Agència
de Gestió d'Ajuts
Universitaris
i de Recerca

Memòria justificativa de recerca de les convocatòries BCC, BE, BP, CTP-AIRE, DEBEQ, FI, INEFC, NANOS i PIV

La memòria justificativa consta de les dues parts que venen a continuació:
1.- Dades bàsiques i resums
2.- Memòria del treball (informe científic)

Tots els camps són obligatoris

1.- Dades bàsiques i resums

Nom de la convocatòria

BP

Llegenda per a les convocatòries:

BCC	Convocatòria de beques per a joves membres de comunitats catalanes a l'exterior
BE	Beques per a estades per a la recerca fora de Catalunya
BP	Convocatòria d'ajuts postdoctorals dins del programa Beatriu de Pinós
CTP-AIRE	Ajuts per accions de cooperació en el marc de la comunitat de treball dels Pirineus. Ajuts de mobilitat de personal investigador.
DEBEQ (Modalitat A3)	Beques de Cooperació Internacional i Desenvolupament
FI	Beques predoctorals per a la formació de personal investigador
INEFC	Beques predoctorals i de col·laboració, dins de l'àmbit de l'educació física i l'esport i les ciències aplicades a l'esport
NANOS	Beques de recerca per a la formació en el camp de les nanotecnologies
PIV	Beques de recerca per a professors i investigadors visitants a Catalunya

Títol del projecte: ha de sintetitzar la temàtica científica del vostre document.
Química de l'espín prohibit: La importància dels intermedis a capa oberta en l'activació d'enllaços C-H.

Dades de l'investigador o beneficiari

Nom	Cognoms
Maria	Besora Bonet

Correu electrònic
mariabesora@gmail.com

Dades del centre d'origen

University of Bristol

Agència
de Gestió d'Ajuts
Universitaris
i de Recerca

Número d'expedient
2005 BP-A 1005

Paraules clau: cal que esmenteu cinc conceptes que defineixin el contingut de la vostra memòria.
espín-prohibit, activació C-H, complexes de ferro, mecanisme de reacció, mètodes computacionals

Data de presentació de la justificació
Agost-2008

Nom i cognoms i signatura
del/de la investigador/a

Vistiplau del/la responsable de la sol·licitud

Generalitat de Catalunya
Departament d'Innovació,
Universitats i Empresa

Resum del projecte: cal adjuntar dos resums del document, l'un en anglès i l'altre en la llengua del document, on s'esmenti la durada de l'acció

Resum en la llengua del projecte (màxim 300 paraules)
La reacció d'activació del pre-catalitzador CH3-Fe(P(iPr)2CH2)3B-Ph, que es dóna en presència de H2 i P(CH3)3, és una reacció spin-prohibida ja que els reactius i els productes tenen diferents estat d'espín en el seu estat fonamental: el pre-catalitzador és quintet, mentre que el producte format després de l'eliminació de metà, PMe3(H3)-Fe[(P(iPr)2CH2)3B-Ph, és singlet. Un dels intermedis d'aquesta reacció és d'especial interès ja que catalitza la hidrogenació d'olefines. Intermedi que experimentalment s'ha proposat com a H-Fe[(P(iPr)2CH2)3B-Ph] o el Hx-Fe[(P(iPr)2CH2)3B-Ph]. Aquestes espècies han estat estudiades computacionalment, mitjançant la combinació de mètodes del funcional de la densitat calibrats mitjançant càlculs ab initio. Els resultats obtinguts mostren que les superfícies d'energia potencial singlet, triplet i quintet es creuen al llarg de les reaccions descrites. La reacció d'activació del pre-catalitzador és una reacció multi spin-prohibida (més d'un canvi d'espín), en la que el mecanisme preferit addiciona primer hidrogen i després la fosfina, el pas determinant de la velocitat és el creuament de la superfície d'energia potencial quintet a la triplet a la geometria del reactiu, que es produeix amb una barrera d'aproximadament 18 kcal/mol. La reacció d'hidrogenació d'olefines en canvi pot ser o no una reacció espín prohibida depenent de les condicions en que es dugui a terme. En cas de que la reacció es dugui a terme en un excés d'hidrogen, en el mecanisme principal l'espècie activa seria el (H2)H-Fe[(P(iPr)2CH2)3B-Ph] singlet en el seu estat fonamental que hidrogenaria l'olefina sense cap pas espín prohibit. Aquest mecanisme és el de barrera més baixa però s'espera que estigui més desafavorit entropicament. Si les condicions no són d'un important excés d'hidrogen, llavors l'espècie activa s'espera que sigui H-Fe[(P(iPr)2CH2)3B-Ph], la reacció llavors seria multi espín prohibida amb una barrera de unes 13 kcal/mol corresponents al creuament entre la superfície quintet i triplet a la geometria del H-Fe[(P(iPr)2CH2)3B-Ph].

Resum en anglès (màxim 300 paraules)
The iron complex, CH3-Fe[(P(iPr)2CH2)3B-Ph], was experimentally observed to be a pre-catalyst for olefin hydrogenation. It can be activated under H2 and P(CH3)3. It is known that this is a spin-forbidden reaction, as the reactants and products have different spin ground states: the pre-catalyst is quintet on its ground state while the product after the evolution of methane, PMe3(H3)-Fe[(P(iPr)2CH2)3B-Ph, is singlet. The species proposed to be resposible for the catalytic activity in front olefins is one of the intermediates of this reaction, H-Fe[(P(iPr)2CH2)3B-Ph] or Hx-Fe[(P(iPr)2CH2)3B-Ph]. The pre-catalyst activation and olefin hydrogenation reactions have been computationally studied by combining density functional methods calibrated by ab initio calculations. The results obtained show that quintet, triplet and singlet surfaces cross at different points along the potential energy surfaces. The pre-catalyst activation reaction is a multi spin-forbidden reaction (more than one spin state change), in which it is preferred the addition of hydrogen before the addition of P(CH3)3. The rate limiting step, with a barrier of 18 kcal/mol, is the crossing from the quintet CH3-Fe[(P(iPr)2CH2)3B-Ph] to the triplet.

Resum en anglès (màxim 300 paraules) – continuació -.

The results on the olefin hydrogenation reaction show that the reaction could be spin-forbidden or not. If the reaction is carried on large pressures of hydrogen, the preferred reaction pathway is likely to involve (H2)H-Fe[(P(iPr)2CH2)3B-Ph] as catalyst. This pathway is spin-allowed and has the lower barrier, although it is expected to be entropically disfavoured. If the reaction is not carried under large pressures of hydrogen, then the active species is likely to be H-Fe[(P(iPr)2CH2)3B-Ph]. In this case the reaction would be multi spin-forbidden, being the rate limiting step the crossing at the hydride geometry from the quintet to the triplet surface (with a barrier of 13 kcal/mol).

2.- Memòria del treball (informe científic sense limitació de paraules). Pot incloure altres fitxers de qualsevol mena, no més grans de 10 MB cadascun d'ells.

Agència
de Gestió d'Ajuts
Universitaris
i de Recerca

Química de l'espín prohibit: La importància dels intermedis a capa oberta en l'activació d'enllaços C-H.

Maria Besora i Jeremy N. Harvey

Centre for Computational Chemistry and School of Chemistry, University of Bristol, Cantock's Close, Bristol, UK BS8 1TS

Introducció	**1**
Models i mètodes usats	**4**
Resultats	**6**
Conclusions	**11**

Introducció

Les reaccions espín-prohibides són reaccions que involucren la participació d'espècies amb diferent espín. Per exemple, quan tenim un reactiu singlet i un producte triplet. Encara que el nom podria donar a entendre que aquestes reaccions no tenen lloc, són força comunes en la química dels metalls de transició. Encara que de vegades són reaccions més lentes que reaccions espín-permeses similars, altres vegades poden ser més ràpides. L'estudi en aquesta area de coneixement avança i cada vegada és més clara la influència del canvi d'espín en la velocitat de reacció.[1,2] Per entendre l'efecte en la reactivitat és necessari considerar les superfícies d'energia potencials importants, i les regions on elles es creuen (proximitats del punt de creuament de mínima energia, MECP). Per assolir el coneixement detallat necessari per entendre la reactivitat d'aquests sistemes, la informació que es pot extreure a partir de la química computacional és particularment valuosa.

Des del descobriment de que els enllaços C-H d'alcans podien seguir un procés d'addició oxidativa sobre determinats complexos de metalls de transició, els intents de comprendre i utilitzar l'activació d'aquests enllaços ha estat centre d'intens esforç i interès. Es coneixen diferents complexos capaços d'activar enllaços C-H d'alcans, multitud de reviews, llibres i altres publicacions han focalitzant la seva atenció en aquesta àrea.[3] En els inicis de l'activació C-H, es van desenvolupar importants investigacions sobre complexos de ruteni amb el lligand dmpe= $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$.[4] Chatt i Davidson van proposar l'existència de l'intermedi $[Ru(dmpe)_2]$, presentant així la primera evidencia del trencament intermolecular

[1] M. Besora, J. N. Harvey, Adv. Inorg. Chem., 2008, ASAP.
[2] J. N. Harvey, Phys. Chem. Chem. Phys., 2007, 9, 31, 4349-4356.
[3] R. H. Crabtree, *Chem. Rev*. 1985, ***85***, 245. *Activation and Functionalization of Alkanes*; Hill, C. L., Ed.; Wiley: New York, **1989**. R. H. Crabtree, *Chem. Rev.*; 1995; **95**; 987-1007. T. J. Bergman, J. C. Beehner, D. L. Cheney, R. M. Seyfarth *Science*, **302**, 1234-1236. R. H. Crabtree, J. Chem. Soc, Dalton Trans., 2001, 2437-2450.
[4] J. Chatt, J. M Davidson,. *J . Chem. Soc.* **1965**, 843.

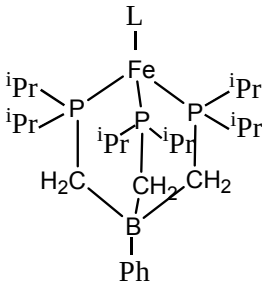
Generalitat de Catalunya
Departament d'Innovació,
Universitats i Empresa

d'enllaços C-H d'un aré. Posteriorment es va estudiar l'intermedi més reactiu de ferro, $[Fe(dmpe)_2]$,[5,6] per al qual es va descriure la reacció fotoquímica en solucions que contenien arens, alquens i alcans.[7] Whittlesey, Perutz i col·laboradors es van interessar per la formació de complexos hidrur d'alquil a partir d'alcans, en el complex de ferro, $[Fe(dmpe)_2H_2]$. En un estudi previ al del complex de ferro, els mateixos autors havien publicat un altre estudi fotoquímic sobre l'anàleg en ruteni d'aquest complex, el $[Ru(dmpe)_2H_2]$.[8]
Estudis de flash fotòlisi làser al ultravioleta-visible i a l'infraroig van caracteritzar el $[Fe(dmpe)_2]$ i el $[Ru(dmpe)_2]$ en solució a temperatura ambient. Es van dur a terme estudis cinètics sobre les velocitats de reacció del fragment insaturat en solució amb CO, N_2, H_2, alcans, alquens, arens i trietilsilà. Es va trobar que aquests complexos (ferro, ruteni) diferien dramàticament, en termes de reactivitat, que els autors van explicar atribuint un estat fonamental triplet al complex de ferro, fet que va ser confirmat computacionalment.[9,10] Una altra reacció força estudiada és la formació de $[Cp^*Ir(PR_3)(CH_2{=}CH_2)H]$ i $[Cp^*Ir(PR_3)(\eta^2\text{-}CH_2{=}CH_2)]$ quan el complex $[Cp^*Ir(PR_3)]$ és termodinàmicament generat en presència d'etilè a partir de $[Cp^*Ir(PR_3)(CH_3)H]$ va ser estudiada experimental i computacionalment.[11,12]

El complex organometàl·lic objecte de d'investigació que aquí es presenta és un complex de ferro amb una fosfina tripodal (L-Fe($P(^iPr)_2CH_2)_3$B-Ph), veure Esquema 1. Experimentalment es va observar que el pre-catalitzador CH_3-Fe[$(P(^iPr)_2CH_2)_3$B-Ph] en presència d'hidrogen i PMe_3 forma CH_4 i $PMe_3(H_3)$-Fe[$(P(^iPr)_2CH_2)_3$B-Ph).[13] Així mateix també es coneix que un intermedi en aquest procés pot dur a terme l'higrogenació d'olefines. Els resultats experimentals apunten a que l'intermedi catalitzador de l'hidrogenació d'olefines és el H-Fe[$(P(^iPr)_2CH_2)_3$B-Ph].

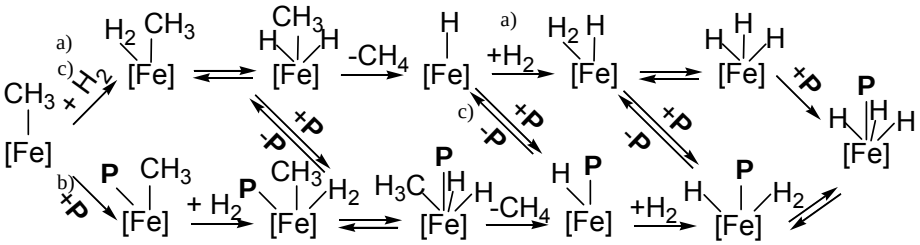
---

[5] C. A. Tolman, S. D. Ittel, A. D. English, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* 1976, ***98***, 6073. C. A. Tolman, S. D. Ittel, *A. D.* English, J. P. Jesson *J . Am. Chem. Soc.* 1978, ***100***, 4080. C. A. Tolman, S. D. Ittel, A. D. English, J. P. Jesson, J . Am. Chem. Soc.1978,**100**, 7577. C. A. Tolman, S. D. Ittel, A. D. English, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* 1979, **101**, 1742.
[6] D. H. Gerlach, W. G. Peet, E. L. Muetterties *J. Am.Chem Soc*. 1972, ***94***, 4545. P. Meakin, E. L. Muetterties, J. P. Jesson, *J. Am Chem. Soc.*1973, **95**, 75. P. Bergamini, S. Sostero, O. Traverso, *J. Organomet. Chem.* 1986, **299**, C11.
[7] M. V. Baker, L. D. Field, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, **108**, 7433. M. V. Baker, L. D. Field *J. Am. Chem Soc*. 1987, **109**, 2825. L. D. Field, A. V. George, B. A. Messerle, *J. Chem.Soc.Chem.Commun.* **1991**, 1339. D. R. Schaad, C. R. Landis, *J. Am Chem. Soc*. 1990, **112**, 1628.
[8] M. V. Baker, L. D. Field, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, **108**, 7433. M. V. Baker, L. D. Field *J. Am. Chem Soc*. 1987, **109**, 2825. L. D. Field, A. V. George, B. A. Messerle, *J. Chem.Soc.Chem.Commun.* **1991**, 1339. D. R. Schaad, C. R. Landis, *J. Am Chem. Soc*. 1990, **112**, 1628.
[9] S. A. McGregor, O. Eisenstein, M. K. Whittlesey, R. N. Perutz, *J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1998, 291-300.*
[10] K. M. Smith, R. Poli, J. N. Harvey, *Chem. Eur. J.* 2001, **7**,1679-1690.
[11] B. A. Arndsten, R. G. Bergman, T. A. Mobley, T. H. Peterson, Acc. Chem. Res. 1995, **28**,154, A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, Chem. Rev. 1997, **97**, 2879 .
[12] P. Hofmann, M. Padmanabhan, *Organometallics* 1983, **2**, 1273. J.-Y. Saillard, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*1984, **106**, 2006. S. Niu, M. B. Hall, *Chem. Rev*. 2000, **100**, 353. R. Jiménez-Cataño, M. B. Hall, *Organometallics* 1996, **15**, 1889 M.-D. Su, S. Y. Chu, *J. Phys. Chem. A* 1997, **101**, 6798. M. D. Su, S. Y. Chu, *Chem. Eur. J*. 1999, **5**, 198.
[13] Daida, EJ; Peters, JC; *J. Amer. Chem. Soc.* 2004, **126**, 15818-15832. Betley, TA; Peters, JC; *Inorg. Chem*. 2003, **42**, 5074-5084. Peters, JC; Thomas, CM; *Angew. Chem. Int. Ed* 2006, **45**, 776-780.



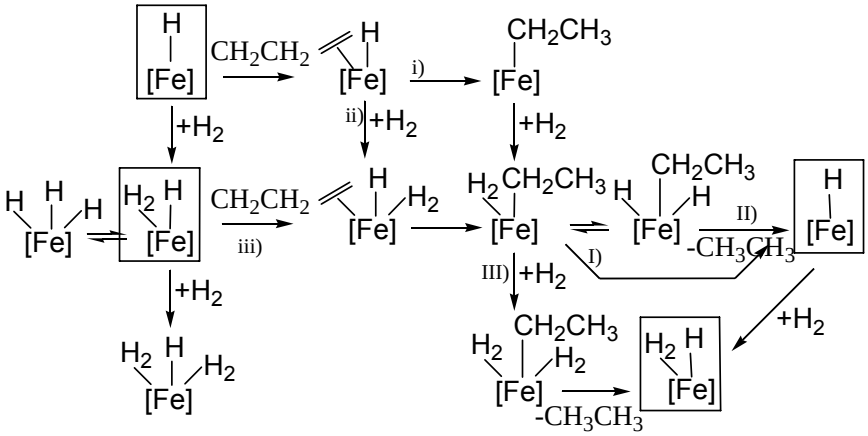
Esquema 1

En aquest treball es presenten els resultats de la recerca mitjançant eines computacionals sobre les reaccions d'activació del pre-catalitzador CH_3-Fe[(P(^{i}Pr)$_2$CH$_2$)$_3$B-Ph] i l'hidrogenació d'olefines. Computacionalment s'ha observat que aquest és un sistema molt especial ja que els tres estats d'espín diferents, singlet, triplet i quintet, s'entrecreuen al llarg de les superfícies d'energia potencial. Tres mecanismes es proposen per a la formació de $PMe_3(H_3)$-Fe[(P(^{i}Pr)$_2$CH$_2$)$_3$B-Ph), esquema 2. Aquests mecanismes difereixen bàsicament en l'ordre d'addició d'hidrogen i fosfina. Com que els diferents intermedis estabilitzen diferent estats d'espín, fent que els diferents mecanismes tinguin diferents passos espín-prohibits.



Esquema 2: Mecanismes de reacció proposats per a la formació de [Fe]-$H_3P(CH_3)_3$ a partir del pre-catalitzador [Fe]-CH_3. En la representació el lligand tripodal [PhB($CH_2P^iPr_2$)$_3$] s'ha suprimit i **P** simbolitza $P(CH_3)_3$

Per a l'hidrogenació d'olefines més de tres mecanismes són possibles, de fet tres fins a la formació de (CH_2CH_3)(H_2)-[Fe] i tres més per a la recuperació de l'intermedi actiu i CH_3CH_3. Experimentalment tant l'hidrur com un poli-hidrur s'han proposat com a possibles espècies catalítiques per aquesta reacció. Per aquest motiu tant el H-[Fe] com el H(H2)-[Fe] s'han considerat al llarg de l'estudi.



Esquema 3: Mecanismes de reacció proposats per al procés d'hidrogenació d'olefines a partir dels possibles intermedis actius [Fe]-"H_3" i [Fe]-H. En la representació el lligand tripodal $[PhB(CH_2P^iPr_2)_3]$ s'ha suprimit.

Models i mètodes usats:

<u>El model:</u> Degut al gran número d'àtoms que conté el complex organometàl·lic responsable de l'activitat catalítica (esquema 1), es van iniciar els estudis usant un model del sistema. El model que es va escollir inicialment és un complex organometàl·lic molt més petit, el L-$Fe(PH_3)_3$. Es va veure però que aquest sistema no representava el model, degut a que tres fosfines poden adoptar geometries que la fosfina tripodal no pot adoptar degut a que està forçada degut al grup $(P(^iPr)_2CH_2)_3B$-Ph. Es va decidir llavors augmentar el sistema afegint la fosfina tripodal, encara que usant un model més simple que el real: L-$Fe[(PH_2CH_2)_3B$-H], veure Figura 1. Aquest model ens va donar una idea general de les tres superfícies d'energia potencial singlet, triplet i quintet per aquesta reacció. Es va observar que el model usat no era capaç de reproduir la reactivitat química del sistema real degut a que, preveia que el complex $(PH_3)(H)_3Fe[(P(^iPr)_2CH_2)_3B$-Ph] era menys estable que el complex de dihidrogen corresponent $(PH_3)(H)_2H$-$Fe[(P(^iPr)_2CH_2)_3B$-Ph]. Suposem que aquest resultat és erroni degut a que experimentalment s'ha aconseguit cristal·litzar el complex trihidrur i no el complex dihidrogen.

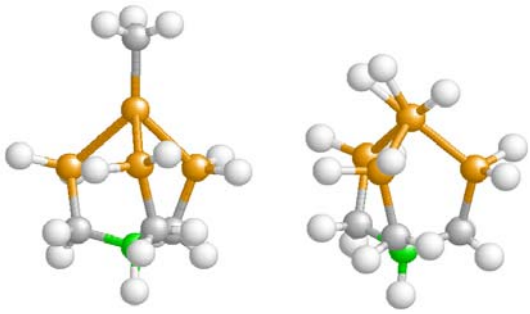


Figura 1: Dibuix del complex quintet CH_3-$Fe[(PH_2CH_2)_3B$-H], esquerra, i el singlet H_2H-$Fe[(PH_2CH_2)_3B$-H], dreta. Geometries obtingudes a nivell B3LYP/(6-31G*, lacv3p).

Degut a això es va decidir dur a terme la investigació usant el model real (incloent tots els àtoms) L-Fe[(P(^{i}Pr)$_2$CH$_2$)$_3$B-Ph], aquest sistema es representarà per tal de simplificar com L-[Fe]. En la modelització del sistema real també s'inclouen els grups metils de la fosfina que s'addiciona, P(CH$_3$)$_3$, veure Figura 2. Usant com a model el sistema real, els resultats computacionals obtinguts concorden amb les dades experimentals.

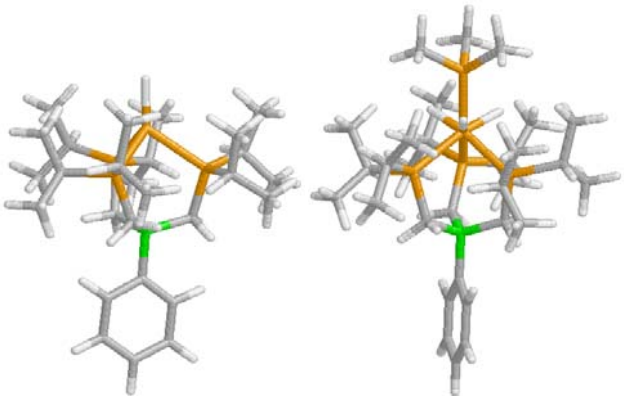


Figura2: Dibuix del complex quintet H-Fe[(P(^{i}Pr)$_2$CH$_2$)$_3$B-Ph], esquerra, i singlet (PH$_3$)(H)$_3$Fe[(P(^{i}Pr)$_2$CH$_2$)$_3$B-Ph], dreta. Geometries obtingudes a nivell B3LYP/(6-31G*, lacv3p).

<u>Els mètodes computacionals:</u> Es coneix experimentalment que el complex CH$_3$-Fe[(P(^{i}Pr)$_2$CH$_2$)$_3$B-Ph] és un quintet, i que el producte (PH$_3$)(H)$_3$Fe[(P(^{i}Pr)$_2$CH$_2$)$_3$B-Ph] és un singlet. Degut a que els diferents intermedis de reacció són complexos organometàl·lics que varien entre complexos a 14, 16 o 18 electrons, sospitàvem ja abans d'iniciar els càlculs que la reacció seria espín-prohibida, i que hi hauria diversos o almenys un punt de creuament entre les superfícies singlet, triplet o quintet.

L'estudi computacional d'espècies amb diferent estat d'espín (a capa oberta) requereix prudència a l'hora d'escollir un mètode capaç de reproduir la superfície d'energia potencial (PES). El tractament correcte d'aquestes especies requereix l'ús de mètodes ab initio acurats amb grans conjunts de bases. El problema és que el sistema capaç de reproduir la química d'aquesta reacció (sistema real) té més de 90 àtoms, sobre els qual avui en dia no es poden dur a terme càlculs ab initio acurats. En aquest cas la única opció possible és l'ús de mètodes de la teoria del funcional de la densitat (DFT), però cal escollir un mètode DFT que reprodueixi correctament les PES. Per escollir un mètode DFT que doni resultats correctes, la solució trobada és dur a terme una calibració de diferents mètodes DFT sobre un sistema model L-Fe(PH$_3$)$_3$ sobre el qual si que es poden dur a terme càlculs ab initio acurats. En aquest petit model tots els angles P-Fe-P es fixen segons la geometria obtinguda en el sistema model gran. Sobre aquestes espècies s'han dut a terme càlculs CCSD(T) amb diferents conjunts de bases i càlculs amb diferents mètodes DFT, veure Taula 1. De la calibració s'ha conclòs que no hi ha cap mètode del funcional de la densitat testejat capaç de reproduir les tres superfícies d'energia potencial, tanmateix B3LYP es capaç de descriure

correctament les superfícies triplet i quintet i B3PW91** la superfície singlet. Els càlculs CCSD(T) s'han usat per a calcular l'energia relativa entre les superfícies d'energia potencial.

	CH_3-[Fe]			$P(CH_3)_3(H)_3$-[Fe]
	singlet	triplet	quintet	singlet
B3LYP	27.7	**17.0**	**0.0**	-11.0
B3PW91*	23.1	14.5	0.0	-37.7
B3PW91**	**16.7**	10.7	0.0	**-49.6**
BP86	2.4	-1.3	0.0	-67.6
OPBE	7.3	3.0	0.0	-61.0
PBE	0.1	-3.3	0.0	-73.8
CCSD(T) corr	**19.3**	**17.7**	**0.0**	**-48.8**

Taula 1: Energies relatives del pre-catalitzador CH_3-[Fe] i el producte $P(CH_3)_3(H)_3$-[Fe] en diferents mètodes DFT i CCSD(T) corregida.

En l'estudi de les reaccions espín prohibides és necessari localitzar els punts de creuament MECP, aquests s'han localitzat usant un mètode basat en gradients per localitzar i caracteritzar explícitament el punt de creuament de mínima energia MECP. Diferents algoritmes han estat proposats per localitzar-los.[14] En aquest estudi concretament s'ha usat el desenvolupat per el Prof. Harvey.[15]

Resultats:

Activació del pre-catalitzador:

Com es mostra en el Esquema 2, el CH_3-[Fe] pot formar el producte $P(CH_3)_3(H)_3$-[Fe] seguint bàsicament tres mecanismes diferents: a) addició d'hidrogen + addició d'hidrogen + addició de fosfina, b) addició de fosfina + addició d'hidrogen + addició d'hidrogen o c) addició d'hidrogen + addició de fosfina + addició d'hidrogen. Tot i que aquests són els punts principals, petites variacions poden donar a lloc a camins lleugerament diferents. El pre-catalitzador CH_3-[Fe] és un mínim en les tres PESs, el seu estat fonamental és quintet i els corresponents triplet i singlet es troben a 17.6 i 20.6 kcal/mol per sobre respectivament. Els punts de creuament, MECPs, entre les tres superfícies s'han localitzat a 18 kcal/mol per al MECP entre la superfície quintet i triplet, 21 kcal/mol per al MECP entre les superfícies quintet i singlet i 24 kcal/mol entre les superfícies triplet i singlet. L'addició d'un altre lligand a aquest complex, ja sigui H_2 o bé $P(CH_3)_3$ formarà una espècie amb un parell més d'electrons

[14] N. Koga i K. Morokuma, *Chem. Phys. Lett.,* 1985, **119**, 371; A. Farazdel i M. Dupuis, *J. Comput. Chem.,* 1991, **12**, 276; F. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.,* 1992, **114**, 1596; D. R. Yarkony, *J. Phys. Chem.,* 1993, **97**, 4407; M. J. Bearpark, M. A. Robb i H. B. Schlegel, *Chem. Phys. Lett.,*1994, **223**, 269; K. M. Dunn i K. Morokuma, *J. Phys. Chem*., 1996, **100**, 123; J. M. Anglada i J. M. Bo.ll, *J. Comput. Chem.,* 1997, **18**, 992.
[15] J. N. Harvey, M. Aschi, H. Schwarz i W. Koch, *Theor. Chem. Acc*., 1998, **99**, 95. J. N. Harvey i M. Aschi *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, **1**, 5555-5563

que desafavorirà l'estat d'espín quintet i per tant el creuament a una altra espín PES serà necessari. El creuament pot dur-se a terme al llarg de l'addició d'aquesta nou lligand o bé abans de l'addició o després. En aquest cas podem desestimar el creuament després de l'addició. Si el creuament es du a terme abans de l'addició amb els MECPs localitzats podem preveure que el creuament a la superfície triplet es afavorit amb una barrera 3 kcal/mol més baixa que el creuament a la superfície singlet.

a) addició d'hidrogen + addició d'hidrogen + addició de fosfina. Aquest camí de reacció passa per la formació d'espècies del tipus $CH_3(H_2)$-[Fe] o bé $CH_3(H)_2$-[Fe], aquesta espècie és un singlet en el seu estat fonamental a 10 kcal/mol per sobre el CH_3-[Fe]^5. El corresponent triplet també és un mínim a la PES a 14 kcal/mol per sobre CH_3-[Fe]^5, com esperàvem a la superfície quintet cap espècie similar a pogut ser localitzada. El MECP corresponent al creuament entre $CH_3(H_2)$-[Fe]^1 i $CH_3(H_2)$-[Fe]^3 ha estat localitzat força alt en energia, a 25 kcal/mol per sobre el pre-catalitzador. Un cop format aquest complex de dihidrogen, $CH_3(H_2)$-[Fe], un dels hidrogens es pot transferir al carboni formar H-[Fe] i alliberar metà. Aquesta transferència es dóna a traves d'un estat de transició a 12 kcal/mol a la superfície singlet i 17 kcal/mol a la triplet. L'hidrur de ferro format té un estat fonamental quintet, amb una energia 11 kcal/mol per sota de l'energia del CH_3-[Fe]^5, els mínims singlet i triplet s'han localitzat a 0 i 6 kcal/mol respecte la mateixa espècie. Els MECPs al voltant de l'hidrur s'han localitzat a 2, 7 i 6 kcal/mol per quintet-triplet, quintet-singlet i triplet-singlet respectivament. Per tal d'addicionar una altra molècula de H_2 i formar $H(H_2)$-[Fe] o bé $(H)_3$-[Fe] (o una de $P(CH_3)_3$, veure c)) caldrà creuar a una altra superfície d'energia potencial, ja que la superfície quintet no afavorirà l'addició d'un altre lligand. El dihidrogen-hidrur $H(H_2)$-[Fe] s'ha localitzat a les superfícies singlet i triplet i és més estable que el singlet trihidrur $(H)_3$-[Fe]. El $H(H_2)$-[Fe]^1 és 20 kcal/mol més estable que el pre-catalitzador mentre que el triplet només és 6 kcal/mol més estable. El MECP entre la superfície singlet-triplet es troba a -4 kcal/mol respecte el H-[Fe]^5. El trihidrur, que només ha estat localitzat en estat singlet es troba a la mateixa energia que el H-[Fe]^5. El singlet dihidrogen-hidrur pot addicionar la fosfina i formar $P(CH_3)_3H(H_2)$-[Fe]^1, aquesta espècie és 42 kcal/mol més estable que el pre-catalitzador i evoluciona al trihidrur més estable $P(CH_3)_3H_3$-[Fe]^1 a 46 kcal/mol que és el producte final experimentalment observat. Aquest camí de reacció permet arribar a productes amb una barrera màxima de 18 kcal/mol corresponent al creuament entre les superfícies quintet-triplet a CH_3-[Fe].

b) addició de fosfina + addició d'hidrogen + addició d'hidrogen. Aquest camí de reacció passa per la formació d'espècies del tipus $P(CH_3)_3(CH_3)$-[Fe], aquesta espècie és un triplet en el seu estat fonamental a 13 kcal/mol per sobre el CH_3-[Fe]^5, mentre que el singlet corresponent es troba a 17 kcal/mol per sobre de la mateixa espècie. El MECP que connecta el singlet i triplet s'ha localitzat a 19 kcal/mol, una kilocaloria per sobre el MECP que connecta les superfícies quintet-singlet a l'àrea de reactius i una per sota el MECP quintet-singlet. Per evolucionar cap a productes el $P(CH_3)_3(CH_3)$-[Fe] ha d'addicionar H_2 i formar $P(CH_3)_3(CH_3)(H_2)$-[Fe]. Aquesta darrera espècie només és estable com a singlet, i es troba a 2 kcal/mol per sobre de CH_3-[Fe]^5. L'espècie dihidrur corresponent $P(CH_3)_3(CH_3)(H)_2$-[Fe] és

més estable i es troba 2 kcal/mol per sota el pre-catalitzador. A partir d'un estat de transició localitzat 4 kcal/mol per sobre el CH_3-[Fe][5], aquesta espècie forma el singlet $P(CH_3)_3H$-[Fe] i allibera metà. Aquests productes es troben a -24 i -20 kcal/mol a les superfícies singlet i triplet respectivament. Amb un MECP que connecta els dos estats d'espín a 15 kcal/mol, encara que aquest canvi d'espín no segurament no es produirà ja que amb l'addició d'hidrogen s'evolucionarà a la formació de $P(CH_3)_3H(H_2)$-[Fe][1] i $P(CH_3)_3H_3$-[Fe][1]. Seguint aquest camí de reacció la barrera es troba a 19 kcal/mol corresponent al MECP entre les espècies $P(CH_3)_3(CH_3)$-[Fe] singlet i triplet, encara que es molt similar a la barrera de 20 kcal/mol que correspon al creuament a la superfície singlet des de CH_3-[Fe][5].

c) addició d'hidrogen + addició de fosfina + addició d'hidrogen. Aquest tercer camí de reacció es una barreja entre el a) i el b). Seguiríem el camí a) fins a la formació de l'hidrur H-[Fe], i posteriorment enlloc de formar $H(H_2)$-[Fe], es formaria $P(CH_3)_3H$-[Fe] que addicionaria hidrogen per a formar el producte final. En aquest cas la barrera màxima seria la mateixa trobada en el mecanisme a) de 18 kcal/mol.

Dels tres mecanismes a), b) i c), l'a) i el b) tenen la mateixa barrera, de 18 kcal/mol corresponent al mateix pas de reacció, el creuament de CH_3-[Fe][5] a CH_3-[Fe][3], mentre que el b) té una barrera lleugerament més alta, de 19 kcal/mol, per al creuament entre $P(CH_3)_3(CH_3)$-[Fe][3] a $P(CH_3)_3(CH_3)$-[Fe][1]. En aquest projecte els efectes de l'entropia no han estat tinguts a compte, i encara que no podem quantificar per quantes kilocalories, és fàcil preveure que si es tingués en compte les diferencies entre els mecanismes a) o c) i b) serien més acusades afavorint els primers. Entre els mecanismes a) o c) podem preveure que els dos tindran lloc.

<u>Hidrogenació d'olefines:</u>

Com es pot veure a l'esquema 3, el mecanisme d'hidrogenació d'olefines tampoc és simple. Experimentalment s'ha proposat que és l'hidrur H-[Fe] el responsable de l'activitat catalítica d'aquesta espècie, però les dades experimentals també permeten postular el $H(H_2)$-[Fe] com a espècie activa. Tots els mecanismes proposats conflueixen en una espècie el $(CH_2CH_3)(H_2)$-[Fe], de manera que podem dividir la reacció en dues per tal de clarificar les dades de que disposem. A la primera part de la reacció tenim tres possibles mecanismes: i) addició de l'olefina a l'hidrur + transferència + addició d'hidrogen, ii) addició de l'olefina a l'hidrur + addició d'hidrogen + transferència o iii) addició de l'olefina al dihidrogen-hidrur + transferència. Per a la segona part de la reacció, formació de età i catalitzador a partir de $(CH_2CH_3)(H_2)$-[Fe] (veure esquema 3), també tenim tres possibles mecanismes: I) transferència d'hidrogen des del dihidrogen, II) equilibri dihidrogen-dihidrur + transferència III) addició d'hidrogen + transferència.

i) addició de l'olefina a l'hidrur + transferència + addició d'hidrogen. Considerant que l'espècie activa és l'hidrur cal tenir en compte que tal i com ja s'ha presentat abans és quintet en el seu estat fonamental tenint els estats triplet i singlet 11 i 17 kcal/mol per sobre. L'addició de

l'olefina a l'hidrur porta a les espècies (CH_2CH_2)H-[Fe] singlet i triplet, respectivament a -22 i -11 kcal/mol respecte el H-[Fe]^5. Com que l'addició de l'olefina no està afavorida en l'estat d'espín quintet els MECPs a la geometria del H-[Fe] tindran un rol important. Aquests han estat localitzats a 13, 18 i 18 kcal/mol respecte a l'hidrur i corresponen als creuaments quintet-triplet, quintet-singlet i triplet-singlet respectivament. Un cop format el (CH_2CH_2)H-[Fe]^1 la transferència de l'hidrogen i formació del (CH_2CH_3)-[Fe] té lloc a través d'un estat de transició baix en energia. Existeixen diferents mínims (CH_2CH_3)-[Fe] per als estats singlet i triplet, els més estables es troben respectivament a -28 i -23 kcal/mol respecte H-[Fe]^5. Els diferents isòmers corresponen a diferents tipus d'interaccions agòstiques o conformacions. (CH_2CH_3)-[Fe] també es un mínim en la superfície quintet, que és a més a més l'estat fonamental per aquesta espècie amb una energia relativa a l'hidrur de -36 kcal/mol. Tot i això no és clar si aquesta espècie es formarà a no, degut a la particular geometria de les interaccions agostiques i perque els MECPs localitzats a aquesta geometria tenen altes energies relatives (-19 per triplet-quintet). L'addició d'hidrogen a aquestes espècies és molt favorable en la PES singlet, formant un $(CH_2CH_3)(H_2)$-[Fe] a -36 kcal/mol en l'estat singlet i -22 en l'estat triplet. La barrera per aquest camí de reacció és el pas de H-[Fe]^5 a H-[Fe]^3 a través del MECP a 13 kcal/mol.

ii) addició de l'olefina al hidrur + addició d'hidrogen + transferència. Aquest camí de reacció comença igual que el i) però un cop (CH_2CH_2)(H)-[Fe] es format enlloc de transferir l'hidrogen i formar (CH_2CH_3)-[Fe] es coordina una molècula d'hidrogen $(CH_2CH_2)(H_2)$H-[Fe]. Aquesta espècie només ha pogut ser localitzada a la PES singlet (tal i com és d'esperar) i té una energia relativa de -34 kcal/mol, tot i que podria semblar que la formació d'aquesta espècie és molt favorable, no ho és tant entropicament. Un cop formada aquesta espècie a través d'un estat de transició molt baix en energia, menys d'una kilocalories per sobre del $(CH_2CH_2)(H_2)$H-[Fe], es forma el $(CH_2CH_3)(H_2)$-[Fe]^1 a -36 kcal/mol respecte el H-[Fe]^5. La barrera per aquest camí de reacció és el pas de H-[Fe]^5 a H-[Fe]^3 a través del MECP a 13 kcal/mol, entropicament aquest camí de reacció sembla ser probablement més desfavorable que el i).

iii) addició de l'olefina al dihidrogen-hidrur + transferència. Aquest seria un procés espín-permés ja que el (H_2)H-[Fe] és singlet en el seu estat fonamental, formaria $(CH_2CH_2)(H_2)$H-[Fe] que també és un singlet i a través d'estats de transició molt baixos en energia formaria $(CH_2CH_3)(H_2)$-[Fe]. En aquest cas la barrera és molt baixa (al voltant d'una kilocaloria) però en aquest cas l'espècie que caldrà recuperar al final de la reacció no és l'hidrur però el dihidrogen-hidrur. Cal destacar que si partim de l'hidrur, addicionem H_2 i seguim el camí iii), en aquest cas la barrera de la reacció és exactament la descrita per als camins de reacció i) i ii), 13 kcal/mol, corresponent al mateix pas, el creuament de H-[Fe]^5 a H-[Fe]^3.

Així podem observar que els dos camins de reacció i) i ii) tenen la mateixa barrera, mentre que el camí iii), té una barrera molt més baixa però només en el cas que no es formi a partir del H-[Fe]. Si considerem ara que el segon pas de la reacció, en el qual recuperem el

catalitzador H-[Fe] o $H(H_2)$-[Fe] i formem età a partir del $(CH_3CH_2)(H_2)$-[Fe][1], tenim 3 mecanismes diferents:

I) transferència d'hidrogen des del dihidrogen, aquest és el camí de reacció més senzill, un dels hidrògens del dihidrogen es transfereixes al carboni del grup alquil. Aquest mecanisme només involucra un estat de transició que ha estat localitzat a 16 kcal/mol respecte el H-[Fe][5], i només 9 kcal/mol respecte el $(CH_3CH_2)(H_2)$-[Fe][1]. Fins a la formació del hidrur la barrera màxima és doncs, de només 9 kcal/mol. Si el que volguéssim recuperar fos el dihidrogen-hidrur, llavors caldria afegir una segona molècula d'hidrogen. El pas de hidrur a dihidrogen-hidrur ja ha estat presentat anteriorment, i té una barrera de 13 kcal/mol.
II) equilibri dihidrogen-dihidrur + transferència, en aquest cas el dihidrogen $(CH_3CH_2)(H_2)$-[Fe][1] pot evolucionar cap a la espècie dihidrur menys estable $(CH_3CH_2)(H)_2$-[Fe][1]. Aquest dihidrur és troba -5 kcal/mol per sota del H-[Fe][5], i a 20 kcal/mol per sobre del $(CH_3CH_2)(H_2)$-[Fe][1]. A partir del dihidrur, es podria transferir un dels hidrurs i formar el producte final, però essent aquest intermedi dihidrur tant desestabilitzat respecte el dihidrogen podem assumir que aquesta espècie no es formarà en quantitats significatives. L'estat de transició per aquesta transferència no ha pogut ser localitzat probablement degut a la seva alta energia relativa. Per tant, podem assumir que aquest camí de reacció està molt desafavorit respecte a I).
III) addició d'hidrogen + transferència, en aquest cas s'addicionaria una molècula d'hidrogen a $(CH_3CH_2)(H_2)$-[Fe][1] formant $(CH_3CH_2)(H_2)_2$-[Fe][1]. Aquesta espècie es troba a -29 kcal/mol per sota del hidrur, tot i que aquesta espècie té una energia més baixa (unes 4 kcal/mol) en la PES que $(CH_3CH_2)(H_2)$ -[Fe][1], degut a factors entròpics es provable que aquesta addició sigui menys afavorida del que mostren aquestes energies. L'estat de transició més baix en energia per a la transferència d'un dels hidrògens dels dihidrògens al carboni s'ha trobat a 25 kcal/mol per sota el H-[Fe][5] i a 4 kcal/mol per sobre el $(CH_3CH_2)(H_2)_2$-[Fe][1]. Aquesta espècie formaria directament el dihidrogen-hidrur sense passar per la formació del hidrur.

Així doncs podem veure que el camí de reacció III) és el que requereix una energia més baixa. Tot i això cal remarcar que tot i que el I) requereix més energia però és més afavorit entropicament. Cal tenir en compte que estem comparant energies potencials sobre dos camins de reacció prou diferents. Després de la formació de $(CH_3CH_2)(H_2)$ -[Fe][1], I) segueix amb una reacció intramolecular de transferència d'hidrogen que està afavorida entropicament. Mentre que el camí III) segueix amb una reacció intermolecular d'addició d'hidrogen desafavorida entropicament. Per tant el camí de reacció III) depèn de quant fàcil sigui l'addició d'hidrogen respecte la transferència intramolecular.

Per tant podem suposar que a concentracions altes d'hidrogen el mecanisme afavorit serà iii) seguit per III) mentre que a concentracions baixes probablement el mecanisme preferit seria i) or ii) seguit per I).

Conclusions:

Cap model del sistema construït reduint el número d'àtoms del sistema real és capaç de reproduir el comportament experimental i per tant el sistema real és el que cal usar en els nostres càlculs. Cap dels mètodes DFT testejats es capaç de reproduir les energies a les tres PESs (singlet, triplet, quintet) obtingudes mitjançant càlculs ab initio CCSD(T). Per tal de reproduir les energies mitjançant DFT, cal usar no un sinó dos mètodes DFT diferents. B3LYP reprodueix les PESs quintet i triplet mentre que B3PW91** reprodueix la PES singlet.

Dels mecanismes proposats per a l'activació del pre-catalitzador, els que involucren l'addició d'hidrogen abans que l'addició de fosfina apareixen com a lleugerament més favorables que l'addició de fosfina primer. L'addició de hidrogen abans que la fosfina té associada una barrera de 18 kcal/mol corresponent al creuament de CH_3-[Fe]^5 a CH_3-[Fe]^3 i s'espera que sigui també més favorable entròpicament. Mentre que l'addició de fosfina abans que hidrogen té una barrera lleugerament més alta, de 19 kcal/mol corresponent al creuament entre $P(CH_3)_3(CH_3)$-[Fe]^3 a $P(CH_3)_3(CH_3)$-[Fe]^1, que s'espera que sigui menys favorable entròpicament que la el creuament a la zona de reactius. Entre els dos mecanismes possibles després d'addicionar hidrogen, que difereixen en la segona molècula addicionada, hidrogen o fosfina, els dos tindran lloc al mateix temps.

El mecanisme d'hidrogenació de l'olefina sembla dependent de la concentració d'hidrogen. A concentracions altes d'hidrogen sembla que el camí de reacció iii) seguit per III) (veure Esquema 3) és el preferit. En aquest mecanisme l'espècie activa és el dihidrogen-hidrur $H(H_2)$ -[Fe]^1, que addiciona l'olefina i forma $(CH_3CH_2)(H_2)$-[Fe]^1 a través d'un estat de transició de baixa energia, posteriorment una segona molecula d'hidrogen s'addiciona per formar $(CH_3CH_2)(H_2)_2$ -[Fe]^1 que a través d'una transferència d'hidrogen forma el producte final i recupera el catalitzador. Al llarg d'aquest camí no hi ha cap pas espín prohibit. A concentracions baixes d'hidrogen podem esperar que les reaccions intramoleculars estiguin afavorides respecte a l'addició d'hidrogen. En aquest cas el catlitzador seria l'hidrur H-[Fe] i mecanisme preferit seria el i). Tot i això dos mecanismes més podrien contribuir significativament, el ii) i el iii) (a partir de l'addició d'hidrogen) seguits per I) en l'Esquema 3. Tots tres processos, i), ii) i iii) tindrien el mateix pas determinant, el creuament de H-[Fe]^5 a H-[Fe]^3. L'addició de l'olefina i una molècula d'hidrogen a l'hidrur i la transferència d'hidrogen es donarien seguint una en una sèrie de passos espín prohibits. Un cop format el $(CH_3CH_2)(H_2)$-[Fe]^1, a concentracions baixes d'hidrogen, la transferència intramolecular d'hidrogen seria preferida sobre l'addició d'hidrogen, formant el producte final i recuperant el catalitzador hidrur.

L'AGAUR inclourà a RECERCAT la memòria justificativa en versió digital. Per aquest motiu, us demanem el vostre consentiment per introduir a RECERCAT el contingut científic de la vostra justificació de recerca. Si esteu d'acord amb aquesta proposta, cal que llegiu la **llicència Creative Commons** i ens envieu el document que us adjuntem imprès, omplert i signat a:

Programa de documentació científica
Agència de Gestió d'Ajuts Universitaris i de Recerca
Via Laietana, 28 2na planta
08003 Barcelona

RECERCAT

Les persones sotasignants en qualitat de beneficiàries i/o responsables de l'ajut de l'Agència de Gestió d'Ajuts Universitaris i de Recerca (AGAUR), amb núm d'expedient 2005 BP-A 1005, manifesten el seu consentiment exprés per tal que la justificació presentada en el marc de l'esmentat ajut sigui introduïda al dipòsit digital RECERCAT del Consorci de Biblioteques Universitàries de Catalunya, d'acord amb els termes especificats a la llicència Creative Commons de Reconeixement-No-Comercial-SenseObra Derivada.

Aquesta llicència estableix que es permet copiar, distribuir i comunicar públicament l'obra sempre que se'n citi l'autor original i la institució que l'empara i no se'n faci cap ús amb finalitats comercials ni obra derivada. Per obra derivada s'entén aquell document que ha estat editat, traduït, combinat amb materials de tercers, canviat de format, o modificat de qualsevol altra forma.

☒ Sí, estic d'acord amb el text anterior.
☐ No, no estic d'acord.

Barcelona, 25 de d'Agost de 2008

Nom i cognoms i signatura
del/de la investigador/a

Vistiplau del/ de la responsable de la sol·licitud

Aquelles persones o institucions que ho requereixin, amb una adequada argumentació, podran sol·licitar, si escau, un retràs màxim de dos anys per introduir la memòria justificativa a Recercat.