

CAPÍTOL 5

Estudi del paper dels promotors en la carbonilació del metanol catalitzada per complexos d'iridi

5.1 Introducció

La carbonilació catalítica del metanol mitjançant els processos Monsanto i Cativa és un mètode molt eficient industrialment a l'hora de produir àcid acètic. La principal avantatge d'aquests procediments és el fet que necessiten temperatures i pressions baixes. Existeixen diversos estudis experimentals i teòrics del mecanisme, la cinètica i la termodinàmica d'aquests processos.¹⁻⁹

L'eficàcia de l'iridi per a la carbonilació del metanol a baixa pressió va ser demostrada per Paulik i Roth¹⁰ a Monsanto al mateix temps que el famós sistema amb rodi. En aquell moment però, Monsanto va escollir desenvolupar i comercialitzar el sistema catalític basat en rodi.

D'altra banda, Forster², a Monsanto, i altres científics¹¹⁻¹³ van estudiar la reactivitat i el mecanisme del sistema catalític d'iridi. En l'estudi clàssic d'en Forster^{2,3}, el mecanisme per a la reacció catalitzada

(ZnI₂), cadmi (CdI₂), mercuri (HgI₂), gal·li (GaI₃) i indi (InI₃) i carbonils de tungstè W(CO)₆, reni Re(CO)₅Cl, ruteni Ru(CO)₄I₂ i osmi Os(CO)₄I₂.

Sunley i col.¹⁷ van mesurar l'efecte que produïa l'addició d'aquests promotors sobre la velocitat de la reacció de carbonilació del metanol catalitzada per iridi. En condicions catalítiques i amb una relació 5:1 molar promotor:iridi, el promotor de ruteni és el que presenta una major activitat, seguit pel d'osmi, el d'indi i el de tungstè.

Recentment, Whyman i col.¹⁸ han estudiat la natura i el paper dels promotors catalítics en un gran nombre de reaccions de carbonilació catalitzades homogèniament. Pel que fa al paper del carbonil de ruteni Ru(CO)₄I₂, troben que principalment és el d'abstractor de iodurs. Aquest fet es va observar durant la realització d'estudis espectroscòpics de RMN de ¹³C sobre la reactivitat del complex de ruteni Ru(CO)₄I₂ quan s'afegeix a una solució que conté [MeIr(CO)₂I₃]⁻. Amb l'espectroscòpia RMN de ¹³C també es van caracteritzar completament diversos complexos, entre els quals cal destacar un dímer Ru-Ir. Finalment, tenint en compte el paper abstractor del Ru(CO)₄I₂, juntament amb la seva regeneració, van proposar el cicle catalític que es mostra a la Figura 5.2.

D'altra banda, un treball molt més recent realitzat per Sunley, Haynes i col.laboradors¹⁹, mostra exactament els mateixos resultats per a la reacció de carbonilació del metanol catalitzada per iridi, en condicions catalítiques, que ja van presentar en el seu treball previ de l'any 2000¹⁷ i a més, com a novetat presenten un estudi estequiomètric de la carbonilació del complex [MeIr(CO)₂I₃]⁻ tot centrant-se en el paper dels diferents promotors en la mateixa. Observen com, tant el carbonil de ruteni Ru(CO)₄I₂ com el iodur d'indi InI₃, presenten el mateix efecte sobre la

velocitat de la reacció quan la relació promotor:iridi és 1:2. Al contrari que passava en condicions catalítiques, l'efecte sobre la velocitat és més gran en el cas del iodur d'indi quan aquesta relació és de 1:6. El carbonil de tungstè $W(CO)_6$ no presenta cap mena d'efecte en la reacció estequiomètrica.

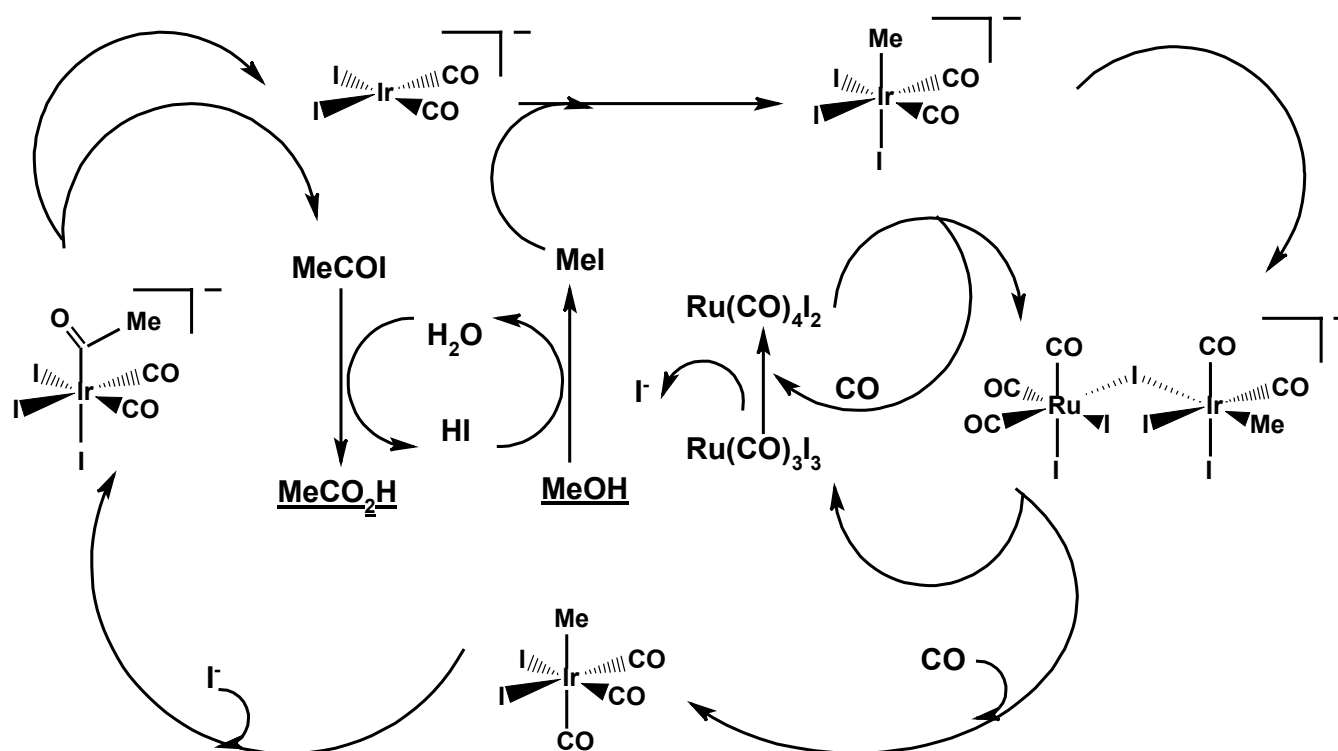


Figura 5.2. Cicle catalític proposat pel procés Cativa promogut per ruteni

A més, en aquest mateix treball es presenten els resultats de càlculs *ab initio* (MP2 / PCM) de les energies de reacció per a la dissociació d'un iodur, CO o solvent (aigua o metanol) en les espècies $[MeIr(CO)_2I_3]^-$, $Ru(CO)_4I_2$, $Ru(CO)_3I_2$ i InI_3 . Una de les conclusions a les que arriben és que l'intercanvi d'un iodur o un CO entre els centres d'iridi i ruteni o indi és termodinàmicament factible, ja que les energies d'aquestes reaccions són exotèrmiques en tots els casos.

Com a conclusions prèvies podem dir que el mecanisme per a la reacció catalitzada amb iridi és més complex que el proposat per rodi.

Per la part catalitzada amb iridi es troben dos tipus d'intermedis: intermedis neutres com el $[\text{MeIr}(\text{CO})_3\text{I}_2]$ i espècies aniòniques com la $[\text{MeIr}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$. L'etapa determinant d'aquesta reacció és la migració del metil. També hem vist com els diferents promotors juguen papers diferents en funció de si la carbonilació es duu a terme en condicions catalítiques o bé de forma estequiomètrica. En el cas del promotor de ruteni hem vist com experimentalment s'ha aconseguit caracteritzar¹⁸ un dímer Ru-Ir present en el cicle catalític, però no es disposa de cap evidència estructural del mateix ni cap dada referent a la seva estabilitat.

Així doncs, ens vam plantejar la realització d'un estudi mitjançant càlculs DFT amb la inclusió de l'efecte del solvent, (veure detalls computacionals) de totes les espècies presents en el mecanisme proposat¹⁸ per a la carbonilació del metanol catalitzada amb iridi i promoguda per complexos de ruteni, osmi i indi, per tal d'avaluar les diferències en la reactivitat i interpretar els resultats experimentals existents. Donat que a l'hora de realitzar aquest estudi ja disposàvem d'una versió més moderna del programa ADF, les optimitzacions de geometria es van realitzar introduint variacionalment l'efecte del dissolvent. La resta d'aproximacions realitzades amb els càlculs en dissolució, són les mateixes que s'han fet servir en el treball presentat en el capítol 3 d'aquesta mateixa tesi. A més, es van calcular els desplaçaments químics de ^{13}C per tots els complexos identificats en els experiments realitzats per Whyman i col.¹⁸ entre ells, el dímer ruteni-iridi.

5.2 Mecanisme clàssic. Migració del metil. Aniónic *versus* neutre

Centrant-se en l'etapa determinant del mecanisme clàssic de la carbonilació del metanol, es van calcular les energies d'activació de la migració del metil en els complexos $[\text{MeIr}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$ i $[\text{MeIr}(\text{CO})_3\text{I}_2]$ així com l'energia corresponent a la dissociació d'un iodur (Figura 5.3 i Taula 5.1). A més, es van comparar els resultats obtinguts amb d'altres disponibles en treballs anteriors^{7,9,19}. A la Figura 5.3 podem veure com per la via neutra la barrera més alta és la que correspon a la dissociació d'un iodur del complex $[\text{MeIr}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$, $84.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ i que la migració del metil del complex $[\text{MeIr}(\text{CO})_3\text{I}_2]$, suposa una barrera de $68.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Aquests valors són més baixos que la barrera en la via aniónica ($[\text{MeIr}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$, $122.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Tal i com ja hem vist en el capítol tres, l'energia de solvatació del iodur podria estar subestimada i si això fos així, segurament la barrera corresponent a la pèrdua d'un iodur seria més baixa que la migració del metil del complex $[\text{MeIr}(\text{CO})_3\text{I}_2]$. D'aquesta manera, l'etapa determinant seria aquesta última. A la Taula 5.1 es presenta una comparativa entre els valors de les energies d'activació obtinguts en diversos treballs pels complexos $[\text{MeIr}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$ i $[\text{MeIr}(\text{CO})_3\text{I}_2]$.

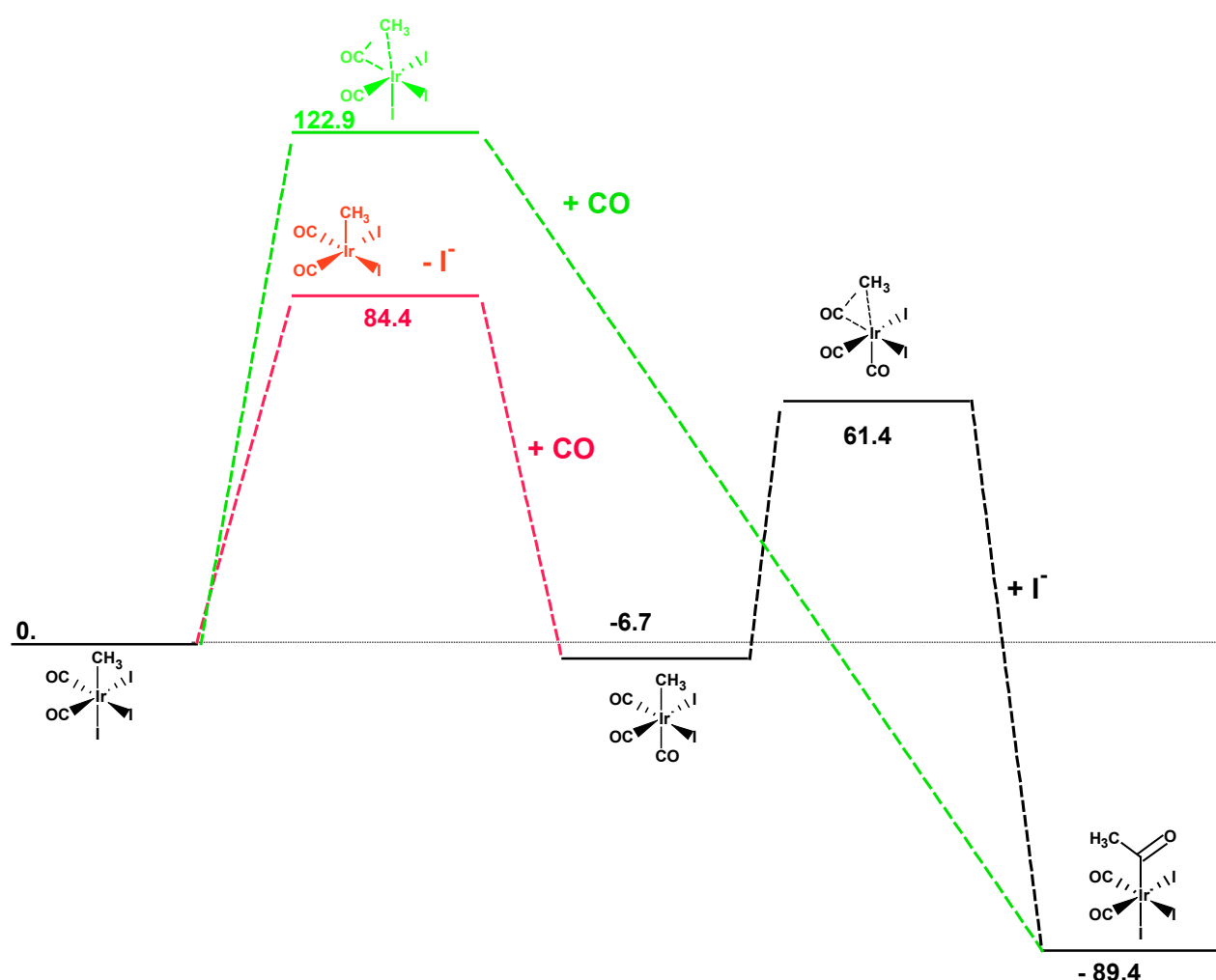


Figura 5.3. Migració del metil. Via neutre *versus* Via aniònica. Valors en kJ. mol⁻¹

En tots els casos observem com la barrera de la via neutra és més baixa que la de la via aniònica. Aquest fet el va atribuir Ziegler⁷, en un estudi sobre l'efecte de diversos substituents en *trans* al grup metil, a que els substituents electroatracients, com el CO enloc del iodur, estableixen molt més l'estat de transició en aquest últim cas. Els nostres resultats per la barrera aniònica i neutra i els de Kinnunen⁹ són tots del mateix ordre de magnitud. Els obtinguts per Haynes i col.¹⁹ (MP2/PCM), són valors lleugerament superiors als resultats obtinguts amb DFT.

Taula 5.1. Energies d'activació per la migració del metil. Valors en kJ.mol⁻¹

Reactiu	Mètode / Base	ΔE^\ddagger
MeIr(CO) ₂ I ₃ ⁻	BP/T'ZP+ZORA+COSMO ^a	122.9
	MP2/DZ+PCM ^b	148.8
	BP/T'ZP ^c	124.5
	B3LYP/SDD+PCM ^d	117.4
MeIr(CO) ₃ I ₂	BP/T'ZP+ZORA+COSMO ^a	68.1
	MP2/DZ+PCM ^b	101.9
	BP/T'ZP ^c	78.2
	B3LYP/SDD+PCM ^d	82.7

^a Resultats d'aquest treball; ^b Referència 19; ^c Referència 7 i ^d Referència 9

5.3 Estructura dels dímers promotor-iridi i altres complexos

Es van optimitzar les estructures dels complexos *cis*-[Ir(CO)₂I₂]⁻, [HIr(CO)₂I₃]⁻, [MeIr(CO)₂I₃]⁻ i dels dímers Ru-Ir, [(CO)₃I₂Ru-IrMe(CO)₂I₂]⁻, Os-Ir, [(CO)₃I₂Os-I-IrMe(CO)₂I₂]⁻ i In-Ir, [I₃In-IrMe(CO)₂I₂]⁻. Les dades estructurals dels tres primers complexos es van comparar amb les estructures de raigs-X disponibles²² en un estudi molt recent del 2003 i amb altres resultats teòrics^{7,9} (veure Figura 5.4 i Taula 5.2).

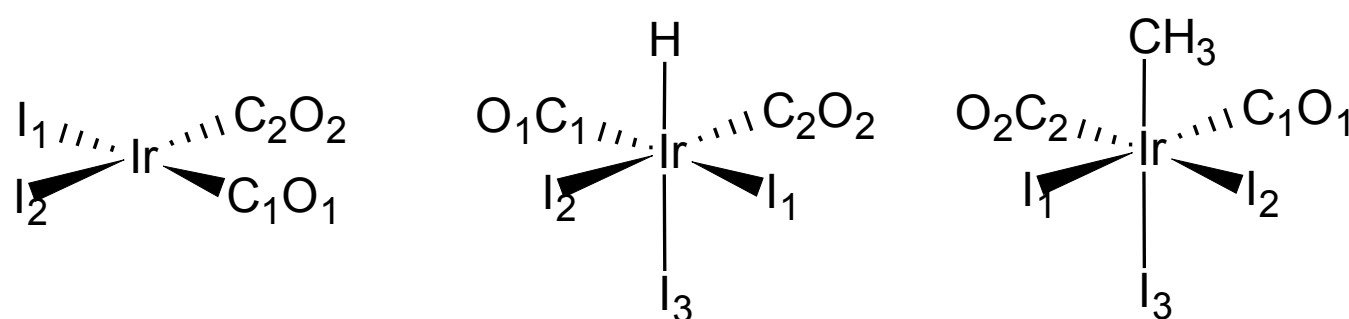


Figura 5.4. Esquelet dels complexos *cis*-[Ir(CO)₂I₂]⁻, [HIr(CO)₂I₃]⁻ i [MeIr(CO)₂I₃]⁻

Centrant-nos en el complex *cis*-[Ir(CO)₂I₂]⁻, podem veure com tots els resultats teòrics sobreestimen els resultats de raigs-X (Taula 5.2). Les distàncies Ir-C estan sobreestimades uns 0.03-0.04 Å. Les distàncies C-O ho estan uns 0.05-0.07 Å i finalment, són les distàncies entre els dos àtoms més pesats, les Ir-I, les que ho estan més, uns 0.1 Å. Pels complexos [HIr(CO)₂I₃]⁻ i [MeIr(CO)₂I₃]⁻ observem les mateixes tendències que hem vist en el complex pla quadrat, és a dir, els resultats teòrics sobreestimen els experimentals, tot i que hi ha determinats paràmetres que es reproduïxen molt bé, com la distància Ir-H del complex [HIr(CO)₂I₃]⁻ o les distàncies Ir-C del complex [MeIr(CO)₂I₃]⁻.

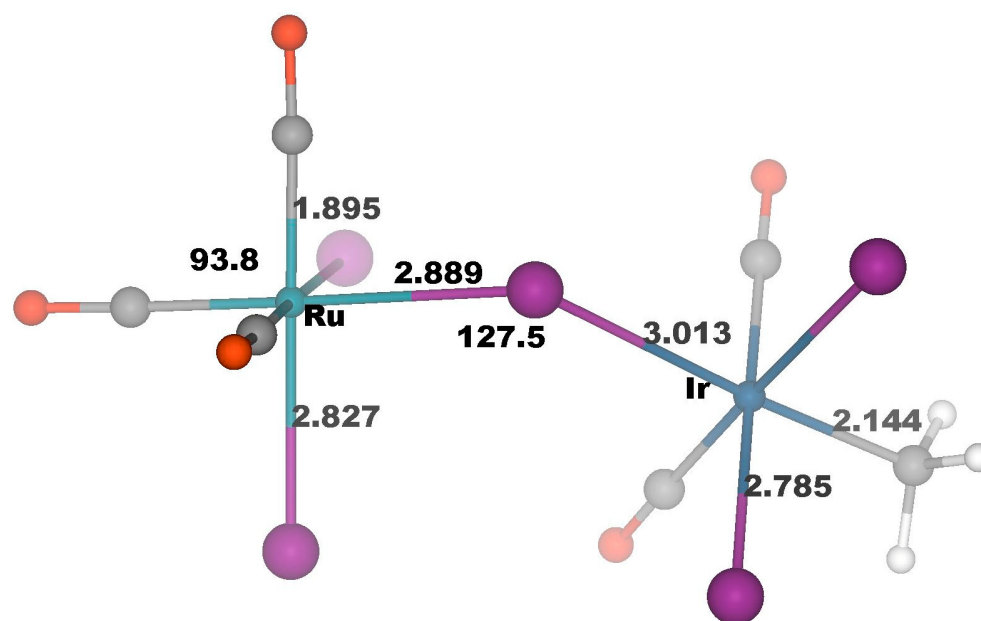
Taula 5.2. Comparativa entre els paràmetres geomètrics dels complexos *cis*-[Ir(CO)₂I₂]⁻, [HIr(CO)₂I₃]⁻ i [MeIr(CO)₂I₃]⁻ calculats mitjançant diversos mètodes

	<i>cis</i> -[Ir(CO) ₂ I ₂] ⁻			[HIr(CO) ₂ I ₃] ⁻		[MeIr(CO) ₂ I ₃] ⁻		
	Raigs-X ^a	ADF ^b	B3LYP ^c	Raigs-X ^a	ADF ^b	Raigs-X ^a	ADF ^b	ADF ^d
Ir-H	-	-	-	1.60	1.584	-	-	-
Ir-Me	-	-	-	-	-	2.156	2.158	2.167
Ir-I1	2.676	2.760	2.778	2.696	2.796	2.700	2.813	2.822
Ir-I2	2.627	2.760	2.778	2.693	2.795	2.717	2.818	2.822
Ir-I3	-	-	-	2.836	2.941	2.765	2.908	2.936
Ir-C1	1.813	1.843	1.853	1.913	1.878	1.870	1.870	1.868
Ir-C2	1.815	1.843	1.853	1.852	1.877	1.830	1.868	1.868
C1-O1	1.114	1.166	1.188	1.042	1.156	1.118	1.156	1.161
C2-O2	1.118	1.167	1.188	1.127	1.156	1.132	1.157	1.161
I2-Ir-I1	91.0	92.0	92.6	92.0	92.7	93.2	93.5	93.6
C2-Ir-C1	92.2	92.6	94.7	95.3	96.5	92.6	96.4	97.3
H-Ir-I3	-	-	-	-	176.7	-	-	-
I1-Ir-I3	-	-	-	95.7	93.7	91.8	92.5	93.5

^aReferència 22; ^b Resultats d'aquest treball; ^c Referència 9 i ^d Referència 7

Si comparem tots els resultats obtinguts teòricament entre si, podem veure com els nostres paràmetres geomètrics són els que estan menys sobreestimats.

A la Figura 5.5 es presenten les estructures i alguns paràmetres geomètrics calculats pels dímers Ru-Ir, $[(\text{CO})_3\text{I}_2\text{Ru-I-IrMe}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$, Os-Ir, $[(\text{CO})_3\text{I}_2\text{Os-I-IrMe}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ i In-Ir, $[\text{I}_3\text{In-I-IrMe}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$. El càlcul de les freqüències de vibració van donar valors positius en tots els casos, fet que corrobora la naturalesa d'aquests intermedis. Fixant-nos en totes tres estructures, hem vist com l'enllaç I(pont)-Ir és més llarg en tots els casos al comparar-lo amb l'enllaç Ir-I3 del complex aniònic $[\text{MeIr}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$, (2.908 Å) i a més, segueix l'ordre: In, 2.984 Å < Os, 3.011 Å < Ru, 3.013 Å, mentre que les distàncies metall-I(pont) segueixen l'ordre invers: Ru, 2.889 Å < Os, 2.890 Å < In, 2.975 Å. En els carbonils de ruteni i osmi, l'angle metall-I-Ir és d'aproximadament 127° mentre que en el cas de l'indi és una mica més petit, de l'ordre de 120°.



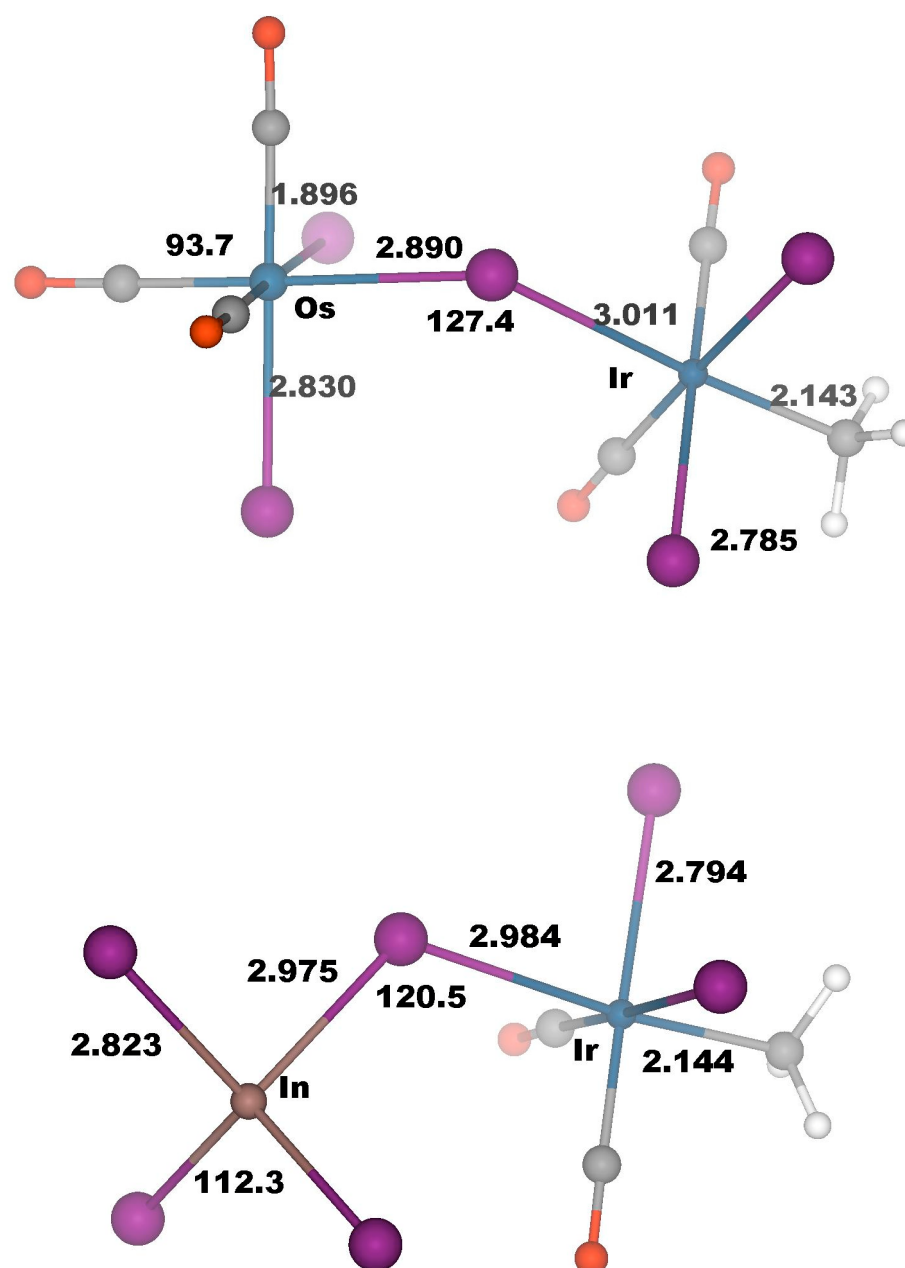


Figura 5.5. Estructura i paràmetres geomètrics pels dímers, Ru-Ir, Os-Ir i In-Ir

Es van calcular els desplaçaments químics de RMN de ^{13}C dels complexos identificats experimentalment per Whyman i col.¹⁸: *cis*- $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$, $[\text{CH}_3\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$, *cis*- $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_4]^-$, $[\text{HIr}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$, *trans*- $[\text{CH}_3\text{COIr}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$, *fac*- $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3]^-$ i el dímer Ru-Ir, $[(\text{CO})_3\text{I}_2\text{Ru-IrCH}_3(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$. Els desplaçaments químics calculats amb el mètode ZORA-RMN amb i sense la inclusió de l'efecte de l'acoblament espín-òrbita es presenten a la Taula 5.3 (veure els detalls computacionals per

més informació). Els càlculs sense la inclusió de l'acoblament espín-òrbita no reproduïen la tendència experimental dels desplaçaments químics mentre que els mateixos amb la inclusió de l'efecte, si que les reproduïen.

En el complex *cis*-[Ir(CO)₂I₂]⁻, la senyal corresponent al C del CO està sobreestimada uns 16 ppm. En el complex [CH₃Ir(CO)₂I₃]⁻, la senyal corresponent al grup metil està molt ben reproduïda emprant qualsevol dels dos tractaments, sobretot sense l'acoblament espín-òrbita, on la diferència és només de 2.3 ppm. Centrant-nos ara en el complex amb ruteni, el *fac*-[Ru(CO)₃I₃]⁻, podem veure com la senyal del C del CO en aquest cas, no està tant sobreestimada com en els casos amb iridi. Per últim, en el dímer Ru-Ir podem veure com són les senyals corresponents al grup metil ($\delta^{\text{exp}}=-14.1$) i als carbonils units al ruteni ($\delta^{\text{exp}}=187.1$ i 186.2) les que es reproduïen més bé, tal i com ja hem vist en el cas dels monòmers.

La mitjana de les diferències entre els resultats teòrics i els experimentals és de 9 ppm mentre que en el cas de la no inclusió de l'acoblament és de 17 ppm. Per tant, veiem com els nostres resultats estan en molt bon acord amb les observacions experimentals. Aquests 9 ppm només representen un 4% de tot el rang (250 ppm) corresponent al desplaçament químic de ¹³C dels complexos estudiats aquí.

Taula 5.3. Comparació entre els desplaçaments químics de ^{13}C experimentals i teòrics

Sistema	δ^{exp}	δ^{cal}		$\delta^{\text{cal}} - \delta^{\text{exp}}$	
		Sense acoblament espín-òrbita	Amb acoblament espín-òrbita	Sense acoblament espín-òrbita	Amb acoblament espín-òrbita
<i>cis</i> -[Ir(CO) ₂ I ₂] ⁻	170,1	187.2	185.9	17.1	15.8
[CH ₃ Ir(CO) ₂ I ₃] ⁻	156.0, -16.2	173.2, -13.9	155.5, -6.7	17.1, 2.3	-0.5, 9.5
<i>cis</i> -[Ir(CO) ₂ I ₄] ⁻	149,9	182.8	163.3	32.9	13.4
[HIr(CO) ₂ I ₃] ⁻	154,5	187.9	175.2	33.4	20.7
<i>trans</i> -[(CH ₃ CO)Ir(CO) ₂ I ₃] ⁻	199.8, 161.1, -50.9	225.4, 187.2, -41.6	205.3, 168.6, -39.6	25.6, 26.1, 9.3	5.5, 7.5, 11.3
<i>fac</i> -[Ru(CO) ₃ I ₃] ⁻	187,3	200.1	188.2	12.8	0.9
dímer Ru-Ir	187.1, 186.2, 155.3, -14.1	196.4, 195.5, 183.1, -15	183.9, 182.8, 170.5, 0.5	9.3, 9.3, 27.8, -0.9	-3.1, -3.3, 15.2, 14.6
Mitjana de diferències				17	9

Recentment, ha aparegut a la bibliografia un treball de Fonseca Guerra i col.²³ on es realitza una comparativa entre diferents mètodes d'anàlisi de població (Mulliken, Bader, Hirshfeld, Weinhold i VDD). Una de les principals conclusions d'aquest estudi és que les càrregues VDD són les que millor s'ajusten a l'experiència química, per això les vam utilitzar en el nostre estudi per veure si estaven relacionades o no amb els desplaçaments químics calculats.

D'altra banda, cal esmentar que el valor del desplaçament químic teòric de ^{13}C calculat per un complex determinat es calcula tenint en compte un complex de referència que en aquest cas és el tetrametilsilà. L'expressió a resoldre és la següent: $\delta = \sigma(\text{TMS}) - \sigma(\text{complex})$, on cada σ es descompon en diverses components: la paramagnètica (σ_p), la diamagnètica (σ_d) i la espín-òrbita (σ_{so}) (veure Taula 5.4).

Experimentalment (Taula 5.3), el complex d'iridi (I) *cis*- $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ presenta una senyal a 170.1 ppm mentre que els complexos d'iridi (III) $[\text{CH}_3\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$, *cis*- $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_4]^-$ i $[\text{HIr}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$, la presenten al voltant dels 150 ppm. És lògic pensar que la retrodonació en aquest últim grup de complexos sigui més petita que en el complex d'iridi (I). Per això les càrregues VDD positives del carboni del CO en aquest grup de complexos són més grans que la que presenta el complex *cis*- $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ a l'igual que les càrregues negatives de l'oxigen del CO són menys negatives que en el complex d'iridi (I), (Taula 5.4). Per tant, veiem com a mesura que retirem càrrega del carboni del CO, el camp magnètic del propi àtom és més petit i això fa que estigui més desapantallat i així la seva senyal surt més a l'esquerra de l'espectre.

Taula 5.4. Càrregues VDD dels carbonils de diversos complexos i components paramagnètica σ_p , diamagnètica σ_d i espín-òrbita σ_{so} del desplaçament químic

Sistema	Càrregues VDD		Components		
	C_{CO}	O_{CO}	σ_p	σ_d	σ_{so}
<i>cis</i> - $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$	0.062	-0.163	-268.7	261.3	3.1
$[\text{CH}_3\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$	0.110	-0.104	-267.4	261.8	31.9
<i>cis</i> - $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_4]^-$	0.112	-0.091	-263.4	261.1	20.7
$[\text{HIr}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$	0.111	-0.100	-267.5	260.4	13.6
<i>trans</i> - $[(\text{CH}_3\text{CO})\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$	0.109	-0.100	-265.2	259.8	18.5
<i>fac</i> - $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3]^-$	0.052	-0.100	-278.4	259.0	12.9

Centrant-nos ara en les diferents components del desplaçament químic, podem veure que a tots els complexos d'iridi (I) i (III), les components paramagnètica i diamagnètica són constants mentre que és la component espín-òrbita la que marca la diferència (Taula 5.4). Veiem com aquesta component és més gran en els complexos d'iridi (III) en comparació amb el d'iridi (I). Pensem que aquest fet podria estar relacionat amb el nombre de iodurs presents en cada complex ja que els complexos amb un nombre major de iodurs coordinats, presenten una component espín-òrbita més gran. A més, tal i com ja s'ha discutit en altres treballs,^{20,21} aquesta contribució espín-òrbita és important si al complex hi tenim elements pesats com el I, Br, Se, Te, etc...

Comparant el complex d'iridi (III) $[\text{HIr}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$ ($\delta^{\text{exp}}=154.5$ ppm) amb el de ruteni (II) *fac*- $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3]^-$ ($\delta^{\text{exp}}=187.3$ ppm), seria lògic pensar que la retrodonació és més important en el complex de ruteni. Aquest fet queda constatat veient com per aquest últim complex, la càrrega VDD del carboni del CO és més petita que en el complex d'iridi (veure Taula 5.4). Així doncs, el carboni del CO del complex d'iridi està més desapantallat i per això la seva senyal surt més a l'esquerra que la del complex de ruteni.

Analitzant les diferents components del desplaçament químic per aquests dos complexos, veiem com en aquest cas és la paramagnètica la que és diferent entre tots dos mentre que la diamagnètica i la espín-òrbita (en aquest cas ambdós complexos tenen el mateix nombre de iodurs) són pràcticament constants.

5.4. Termodinàmica de les reaccions d'activació, formació i dissociació dels dímers promotor-iridi

Un cop revisat el mecanisme clàssic i estudiades les característiques estructurals dels complexos involucrats en el cicle catalític de la reacció, entre ells els dímers Ru-Ir, vam estudiar el paper dels promotors en la reacció. La Figura 5.6 mostra el perfil energètic en dissolució de la reacció promoguda pels complexos de ruteni, osmi, indi i tungstè.

En primer lloc, s'ha de tenir en compte que els promotors $\text{Ru}(\text{CO})_4\text{I}_2$, $\text{Os}(\text{CO})_4\text{I}_2$ i $\text{W}(\text{CO})_6$ s'han d'activar per entrar al cicle catalític i que això suposa la pèrdua d'un CO, fet que no succeeix en el cas del InI_3 .

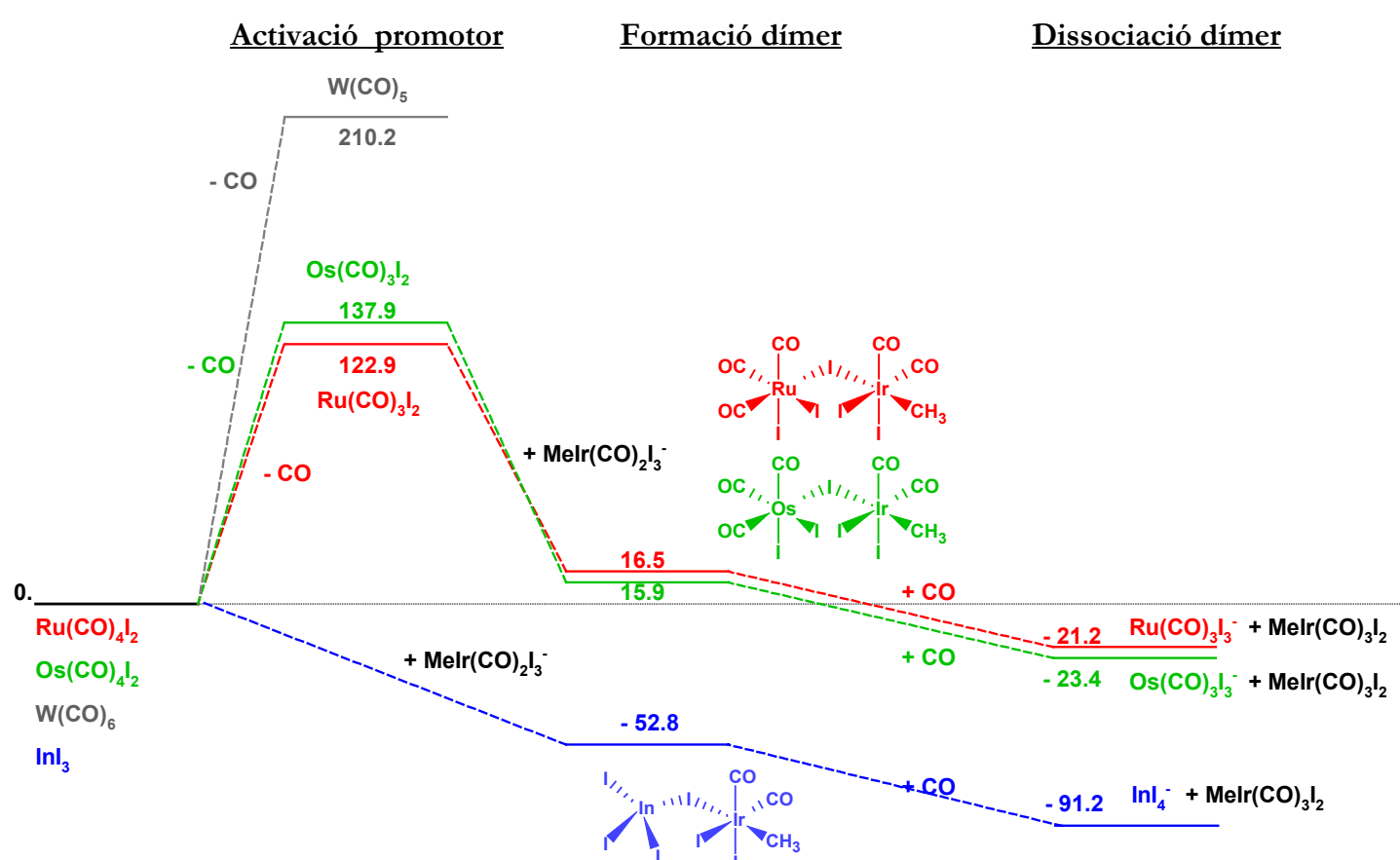


Figura 5.6. Perfil energètic en dissolució de la reacció promoguda pels complexos de ruteni, osmi, indi i tungstè. Valors en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Els resultats obtinguts per les activacions van ser 122.9, 137.9 i 210.2 kJ.mol⁻¹ respectivament, fet que posa de manifest que el complex de ruteni perd un CO de forma molt més favorable termodinàmicament que el complex d'osmi i el de tungstè. Trobem aquesta mateixa correlació en les distàncies C-O dels complexos Ru(CO)₄I₂, Os(CO)₄I₂ i W(CO)₆, que són 1.144, 1.145 i 1.155 Å respectivament, fet que indica que la fortalesa de l'enllaç metall-CO segueix la mateixa tendència que les energies de dissociació de CO: Ru < Os < W.

En tots els casos sense excepció, la formació dels dímers promotor-iridi és un procés exotèrmic: -106.4 kJ.mol⁻¹ en el cas del ruteni, -122.0 kJ.mol⁻¹ en el cas de l'osmi i -52.8 kJ.mol⁻¹ en el cas de l'indi. Finalment, la dissociació dels dímers també es dona de forma exotèrmica: -37.7 kJ.mol⁻¹ en el cas del ruteni, -39.3 kJ.mol⁻¹ en el cas de l'osmi i -38.4 kJ.mol⁻¹ en el cas de l'indi.

Analitzant les dades de la Figura 5.6 podem veure com el carbonil de ruteni Ru(CO)₄I₂ és el que s'activa més fàcilment i aquest fet podria estar relacionat amb la major activitat que presenta aquest promotor en la reacció. El fet que el carbonil de tungstè W(CO)₆ presenti la barrera d'activació més alta podria estar relacionat amb la poca activitat que presenta experimentalment¹⁹. Que el promotor InI₃ no s'hagi d'activar, és a dir, no hagi de superar la barrera corresponent a la pèrdua d'un CO, suposa que les reaccions de formació i dissociació dels dímers corresponents, siguin processos molt més baixos en energia i favorables que els mateixos en els casos dels carbonils. Això estaria d'acord amb el fet que en la reacció estequiomètrica¹⁹ de [MeIr(CO)₂I₃]⁻

amb InI_3 , aquest últim presentés una activitat més gran que el carbonil de ruteni.

El fet que en condicions catalítiques no s'observi això sinó tot el contrari, és a dir, que el carbonil de ruteni és més actiu que el InI_3 , podria estar relacionat amb el procés de recuperació del promotor. En el cas de l'indi, aquest és un procés molt més costós energèticament que en cas del ruteni: $\text{InI}_4^- \Rightarrow \text{InI}_3 + \text{I}^-$, $91.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3^- + \text{CO} \Rightarrow \text{Ru}(\text{CO})_4\text{I}_2 + \text{I}^-$, $21.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Totes les reaccions d'activació, formació i dissociació de dímers són passos d'associació i/o dissociació. Les contribucions entròpiques en aquests processos han de ser significatives. Per tant, es van calcular les diferents contribucions a l'energia lliure pels casos del ruteni i l'indi que es presenten a la Taula 5.5. El perfil d'energia lliure de Gibbs en dissolució el presentem a la Figura 5.7. En els casos del ruteni i l'osmi, l'activació del promotor segueix sent l'etapa determinant, és a dir, la que presenta la barrera d'activació més elevada.

Tal i com podem esperar d'un procés dissociatiu, la contribució entròpica fa disminuir aquesta barrera uns $57.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (de 122.9 a $65.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), en el cas del ruteni (veure Taula 5.5).

Si tenim en compte que pel mecanisme clàssic, la barrera d'activació de la via aniònica és superior als $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (apartat 5.2) i que la dissociació d'un iodur suposa una activació de $84.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (veure Figura 5.3, apartat 5.2), podem veure com les barreres per l'activació dels promotors de ruteni i osmi són més baixes, 65.1 i $80.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivament.

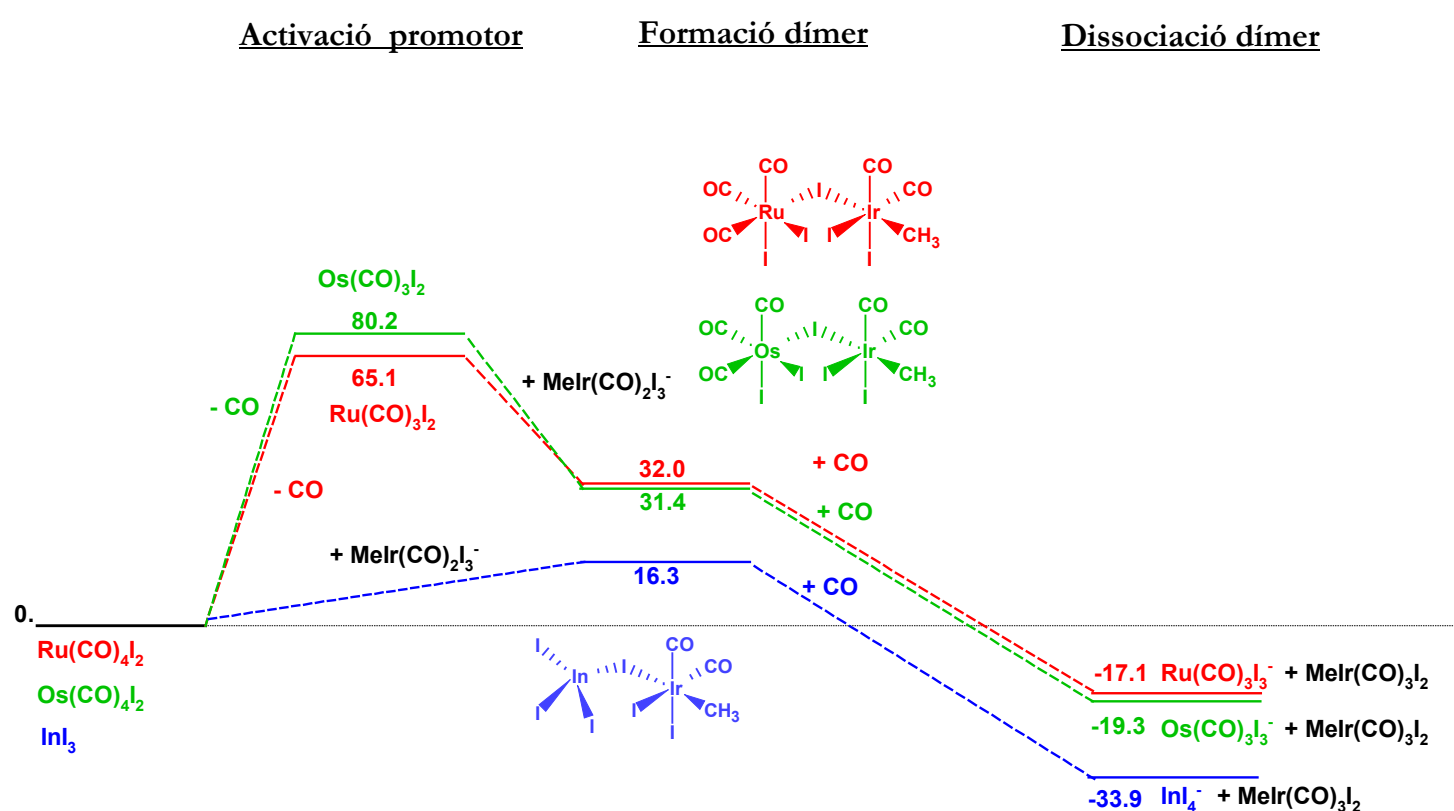


Figura 5.7. Perfil d'energia lliure de Gibbs en dissolució de la reacció promoguda pels complexos de ruteni, osmi i indi. Valors en kJ.mol⁻¹

Aquest fet està d'acord amb l'augment de la velocitat de la reacció observat experimentalment amb l'ús d'aquests promotors.

Per les reaccions de formació i dissociació dels dímers podem veure com les contribucions entròpiques són importants quan calculem les energies lliures de Gibbs (Taula 5.5). Per exemple, en el cas de la formació del dímer d'indi, l'energia de reacció en dissolució és de -52.8 kJ.mol⁻¹, un procés exotèrmic, mentre que en el perfil d'energia lliure de Gibbs (Figura 5.7) aquesta formació comporta una petita barrera de 16.3 kJ.mol⁻¹.

Taula 5.5. Energies de reacció, entalpies, entropies i energies lliures de Gibbs en dissolució pels processos promoguts amb ruteni i indi

Reacció	ΔE^a	ΔH^b	ΔS^c	ΔG^b
<u>Activació promotor</u>				
Ru	122.9	107.2	141.1	65.1
<u>Formació dímer</u>				
Ru	-106.4	-102.4	-232.4	-33.1
In	-52.8	-51.0	-225.8	16.3
<u>Dissociació dímer</u>				
Ru	-37.7	-27.4	72.7	-49.1
In	-38.4	-27.1	77.3	-50.2

^a ΔE en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; ^b ΔH i ΔG en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 298.15 K i 1 atm.; ^c ΔS en $\text{J}\cdot(\text{mol K})^{-1}$ a 298.15 K i 1 atm

També observem diferències entre l'energia i l'energia lliure en les reaccions de dissociació dels dímers. Per ruteni, $\Delta E = -37.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ i $\Delta G = -49.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; per indi, $\Delta E = -38.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ i $\Delta G = -50.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Amb tot, la inclusió de les correccions entròpiques no canvia qualitativament les diferències entre els diversos camins de reacció i per tant, l'indi segueix sent el promotor més ràpid en comparació amb la resta, sempre i quan parlem d'una reacció estequiomètrica.

Pel que fa a la recuperació del promotor, podem veure com en el cas de l'indi, aquest segueix sent un procés més costós energèticament que en el cas del ruteni.

5.5 Conclusions

Dins l'estudi del mecanisme clàssic i més concretament centrant-nos en la comparativa realitzada entre la via neutra i la via aniònica, s'ha vist com els nostres resultats reproduïen les mateixes tendències observades per altres autors, en referència a les energies d'activació de les etapes esmentades.

Les dades estructurals dels diversos complexos amb iridi calculats aquí, sobreestimen les dades de raigs-X existents, però en menor proporció que altres estudis.

S'han caracteritzat les estructures dels dímers Ru-, Os- i In- iridi i a més, els càlculs de RMN de ^{13}C realitzats, estàn en molt bon acord amb els resultats experimentals.

Pel que fa a la reactivitat i en base als nostres resultats, hem vist com el carbonil de ruteni $\text{Ru}(\text{CO})_4\text{I}_2$ és el que s'activa més fàcilment i creiem que aquest fet podria estar relacionat amb la major activitat que presenta aquest promotor en la reacció. El fet que el carbonil de tungstè $\text{W}(\text{CO})_6$ presenti la barrera d'activació més alta podria estar relacionat amb la poca o nul.la activitat que presenta experimentalment.

Que el promotor InI_3 no s'hagi d'activar (perfil energètic) o ho hagi de fer lleugerament (perfil energia lliure), suposa que les reaccions de formació i dissociació dels dímers corresponents, siguin processos molt més baixos en energia i favorables que els mateixos en els casos dels carbonils. Això estaria d'acord amb el fet que en la reacció estequiomètrica¹⁹ de $[\text{MeIr}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$ amb InI_3 , aquest últim presentés una activitat més gran que el carbonil de ruteni.

El fet que en condicions catalítiques no s'observi això sinó tot el contrari, és a dir, que el carbonil de ruteni és més actiu que el InI_3 , podria estar relacionat amb el procés de recuperació del promotor. En el cas de l'indi, aquest és un procés molt més costós energèticament que en cas del ruteni.

Les energies lliures d'activació dels promotors calculades pels casos del ruteni i l'osmi són més petites que les barreres del mecanisme clàssic i aquest fet està en molt bon acord amb les observacions experimentals.

5.6 Detalls computacionals

Els punts estacionaris de la superfície d'energia potencial es van determinar emprant el programa ADFv2002, desenvolupat per Baerends i col.laboradors^{24,25}. L'esquema d'integració numèrica utilitzat en els càlculs el van desenvolupar Velde i col.laboradors^{26,27} i els algorismes d'optimització de geometries van ser implementats per Versluis i Ziegler²⁸. Les configuracions electròniques dels sistemes moleculars es van descriure a partir de bases tipus Slater, triple zeta més doble polarització pels àtoms metàl·lics i triple zeta més polarització per la resta. Els electrons 1s-4f pel Ir, els 1s-4d pel I, els 1s-3d pel Ru, els 1s-4d pel Os, In i W i els 1s per C i O es van tractar com a core congelat. Les diferències energètiques es van calcular augmentant el potencial local VWN d'intercanvi i correlació amb les correccions no locals d'intercanvi i correlació Becke²⁹ i Perdew³⁰ (BP86). Les correccions ZORA³¹ es van afegir variacionalment a l'energia total de tots els sistemes. No es va emprar cap restricció de geometria. Els efectes del dissolvent es van introduir emprant el model continu COSMO³² implementat en el programa ADF³³. La superfície excloent del solvent (SES) de la cavitat del dissolvent es va determinar emprant l'algoritme GEPOL³⁴ i es va utilitzar la constant dielèctrica del metanol ($\epsilon=32.5$). Gràcies a que aquesta versió del programa ho permet, els efectes del dissolvent es van introduir variacionalment en l'optimització de les geometries. Els càlculs de RMN es van realitzar amb el programa de RMN associat al ADF escrit per Schreckenbach^{35,36} i Wolff²¹. En l'avaluació dels desplaçaments

químics de ^{13}C , es va utilitzar com a compost referència el tetrametilsilà ($\sigma_{\text{TMS}}=181.7$ ppm).

Referències

- 1- Forster, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 846.
- 2- Forster, D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1639.
- 3- Dekleva, T. W.; Forster, D. *Adv. Catal.* **1986**, *34*, 81.
- 4- Maitlis, P.M.; Haynes, A.; Sunley, G.J.; Howard, M. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, **1996**, 2187.
- 5- Adams, H.; Bailey, N. A.; Mann, B. E.; Manuel, C.P.; Spencer, C. M. . *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, **1988**, 489.
- 6- Haynes, A.; Mann, B. E.; Gulliver, D. J.; Morris, G. E.; Maitlis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8567.
- 7- Cheong, M.; Schmid, R.; Ziegler, T. *Organometallics* **2000**, *19*, 1973.
- 8- Ivanova, E. A.; Gisdakis, P.; Nasluzov, V. A.; Rubailo, A.V.; Rösch, N. *Organometallics* **2001**, *20*, 1161.
- 9- Kinnunen, T.; Laasonen, K.; *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2001**, *540*, 91.
Kinnunen, T.; Laasonen, K.; *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2001**, *542*, 273.
Kinnunen, T.; Laasonen, K.; *J. Organomet. Chem.* **2001**, *628*, 222.
- 10- Paulik, F.E.; Roth, J.F. *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1968**, 1578.
- 11- Brodzki, D. Denise, B., Pannetier, G. *J. Mol. Catal.* **1977**, *2*, 149.
- 12- Matsumoto, T.; Mizoroki, T.; Ozaki, A. *J. Catal.* **1978**, *51*, 96.
- 13- Matsumoto, T.; Mizoroki, T.; Ozaki, A. *Bull. Chem Soc. Jpn* **1979**, *52*, 479.
- 14- Garland, C.S.; Giles, M.F.; Sunley, J.G. *Eur Pat. Pub.* 0643034 **1995**.

- 15- Garland, C.S.; Giles, M.F.; Poole, A.D.; Sunley, J.G. *Eur Pat. Pub.* 0728726 **1996**.
- 16- Baker, M.J.; Garland, C.S.; Giles, Rafeletos, G. *Eur Pat. Pub.* 0749948 **1996**.
- 17- Watson, D.J.; Sunley, G.J. *Catal. Today* **2000**, 58, 293.
- 18- Whyman, R.; Wright, A.; Iggo, J.A.; Heaton, B.T *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 771.
- 19- Haynes, A.; Maitlis, P. M.; Morris, G. E.; Sunley, G. J.; Adams, H.; Badger, P. W.; Bowers, C. M.; Cook, D. B.; Elliott, P. I. P.; Ghaffar, T.; Green, H.; Griffin, T. R.; Payne, M.; Pearson, J. M.; Taylor, M. J.; Vickers, P. W.; Watt, R. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2847.
- 20- Kaupp, M.; Malkina, O. L.; Malkin, V.G. Pyykkö, P. *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 118.
- 21- Wolf, S. K.; Ziegler, T. *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 895.
- 22- Gautron, S.; Giordano, R.; Le Berre, C.; Jaud, J.; Daran, J-C.; Serp, P.; Kalck, P *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5523.
- 23- Fonseca Guerra, C.; Handgraaf, J-W.; Baerends, E.J.; Bickelhaupt, F.M.; *J. Comput. Chem.* **2004**, 25, 189.
- 24- Baerends, E.J.; Ellis, D.E.; Ros, P. *Chem.Phys.* **1973**, 2, 41.
- 25- C Fonseca Guerra, J G Snijders, G te Velde, and E J Baerends, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, 99, 391.
- 26- te Velde, G.; Baerends, E. J. *J. Comput. Chem.* **1992**, 99, 84.
- 27- Boerrigter, P.M.; Velde, G. t.; Baerends, E. J. *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, 33, 87.
- 28- Versluis, L.; Ziegler, T. *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 322.
- 29- Becke, A. *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.

- 30- Perdew, J. P.; *Phys Rev. B* **1986**, *34*, 7406. (b) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- 31- van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. J. *Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597.
- 32- Klamt, A.; Schüürmann, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1993**, *2*, 799.
Klamt, A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2224. Klamt, A.; Jones, V. J. *Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9972.
- 33- Pye, C.C.; Ziegler, T. *Theor. Chem. Acc.* **1999**, *101*, 396.
- 34- Pascual-Ahuir, J.L.; Silla, E.; Tuñon, I. *J. Comput. Chem.* **1994**, *15*, 1127.
- 35- (a) Schreckenback, G.; Ziegler, T. *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *60*, 753.
(b) Schreckenback, G.; Ziegler, T. *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *61*, 899.
- 36- Rodriguez-Forteza, A. ; Alemany, P.; Ziegler, T.; *J. Phys. Chem.* **1999**, *103*, 8288.