

DEPARTAMENT DE QUÍMICA FÍSICA
UNIVERSITAT DE BARCELONA

Estudi teòric del mecanisme de
reaccions de carbonilació amb un
catalitzador de níquel

Xavier Prat Resina

2 de Març de 2000

Introducció: Mètodes i Models

- Estudi de la PES mitjançant el càlcul de la funció d'ona electrònica del model molecular.
 - Sense dissolvent
 - Sense considerar efectes de temperatura

· Nivell de càlcul: S'ha escollit el funcional B3LYP per comparació amb càlculs MP2 i BP86.

Funcions de Base:

Primer capítol:

Optimització de geometries amb 6-31g* per H, C, O, Cl; 6-311g* per Ni

Segon capítol:

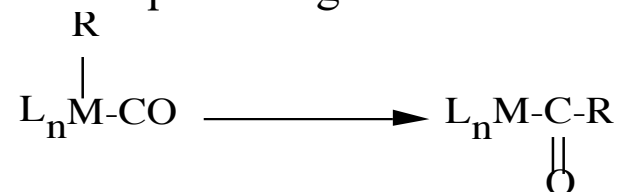
Optimització de geometries amb Bases DZVP,

són bases tipus DFT de densitat local

Càlculs puntuals amb 6-31g* per H, C, O; 6-311g* per Ni i Br

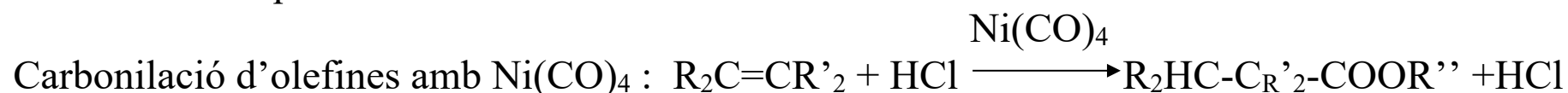
Introducció: Reaccions de Carbonilació

- Són reaccions que tenen lloc sobretot dins l'àmbit de la catàlisi organometàlica homogènia.
- El pas de carbonilació és en el què un lligand carbonil s'inserta en un enllaç metall-carboni.

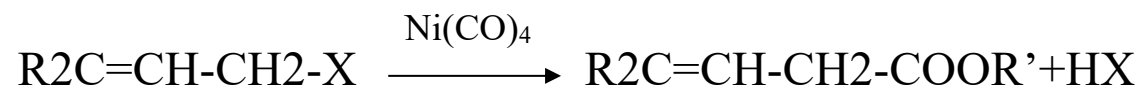


- Els metalls més emprats són els del grup VIII, sobretot primera i segona sèrie de transició: Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd.

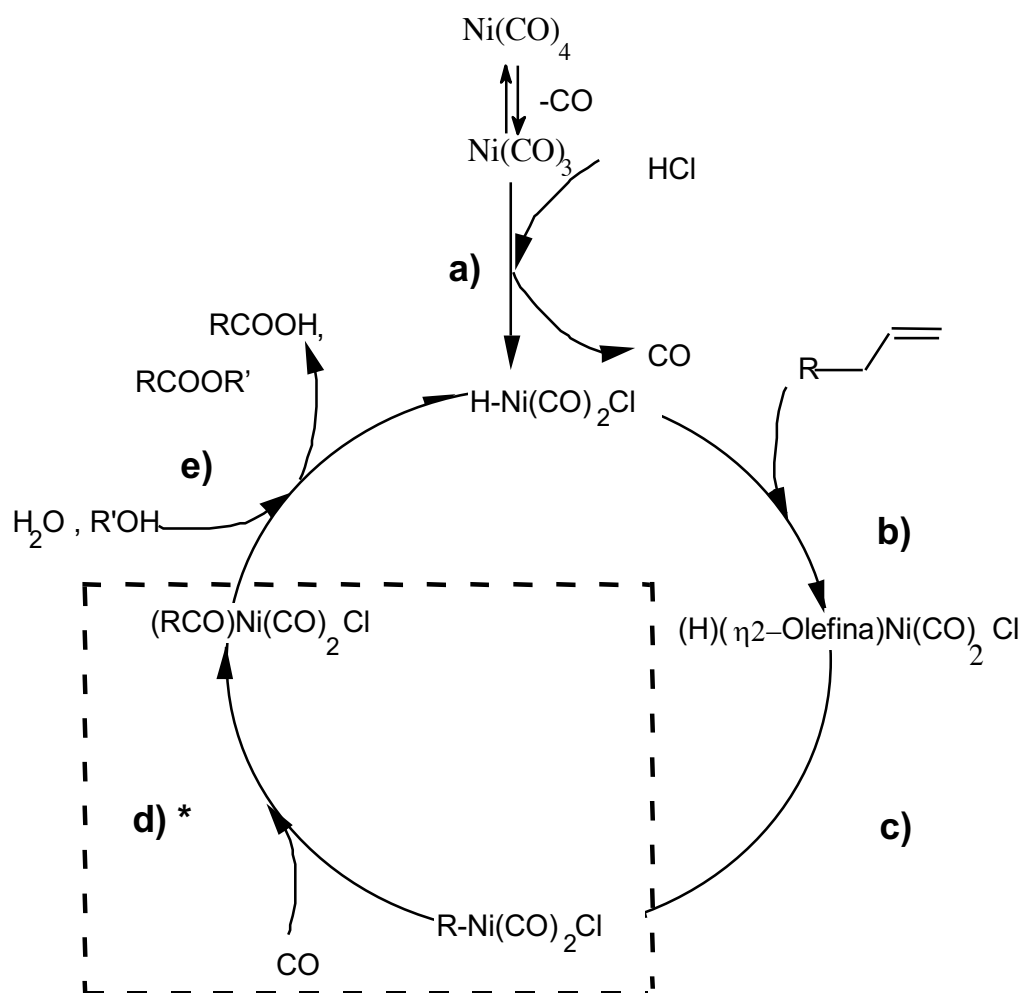
- Les reaccions que hem estudiat són:



Carbonilació d'halurs d'al·lil amb $\text{Ni}(\text{CO})_4$:



Capítol 1: Carbonilació d'olefines amb $\text{Ni}(\text{CO})_4$

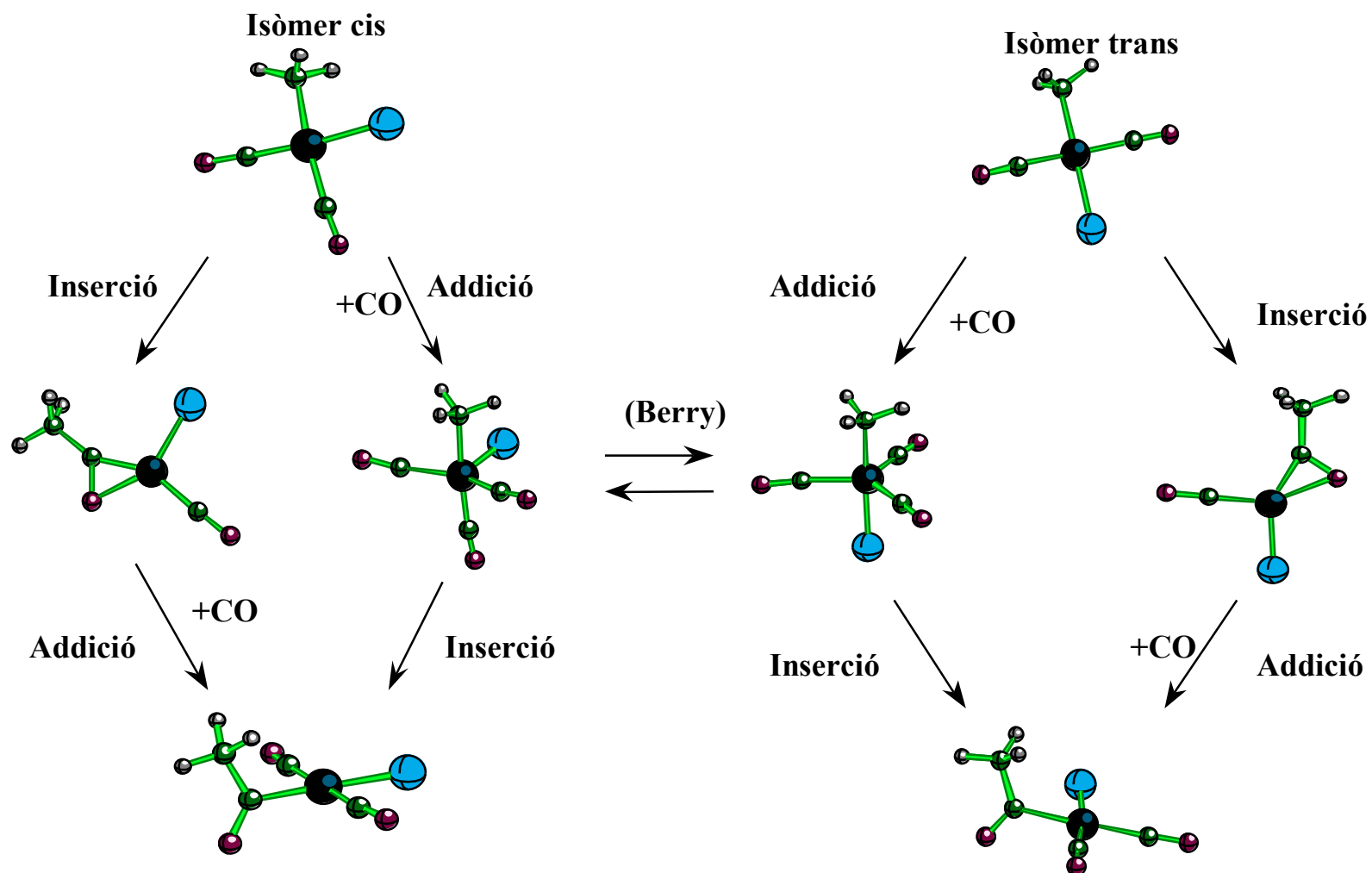


- El mecanisme consta de varies etapes: a) Addició oxidant de HCl
b) Addició d'olefina
c) Inserció d'olefina al Ni-H
d) Carbonilació
e) Solvòlisi

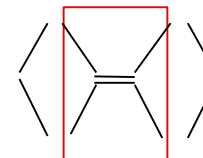
- Només estudiarem l'etapa de carbonilació (d)

- Els resultats experimentals indiquen que l'etapa de carbonilació la porten a terme tant isòmers pentacoordinats com tetracoordinats.

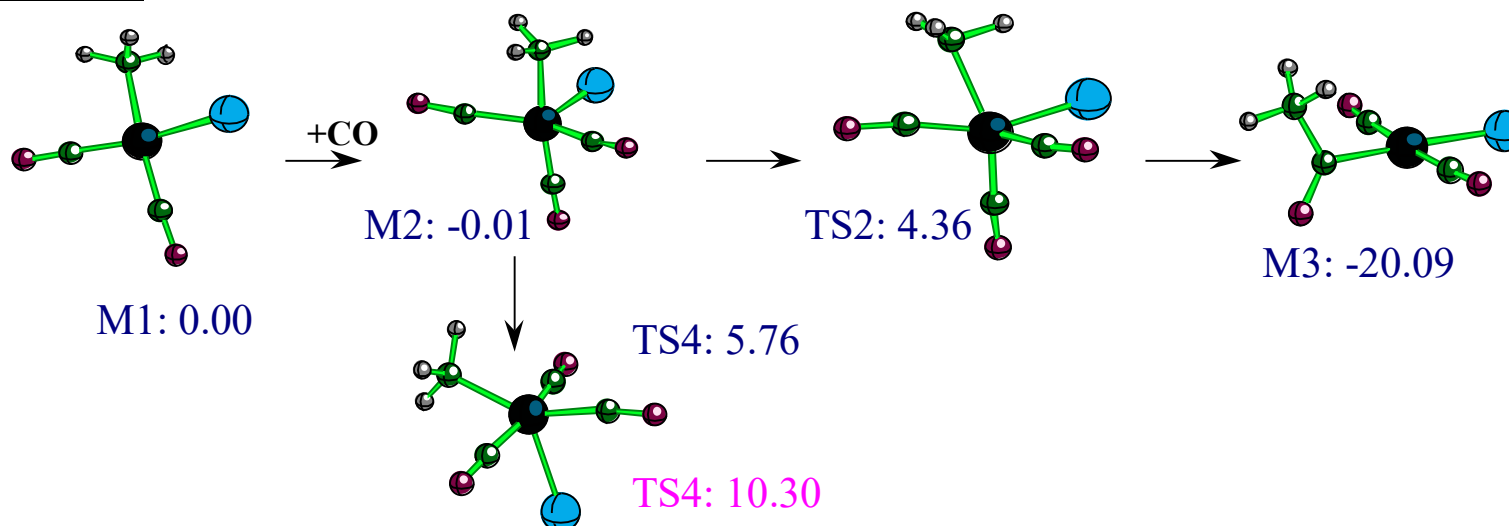
Capítol 1: Carbonilació d'olefines. Esquema general



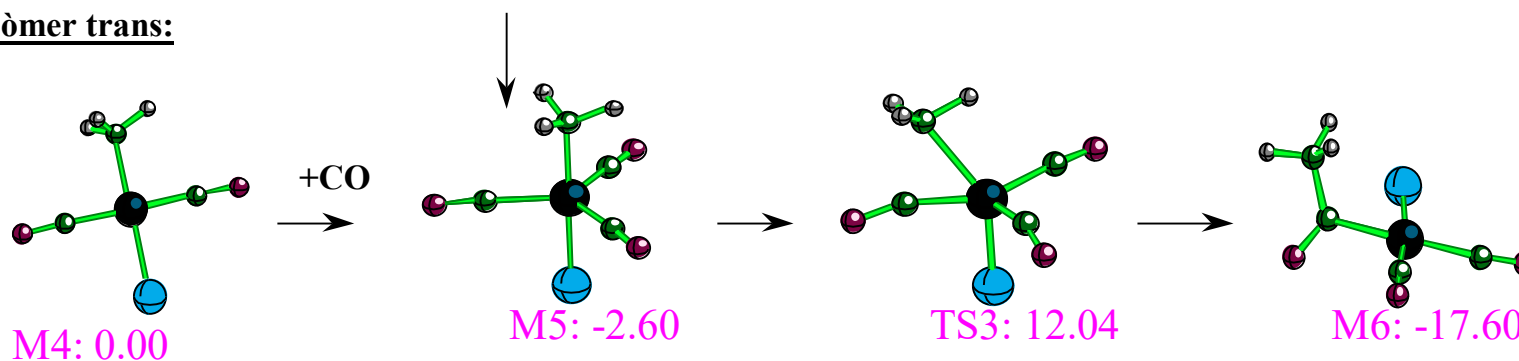
Capítol 1: Carbonilació d'olefines. Camí Addició-Inserció



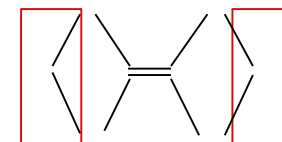
Isòmer cis:



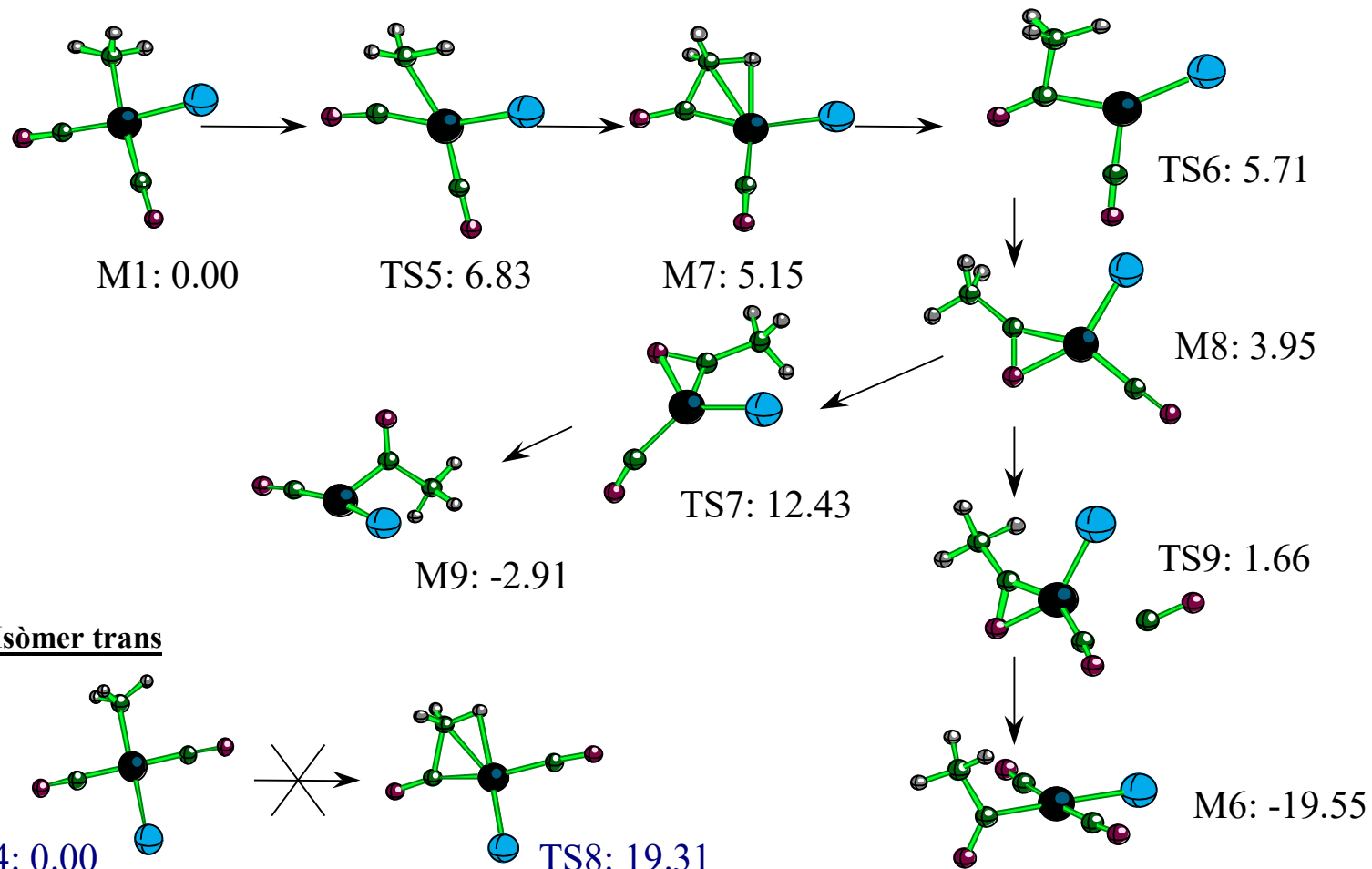
Isòmer trans:



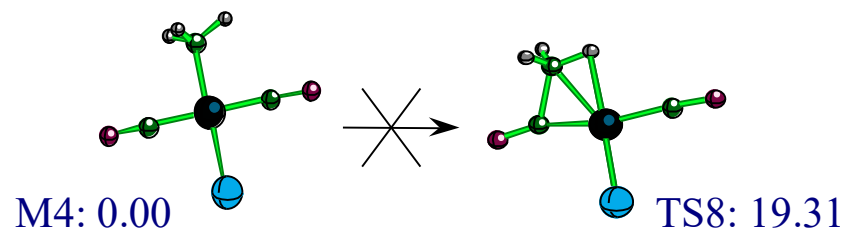
Capítol 1: Carbonilació d'olefines. Camí Inserció-Addició

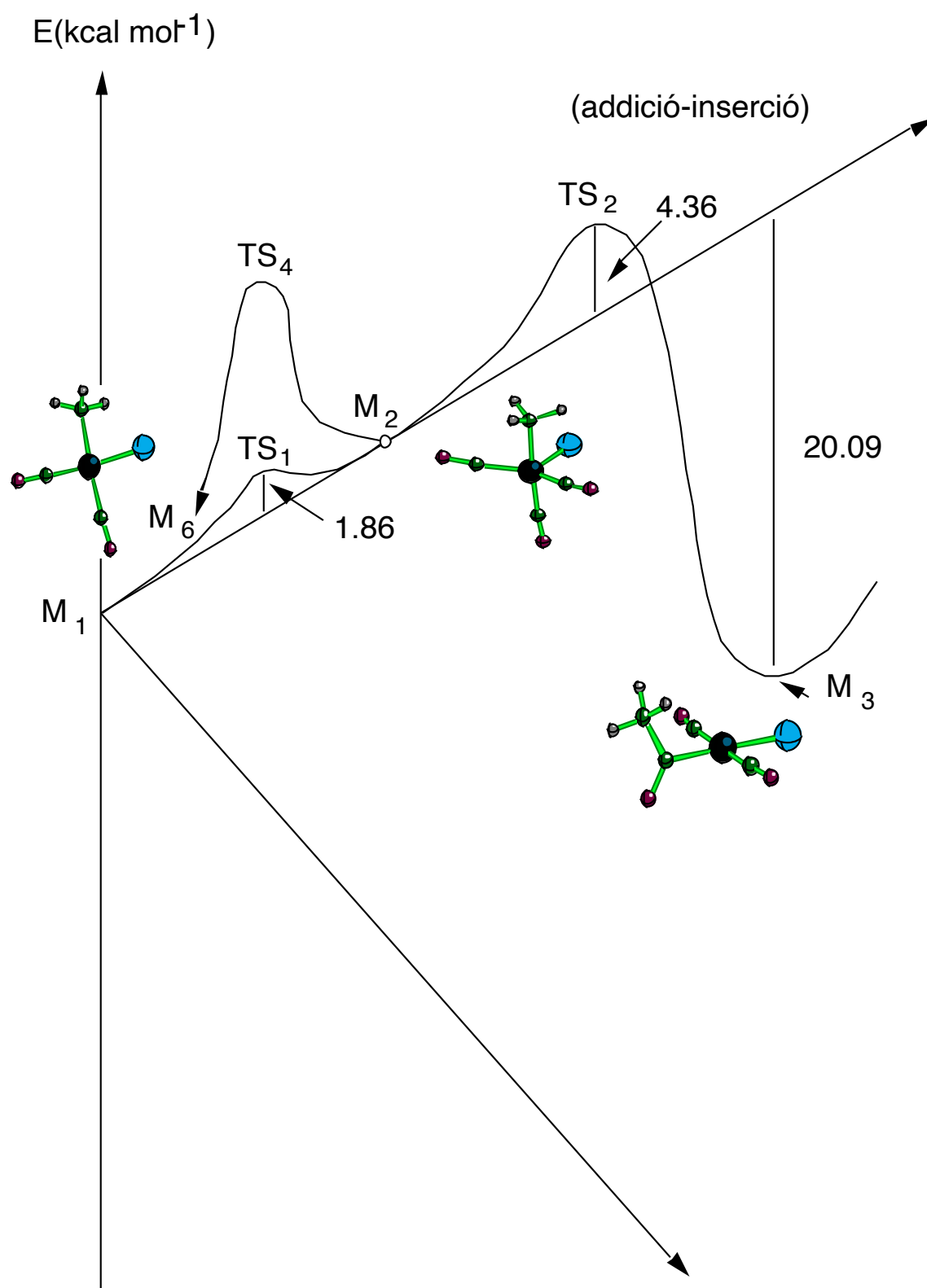


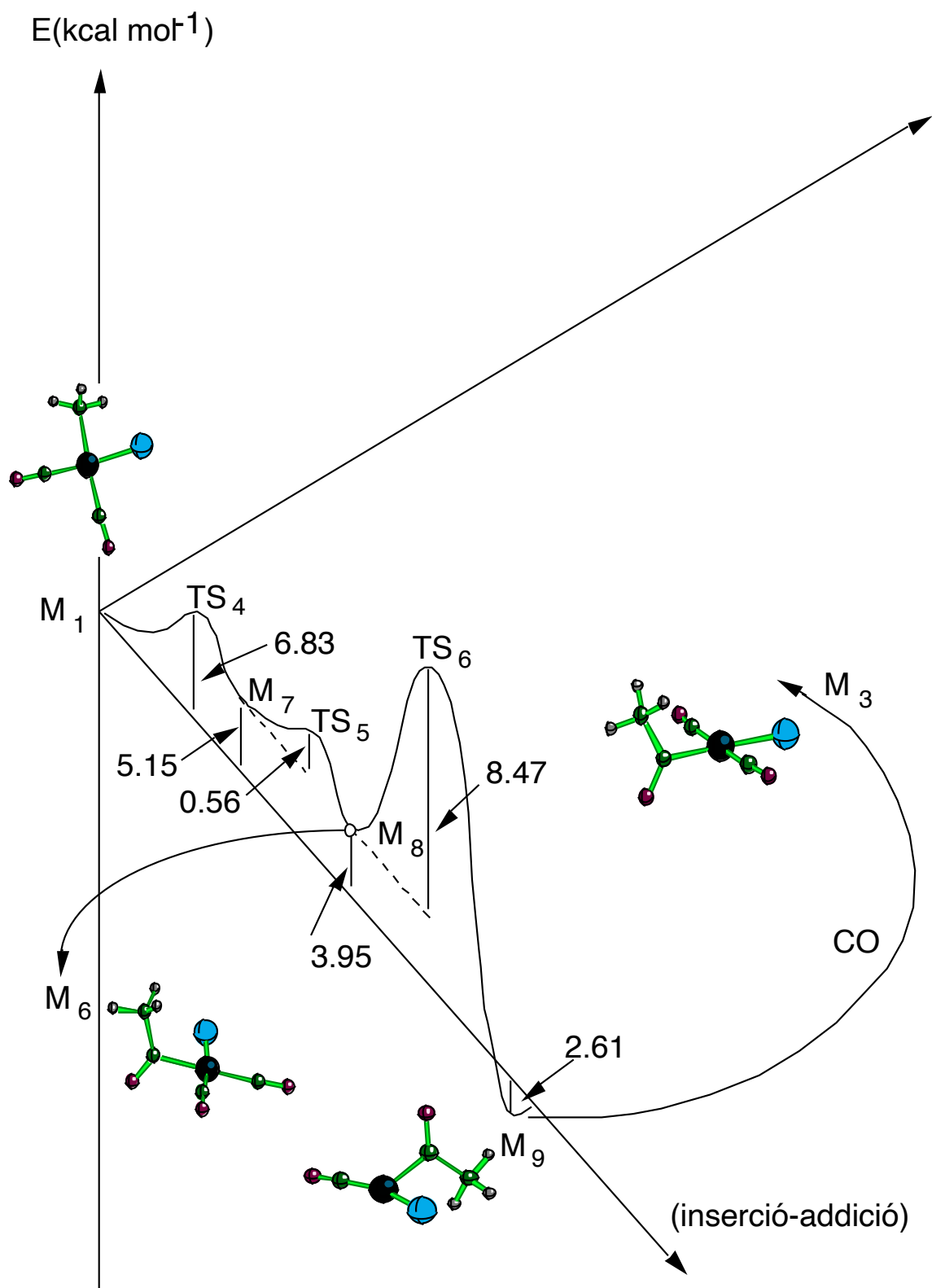
Isòmer cis:



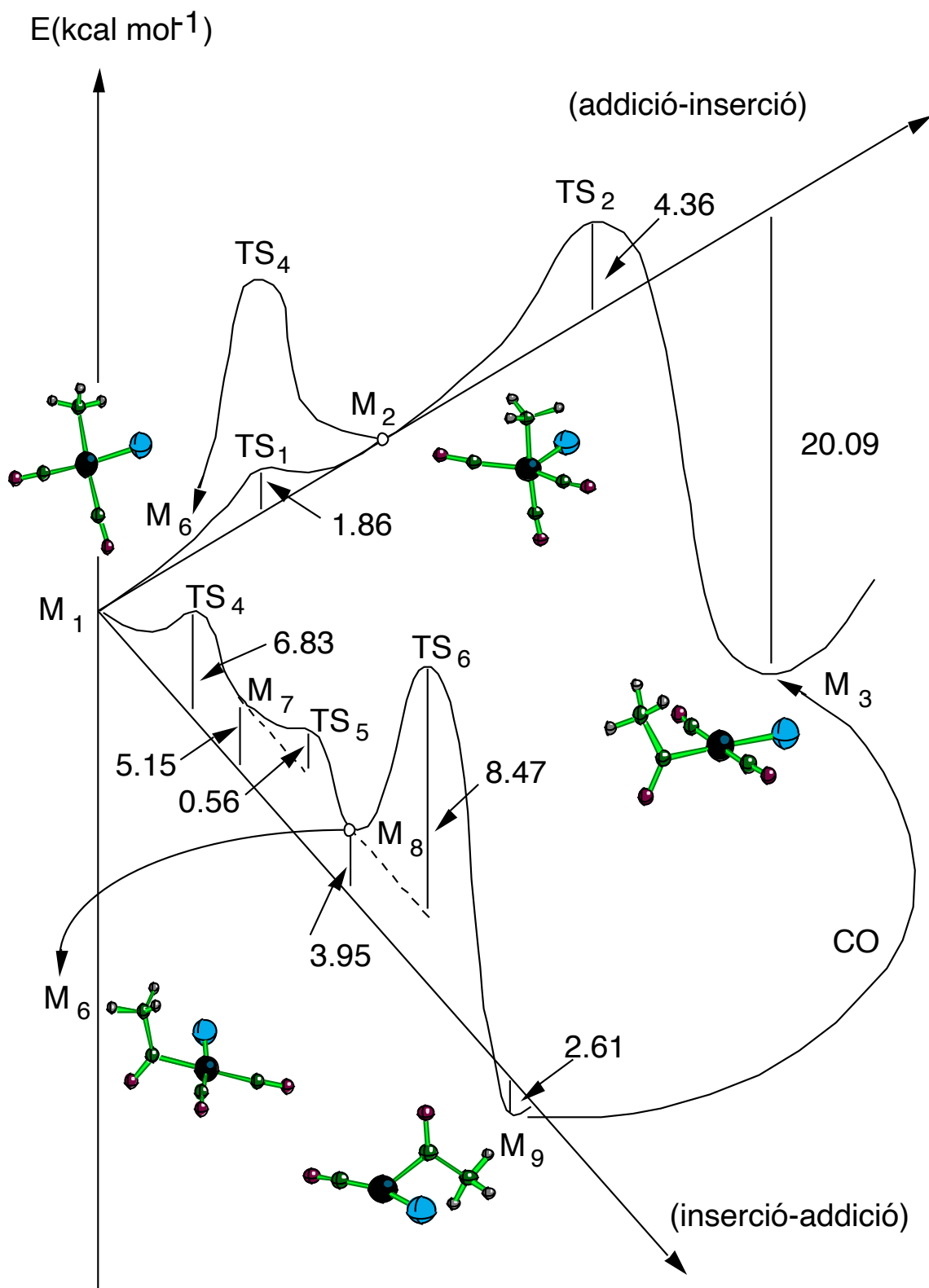
Isòmer trans



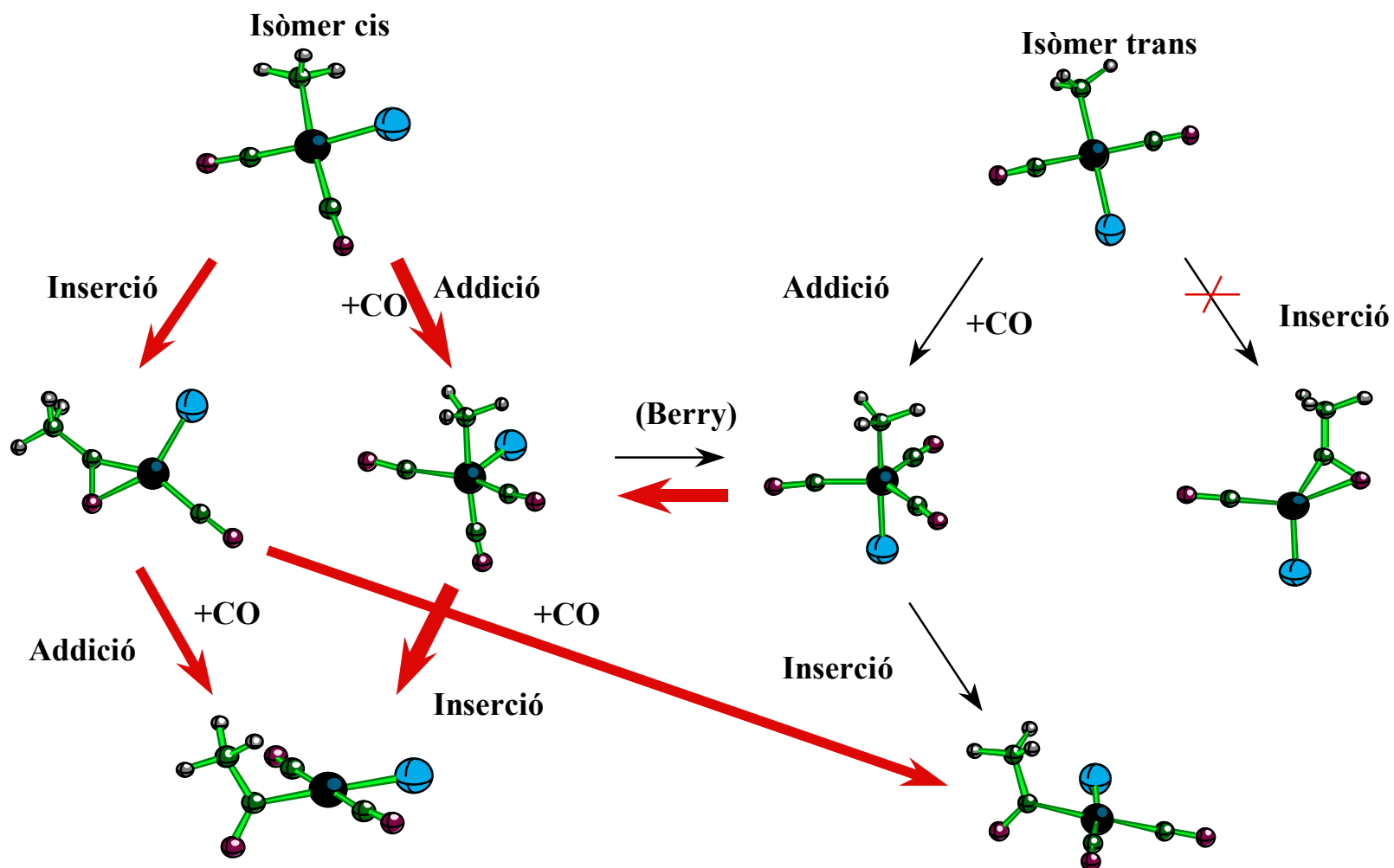




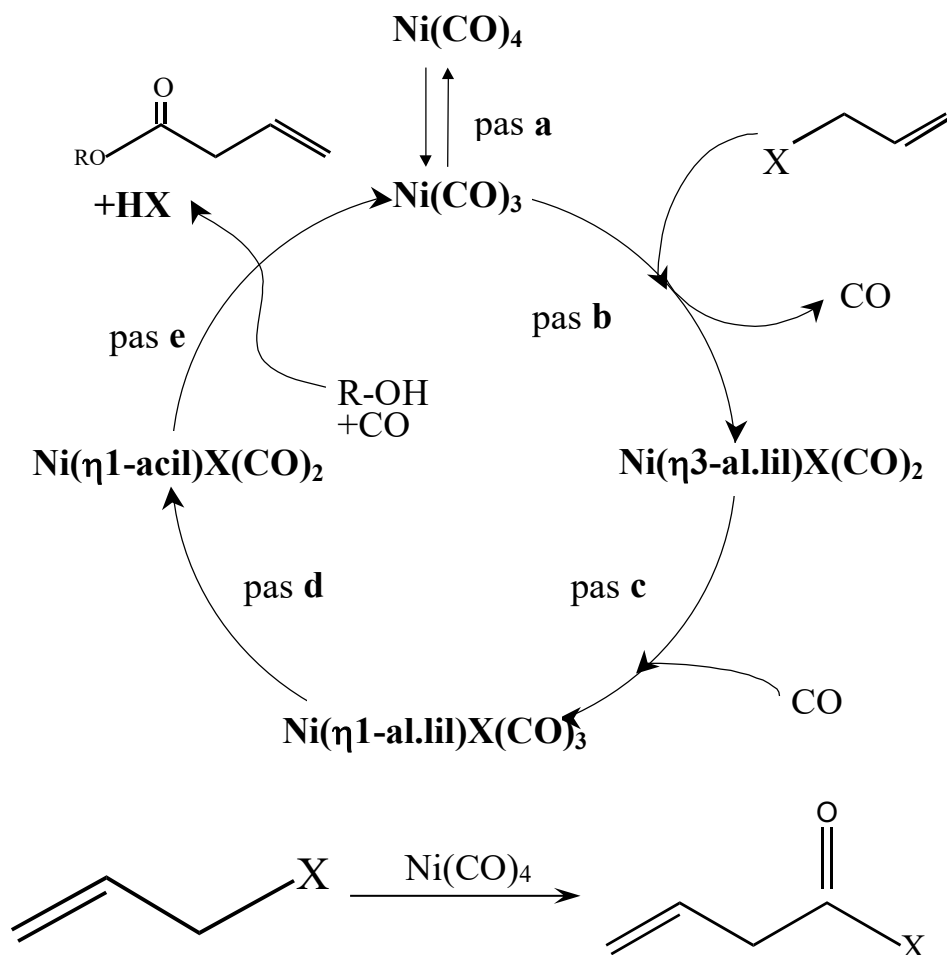
Capítol 1: Carbonilació d'olefines. Resum



Capítol 1: Carbonilació d'olefines. Esquema general

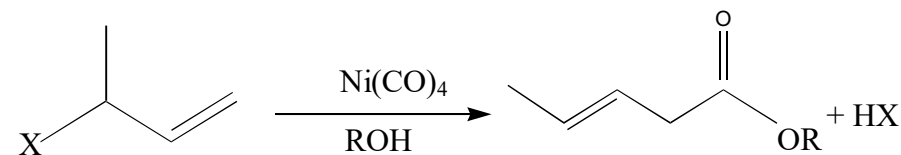


Capítol 2: Carbonilació d'halurs d'al.lil amb Ni(CO)_4



·El catalitzador es pot trobar en el medi en forma de Ni(CO)_4 , Ni(CO)_3 , ó Ni(CO)_2

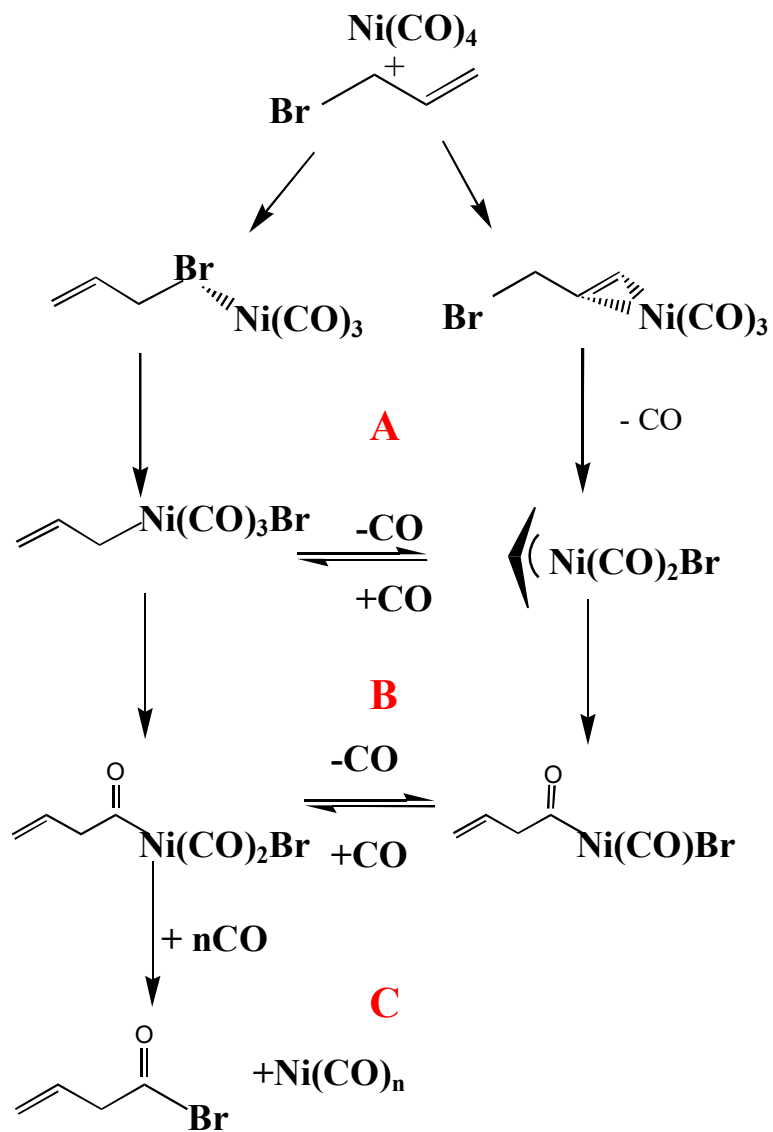
·Experimentalment s'ha vist que cal que el mecanisme passi a través d'espècies del tipus η^3 -al.lil níquel



·La carbonilació té lloc en els isòmers η^1 -al.lil níquel

·L'eliminació reductiva la pot portar a terme el dissolvent nucleòfil, o no.

Capítol 2: Carbonilació d'halurs d'al.lil. Esquema general



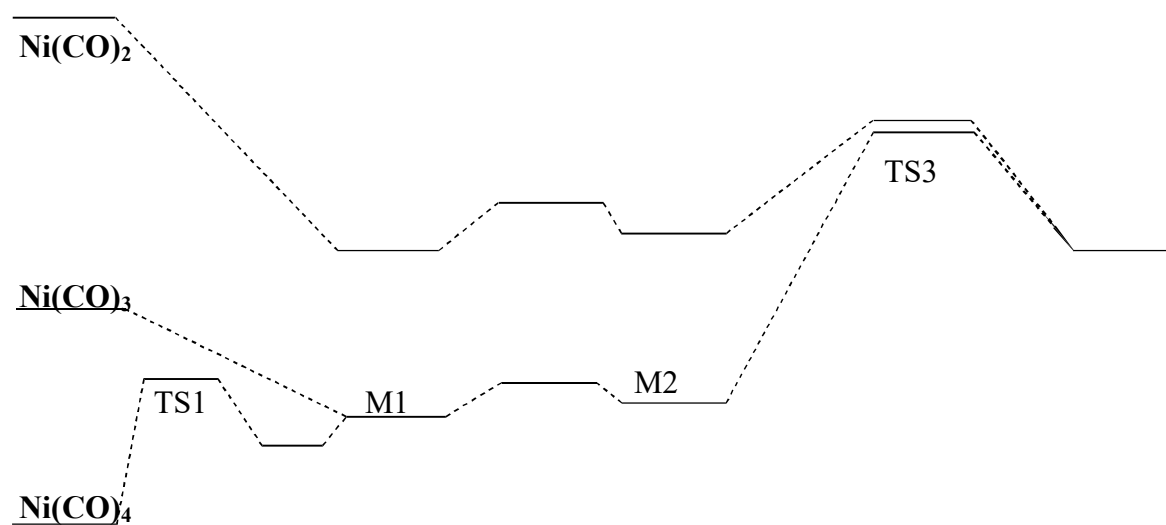
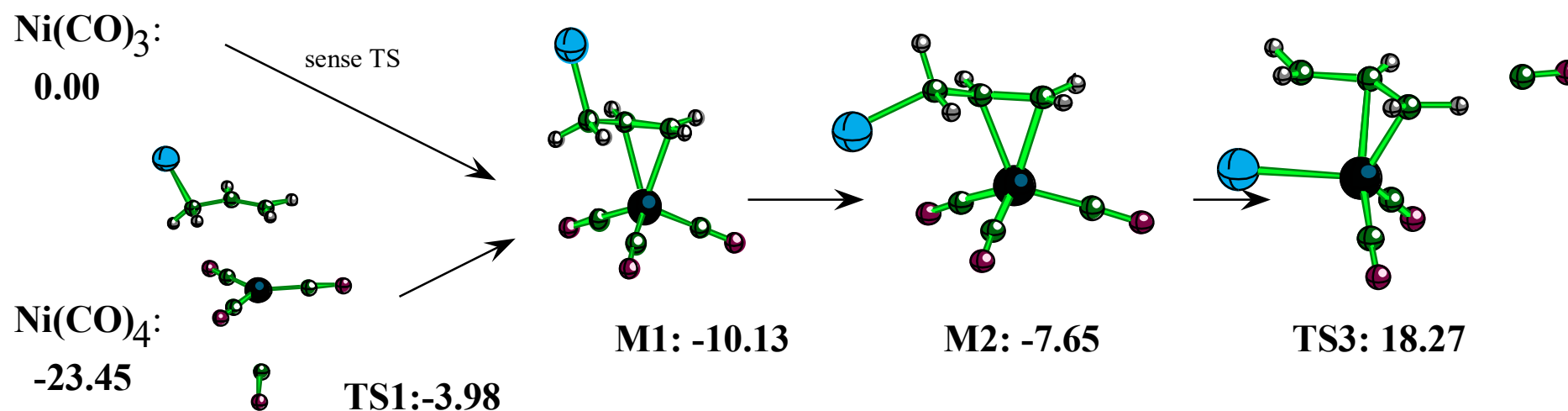
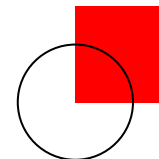
Etapa A: Addició oxidant.

Etapa B: Equilibri η^3 - η^1

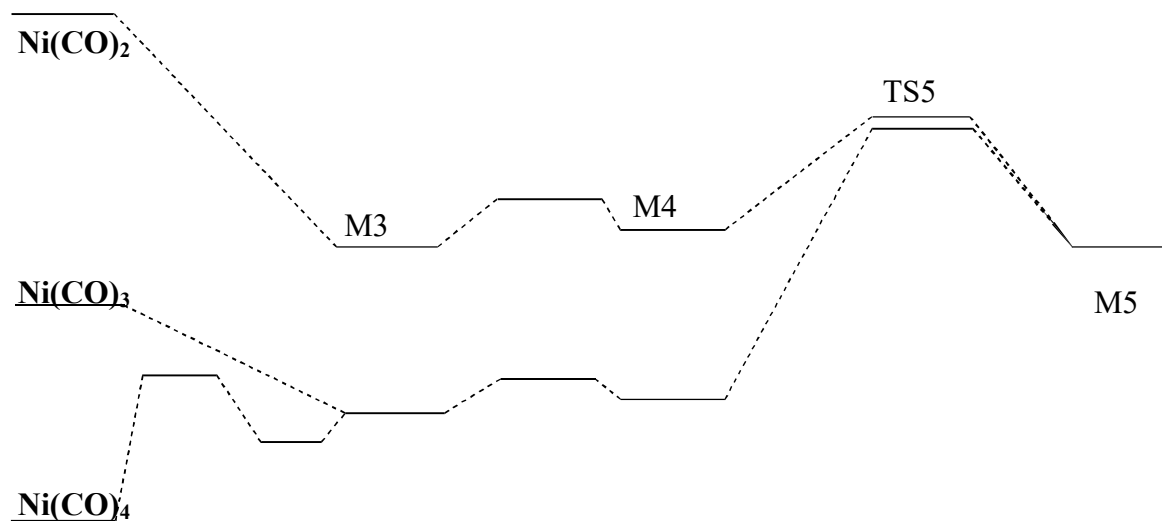
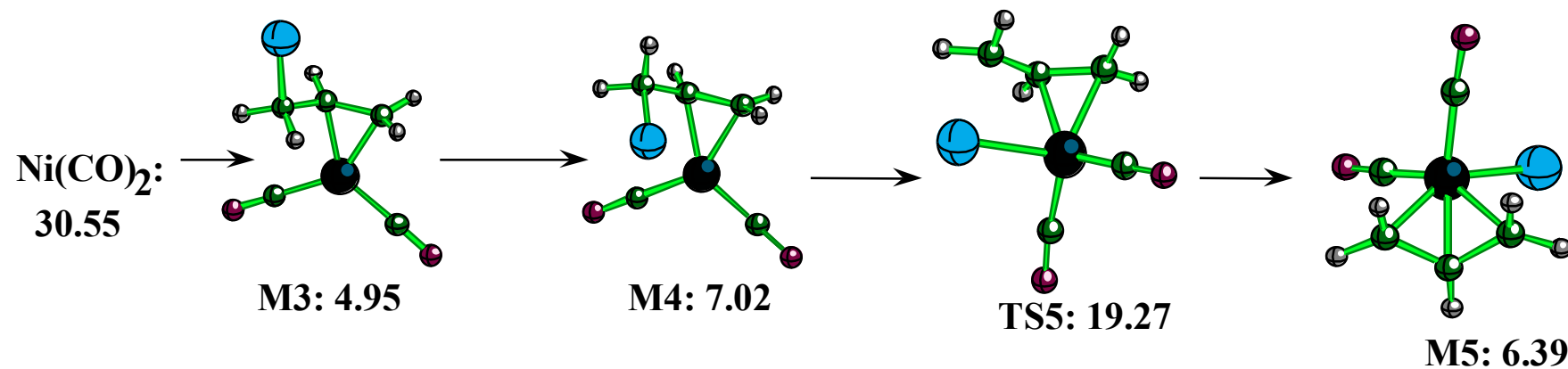
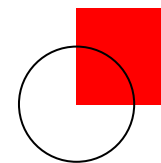
Etapa B: Carbonilació

Etapa C: Eliminació reductiva

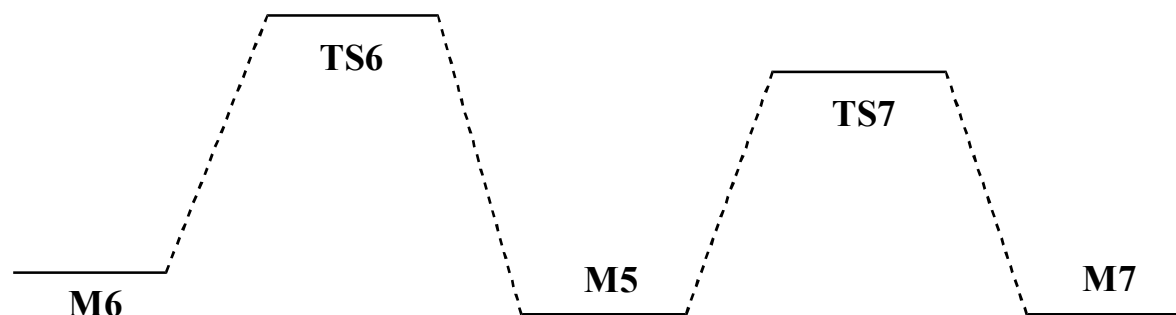
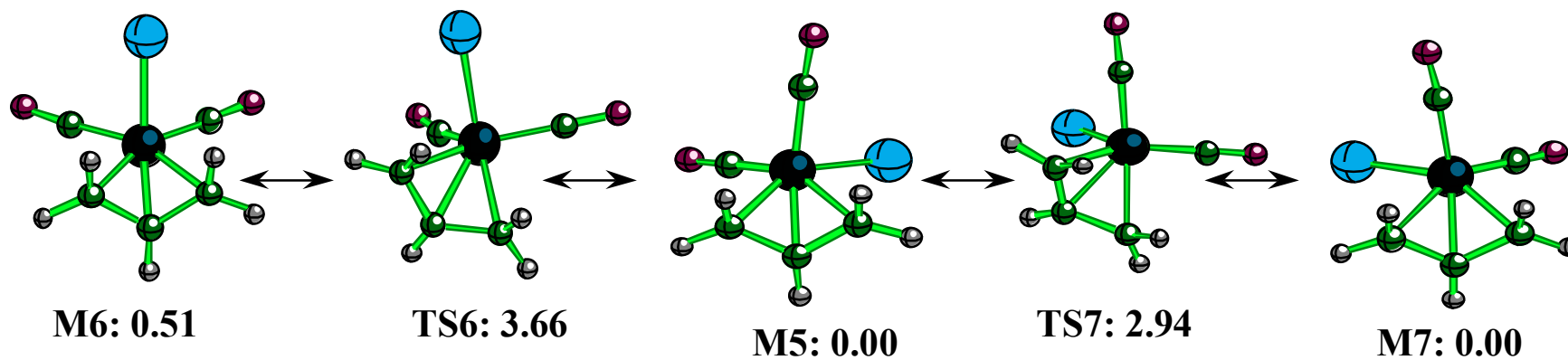
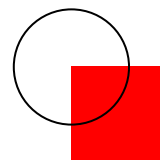
Capítol 2: Carbonilació d'halurs d'al.lil. Addició oxidant



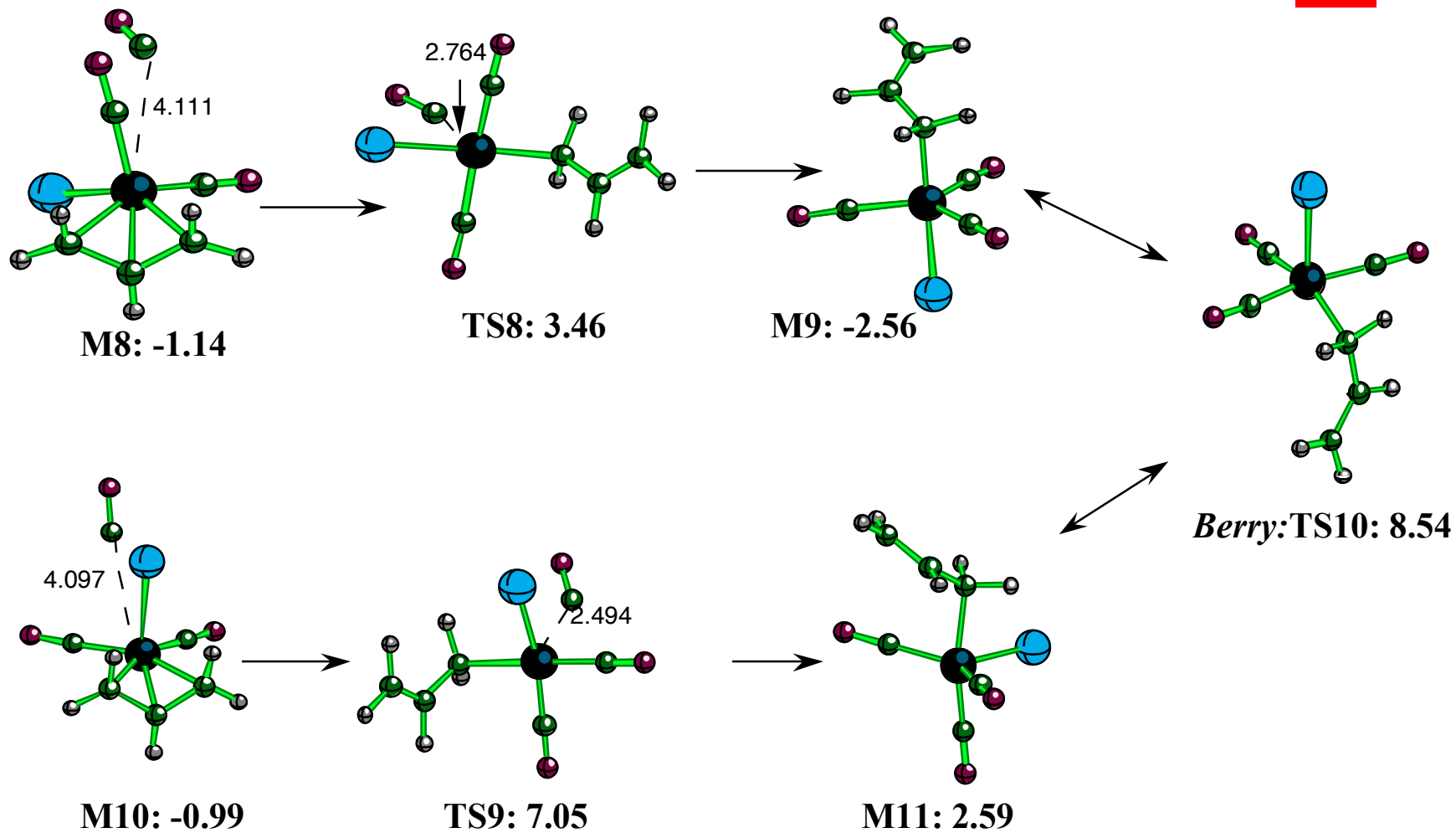
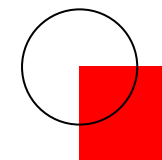
Capítol 2: Carbonilació d'halurs d'al.lil. Addició oxidant



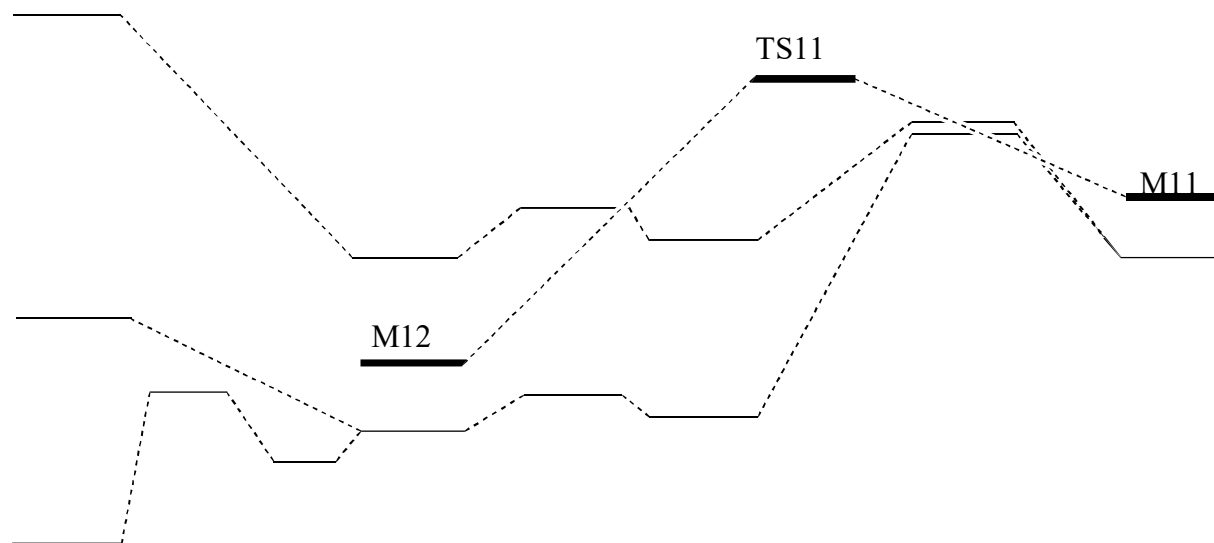
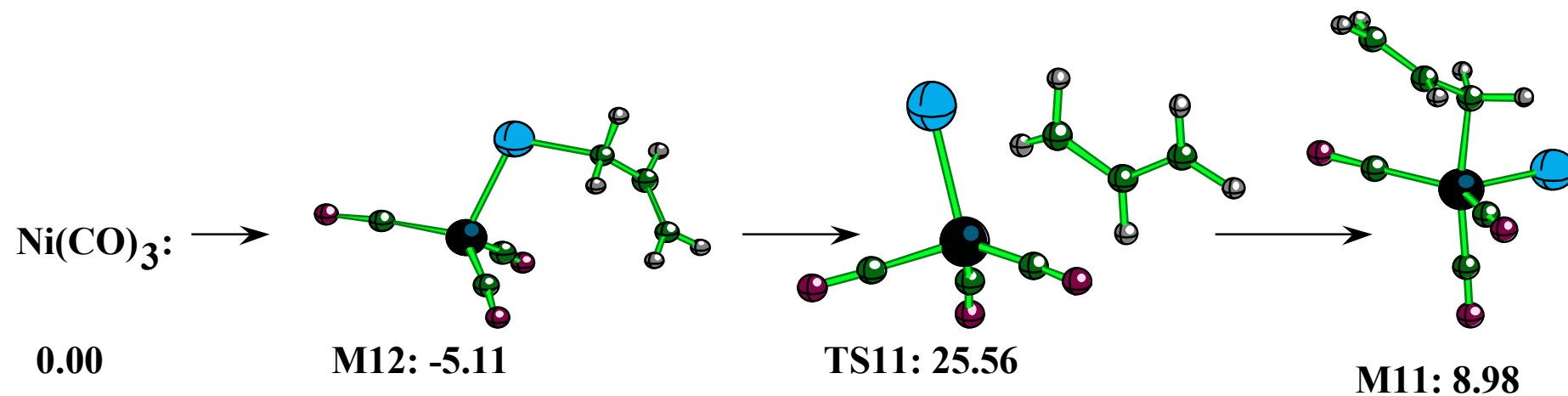
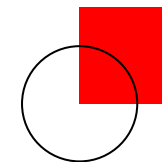
Capítol 2: Carbonilació d'halurs d'al.lil. Equilibri entre η^3 al.lil níquel



Capítol 2: Carbonilació d'halurs d'al.lil. Equilibri entre η^3 - η^1 -al.lil níquel

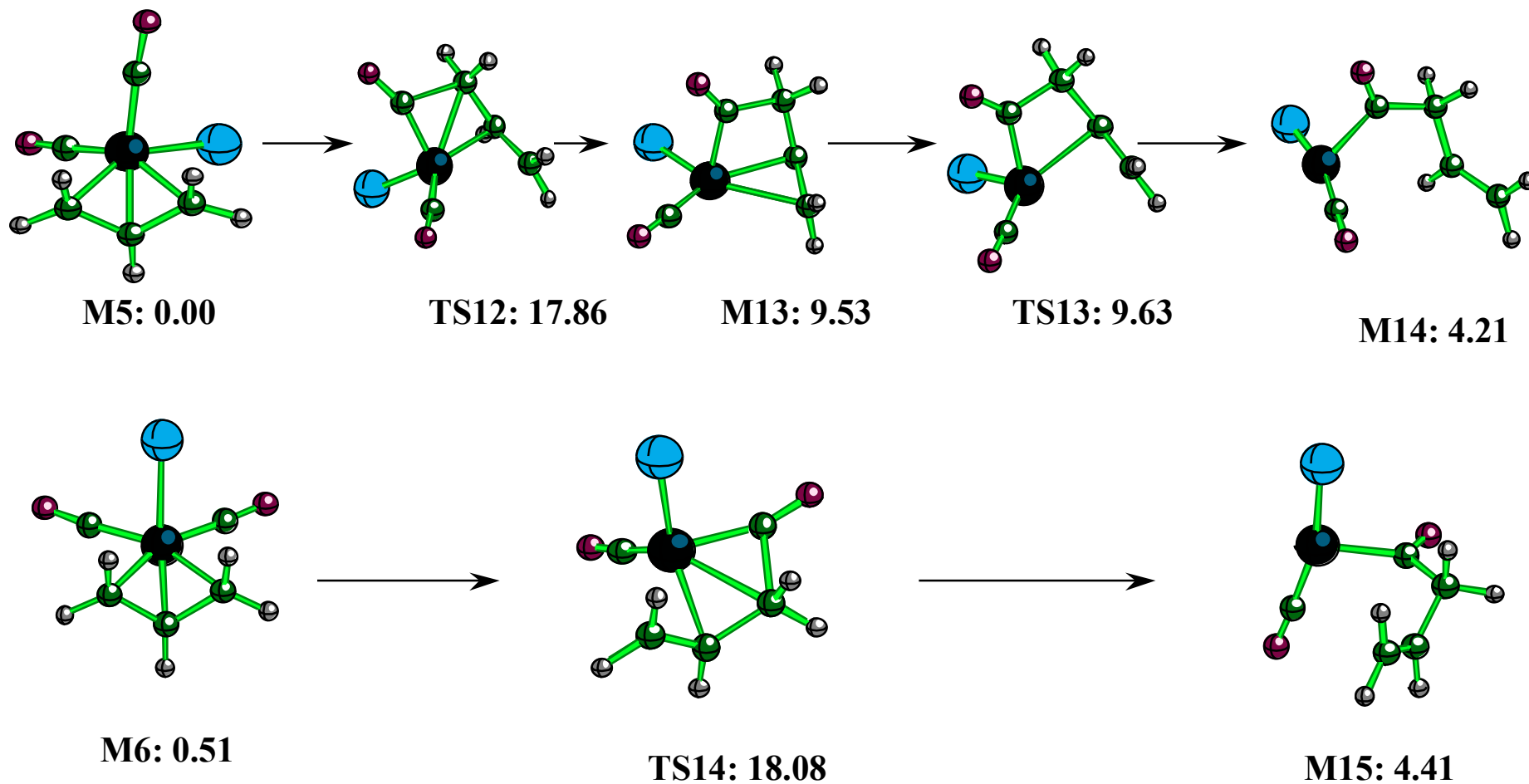


Capítol 2: Carbonilació d'halurs d'al.lil. Addició oxidant alternativa



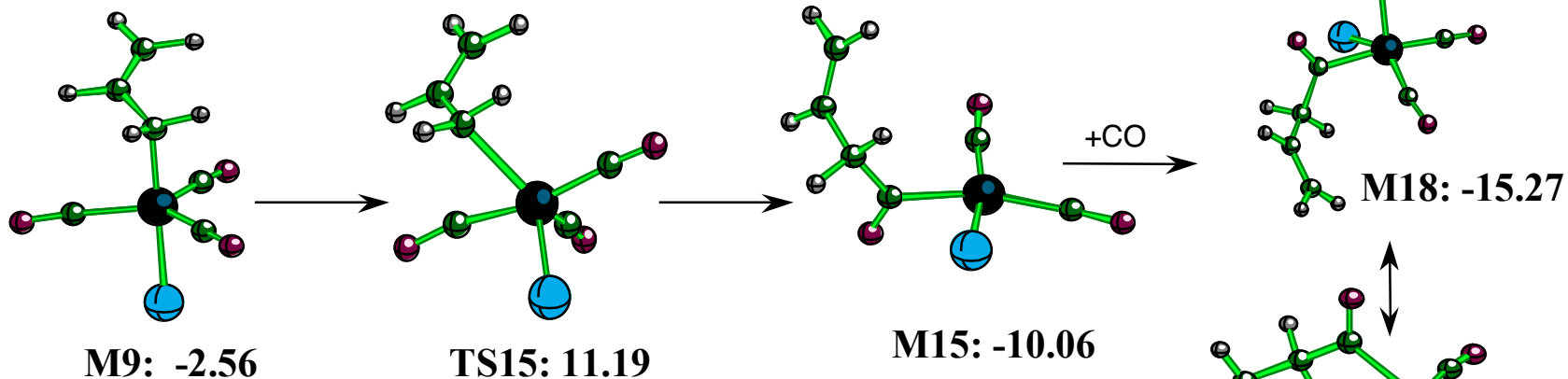
Capítol 2: Carbonilació d'halurs d'al.lil. Carbonilació en η^3 -al.lil níquel

?

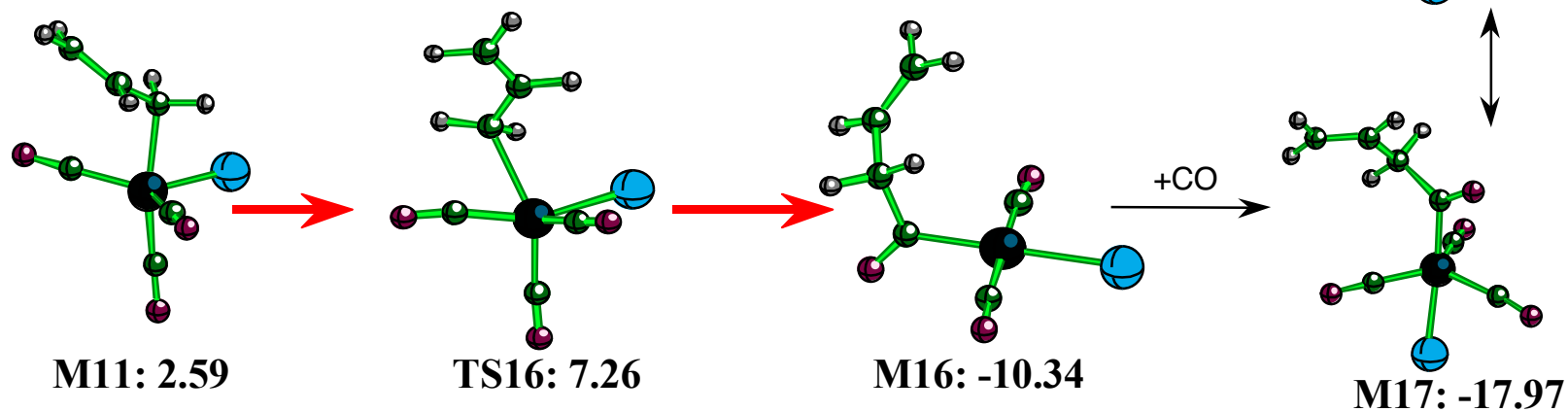


Capítol 2: Carbonilació d'halurs d'al.lil. Carbonilació en η^1 -al.lil níquel

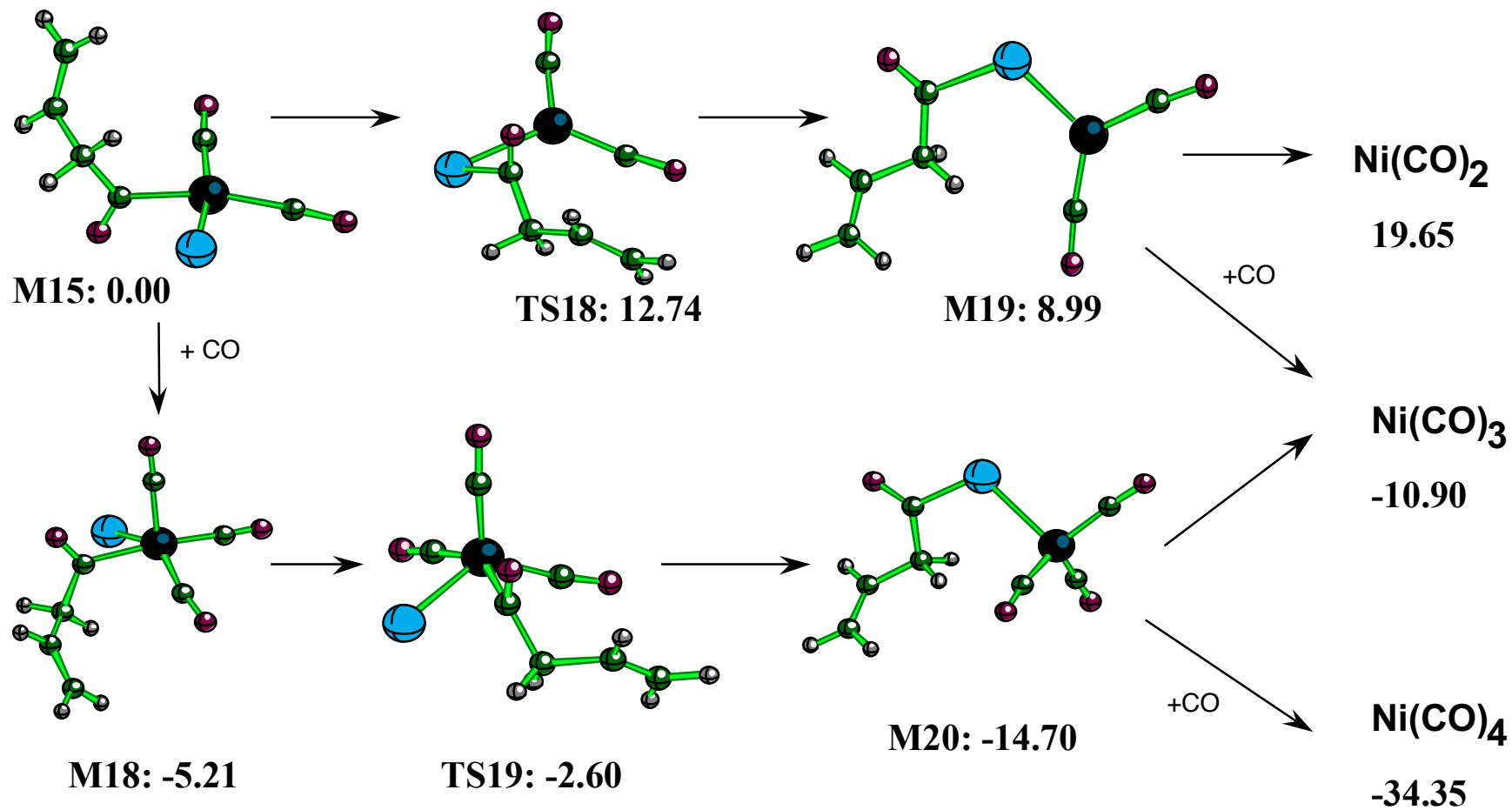
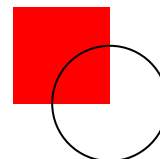
Isòmer
trans:



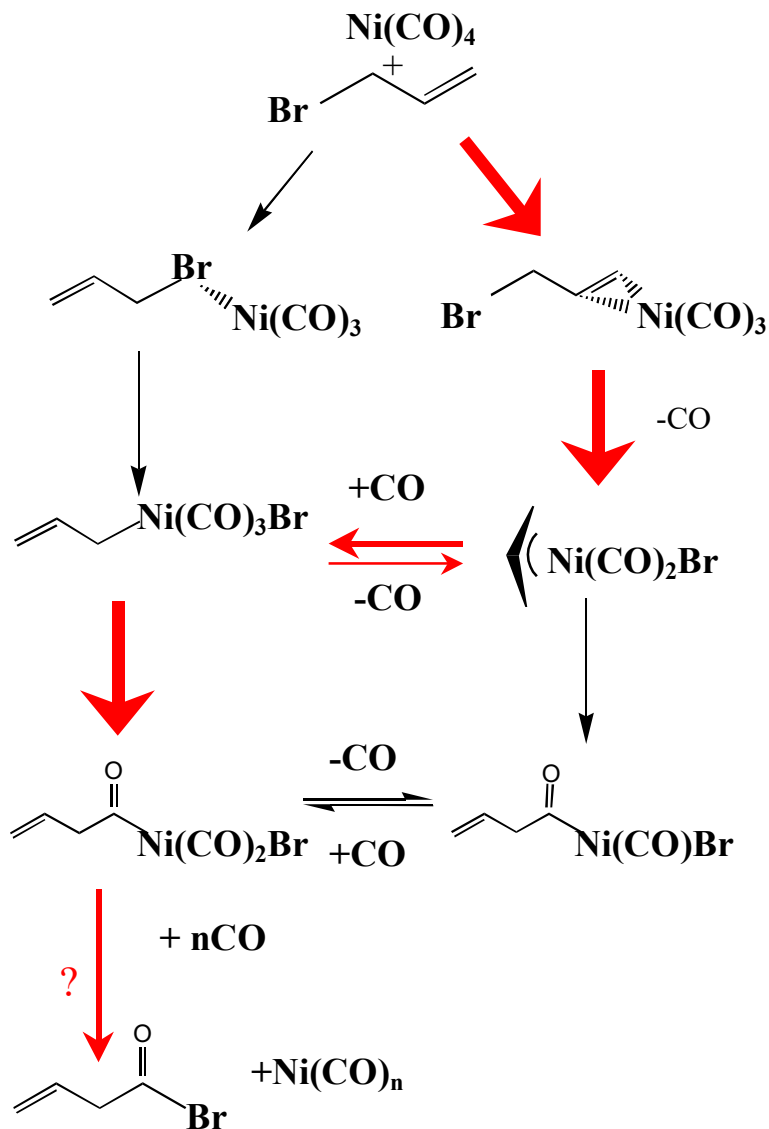
Isòmer
cis:



Capítol 2: Carbonilació d'halurs d'al.lil. Eliminació reductiva



Capítol 2: Carbonilació d'halurs d'al.lil amb Ni(CO)_4 . Conclusions



· Dues Addicions oxidants competitives amb preferència de la que porta a η^3 -al.lil níquel

· Equilibri factible entre η^3 i η^1 -al.lil níquel on el metall es manté sempre saturat i el CO juga un paper clau.

· Etapa de carbonilació exclusivament a través de η^1 -al.lil níquel. Preferentment l'isòmer pentacoordinat cis

· Eliminació reductiva energèticament fàcil si es disposa de CO en el medi