)	70.4	(+151.3)	39.0	(+119.9)
$\text{PO}_4^{3-}$ , <sup>a</sup>	63.0	(+57.0)	55.4	(+49.4)	42.7	(+36.7)
$\text{PCl}_4^+$	170.4	(+84.4)	174.8	(+88.8)	166.5	(+80.5)
$\text{PCl}_3$	340.6	(+123.5)	319.9	(+102.8)	282.3	(+65.2)
PN	320.3	(+45.3)	349.5	(+74.5)	381.4	(+106.4)
E.A.M. <sup>b</sup> C	121.2		114.7		97.8	
Compost	PBEPBE		PBE1PBE		PBE-50	
$\text{PCl}_6^-$ , <sup>a</sup>	-59.6	(+238.9)	-94.8	(+203.7)	-130.1	(+168.4)
$\text{PCl}_5$	76.6	(+157.5)	56.6	(+137.5)	30.5	(+111.4)
$\text{PO}_4^{3-}$ , <sup>a</sup>	70.6	(+64.6)	59.7	(+53.7)	48.3	(+42.3)
$\text{PCl}_4^+$	163.1	(+77.1)	166.5	(+80.5)	158.7	(+72.7)
$\text{PCl}_3$	372.2	(+110.1)	300.5	(+83.4)	269.7	(+52.6)
PN	339.7	(+64.7)	370.8	(+95.8)	399.0	(+124.0)
E.A.M. <sup>b</sup> C	118.8		109.1		95.2	
Compost	OPBE		OPBE0		OPBE-50	
$\text{PCl}_6^-$ , <sup>a</sup>	-81.0	(+217.5)	-103.0	(+195.5)	-134.2	(+164.3)
$\text{PCl}_5$	49.2	(+130.1)	42.8	(+123.7)	22.1	(+103.0)
$\text{PO}_4^{3-}$ , <sup>a</sup>	54.3	(+48.3)	54.1	(+48.1)	44.9	(+38.9)
$\text{PCl}_4^+$	132.7	(+46.7)	149.0	(+63.0)	147.1	(+61.1)
$\text{PCl}_3$	286.4	(+69.2)	276.2	(+59.1)	254.1	(+37.0)
PN	327.5	(+52.5)	366.5	(+91.5)	395.3	(+120.3)
E.A.M. <sup>b</sup> C	94.0		96.8		87.4	

<sup>a</sup>Estructura optimitzada a nivell B3LYP/6-31+G(d).

<sup>b</sup>Error Absolut Mitjà.

experimentals [228]. S'ha calculat el desplaçament químic amb els funcionals OPBE i BHandHLYP usant les geometries experimentals de  $\text{PH}_3$  i  $\text{PCl}_3$ . Els resultats es mostren en la taula 6.7.

**Taula 6.7.** Desplaçaments químics (ppm) calculats a nivell OPBE/base//OPBE/6-31G(d) i BHandHLYP/IGLO-III//B3LYP/6-31G(d) per al conjunt de dades *C*. Entre parèntesis, diferència entre els valors experimentals i els calculats.

Compost	OPBE/IGLO-III		OPBE/TZ2P	
$\text{PCl}_6^-$	-93.6 <sup>a</sup>	(+204.9)	-100.7 <sup>a</sup>	(+197.8)
$\text{PCl}_5$	36.4	(+117.3)	28.3	(+109.2)
$\text{PO}_4^{3-}$	48.5 <sup>a</sup>	(+42.5)	39.1 <sup>a</sup>	(+33.1)
$\text{PCl}_4^+$	120.2	(+34.2)	113.2	(+27.2)
$\text{PCl}_3$	268.0	(+50.9)	256.7	(+39.6)
PN	344.0	(+69.0)	333.4	(+58.4)
E.A.M. <sup>d</sup> C	86.5		77.5	
$\text{PCl}_3^b$	236.2	(+19.1)	228.7	(+11.6)
Compost	OPBE/TZ2P ZORA		BHandHLYP/IGLO-III	
$\text{PCl}_6^-$	-98.2 <sup>a</sup>	(+200.3)	-104.3 <sup>c</sup>	(+194.2)
$\text{PCl}_5$	30.5	(+111.4)	47.2	(+128.1)
$\text{PO}_4^{3-}$	38.8 <sup>a</sup>	(+32.8)	35.0 <sup>c</sup>	(+29.0)
$\text{PCl}_4^+$	115.3	(+29.3)	166.4	(+80.4)
$\text{PCl}_3$	258.6	(+41.5)	281.8	(+64.7)
PN	333.8	(+58.8)	377.0	(+102.0)
E.A.M. <sup>d</sup> C	79.0		99.7	
$\text{PCl}_3^b$	230.6	(+13.5)	236.2	(+19.1)

<sup>a</sup> Geometria optimitzada a nivell OPBE/6-31+G(d).

<sup>b</sup> Geometries experimentals per a  $\text{PH}_3$  i  $\text{PCl}_3$ .

<sup>c</sup> Geometria optimitzada a nivell B3LYP/6-31+G(d).

<sup>d</sup> Error Absolut Mitjà.

S'obtenen resultats acceptables per a  $\text{PCl}_3$  emprant les geometries experimentals d'aquest compost i de  $\text{PH}_3$ . En la taula 6.8, comparem les geometries experimentals de  $\text{PH}_3$  i  $\text{PCl}_3$  amb les obtingudes a nivell B3LYP/6-31G(d) i OPBE/6-31G(d). Les diferències són mínimes per a  $\text{PH}_3$ , mentre que, per a  $\text{PCl}_3$ , les diferències són més grans, especialment en la distància P-Cl. Així, aquestes diferències geomètriques també poden ser una de les causes de la mala descripció dels desplaçaments químics dels compostos

$\text{PCl}_x$  amb mètodes DFT.

**Taula 6.8.** Paràmetres geomètrics de  $\text{PH}_3$  i  $\text{PCl}_3$  experimentals i a nivell B3LYP/6-31G(d) i OPBE/6-31G(d). Angles en graus i distàncies en Å.<sup>a</sup>

	Exp.	B3LYP	OPBE
P-H	1.420	1.424 (+0.004)	1.427 (+0.007)
H-P-H	93.3	93.3 (0.0)	92.6 (-0.7)
P-Cl	2.040	2.090 (+0.05)	2.066 (+0.026)
Cl-P-Cl	100.3	101.3 (+1.0)	101.8 (+1.5)

<sup>a</sup>Entre parèntesis, diferència entre els resultats experimentals i els calculats.

Tornant a la taula 6.7, hom observa que, en general, per a aquest conjunt  $C$ , els resultats OPBE són millors que els BHandHLYP. Malgrat tot, quan hi ha més de tres clorurs, sembla que cap mètode DFT pugui descriure correctament el desplaçament químic de fòsfor.

## 6.4 Conclusions

En aquest capítol, s'ha estudiat el comportament de diferents funcionals DFT per calcular desplaçaments químics de fòsfor 31. S'ha tingut present quins són els factors que afecten al càlcul d'aquesta propietat magnètica com pot ser la quantitat de bescanvi exacte, la mida de la base, els efectes relativistes o els efectes del dissolvent. S'han comparat directament els valors calculats amb els valors experimentals de diferents compostos, representant un ampli ventall de diferents configuracions possibles de molècules amb fòsfor, i amb compostos no habituals de mida gran.

Els nostres resultats indiquen que no és necessari incloure efectes relativistes o l'efecte del dissolvent per obtenir bons desplaçaments químics de fòsfor per al conjunt de molècules considerat. A més, s'ha vist com l'increment de bescanvi exacte millora els resultats per al conjunt  $A$  que conté les molècules més grans. Els millors resultats s'obtenen a nivell OPBE/IGLO-III//OPBE/6-31G(d), OPBE/TZ2P//OPBE/6-31G(d) i BHandHLYP/IGLO-III//B3LYP/6-31G(d). Malgrat tot, per a OPBE cal excloure els compostos  $\text{PF}_x$  i per a BHandHLYP el compost  $\text{P}_2\text{Ar}_2$ . Sense correcció

ons empíriques ni aproximacions complexes, els mètodes OPBE/IGLO-III//OPBE/6-31G(d) i OPBE/TZ2P//OPBE/6-31G(d) descriuen els desplaçaments químics de fòsfor amb un error de només 7.4 ppm excloent els compostos  $\text{PF}_x$  i el mètode BHandHLYP/IGLO-III//B3LYP/6-31G(d) proporciona un error de 7.6 ppm excloent  $\text{P}_2\text{Ar}_2$ .

Tanmateix, per a un conjunt de molècules ben conegudes, com poden ser els compostos  $\text{PCl}_x$ ,  $\text{PN}$  o  $\text{PO}_4^{3-}$ , cap d'aquests mètodes és capaç de descriure amb exactitud el seu desplaçament químic. Només s'aconsegueix una descripció raonable per a  $\text{PCl}_3$  emprant les geometries experimentals de  $\text{PCl}_3$  i  $\text{PH}_3$ .





# 7

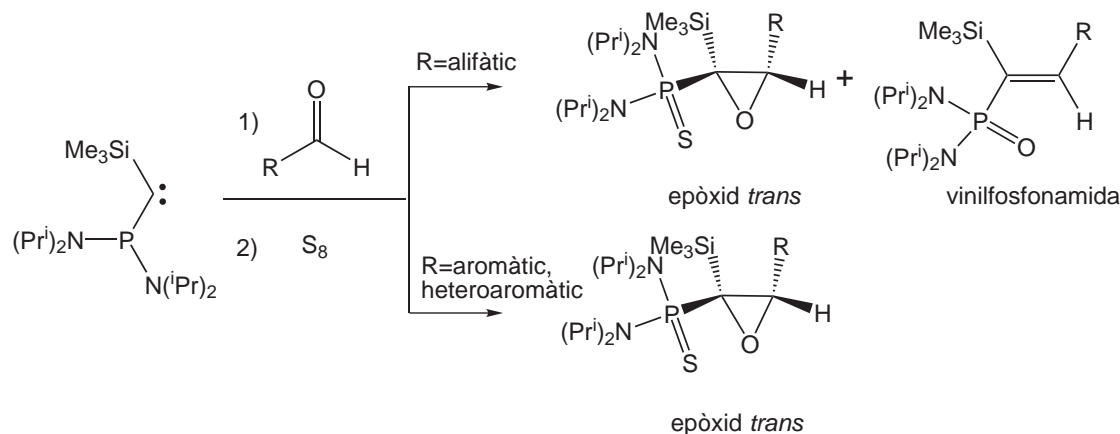
## Reaccions de transferència d'oxigen d'oxirans fosforats i sililats

### 7.1 Introducció

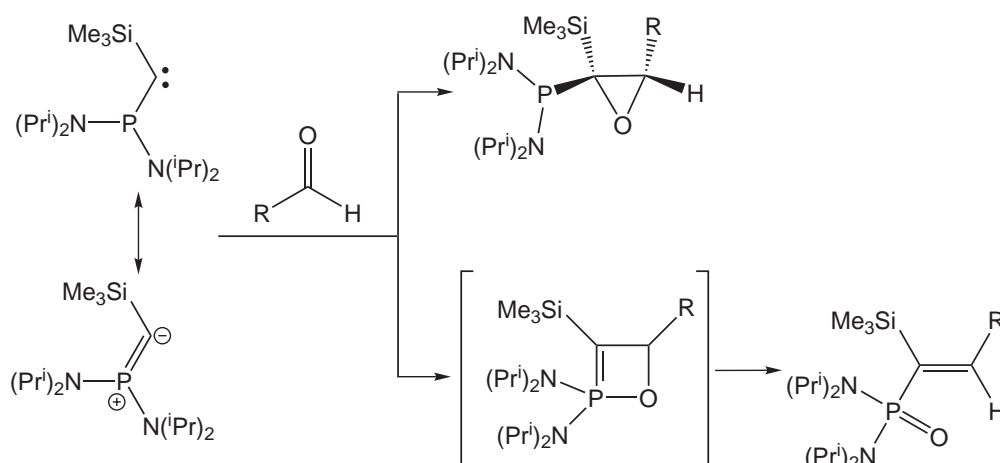
L'addició del [bis(diisopropilamino)fosfino](trimetilsilil)carbè a un aldehyd alifàtic o aromàtic evoluciona cap a productes diferents depenent de les característiques de l'aldehyd [145–147, 237, 245]. Mentre que amb aldehyds aromàtics i heteroaromàtics només s'obté com a producte l'epòxid, amb aldehyds alifàtics s'obté una barreja de l'epòxid com a producte majoritari i una vinilfosfonamida com a producte minoritari. L'epòxid obtingut s'estabilitza amb l'addició de S<sub>8</sub> que oxida el fòsfor (esquema 7.1).

Aquest comportament es va intentar explicar a partir de la competició entre dos processos, una cicloadició [2+1] que evoluciona cap a l'epòxid i una cicloadició [2+2] que passa per un intermedi oxafosfetènic i ens porta cap a la vinilfosfonamida (esquema 7.2).

Es van estudiar aquestes reaccions amb diferents mètodes DFT per a reaccions d'un carbè model amb acetaldehyd i benzaldehyd [237]. En tots els casos, es va veure que



Esquema 7.1

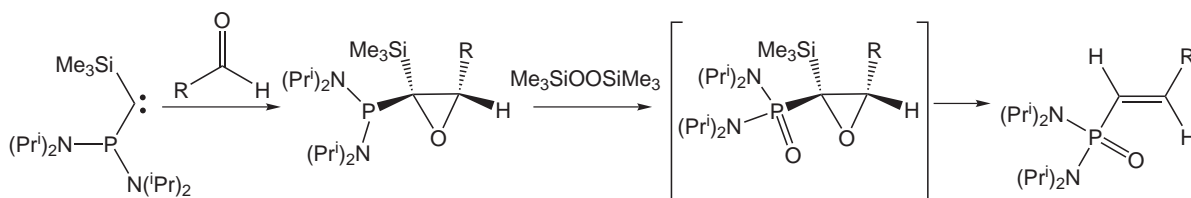


Esquema 7.2

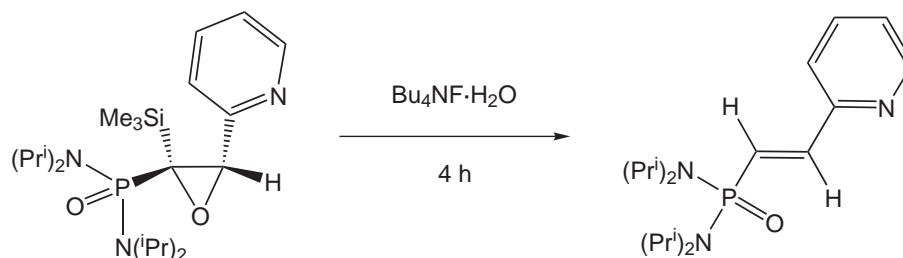
no hi havia diferències de comportament entre aldehyds alifàtics i aromàtics, ja que els resultats predeien en els dos casos la formació de l'epòxid *trans* com a producte majoritari i la vinilfosfonamida com a producte minoritari. La formació de l'epòxid *cis* era el procés cinèticament més desfavorable. Aquest estudi es va realitzar amb un sistema model i també amb els substituents reals arribant-se sempre a les mateixes conclusions.

La idea d'un altre mecanisme arribà després d'observar el comportament inesperat de la reacció quan es va intentar oxidar l'epòxid amb  $\text{Me}_3\text{SiOOSiMe}_3$  en comptes de  $\text{S}_8$ . Així, l'addició del carbè sobre aldehyds aromàtics i heteroaromàtics en presència

d'aquest peròxid evoluciona cap a una vinilfosfonamida desililada (veure esquema 7.3). Només quan el substituent heteroaromàtic és 2-piridil s'obté l'epòxid amb el fòsfor oxidat amb oxigen. Ara bé, en condicions de desililació, aquest epòxid amb 2-piridil com a substituent també evoluciona cap a la vinilfosfonamida (esquema 7.4). Aquesta desililació es va provar en presència de trimetilfosfina i s'observà com gradualment desapareixia el pic de la trimetilfosfina en l'espectre de RMN de  $^{31}\text{P}$  i apareixia el senyal de l'òxid de trimetilfosfina. Atès que l'única font d'oxigen disponible per oxidar la trimetilfosfina era l'epòxid, es va pensar que potser els epòxids fosforats transfereixen l'oxigen, això és, tenen capacitat oxidativa. Aquesta possible capacitat oxidativa dels epòxids podria explicar els resultats experimentals que hem mostrat en l'esquema 7.1, segons un mecanisme que explicarem posteriorment.



Esquema 7.3



Esquema 7.4

La possibilitat que un heterocicle de tres baules transfereixi un àtom d'oxigen no és nova. Existeixen diferents compostos com l'oxaziridina, l'oxaziridoni o el dioxirà, heterocicles de 3 baules amb 2 àtoms diferents del carboni, que presenten aquesta capacitat oxidativa. L'oxidació d'alquens i altres compostos a partir d'aquestes espècies ha estat àmpliament estudiada per diferents autors [246–257]. Per tant, no seria tan estrany considerar que la funcionalització d'oxirans comuns amb grups fosfino i silil sigui la causa

d'aquesta capacitat oxidativa, permetent que aquests epòxids transfereixin l'oxigen del cicle a una altra molècula com ho fan els heterocicles que acabem de comentar.

L'estat de transició corresponent a una reacció de transferència d'oxigen pot tenir caràcter diradicalari, ja que l'àtom d'oxigen queda disposat entre l'heterocicle i l'alquè o qualsevol altre agent reductor. Els mètodes DFT poden presentar problemes en el tractament d'aquestes reaccions, perquè són mètodes monodeterminants. Amb la intenció de discernir quin és el millor mètode per tractar aquest tipus de processos, s'ha realitzat un estudi metodològic inicial. Posteriorment, s'ha estudiat un mecanisme per a la transferència d'oxigen entre dues molècules d'epòxid fosforat i sililat. Finalment, s'ha avaluat la capacitat per transferir l'oxigen a la fosfina o a la trimetilfosfina de diferents epòxids calculant les barreres d'energia potencial d'aquests processos.

## 7.2 Estudi metodològic

Com hem comentat anteriorment, la capacitat de transferir l'oxigen de compostos heterocíclics de tres baules ha estat àmpliament estudiada per diversos autors [246–257].

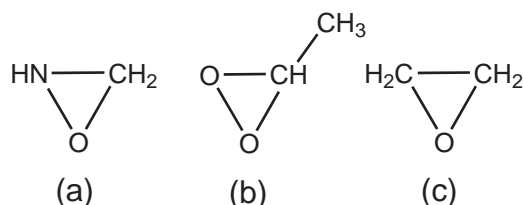
Tot i que els estats de transició associats a aquests processos poden tenir caràcter diradicalari, aquests estudis s'han fet en gran part amb mètodes del funcional de la densitat. A més, sobrenentment, els mètodes del funcional de la densitat han demostrat un comportament similar a mètodes post-Hartree-Fock per a reaccions d'aquest tipus i altres estructures amb caràcter diradicalari [251, 252, 256, 258–262].

En el cas concret que ens ocupa, per a reaccions de transferència d'oxigen, un exemple de comparació entre resultats DFT i post-Hartree-Fock el tenim en l'estudi de Bach i col·laboradors de la reactivitat del dioxirà i el dimetildioxirà [251]. Aquests autors han demostrat que el mètode B3LYP porta a geometries similars a QCISD(T), malgrat que subestima les barreres energètiques.

Per altra banda, Houk ha analitzat el caràcter diradicalari dels estats de transició de la reacció entre l'oxaziridina i l'etilè a partir de càlculs UB3LYP trencant la simetria entre les densitats  $\alpha$  i  $\beta$  [250]. Segons els seus resultats, sembla que UB3LYP exagera el caràcter diradicalari dels estats de transició.

Finalment, Baboul i col·laboradors [252] han estudiat la transferència d'oxigen entre el dioxirà i la fosfina mostrant que amb B3LYP i MP2 s'arriba a barreres energètiques similars, tot i que continuen subestimant les barreres en comparació amb el mètode QCISD(T).

Així doncs, per decidir quin és el millor funcional de la densitat amb el qual podem estudiar les reaccions de transferència d'oxigen, hem considerat les reaccions de l'oxaziridina i el metildioxirà amb l'etilè i la fosfina. A més, també s'ha estudiat la transferència d'oxigen des de l'òxid d'etilè, l'oxirà més senzill, a l'etilè i la fosfina (veure la figura 7.1). Els diferents funcionals s'han comparat respecte als mètodes CASPT2 i CBS-QB3.



**Figura 7.1.** (a) oxaziridina, (b) metildioxirà i (c) òxid d'etilè.

### 7.2.1 Detalls computacionals

Les estructures dels reactius i els estats de transició s'han calculat amb els mètodes CASSCF [31] i B3LYP [49, 50, 63, 64] amb la base 6-31G(d). S'han calculat les freqüències vibracionals de totes les estructures trobades. L'espai actiu CASSCF consisteix en 4 electrons en 4 orbitals per a l'oxaziridina, el metildioxirà i l'òxid d'etilè (els orbitals són  $\sigma_{XO}$ ,  $\sigma_{CO}$ ,  $\sigma_{XO}^*$  i  $\sigma_{CO}^*$  on  $X$  és, respectivament, N, O o C) i 2 electrons en 2 orbitals per a l'etilè ( $\pi$  i  $\pi^*$ ) i per a la fosfina (el parell no enllaçant del fòsfor i un dels orbitals  $\sigma_{PH}^*$ ). D'aquesta forma, els estats de transició es descriuen amb un espai actiu de 6 electrons i 6 orbitals.

Per a totes les estructures s'han realitzat càlculs puntuals de l'energia a nivell CASPT2 [32], MP2 [35] i CCSD(T) [39, 41] i amb diversos funcionals de la densitat usant la base de Pople 6-311++G(2df,2pd). S'han provat 9 funcionals, tres GGA (BLYP [49, 50], PBEPBE [53, 54] i OPBE [53–55]), tres GGA híbrids (B3LYP, BHandHLYP [49, 50, 62] i PBE1PBE [53, 54, 73]) i tres meta-GGA híbrids (BB1K [49, 56, 66], M05 [79] i M05-2X [80]). També s'han realitzat càlculs puntuals amb el mètode multinivell CBS-QB3 [98].

Els càlculs CASSCF, MP2, CCSD(T) i amb els diferents funcionals de la densitat s'han realitzat amb el programa Gaussian 03, mentre que els càlculs CASPT2 s'han

realitzat amb el programa MOLCAS.

## 7.2.2 Resultats i discussió

S'han optimitzat les geometries dels reactius i dels estats de transició a nivell B3LYP/6-31G(d) i CASSCF/6-31G(d). La nostra intenció és comparar les geometries obtingudes amb el mètode DFT més emprat per a l'estudi d'aquestes reaccions amb aquelles obtingudes amb un mètode multiconfiguracional. Per a la reacció entre l'òxid d'etilè i l'etilè, s'han trobat dos possibles estats de transició a nivell B3LYP/6-31G(d), s'ha escollit aquell que dona l'energia més baixa a aquest nivell de càlcul.

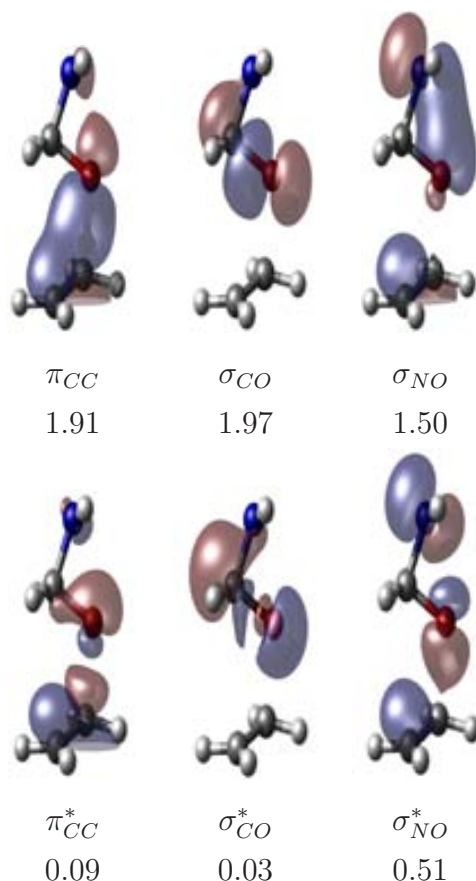
Com s'ha comentat anteriorment, els estats de transició a nivell CASSCF s'han optimitzat amb un espai actiu de 6 electrons en 6 orbitals. En la figura 7.2, es mostra com a exemple l'espai actiu considerat per a l'optimització de l'estat de transició de la reacció entre l'oxaziridina i l'etilè.

En les figures 7.3 i 7.4 es mostren les estructures dels estats de transició de les reaccions dels tres heterocicles amb l'etilè i la fosfina respectivament.

Hi ha diferències geomètriques significatives entre les estructures obtingudes a nivell CASSCF i B3LYP per a la reacció amb l'etilè. Els estats de transició a nivell CASSCF són clarament asincrònics com demostren les distàncies C-O. Ara bé, a nivell B3LYP l'asincronia és menys pronunciada per a l'oxaziridina i, en el cas del metildioxirà, l'estat de transició és pràcticament sincrònic. Per a l'òxid d'etilè, els estats de transició a nivell CASSCF i a nivell B3LYP presenten una asincronia similar. Una altra diferència important entre les geometries CASSCF i B3LYP es troba en l'angle de torsió al voltant de l'enllaç C-O en formació més curt. Per a l'estat de transició de l'oxaziridina, aquest angle diedre entre els àtoms C-O-C-C és de  $53.6^\circ$  a la geometria CASSCF i de  $102.3^\circ$  a la geometria B3LYP. Per a l'estat de transició de l'òxid d'etilè, aquest angle és de  $58.7^\circ$  a la geometria CASSCF i de  $11.5^\circ$  a la geometria B3LYP.

També hi ha diferències entre els estats de transició optimitzats a nivell CASSCF i B3LYP per a les reaccions amb la fosfina. Les diferències més destacables es troben en la distància P-O per a l'oxaziridina ( $0.168 \text{ \AA}$ ) i l'òxid d'etilè ( $0.160 \text{ \AA}$ ) i en la distància O-O per a la reacció del metildioxirà ( $0.166 \text{ \AA}$ ).

Per mesurar el caràcter diradicalari que presenten aquests estats de transició, hem emprat dos mètodes: el càlcul del pes de la configuració diexcitada en un càlcul CASSCF(2,2)/6-31G(d) i el diagnòstic T1 en un càlcul CCSD/6-31G(d). Els resul-

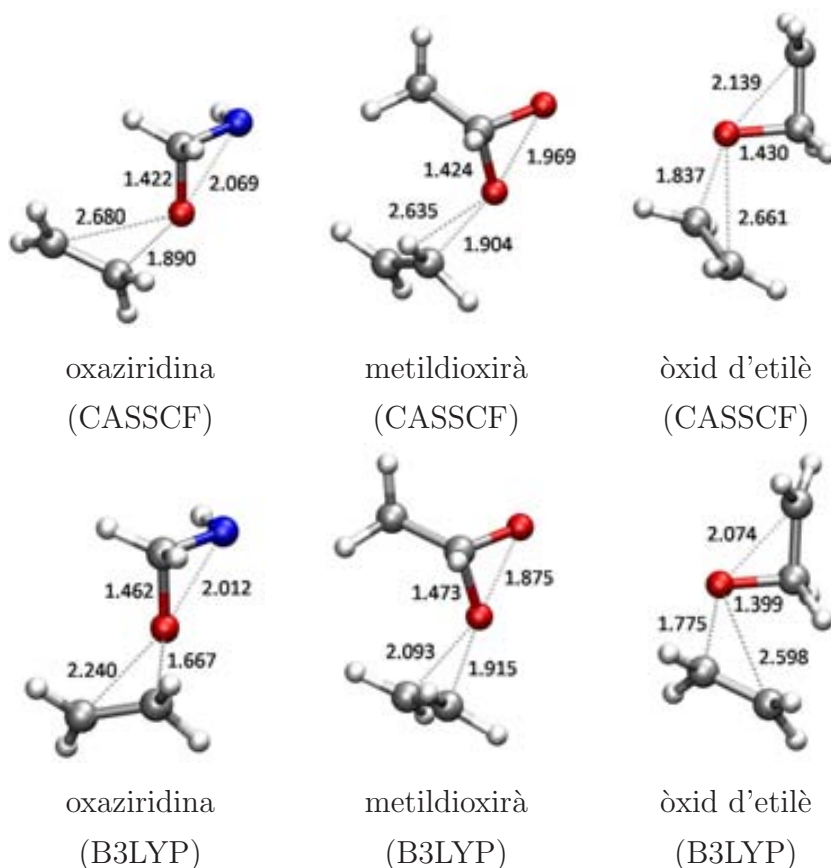


**Figura 7.2.** Orbitals de l'espai actiu amb llurs nombres d'ocupació per a l'estat de transició de la reacció entre l'oxaziridina i l'etilè a nivell CASSCF(6,6)/6-31G(d).

tats es mostren en la taula 7.1.

Analizant el pes de la configuració diexcitada en cada cas, hom conclou que el caràcter diradicalari depèn del mètode usat per a l'optimització. Per a les reaccions amb l'etilè, el caràcter diradicalari és més gran per a les estructures obtingudes a nivell CASSCF amb l'excepció de l'estat de transició de la reacció entre l'oxaziridina i l'etilè on l'estructura optimitzada a nivell B3LYP presenta el caràcter diradicalari més gran de totes les estructures considerades. Per a les reaccions amb la fosfina, el caràcter diradicalari de les geometries CASSCF és més gran en els tres casos, tot i que per a l'oxaziridina i l'òxid d'etilè els resultats són semblants.

Respecte al diagnòstic T1, aquest no presenta una relació clara amb els resultats obtinguts a nivell CASSCF(2,2)/6-31G(d). Tots els valors són més grans de 0.02, valor frontera a partir del qual es considera que els resultats CCSD s'han de tractar amb



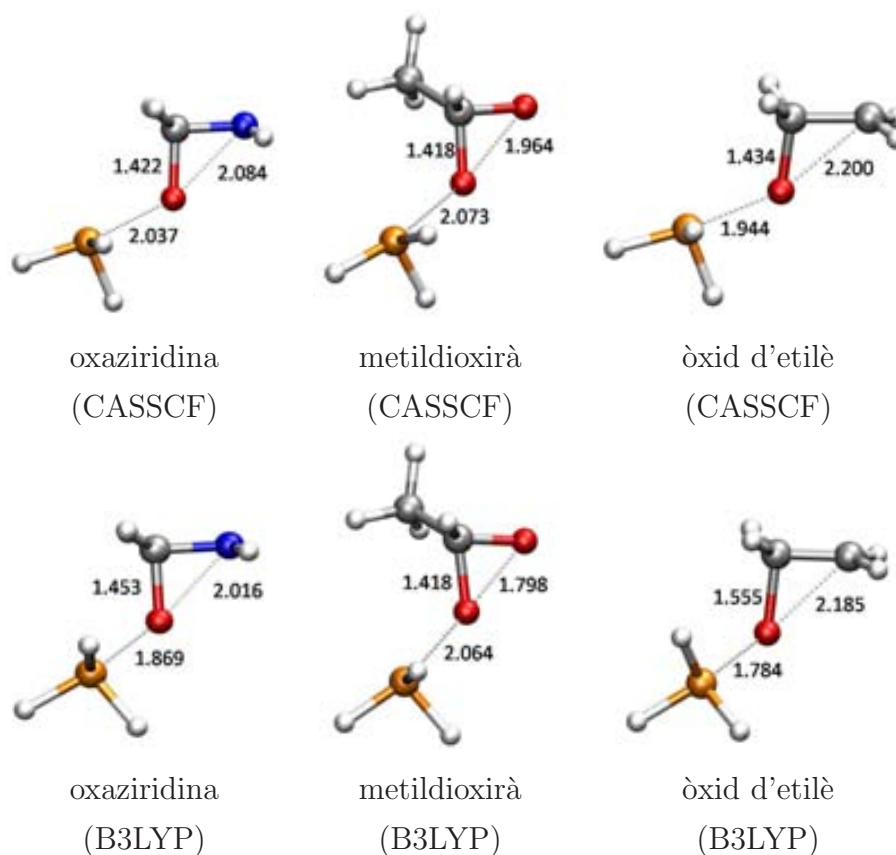
**Figura 7.3.** Geometries dels estats de transició per a les reaccions de l'oxaziridina, el metildioxirà i l'òxid d'etilè amb etilè obtingudes a nivell CASSCF(6,6)/6-31G(d) i B3LYP/6-31G(d). Distàncies interatòmiques en Å.

cautela, menys la reacció entre l'òxid d'etilè i la fosfina on el diagnòstic T1 és 0.0195 a nivell B3LYP.

Amb la intenció de comprovar quin és l'efecte de les diferències geomètriques entre els estats de transició que hem comentat anteriorment, s'han calculat les barreres d'energia potencial a nivell CBS-QB3 per a les estructures optimitzades amb els mètodes CASSCF i B3LYP. Els resultats es presenten en la taula 7.2.

Tal com es pot veure, les barreres d'energia potencial són comparables, sigui quin sigui el mètode usat en l'optimització. La diferència mitjana és de només 1.7 kcal mol<sup>-1</sup> a nivell CBS-QB3 i la diferència més gran s'obté per a la reacció entre l'oxaziridina i la fosfina (3.0 kcal mol<sup>-1</sup>). Per tant, hem decidit escollir el funcional B3LYP com a mètode per optimitzar les estructures, tenint present també que s'ha usat per a





**Figura 7.4.** Geometries dels estats de transició per a les reaccions de l'oxaziridina, el metildioxirà i l'òxid d'etilè amb fosfina obtingudes a nivell CASSCF(6,6)/6-31G(d) i B3LYP/6-31G(d). Distàncies interatòmiques en Å.

l'estudi d'aquestes reaccions per altres autors [250–252]. A més, amb els mètodes del funcional de la densitat també es redueix el cost computacional que, potser no és de molta importància en aquesta comparació emprant models petits, però sí que ho serà per a l'estudi de sistemes més grans que realitzarem posteriorment.

Sobre les geometries optimitzades a nivell B3LYP, s'han realitzat càlculs puntuals amb els diferents funcionals, MP2, CCSD(T) i CASPT2 amb la base 6-311++G(2df,2pd) i amb el mètode multinivell CBS-QB3. A més, per a càlculs DFT, s'ha considerat la possibilitat de trencar la simetria entre les densitats  $\alpha$  i  $\beta$  mitjançant càlculs *unrestricted*. En els casos on s'obté una energia diferent de l'obtinguda per un cas *restricted*, s'ha projectat l'energia per anihilar la contaminació del triplet segons l'equació proposada per Yamaguchi i col·laboradors (equació 7.1) [263, 264].

**Taula 7.1.** Pes de la configuració diexcitada (en %) a la funció d'ona CASSCF(2,2)/6-31G(d) i diagnòstic T1 a nivell CCSD/6-31G(d) per a les estructures dels estats de transició de les reaccions de l'oxaziridina, el metildioxirà i l'òxid d'etilè amb etilè i fosfina obtingudes a nivell CASSCF(6,6)/6-31G(d) i B3LYP/6-31G(d).

	etilè				fosfina			
	CASSCF		B3LYP		CASSCF		B3LYP	
	$W_D$	T1	$W_D$	T1	$W_D$	T1	$W_D$	T1
oxaziridina	19.2	0.0212	28.0	0.0236	20.5	0.0225	20.1	0.0210
metildioxirà	19.0	0.0282	12.4	0.0270	19.5	0.0256	12.5	0.0206
òxid d'etilè	25.8	0.0314	21.2	0.0309	21.1	0.0331	20.5	0.0195

**Taula 7.2.** Barreres d'energia potencial (kcal mol<sup>-1</sup>) per a les reaccions de l'oxaziridina, el metildioxirà i l'òxid d'etilè amb etilè i fosfina calculades a nivell CBS-QB3 per a les geometries obtingudes a nivell CASSCF/6-31G(d) i B3LYP/6-31G(d).

	oxaziridina		metildioxirà		òxid d'etilè	
	CASSCF	B3LYP	CASSCF	B3LYP	CASSCF	B3LYP
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	29.7	28.3	18.7	16.0	51.1	53.5
PH <sub>3</sub>	20.7	17.7	6.9	6.9	43.2	42.4

$$E_{corr} = E_{(S_0)} + \left( \frac{\langle S^2 \rangle_{(S_0)}}{\langle S^2 \rangle_{(T_1)} - \langle S^2 \rangle_{(S_0)}} \right) (E_{(S_0)} - E_{(T_1)}) \quad (7.1)$$

En les taules 7.3 i 7.4 es mostren les barreres d'energia potencial calculades amb els diferents mètodes per a les reaccions dels heterocicles amb l'etilè i la fosfina, respectivament.

La taula 7.3 mostra com els mètodes CASPT2 i CBS-QB3 proporcionen barreres d'energia potencial similars, amb una diferència màxima d'1.3 kcal mol<sup>-1</sup> per a la reacció amb el metildioxirà. Considerem com a referència l'interval de valors entre les barreres CASPT2 i CBS-QB3. El mètode CCSD(T), per la seva banda, està per sobre de l'interval de referència per a l'oxaziridina (28.0-28.3 kcal mol<sup>-1</sup>), just al mig entre

**Taula 7.3.** Barreres d'energia potencial ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) calculades a diferents nivells de teoria amb la base 6-311++G(2df,2pd) per a la reacció entre els compostos heterocíclics i l'etilè.<sup>a</sup> Les geometries s'han optimitzat a nivell B3LYP/6-31G(d).

Mètode	oxaziridina	metildioxirà	òxid d'etilè
BLYP	23.3	7.9	47.5
B3LYP	33.7 (23.1)	16.4	56.8 (52.3)
BHandHLYP	48.4 (21.4)	27.7	70.2 (53.4)
OPBE	32.8 (31.7)	17.3	56.8
PBEPBE	22.1	6.2	45.4
PBE1PBE	36.0 (21.7)	17.9	58.0 (50.1)
BB1K	46.7 (27.9)	26.5	68.4 (58.5)
M05	41.2 (25.6)	20.4 (19.3)	66.9 (55.9)
M05-2X	46.0 (25.1)	25.8 (19.7)	66.4 (55.5)
MP2	22.9	15.5	53.5
CCSD(T)	29.4	16.5	55.7
CBS-QB3	28.3	16.0	53.5
CASPT2	28.0	17.3	52.7

<sup>a</sup>Entre parèntesis, valors obtinguts trencant la simetria i anihilant la contaminació del triplet.

els valors CASPT2 i CBS-QB3 per al metildioxirà i a més de  $2 \text{ kcal mol}^{-1}$  per sobre del mètode CBS-QB3 en el cas de l'òxid d'etilè. El mètode MP2 proporciona barreres més baixes que les CCSD(T), sobretot per a la reacció de l'oxaziridina.

Les barreres CASPT2 i CBS-QB3 també són similars per a les reaccions amb la fosfina com veiem en la taula 7.4. Tanmateix, la màxima diferència en aquest cas és de  $2.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  per a la reacció amb l'oxaziridina. Els valors CCSD(T) estan sempre per sobre de les barreres CBS-QB3, assolint-se la diferència més gran de  $3.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  per a la reacció amb l'òxid d'etilè. El mètode MP2 subestima les barreres clarament per a les reaccions de l'oxaziridina i el metildioxirà, però s'apropa molt al valor CASPT2 per a la reacció entre l'òxid d'etilè i la fosfina.

Respecte als funcionals de la densitat, tant per a la reacció amb l'etilè com amb la fosfina, els funcionals GGA tendeixen a subestimar les barreres d'energia potencial,

**Taula 7.4.** Barreres d'energia potencial ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) calculades a diferents nivells de teoria amb la base 6-311++G(2df,2pd) per a la reacció entre els compostos heterocíclics i la fosfina.<sup>a</sup> Les geometries s'han optimitzat a nivell B3LYP/6-31G(d).

Mètode	oxaziridina	metildioxirà	òxid d'etilè
BLYP	12.1	-0.1	36.0
B3LYP	20.9 (14.0)	7.1 (6.9)	45.9 (40.4)
BHandHLYP	33.6 (12.5)	17.5 (2.3)	59.8 (42.2)
OPBE	22.3	8.3	48.0
PBEPBE	11.6	-1.3	36.3
PBE1PBE	23.5 (13.4)	8.9 (5.4)	49.3 (40.5)
BB1K	32.8 (18.5)	16.7 (8.3)	59.4 (47.9)
M05	28.8 (19.8)	11.3 (9.8)	57.0 (47.8)
M05-2X	30.3 (15.4)	15.6 (7.7)	55.8 (42.9)
MP2	12.9	4.3	40.2
CCSD(T)	19.8	8.1	45.5
CBS-QB3	17.7	6.9	42.4
CASPT2	15.5	5.8	40.8

<sup>a</sup>*Entre parèntesis, valors obtinguts trencant la simetria i anihilant la contaminació del triplet.*

especialment les que corresponen a les reaccions del metildioxirà, que són aquelles que tenen el caràcter diradicalari més petit (veure taula 7.1). Per a la reacció entre el metildioxirà i la fosfina, els funcionals BLYP i PBEPBE descriuen l'estat de transició energèticament per sota dels reactius. Per altra banda, els resultats MP2 i els d'aquests dos funcionals GGA són molt semblants per a les reaccions de l'oxaziridina tant amb l'etilè com amb la fosfina.

El funcional OPBE té un comportament diferent als altres dos funcionals GGA i, de fet, el seu comportament es més proper als funcionals híbrids amb una quantitat de bescanvi exacte al voltant del 20-25% (B3LYP i PBE1PBE). El mètode OPBE dona bons resultats per a les reaccions del metildioxirà amb l'etilè, però sobreestima les barreres d'energia potencial per a les reaccions del metildioxirà amb la fosfina i les reaccions de l'oxaziridina i l'òxid d'etilè.

Els funcionals GGA híbrids B3LYP i PBE1PBE tenen un comportament comparable al d'OPBE, és a dir, donen bons resultats per a les dues reaccions del metildioxirà mentre que subestimen les reaccions de l'oxaziridina i l'òxid d'etilè. No obstant, l'altre funcional GGA híbrid, BHandHLYP, sobreestima molt les barreres de totes les reaccions. De la mateixa manera que BHandHLYP, els funcionals meta-GGA híbrids també sobreestimen molt les barreres.

Per a tots els funcionals DFT, s'han realitzat càlculs *unrestricted* per trencar la simetria entre les densitats  $\alpha$  i  $\beta$ . Tots els funcionals híbrids presenten resultats amb la simetria trencada per a les reaccions de l'oxaziridina i l'òxid d'etilè. Els funcionals GGA convergeixen sempre en la solució amb l'spin restringit, és a dir, l'opció simètrica, amb l'única excepció del funcional OPBE per a la reacció entre l'oxaziridina i l'etilè. Per a la reacció entre el metildioxirà i l'etilè, tots els funcionals convergeixen cap a la solució d'spin restringit exceptuant M05 i M05-2X. El funcional M05-2X conté la quantitat de bescanvi exacte més gran d'entre tots els funcionals comparats, un 56%, i això podria explicar que sempre proporcioni una solució trencant la simetria. Ara bé, M05, amb un 28% de bescanvi exacte, sempre presenta un resultat de simetria trencada malgrat que altres funcionals amb més bescanvi exacte com BHandHLYP i BB1K no presenten solució trencant la simetria de les densitats  $\alpha$  i  $\beta$  per a la reacció del metildioxirà amb l'etilè.

En els casos on s'arriba a una solució de simetria trencada, s'ha tret la contaminació del triplet mitjançant l'equació 7.1. Per a les reaccions de l'oxaziridina, on els funcionals híbrids sobreestimen les barreres, els resultats corregits que s'obtenen són massa baixos. Tanmateix, per a la reacció entre l'oxaziridina i la fosfina, els resultats corregits per a BB1K i M05 són encara massa alts i la barrera que s'obté eliminant la contaminació del triplet per al funcional M05-2X és molt propera a la barrera CASPT2. A més, la barrera BB1K corregida per a la reacció entre l'oxaziridina i l'etilè és també pròxima al valor CASPT2.

La barrera corregida a nivell B3LYP es correspon exactament amb la barrera CBS-QB3 per a la reacció entre el metildioxirà i la fosfina. Per aquesta mateixa reacció, el funcional PBE1PBE dóna resultats semblants als CASPT2. Els tres funcionals meta-GGA híbrids (BB1K, M05 i M05-2X) donen barreres corregides que estan per sobre del resultat CBS-QB3.

Finalment, per a la reacció entre l'òxid d'etilè i l'etilè, la correcció fa que els funcionals B3LYP i PBE1PBE proporcionin uns resultats en l'interval de valors entre CBS-QB3

i CASPT2. Per altra banda, per a la reacció amb la fosfina, BHandHLYP dona una barrera propera al valor CBS-QB3, mentre que B3LYP i PBE1PBE també proporcionen bons resultats. Els tres funcionals meta-GGA híbrids també donen en aquest cas, malgrat la correcció, barreres massa altes.

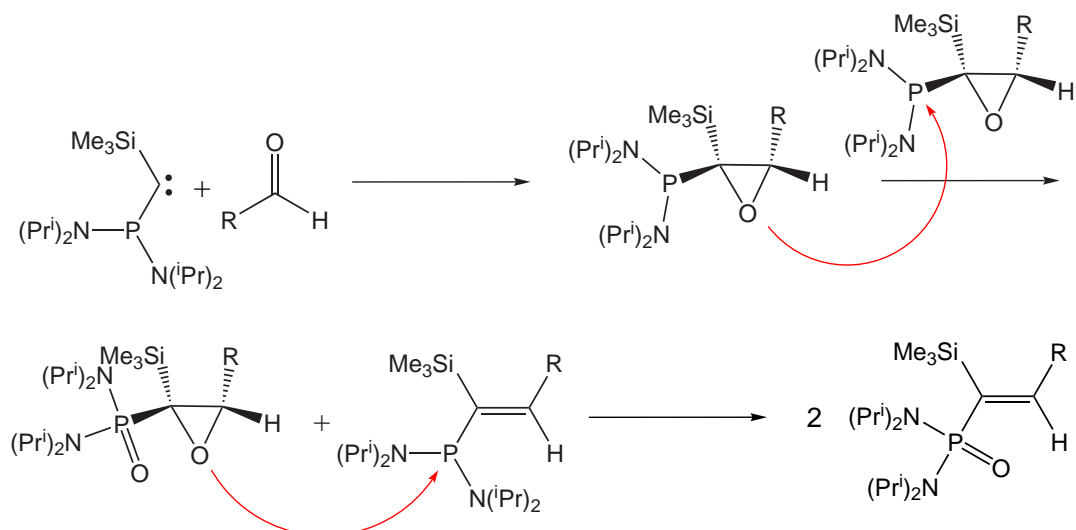
Així, cap dels funcionals seleccionats en aquesta comparació proporciona resultats amb exactitud similar per a les sis reaccions estudiades. Sense aplicar la correcció d'spin, la diferència entre les barreres DFT i l'interval de valors de referència entre els resultats CBS-QB3 i CASPT2 només està per sota de les 3 kcal mol<sup>-1</sup> per als funcionals B3LYP, OPBE i PBE1PBE per a les reaccions entre el metildioxirà i l'etilè i la fosfina. Aquests estats de transició són els que tenen el menor caràcter diradicalari. Tot i això, és difícil establir una relació clara entre els resultats obtinguts i el caràcter diradicalari dels estats de transició.

Arribem a la conclusió que per a les reaccions de transferència d'oxigen no hi ha cap funcional que tingui una resposta regular per a tots els casos. Caldrà una selecció prèvia del millor funcional per estudiar els processos d'aquest tipus. Per tant, a continuació, intentarem trobar el millor mètode per estudiar les reaccions de transferència d'oxigen per a epòxids fosforats i sililats.

### 7.3 Transferència d'oxigen per a epòxids fosforats i sililats

Com s'ha comentat en la introducció d'aquest capítol, la reacció entre un aldehyd alifàtic i el fosfino(silil)carbè porta a la formació d'un epòxid i, de manera inesperada, d'una vinilfosfonamida com a producte minoritari. Malgrat que es va intentar una explicació proposant dues reaccions en competició, una cicloadició [2+1] que evoluciona directament cap a l'epòxid i una cicloadició [2+2] que arriba a la vinilfosfonamida a partir d'oxafosfetè com a intermedi, els resultats no estaven d'acord amb les observacions experimentals (veure esquema 7.2), ja que en el cas d'aldehyds aromàtics la formació de la vinilfosfonamida no s'ha observat mai. Tenint present la possible capacitat oxidativa d'aquests epòxids, hem plantejat un mecanisme alternatiu on els oxirans obtinguts reaccionen entre ells i s'arriben a obtenir les vinilfosfonamides (esquema 7.5).

Segons el mecanisme de l'esquema 7.5, s'obté un epòxid a partir de la reacció de cicloadició [2+1] entre el carbè i l'aldehyd. Aquest epòxid reaccionaria amb un altre



Esquema 7.5

epòxid, mitjançant una transferència d'oxigen entre ells, formant-se un intermedi olefínic (vinilfosfinoamina) i un oxirà amb el fòsfor oxidat amb oxigen. Seria aquest últim epòxid oxidat qui transferiria l'oxigen de l'anell al fòsfor de l'olefina en una segona reacció de transferència d'oxigen, obtenint-se, finalment, dues molècules de vinilfosfonamida.

Ara bé, en l'estudi metodològic anterior sobre la transferència d'oxigen entre els heterocicles i l'etilè o la fosfina, hem conclòs que no es pot establir un sol funcional de la densitat que sigui acurat de la mateixa manera per a les sis reaccions estudiades i que, per tant, cal un estudi metodològic previ de cada cas concret de transferència d'oxigen per determinar quin és el millor mètode. D'aquesta manera, en aquesta secció, s'ha cercat el millor funcional per a l'estudi de la transferència d'oxigen entre epòxids fosforats i sililats a la fosfina.

Un cop trobat el millor funcional per estudiar les transferències d'oxigen d'aquests epòxids, s'ha determinat el mecanisme de formació de les vinilfosfonamides mitjançant transferències d'oxigen per a les reaccions del fosfino(silil)carbè amb l'acetaldehid i el benzaldehyd. Finalment, en l'últim apartat d'aquesta secció, es compara la capacitat oxidativa de diferents epòxids respecte a  $\text{PH}_3$  i  $\text{PMe}_3$ .

### 7.3.1 Detalls computacionals

S'han provat els funcionals BLYP [49, 50], B3LYP [49, 50, 63, 64], PBEPBE [53, 54], PBE1PBE [53, 54, 73] i OPBE [53–55] amb el mètode multinivell CBS-QB3 [98]. Per a totes les estructures, s'han realitzat optimitzacions a nivell DFT/6-31G(d) i s'han calculat les freqüències vibracionals amb cada funcional.

Amb el funcional escollit a partir d'aquest estudi previ, PBEPBE, s'ha determinat el mecanisme de formació de les vinilfosfonamides mitjançant transferències d'oxigen a nivell PBEPBE/6-31G(d) en fase gas. S'han fet càlculs puntuals de l'energia en heptà ( $\epsilon=1.92$ ) sobre les geometries optimitzades en fase gas amb el mètode PCM [100]. Les energies de Gibbs en solució es donen a 298.15 K i 1 mol L<sup>-1</sup>.

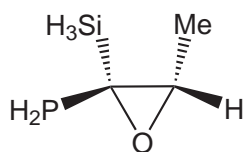
La comparació entre la capacitat oxidativa de diferents epòxids davant de PH<sub>3</sub> i PMe<sub>3</sub> s'ha realitzat a nivell PBEPBE/6-31G(d) en fase gas.

Tots aquests càlculs s'han realitzat amb el programa Gaussian 03.

### 7.3.2 Resultats i discussió

#### Estudi metodològic per a la transferència d'oxigen des d'epòxids fosforats i sililats cap a la fosfina

El nostre interès és estudiar epòxids que, en el cas més funcionalitzat, presenten un grup fosfino i un grup silil com a substituents. A partir d'un model on els substituents del fòsfor i el silici són hidrògens (esquema 7.6), busquem el millor mètode per a l'estudi de la transferència d'oxigen entre un epòxid i la fosfina.



Esquema 7.6

Volem emprar un mètode amb una base petita, 6-31G(d), que ens permeti realitzar posteriorment els càlculs de models més grans, calculant també l'energia de Gibbs. Per aquesta raó, hem calculat l'energia potencial i l'energia de Gibbs per a les geometries optimitzades amb els funcionals BLYP, B3LYP, PBEPBE, PBE1PBE i OPBE, a més d'optimitzar les geometries amb el mètode CBS-QB3. Cal recordar que aquest mètode



realitza les optimitzacions amb el funcional B3LYP i una base 6-311G(d,p). En l'estudi metodològic de l'apartat 7.2, s'ha demostrat que el mètode multinivell CBS-QB3 i el mètode multiconfiguracional CASPT2 donen resultats similars i que, per tant, ambdós es poden usar com a mètodes de referència. Per altra banda, no es proven funcionals amb més bescanvi exacte ja que també s'ha vist en l'apartat 7.2 que aquests mètodes sobreestimen molt les barreres de les transferències d'oxigen.

Les barreres d'energia potencial i les energies de Gibbs d'activació obtingudes es presenten en la taula 7.5.

**Taula 7.5.** Barreres d'energia potencial i de Gibbs ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) calculades a diferents nivells de càlcul amb la base 6-31G(d) per a la reacció entre l'epòxid model i la fosfina. Les geometries s'han optimitzat amb cada funcional amb la base 6-31G(d).<sup>a</sup>

Mètode	$\Delta E^\ddagger$	$\Delta G^{\ddagger b}$
BLYP	34.3	44.3
B3LYP	43.1	53.3
OPBE	43.2	53.2
PBEPBE	33.2	43.2
PBE1PBE	44.6	54.8
CBS-QB3	33.2	43.4

<sup>a</sup>Les geometries CBS-QB3 estan optimitzades a nivell B3LYP/6-311G(d,p).

<sup>b</sup>A 1 atm i 298.15 K.

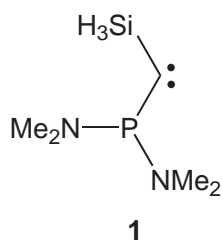
El pes de la configuració diexcitada de l'estat de transició obtingut a nivell CASSCF(2,2)/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d) és de 21.8%, valor similar al pes de l'estat de transició de la reacció entre l'òxid d'etilè i la fosfina al mateix nivell de càlcul que és de 20.5% (veure taula 7.1).

En la taula 7.5, s'observa que el funcional PBEPBE dóna un resultat molt ajustat al mètode CBS-QB3, en energia potencial les barreres són coincidents i en energia de Gibbs només difereixen  $0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Els funcionals B3LYP, PBE1PBE i OPBE presenten un comportament similar i, clarament, sobreestimen la barrera en comparació amb els resultats CBS-QB3. Amb el funcional BLYP, per altra banda, s'obtenen també

bons resultats. Sembla doncs que, amb la base 6-31G(d), els funcionals GGA sense bescanvi exacte, amb l'excepció d'OPBE, donen millors resultats que els funcionals que introdueixen entre un 20-25% de bescanvi.

### Formació de vinilfosfonamida a partir d'oxirans fosforats i sililats

Hem demostrat que el millor mètode per estudiar la transferència d'oxigen entre un epòxid fosforat i sililat i la fosfina és PBEPBE/6-31G(d) en comparació amb el mètode CBS-QB3. Així doncs, passem a estudiar el mecanisme de formació de vinilfosfonamida mitjançant transferències d'oxigen que apareix en l'esquema 7.5. Estudiarem la reacció d'un carbè model amb l'acetaldehid i el benzaldehid com a exemple de reacció amb aldehids alifàtics i aromàtics respectivament. El model emprat el presentem en l'esquema 7.7 i consisteix en usar hidrògens com a substituents del silici i NMe<sub>2</sub> com a substituents del fòsfor.

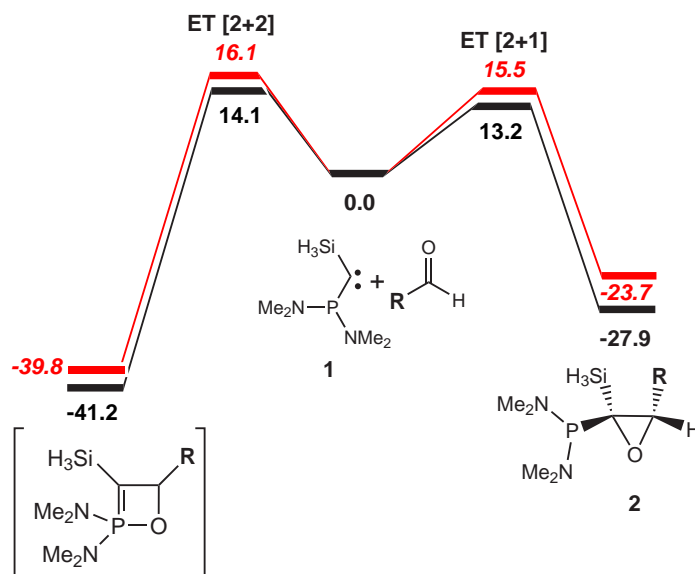


**Esquema 7.7**

En primer lloc hem estudiat les reaccions del carbè **1** amb acetaldehid i benzaldehid. Aquesta primera etapa consisteix en la formació de l'epòxid mitjançant una cicloaddició [2+1] o en la possible cicloaddició [2+2] que ens portaria a la vinilfosfonamida passant per un intermedi oxafosfetènic. Les energies de Gibbs d'activació per a la reacció amb acetaldehid i benzaldehid es mostren en la figura 7.5.

Comparant els resultats per a la reacció amb l'acetaldehid i el benzaldehid, observem com la formació de l'epòxid a partir de l'addició [2+1] és més favorable que el camí que passa per l'oxafosfetè (addició [2+2]) per a les dues reaccions, com succeïa també amb els funcionals B3LYP, OPBE, OLYP i O3LYP [237]. Per altra banda, les dues cicloaddicions són cinèticament més favorables per a la reacció amb l'acetaldehid i les formacions de l'epòxid i l'oxafosfetè més exotèrmiques.

Les geometries dels estats de transició per a les cicloaddicions [2+1] i [2+2] del carbè



**Figura 7.5.** Diagrama d'energia de Gibbs ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) per a les reaccions de cicloadició [2+2] i [2+1] del carbè a l'acetaldehid (en negre) o al benzaldehid (en vermell) a nivell PBE/PBE/6-31G(d) en heptà.

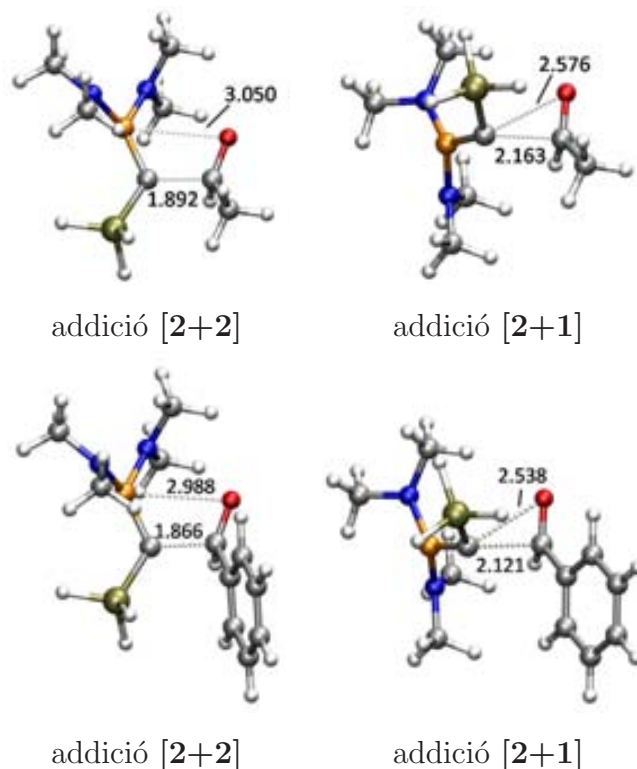
amb acetaldehid i benzaldehid es mostren en la figura 7.6. S'observa com, tant per a l'addició [2+1] com per a l'addició [2+2], l'estat de transició està lleugerament més avançat per a la reacció amb benzaldehid.

Passem a estudiar el possible mecanisme de formació de vinilfosfonamides a partir de transferències d'oxigen intermoleculars. En la figura 7.7, mostrem el diagrama d'energia de Gibbs per a la primera transferència d'oxigen entre els dos epòxids i en la figura 7.8, presentem les geometries dels estats de transició corresponents a aquest procés.

La barrera d'energia de Gibbs d'aquest procés és de  $37.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  per a l'epòxid amb metil, **2a**, i de  $40.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  per a l'epòxid amb fenil, **2b**. Així, a temperatura ambient, la primera transferència d'oxigen és  $3.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  més favorable per a **2a**.

En relació a les estructures dels estats de transició per a aquesta primera transferència d'oxigen (figura 7.8), com veu com la distància P-O és de  $2.073 \text{ \AA}$  per a l'epòxid **2a** i de  $2.084 \text{ \AA}$  per a **2b** amb fenil, mentre que la distància C-O és d' $1.452 \text{ \AA}$  per a **2a** i d' $1.444 \text{ \AA}$  per a **2b**. És a dir, l'oxigen està lleugerament més transferit per a l'epòxid amb metil com a substituent, **2a**. Tanmateix, aquestes diferències no són suficients per explicar la diferència entre les barreres d'activació.

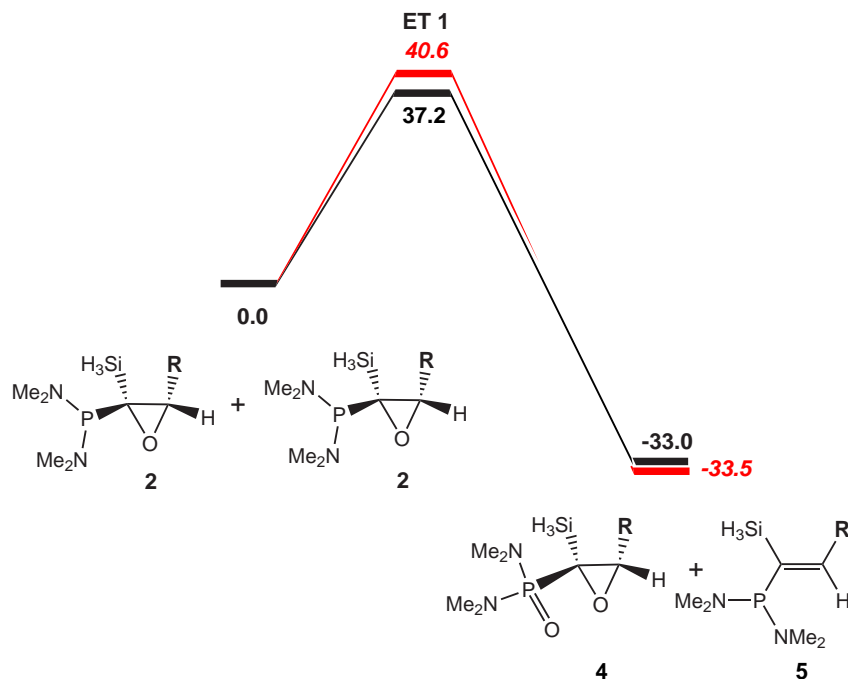
La taula 7.6 mostra la barrera en energia potencial i de Gibbs amb i sense efec-



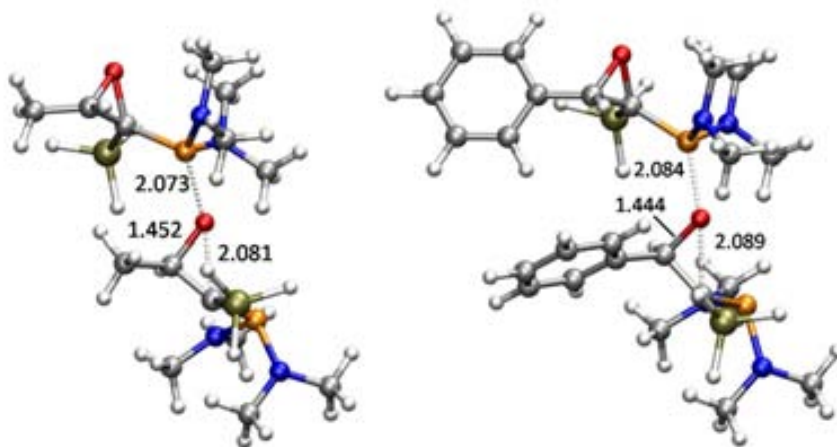
**Figura 7.6.** Geometries dels estats de transició de les addicions [2+2] i [2+1] per a la reacció entre el carbè i l'acetaldehid (dalt) i entre el carbè i el benzaldehid (baix) a nivell PBEPBE/6-31G(d) en fase gas. Distàncies interatòmiques en Å.

te del dissolvent a nivell PBEPBE/6-31G(d) i la barrera en energia potencial a nivell PBEPBE/6-311+G(d,p)//PBEPBE/6-31G(d) per a aquesta transferència d'oxigen. S'observa com, mentre que les barreres en energia potencial en fase gas són pràcticament iguals per a **2a** i **2b**, l'efecte del dissolvent fa que la diferència entre aquestes barreres sigui més gran. Comparant la barrera d'energia potencial en fase gas i la barrera d'energia de Gibbs en fase gas també veiem que la diferència augmenta en termes d'energia de Gibbs. Això és, que els efectes del dissolvent i entròpics desafavoreixen la primera transferència d'oxigen per a **2b** respecte a **2a**. Amb una base més gran, 6-311+G(d,p), la diferència entre les barreres d'energia potencial en fase gas és també petita ( $0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), malgrat que augmenta respecte als resultats obtinguts amb la base 6-31G(d).

El diagrama d'energia de Gibbs per a la segona transferència d'oxigen entre **4** i **5** es presenta en la figura 7.9 i les geometries dels estats de transició en la figura



**Figura 7.7.** Diagrama d'energia de Gibbs (kcal mol<sup>-1</sup>) per a la transferència d'oxigen entre dos epòxids **2a** (en negre) i dos epòxids **2b** (en vermell) a nivell PBEPBE/6-31G(d) en heptà.



**Figura 7.8.** Geometries dels estats de transició per a la transferència d'oxigen entre dos epòxids **2a** (esquerra) i dos epòxids **2b** (dreta) a nivell PBEPBE/6-31G(d) en fase gas. Distàncies interatòmiques en Å.

**Taula 7.6.** Barreres d'energia potencial i de Gibbs ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) per a la transferència d'oxigen entre dos epòxids **2a** i dos epòxids **2b** a nivell PBEPBE en fase gas i en dissolvent.

	<b>2a+2a</b>	<b>2b+2b</b>	(dif)
$\Delta E^\ddagger(\text{gas})^a$	25.3	25.5	(+0.2)
$\Delta E^\ddagger(\text{heptà})^a$	27.1	29.4	(+2.3)
$\Delta G^\ddagger(\text{gas})^{a,b}$	37.3	38.6	(+1.4)
$\Delta G^\ddagger(\text{heptà})^{a,c}$	37.2	40.6	(+3.4)
$\Delta E^\ddagger(\text{gas})^d$	25.4	25.8	(+0.5)

<sup>a</sup>Base 6-31G(d).

<sup>b</sup>A 1 atm i 298.15 K.

<sup>c</sup>A 298.15 K i 1 mol L<sup>-1</sup>.

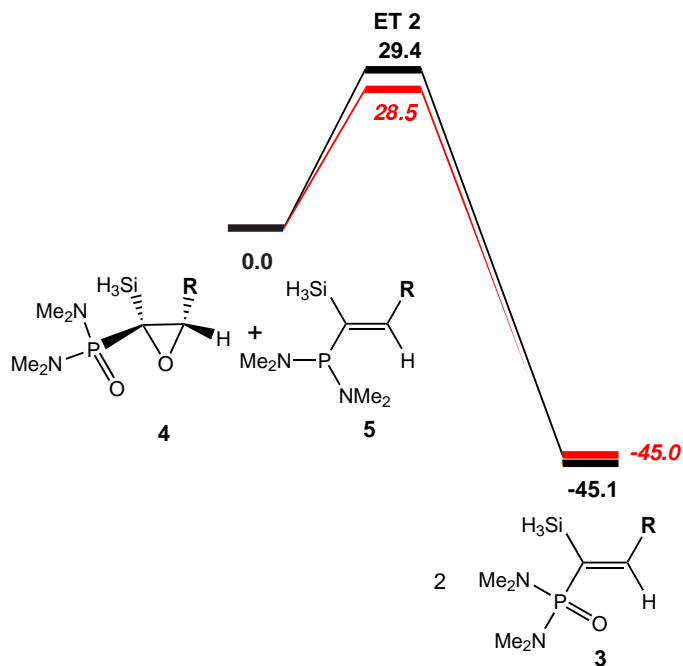
<sup>d</sup>Base 6-311+G(d,p).

7.10. S'observa com aquesta segona transferència és més ràpida que la primera ja que les barreres d'energia de Gibbs són menors. A més, aquest procés és  $0.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  cinèticament més favorable per a la transferència entre **4b** i **5b**. Sembla doncs que quan el fòsfor està oxidat, la capacitat oxidativa dels epòxids augmenta.

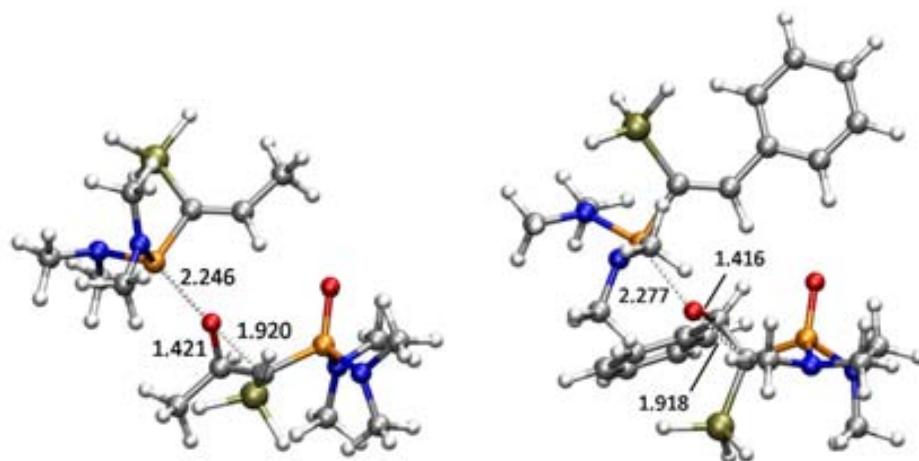
Analitzant la distància P-O i la distància curta C-O de les geometries dels estats de transició en la figura 7.10, podem veure que l'estat de transició per a l'epòxid **4a** està més avançat que per a **4b**. Tot i això, la barrera d'energia de Gibbs per a l'epòxid **4b** és  $0.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  menor.

El diagrama d'energia de Gibbs complet d'aquest mecanisme, començant amb les cicloaddicions i posteriorment amb les transferències d'oxigen, es presenta en la figura 7.11 per a les reaccions amb acetaldehid i benzaldehid.

Amb el mecanisme complet, observem que la diferència més important està en la primera reacció de transferència d'oxigen. Hi ha una barrera de  $37.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  per a l'epòxid **2a** i de  $40.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  per a **2b**. De fet, per a **2b**, la barrera del procés d'oxidació és més alta que la mateixa formació de l'epòxid a partir del benzaldehid i el carbè, fins i tot que la barrera de la cicloaddició [2+2] que ens porta cap a la vinilfosfonamida a partir de l'oxafosfetè. Per tant, les  $3.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  de diferència per a la transferència d'oxigen entre els epòxids demostra una diferència de comportament



**Figura 7.9.** Diagrama d'energia de Gibbs (kcal mol<sup>-1</sup>) per a la segona transferència d'oxigen entre **4a** i **5a** (en negre) i entre **4b** i **5b** (en vermell) a nivell PBE/6-31G(d) en heptà.



**Figura 7.10.** Geometries dels estats de transició per a la transferència d'oxigen entre **4a** i **5a** (esquerra) i entre **4b** i **5b** (dreta) a nivell PBE/6-31G(d) en fase gas. Distàncies interatòmiques en Å.

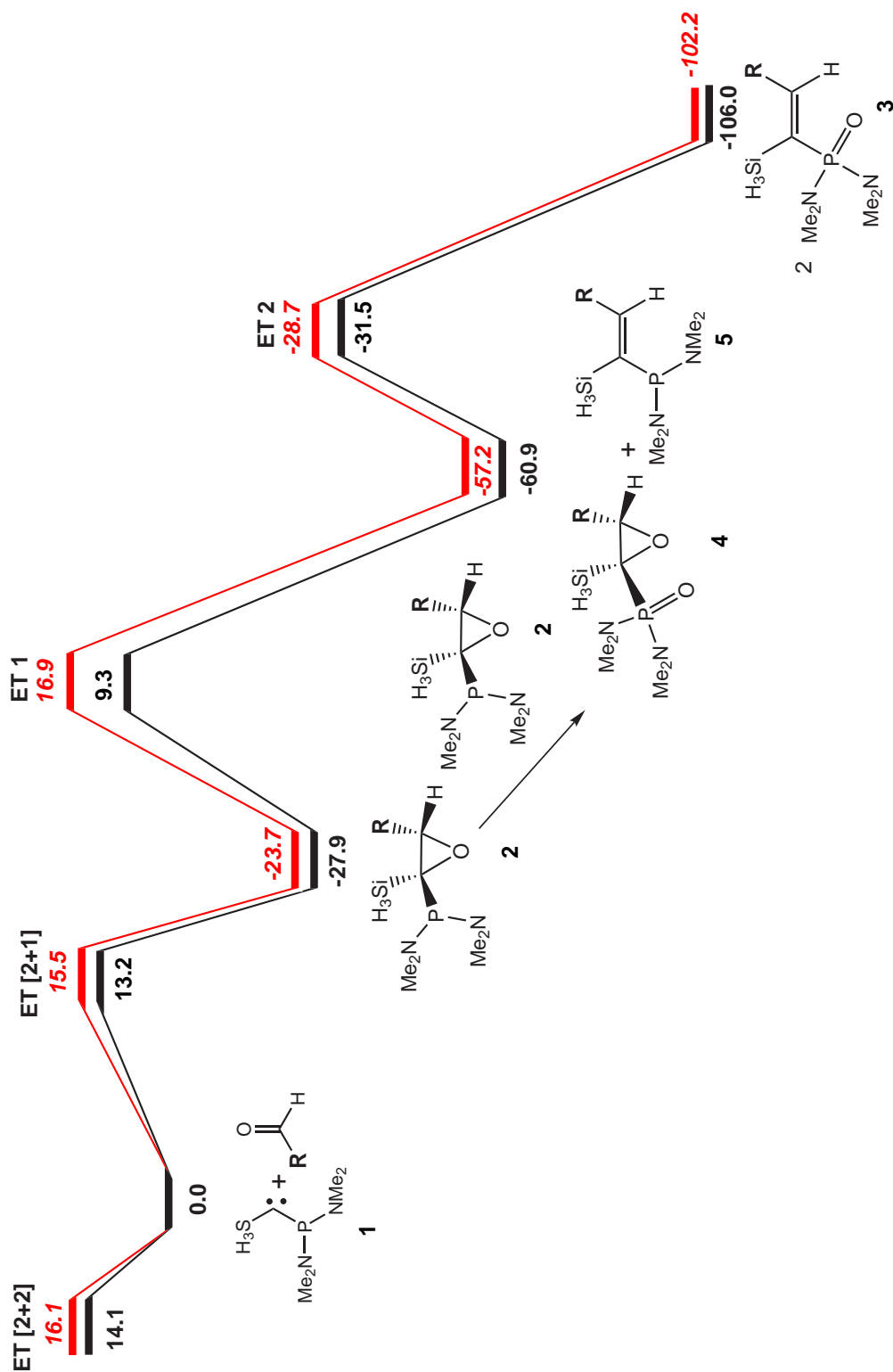


Figura 7.11. Diagrama d'energia de Gibbs ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) a nivell PBEPBE/6-31G(d) en heptà. Resultats en negre per a  $\text{R}=\text{Me}$  i en vermell per a  $\text{R}=\text{Ph}$ .

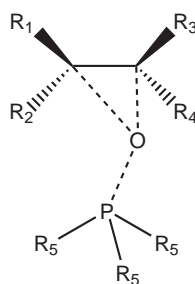


per a la reacció amb aldehids alifàtics i aromàtics. Oxidant amb  $S_8$ , l'epòxid es torna inactiu, perquè el seu fòsfor no es pot oxidar. Així, en el cas del benzaldehid, només s'obté l'oxirà amb el fòsfor oxidat amb sofre com a producte ja que la primera reacció de transferència d'oxigen es més lenta. En canvi, en el cas de l'acetaldehid, aquesta transferència és més ràpida i s'arriba a observar la formació de la vinilfosfonamida. De totes maneres, no cal oblidar que encara manquen resultats experimentals concloents per determinar si aquest mecanisme és possible o no.

### Comparació entre diversos epòxids

Les reaccions de transferència d'oxigen dels oxirans fosforats i sililats ens han permès racionalitzar la formació de la vinilfosfonamida per a la reacció d'addició entre el fosfino(silil)carbè i l'acetaldehid. Per tant, en aquest punt, el nostre interès és estudiar la possible capacitat oxidativa de diferents epòxids per tal de determinar quins substituents afavoreixen aquesta capacitat.

Així doncs, la transferència de l'oxigen des d'un epòxid cap a  $PH_3$  i  $PMe_3$  s'ha estudiat a nivell PBEPBE/6-31G(d) per a diferents epòxids variant els substituents. En l'esquema 7.8, es mostra una representació de l'estat de transició de transferència de l'oxigen a la fosfina.  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  i  $R_4$  són els substituents que anirem variant, mentre que  $R_5$  són hidrògens o metils ( $PH_3$  o  $PMe_3$  respectivament).



**Esquema 7.8**

Els resultats per als diferents epòxids estudiats es mostren en la taula 7.7. Val a dir que, en aquest cas, s'han usat els substituents reals del silici (metils) mentre que per al fòsfor s'usa  $NMe_2$  com a substituent.

Comencem estudiant la reactivitat davant de  $PH_3$ . **12** i **13** són els epòxids més reactius segons aquests resultats. L'ordre de reactivitat és: **12=13** > **14** > **9** > **10**

**Taula 7.7.** Barreres d'energia potencial ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) per a la reacció entre diferents epòxids amb  $\text{PH}_3$  i  $\text{PMe}_3$  a nivell PBE/6-31G(d) en fase gas.

Nom	$\text{R}_1$	$\text{R}_2$	$\text{R}_3$	$\text{R}_4$	$\text{R}_5=\text{H}$	$\text{R}_5=\text{Me}$
					$\Delta E^\ddagger$	$\Delta E^\ddagger$
<b>6</b>	$\text{P}(\text{NMe}_2)_2$	H	H	Me	36.5	29.3
<b>7</b>	$\text{P}(\text{NMe}_2)_2$	H	H	Ph	37.2	29.3
<b>8</b>	$\text{P}(\text{NMe}_2)_2$	H	Me	H	37.4	27.8
<b>9</b>	$\text{P}(\text{NMe}_2)_2$	$\text{SiMe}_3$	H	Me	32.8	24.9
<b>10</b>	$\text{P}(\text{NMe}_2)_2$	$\text{SiMe}_3$	H	Ph	33.1	25.1
<b>11</b>	$\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)_2$	H	H	Me	36.8	27.1
<b>12</b>	$\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)_2$	$\text{SiMe}_3$	H	Me	30.5	20.3
<b>13</b>	$\text{S}=\text{P}(\text{NMe}_2)_2$	$\text{SiMe}_3$	H	Me	30.5	21.4
<b>14</b>	$\text{S}=\text{P}(\text{NMe}_2)_2$	$\text{SiMe}_3$	H	Ph	31.3	20.8
<b>15</b>	H	$\text{SiMe}_3$	H	Me	37.0	28.2
<b>16</b>	H	H	H	Me	42.6	35.1

$> \mathbf{6} \approx \mathbf{11} \approx \mathbf{15} \approx \mathbf{7} \approx \mathbf{8} > \mathbf{16}$ . Aquests resultats mostren com els epòxids sililats i fosforats són els més reactius (**12**, **13**, **14** i **9**). En concret, l'epòxid sililat, fosforat i amb substituent alifàtic, **9**, presenta una barrera més baixa que el mateix epòxid amb substituent aromàtic, **10**. Per altra banda, **6** és només una mica més reactiu que **11**, amb el fòsfor oxidat amb oxigen. L'epòxid **7**, amb fenil com a substituent, té una capacitat oxidativa menor que **6**, amb metil com a substituent. A més a més, **16**, sense fòsfor ni silici, presenta clarament la barrera més alta de tots els epòxids estudiats.

S'ha estudiat també la reacció entre els epòxids i  $\text{PMe}_3$ , atès que semblen existir evidències experimentals sobre l'oxidació de la trimetilfosfina reaccionant amb un epòxid fosforat i sililat en condicions de desililació. Les barreres són més baixes en comparació amb la reacció amb  $\text{PH}_3$ . A més, l'ordre de la capacitat oxidativa dels epòxids canvia i és  $\mathbf{12} > \mathbf{14} > \mathbf{13} > \mathbf{9} \approx \mathbf{10} > \mathbf{11} > \mathbf{8} > \mathbf{15} > \mathbf{6} = \mathbf{7} > \mathbf{16}$ . **12**, sililat, fosforat, amb el fòsfor oxidat amb oxigen, és l'epòxid més actiu, seguit de **14**, sililat, amb el fòsfor oxidat amb oxigen i amb el fenil com a substituent. Després, trobem **13**, sililat, fosforat, amb el fòsfor oxidat amb sofre, i amb substituent metil i **9**, igual que l'anterior però amb el fòsfor no oxidat. **9**, amb substituent metil, presenta una barrera només una mica

més baixa que **10**, amb substituent fenil. Per altra banda, entre els epòxids no sililats, s'observa com **8** (epòxid *cis*) és més actiu que **6** (epòxid *trans*), segurament degut a raons estèriques i **11**, amb el fòsfor oxidat amb oxigen, és també més actiu que **6**, que queda al final de la llista només sent més actiu que **16**. Els epòxids **6** i **7** presenten la mateixa barrera.

Com a conclusió, aquests resultats semblen indicar que els epòxids fosforats i sililats tenen una capacitat oxidativa real amb barreres raonables. Són més actius els epòxids sililats i fosforats on el fòsfor està oxidat que aquells simplement fosforats.

## 7.4 Conclusions

La primera part d'aquest capítol consisteix en un estudi metodològic sobre les transferències d'oxigen de compostos ja estudiats per altres autors, com són l'oxaziridina, el metildioxirà i l'òxid d'etilè, a l'etilè i la fosfina. S'ha pogut corroborar que un mètode multinivell monodeterminantal com CBS-QB3 dóna valors en bon acord amb un mètode multiconfiguracional acurat com CASPT2, tot i que els estats de transició d'aquests processos tenen un cert caràcter diradicalari. Malgrat tot, els diferents funcionals DFT comparats amb aquests dos mètodes de referència, GGA, GGA híbrids i meta-GGA híbrids, no donen en cap cas una resposta de la mateixa exactitud per a les sis reaccions estudiades. Per aquest motiu cal comprovar quin és el millor mètode per estudiar una determinada reacció de transferència d'oxigen abans de realitzar l'estudi en qüestió.

D'aquesta forma, per a l'estudi de la capacitat oxidativa dels oxirans fosforats i sililats, s'ha trobat que el mètode PBEPBE amb la base 6-31G(d) dóna resultats similars als obtinguts amb CBS-QB3 per a un model d'epòxid fosforat i sililat on els substituents de fòsfor i silici són hidrògens.

La formació de la vinilfosfonamida com a producte minoritari en la reacció entre el fosfino(silil)carbè i l'acetaldehid es podria explicar gràcies a aquesta capacitat oxidativa dels epòxids. En l'addició del carbè al benzaldehyd no s'obté el producte olefínic atès que el procés d'oxidació és més lent.

Finalment, s'ha comparat la reactivitat de diferents epòxids davant la fosfina i la trimetilfosfina. Hom ha arribat a la conclusió que els oxirans que tenen més facilitat per cedir l'oxigen del cicle són els sililats i fosforats on el fòsfor està oxidat amb oxigen o amb sofre.

De totes maneres, queda esperar més evidències experimentals que acabin d'aclarir

l'abast i la utilitat d'aquesta capacitat oxidativa dels oxirans fosforats i sililats.

# 8

## Conclusions generals

A continuació, passem a resumir les conclusions més importants que hem obtingut en aquesta tesi.

- En relació a la descomposició del formilfosfà i els seus derivats oxidats, hem vist que la descomposició fotoquímica es porta a terme mitjançant un mecanisme tipus Norrish I, que consisteix en una excitació  $n \rightarrow \pi^*$  que porta de l'estat  $S_0$  a l'estat  $S_1$  i és en aquesta superfície d'energia potencial on es produeix la descomposició en els radicals que evolucionen cap als productes finals. Per altra banda, la descomposició tèrmica segueix un mecanisme intermolecular catalitzat per  $\text{OH}^-$ . En la primera etapa, l'hidroxil arrenca el protó aldehydic dels formilfosfans obtenint-se un intermedi entre l'aigua i el compost  $\text{XPR}_2^-$  (X és el parell no enllaçant del fòsfor, oxigen o sofre). En un segon pas, l'aigua transfereix el protó cap al fòsfor de  $\text{XPR}_2^-$  obtenint-se les fosfines finals i regenerant-se l'hidroxil. D'aquesta manera, sembla que en absència de condicions bàsiques els derivats oxidats del formilfosfà haurien de ser estables i, per tant, la seva síntesi i el seu ús com a precursors de compostos fosforats pot ser molt interessant.

- S'ha estudiat l'addició del bis(diisopropilamino)fosfinoaldehyd a l'ilur d'etildifenilsulfoni mitjançant una reacció d'epoxidació de tipus Corey-Chaykovsky. Experimentalment, aquesta reacció dona lloc a una barreja d'epòxids *cis* i *trans* 50:50. S'ha arribat a la conclusió que el pas determinant de la velocitat en tot aquest procés és la formació de l'intermedi betaínic. La betaïna **B** evoluciona cap a l'epòxid *trans* i la betaïna **B'** evoluciona cap a l'epòxid *cis*. D'aquesta manera, l'estereoquímica dels productes ve determinada per aquesta primera etapa de formació de les betaïnes. Aquest estudi s'ha realitzat amb els mètodes B3LYP i BB1K i s'ha observat com el primer, B3LYP, subestima tant l'estabilitat de les betaïnes com les barreres de formació dels productes.
- S'han comparat diversos funcionals de la densitat i el mètode MP2 davant del mètode de referència CBS-QB3 per a les reaccions model entre un ilur de sofre i formaldehyd o 1,1-dicanoetilè. A partir d'un índex de localització calculat mitjançant els índexs d'enllaç, s'ha relacionat la quantitat de bescanvi exacte necessària per a cada funcional amb el grau de deslocalització dels estats de transició. Així, s'ha comprovat que, quan més deslocalitzat és l'estat de transició, més bescanvi exacte cal. S'han obtingut resultats semblants en l'estudi de diverses reaccions  $S_N2$ . Els millors resultats s'han obtingut amb el funcional PBE1PBE. També hem comprovat que el camí de reacció de la segona etapa de les reaccions estudiades està millor descrit amb el funcional BB1K.
- S'ha realitzat una comparació entre diversos funcionals de la densitat per calcular desplaçaments químics de  $^{31}\text{P}$  de diferents molècules, des de molècules petites fins a algunes de mida relativament gran. S'obtenen bons resultats amb els mètodes OPBE/IGLO-III//OPBE/6-31G(d), OPBE/TZ2P//OPBE-6-31G(d) i BHandHLYP/IGLO-III//B3LYP/6-31G(d) sense la necessitat d'incloure efectes relativistes o l'efecte del dissolvent. Ara bé, el mètode OPBE no descriu correctament els desplaçaments de compostos  $\text{PF}_x$  i el funcional BHandHLYP no descriu bé el desplaçament de  $\text{P}_2\text{Ar}_2$ . Malauradament, cap mètode testat descriu amb exactitud els desplaçaments de compostos del tipus  $\text{PCl}_x$ ,  $\text{PN}$  o  $\text{PO}_4^{3-}$ .
- S'han estudiat les transferències d'oxigen des de compostos com l'oxaziridina, el metildioxirà i l'òxid d'etilè a la fosfina i l'etilè amb diferents mètodes, comprovant que els mètodes CBS-QB3 i CASPT2 descriuen la barrera energètica d'aquests

---

processos de manera similar, mentre que cap dels funcionals de la densitat escollits descriu amb la mateixa exactitud les barreres d'aquestes reaccions. Ara bé, per a la transferència d'oxigen d'un oxirà fosforat i sililat a la fosfina, s'ha trobat que s'obtenen resultats similars als valors CBS-QB3 a nivell PBE/PBE/6-31G(d). Així, amb el funcional PBE/PBE, s'ha explicat la formació d'una vinilfosfonamida com a producte minoritari per a la reacció d'addició d'un fosfino(silil)carbè a l'acetaldehid gràcies a reaccions de transferència d'oxigen. Per altra banda, hom ha conclòs que els epòxids amb més capacitat oxidativa són aquells sililats i fosforats amb el fòsfor oxidat amb oxigen o sofre.





# Bibliografia

- [1] Koch, W.; Holthausen, M. C., *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* (Wiley-VCH, Weinheim, Alemanha, 2002).
- [2] Horiguchi, M.; Kandatsu, M. *Nature* **1959**, *184*, 901.
- [3] Fields, S. C. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 12237.
- [4] Anderson, J. W.; Fowden, L. *Chem. - Biol. Interact.* **1970**, *2*, 53.
- [5] Kahan, F. M.; Kahan, J. S.; Cassidy, P. J.; Kropp, H. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1974**, *235*, 364.
- [6] Baceiredo, A.; Bertrand, G.; Sicard, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4781.
- [7] Gillette, G. R.; Baceiredo, A.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *12*, 1429.
- [8] Amsallem, D.; Gornitzka, H.; Baceiredo, A.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2201.
- [9] Dirac, P. A. M. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1929**, *123*, 714.
- [10] Born, M.; Oppenheimer, R. *Ann. Phys.* **1929**, *79*, 361.
- [11] Hartree, D. R. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1928**, *24*, 328.
- [12] Fock, V. A. *Z. Physik* **1930**, *61*, 126.
- [13] Roothaan, C. J. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69.
- [14] Hall, G. G. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1951**, *205*, 541.
- [15] Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1930**, *36*, 57.
- [16] Boys, S. F. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1950**, *200*, 542.
- [17] Dunning, T. H.; Hay, P. J., *Modern Theoretical Chemistry* (Plenum Press, Nova York, 1977).
- [18] Huzinaga, S., *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations* (Elsevier, Amsterdam, 1984).
- [19] Hehre, W. J.; Stewart, R. F.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 2657.
- [20] Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724.
- [21] McLean, A. D.; Chandler, G. S. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639.
- [22] Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- [23] Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265.
- [24] Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; R. Schleyer, v. P. *J. Comp. Chem.* **1983**, *4*, 294.
- [25] Sinanoglu, O. *Adv. Chem. Phys.* **1964**, *6*, 315.
- [26] Olsen, J.; Simons, J. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *169*, 463.
- [27] Ben-Amor, N.; Evangelisti, S.; Maynau, D.; Rossi, E. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288*, 348.

- [28] Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry* (Wiley, Chichester, Regne Unit, 1999).
- [29] Heully, J. L.; Malrieu, J. P. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *199*, 545.
- [30] Szabo, A.; Ostlund, N. S., *Modern Quantum Chemistry* (McGraw-Hill Publishing, Nova York, 1996).
- [31] Roos, B. O. *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **1980**, *14*, 175.
- [32] Andersson, K.; Malmqvist, P. A.; Roos, B. O.; Sadlej, A. J.; Wolinski, K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5483.
- [33] Rayleigh, J. W. S., *Theory of Sound* (McMillan, London, 1984).
- [34] Schrödinger, E. *Ann. Physik* **1926**, 437.
- [35] Moller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- [36] Pople, J. A.; Seeger, R.; Krishnan, R. *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **1977**, *11*, 149.
- [37] Krishnan, R.; Pople, J. A. *Int. J. Quantum Chem.* **1978**, *14*, 91.
- [38] Paldus, J.; Cizek, J. *Adv. Quantum Chem.* **1975**, *9*, 105.
- [39] Hoffmann, M. R.; Schaefer, H. F. *Adv. Quantum Chem.* **1986**, *18*, 207.
- [40] Scuseria, G. E.; Schaefer, H. F. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 3700.
- [41] Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
- [42] Lee, T. J.; Taylor, P. R. *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **1989**, *23*, 199.
- [43] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864.
- [44] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133.
- [45] Slater, J. C., *Quantum Theories of Molecules and Solids* (McGraw-Hill, Nova York, 1974).
- [46] Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [47] Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8800.
- [48] Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [49] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [50] Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [51] Wang, Y.; Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 8911.
- [52] Wang, Y.; Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 13298.
- [53] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [54] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *78*, 1396.
- [55] Handy, N. C.; Cohen, A. J. *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 403.
- [56] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 1040.
- [57] van Voorhis, T.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 400.
- [58] Schmider, H. L.; Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 9624.
- [59] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 2092.
- [60] Perdew, J. P.; Kurth, S.; Zupan, A.; Blaha, P. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 2544.

- [61] Tao, J.; Viktor N. Staroverov, an J. P. P.; Scuseria, G. E. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- [62] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- [63] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [64] Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- [65] Lynch, B. J.; Fast, P. L.; Harris, M.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4811.
- [66] Zhao, Y.; Lynch, B. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2715.
- [67] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6908.
- [68] Zhao, Y.; Lynch, B. J.; Truhlar, D. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 43.
- [69] Zhao, Y.; González-García, N.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 2012.
- [70] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 415.
- [71] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5656.
- [72] Perdew, J. P.; Ernzerhof, M.; Burke, K. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982.
- [73] Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
- [74] Perdew, J. P.; Zunger, A. *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 5048.
- [75] Gènesi, 28:11-19.
- [76] Perdew, J. P.; Schmidt, K., en *Density Functional Theory and its Application to Materials*, editat per vanDoren, V. (American Institute of Physics, Melville, Nova York, 2001).
- [77] Boese, A. D.; Handy, N. C. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 5497.
- [78] Dahlke, E. E.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15677.
- [79] Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 161103.
- [80] Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theor. Comput.* **2006**, *2*, 364.
- [81] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.
- [82] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 1849.
- [83] Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787.
- [84] Antony, J.; Grimme, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 5287.
- [85] Schwabe, T.; Grimme, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3397.
- [86] Runge, E.; Gross, E. K. U. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997.
- [87] Cramer, C. J., *Essentials of Computational Chemistry* (Wiley, Chichester, Regne Unit, 2002).
- [88] Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Fox, D. J.; Raghavachari, K.; Curtiss, L. A. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 5622.
- [89] Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 7221.
- [90] Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 7374.
- [91] Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 108.
- [92] Martin, J. M. L.; De Oliveira, G. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 1843.

- [93] Boese, A. D.; Oren, M.; Atasoylu, O.; Martin, J. M. L.; Kallay, M.; Gauss, J. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 4129.
- [94] Petersson, G. A.; Tensfeldt, T. G.; Montgomery, J. A. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6091.
- [95] Petersson, G. A.; Allaham, M. A. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6081.
- [96] Montgomery, J. A.; Ochterski, J. W.; Petersson, G. A. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 5900.
- [97] Ochterski, J. W.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 2598.
- [98] Montgomery, J. A.; Frisch, M. J.; Ochterski, J. W.; Petersson, G. A. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 2822.
- [99] Montgomery, J. A.; Frisch, M. J.; Ochterski, J. W.; Petersson, G. A. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 6532.
- [100] Miertus, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117.
- [101] Foresman, J. B.; Keith, T. A.; Wiberg, K. B.; Snoonian, J.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16098.
- [102] *Calculation of NMR and EPR Parameters, Theory and Applications*, editat per Kaupp, M.; Bühl, M.; Malkin, V. G. (WILEY-VCH, Weinheim, Alemanha, 2004).
- [103] Buhl, M.; Kaupp, M.; Malkina, O. L.; Malkin, V. G. *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 91.
- [104] Vignale, G.; Rasolt, M. *Phys. Rev. Lett* **1987**, *59*, 2360.
- [105] Lee, A. M.; Colwell, S. M.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett* **1994**, *229*, 225.
- [106] Schindler, M.; Kutzelnigg, W. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1919.
- [107] Ditchfield, R. *J. Phys. Chem.* **1972**, *56*, 5688.
- [108] van Wüllen, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2137.
- [109] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A., Gaussian 03, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [110] Guerra, C. F.; Snijders, J. G.; TeVelde, G.; Baerends, E. J. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391.
- [111] Velde, G. T.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Guerra, C. F.; van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931.

- [112] ADF2007.01, sCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, Països Baixos, <http://www.scm.com>.
- [113] Karlstrom, G.; Lindh, R.; Malmqvist, P. A.; Roos, B. O.; Ryde, U.; Veryazov, V.; Widmark, P. O.; Cossi, M.; Schimelpfennig, B.; Neogrady, P.; Seijo, L. *Comput. Mater. Sci.* **2003**, *28*, 222.
- [114] Ahlrichs, R.; Bar, M.; Haser, M.; Horn, H.; Kolmel, C. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165, tURBOMOLE v. 5.6 (2002).
- [115] Bylaska, E. J.; Jong, de W. A.; Govind, N.; Kowalski, K.; Straatsma, T. P.; Valiev, M.; Wang, D.; Apra, E.; Windus, T. L.; Hammond, J.; Nichols, P.; Hirata, S.; Hackler, M. T.; Zhao, Y.; Fan, P.-D.; Harrison, R. J.; Dupuis, M.; Smith, D. M. A.; Nieplocha, J.; Tipparaju, V.; Krishnan, M.; Wu, Q.; Voorhis, T. V.; Auer, A. A.; Nooijen, M.; Brown, E.; Cisneros, G.; Fann, G. I.; Fruchtl, H.; Garza, J.; Hirao, K.; Kendall, R.; Nichols, J. A.; Tsemekhman, K.; Wolinski, K.; Anchell, J.; Bernholdt, D.; Borowski, P.; Clark, T.; Clerc, D.; Dachsel, H.; Deegan, M.; Dylla, K.; Elwood, D.; Glendening, E.; Gutowski, M.; Hess, A.; Jaffe, J.; Johnson, B.; Ju, J.; Kobayashi, R.; Kutteh, R.; Lin, Z.; Littlefield, R.; Long, X.; Meng, B.; Nakajima, T.; Niu, S.; Pollack, L.; Rosing, M.; Sandrone, G.; Stave, M.; Taylor, H.; Thomas, G.; Lenthe, van J.; Wong, A.; Zhang, Z., NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 5.0 (2006), Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352-0999, USA. Minnesota NWChem Functional Module (MN-NWCHEMFM).
- [116] Kendall, R. A.; Apra, E.; Bernholdt, D. E.; Bylaska, E. J.; Dupuis, M.; Fann, G. I.; Harrison, R. J.; Ju, J. L.; Nichols, J. A.; Nieplocha, J.; Straatsma, T. P.; Windus, T. L.; Wong, A. T. *Comput. Phys. Commun.* **2000**, *128*, 260.
- [117] MacroModel 7.0, <http://www.schrodinger.com>.
- [118] Halgren, T. A. *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 490.
- [119] Moskva, V. V.; Mavrin, V. Y. *Zh. Obshch. Khim.* **1987**, *57*, 2793.
- [120] Vasella, A.; Voeffray, R. *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 1953 .
- [121] Elsnier, F. H.; Woo, H. G.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 313.
- [122] Soderquist, J. A.; Miranda, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10078.
- [123] Iorga, B.; Eymery, F.; Savignac, P. *Synthesis-Stuttgart* **1999**, 207.
- [124] Hendlin, D.; Stapley, E. O.; Jackson, M.; Wallick, H.; Miller, A. K.; Wolf, F. J.; Miller, T. W.; Chaiet, L.; Kahan, F. M.; Foltz, E. L.; Woodruff, H. B. *Science* **1969**, *166*, 122.
- [125] Bearpark, M. J.; Robb, M. A.; Schlegel, H. B. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *223*, 269.
- [126] Klessinger, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 549.
- [127] Bernardi, F.; Olivucci, M.; Robb, M. A. *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *25*, 321.
- [128] Robb, M. A.; Garavelli, M.; Olivucci, M.; Bernardi, F. *Rev. Comput. Chem.* **2000**, *15*, 87.
- [129] Noyes Jr., W. A., en *Photochemistry and reaction kinetics*, editat per Ashmore, P. G.; Dainton, F. S.; Sudgen, T. M. (Cambridge University Press, Cambridge, Regne Unit, 1967).
- [130] Liu, D.; Fang, W. H.; Fu, X. Y. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *325*, 86.

- [131] Diao, E. W. G.; Kotting, C.; Zewail, A. H. *Chem. Phys. Chem.* **2001**, *2*, 273.
- [132] Diao, E. W. G.; Kotting, C.; Solling, T. I.; Zewail, A. H. *Chem. Phys. Chem.* **2002**, *3*, 57.
- [133] Chen, X. B.; Fang, W. H. *Chem. Phys. Lett* **2002**, *361*, 473 .
- [134] Martínez-Núñez, E.; Fernández-Ramos, A.; Cordeiro, M. N. D. S.; Vázquez, S. A.; Aoiz, F. J.; Bañares, L. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 10618.
- [135] National Institute of Standards and Technology (NIST), <http://www.nist.gov>, Última actualización: 28 de maig, 2008.
- [136] Chalet, L.; Miller, T. W.; Goegelman, R. T.; Kempf, A. J.; Wolf, F. J. *J. Antibiot.* **1970**, *23*, 336.
- [137] Glamkowski, E. J.; Gal, G.; Purick, R.; Davidson, A. J.; Sletzing, M. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3510.
- [138] Slates, H. L.; Wender, N. L. *Chem. Ind* **1978**, 430.
- [139] Jodal, U. *Infection* **1992**, *20*, 317.
- [140] Patel, S. S.; Balfour, J. A.; Bryson, H. M. *Drugs* **1997**, *53*, 637.
- [141] Hammerschmidt, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 341.
- [142] Liu, P. H.; Murakami, K.; Seki, T.; He, X. M.; Yeung, S. M.; Kuzuyama, T.; Seto, H.; Liu, H. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4619.
- [143] Kobayashi, Y.; William, A. D.; Tokoro, Y. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7903.
- [144] Colonna, S.; Gaggero, N.; Carrea, G.; Ottolina, G.; Pasta, P.; Zambianchi, F. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1797.
- [145] Igau, A.; Baceiredo, A.; Trinquier, G.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 621.
- [146] Illa, O.; Gornitzka, H.; Branchadell, V.; Baceiredo, A.; Bertrand, G.; Ortuño, R. M. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3147.
- [147] Illa, O.; Gornitzka, H.; Baceiredo, A.; Bertrand, G.; Branchadell, V.; Ortuño, R. M. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7707.
- [148] Corey, E. J.; Chaykovsky, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1353.
- [149] Solladie-Cavallo, A.; Diep-Vohuule, A.; Sunjic, V.; Vinkonic, V. *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 1783.
- [150] Li, A. H.; Dai, L. X.; Aggarwal, V. K. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2341.
- [151] Aggarwal, V. K.; Winn, C. L. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 611.
- [152] Aggarwal, V. K.; Hebach, C. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 1419.
- [153] Volatron, F.; Eisenstein, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2.
- [154] Lindvall, M. K.; Koskinen, A. M. P. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4596.
- [155] Aggarwal, V. K.; Harvey, J. N.; Richardson, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5747.
- [156] Silva, M. A.; Bellenie, B. R.; Goodman, J. M. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2559.
- [157] Robiette, R.; Conza, M.; Aggarwal, V. K. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 621.
- [158] Aggarwal, V. K.; Charmant, J. P. H.; Fuentes, D.; Harvey, J. N.; Hynd, G.; Ohara, D.; Picoul, W.; Robiette, R.; Vasse, J. L.; Winn, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2105.
- [159] Janardanan, D.; Sunoj, R. B. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 331.

- [160] Ansallem, D., *Implication du groupement bis(dialkylamino)phosphino dans la stabilisation et la réactivité de phosphinocarbènes et de phosphinoaldehydes* (Université Paul Sabatier, Toulouse, 2001), tesi doctoral.
- [161] Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [162] Glukhovtsev, M. N.; Bach, R. D.; Pross, A.; Radom, L. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260*, 558.
- [163] Gritsenko, O. V.; Ensing, B.; Schipper, P. R. T.; Baerends, E. J. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 8558.
- [164] Parthiban, S.; De Oliveira, G.; Martin, J. M. L. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 895.
- [165] Gonzales, J. M.; Cox, R. S.; Brown, S. T.; Allen, W. D.; Schaefer, H. F. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 11327.
- [166] Montoya, V.; Pons, J.; Branchadell, V.; Ros, J. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 12377.
- [167] Deng, L. Q.; Branchadell, V.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10645.
- [168] Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 664.
- [169] Lynch, B. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 2936.
- [170] Kormos, B. L.; Cramer, C. J. *J. Phys. Org. Chem.* **2002**, *15*, 712.
- [171] Poater, J.; Solà, M.; Duran, M.; Robles, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 722.
- [172] Gonzales, J. M.; Pak, C.; Cox, R. S.; Allen, W. D.; Schaefer, H. F.; Csaszar, A. G.; Tarczay, G. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2173.
- [173] Grüning, M.; Gritsenko, O. V.; Baerends, E. J. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4459.
- [174] Swart, M.; Ehlers, A. W.; Lammertsma, K. *Mol. Phys.* **2004**, *102*, 2467.
- [175] Vayner, G.; Houk, K. N.; Jorgensen, W. L.; Brauman, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9054.
- [176] Bento, A. P.; Sola, M.; Bickelhaupt, F. M. *J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 1497.
- [177] van Bochove, M. A.; Swart, M.; Bickelhaupt, F. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10738.
- [178] Swart, M.; Sola, M.; Bickelhaupt, F. M. *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 1551.
- [179] Jalbout, A. F. *Mol. Phys.* **2002**, *100*, 3785.
- [180] Dibble, T. S. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 6643.
- [181] Saeys, M.; Reyniers, M. F.; Marin, G. B.; van Speybroeck, V.; Waroquier, M. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 9147.
- [182] Liu, J.; Mandel, S.; Hadad, C. M.; Platz, M. S. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8583.
- [183] Ess, D. H.; Houk, K. N. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9542.
- [184] Zhu, L.; Bozzelli, J. W. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 6923.
- [185] Jimenez, V.; Alderete, J. B. *J. Mol. Struct. Theochem* **2006**, *775*, 1.
- [186] Boese, A. D.; Martin, J. M. L. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3405.
- [187] Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2154.
- [188] Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523.

- [189] Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- [190] Kendall, R. A.; Dunning, T. H.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.
- [191] Halkier, A.; Helgaker, T.; Jorgensen, P.; Klopper, W.; Koch, H.; Olsen, J.; Wilson, A. K. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 243.
- [192] Wiberg, K. B. *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083.
- [193] Gauss, J. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 614.
- [194] Gauss, J. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3629.
- [195] Gauss, J.; Stanton, J. F. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 3561.
- [196] Gauss, J.; Stanton, J. F. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 2574.
- [197] Kollwitz, M.; Gauss, J. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260*, 639.
- [198] Cybulski, S. M.; Bishop, D. M. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 4082.
- [199] Gauss, J.; Sundholm, D. *Mol. Phys.* **1997**, *91*, 449.
- [200] Price, D. R.; Stanton, J. F. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2809.
- [201] Gauss, J. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 4773.
- [202] Auer, A. A.; Gauss, J.; Stanton, J. F. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 10407.
- [203] Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Rasul, G. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 7895.
- [204] Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Rasul, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9168.
- [205] Chesnut, D. B.; Byrd, E. F. C. *Heteroat. Chem* **1996**, *7*, 307.
- [206] Chesnut, D. B.; Quin, L. D.; Wild, S. B. *Heteroat. Chem* **1997**, *8*, 451.
- [207] Alkorta, I.; Elguero, J. *Struct. Chem.* **1998**, *9*, 187.
- [208] Dransfeld, A.; Chesnut, D. B. *Chem. Phys.* **1998**, *234*, 69.
- [209] Dransfeld, A.; Schleyer, P. V. *Magn. Reson. Chem.* **1998**, *36*, S29.
- [210] Hubler, K.; Schwerdtfeger, P. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 157.
- [211] Jaszunski, M. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *385*, 122.
- [212] Antusek, A.; Jaszunski, M. *Mol. Phys.* **2006**, *104*, 1463.
- [213] Helgaker, T.; Jaszunski, M.; Ruud, K. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 293.
- [214] Malkin, V. G.; Malkina, O. L.; Salahub, D. R. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *204*, 80.
- [215] Malkin, V. G.; Malkina, O. L.; Casida, M. E.; Salahub, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5898.
- [216] Lee, A. M.; Handy, N. C.; Colwell, S. M. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 10095.
- [217] Cheeseman, J. R.; Trucks, G. W.; Keith, T. A.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 5497.
- [218] Rauhut, G.; Puyear, S.; Wolinski, K.; Pulay, P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6310.
- [219] Schreckenbach, G.; Ziegler, T. *Int. J. Quantum Chem* **1997**, *61*, 899.
- [220] Adamo, C.; Cossi, M.; Barone, V. *J. Mol. Struct. Theochem* **1999**, *493*, 145.
- [221] Rablen, P. R.; Pearlman, S. A.; Finkbiner, J. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 7357.



- [222] Corminboeuf, C.; Heine, T.; Weber, J. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *357*, 1.
- [223] Vivas-Reyes, R.; Deproft, F.; Biesemans, M.; Willem, R.; Geerlings, P. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2753.
- [224] Magyarfalvi, G.; Pulay, P. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 1350.
- [225] Zhang, Y.; Wu, A. N.; Xu, X.; Yan, Y. *J. Chem. Phys. Lett.* **2006**, *421*, 383.
- [226] Kaupp, M. *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 535.
- [227] Ruiz-Morales, Y.; Ziegler, T. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3970.
- [228] Patchkovskii, S.; Ziegler, T. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1088.
- [229] Chesnut, D. B. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 11962.
- [230] Chesnut, D. B.; Quin, L. D. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 12343.
- [231] Zheng, A.; Zhang, H.; Lu, X.; Liu, S. B.; Deng, F. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 4496.
- [232] *Multinuclear NMR*, editat per Mason, J. (Plenum Press, Nova York, 1987).
- [233] Picard, F.; Paquet, M. J.; Levesque, J.; Belanger, A.; Auger, M. *Biophys. J.* **1999**, *77*, 888.
- [234] Igau, A.; Grutzmacher, H.; Baceiredo, A.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463.
- [235] Illa, O.; Bagan, X.; Cazorla, A. M.; Lyon, C.; Baceiredo, A.; Branchadell, V.; Ortuno, R. M. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5320.
- [236] Sotiropoulos, J. M.; Baceiredo, A.; Bertrand, G. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, *129*, 367.
- [237] Illa, O., *Reaccions d'addició a fosfinodiazalcans i fosfinocarbens a dobles enllaços C=C i C=O* (Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona, 2005), tesi doctoral.
- [238] Kutzelnigg, W.; Fleischer, U.; Schindler, M., en *NMR basic principles and progress*, editat per Diehl, P.; Fluck, E.; Kosfeld, R. (Springer, Berlin, Alemanya, 1990).
- [239] Chang, C.; Pelissier, M.; Durand, P. *Phys. Scr.* **1986**, *34*, 394.
- [240] van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597.
- [241] van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9783 .
- [242] Jameson, C. J.; De Dios, A.; Jameson, A. K. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *167*, 575.
- [243] Phosphorus NMR data, <http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/Handouts/P-data.htm>, Última actualització: 26 de desembre, 2007.
- [244] Zilm, K. W.; Webb, G. G.; Cowley, A. H.; Pakulski, M.; Orendt, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2032.
- [245] Fernández, D.; Illa, O.; Avilés, F. X.; Branchadell, V.; Vendrell, J.; Ortuño, R. M. *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, *16*, 4823.
- [246] Bach, R. D.; Wolber, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1410.
- [247] Bach, R. D.; Coddens, B. A.; Mcdouall, J. J. W.; Schlegel, H. B.; Davis, F. A. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3325.
- [248] Bach, R. D.; Andrés, J. L.; Owensby, A. L.; Schlegel, H. B.; Mcdouall, J. J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7207.

- [249] Jenson, C.; Liu, J.; Houk, K. N.; Jorgensen, W. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12982.
- [250] Houk, K. N.; Liu, J.; Demello, N. C.; Condroski, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10147.
- [251] Bach, R. D.; Glukhovtsev, M. N.; González, C.; Márquez, M.; Estévez, C. M.; Baboul, A. G.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6092.
- [252] Baboul, A. G.; Schlegel, H. B.; Glukhovtsev, M. N.; Bach, R. D. *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 1353.
- [253] Washington, I.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2948.
- [254] Deubel, D. V.; Frenking, G.; Senn, H. M.; Sundermeyer, J. *Chem. Commun.* **2000**, 2469.
- [255] Armstrong, A.; Washington, I.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6297.
- [256] Crehuet, R.; Anglada, J. M.; Cremer, D.; Bofill, J. M. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3917.
- [257] Brodsky, B. H.; Du-Bois, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15391.
- [258] Lee, T. J. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *169*, 529.
- [259] Goldstein, E.; Beno, B.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6036.
- [260] Grafenstein, J.; Kraka, E.; Cremer, D. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288*, 593.
- [261] Grafenstein, J.; Cremer, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2091.
- [262] Grafenstein, J.; Hjerpe, A. M.; Kraka, E.; Cremer, D. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1748.
- [263] Yamaguchi, K.; Jensen, F.; Dorigo, A.; Houk, K. N. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *149*, 537.
- [264] Takano, Y.; Kubo, S.; Onisi, T.; Isobe, H.; Yoshioka, Y.; Yamaguchi, K. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *335*, 395.

# A

## APÈNDIX

A continuació, presentem un seguit de taules amb els desplaçaments químics en ppm que s'han calculat per al capítol 6.

**Taula A.1.** Desplaçaments químics (ppm) calculats a nivell DFT amb diferents funcionals per al conjunt *AB*. Entre parèntesis, diferència entre els valors experimentals i els calculats.

Compost	BLYP		B3LYP		BHandHLYP	
<b>1</b>	-33.9	(+6.1)	-37.7	(+2.3)	-47.9	(-7.9)
<b>2</b>	17.2	(+5.6)	14.3	(+2.7)	6.2	(-5.4)
<b>3</b>	37.4	(+1.5)	34.5	(-1.4)	25.8	(-10.1)
<b>4</b>	36.2	(0.0)	34.0	(-2.2)	26.0	(-10.2)
<b>5</b>	102.8	(+34.7)	97.4	(+29.3)	84.5	(+16.4)
<b>6</b>	78.2	(-6.6)	78.6	(-6.2)	72.3	(-12.5)
<b>7</b>	126.1	(+25.8)	116.9	(+16.6)	99.9	(-0.4)
E.A.M. <sup>a</sup> A	11.5		8.7		9.0	
P <sub>4</sub>	-535.8	(+16.2)	-548.1	(+3.9)	-567.5	(-15.5)
Si(PH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	-183.8	(+21.2)	-196.6	(+8.4)	-212.5	(-7.5)
PH <sub>2</sub> Me	-162.0	(+1.5)	-168.4	(-4.9)	-175.6	(-12.1)
PF <sub>6</sub> <sup>-b</sup>	-97.5	(+46.2)	-115.8	(+27.9)	-143.9	(-0.2)

*Continua en la pàgina següent*

PF <sub>5</sub>	-40.9	(+39.4)	-54.1	(+26.2)	-77.2	(+3.1)
PMe <sub>3</sub>	-36.5	(+25.5)	-49.1	(+12.9)	-65.5	(-3.5)
PEt <sub>3</sub>	7.0	(+27.0)	-6.9	(+13.1)	-25.5	(-5.5)
PPh <sub>3</sub>	21.3	(+27.3)	8.3	(+14.3)	-10.1	(-4.1)
OP(OMe) <sub>3</sub>	15.0	(+15.0)	11.5	(+11.5)	1.7	(+1.7)
PMe <sub>4</sub> <sup>+</sup>	40.4	(+16.0)	29.1	(+4.7)	11.9	(-12.5)
OPPh <sub>3</sub>	25.0	(-0.5)	19.2	(-6.3)	7.8	(-17.7)
OPMe <sub>3</sub>	24.4	(-11.6)	20.2	(-15.8)	10.6	(-25.4)
PF <sub>3</sub>	150.3	(+44.6)	138.7	(+33.0)	116.4	(+10.7)
P(OMe) <sub>3</sub>	150.2	(+10.2)	142.9	(+2.9)	127.0	(-13.0)
PMe <sub>2</sub> F	224.1	(+38.1)	210.3	(+24.3)	187.6	(+1.6)
P <sub>2</sub> Ar <sub>2</sub>	581.1	(+87.1)	607.8	(+113.8)	636.9	(+142.9)
E.A.M. <sup>a</sup> B	26.7		20.2		17.3	
E.A.M. <sup>a</sup> Total	22.1		16.7		14.8	
Compost	PBEPBE		PBE1PBE		PBE-50	
<b>1</b>	-25.8	(+14.2)	-32.3	(+7.8)	-41.5	(-1.5)
<b>2</b>	23.7	(+12.1)	18.2	(+6.6)	10.7	(-0.9)
<b>3</b>	44.2	(+8.3)	38.7	(+2.8)	30.9	(-5.0)
<b>4</b>	42.0	(+5.8)	37.2	(+1.0)	29.9	(-6.3)
<b>5</b>	101.8	(+33.7)	93.5	(+25.4)	82.4	(+14.3)
<b>6</b>	77.6	(-7.2)	76.2	(-8.6)	70.0	(-14.8)
<b>7</b>	124.8	(+24.5)	112.1	(+11.8)	97.5	(-2.8)
E.A.M. <sup>b</sup> A	15.1		9.2		6.5	
P <sub>4</sub>	-530.4	(+21.6)	-545.9	(+6.1)	-560.8	(-8.8)
Si(PH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	-186.8	(+18.2)	-203.3	(+1.7)	-217.9	(-12.9)
PH <sub>2</sub> Me	-167.1	(-3.6)	-174.7	(-11.2)	-181.7	(-18.2)
PF <sub>6</sub> <sup>-b</sup>	-85.0	(+58.7)	-109.4	(+34.3)	-133.4	(+10.3)
PF <sub>5</sub>	-27.2	(+53.1)	-45.7	(+34.6)	-65.6	(+14.7)
PMe <sub>3</sub>	-44.2	(+17.8)	-60.0	(+2.0)	-75.0	(-13.0)
PEt <sub>3</sub>	-1.0	(+19.0)	-18.6	(+1.4)	-35.6	(-15.6)
PPh <sub>3</sub>	16.6	(+22.6)	-0.2	(+5.8)	-16.3	(-10.3)
OP(OMe) <sub>3</sub>	26.5	(+26.5)	19.7	(+19.7)	10.8	(+10.8)
PMe <sub>4</sub> <sup>+</sup>	39.7	(+15.3)	24.7	(+0.3)	9.9	(-14.5)

*Continua en la pàgina següent*

OPPh <sub>3</sub>	30.6 (+5.1)	21.7 (-3.8)	11.8 (-13.7)
OPMe <sub>3</sub>	28.6 (-7.4)	21.7 (-14.3)	13.0 (-23.0)
PF <sub>3</sub>	161.2 (+55.5)	144.5 (+38.8)	125.8 (+20.1)
P(OMe) <sub>3</sub>	155.8 (+15.8)	144.7 (+4.7)	131.2 (-8.8)
PMe <sub>2</sub> F	222.7 (+36.7)	203.7 (+17.7)	184.5 (-1.5)
P <sub>2</sub> Ar <sub>2</sub>	568.1 (+74.1)	597.5 (+103.5)	621.7 (+127.7)
E.A.M. <sup>a</sup> B	28.2	18.7	20.2
E.A.M. <sup>a</sup> Total	24.2	15.8	16.1
Compost	OPBE	OPBE0	OPBE-50
<b>1</b>	-38.5 (+1.5)	-23.5 (+16.5)	-35.3 (+4.7)
<b>2</b>	10.3 (-1.3)	24.2 (+12.6)	15.0 (+3.4)
<b>3</b>	30.4 (-5.5)	45.0 (+9.1)	35.4 (-0.5)
<b>4</b>	27.1 (-9.1)	42.7 (+6.5)	33.8 (-2.4)
<b>5</b>	81.9 (+13.8)	92.4 (+24.3)	82.1 (+14.0)
<b>6</b>	58.3 (-26.5)	75.7 (-9.1)	69.9 (-14.9)
<b>7</b>	102.5 (+2.2)	110.8 (+10.5)	97.1 (-3.2)
E.A.M. <sup>a</sup> A	8.6	12.6	6.1
P <sub>4</sub>	-521.4 (+30.6)	-537.7 (+14.3)	-551.5 (+0.5)
Si(PH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	-203.8 (+1.2)	-205.8 (-0.8)	-219.3 (-14.3)
PH <sub>2</sub> Me	-175.8 (-12.3)	-177.3 (-13.8)	-183.3 (-19.8)
PF <sub>6</sub> <sup>-b</sup>	-91.5 (+52.2)	-98.1 (+45.6)	-125.3 (+18.4)
PF <sub>5</sub>	-33.6 (+46.7)	-33.4 (+46.9)	-56.9 (+23.4)
PMe <sub>3</sub>	-65.0 (-3.0)	-65.4 (-3.4)	-78.4 (-16.4)
PEt <sub>3</sub>	-26.1 (-6.1)	-24.8 (-4.8)	-39.3 (-19.3)
PPh <sub>3</sub>	-5.1 (+0.9)	-3.7 (+2.3)	-18.3 (-12.3)
OP(OMe) <sub>3</sub>	17.5 (+17.5)	29.8 (+29.8)	17.7 (+17.7)
PMe <sub>4</sub> <sup>+</sup>	20.7 (-3.7)	25.0 (+0.6)	10.7 (-13.7)
OPPh <sub>3</sub>	16.5 (-9.0)	27.1 (+1.6)	15.8 (-9.7)
OPMe <sub>3</sub>	14.4 (-21.6)	26.1 (-9.9)	16.3 (-19.7)
PF <sub>3</sub>	148.6 (+42.9)	153.6 (+47.9)	132.5 (+26.8)
P(OMe) <sub>3</sub>	140.1 (+0.1)	149.3 (+9.3)	134.7 (-5.3)
PMe <sub>2</sub> F	194.3 (+8.3)	201.3 (+15.3)	183.4 (-2.6)
P <sub>2</sub> Ar <sub>2</sub>	520.0 (+26.0)	583.5 (+89.5)	611.6 (+117.6)

*Continua en la pàgina següent*

E.A.M. <sup>a</sup> B	17.6	21.0	21.1
E.A.M. <sup>a</sup> Total	14.9	18.5	16.5

<sup>a</sup> *Error Absolut Mitjà.*

<sup>b</sup> *Estructura optimitzada a nivell B3LYP/6-31+G(d).*

**Taula A.2.** Desplaçaments químics (ppm) calculats a nivell OPBE amb diferents bases per al conjunt *AB*. Entre parèntesis, diferència entre els valors experimentals i els calculats.

Compost	6-31G(d)		6-31+G(d)		6-31G(2df)	
<b>1</b>	-101.1	(-61.1)	-101.6	(-61.6)	-72.6	(-32.6)
<b>2</b>	-38.1	(-49.7)	-41.1	(-52.7)	-18.6	(-30.2)
<b>3</b>	-19.2	(-55.1)	-15.0	(-50.9)	-1.5	(-37.4)
<b>4</b>	-21.5	(-57.7)	-23.3	(-59.5)	-2.3	(-38.5)
<b>5</b>	32.4	(-35.7)	30.3	(-37.8)	49.4	(-18.7)
<b>6</b>	11.7	(-73.1)	21.4	(-63.4)	23.7	(-61.1)
<b>7</b>	49.3	(-51.0)	50.3	(-50.0)	66.4	(-33.9)
E.A.M. <sup>b</sup> A	54.8		53.7		36.1	
P <sub>4</sub>	-508.8	(+43.2)	-515.5	(+36.5)	-530.2	(+21.8)
Si(PH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	-222.8	(-17.8)	-220.4	(-15.4)	-224.5	(-19.5)
PH <sub>2</sub> Me	-195.5	(-32.0)	-191.0	(-27.5)	-192.4	(-28.9)
PF <sub>6</sub> <sup>-a</sup>	-126.8	(+16.9)	-107.8	(+35.9)	-121.0	(+22.7)
PF <sub>5</sub>	-72.0	(+8.3)	-73.1	(+7.2)	-59.3	(+21.0)
PMe <sub>3</sub>	-110.3	(-48.3)	-103.6	(-41.6)	-90.0	(-28.0)
PEt <sub>3</sub>	-75.3	(-55.3)	-68.1	(-48.1)	-58.3	(-38.3)
PPh <sub>3</sub>	-48.6	(-42.6)	-41.6	(-35.6)	-34.4	(-28.4)
OP(OMe) <sub>3</sub>	-35.1	(-35.1)	-28.9	(-28.9)	-13.1	(-13.1)
PMe <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-24.8	(-49.2)	-28.0	(-52.4)	0.0	(-24.4)
OPPh <sub>3</sub>	-27.3	(-52.8)	-25.2	(-50.7)	-11.0	(-36.5)
OPMe <sub>3</sub>	-37.2	(-73.2)	-39.2	(-75.2)	-18.2	(-54.2)
PF <sub>3</sub>	100.2	(-5.5)	93.8	(-11.9)	108.5	(+2.8)
P(OMe) <sub>3</sub>	84.8	(-55.2)	89.5	(-50.5)	105.4	(-34.6)
PMe <sub>2</sub> F	131.0	(-55.0)	144.4	(-41.6)	149.0	(-37.0)

*Continua en la pàgina següent*

P <sub>2</sub> Ar <sub>2</sub>	478.5 (-15.5)	451.2 (-42.8)	472.5 (-21.5)
E.A.M. <sup>b</sup> B	37.9	37.6	27.0
E.A.M. <sup>b</sup> Total	43.0	42.5	29.8
Compost	6-311G(d)	6-311++G(2df,2pd)	IGLO-II
<b>1</b>	-53.5 (-13.5)	-37.9 (+2.1)	-55.2 (-15.2)
<b>2</b>	-4.0 (-15.6)	10.5 (-1.1)	-6.3 (-17.9)
<b>3</b>	16.6 (-19.3)	31.5 (-4.4)	14.6 (-21.3)
<b>4</b>	13.1 (-23.1)	27.1 (-9.1)	10.0 (-26.2)
<b>5</b>	66.7 (-1.4)	82.5 (+14.4)	65.6 (-2.5)
<b>6</b>	41.9 (-42.9)	59.8 (-25.0)	39.6 (-45.2)
<b>7</b>	85.3 (-15.0)	105.4 (+5.1)	85.9 (-14.4)
E.A.M. <sup>b</sup> A	18.7	8.7	20.4
P <sub>4</sub>	-521.9 (+30.1)	-520.1 (+31.9)	-519.5 (+32.5)
Si(PH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	-211.3 (-6.3)	-203.7 (+1.3)	-211.2 (-6.2)
PH <sub>2</sub> Me	-181.8 (-18.3)	-174.1 (-10.6)	-179.0 (-15.5)
PF <sub>6</sub> <sup>-a</sup>	-101.7 (+42.0)	-92.7 (+51.0)	-107.4 (+36.3)
PF <sub>5</sub>	-40.4 (+39.9)	-37.0 (+43.3)	-51.8 (+28.5)
PMe <sub>3</sub>	-78.0 (-16.0)	-62.0 (0.0)	-74.6 (-12.6)
PEt <sub>3</sub>	-42.2 (-22.2)	-23.4 (-3.4)	-39.8 (-19.8)
PPh <sub>3</sub>	-22.3 (-16.3)	-2.0 (+4.0)	-18.5 (-12.5)
OP(OMe) <sub>3</sub>	4.6 (+4.6)	17.1 (+17.1)	-2.0 (-2.0)
PMe <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0.4 (-24.8)	23.0 (-1.4)	10.6 (-13.8)
OPPh <sub>3</sub>	-0.4 (-25.9)	16.6 (-8.9)	1.6 (-23.9)
OPMe <sub>3</sub>	-3.0 (-39.0)	15.5 (-20.5)	0.7 (-35.3)
PF <sub>3</sub>	145.3 (+39.6)	144.4 (+38.7)	130.0 (+24.3)
P(OMe) <sub>3</sub>	128.5 (-11.5)	139.2 (-0.8)	120.2 (-19.8)
PMe <sub>2</sub> F	178.3 (-7.7)	195.3 (+9.3)	171.6 (-14.4)
P <sub>2</sub> Ar <sub>2</sub>	520.7 (+26.7)	529.0 (+35.0)	500.3 (+6.3)
E.A.M. <sup>b</sup> B	23.2	17.3	19.0
E.A.M. <sup>b</sup> Total	21.8	14.7	19.4
Compost	IGLO-III	TZ2P	TZ2P/ZORA
<b>1</b>	-42.1 (-2.1)	-44.7 (-4.7)	-44.8 (-4.8)
<b>2</b>	8.7 (-2.9)	9.3 (-2.3)	9.4 (-2.2)

*Continua en la pàgina següent*

<b>3</b>	29.3	(-6.6)	27.6	(-8.3)	28.1	(-7.8)
<b>4</b>	25.4	(-10.8)	24.8	(-11.4)	25.2	(-11.0)
<b>5</b>	79.8	(+11.7)	75.5	(+7.4)	75.5	(+7.4)
<b>6</b>	55.6	(-29.2)	52.6	(-32.2)	53.3	(-31.5)
<b>7</b>	101.3	(+1.0)	96.5	(-3.8)	96.8	(-3.5)
E.A.M. <sup>b</sup> A	9.2		10.0		9.7	
P <sub>4</sub>	-519.4	(+32.6)	-509.7	(+42.3)	-508.2	(+43.8)
Si(PH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	-203.5	(+1.5)	-209.5	(-4.5)	-208.0	(-3.0)
PH <sub>2</sub> Me	-173.8	(-10.3)	-174.0	(-10.5)	-174.1	(-10.6)
PF <sub>6</sub> <sup>-a</sup>	-95.3	(+48.4)	-102.9	(+40.8)	-102.1	(+41.6)
PF <sub>5</sub>	-40.3	(+40.0)	-48.4	(+31.9)	-47.8	(+32.5)
PMe <sub>3</sub>	-63.7	(-1.7)	-64.4	(-2.4)	-64.4	(-2.4)
PEt <sub>3</sub>	-25.7	(-5.7)	-26.3	(-6.3)	-26.2	(-6.2)
PPh <sub>3</sub>	-5.2	(+0.8)	-9.5	(-3.5)	-8.7	(-2.7)
OP(OMe) <sub>3</sub>	12.5	(+12.5)	10.1	(+10.1)	10.3	(+10.3)
PMe <sub>4</sub> <sup>+</sup>	25.7	(+1.3)	16.4	(-8.0)	16.9	(-7.5)
OPPh <sub>3</sub>	17.0	(-8.5)	18.6	(-6.9)	19.2	(-6.3)
OPMe <sub>3</sub>	16.5	(-19.5)	15.0	(-21.0)	14.7	(-21.3)
PF <sub>3</sub>	139.9	(+34.2)	128.6	(+22.9)	127.8	(+22.1)
P(OMe) <sub>3</sub>	134.6	(-5.4)	128.2	(-11.8)	127.1	(-12.9)
PMe <sub>2</sub> F	190.2	(+4.2)	181.8	(-4.2)	181.5	(-4.5)
P <sub>2</sub> Ar <sub>2</sub>	513.1	(+19.1)	505.6	(+11.6)	506.2	(+12.2)
E.A.M. <sup>b</sup> B	15.3		14.9		15.0	
E.A.M. <sup>b</sup> Total	13.5		13.4		13.4	

<sup>a</sup>Estructura optimitzada a nivell B3LYP/6-31+G(d).

<sup>b</sup>Error Absolut Mitjà.

**Taula A.3.** Desplaçaments químics (ppm) calculats a nivell BHandHLYP/IGLO-III//B3LYP/6-31G(d), OPBE/IGLO-III//OPBE/6-31G(d) i OPBE/TZ2P//OPBE/6-31G(d) per al conjunt AB. Entre parèntesis, diferència entre els valors experimentals i els calculats.

Compost	BHandHLYP <sup>a</sup>		OPBE/IGLO-III <sup>b</sup>		OPBE/TZ2P <sup>b</sup>	
<b>1</b>	-48.3	(-8.3)	-45.5	(-5.5)	-47.4	(-7.4)

*Continua en la pàgina següent*



<b>2</b>	7.2	(-4.4)	17.1	(+5.5)	17.6	(+6.0)
<b>3</b>	27.5	(-8.4)	35.2	(-0.7)	33.4	(-2.5)
<b>4</b>	27.6	(-8.6)	30.6	(-5.6)	29.9	(-6.3)
<b>5</b>	83.6	(+15.5)	79.8	(+11.7)	74.0	(+5.9)
<b>6</b>	73.7	(-11.1)	59.7	(-25.1)	56.7	(-28.1)
<b>7</b>	99.7	(-0.6)	103.4	(+3.1)	99.3	(-1.0)
E.A.M. <sup>c</sup> A	8.1		8.2		8.2	
P <sub>4</sub>	-557.2	(-5.2)	-540.4	(+11.6)	-530.5	(+21.5)
Si(PH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	-223.3	(-18.3)	-204.7	(+0.3)	-210.5	(-5.5)
PH <sub>2</sub> Me	-174.5	(-11.0)	-171.8	(-8.3)	-171.9	(-8.4)
PF <sub>6</sub> <sup>-,d</sup>	-142.4	(+1.3)	-88.8	(+54.9)	-96.5	(+47.2)
PF <sub>5</sub>	-79.1	(+1.2)	-33.3	(+47.0)	-41.6	(+38.7)
PMe <sub>3</sub>	-64.5	(-2.5)	-61.5	(+0.5)	-63.1	(-1.1)
PEt <sub>3</sub>	-24.9	(-4.9)	-21.0	(-1.0)	-21.3	(-1.3)
PPh <sub>3</sub>	-8.3	(-2.3)	-0.5	(+5.5)	-4.5	(+1.5)
OP(OMe) <sub>3</sub>	0.0	(0.0)	18.8	(+18.8)	16.5	(+16.5)
PMe <sub>4</sub> <sup>+</sup>	17.8	(-6.6)	27.4	(+3.0)	17.7	(-6.7)
OPPh <sub>3</sub>	11.2	(-14.3)	23.7	(-1.8)	25.4	(-0.1)
OPMe <sub>3</sub>	14.9	(-21.1)	20.1	(-15.9)	18.4	(-17.6)
PF <sub>3</sub>	109.8	(+4.1)	146.7	(+41.0)	135.8	(+30.1)
P(OMe) <sub>3</sub>	123.7	(-16.3)	142.6	(+2.6)	136.4	(-3.6)
PMe <sub>2</sub> F	184.9	(-1.1)	193.8	(+7.8)	185.5	(-0.5)
P <sub>2</sub> Ar <sub>2</sub>	622.3	(+128.3)	507.6	(+13.6)	500.5	(+6.5)
E.A.M. <sup>d</sup> B	14.9		14.6		12.9	
E.A.M. <sup>d</sup> Total	12.8		12.6		11.5	

<sup>a</sup>Estructures optimitzades a nivell B3LYP/6-31G(d).

<sup>b</sup>Estructures optimitzades a nivell OPBE/6-31G(d).

<sup>c</sup>Error Absolut Mitjà.

<sup>d</sup>Estructura optimitzada amb base 6-31+G(d).

**Taula A.4.** Desplaçaments químics (ppm) calculats a nivell OPBE/IGLO-III(PCM)//OPBE/6-31G(d) per al conjunt de dades A. Entre parèntesis, diferència entre els valor experimentals i els calculats.

Compost	OPBE (THF)
<b>1</b>	-42.3 (-2.3)
<b>2</b>	19.4 (+7.8)
<b>3</b>	37.0 (+1.1)
<b>4</b>	32.2 (-4.0)
<b>5</b>	80.2 (+12.1)
<b>6</b>	60.4 (-24.4)
<b>7</b>	102.6 (+2.3)
E.A.M. <sup>a</sup> A	7.7

<sup>a</sup>*Error Absolut Mitjà.*

