



Universitat Autònoma de Barcelona

# **Triarilfosfines Sulfonades Trifluorometilades.**

## **Aplicacions en Processos Catalítics**

**DANIEL PERAL CRESPO**

**Tesi doctoral**

Programa de doctorat de "Catálisis Homogénea"

Prof. Joan Carles Bayón Rueda

Departament de Química

Facultat de Ciències

**2013**



Memòria presentada per aspirar al Grau de Doctor per Daniel Peral Crespo.

Daniel Peral Crespo

Vist i plau

Prof. Joan Carles Bayón Rueda

Departament de Química

Facultat de Ciències

Universitat Autònoma de Barcelona

Bellaterra, 24 de gener de 2013



## Agraïments

La realització d'una tesi comporta la vivència d'un seguit d'experiències que, degut a la pròpia complexitat de la química, en la majoria d'ocasions són decepcions. Això fa, no obstant, que els èxits aconseguits siguin més gratificants i, en conjunt, al final valgui la pena. A més, durant el transcurs de la tesi tens l'oportunitat de treballar amb moltes persones i, en aquest sentit, em sento molt afortunat per la gent que m'ha envoltat. Per això, abans de començar la tesi, volia agrair a les persones que d'una manera o una altra, han viscut amb mi aquesta experiència durant aquests darrers anys.

En primer lloc vull donar les gràcies al meu director de tesi, el Professor Joan Carles Bayón, no només per donar-me l'oportunitat de realitzar la tesi doctoral sota la seva direcció, sinó també per la motivació que m'ha transmès en moments on la química no es comportava com nosaltres esperàvem i per la confiança que sempre ha dipositat en mi. Treballar al teu costat durant aquests anys ha estat un plaer, no tan sols per la quantitat de química que he après, sinó també per la meticulositat i rigorositat amb la qual treballes, que és una de les coses més importants que m'emporto.

També voldria agrair l'ajuda i la disponibilitat dels altres professors del grup de recerca, el Dr. Juli Real i la Dra. Teresa Flor, així com a la resta de professors de la planta de Química Inorgànica de la UAB i del Departament de Química. També voldria donar les gràcies al Dr. Pedro Aguirre de la Univeristat de Chile per tota l'ajuda que m'ha donat, especialment en les reaccions de metoxicarbonilació, i als bons moments que hem passat al laboratori.

Agrair també la beca de la Universitat Autònoma de Barcelona i de Merquinsa que he pogut gaudir aquests anys.

Voldria agrair el suport dels membres dels diferents serveis que ajuden i faciliten la convivència al campus. En primer lloc als membres del *Servei de Ressonància Magnètica Nuclear de la UAB*, en especial al Dr. Pau Nolis, i als membres del *Servei d'Anàlisi Químic de la UAB*, especialment a la Dra. Alba Eustaquio i a la Dra. Maria Jesús Ibarz. De la mateixa manera, voldria agrair als diferents membres del *PAS*, especialment al Sergio, a l'Isidre, a la Toñi i a la Dolors, la seva implicació i per estar sempre disposats a facilitar-nos la feina.

L'estada a la *Univeridade Federal do Rio Grande do Sul* ha estat una experiència inoblidable en tots els sentits. Vull donar les gràcies al Professor Jairton Dupont i al Professor Adriano Monteiro per donar-me la possibilitat de treballar en els seus grups de recerca així com per la seva disponibilitat.

A Brasil vaig fer autèntics amics tant dins com fóra del laboratori. Vull donar les gràcies especialment al Pedro, el qual em va acollir com si els conegués de tota la vida i a la Dani, la Fer, la Cris i la Lu per fer-me viure el dia a dia com si estigués a casa. També voldria agrair la seva hospitalitat a la Gabi, la Lili, l'Anderson i el Bruno, així com a tota la resta de companys del laboratori. A l'última brasilera que m'agradaria donar-li les gràcies és a l'Ana Nery, la meva primera companya de vitrina, que em va ajudar a instal·lar-me tant al laboratori de la UAB com a la seva terra.

De la UAB, a part de moltíssima química, m'emporto una gran FAMILIA. En primer lloc m'agradaria donar les gràcies als GERMANS: Meri, Oriol i Nacho, aquells que han viscut amb tu el dia a dia, han compartit les mateixes experiències, t'enriqueixen amb els seus consells i saps que els tindràs al costat pel que necessitis. Moltes gràcies per ser tan especials.

Si els COSINS viuen a prop són com germans: Lydia te fuiste pronto pero siempre has estado ahí. Laia, moltes gràcies per fer més amena la feina i pels moments de rallades mútues que hem tingut i que hem superat. Gemma, gràcies pels cafès de bon matí, per escoltar-me sempre i, a vegades, fer-me posar de peus a terra. Joan, des de que ens vam conèixer fins a l'últim moment abans de dipositar sempre has estat pendent que estigués bé, gràcies per la teva ajuda i per ser un gran amic. Mònica i Miguel moltes gràcies per les bones estones que hem passat plegats.

La FAMÍLIA POLÍTICA, després de tantes experiències són igual o més que la família de sang. Mercè, gràcies per la vostra hospitalitat tant a Barcelona com a Mallorca i per el teu optimisme i els teus consells, viva. Sònia, Aldonza, Albert, Rubén, Lorenzo i als petits Sílvia i Max, gràcies pels bons moments que hem passat junts.

Que seria una família sense el TIO ABUELO. La típica persona entranable que explica historietes de temps passats, aguanta els maldecaps de tots els nets i sempre està disposat a donar consells i a ajudar. Muchas gracias por todo Jordi, tanto por la ayuda profesional como por la personal.

Afortunadament, la família ha anat augmentant amb GERMANS ADOPTIUS: Artur, Adrià, Karen i Joao, moltes gràcies per la vostra companyia i afecte.

Per últim estan els FILLS. Dani tú fuiste el primero que siguió con algo de mi trabajo y más que a un hijo te considero también un HERMANO. Muchas gracias por aguantar mis pájaras, animarme con todo y por los buenos momentos que hemos pasado este último año y los que faltan por venir. Finalment va arribar la Merche, la segona filla i “la alegría de la huerta”, moltes gràcies per estar sempre disposada a ajudar amb un somriure.

Per una bona convivència en família, sempre s'agraeixen uns bons VEÏNS i, en aquest cas també em sento afortunat. Vull donar les gràcies especialment al veïns immediats Fran, Adu i Maria de los Ángeles per estar sempre disposats a ajudar i pels bons moments que hem passat al laboratori, però també a la resta d'estudiants de tercer cicle de la Unitat de Química Inorgànica, especialment al Joan Lecina, a l'Edu i a l'Adaris, així com als membres del grup Seloxcat: Fernando, Hai-Jie, Jonathan, Rosa i Selene.

També volia agrair el suport de la resta de gent que viuen amb mi el dia a dia:

En primer lloc als Caranchos: Victor, Axel, Rubén, Ferran, Tili, Lexi, pel seu suport i per estar i saber que estan sempre que els necessiti.

A la Nuria Bravo i a la Laura Pérez per sempre treure'm un somriure.

A l'Aloa pel seu optimisme i afecte, a l'Esther per pensar sempre en nosaltres, i al Jordi i al David, per els bons moments passats.

A l'Anaïs i al Jordi perquè sempre m'heu recolzat i animat. Anaïs ets la persona que fa més temps que conec i continues sent una de les més properes, moltes gràcies per tants anys d'amistat, i Jordi gràcies per estar sempre allà i per fer que les coses siguin sempre imprevisibles.

Al Josep i a la Carol, perquè tots aquests anys sempre han estat amb mi, al peu del canó, aguantant alegries i penes i per tot el que hem après i madurat plegats. Moltes gràcies per tot.

A la Laura perquè, després de tot, et segueixo sentint molt aprop. Gràcies per sempre confiar en mi i estar al meu costat.

Per últim, m'agradaria donar les gràcies a tota la meva família, àvia, tiets, cosins, però molt especialment als meus pares, que sempre estan al meu costat i ho fan tot per mi.





# ABREVIATURES

## 1. Abreviatures de compostos químics

<b>DME</b>	Dimetoxietà	<b>NBD</b>	Norbornadiè
<b>DMF</b>	Dimetilformamida	<b>acac</b>	Acetilacetona
<b>DMSO</b>	Dimetilsulfòxid	<b><i>p</i>-TsOH</b>	Àcid <i>p</i> -toluensulfònic
<b>THF</b>	Tetrahidrofurà	<b>DIBAL-H</b>	Hidrur de diisobutilalumini
<b>COD</b>	1,5-ciclooctadiè		

## 2. Abreviatures de lligands

<b>NaTPPMS</b>	<i>m</i> -(difenilfosfino)benzensulfonat de sodi
<b>Na<sub>2</sub>TPPDS</b>	3,3'-(fenilfosfinedil)dibenzensulfonat de sodi
<b>Na<sub>3</sub>TPPTS</b>	3,3',3''-fosfinotriiltribenzensulfonat de sodi
<b>H(<i>o</i>-TPPMS)</b>	Àcid <i>o</i> -(difenilfosfino)benzenosulfònic
<b>K(<i>p</i>-TPPMS)</b>	<i>p</i> -(difenilfosfino)benzenosulfonat de potassi
<b>dppe</b>	1,4-bis(difenilfosfino)età
<b>dppp</b>	1,4-bis(difenilfosfino)propà
<b>dppb</b>	1,4-bis(difenilfosfino)butà
<b>Xantphos</b>	9,9-dimetil-4,6-bis(difenilfosfino)xantè
<b>BINAP</b>	2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil

## 3. Tècniques Analítiques

<b>TEM</b>	Microscòpia de transmissió electrònica	<b>MS</b>	Espectrometria de masses
<b>RMN</b>	Ressonància magnètica nuclear	<b>HRMS</b>	Espectrometria de masses d'alta resolució
<b>IR</b>	Infraroig	<b>ESI</b>	Electrospray
<b>ATR</b>	Reflectància total atenuada	<b>TGA</b>	Anàlisi termogravimètric
<b>GC</b>	Cromatografia de gasos	<b>ICP-OES</b>	Espectròmetre d'emissió òptica de plasma acoblat inductivament

#### 4. Abreviatures de Ressonància Magnètica Nuclear

<b>s</b> Singlet	<b>sept.</b> Septuplet
<b>d</b> Doblet	<b>decap.</b> Decaplet
<b>t</b> Triplet	<b>m</b> Multiplet
<b>q</b> Quadruplet	<b>b</b> Banda ampla
<b>quint.</b> Quintuplet	${}^xJ_{A-B}$ Constant d'acoblament a $x$ enllaços entre els nuclis A i B

#### 5. Índex d'estructures

Per facilitar la lectura, totes les fosfines descrites al treball s'han anomenat seguint la següent metodologia.

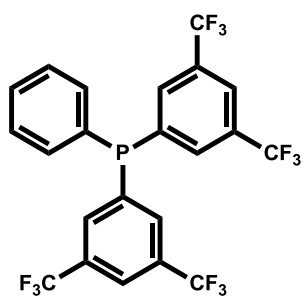
- El fragment **Ar** es refereix a un anell arílic unit directament a l'àtom de fòsfor, que conté diferents substituents.

- El superíndex que acompanya al fragment arílic indica quin tipus de substituents conté aquest. Així, el fragment **Ar<sup>F</sup>** indica que l'aril conté grups trifluorometil, el fragment **Ar<sup>S</sup>** indica la presència de grups sulfonats, el grup **Ar<sup>C</sup>** es refereix a grups carboxilats en l'anell aromàtic, mentre que el fragment **Ar<sup>Me</sup>** indica que l'aril es troba substituït per un grup metílic. En tots els casos descrits en aquesta tesi, la posició dels grups sulfonats, carboxilats o del grup metílic en l'anell aromàtic es manté fixa (a no ser que s'indiqui explícitament el contrari): els grups sulfonats es troben sempre en posició *meta* respecte el fòsfor, mentre que el grup carboxilat o el grup metílic sempre es troben en posició *para*.

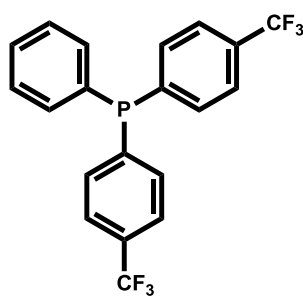
- El superíndex que pot acompanyar al fragment **Ar<sup>F</sup>** indica la posició dels grups trifluorometil en el fragment arílic. Així, el grup **Ar<sup>mF</sup>** indica dos grups trifluorometil en posicions *meta* respecte el fòsfor, el fragment **Ar<sup>pF</sup>** indica un únic grup trifluorometil en posició *para* i per últim el grup **Ar<sup>oF</sup>** indica un fragment arílic amb un grup trifluorometil en posició *orto* respecte l'àtom de fòsfor. En el cas que el fragment **Ar<sup>F</sup>** no porti cap més indicació, no es defineix la posició dels grups trifluorometils, referint-se de forma general a totes les fosfines trifluorometilades especificades anteriorment.

A la pàgina següent s'indiquen les estructures de les fosfines trifluorometilades sintetitzades al treball amb la nomenclatura comentada anteriorment.

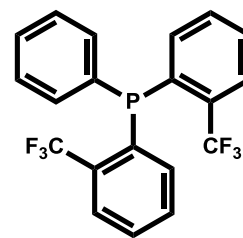
Índex d'estructures de fosfines trifluorometilades



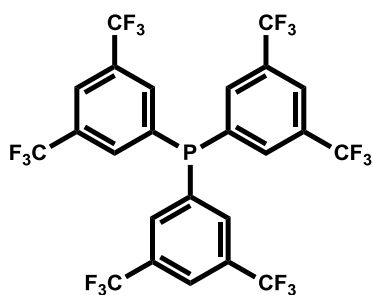
**PPhAr<sub>2</sub><sup>mF</sup> (1)**



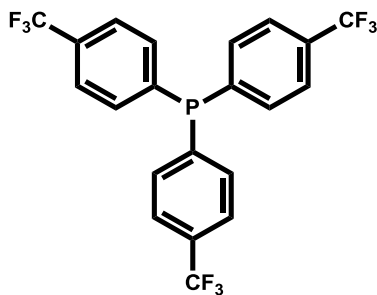
**PPhAr<sub>2</sub><sup>pF</sup> (2)**



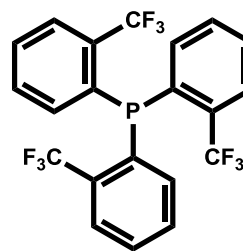
**PPhAr<sub>2</sub><sup>oF</sup> (3)**



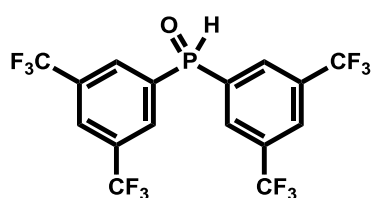
**PAr<sub>3</sub><sup>mF</sup> (4)**



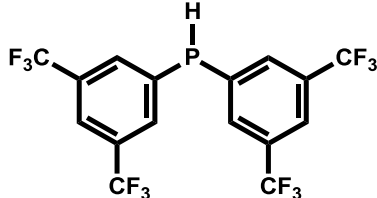
**PAr<sub>3</sub><sup>pF</sup> (5)**



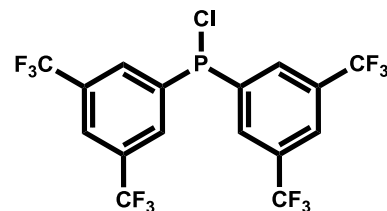
**PAr<sub>3</sub><sup>oF</sup> (6)**



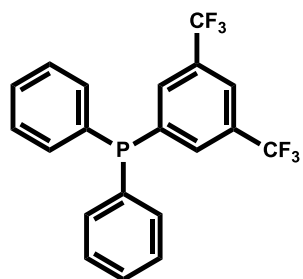
**H(O)PAr<sub>2</sub><sup>pF</sup> (7)**



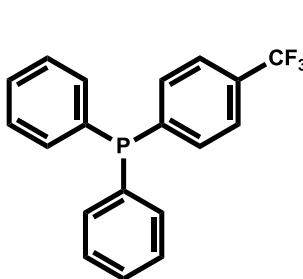
**HPar<sub>2</sub><sup>pF</sup> (8)**



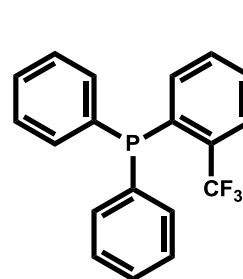
**ClPAr<sub>2</sub><sup>pF</sup> (9)**



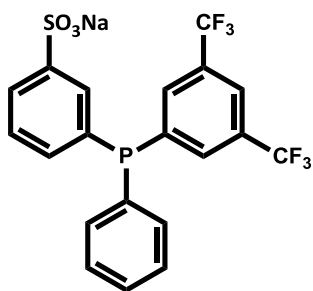
**PPh<sub>2</sub>Ar<sup>mF</sup> (10)**



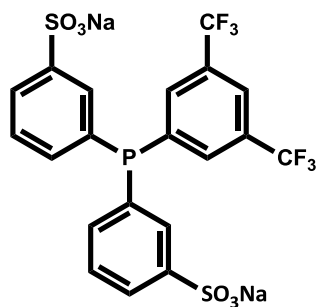
**PPh<sub>2</sub>Ar<sup>pF</sup> (11)**



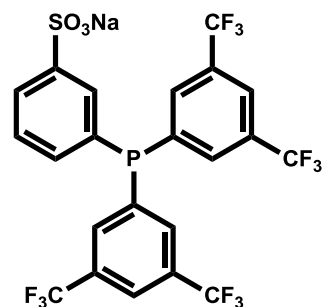
**PPh<sub>2</sub>Ar<sup>oF</sup> (12)**



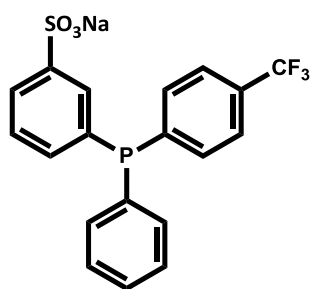
**PPhAr<sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (13)**



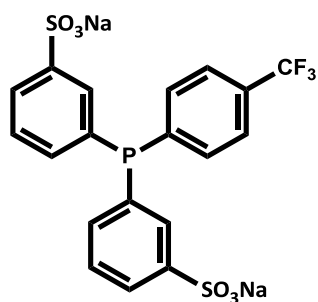
**PAr<sup>mF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (14)**



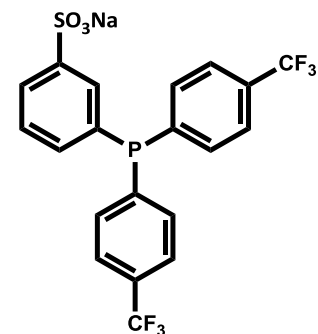
**PAr<sub>2</sub><sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (15)**



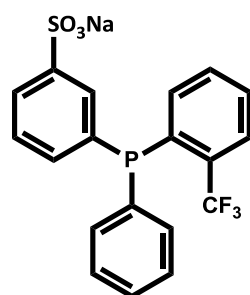
**PPhAr<sup>pF</sup>Ar<sup>S</sup> (16)**



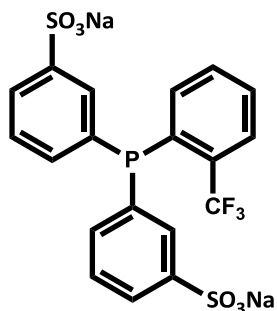
**PAr<sup>pF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (17)**



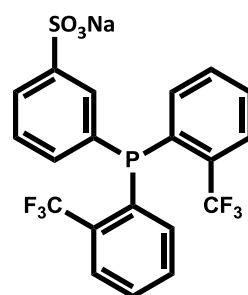
**PAr<sub>2</sub><sup>pF</sup>Ar<sup>S</sup> (18)**



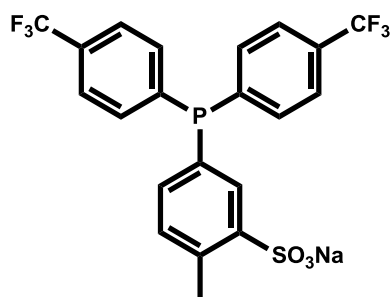
**PPhAr<sup>oF</sup>Ar<sup>S</sup> (19)**



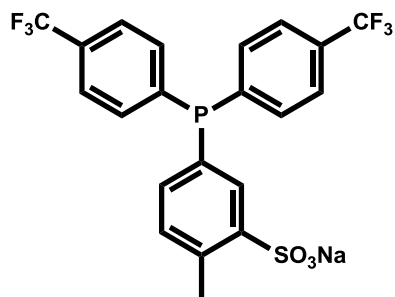
**PAr<sup>oF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (20)**



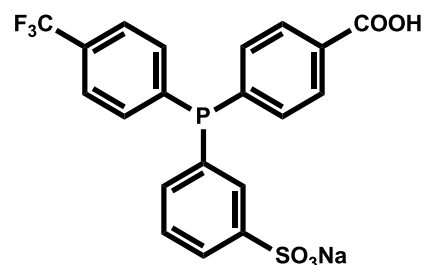
**PAr<sub>2</sub><sup>oF</sup>Ar<sup>S</sup> (21)**



**PAr<sup>Me</sup>Ar<sub>2</sub><sup>pF</sup> (22)**



**PAr<sub>2</sub><sup>pF</sup>Ar<sup>MeS</sup> (23)**



**PAr<sup>pF</sup>Ar<sup>S</sup>Ar<sup>C</sup> (24)**

## ÍNDIX GENERAL

<b>I. INTRODUCCIÓ</b> .....	<b>1</b>
<b>1. CATÀLISI HOMOGÈNIA: ASPECTES GENERALS</b> .....	<b>3</b>
<b>2. CATÀLISI BIFÀSICA</b> .....	<b>5</b>
<b>2.1. CATÀLISI BIFÀSICA LÍQUID-LÍQUID</b> .....	<b>5</b>
2.1.1. Catàlisi bifàsica amb dissolvents fluorats .....	<b>6</b>
2.1.2. Catàlisi bifàsica amb líquids iònics .....	<b>8</b>
2.1.3. Catàlisi bifàsica amb aigua.....	<b>10</b>
2.1.3.1. Lligands iònics.....	<b>10</b>
2.1.3.2. Lligands neutres .....	<b>11</b>
2.1.3.3. Lligands ambifílics .....	<b>11</b>
2.1.4. Catàlisi bifàsica amb fluids supercrítics .....	<b>13</b>
<b>2.2. CATÀLISI BIFÀSICA SUPORTADA</b> .....	<b>13</b>
2.2.1. Catalitzadors suportats en sòlids funcionalitzats.....	<b>14</b>
2.2.2. Catalitzadors suportats en una fase líquida .....	<b>15</b>
<b>2.3. AVANTATGES I LIMITACIONS DELS SISTEMES CATALÍTICS BIFÀSICS</b> .....	<b>16</b>
2.3.1. Limitacions de la catàlisi bifàsica líquid-líquid .....	<b>16</b>
2.3.2. Limitacions de la catàlisi bifàsica suportada .....	<b>17</b>
<b>2.4. PROCESSOS INDUSTRIALS BIFÀSICS</b> .....	<b>17</b>
2.4.1. Carbonilacions .....	<b>17</b>
2.4.1.1. Procés <i>Ruhrchemie-Rhône Poulenc</i> de hidroformilació de <i>n</i> -propè .....	<b>17</b>
2.4.1.2. Carbonilació bifàsica per l'obtenció d'àcids fenilacètics.....	<b>18</b>
2.4.2. Acoblaments carboni - carboni .....	<b>19</b>
2.4.2.1. Síntesis dels precursors de les vitamines A i E .....	<b>19</b>
2.4.2.2. Hidrodimerització de butadiè .....	<b>19</b>
2.4.2.3. Acoblaments de Suzuki .....	<b>20</b>
<b>3. FOSFINES SULFONADES</b> .....	<b>20</b>
<b>3.1. CLASSIFICACIÓ</b> .....	<b>21</b>
3.1.1. Fosfines Aríliques Sulfonades .....	<b>21</b>

3.1.2. Fosfines Alquíliques Sulfonades .....	23
3.2. MÈTODES D'OBTENCIÓ .....	23
3.2.1. Substitució electrofílica aromàtica .....	24
3.2.2. Substitucions nucleofíliques .....	24
3.2.3. Reaccions d'addició .....	25
3.2.4. Separació dels òxids de fosfina sulfonats .....	26
3.3. PROPIETATS DE LES FOSFINES SULFONADES.....	27
3.3.1. Solubilitat en aigua .....	27
3.3.2. Propietats estèriques i electròniques del grup sulfonat .....	28
II. OBJECTIUS I ANTECEDENTS .....	31
III. RESULTATS I DISCUSSIÓ .....	37
1. SÍNTESI, CARACTERITZACIÓ I PROPIETATS ELECTRÒNIQUES DE FOSFINES TRIFLUOROMETILADES.....	37
1.1. INTRODUCCIÓ .....	39
1.2. SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE FOSFINES TRIFLUOROMETILADES .....	43
1.2.1. Síntesis i caracterització de les fosfines trifluorometilades amb fragment $Ar^{mF}$ : $PPh_2Ar^{mF}$ (10), $PPhAr_2^{mF}$ (1) i $PAR_3^{mF}$ (4).....	43
1.2.2. Síntesis i caracterització de les fosfines trifluorometilades amb fragment $Ar^{pF}$ : $PPh_2Ar^{pF}$ (11), $PPhAr_2^{pF}$ (2) i $PAR_3^{pF}$ (5) .....	45
1.2.3. Síntesis i caracterització de les fosfines trifluorometilades amb fragment $Ar^{oF}$ : $PPh_2Ar^{oF}$ (12), $PPhAr_2^{oF}$ (3) i $PAR_3^{oF}$ (6) .....	47
1.2.4. Síntesis i caracterització de la <i>p</i> -tolil-bis( <i>p</i> -(trifluorometil)fenil)fosfina $PAR_2^{pF}Ar^{Me}$ (22).....	48
1.3. CLASSIFICACIÓ DE LES FOSFINES SEGONS LES SEVES PROPITETATS ELECTRÒNIQUES. COMPOSTOS TIPUS $[IrCl(CO)(L)_2]$ .....	49
1.4. CONCLUSIONS DE LA SÍNTESI I PROPIETATS DE LES FOSFINES TRIFLUOROMETILADES NEUTRES .....	54
2. SÍNTESI, CARACTERITZACIÓ I PROPIETATS DE FOSFINES SULFONADES TRIFLUOROMETILADES .....	57

<b>2.1. INTRODUCCIÓ</b> .....	<b>59</b>
<b>2.2. SUBSTITUCIÓ NUCLEOFÍLICA AROMÀTICA D'HALURS AMB L'ANIÓ <math>\text{Ar}_2^{\text{F}}\text{P}^-</math></b> .....	<b>60</b>
<b>2.2.1. Síntesi de la sal potàssica de la trifenilfosfina monosulfonada <math>\text{K}(p\text{-TPPMS})</math></b> .....	<b>61</b>
<b>2.2.2. Síntesi de diarilfosfines trifluorometilades. <math>\text{HAr}_2^{\text{F}}</math></b> .....	<b>62</b>
2.2.2.1. Trencament reductiu de triarilfosfines trifluorometilades ( $\text{PAr}_3^{\text{F}}$ ) .....	<b>62</b>
2.2.2.1. Reducció d'òxids de diarilfosfines trifluorometilades ( $\text{H(O)PAr}_2^{\text{F}}$ ) .....	<b>64</b>
<b>2.2.3. Substitució nucleofílica d'halurs amb <math>\text{Ar}_2^{\text{F}}\text{P}^-</math></b> .....	<b>65</b>
<b>2.3. SUBSTITUCIÓ NUCLEOFÍLICA SOBRE <math>\text{CIPAr}_2^{\text{F}}</math></b> .....	<b>66</b>
<b>2.3.1. Síntesi de l'àcid o-(difenilfosfino)benzenosulfònic. <math>\text{H}(o\text{-TPPMS})</math></b> .....	<b>67</b>
<b>2.3.2. Síntesi de la bis(bis(3,5-trifluorometil)fenil)clorofosfina (9) (<math>\text{CIPAr}_2^{\text{F}}</math>)</b> .....	<b>68</b>
<b>2.3.3. Substitució electrofílica sobre la bis(bis(3,5-trifluorometil)fenil)clorofosfina</b> .....	<b>68</b>
<b>2.4. SULFONACIÓ DE FOSFINES TRIFLUOROMETILADES</b> .....	<b>69</b>
<b>2.4.1. Síntesi de les sals sòdiques productes de la sulfonació de la <math>\text{PPh}_3</math>. <math>\text{NaTPPMS}</math> i <math>\text{Na}_2\text{TPPDS}</math></b> .....	<b>71</b>
2.4.1.1. Síntesi de la sal sòdica de la trifenilfosfina monosulfonada. $\text{NaTPPMS}$ ...	<b>71</b>
2.4.1.2. Síntesi de la sal sòdica de la trifenilfosfina disulfonada. $\text{Na}_2\text{TPPDS}$ .....	<b>71</b>
<b>2.4.2. Sulfonació de les fenildiarilfosfines trifluorometilades <math>\text{PPhAr}_2^{\text{F}}</math></b> .....	<b>72</b>
2.4.2.1. Fosfines trifluorometilades, sulfonades i carboxilades .....	<b>76</b>
<b>2.4.3. Sulfonació de les difenilarilfosfines trifluorometilades <math>\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{F}}</math></b> .....	<b>78</b>
2.4.3.1. Fosfines monosulfonades $\text{PPhAr}^{\text{F}}\text{Ar}^{\text{S}}$ .....	<b>80</b>
2.4.3.2. Fosfines disulfonades $\text{PAr}^{\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$ .....	<b>81</b>
<b>2.4.4. Sulfonació de la p-tolil-bis(p-(trifluorometil)fenil)fosfina</b> .....	<b>84</b>
<b>2.5. CARACTERITZACIÓ DE LES FOSFINES TRIFLUOROMETILADES I SULFONADES</b> .....	<b>85</b>
<b>2.5.1. Caracterització mitjançant Ressonància Magnètica Nuclear</b> .....	<b>85</b>
<b>2.5.2. Caracterització mitjançant Espectrometria de Masses d'Alta Resolució</b> .....	<b>89</b>
<b>2.5.3. Caracterització mitjançant Espectroscòpia d'Infraroig</b> .....	<b>89</b>
<b>2.5.4. Caracterització mitjançant Anàlisi Elemental</b> .....	<b>90</b>
<b>2.5.5. Caracterització mitjançant Anàlisi Termogravimètric</b> .....	<b>91</b>
<b>2.6. PROPIETATS DE LES FOSFINES TRIFLUOROMETILADES I SULFONADES</b> .....	<b>92</b>
<b>2.6.1. Resistència front l'oxidació</b> .....	<b>92</b>

<b>2.6.2. Formació d'agregats</b> .....	<b>93</b>
<b>2.6.3. Síntesis dels seleniürs de les fosfines sulfonades</b> .....	<b>98</b>
<b>2.7. CONCLUSIONS</b> .....	<b>103</b>
<b>3. REACCIONS DE CARBONILACIÓ I - HIDROFORMILACIÓ</b> .....	<b>105</b>
<b>3.1. INTRODUCCIÓ A LES REACCIONS DE CARBONILACIÓ</b> .....	<b>107</b>
<b>3.1.1. Hidroformilació</b> .....	<b>108</b>
3.1.1.1. Aspectes Industrials.....	<b>108</b>
3.1.1.2. Mecanisme amb catalitzadors de rodi .....	<b>110</b>
3.1.1.3. Hidroformilació bifàsica.....	<b>112</b>
<b>3.2. HIDROFORMILACIÓ AMB FOSFINES TRIFLUOROMETILADES</b> .....	<b>114</b>
<b>3.2.1. Hidroformilació de ciclohexè</b> .....	<b>115</b>
3.2.1.1. Hidroformilació homogènia de ciclohexè amb fosfines neutres .....	<b>116</b>
3.2.1.2. Hidroformilació de ciclohexè amb fosfines sulfonades.....	<b>117</b>
<b>3.2.2. Hidroformilació de l'acetat de vinil</b> .....	<b>119</b>
3.2.2.1. Sistemes catalítics emprats en la hidroformilació de l'acetat de vinil.....	<b>120</b>
3.2.2.2. <i>Sistema Catalític 1</i> amb fosfines sulfonades.....	<b>121</b>
3.2.2.3. <i>Sistema Catalític 2</i> amb fosfines neutres .....	<b>122</b>
3.2.2.4. <i>Sistema Catalític 2</i> amb fosfines sulfonades.....	<b>126</b>
3.2.2.5. <i>Sistema Catalític 3</i> amb fosfines sulfonades.....	<b>132</b>
3.2.2.6. Experiments de reciclatge del catalitzador .....	<b>134</b>
<b>3.2.3. Hidroformilació del cianur d'al·lil</b> .....	<b>140</b>
3.2.3.1. <i>Sistema Catalític 2</i> amb fosfines sulfonades.....	<b>141</b>
3.2.3.2. <i>Sistema Catalític 3</i> amb fosfines sulfonades.....	<b>143</b>
3.2.3.3. Experiments de reciclatge del catalitzador .....	<b>145</b>
<b>3.2.4. Hidroformilació de l'eugenol</b> .....	<b>147</b>
<b>3.2.5. Hidroformilació del 2-al·lilfenol</b> .....	<b>149</b>
<b>3.2.6. Hidroformilació d'altres substrats</b> .....	<b>150</b>
<b>3.3. ESTUDI DE LES ESPÈCIES CATALÍTIQUES PER RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}</b> .....	<b>152</b>
<b>3.4. CONCLUSIONS SOBRE LA REACCIÓ DE HIDROFORMILACIÓ AMB ELS NOUS LLIGANDS FOSFINA SULFONATS I TRIFLUOROMETILATS</b> .....	<b>156</b>



<b>4. REACCIONS DE CARBONILACIÓ II: METOXICARBONILACIÓ I HIDROXICARBONILACIÓ .....</b>	<b>159</b>
<b>4.1. INTRODUCCIÓ .....</b>	<b>161</b>
<b>4.2. METOXICARBONILACIÓ .....</b>	<b>163</b>
<b>4.2.1. Mecanisme .....</b>	<b>163</b>
<b>4.2.2. Metoxicarbonilació amb catalitzadors [PdCl(Ph<sub>2</sub>PNHpy)L]Cl .....</b>	<b>165</b>
4.2.2.1. Síntesis i caracterització dels complexos [PdCl(Ph <sub>2</sub> PNHpy-κ <sup>2</sup> P,N)(L)]Cl .	166
4.2.2.2. Metoxicarbonilació d'estirè amb catalitzadors [PdCl(Ph <sub>2</sub> PNHpy-κ <sup>2</sup> P,N)(L)]Cl .....	167
<b>4.2.3. Metoxicarbonilació amb fosfines sulfonades .....</b>	<b>169</b>
4.2.3.1. Síntesis dels líquids iònics .....	170
4.2.3.2. Metoxicarbonilació d'estirè amb fosfines sulfonades .....	172
<b>4.3. HIDROXICARBONILACIÓ .....</b>	<b>177</b>
<b>4.3.1. Mecanisme .....</b>	<b>177</b>
<b>4.3.2. Hidroxicarbonilació amb fosfines trifluorometilades .....</b>	<b>178</b>
<b>4.4. CONCLUSIONS .....</b>	<b>180</b>
<b>5. REDUCCIONS CATALÍTIQUES: HIDROGENACIÓ I TRANSFERÈNCIA D'HIDROGEN .....</b>	<b>185</b>
<b>5.1. INTRODUCCIÓ .....</b>	<b>185</b>
<b>5.2. HIDROGENACIÓ CATALÍTICA D'ALQUENS AMB FOSFINES SULFONADES</b>	<b>188</b>
5.2.1. Antecedents .....	188
5.2.2. Hidrogenació amb fosfines sulfonades .....	189
<b>5.3. TRANSFERÈNCIA D'HIDROGEN .....</b>	<b>193</b>
5.3.1. Mecanisme i antecedents .....	193
5.3.2. Transferència d'hidrogen amb fosfines sulfonades .....	194
<b>5.4. CONCLUSIONS .....</b>	<b>198</b>
<b>6. REACCIONS D'ACOBLAMENT CARBONI - CARBONI: SUZUKI-MIYaura I TSUJI-TROST .....</b>	<b>201</b>
<b>6.1. INTRODUCCIÓ .....</b>	<b>203</b>
<b>6.2. ACOPLAMENT DE SUZUKI-MIYaura .....</b>	<b>203</b>

6.2.1. Mecanisme i antecedents.....	203
6.2.2. Resultats de l'acoblament de Suzuki en fase homogènia .....	205
6.2.2.1. Optimització del dissolvent .....	206
6.2.2.2. Optimització de la base .....	207
6.2.2.3. Optimització de la quantitat i la naturalesa de la fosfina .....	208
6.2.3. Resultats de l'acoblament de Suzuki en condicions bifàsiques .....	210
6.3. ACOBLAMENTS TIPUS TSUJI-TROST .....	212
6.3.1. Mecanisme i antecedents.....	212
6.3.2. Resultats de l'acoblament de Tsuji-Trost en condicions bifàsiques .....	213
6.4. CONCLUSIONS .....	216
7. ESTABILITZACIÓ DE NANOPARTÍCULES DE PLATÍ AMB FOSFINES SULFONADES. APLICACIÓ EN HIDROGENACIÓ .....	217
7.1. INTRODUCCIÓ .....	219
7.2. ESTABILITZACIÓ DE NANOPARTÍCULES DE PLATÍ AMB FOSFINES SULFONADES.....	221
7.2.1. Mètode 1. Reducció + Estabilització .....	221
7.2.2. Mètode 2. Formació del complex + Reducció .....	223
7.3. CARCATERITZACIÓ DE COMPLEXOS DE PLATÍ AMB FOSFINES SULFONADES.....	227
7.3.1. Complexos de platí amb la fosfina NaTPPMS.....	227
7.3.2. Complexos de platí amb la fosfina $PPhAr^{mF}Ar^S$ (13) .....	229
7.4. HIDROGENACIÓ DE L'ALDEHID CINÀMIC AMB CATALITZADORS DE PLATÍ .....	230
7.4.1. Hidrogenació amb catalitzadors homogenis .....	231
7.4.2. Hidrogenació amb catalitzadors heterogenis .....	232
7.5. CONCLUSIONS .....	237
IV. CONCLUSIONS .....	239
V. PART EXPERIMENTAL.....	247
1. INSTRUMENTACIÓ I PURIFICACIÓ DE DISSOLVENTS .....	249



2.4.3. <i>p</i> -Tolil-bis( <i>p</i> -(trifluorometil)fenil)fosfina $\text{PAr}^{\text{Me}}\text{Ar}_2^{\text{pF}}$ (22).....	261
<b>3. SÍNTESIS I CARACTERITZACIÓ DE COMPLEXOS TIPUS <math>[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{L})_2]</math></b>	
<b>AMB FOSFINES NEUTRES.....</b>	<b>262</b>
3.1. SÍNTESIS DEL PRECURSOR METÀL·LIC $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ .....	262
3.2. SÍNTESIS I CARACTERITZACIÓ DE COMPLEXOS $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{L})_2]$ .....	262
3.2.1. Resolució de l'estructura cristal·lina del complex $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{OF}})_2]$ .	264
<b>4. SÍNTESI DE COMPLEXOS TIPUS <math>[\text{PdCl}(\text{Ph}_2\text{PNHpy-}\kappa^2\text{P},\text{M})(\text{L})]\text{Cl}</math></b> .....	<b>265</b>
4.1. SÍNTESI DEL LLIGAND 2-amino- <i>n</i> -(difenilfosfino)piridina ( $\text{Ph}_2\text{PNHpy}$ ) .....	265
4.2. SÍNTESI DEL PRECURSOR METÀL·LIC $[\text{PdCl}_2(\text{Ph}_2\text{PNHpy-}\kappa^2\text{P},\text{M})]$ . (C1) .....	265
4.3. SÍNTESI DELS COMPLEXOS $[\text{PdCl}(\text{Ph}_2\text{PNHpy-}\kappa^2\text{P},\text{M})(\text{L})]\text{Cl}$ .....	266
4.3.1. $[\text{PdCl}(\text{Ph}_2\text{PNHpy-}\kappa^2\text{P},\text{M})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ . (C2).....	266
4.3.2. $[\text{PdCl}(\text{Ph}_2\text{PNHpy-}\kappa^2\text{P},\text{M})(\text{PMePh}_2)]\text{Cl}$ . (C3).....	267
4.3.3. $[\text{PdCl}(\text{Ph}_2\text{PNHpy-}\kappa^2\text{P},\text{M})(\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OMe})_3)]\text{Cl}$ . (C4).....	267
4.3.4. $[\text{PdCl}(\text{Ph}_2\text{PNHpy-}\kappa^2\text{P},\text{M})(\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3)_3)]\text{Cl}$ . (C5) .....	268
4.3.5. $[\text{PdCl}(\text{Ph}_2\text{PNHpy-}\kappa^2\text{P},\text{M})(\text{PhP}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3)_2)]\text{Cl}$ . (C6).....	268
<b>5. SÍNTESIS I CARACTERITZACIÓ DE FOSFINES SULFONADES</b> .....	<b>269</b>
5.1. SÍNTESI DELS LLIGANDS SULFONATS $\text{NaTPPMS}$ I $\text{Na}_2\text{TPPDS}$ .....	269
5.1.1. <i>m</i> -(Difenilfosfino)benzensulfonat de sodi. ( $\text{NaTPPMS}$ ).....	269
5.1.2. 3,3'-(Fenilfosfinedil)dibenzensulfonat de sodi. ( $\text{Na}_2\text{TPPDS}$ ) .....	270
5.2. SÍNTESI DE LLIGANDS MONOSULFONATS TIPUS $\text{PAr}_2^{\text{F}}\text{Ar}^{\text{S}}$ .....	271
5.2.1. 3-(Bis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)fosfino)benzensulfonat de sodi. $\text{PAr}_2^{\text{mF}}\text{Ar}^{\text{S}}$ (15) .....	271
5.2.2. 3-(Bis( <i>p</i> -trifluorometilfenil)fosfino)benzensulfonat de sodi. $\text{PAr}_2^{\text{pF}}\text{Ar}^{\text{S}}$ (18) .....	272
5.2.3. 3-(Bis( <i>o</i> -trifluorometilfenil)fosfino)benzensulfonat de sodi. $\text{PAr}_2^{\text{oF}}\text{Ar}^{\text{S}}$ (21) .....	273
5.3. SÍNTESI DE LLIGANDS MONOSULFONATS TIPUS $\text{PPhAr}^{\text{F}}\text{Ar}^{\text{S}}$ .....	274
5.3.1. 3-((3,5-bis(trifluorometil)fenil)(fenil)fosfino)benzensulfonat de sodi $\text{PPhAr}^{\text{mF}}\text{Ar}^{\text{S}}$ (13).....	275
5.3.2. 3-( <i>p</i> -trifluorometilfenil)(fenil)fosfino)benzensulfonat de sodi $\text{PPhAr}^{\text{pF}}\text{Ar}^{\text{S}}$ (16) .....	276

5.3.3.	3-( <i>o</i> -trifluorometilfenil)(fenil)fosfino)benzensulfonat de sodi PPhAr <sup>oF</sup> Ar <sup>S</sup> (19) .....	277
5.4.	SÍNTESI DE LLIGANDS DISULFONATS TIPUS PAr <sup>F</sup> Ar <sub>2</sub> <sup>S</sup> .....	278
5.4.1.	3,3'-((3,5-bis(trifluorometil)fenil)fosfinedil)dibenzensulfonat de sodi PAr <sup>mF</sup> Ar <sub>2</sub> <sup>S</sup> (14).....	278
5.4.2.	3,3'-(( <i>p</i> -trifluorometilfenil)fosfinedil)dibenzensulfonat de sodi PAr <sup>pF</sup> Ar <sub>2</sub> <sup>S</sup> (17) .....	280
5.4.3.	3,3'-(( <i>o</i> -trifluorometilfenil)fosfinedil)dibenzensulfonat de sodi PAr <sup>oF</sup> Ar <sub>2</sub> <sup>S</sup> (20).....	281
5.4.4.	Procés d'escalatge i purificació dels productes disulfonats .....	283
5.5.	SÍNTESI D'ALTRES LLIGANDS SULFONATS TRIFLUOROMETILATS .....	284
5.5.1.	5-(bis( <i>p</i> -trifluorometilfenil)fosfino)-2-metilbenzensulfonat de sodi PAr <sub>2</sub> <sup>pF</sup> Ar <sup>MeS</sup> (23) .....	284
5.5.2.	3-((4-carboxifenil)(4-(trifluorometil)fenil)fosfino)benzenosulfonat de sodi PAr <sup>pF</sup> Ar <sup>S</sup> Ar <sup>C</sup> (24).....	285
5.6.	SÍNTESI DEL LLIGAND SULFONAT K( <i>p</i> -TPPMS) .....	287
5.6.1.	<i>p</i> -fluorobenzenosulfonat de potassi.....	287
5.6.2.	<i>p</i> -(difenilfosfino)benzenosulfonat de potassi. K( <i>p</i> -TPPMS).....	287
5.7.	SÍNTESI DEL LLIGAND SULFONAT H( <i>o</i> -TPPMS) .....	288
5.7.1.	Àcid <i>o</i> -(difenilfosfino)benzenosulfònic. H( <i>o</i> -TPPMS) .....	288
6.	SÍNTESI DELS PRECURSORS CATALÍTICS .....	289
6.1.	SÍNTESIS DEL PRECURSOR CATALÍTIC [Rh(acac)(CO) <sub>2</sub> ].....	289
6.1.1.	[Rh <sub>2</sub> (μ-Cl) <sub>2</sub> (COD) <sub>2</sub> ] .....	289
6.1.2.	[Rh <sub>2</sub> (μ-OMe) <sub>2</sub> (COD) <sub>2</sub> ].....	289
6.1.3.	[Rh(acac)(CO) <sub>2</sub> ] .....	290
6.2.	SÍNTESI DEL PRECURSOR CATALÍTIC [Rh(COD) <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub> .....	290
7.	SÍNTESI DELS LÍQUIDS IÒNICS .....	290
7.1.	SÍNTESI DEL PRECURSOR Metanosulfonat de butil.....	291
7.2.	SÍNTESI DELS LÍQUIDS IÒNICS .....	291
7.2.1.	Metanosulfonat de 1-butil-3-metilimidazole (BMI·CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) .....	291
7.2.2.	Trifluorometanosulfonimidato de 1-butil-3-metilimidazole (BMI·NTf <sub>2</sub> ) ....	292

<b>8. ESTABILITZACIÓ DE NANOPARTÍCULES DE PLATÍ AMB FOSFINES SULFONADES .....</b>	<b>292</b>
8.1. MÈTODE 1: REDUCCIÓ + ESTABILITZACIÓ .....	292
8.2. MÈTODE 2: COMPLEXACIÓ + REDUCCIÓ.....	292
<b>9. REACCIONS CATALÍTIQUES .....</b>	<b>293</b>
9.1. ASPECTES GENERALS.....	293
9.1.1. Conversió, Quimioselectivitat, Regioselectivitat i TOF .....	293
9.1.2. Reactors i línees de gasos .....	293
9.1.2.1. Reactor autoclau <i>Chemipress</i> .....	294
9.1.2.2. Reactor autoclau <i>Parr</i> .....	295
9.2. METOXICARBONILACIÓ D'ESTIRÈ AMB CATALITZADORS TIPUS [PdCl(Ph <sub>2</sub> PNHpy)L]Cl (L = fosfines neutres) .....	296
9.2.1. Metoxicarbonilació d'estirè.....	296
9.2.2. Anàlisi de les reaccions i dades cromatogràfiques .....	297
9.3. METOXICARBONILACIÓ D'ESTIRÈ AMB [Pd(OAc) <sub>2</sub> ] I LES FOSFINES SULFONADES.....	298
9.3.1. Metoxicarbonilació d'estirè en dissolvents orgànics .....	298
9.3.2. Metoxicarbonilació d'estirè en líquids iònics .....	298
9.3.2.1. Catàlisi amb líquids iònics monofàsica: .....	298
9.3.2.2. Catàlisi amb líquids iònics bifàsica: .....	299
9.3.3. Quantificació dels resultats mitjançant cromatografia de gasos .....	299
9.4. HIDROFORMILACIÓ DE SUBSTRATS OLEFÍNICS POLARS .....	300
9.4.1. Hidroformilació monofàsica .....	300
9.4.2. Hidroformilació bifàsica .....	301
9.4.3. Reciclatge del catalitzador .....	301
9.4.3.1. Extraccions fóra del reactor .....	301
9.4.3.2. Extraccions dins el reactor.....	301
9.4.4. Anàlisi de les reaccions i dades cromatogràfiques .....	302
9.5. HIDROXICARBONILACIÓ D'ESTIRÈ.....	304
9.5.1. Hidroxicarbonilació bifàsica d'estirè .....	304
9.5.2. Anàlisi de les reaccions i dades cromatogràfiques .....	305

<b>9.6. HIDROGENACIÓ DE L'ALDEHID CINÀMIC AMB CATALITZADORS DE RODI</b>	<b>306</b>
9.6.1. Hidrogenació de l'aldehid cinàmic .....	306
9.6.2. Anàlisi de les reaccions i dades cromatogràfiques .....	306
<b>9.7. TRANSFERÈNCIA D'HIDROGEN</b> .....	<b>307</b>
9.7.1. Transferència d'hidrogen.....	307
9.7.2. Anàlisi de les reaccions i mètode cromatogràfic.....	307
<b>9.8. ACOBLAMENTS TIPUS TSUJI-TROST</b> .....	<b>308</b>
9.8.1. Acoblaments Tsuji-Trost.....	308
9.8.2. Anàlisi de les reaccions i mètode cromatogràfic.....	309
<b>9.9. ACOBLAMENTS DE SUZUKI</b> .....	<b>310</b>
9.9.1. Acoblaments tipus Suzuki bifàsic .....	310
9.9.2. Anàlisi de les reaccions i mètode cromatogràfic.....	310
<b>9.10. HIDROGENACIÓ DE L'ALDEHID CINÀMIC AMB CATALITZADORS DE PLATÍ</b> .....	<b>312</b>
9.10.1. Hidrogenació de l'aldehid cinàmic amb catalitzadors homogenis .....	312
9.10.2. Hidrogenació de l'aldehid cinàmic amb catalitzadors heterogenis .....	312
9.10.3. Anàlisi de les reaccions i mètode cromatogràfic.....	312
<b>10. ESTRATÈGIES SINTÈTIQUES FALLIDES DE LES FOSFINES SULFONADES</b> .....	<b>313</b>
10.1. SUBSTITUCIÓ NUCLEOFÍLICA AROMÀTICA D'HALURS AMB $\text{Ar}_2^{\text{F}}\text{P}^-$ .....	313
10.1.1. Òxid de la bis(bis(3,5-trifluorometil)fenil)fosfina $\text{H}(\text{O})\text{PAr}_2^{\text{PF}}$ (7).....	313
10.1.2. Bis(bis(3,5-trifluorometil)fenil)fosfina $\text{H}\text{PAr}_2^{\text{PF}}$ (8).....	314
10.1.3. Substitució nucleòfila d'halurs amb el fosfur trifluorometilat .....	315
10.2. SUBSTITUCIÓ NUCLEOFÍLICA SOBRE $\text{CIPAr}_2^{\text{F}}$ .....	316
10.2.1. Bis(bis(3,5-trifluorometil)fenil)clorofosfina. $\text{CIPAr}_2^{\text{mF}}$ (9) .....	316
10.2.2. Substitució nucleòfila sobre la bis(bis(3,5-trifluorometil)fenil)clorofosfina .....	317
<b>VI. ANNEXOS</b> .....	<b>319</b>





# I. INTRODUCCIÓ

---



## 1. CATÀLISI HOMOGÈNIA: ASPECTES GENERALS

La catàlisi és una àrea crucial en la indústria química moderna i també, com a conseqüència, en el desenvolupament d'una societat sostenible. Actualment, la major part dels productes químics manufacturats utilitzen, com a mínim, una etapa catalítica en la seva síntesi. Els productes químics obtinguts mitjançant processos catalítics són molt variats, tant per la seva naturalesa o complexitat estructural, com pels seus volums de producció.

Els avantatges de l'ús d'un catalitzador en processos químics són diversos. Per una banda, augmenten la velocitat de les reaccions, que encara que siguin termodinàmicament favorables, poden ser cinèticament molt lentes i, per tant, inviables des d'un punt de vista industrial. Per altra banda, les reaccions catalítiques permeten l'ús de condicions més suaus, el que suposa un estalvi energètic. A més, les modificacions dels catalitzadors permeten assolir generalment processos més selectius que els realitzats per vies no catalítiques. Per últim, és important destacar l'elevada economia atòmica que presenten les reaccions catalítiques que, combinada amb la selectivitat comentada anteriorment, donen lloc a processos més tolerables mediambientalment reduint la quantitat de residus generats.<sup>1</sup>

Clàssicament els processos catalítics es divideixen en homogenis i heterogenis, depenent de si el catalitzador es troba o no en la mateixa fase que els reactius. Conjuntament amb els catalitzadors àcid-base i els catalitzadors enzimàtics i, recentment el catalitzadors orgànics, els catalitzadors basats en metalls de transició constitueixen una de les quatre famílies de catalitzadors homogenis més importants. Tot i que és un abús del llenguatge, modernament es reserva el terme de catalitzadors homogenis als constituïts per complexos de metalls de transició, encara que aquests també són anomenats, sovint, catalitzadors organometàl·lics.<sup>2</sup> Aquests catalitzadors

---

<sup>1</sup> Bayon, J.C., "La Catàlisi Homogènea en la Indústria Química" a *Fundamentos y aplicaciones de la catàlisi homogènea*, Oro, L. A.; Sola, E., Zaragoza, 2<sup>a</sup> ed., **2000**, ISBN 84-95480-09-03.

<sup>2</sup> van Leeuwen, P.W.N.M. "Introduction" a *Homogeneous Catalysis. Understanding the Art*. Kluwer Academic Publisher. Dordrecht, **2004**, p.6, ISBN 1-4020-1999-8.

homogenis són, gairebé sense excepció, més selectius que els heterogenis en processos comparables. Aquest fet s'atribueix a dos motius principalment:

- En un catalitzador homogeni, és a dir, en un complex metàl·lic en dissolució, tots els centres catalítics són químicament idèntics, a diferència dels catalitzadors heterogenis.
- L'entorn del centre metàl·lic d'un complex pot ser fàcilment modificat mitjançant l'ús dels lligands adequats. La modificació de l'espècie catalítica, de vegades de forma racional, sovint mitjançant prova i error, permet variar les barreres d'activació de les diferents etapes del cicle catalític que condueixen a cadascun dels productes termodinàmicament accessibles. D'aquesta manera, és possible, mitjançant un bon coneixement del mecanisme de la reacció catalítica i el disseny dels lligands adequats, dirigir la reacció selectivament cap al producte desitjat.

Els lligands confereixen diferents propietats al catalitzador depenent de la seva estructura. Clàssicament aquests efectes es divideixen en dos tipus, estèrics i electrònics, encara que la separació entre ells no sempre resulta evident. En qualsevol cas, aquests efectes poden modificar-se variant els substituents del lligand, així com la seva disposició respecte l'àtom donador.

Un exemple de la importància dels lligands en la catàlisi homogènia és la reacció de polimerització d'olefines catalitzada per compostos del grup 4. Els primers catalitzadors utilitzats per aquestes reaccions van ser els Ziegler-Natta, basats en una mescla de  $TiCl_3$  i un agent alquilant d'alumini, és a dir, catalitzadors sense lligands modificadors. Als anys 80, Sinn i Kaminsky van descobrir que l'ús de catalitzadors de zirconi amb lligands ciclopentadienil, els denominats metal·locens, permetia obtenir poliolefines amb un control elevat del pes molecular i de la estructura del polímer format.<sup>3</sup>

Les fosfines són uns dels lligands més emprats en catàlisi homogènia. Aquests compostos de fòsfor trivalent són, en principi, fàcilment modificables mitjançant una química ben establerta. Existeixen milers de fosfines descrites, tant en patents com en literatura oberta. No obstant això, la importància d'aquesta família de lligands es posa de manifest en el fet de que cada any es publiquen i patenten un gran nombre de noves fosfines, esdevenint una de les àrees més fèrtils de la catàlisi homogènia, i potser, per extensió, de la síntesis molecular.

La possibilitat de modificar els lligands d'un catalitzador permet aplicar la catàlisi homogènia a una àrea d'especial interès en l'actualitat, la catàlisi asimètrica. La catàlisi asimètrica permet l'obtenció de productes homoquirals a partir d'una molècula de

---

<sup>3</sup> Sinn, H.; Kaminsky, W., *Adv. Organomet. Chem.*, **1980**, *18*, 99.

catalitzador quirals. Els productes enantiomèricament purs són molt importants en la indústria química actual, sobretot per la farmacèutica, però també per la indústria agroquímica, de fragàncies i sabors, etc. Tots els exemples de processos catalítics asimètrics estan basats en lligands quirals que confereixen un entorn quirals al catalitzador. Per aquest motiu, la catàlisi asimètrica es basa essencialment en el disseny i la síntesi de nous lligands. L'avanç en aquest camp es va reconèixer amb la concessió del premi Nobel de Química l'any 2001 a tres químics, W. Knowles, R. Noyori i B. Sharpless per els seus treballs en catàlisi asimètrica, als dos primers per la seva contribució en les reaccions d'hydrogenació asimètrica i al darrer pels estudis en les reaccions d'oxidació asimètrica.<sup>4</sup>

## 2. CATÀLISI BIFÀSICA

Una àrea de la catàlisi en la que també el disseny de lligands juga un paper fonamental és la catàlisi bifàsica. El principal inconvenient de la catàlisi homogènia que limita, en algunes ocasions, la seva aplicació a escala industrial és la separació dels productes de reacció del catalitzador i la seva recuperació quantitativa. Aquesta separació s'efectua habitualment per destil·lació dels productes de reacció, però això provoca, en molts casos, la degradació del catalitzador.

La modificació dels lligands d'un determinat catalitzador pot permetre l'ús d'un procés catalític bifàsic. D'aquesta manera és possible separar els productes de la reacció del catalitzador per decantació i la reutilització de l'últim, com en el cas dels catalitzadors heterogenis, sense perdre la selectivitat característica dels catalitzadors moleculars o iònics en fase homogènia.

### 2.1. CATÀLISI BIFÀSICA LÍQUID – LÍQUID

La catàlisi bifàsica líquid-líquid té com a principi l'ús de dos dissolvents no miscibles, de tal manera que el sistema catalític es troba immobilitzat en un fase mitjançant l'ús d'uns lligands adequats i els reactius i productes es troben en l'altra fase. Degut a la immiscibilitat de les fases, la reacció s'efectua a la interfase i/o a la fase catalítica i normalment és necessària una agitació vigorosa i/o un agent de transferència de fase, conduint generalment a una reducció de la velocitat de la reacció respecte un sistema

---

<sup>4</sup> The Nobel Foundation. *The Nobel Prize in Chemistry 2001* [fitxer en línia]: [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2001/index.html](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2001/index.html). [consulta: 10 desembre 2012]

homogeni. L'esquema general d'un procés catalític bifàsic líquid–líquid es troba representat a la figura I.1.

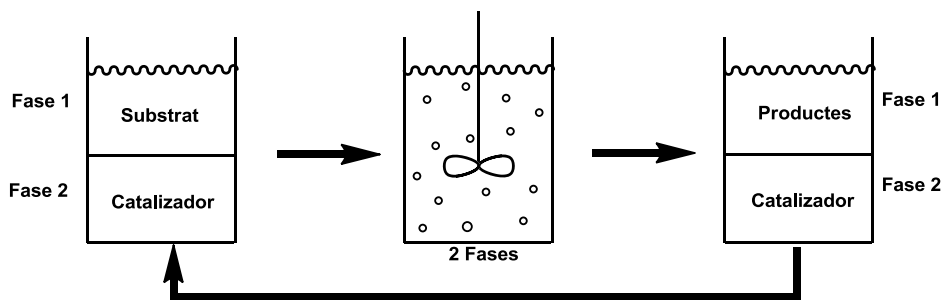


Figura I.1. Sistema catalític bifàsic líquid - líquid

Existeixen diferents combinacions de dissolvents que donen lloc a diversos sistemes bifàsics (figura I.2).<sup>5</sup> Segons el sistema bifàsic en que es treballi, caldran unes modificacions dels lligands per tal d'immobilitzar els catalitzadors en un dissolvent determinat i així poder dur a terme una separació satisfactòria dels productes de les reaccions, així com un reciclatge del catalitzador.

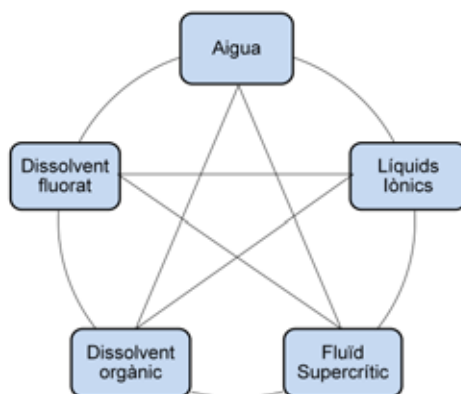


Figura I.2. Fases líquides per catàlisi bifàsica líquid – líquid. Les línies uneixen els dissolvents que formen un sistema bifàsic<sup>5</sup>

Segons el dissolvent on el catalitzador es troba dissolt existeixen diferents tipus de catàlisi bifàsica líquid–líquid.

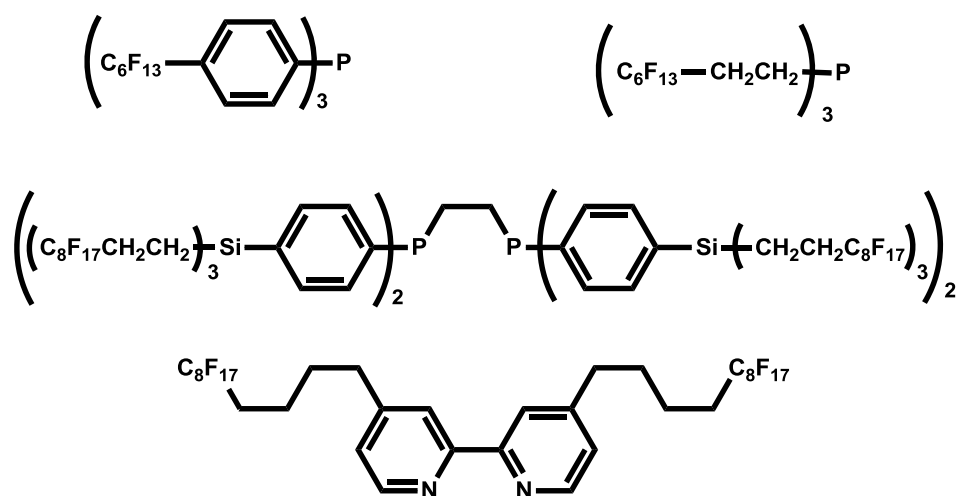
### 2.1.1. Catàlisi bifàsica amb dissolvents fluorats

La catàlisi bifàsica amb dissolvents fluorats va ser utilitzada per primer cop per Horváth i Rabai, els quals van introduir el terme “fase fluorada” per descriure reaccions que es duen a terme en alcans, èters o amines terciàries fluorades.<sup>6</sup> Aquests dissolvents

<sup>5</sup> Adams, D.; Dyson, P.; Tavener, S., “Multiphase Solvent Systems” a *Chemistry in Alternative Reaction Media*, Chichester: John Wiley & Sons Ltd, **2004**, p.36. ISBN: 0-471-49849-1.

<sup>6</sup> Horváth, I. T., *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 641.

perfluorats, com el perfluorohexà ( $C_6F_{16}$ ), tenen unes propietats físiques particulars que permeten la seva utilització com a dissolvents en processos bifàsics, juntament amb un dissolvent orgànic convencional. Per tal d'augmentar la solubilitat del catalitzador en aquest tipus de dissolvents és necessari disposar de lligands amb cadenes llargues perfluorades. Sovint s'incorporen espaiadors (normalment cadenes alquíliques o grups arílics) entre els àtoms donadors i la cadena perfluorada del lligand per tal de minimitzar l'efecte electroacceptor dels àtoms de fluor, que disminuiria l'efectivitat del lligand en determinades reaccions. Alguns dels lligands més utilitzats en aquest tipus de reaccions es troben representats a la figura I.3, on es poden observar els espaiadors entre l'àtom donador i la cadena perfluorada:



**Figura I.3. Alguns lligands utilitzats en catàlisi bifàsica amb dissolvents perfluorats**

El principal avantatge d'aquest tipus de reaccions es basa en la miscibilitat termodependent dels hidrocarburs perfluorats en diferents compostos hidrocarbonats. Així, mentre que a temperatura ambient els dissolvents perfluorats no són miscibles amb la majoria de dissolvents orgànics, a temperatures més altes la miscibilitat augmenta aconseguint, en alguns casos, una sola fase. D'aquesta manera és possible evitar els problemes de velocitat associats amb la transferència de fase dels substrats.<sup>7,8,9</sup>

La catàlisi bifàsica utilitzant dissolvents fluorats s'ha dut en terme en diferents reaccions catalítiques: oxidacions,<sup>10,11,12</sup> oligomeritzacions,<sup>13</sup> reaccions de formació d'enllaços carboni – carboni,<sup>14</sup> hidrogenacions<sup>15</sup> i hidroformilacions.<sup>16,17,18</sup>

<sup>7</sup> Horváth, I. T.; Rábai, J., *Science*, **1994**, 266, 7.

<sup>8</sup> de Wolf, E.; van Koten, G.; Deelman, B.J., *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 28, 37.

<sup>9</sup> Barthel-Rosa L.P.; Gladysz, J.A., *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 190, 587.

<sup>10</sup> Lu, N.; Lin, Y.-C., *Tetrahedron Lett.*, **2007**, 48, 8823.

<sup>11</sup> Quici, S.; Cavazzini, M.; Ceragioli, S.; Montanari, F.; Pozzi, G., *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 3647.

<sup>12</sup> Contel, M.; Izuel, C.; Laguna, M.; Villuendas, P.R.; Alons, P.J.; Fish, R.H., *Eur. J. Chem.*, **2003**, 9, 4168.

<sup>13</sup> Keim, W.; Vogt, M.; Wassersheid, P.; Drieben-Hölscher, B., *J. Mol. Catal.*, **1999**, 139, 171.

Tot i les nombroses aplicacions d'aquest tipus de dissolvents, la catàlisi bifàsica amb dissolvents fluorats no s'ha desenvolupat en cap aplicació industrial. Això pot ser degut, entre altres causes, als costos dels dissolvents i dels lligands, a la parcial solubilitat del catalitzador i/o els lligands en els dissolvents orgànics convencionals o a la llarga vida dels hidrocarburs perfluorats, que poden convertir-se en un problema mediambiental.<sup>19</sup>

Cal destacar els treballs realitzats per Wende i Gladysz on introdueixen el terme *catàlisi fluorada sense dissolvents fluorats*.<sup>20</sup> Les fosfines tipus  $P[(CH_2)_m(CF_2)_7CF_3]_3$  ( $m = 2,3$ ) incrementen unes 600 vegades la seva solubilitat en *n*-octà entre -20 i 80°C. Utilitzant aquestes propietats, duen a terme l'addició d'alcohols al propiolat de metil, en presència d'aquest tipus de molècules fluorades que actuen com a organocatalitzadors, en un sistema monofàsic a 65°C. Al final de les reaccions, disminuint la temperatura del sistema, les fosfines precipiten facilitant la separació dels productes de la reacció i possibilitant la recuperació del catalitzador per dur a terme reaccions de reciclatge.

### 2.1.2. Catàlisi bifàsica amb líquids iònics

Els líquids iònics són compostos iònics amb punts de fusió baixos ( $T_{\text{fusió}} < 100$  °C). La majoria d'aquests compostos estan formats per cations orgànics i anions inorgànics. La figura I.4 mostra els principals cations i anions que componen els líquids iònics més estudiats com a dissolvents en síntesi i catàlisi.<sup>21</sup>

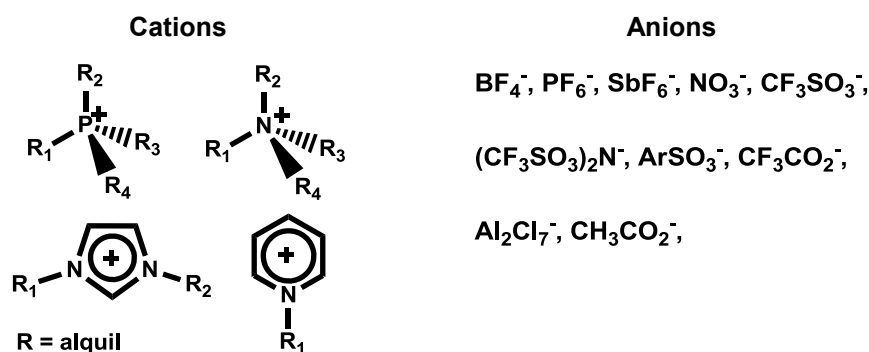


Figura I.4. Cations i anions dels líquids iònics més comuns

<sup>14</sup> Kling, R.; Sinou, D.; Pozzi, G.; Choplin, A.; Quignard, F.; Busch, S.; Kainz, S.; Koch, D.; Leitner, W., *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 9439.

<sup>15</sup> Rutherford, D.; Juliette, J.J.; Rocaboy, C.; Horváth, I.T.; Gladysz, J.A., *Catal. Today*, **1998**, 42, 381.

<sup>16</sup> Horváth, I.T.; Kiss, G.; Cook, R.A.; Bond, J.E.; Stevens, P.A.; Rabai, J.; Mozeleski, E.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 3133.

<sup>17</sup> Foster, D. F.; Adams, D.J.; Gudmunsen, D.; Stuart, A.M.; Hope, E.G.; Cole-Hamilton, D.J., *Chem. Commun.*, **2002**, 702.

<sup>18</sup> Horváth, I.T.; Rabai, J., *Science*, **1994**, 266, 72.

<sup>19</sup> Sheldon, R.A., *Green Chem.*, **2005**, 7, 267.

<sup>20</sup> Wende, M.; Gladysz, J.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 5861.

<sup>21</sup> Wasserscheid, P.; Keim, W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 3772.



La temperatura de fusió i les propietats físiques d'aquests líquids poden ser modulades pel grup alquilic dels cations o per l'estructura de l'anió. No obstant, presenten unes característiques comuns que els fan atractius per ser utilitzats com a dissolvents: tenen gran estabilitat tèrmica, la seva pressió de vapor és gairebé nul·la, són immiscibles amb gran varietat de dissolvents orgànics i són poc coordinants i molt polars. També és important destacar que els gasos com el H<sub>2</sub>, el CO o el O<sub>2</sub> presenten bona solubilitat en aquest tipus de dissolvents, afavorint el seu ús en reaccions de hidrogenació, carbonilació o oxidació, respectivament.

En catàlisi bifàsica, els líquids iònics derivats del catió 1,3-dialquilimidazole utilitzant anions poc coordinants són els més utilitzats, degut a la seva estabilitat a l'aire i vers la hidròlisi. Aquests líquids iònics han estat utilitzats en sistemes bifàsics en moltes reaccions catalítiques com hidrogenacions,<sup>22,23,24</sup> hidroformilacions,<sup>25,26,27</sup> oligomeritzacions,<sup>28</sup> polimeritzacions<sup>29</sup> o reaccions d'acoblament carboni – carboni.<sup>30</sup>

Per tal d'augmentar la solubilitat dels catalitzadors en aquests medis i així immobilitzar-los en el líquid iònic també és necessari l'ús de lligands especials. S'ha demostrat que l'ús de fosfines sulfonades elimina la pèrdua de rodi en la fase orgànica en reaccions d'hydroformilació bifàsica,<sup>31,32</sup> permetent el reciclatge del catalitzador en cicles posteriors. De la mateixa manera, s'han desenvolupat lligands que contenen fragments similars a l'estructura del líquid iònic.<sup>33,34</sup> Alguns d'aquests lligands estan representats a la figura I.5.

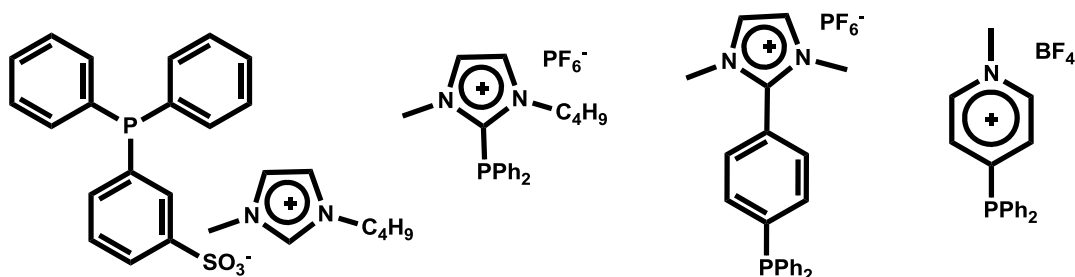


Figura I.5. Alguns lligands utilitzats en catàlisi bifàsica amb líquids iònics

<sup>22</sup> De Souza, R.F.; Rech, V.; Dupont, J., *Adv. Synth. Catal.*, **2002**, *344*, 153.

<sup>23</sup> MacLeod, S.; Rosso, R.J., *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, *345*, 568.

<sup>24</sup> Wolfson, A.; Vankelecom, I.F.J.; Jacobs, P.A., *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 3558.

<sup>25</sup> Chauvin, Y.; Mussmann, L.; Olivier, H., *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 2941.

<sup>26</sup> Haumann, M.; Riisager, A., *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 1474.

<sup>27</sup> Sharma, A.; Julcour Lebigue, C.; Deshpande, R.M.; Kelkar, A.A.; Delma, H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, *49*, 10698.

<sup>28</sup> Pei, L.; Liu, X.; Gao, H.; Wu, Q., *Appl. Organometal. Chem.*, **2009**, *23*, 455.

<sup>29</sup> Ding, S.; Radosz, M.; Shen, Y., *Macromolecules*, **2005**, *38*, 5921.

<sup>30</sup> Zou, G.; Wang, Z.; Zhu, J.; Tang, J.; He, M.Y., *J. Molec. Catal. A: Chem.*, **2003**, *206*, 193.

<sup>31</sup> Lin, Q.; Jiang, W.; Fu, H.; Chen, H.; Li, X., *Appl. Catal. A: General*, **2007**, *328*, 83.

<sup>32</sup> Mehnert, C.P.; Cook, R.A.; Dispenziere, N.C.; Mozeleski, E.J., *Polyhedron*, **2004**, *23*, 2679.

<sup>33</sup> Favre, F.; Olivier-Bourbigou, H.; Commereuc, D.; Saussine, L., *Chem. Commun.*, **2001**, 1360.

<sup>34</sup> Brauer, D.J.; Kottsieper, K.W.; Liek, C.; Stelzer, O.; Waffernschmidt, H.; Wasserscheid, P., *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *630*, 177.

En els darrers anys s'han començat a publicar treballs amb líquids iònics quirals,<sup>35</sup> permetent processos catalítics asimètrics sense utilitzar, en principi, catalitzadors homoquirals.<sup>36</sup> Aquest tipus de dissolvents confereixen quiralitat a l'entorn del centre metàl·lic en el que es produirà la reacció permetent la discriminació entre grups o cares enantiotòpiques. Com en la catàlisi asimètrica convencional, que utilitza catalitzadors enantiomèricament purs, aquesta estratègia permet una multiplicació de quiralitat ja que el dissolvent no es consumeix durant la reacció.

### 2.1.3. Catàlisi bifàsica amb aigua

La catàlisi bifàsica líquid–líquid amb aigua és el sistema més utilitzat en catàlisi bifàsica tant a nivell industrial com acadèmic.<sup>37</sup> L'aigua no és un dissolvent tòxic ni inflamable i és barat i assequible. A més, és un dissolvent excel·lent per dissoldre compostos iònics i alguns compostos covalents.

El procediment més comú per a generar catalitzadors hidrosolubles es basa en l'ús de lligands funcionalitzats amb grups polars. S'han desenvolupat gran quantitat de lligands per dur a terme catàlisi bifàsica aigua–dissolvent orgànic. Aquests es poden dividir en lligands iònics, lligands neutres i lligands ambifílics.

#### 2.1.3.1. Lligands iònics

L'estratègia més comú per preparar lligands hidrofílics es basa en la incorporació de grups iònics hidrosolubles en l'estructura de lligands hidròfobs coneguts.<sup>19,38,39,40</sup> Dins d'aquest tipus de lligands, les fosfines sulfonades són els lligands més comuns. A la figura 1.6 es troben derivats sulfonats de la fosfina hidròfoba trifenilfosfina (**PPh<sub>3</sub>**), àmpliament utilitzada en processos catalítics homogenis. Els mètodes d'obtenció, així com les propietats d'aquest tipus de lligands, es comentaran més endavant en aquesta introducció. A la figura 1.6 es troben representats alguns lligands sulfonats així com altres lligands iònics amb grups fosfonat o grups amònics quaternaris.

---

<sup>35</sup> Baudequin, C.; Brégeon, D.; Levillain, J.; Guillen, F.; Plaquevent, J.C.; Gaumont, A. C., *Tetrahedron: Assymetry*, **2005**, 16, 3921.

<sup>36</sup> Mukherjee, D.K.; Ghosh, N., *Catal. Commun.*, **2008**, 9, 40.

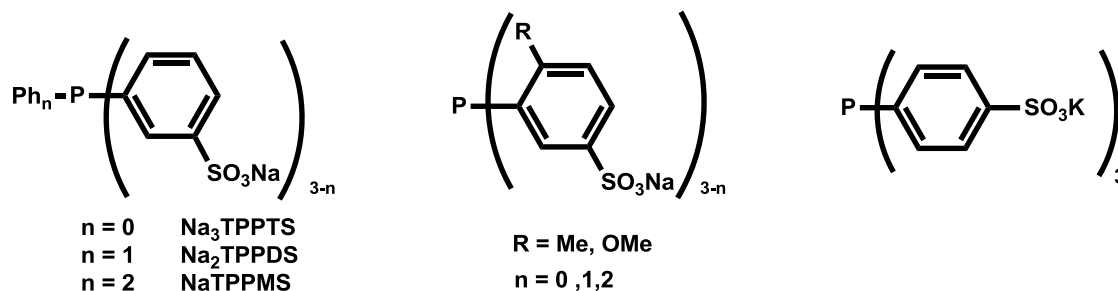
<sup>37</sup> Horváth, I. T.; Joó, F., *Aqueous Organometallic Chemistry and Catalysis*, Kluwer, Dordrecht, **1995**, ISBN: 0-7923-3703-4.

<sup>38</sup> Bruce, D. W.; Pinault, N., *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 241, 1.

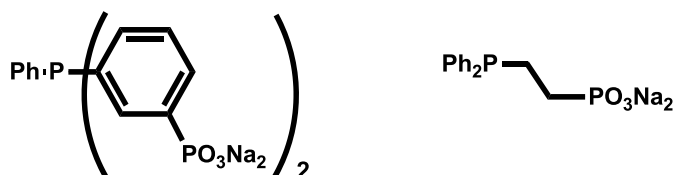
<sup>39</sup> Shaughnessy, K.H., *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 643.

<sup>40</sup> Joo, F.; Kathó, Á., *J. Molec. Catal. A: Chem.*, **1997**, 116, 3.

## A) Fosfines amb grups sulfonats



## B) Fosfines amb grups fosfonat



## C) Fosfines amb grups amònics quaternaris

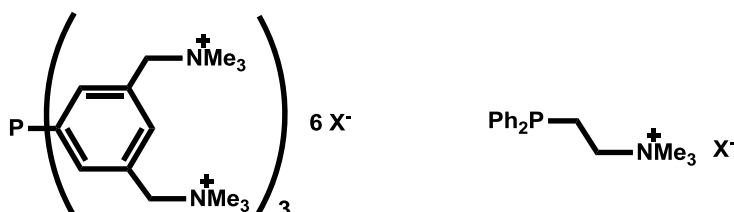


Figura I.6. Exemples de lligands iònics hidrosolubles

## 2.1.3.2. Lligands neutres

Es coneixen lligands neutres que presenten hidrosolubilitat tot i no tenir grups iònics en la seva estructura (figura I.7). El caràcter hidrofílic d'aquest tipus de lligands es degut a la presència de grups polars que poden formar ponts d'hidrogen amb l'aigua.

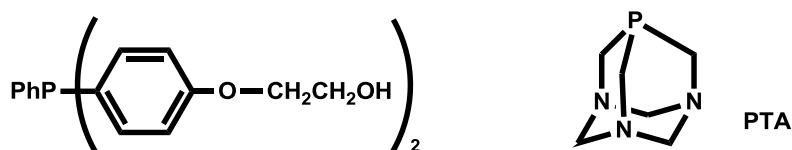


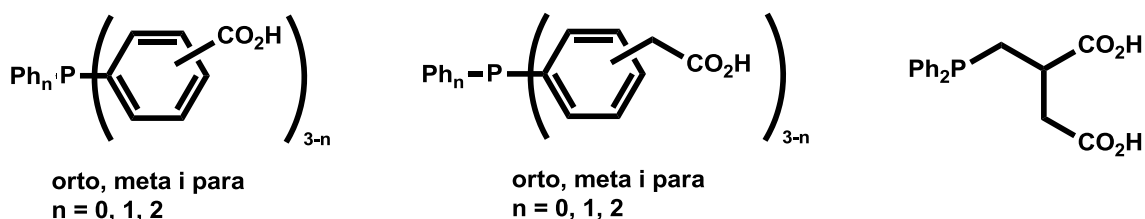
Figura I.7. Exemples de lligands neutres hidrosolubles

## 2.1.3.3. Lligands ambifílics

Un altre tipus de lligands utilitzat en catàlisi en medi aquós són els lligands amb caràcter ambifílic. Alguns exemples d'aquest tipus de lligands amb grups carboxílics o grups amina es troben representats a la figura I.8. Aquests lligands presenten solubilitat en

medi aquós aplicant una variació del pH del medi gràcies a la formació d'espècies carboxilades o amòniques.<sup>41</sup> Les propietats especials d'aquests lligands permeten dur a terme reaccions catalítiques bifàsiques líquid-líquid si s'utilitza la seva forma iònica o reaccions catalítiques homogènies en dissolvents orgànics convencionals utilitzant la forma neutra dels lligands. En aquest últim cas, és possible separar el catalitzador dels productes de la reacció mitjançant processos de transferència de fase a través d'un canvi de pH del medi.

#### A) Lligands amb grups carboxílics



#### B) Lligands amb grups amina

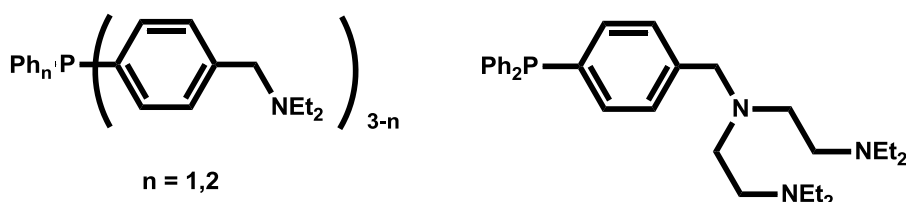


Figura I.8. Exemples de lligands ambifílics

La catàlisi bifàsica líquid – líquid amb aigua s'ha dut a terme en nombroses reaccions catalítiques. Els pioners en desenvolupar aquests sistemes van ser Joo i col·laboradors en reaccions de hidrogenació,<sup>42,43</sup> i Kuntz en hidroformilació.<sup>44</sup> El desenvolupament, entre d'altres, de nous lligands hidrosolubles i ambifílics ha incrementat el nombre de publicacions referents tant a la hidrogenació bifàsica amb aigua,<sup>45,46</sup> com a la hidroformilació.<sup>47,48,49,50</sup> A més, s'han desenvolupat altres reaccions amb aquests tipus

<sup>41</sup> Buhling, A.; Elgersma, J.W.; Nkrumah, S.; Kamer, P.C.J.; van Leeuwen, P.W.N.M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 2143.

<sup>42</sup> Joo, F.; Beck, M.T., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1975**, 2, 257.

<sup>43</sup> Joo, F.; Toth, Z., *J. Mol. Catal.*, **1980**, 8, 369.

<sup>44</sup> Kuntz, E.G., *Chemtech*, **1987**, 17, 570.

<sup>45</sup> Baricelli, P.J.; Ascanio, T.; Lujano, E.; Melean, L.G.; Bastidas, L.J.; Rosales, M., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**, 278, 107.

<sup>46</sup> Udvardy, A.; Kathó, Á., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2008**, 1, 81.

<sup>47</sup> Baricelli, P.J.; Segovia, K.; Lujan, E.; Modroño-Alonso, M.; López-Linares, F.; Sánchez-Delgado, R.A., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, 252, 70.

<sup>48</sup> Fu, H.; Li, M.; Chen, J.; Zhang, R.; Weidong, J.; Yuan, M.; Chen, H.; Li, X., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2008**, 292, 21.

<sup>49</sup> Wang, X.; Fu, H.Y.; Li, X.; Chen, H., *Catal. Commun.*, **2004**, 5, 739.

<sup>50</sup> Jiang, N.; Li, C.-J., "Catalytic Reactions of Industrial Importance in Aqueous Media" a *Environmental Catalysis*, Grassian, V.H., Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2005**, ISBN 978-1-57444-462-9.

de sistemes com per exemple els acoblaments carboni-carboni<sup>51,52,53</sup> o les reaccions de telomerització.<sup>54,55</sup>

#### 2.1.4. Catàlisi bifàsica amb fluids supercrítics

Amb l'objectiu de disminuir l'ús de dissolvents orgànics per obtenir processos sintètics més sostenibles, s'han desenvolupat mètodes per utilitzar els fluids supercrítics com a medi de reacció, en especial el CO<sub>2</sub> degut a les condicions crítiques relativament suaus d'aquest (P<sub>C</sub> = 73.8 bar, T<sub>C</sub> = 31.1°C).

En catàlisi, el CO<sub>2</sub> supercrític s'ha utilitzat com a dissolvent de reaccions en processos totalment homogenis o en processos bifàsics combinats amb els dissolvents descrits en els apartats anteriors.

Un dels sistemes bifàsics més utilitzats consisteix en processos bifàsics utilitzant líquids iònics per immobilitzar el catalitzador i CO<sub>2</sub> supercrític per dissoldre i extreure els reactius i productes.<sup>56</sup> Aquest sistema s'ha desenvolupat en reaccions de hidroformilació,<sup>57,58</sup> de hidroviniació<sup>59</sup> o d'oxidació.<sup>60</sup>

El sistema bifàsic CO<sub>2</sub> – aigua utilitzant catalitzadors hidrosolubles s'ha dut a terme en reaccions de hidrogenacions,<sup>61</sup> d'acoblament carboni – carboni,<sup>62</sup> entre d'altres.

El principal avantatge d'utilitzar CO<sub>2</sub> supercrític resideix en la seva facilitat de separació dels productes de reacció per la simple reducció de pressió.

## 2.2. CATÀLISI BIFÀSICA SUPORTADA

Existeixen altres mètodes per tal de separar el catalitzador i reutilitzar-lo en posteriors reaccions. Aquests sistemes es basen en l'ancoratge d'un catalitzador metàl·lic molecular sobre un suport. Es poden diferenciar dos tipus de processos catalítics

<sup>51</sup> Bhanage, B.M.; Arai, M., *Catal. Rev.*, **2001**, *43*, 315.

<sup>52</sup> Azoui, H.; Bacsko, K.; Cassel, S.; Larpent, C., *Green Chem.*, **2008**, *10*, 1197.

<sup>53</sup> Li, C.-J., *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 3095.

<sup>54</sup> Behr, A.; Urschey, M., *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, *345*, 1242.

<sup>55</sup> Behr, A.; Urschey, M.; Brehme, V.A., *Green Chem.*, **2003**, *5*, 198.

<sup>56</sup> Jutz, F.; Andanson, J.-M.; Baiker, A., *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 322.

<sup>57</sup> Webb, P.B.; Kunene, T.E.; Cole-Hamilton, D.J.; *Green Chem.*, **2005**, *7*, 373.

<sup>58</sup> Webb, P.B.; Sellin, M.F.; Kunene, T.E.; Williamson, S.; Slawin, A.M.Z.; Cole-Hamilton, D.J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 15577.

<sup>59</sup> Bösmann, A.; Francio, G.; Janssen, E.; Solinas, M.; Leitner, W.; Wasserscheid, P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2697.

<sup>60</sup> Hou, Z.; Han, B.; Gao, L.; Jiang, T.; Liu, Z.; Chang, Y.; Zhang, Z.; He, J., *New J. Chem.*, **2002**, *26*, 1246.

<sup>61</sup> Bhanage, B.M.; Ikushima, Y.; Shirai, M.; Arai, M., *Chem. Commun.*, **1999**, 1277.

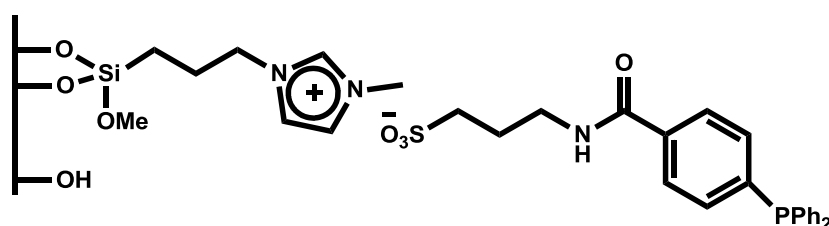
<sup>62</sup> Bhanage, B.M.; Ikushima, Y.; Shirai, M.; Arai, M., *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 6427.

suportats, segons si el suport on el catalitzador és ancorat és directament un sòlid o si és una fase líquida dispersada sobre un suport sòlid.

### 2.2.1. Catalitzadors suportats en sòlids funcionalitzats

Els lligands poden ser ancorats a materials sòlids com òxids inorgànics (normalment sílice) o polímers insolubles en el medi de reacció.<sup>63,64</sup> Si la interacció entre el lligand i el suport és covalent el sistema és més robust a les condicions catalítiques que quan el lligand es troba ancorat per interaccions iòniques. A la figura I.9 es troben representats dos lligands fosfina ancorats a sílica mitjançant dos tipus d'interacció.

A)



B)

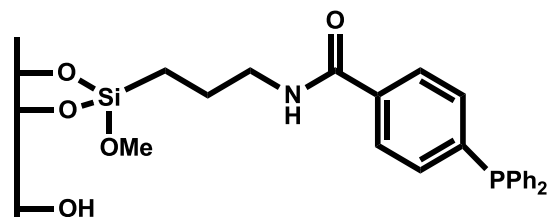


Figura I.9. Lligands fosfina ancorats a sílica mitjançant A) interacció iònica<sup>65</sup> o B) enllaç covalent<sup>66</sup>

S'han desenvolupat metodologies per a ancorar catalitzadors en polímers o dendrímers solubles en el medi de reacció. Les activitats i les velocitats d'aquests sistemes són comparables a sistemes homogenis amb lligands equivalents ja que el catalitzador té una estructura pràcticament equivalent al processos homogenis i, a més, els centres actius es troben homogèniament repartits. Com en el cas anterior, la pèrdua de catalitzador associada al procés d'ultrafiltració necessari per separar i recuperar el catalitzador continua sent el principal problema associat a aquests processos.

<sup>63</sup> Cole-Hamilton, D.J., *Science*, **2003**, 299, 1702.

<sup>64</sup> Choplin, A.; Quignard, F., *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 178, 1679.

<sup>65</sup> Wang, L.; Dehe, D.; Philippi, T.; Seifert, A.; Ernst, S.; Zhou, Z.; Hartman, M.; Taylor, R.N.K.; Singh, A.P.; Jia, M.; Thiel, W.R., *Catal. Sci. Technol.*, **2012**, 2, 1188.

<sup>66</sup> Wang, L.; Reis, A.; Seifert, A.; Philippi, T.; Ernst, S.; Jia, M.; Thiel, W.R., *Dalton Trans.*, **2009**, 3315.

## 2.2.2. Catalitzadors suportats en una fase líquida

En aquests sistemes els catalitzadors s'immobilitzen en una fase líquida dispersada sobre un sòlid amb elevada àrea superficial formant un film que està en contacte amb la fase orgànica on es troben dissolts els reactius. La reacció catalítica es dona, com en els processos bifàsics descrits anteriorment, en la interfase o en la fase on es troba dissolt el catalitzador, depenent de la transferència de massa. L'esquema general d'aquests processos es troba representat a la figura I.10.

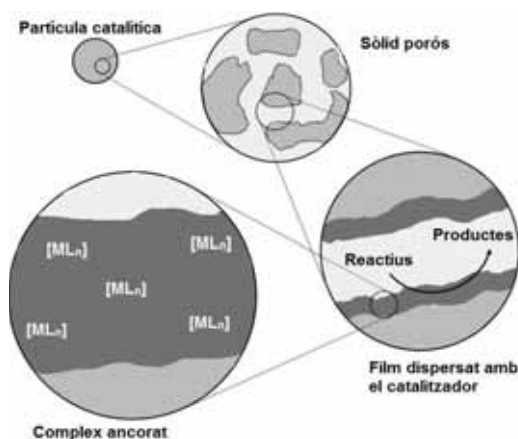


Figura I.10. Catàlisi bifàsica líquid – líquid suportada

Les tècniques més habituals es basen en catalitzadors dissolts en dissolucions aquoses (SAP: *Supported Aqueous Phase*) o en líquids iònics (SILP: *Supported Ionic Liquid Phase*) utilitzant els lligands convenients, dispersades sobre sòlids porosos, normalment sílica.

La tècnica SAP s'ha aplicat en reaccions de hidroformilació,<sup>67</sup> alquilació al·lílica<sup>68</sup> i hidrogenació<sup>69</sup> entre altres, donant lloc a sistemes amb una activitat i selectivitat comparable als sistemes homogenis. Més recentment, s'estan desenvolupant reaccions de hidroformilació<sup>70,71,72,73</sup> i de hidrogenació<sup>74</sup> basades en la tècnica SILP. La dispersió del líquid iònic sobre un suport porós permet l'ús de menors quantitats de dissolvents iònics, disminuint els costos del procés.

<sup>67</sup> Li, Z.; Peng, Q.; Yuan, Y., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2003**, 239, 79.

<sup>68</sup> Choplin, A.; Dos Santos, S.; Quignard, F.; Sigismondi, S.; Sinou, D., *Catal. Today*, **1998**, 42, 471.

<sup>69</sup> Nuithitikul, K.; Winterbottom, J.M., *Chem. Eng. Sci.*, **2006**, 61, 5944.

<sup>70</sup> Riisager, A.; Fehrmann, R.; Haumann, M.; Wasserscheid, P., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 695.

<sup>71</sup> Joni, J.; Haumann, M.; Wasserscheid, P., *Adv. Synth. Catal.*, **2009**, 351, 423.

<sup>72</sup> Haumann, M.; Jakuttis, M.; Werner, S.; Wasserscheid, P., *J. Catal.*, **2009**, 263, 321.

<sup>73</sup> Panda, A.G.; Bhor, M.D.; Jagtap, S.R.; Bhanage, B.M., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2009**, 347, 142.

<sup>74</sup> Panda, A.G.; Jagtap, S.R.; Nandurkar, N.S.; Bhanage, B.M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, 47, 969.

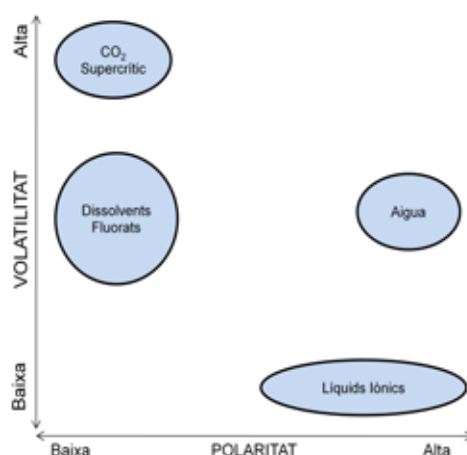
## 2.3. AVANTATGES I LIMITACIONS DELS SISTEMES CATALÍTICS BIFÀSICS

En primer lloc cal comentar que tot i que molts dels processos bifàsics descrits anteriorment impliquen també l'ús de dissolvents orgànics, aquests en conjunt són més nets ja que estalvien processos de separació del catalitzador que representen un cost energètic i la producció de residus.

Tot i la possibilitat, en molts casos, de reciclar el catalitzador i separar fàcilment els productes de molts processos catalítics mitjançant els sistemes catalítics bifàsics, aquests presenten també una sèrie de limitacions que es comentaran a continuació.

### 2.3.1. Limitacions de la catàlisi bifàsica líquid - líquid

Les característiques intrínseques dels dissolvents alternatius utilitzats en els sistemes catalítics bifàsics líquid-líquid són un factor limitant en aquest tipus de processos. La polaritat i la volatilitat del medi de la reacció permet decidir l'aplicabilitat dels diferents dissolvents en les reaccions catalítiques, així com el disseny dels lligands adequats per immobilitzar els catalitzadors en aquests medis.<sup>75</sup> La figura I.11 indica esquemàticament aquests paràmetres per als dissolvents alternatius comentats anteriorment, on es pot observar, per exemple, com el CO<sub>2</sub> i els líquids iònics tenen propietats oposades. És important destacar que tant l'aigua com els líquids iònics tenen una polaritat alta, la qual cosa fa que molts lligands dissenyats per immobilitzar els catalitzadors en medi aquós també siguin capaços de dissoldre i immobilitzar-los en els líquids iònics.



**Figura I.11. Polaritat i volatilitat dels dissolvents alternatius per dur a terme reaccions catalítiques bifàsiques líquid - líquid**

Tot i que l'aigua és el dissolvent alternatiu més barat i assequible, s'ha de tenir en compte que aquest dissolvent és molt polar, pròtic i coordinant, reacciona amb alguns

<sup>75</sup> Clark, J.H.; Tavener, S.J., *Org. Proc. Res. Dev.*, **2007**, 11, 149.



complexos organometàl·lics i substrats orgànics, dissol poc molts gasos i substàncies orgàniques i genera emulsions que poden dificultar els processos de separació. No obstant, l'avantatge de l'aigua en termes de cost i impacte mediambiental respecte als altres dissolvents esmentats, ha fet que es desenvolupin processos que minimitzin aquests inconvenients.

### 2.3.2. Limitacions de la catàlisi bifàsica suportada

El principal problema dels processos catalítics suportats és la pèrdua de catalitzador durant el procés de filtració i recuperació d'aquest. Sovint, els enllaços entre els lligands i els metalls es trenquen i es tornen a formar durant el cicle catalític i això pot provocar que el catalitzador es dissolgui en el medi de reacció desprenent-se del suport i disminuint l'activitat del catalitzador en cicles posteriors. Aquest procés, anomenat lixiviació (*leaching*), es pot disminuir encapsulant el catalitzador en els porus de zeolites o sòlids mesoporosos.

## 2.4. PROCESSOS INDUSTRIALS BIFÀSICS

Tot i les limitacions esmentades anteriorment, la catàlisi bifàsica amb aigua és el procés bifàsic líquid-líquid més aplicat actualment en processos catalítics industrials. Els processos més importants són reaccions de carbonilació i acoblaments carboni-carboni, alguns dels quals es troben descrits a continuació.

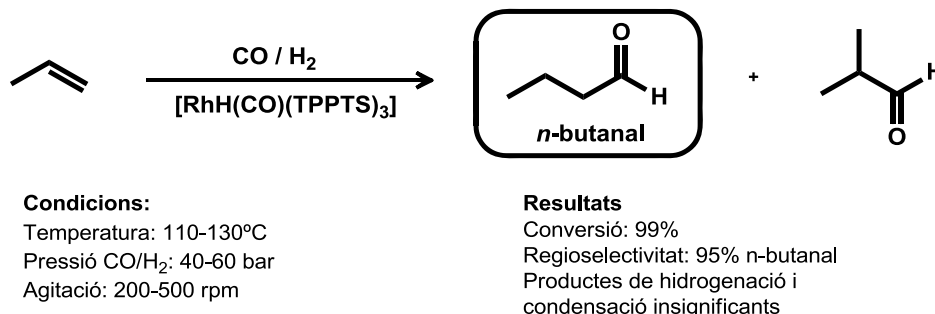
### 2.4.1. Carbonilacions

#### 2.4.1.1. Procés *Ruhrchemie-Rhône Poulenc* de hidroformilació de *n*-propè

Al 1982 *Ruhrchemie-Rhône Poulenc* (actualment *Celanese AG*) va desenvolupar un procés en continu de hidroformilació bifàsica aquosa basat en els treballs realitzats per Kuntz que van ser patentats per *Rhône Poulenc*.<sup>76</sup> El sistema utilitza el lligand **TPPTS** (trifenilfosfina trisulfonada) que té una elevada solubilitat en aigua. Així, els complexos que forma aquest lligand amb el rodi són solubles en medi aquós, cosa que permet una fàcil separació dels productes de la reacció així com el reciclatge del catalitzador per reaccions posteriors.

<sup>76</sup> Kuntz, E.F.; Fr. Pat. 2.314.910, 1977, Rhône Poulenc.

El procés, resumit a l'esquema I.1, és operatiu des de 1984 i actualment produeix més de 800000 tones de *n*-butanal a l'any en cinc plantes.<sup>77,78</sup> La producció dels dos primers milions de tones de producte només va requerir l'ús de 2 Kg de rodi, gràcies al reciclatge del catalitzador.<sup>79</sup>



Esquema I.1.

Cal destacar que tot i que el procés presenta una elevada selectivitat i la possibilitat de reutilitzar el catalitzador, les elevades temperatures utilitzades afavoreixen l'oxidació de la fosfina. Per aquest motiu, és necessari treballar amb unes relacions de **TPPTS** respecte el rodi d'entre 50 i 100 i, a més, s'ha d'addicionar lligand **TPPTS** periòdicament per mantenir una relació mínima de lligand/catalitzador de 50 i així garantir l'estabilitat del catalitzador.

#### 2.4.1.2. Carbonilació bifàsica per l'obtenció d'àcids fenilacètics

Les reaccions de carbonilació d'halurs benzílics de manera bifàsica també s'han dut a terme per l'obtenció d'àcids fenilacètics (esquema I.2), que són intermedis sintètics importants de la indústria farmacèutica i de cosmètics i fragàncies. El procés convencional, que consta de dues etapes (obtenció del cianur de benzil a partir del clorur de benzil i hidròlisi del cianur), produeix gran quantitat de sals com a subproductes. El procés bifàsic minimitza la producció de sals a més de disminuir els costos dels reactius, ja que la ruta de carbonilació és més barata que la de cianació,<sup>80,81</sup>

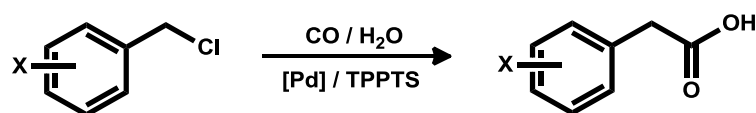
<sup>77</sup> Obrecht, L.; Kamer, P.C.J.; Laa, W., *Catal. Sci. Tech.*, **2012**, DOI: 10.1039/c2cy20538f.

<sup>78</sup> Rothenberg, G., "Heterogeneous Catalysis" a *Catalysis. Concepts and Green Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, p.159, ISBN 978-3-527-31824-7.

<sup>79</sup> Adams, D.J.; Dyson, P.J.; Tavener, S.J., "Industrial Applications of Alternative Solvents" a *Chemistry in Alternative Reaction Media*, John Wiley & Sons Ltd: Sussex, **2004**, p.224. ISBN: 0-471-49849-1.

<sup>80</sup> Cornils, B., *Org. Process Res. Dev.*, **1998**, *2*, 121.

<sup>81</sup> Cornils, B., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, *142*, 1.

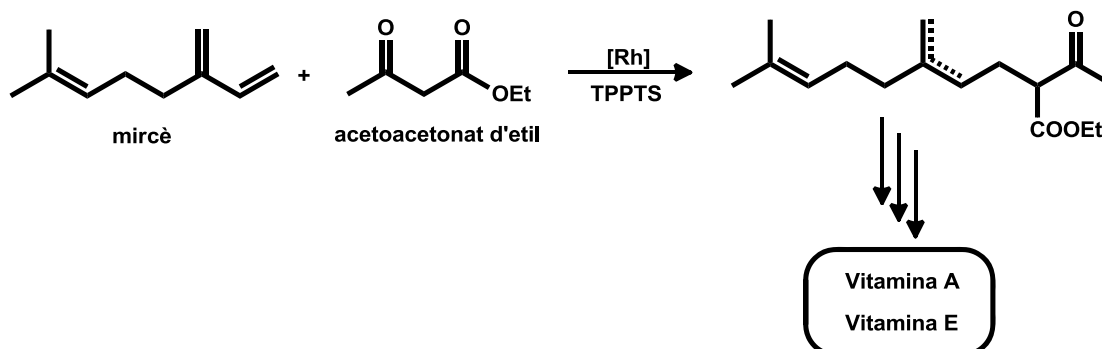


Esquema I.2.

## 2.4.2. Acoblaments carboni-carboni

### 2.4.2.1. Síntesis dels precursors de les vitamines A i E

La síntesi de precursors per la síntesi de la vitamina A i la vitamina E mitjançant una etapa d'acoblament carboni-carboni és un altre procés catalític bifàsic desenvolupat per *Rhône Poulenc*, però que avui en dia s'aplica en petita escala (esquema I.3).<sup>79,82</sup> Aquest sistema catalitzat per rodi també utilitza la **TPPTS** com a lligand per immobilitzar el catalitzador en la fase aquosa, permetent una fàcil separació dels productes per decantació i un reciclatge del catalitzador.



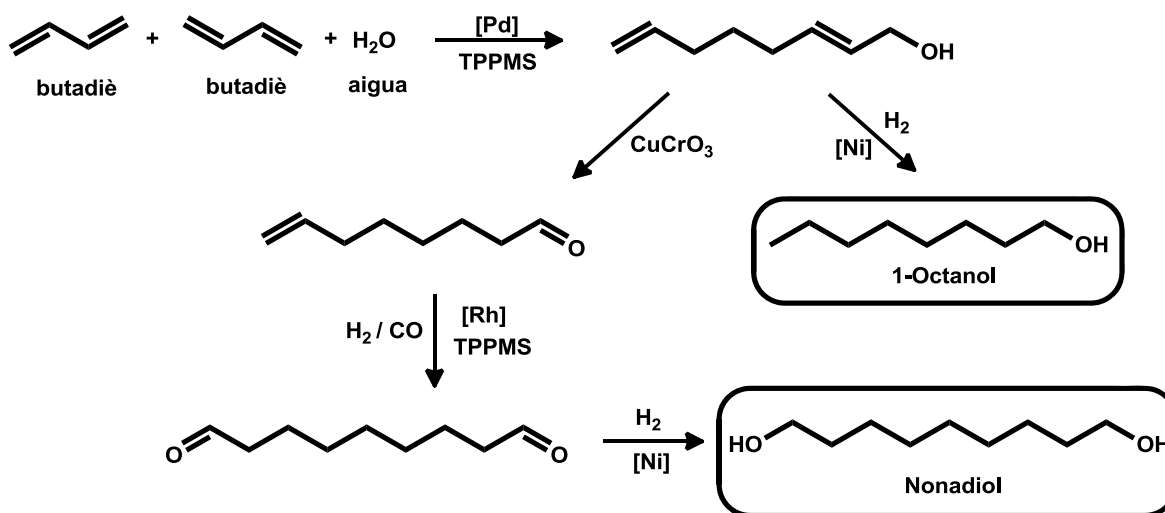
Esquema I.3.

### 2.4.2.2. Hidrodimerització de butadiè

La reacció de telomerització del butadiè amb aigua, la hidrodimerització, és un altre procés industrial bifàsic desenvolupat per *Kuraray*.<sup>83</sup> La reacció de hidrodimerització està catalitzada per un complex de pal·ladi modificat amb la sal lítica del lligand **TPPMS**. El 2,7-octadiè-1-ol, producte de la reacció, pot ser fàcilment hidrogenat per obtenir el 1-octanol que s'utilitza com a plastificant, tot i que no és l'únic producte valuós. El nonadiol pot ser sintetitzat a partir de la hidrogenació i deshidrogenació de l'intermedi 2,7-octadiè-1-ol, posterior hidroformilació del 7-octenal de forma bifàsica i reducció del nonadialdehid (esquema I.4).<sup>77,80,81</sup>

<sup>82</sup> Mercier, C.; Chabardes, P., *Pure Appl. Chem.*, **1994**, 66, 1509.

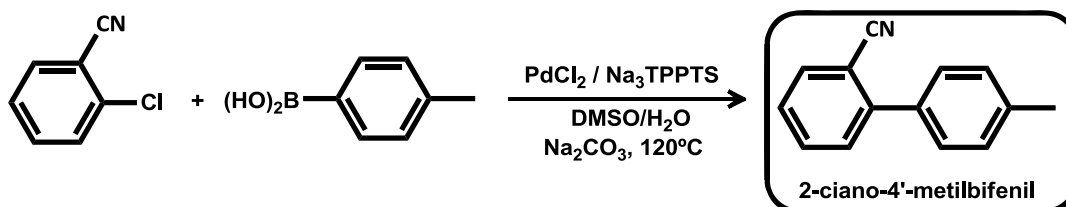
<sup>83</sup> Tokitoh, Y.; Yoshimura, N., US 5057631, **1992**, Kuraray Co., Ltd.



Esquema I.4.

### 2.4.2.3. Acoblaments de Suzuki

La síntesi de l'intermedi de productes farmacèutics 2-ciano-4'-metilbifenil mitjançant un acoblament de tipus Suzuki en condicions bifàsiques va ser desenvolupat per *Hoechst* al 1997 (esquema I.5).<sup>84</sup> Aquest procés representa un gran avanç respecte els processos convencionals, no només per la possibilitat de separar el catalitzador del productes final, sinó també per l'ús de reactius cloroderivats, molt més econòmicament assequibles que els seus homòlegs bromo o iododerivats.



Esquema I.5.

## 3. FOSFINES SULFONADES

Les fosfines sulfonades constitueixen el grup de lligands hidrofílics més utilitzat en les reaccions catalítiques bifàsiques, concretament en medi aquós o en líquids iònics. Es coneixen gran quantitat de fosfines sulfonades amb característiques estèriques i electròniques diferents. L'interès per aquest tipus de lligands recau, principalment, al

<sup>84</sup> Steffen, H.; Kleiner, H.-J., DE 19527118 (A1), 1997, Hoechst AG.

desenvolupament de mètodes sintètics ben establerts per obtenir aquest tipus de lligands i a l'ampli interval de pH en què el grup sulfonat es troba en forma iònica, la qual cosa incrementa la seva solubilitat en aigua i la seva insolubilitat en dissolvents orgànics. A més, els grups sulfonats no interaccionen significativament amb els metalls de transició tous, com el Pd, Pt, Rh, Ir, etc., que es troben entre els metalls més emprats en catàlisi homogènia. Això permet modular les propietats estereoelectròniques mitjançant altres substituents de l'àtom de fòsfor donador.

### 3.1. CLASSIFICACIÓ

La classificació de les fosfines sulfonades es pot dur a terme de diferents maneres. No obstant, en aquest treball, es classificaran en dos grups: les que contenen el grup sulfonat en un fragment arílic i aquelles en les que aquest grup es troba en un fragment alquílic.

#### 3.1.1. Fosfines Aríliques Sulfonades

Les monofosfines aríliques sulfonades són el grup de lligands sulfonats més nombrós. La **TPPMS** va ser la primera fosfina sulfonada sintetitzada per Ahrland i col·laboradors l'any 1958,<sup>85</sup> però no va ser fins als anys 70, amb el desenvolupament de la **TPPTS** com a lligand en el procés de hidroformilació desenvolupat per *Ruhrchemie–Rhône Poulenc*, que es va despertar l'interès per l'obtenció de fosfines hidrosolubles. Actualment es coneixen gran quantitat de monofosfines aríliques sulfonades, la majoria de les quals són derivats de la trifenilfosfina, és a dir, contenen tres fenils directament units a l'àtom de fòsfor. Així, es coneixen les trifenilfosfines sulfonades en posicions *orto*, *meta* i *para* respecte l'àtom de fòsfor, amb diferent grau de sulfonació. També s'han sintetitzat fosfines amb diferents substituents en els anells aromàtics que contenen els grups sulfonats o alquildiarilfosfines, que modifiquen les propietats estèriques i electròniques d'aquestes. A la figura I.12 es troben representades algunes monofosfines sulfonades àmpliament estudiades en processos catalítics bifàsics.

---

<sup>85</sup> Ahrland, S.; Chatt, J.; Davies, N. R.; Williams, A. A., *J. Chem. Soc.*, **1958**, 276.

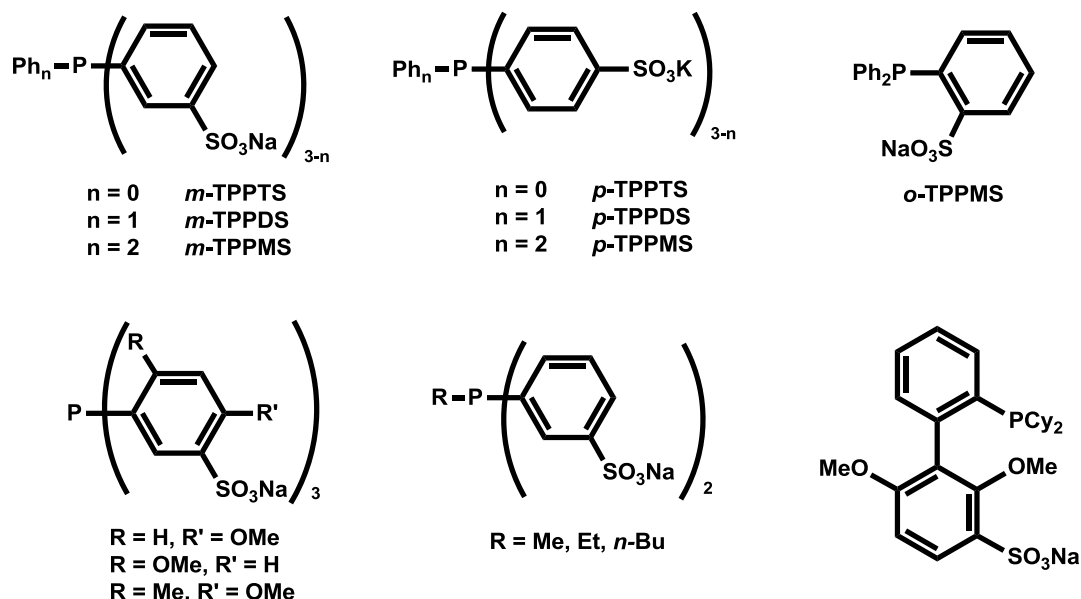


Figura I.12. Monofosfines Aríliques Sulfonades

Com és conegut, algunes difosfines quelatants milloren l'activitat i la selectivitat d'algunes reaccions catalítiques. Per aquest motiu, s'han desenvolupat derivats sulfonats de fosfines quelatants hidròfobes àmpliament estudiades en processos catalítics homogenis. A la figura I.13 es troben representades les estructures dels derivats sulfonats de les fosfines 1,2-bis(difenilfosfino)benzè, dppe, dppp, dppb i xantphos.<sup>86,87,88</sup>

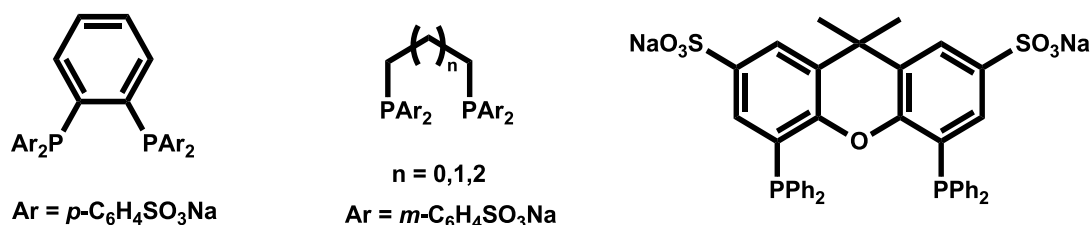


Figura I.13. Difosfines Aríliques Sulfonades

Per últim, cal destacar que també s'han desenvolupat fosfines sulfonades quirals per dur a terme reaccions de catàlisi asimètrica en processos bifàsics. A la figura I.14 es troben tres dels lligands quirals sulfonats més utilitzats en aquest tipus de processos.<sup>89,90,91</sup>

<sup>86</sup> Lecomte, L.; Sinou, D., *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **1990**, 53, 239.

<sup>87</sup> Bartik, T.; Bunn, B.B.; Bartik, B.; Hanson, B.E., *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 164.

<sup>88</sup> Goedheijt, M.S.; Kamer, P.C.J.; van Leeuwen, P.W.N.M., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1998**, 134, 243.

<sup>89</sup> Wan, K.; Davis, M.E., *Tetrahedron-Assymetr.*, **1993**, 4, 2461.

<sup>90</sup> Herrmann, W.A.; Albanese, G.P.; Manetsberger, R.B.; Lappe, P.; Bahrmann, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 811.

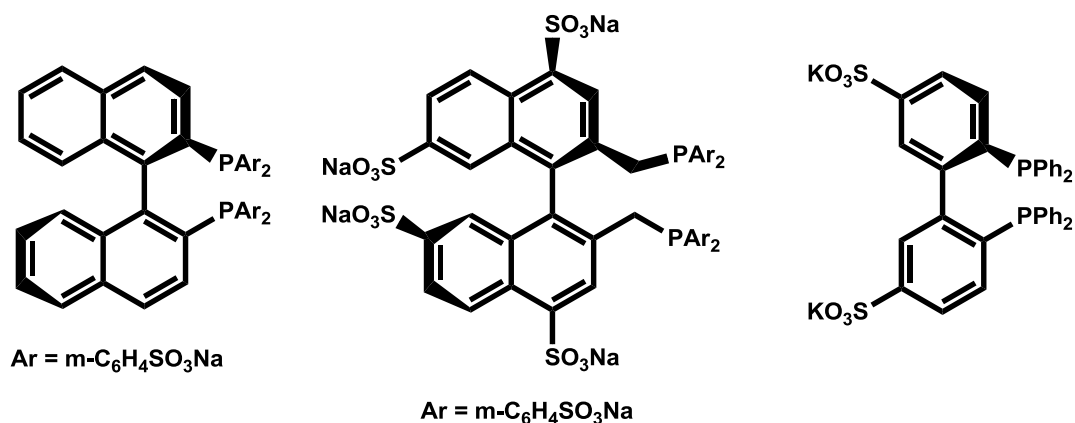


Figura I.14. Fosfines Aríliques Sulfonades Quirals

### 3.1.2. Fosfines Alquíliques Sulfonades

Tot i que la majoria de les fosfines sulfonades contenen els grups sulfonats en posicions aríliques, també s'han desenvolupat procediments per obtenir monofosfines o difosfines amb els grups sulfonats en les posicions alquíliques, algunes de les quals es troben representades a la figura I.15. La longitud de la cadena alquílica té un efecte en la solubilitat d'aquests lligands en aigua i en la seva disposició en dissolució. Aquests lligands, juntament amb alguns lligands sulfonats arílics, poden actuar com a tensioactius ja que contenen una part hidròfoba i una part hidròfila en la seva estructura. La formació de micel·les o vesícules en dissolució aquosa pot produir un efecte positiu en l'activitat de diferents reaccions catalítiques bifàsiques líquid-líquid en medi aquós i dissolvent orgànic. Aquestes estructures supramoleculares poden augmentar la interfase de les reaccions o ajudar a solubilitzar els substrats en la fase aquosa, on es troba dissolt el catalitzador.

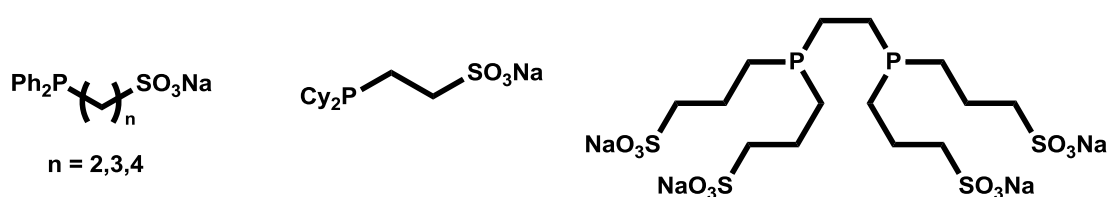


Figura I.15. Fosfines Alquíliques Sulfonades

### 3.2. MÈTODES D'OBTENCIÓ

En aquest apartat es descriuran els mètodes sintètics més utilitzats per obtenir fosfines sulfonades, així com els mètodes de separació d'aquestes dels òxids de fosfina que s'hagin pogut produir durant el procés de síntesi o de purificació dels lligands.

<sup>91</sup> Herd, O.; Hoff, D.; Kottsieper, K.W.; Liek, C.; Wenz, K.; Stelzer, O.; Sheldrick, W.S., *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 5034.

### 3.2.1. Substitució electrofílica aromàtica

La gran majoria de fosfines sulfonades es sintetitzen mitjançant una reacció de sulfonació de les corresponents fosfines hidròfobes. La primera reacció de substitució electrofílica aromàtica per la preparació de fosfines sulfonades va ser desenvolupada per Ahrland i col·laboradors al 1958 per a l'obtenció de la **TPPMS**.<sup>85</sup> Aquesta metodologia comporta l'ús de SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com a agent sulfonant (o simplement H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> si la reacció es troba afavorida per la presència de substituents activadors de la substitució electrofílica aromàtica) seguida de la neutralització posterior amb hidròxids metàl·lics. Si la sulfonació es dona en anells aromàtics directament units a l'àtom de fòsfor de la fosfina s'obtenen selectivament els lligands amb el grup sulfonat en posició *meta* respecte el fòsfor, degut a l'orientació provocada pel fòsfor protonat, format en les condicions de la reacció (esquema I.6.A). A més, aquest grup desactiva la reacció de substitució, per la qual cosa són necessàries condicions dràstiques que poden afavorir la formació de productes d'oxidació.

La reacció de sulfonació de fosfines amb diferents anells aromàtics susceptibles a sulfonar-se pot donar lloc a productes polisulfonats, per tant, és necessari un control rigorós de les reaccions per tal d'obtenir selectivament els productes desitjats.

### 3.2.2. Substitucions nucleofíliques

S'han desenvolupat tres tipus principals de substitucions nucleofíliques per obtenir fosfines sulfonades que es descriuran breument a continuació.

La substitució nucleofílica aromàtica de fosfurs sobre fluoroderivats aromàtics amb grups sulfonats representa una alternativa a la sulfonació quan es pretén la síntesi de fosfines aríliques amb els grups sulfonats en posicions *para* o *orto* (esquema I.6.B).<sup>92</sup> La síntesi dels derivats sulfonats del fluorobenzè es pot dur a terme mitjançant una sulfonació, obtenint selectivament els compostos amb grups sulfonats en posicions *orto* o *para* degut a l'orientació del fluor. A més, d'aquesta manera es poden evitar els problemes derivats de l'oxidació de l'àtom de fòsfor. Cal destacar que, amb aquesta metodologia, és possible l'obtenció de compostos amb més d'un grup sulfonat en el mateix anell aromàtic de la fosfina,<sup>93</sup> contràriament al que passa amb les reaccions de sulfonació, on la incorporació d'un grup sulfonat desactiva la substitució electrofílica en el mateix anell.

---

<sup>92</sup> Herd, O.; Langhans, K.P.; Stelzer, O.; Weferling, N.; Sheldrick, W.S., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 1058.

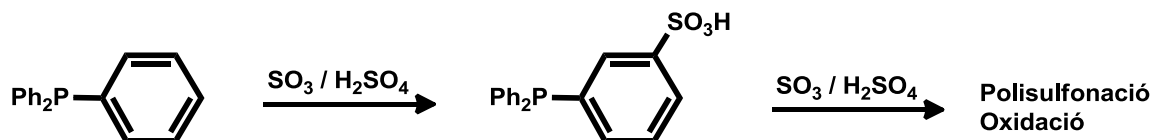
<sup>93</sup> Bitterer, F.; Herd, O.; Hessler, A.; Kühnel, M.; Rettig, K.; Stelzer, O.; Sheldrick, W.S.; Nagel, S.; Rösch, N., *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 4103.



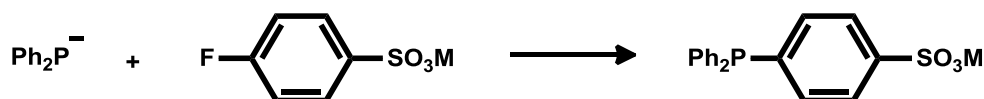
Per tal de sintetitzar les fosfines amb els grups sulfonats en posicions alquílques s'han dut a terme reaccions de substitució nucleofílica de fosfurs sobre bromoderivats alquílcs sulfonats (esquema I.6.C) o sobre èsters sulfònics cíclics.<sup>94</sup>

Finalment, també és possible dur a terme una substitució nucleofílica per obtenir fosfines sulfonades a partir de la litiació de compostos arílics sulfonats i posterior acoblament amb clorofosfines (esquema I.6.D).

#### A) Substitució Electrofílica Aromàtica



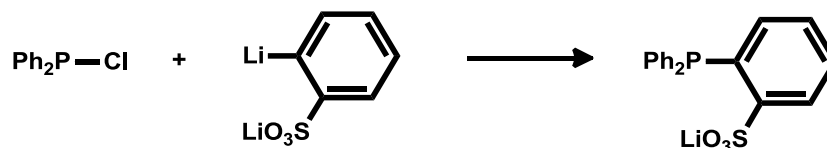
#### B) Substitució nucleofílica aromàtica



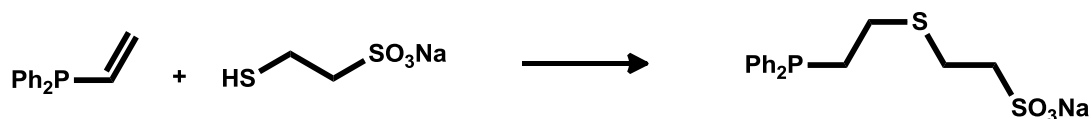
#### C) Substitució nucleofílica de bromoderivats alquílcs sulfonats amb fosfurs



#### D) Substitució nucleofílica sobre clorofosfines



#### E) Reaccions d'addició



Esquema I.6.

### 3.2.3. Reaccions d'addició

La reaccions d'addició de Michael de fosfines secundàries sobre olefines conjugades amb grups sulfonats representa una altra ruta sintètica per l'obtenció de fosfines terciàries amb grups sulfonats.<sup>95</sup> De la mateixa manera, es poden dur a terme reaccions

<sup>94</sup> Paetzold, E.; Kinting, A.; Oehme, G. *J. Prakt. Chem.* **1987**, 329, 725.

<sup>95</sup> Lavenot, L.; Bortoletto, M.H.; Roucoux, A.; Larpent, C.; Patin, H., *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 509, 9.

d'addició de fragments alquílics sulfonats sobre fosfines amb substituents vinílics (equema I.6.E).<sup>96</sup>

A més dels mètodes descrits anteriorment s'han descrit altres metodologies menys comuns per sintetitzar fosfines sulfonades, com per exemple els acoblaments carboni-fòsfor catalitzats per complexos de pal·ladi.<sup>97</sup>

#### 3.2.4. Separació dels òxids de fosfina sulfonats

Els òxids de fosfina sulfonats generats en els processos d'obtenció de les fosfines representen les impureses més importants i més difícilment separables en els processos d'obtenció dels lligands sulfonats. La formació d'òxids de fosfina és més comú quan els lligands s'han sintetitzat mitjançant reaccions de sulfonació, tot i que la formació d'aquests productes durant els mètodes de separació i purificació dels lligands és força habitual degut a l'avidesa del fòsfor per l'oxigen i, per tant, els òxids de fosfina també són impureses habituals encara que les fosfines no s'hagin obtingut mitjançant reaccions de sulfonació.

Contràriament al que passa amb les fosfines hidròfobes, on la diferència de polaritat entre les fosfines i els seus òxids és notòria i la separació dels òxids es pot dur a terme mitjançant recristal·litzacions o columnes cromatogràfiques, en el cas dels productes sulfonats aquesta separació no resulta evident. La diferència de polaritat de les fosfines amb els òxids de fosfina sulfonats és molt inferior, ja que la polaritat d'ambdós productes ve determinada, principalment, per el grup sulfonat. Tot i així és possible, en alguns casos, separar els dos productes mitjançant recristal·litzacions en mescles de dissolvents, com per exemple aigua/metanol.<sup>98</sup> La separació dels òxids també s'ha dut a terme mitjançant resines *Sephadex*, permetent obtenir els lligands sulfonats amb elevada puresa.<sup>99</sup> Larpent i col·laboradors han desenvolupat una altra metodologia per obtenir fosfines sulfonades pures a través de la reducció dels òxids de fosfina sulfonats.<sup>100</sup> Aquesta estratègia es basa en la protecció dels grups sulfonats en forma d'èsters sulfònics abans de reduir l'òxid de fosfina a fosfina mitjançant silans. Finalment, la hidròlisi de l'èster dona lloc a les fosfines amb els grups sulfonats (esquema I.7).

---

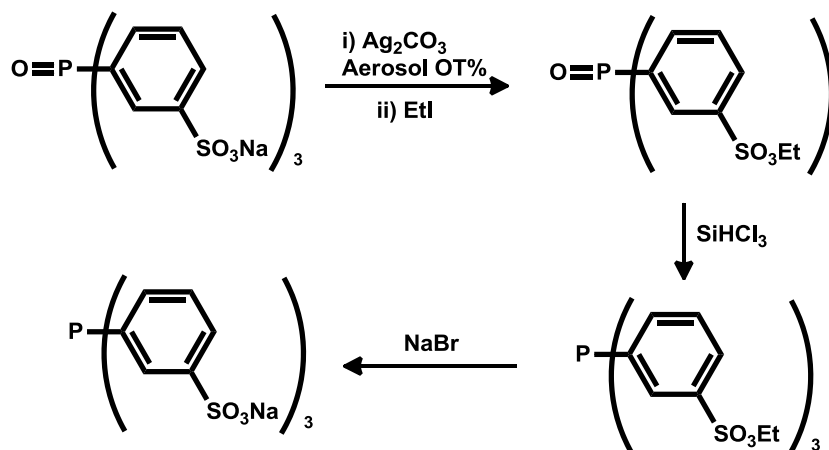
<sup>96</sup> Paetzold, E.; Michalik, M.; Oehme, G., *J. Prakt. Chem*, **1997**, 339, 38.

<sup>97</sup> Herd, O.; Hessler, A.; Hingst, M.; Tepper, M.; Stelzer, O., *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 522, 69.

<sup>98</sup> Bartik, T.; Bartik, B.; Hanson, B.E.; Glass, T.; Bebout, W., *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 2667.

<sup>99</sup> Herrmann, W.A.; Kulpe, J.A.; Konkol, W.; Bahrmann, H., *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 389, 85.

<sup>100</sup> Larpent, C.; Patin, H.; Thilmont, N.; Valdor, J.F., *Synth. Commun.*, **1991**, 21, 495.



Esquema I.7.

### 3.3. PROPIETATS DE LES FOSFINES SULFONADES

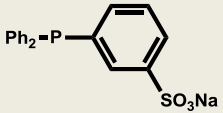
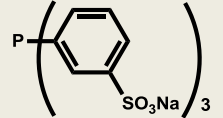
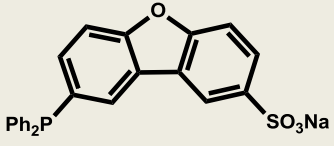
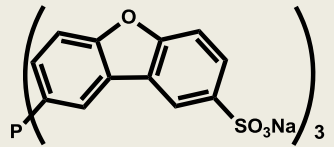
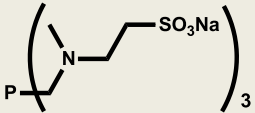
Per tal de dissenyar fosfines sulfonades que millorin la velocitat i/o les selectivitats d'un determinat procés catalític s'han de tenir en compte les propietats intrínseques dels lligands, ja que aquests determinen les espècies catalítiques formades en les condicions de reacció. La posició i el nombre de grups sulfonats en l'estructura del lligand determina la seva solubilitat en aigua, així com els efectes electrònics i estèrics que el lligand confereix al centre metàl·lic.

#### 3.3.1. Solubilitat en aigua

Tot i el gran nombre de fosfines sulfonades publicades a la literatura, la solubilitat d'aquestes en aigua ha estat determinada per un nombre molt limitat d'aquests compostos. La solubilitat del complex format amb els lligands en aigua és el factor limitant per una aplicació catalítica, tot i que en algunes reaccions, com per exemple la hidroformilació, és necessària l'addició d'un excés de lligand fosfina per assegurar l'estabilitat del catalitzador durant el transcurs de la reacció, per la qual cosa, conèixer la solubilitat del lligand és també important.

A la taula I.1 es poden observar els valors de solubilitats d'alguns lligands sulfonats descrits a la bibliografia. No obstant, en algunes ocasions no es troben indicades les temperatures a les quals s'han realitzat les mesures. La dificultat en la seva determinació recau, en part, a la formació d'agregats solubles, com les micel·les, derivats del caràcter tensioactiu d'alguns lligands.

Taula I.1. Solubilitat d'algunes fosfines sulfonades en aigua

Lligand	Solubilitat (M)	$\frac{\text{nombre àtoms}^a}{\text{nombre SO}_3\text{Na}}$
	0.2 <sup>44</sup>	18
	1.9 <sup>44</sup>	6
	0.2 <sup>101</sup>	25
	> 1.2 <sup>101</sup>	18
	5.8 <sup>102</sup>	5

<sup>a</sup> Nombre d'àtoms sense tenir en compte els hidrògens ni el fòsfor.

Tenint en compte les estructures dels lligands i les solubilitats determinades, es pot observar una disminució de la solubilitat quan augmenta la relació entre el nombre d'àtoms presents en el lligand (sense tenir en compte els hidrògens i el fòsfor) i el nombre de grups sulfonats.<sup>39</sup>

### 3.3.2. Propietats estèriques i electròniques del grup sulfonat

La incorporació de grups sulfonats en l'estructura dels lligands comporta canvis en els efectes electrònics i estèrics que confereixen les fosfines al metall, i aquest efecte pot provocar, en alguns casos, un canvi en les activitats dels processos catalítics.

S'han estudiat els efectes estèrics del lligand trisulfonat ***m*-TPPTS** mitjançant el càlcul de l'angle de Tolman per diferents mètodes analítics (correlació amb RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, càlculs teòrics o a partir de la difracció de raigs X d'estructures cristal·lines). Tot i que els

<sup>101</sup> Gelpke, A.E.S.; Veerman, J.J.N.; Goedheijt, M.S.; Kamer, P.C.J.; van Leeuwen, P.W.N.M.; Hiemstra, H., *Tetrahedron*, **1999**, 55, 6657.

<sup>102</sup> Krauter, J.G.E.; Beller, M., *Tetrahedron*, **2000**, 56, 771.

valors obtinguts difereixen lleugerament, per tots els casos, els valors d'angle de Tolman obtinguts per la **m-TPPTS** són només lleugerament superiors a l'obtingut amb el lligand neutre **PPh<sub>3</sub>**, indicant que el grup sulfonat en posició *meta* respecte el fòsfor no provoca un canvi significatiu de la geometria del lligand a l'hora de coordinar-se al centre metàl·lic.<sup>39</sup> Per altra banda, cal comentar que la incorporació del grup sulfonat en posicions *para* i *orto* respecte l'àtom de fòsfor, disminueix i augmenta els efectes estèrics del lligand respectivament, cosa que pot resultar beneficiosa en determinats processos catalítics.

La incorporació de grups sulfonats propers a l'àtom de fòsfor disminueix la capacitat donadora dels lligands. Aquest fet s'ha demostrat amb el lligand **m-TPPTS** mitjançant la freqüència de vibració de CO de complexos tipus *trans*-[RhCl(CO)(L)<sub>2</sub>], on L és el lligand neutre **PPh<sub>3</sub>** o el lligand sulfonat **m-TPPTS**.<sup>103</sup> Per disminuir aquest efecte dels grups sulfonats a les propietats electròniques dels lligands, és necessari introduir espaiadors no conjugats entre l'àtom de fòsfor i els grups sulfonats.

---

<sup>103</sup> Moore, L.R.; Western, E.C.; Craciun, R.; Spruell, J.M.; Dixon, D.A.; O'Halloran, K.P.; Shaughnessy, K.H., *Organometallics*, **2008**, *27*, 576.



## **II. OBJECTIUS I ANTECEDENTS**





El principal objectiu d'aquest treball és el disseny i síntesi de noves fosfines hidrosolubles i la seva aplicació com a lligands en reaccions catalítiques bifàsiques. Aquests lligands haurien de possibilitar la fàcil separació i reutilització del catalitzador, així com la millora de les conversions i les selectivitats d'aquests processos respecte a l'ús d'altres lligands hidrosolubles descrits a la bibliografia.

El primer objectiu és doncs la síntesi de nous lligands, concretament fosfines triaríliques funcionalitzades amb grups sulfonat i grups trifluorometil. Tot i el gran nombre de metodologies sintètiques desenvolupades per sintetitzar fosfines sulfonades, el nombre de lligands hidrosolubles amb fort caràcter  $\pi$ -acceptor és molt limitat. La presència de grups electroatracients, com els grups trifluorometil, en els anells arílics d'una fosfina fa disminuir el caràcter bàsic del lligand, reduint la densitat electrònica sobre el metall. S'accepta que l'etapa lenta de diverses reaccions de carbonilació, com la hidroformilació d'alquens, és la coordinació del substrat al centre metàl·lic, que va associat a la dissociació d'un lligand CO. La descoordinació del CO es veu facilitada per la presència de fosfines àcides. Per aquest motiu s'ha considerat, clàssicament, que aquest tipus de lligands tenen un efecte positiu sobre la velocitat de la reacció,<sup>1,2</sup> encara que resultats més recents, publicats durant la realització d'aquest treball, semblen minimitzar aquest efecte.<sup>3</sup> Per altra banda, com s'ha comentat a la introducció, les fosfines sulfonades són lligands àmpliament estudiats per al seu ús en catàlisi bifàsica líquid – líquid, en concret en medi aquós o amb líquids iònics.

Tots els nous lligands objectiu d'aquest treball són derivats del lligand **PPh<sub>3</sub>**; és a dir, són fosfines triaríliques substituïdes amb grups sulfonat i trifluorometil. Com en tots els casos els grups trifluorometil es troben en anells diferents als grups sulfonats, els nous lligands sintetitzats es poden classificar segons el grau de sulfonació i la posició dels grups sulfonats, donant lloc a lligands monosulfonats i lligands disulfonats. La figura II.1 mostra aquest lligands.

---

<sup>1</sup> Richter, W.; Kummer, R.; Schwirten, K., Ger. Offen. DE 81-3126265 19810703. (1983) per BASF A.G., RFA

<sup>2</sup> Chan, A.S. Eur. Pat. Appl. EP 83-870080 (1984) para Monsanto Co., USA.

<sup>3</sup> Clarke, M. L.; Ellis, D.; Mason, K.L.; Orpen, A.G.; Pringle, P.G.; Wingad, R.L.; Zaher, D.A.; Baker, R.T., *Dalton Trans.*, **2005**, 1294.

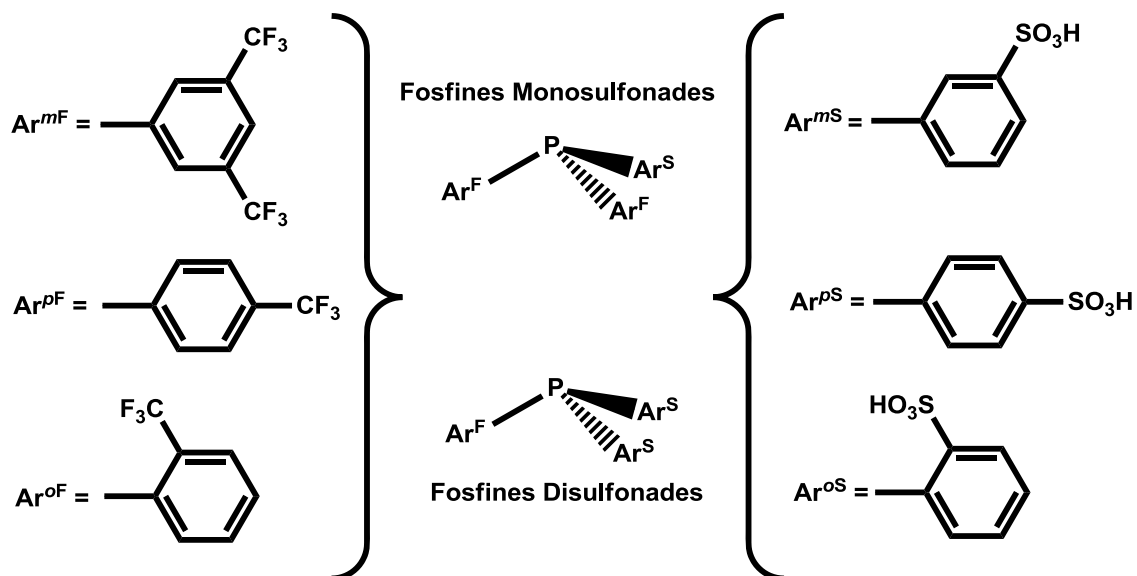
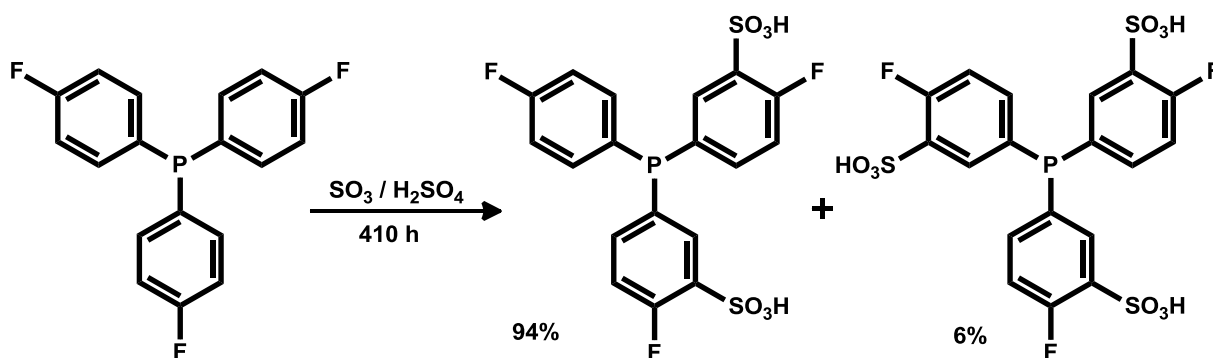


Figura II.1. Fosfines triaríliques sulfonades i trifluorometilades objectiu

Sorprenentment, en el moment d'iniciar aquest treball només existia una referència relativa a la síntesi i ús de fosfines aríliques sulfonades i fluorades. Fell i col·laboradors van aconseguir introduir grups sulfonats en anells aromàtics desactivats que contien àtoms de fluor (esquema II.1), no obstant no va ser possible l'obtenció de lligands purs. La mescla de productes di- i trisulfonats va ser utilitzada en la hidroformilació bifàsica de *n*-hexè catalitzada per Rh, obtenint millor regioselectivitat cap a l'aldehid lineal que les fosfines sulfonades homòlogues no fluorades.<sup>4</sup> No obstant, cal fer notar que la sulfonació directa d'anells amb substituents fluor és possible ja que, si bé aquest té un efecte desactivant  $\sigma$  per la substitució electrofílica, té també un efecte activant  $\pi$ , per la donació de parells electrònic a l'anell, i el balanç global d'un substituent fluor és només lleugerament desactivant respecte a un anell no substituït.<sup>5</sup>

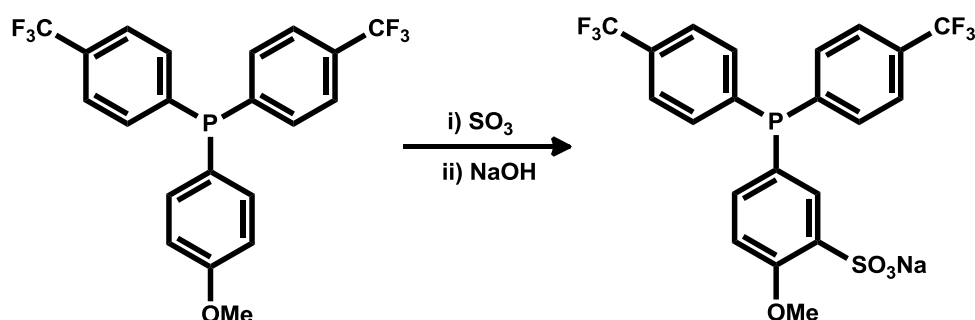


Esquema II.1.

<sup>4</sup> Fell, B. and Papadogianakis, G. *J. Prakt. Chem.*, **1994**, 336, 591

<sup>5</sup> Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.; Warren, S.; Wothers, P., "Electrophilic aromatic substitution" a *Organic Chemistry*, Oxford University Press Inc.: New York, **2001**, p.566, ISBN: 978-0-19-850346-0.

Durant la realització d'aquest treball, s'ha publicat la síntesi i aplicació catalítica d'un lligand amb característiques molt semblants als lligands objectiu d'aquesta tesis. Aquest lligand constitueix l'únic exemple descrit a la bibliografia d'una fosfina sulfonada que conté grups electroatracients trifluorometil. No obstant, la presència d'un grup electrodonador metoxi en l'anell sulfonat, indispensable per l'estratègia sintètica utilitzada pels autors (esquema II.2), disminueix les propietats àcides de la fosfina. Aquest lligand és insoluble en aigua, però és soluble en alguns líquids iònics, permetent la seva aplicació en catàlisi bifàsica.<sup>6</sup>



Esquema II.2.

El segon objectiu un cop sintetitzats i caracteritzats els lligands, és l'estudi de les característiques d'aquests per tal de racionalitzar els resultats obtinguts en processos catalítics. Concretament es pretén estudiar l'efecte dels grups trifluorometil en les propietats estèriques i electròniques dels lligands així com en la seva resistència enfront l'oxidació a l'aire. De la mateixa manera es pretén avaluar l'efecte conferit pels grups sulfonats en la solubilitat dels lligands en aigua, o en la seva organització en dissolució aquosa.

Finalment, el tercer objectiu es basa en l'aplicació dels lligands sintetitzats en diferents processos catalítics, especialment en processos de carbonilació. L'efecte dels grups trifluorometil es pot avaluar en processos monofàsics o bifàsics, tant amb lligands neutres com amb lligands iònics, comparant els resultats amb els lligands homòlegs sense grups trifluorometil **PPh<sub>3</sub>**, **NaTPPMS** o **Na<sub>2</sub>TPPDS**. En els sistemes bifàsics, a més, es pretén estudiar la separació i l'eficiència de la reutilització del catalitzador. La comparació entre sistemes bifàsics i sistemes monofàsics permet estudiar les limitacions dels primers sistemes, separant els problemes de transferència de fase de l'efecte dels substituents dels lligands fosfina.

<sup>6</sup> Gulyas, H.; Bacsik, Z.; Szollosy, A.; Bakos, J., *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, *348*, 1306.



# **III. RESULTATS I DISCUSSIÓ**

---

## **CAPÍTOL 1**

**Síntesi, caracterització i propietats de  
fosfines trifluorometilades neutres**



## 1. SÍNTESI, CARACTERITZACIÓ I PROPIETATS DE FOSFINES TRIFLUOROMETILADES NEUTRES

### 1.1. INTRODUCCIÓ

Les fosfines són lligands àmpliament utilitzats en molts tipus de reaccions catalítiques. Aquests compostos són generalment fàcils de sintetitzar i milloren molt freqüentment el comportament de molts metalls, com el rodi o el pal·ladi entre d'altres, en diferents reaccions catalítiques. És per això que la modificació de compostos de metall de transició, mitjançant l'ús de lligands adients, per millorar l'estabilitat, activitat i selectivitat dels catalitzadors homogenis, és una àrea fonamental i en constant desenvolupament tant a nivell acadèmic com industrial. A causa del seu baix preu i bona estabilitat, el lligand més utilitzat d'aquesta família és la trifenilfosfina, **PPh<sub>3</sub>**. En aquest sentit, la trifenilfosfina aporta elevats TON (nombre de voltes que dona un catalitzador, és a dir, nombre de mols de substrat convertits per mol de catalitzador) i TOF (nombre de voltes per unitat de temps) i, sovint, bones selectivitats, en un ampli ventall de transformacions catalitzades per metalls de transició.

Electrònicament, les fosfines són lligands  $\sigma$ -donadors i  $\pi$ -acceptors ja que poden donar densitat electrònica al metall a través del parell d'electrons de l'àtom de fòsfor i, alhora, poden acceptar densitat electrònica del centre metàl·lic en un orbital molecular, combinació d'un orbital *d* lliure de l'àtom de fòsfor i l'orbital antienllaçant de l'enllaç P-C (retrodonació) (figura 1.1).

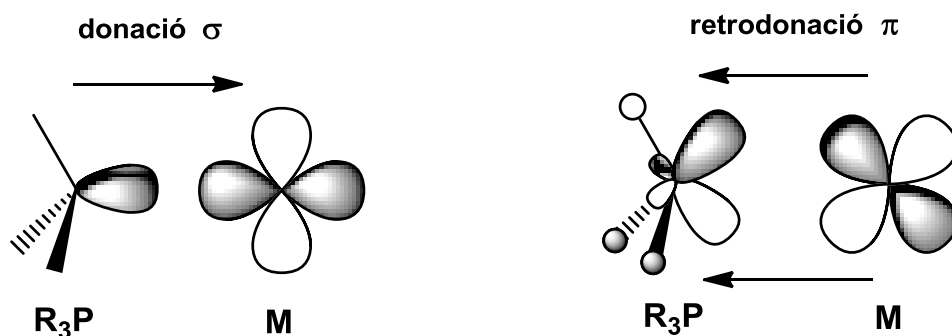


Figura 1.1. Propietats electròniques de les fosfines

La combinació del caràcter  $\sigma$ -donadors i del caràcter  $\pi$ -acceptor determina els efectes electrònics que el lligand confereix al centre metàl·lic. Les fosfines amb substituents electroatracients són capaces de drenar densitat electrònica de l'àtom de fòsfor disminuint la seva capacitat  $\sigma$ -donadora però, alhora, augmentant la retrodonació. Com a conseqüència, els enllaços del metall amb la resta de lligands es fan menys forts, afavorint la seva labilitat.

Les fosfines triaríliques funcionalitzades amb substituents trifluorometil han demostrat tenir efectes beneficiosos, ja sigui en l'activitat o en la selectivitat de nombroses reaccions catalítiques, com per exemple acoblaments carboni-carboni<sup>1,2,3,4</sup> o algunes carbonilacions.<sup>5,6,7,8</sup> L'efecte electroatracient dels grups trifluorometil en els anells aromàtics d'una fosfina disminueix la basicitat d'aquesta i, per tant, la densitat electrònica que aporta el lligand sobre el metall. Aquesta variació en els efectes electrònics del catalitzador és la responsable de la modificació de la velocitat en alguna etapa crucial del cicle catalític, així com, de vegades, en la selectivitat del procés.

Com s'ha comentat al capítol anterior, actualment s'accepta que l'etapa determinant de la velocitat de diferents reaccions de carbonilació, com la hidroformilació d'alquens amb catalitzadors de Rh-PPh<sub>3</sub>, és la coordinació del substrat al centre metàl·lic. Aquesta etapa va associada a la dissociació prèvia d'un lligand CO. La major retrodonació aportada per fosfines àcides (o fosfites), respecte a la PPh<sub>3</sub>, disminueix la força de l'enllaç Rh-CO i per aquest motiu clàssicament s'ha considerat que la presència de fosfines amb poca densitat electrònica té un efecte positiu en la velocitat de la reacció,<sup>9,10</sup> no obstant això, resultats publicats durant la realització del present treball, semblen minimitzar aquest efecte.<sup>11</sup> Clarke i col·laboradors proposen que, encara que les fosfines fluorades P(3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub> i P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> tenen un característiques electròniques comparables a les dels fosfites, l'activitat d'aquestes en hidroformilació d'alquens és que la dels fosfites.

La quantificació de les característiques estèreo-electròniques de les fosfines implica la separació dels efectes estèrics i electrònics dels lligands, encara que moltes vegades estan relacionats Els efectes estèrics dels lligands monodentats normalment es

<sup>1</sup> Vogler, T.; Studer, A., *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 129.

<sup>2</sup> Ng, S.; Ho, C.Y.; Jamison, T.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 11513.

<sup>3</sup> McConville, M.; Saidi, O.; Blacker, J.; Xiao, J., *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 2692.

<sup>4</sup> Itami, K.; Kamei, T.; Yoshida, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 8773.

<sup>5</sup> Koeken, A.C.J.; van Vliet M.C.A.; van den Roeke, L.J.P.; Deelma, B.J.; Keurentjes, J.T.F., *Adv. Synth. Catal.*, **2008**, *350*, 179.

<sup>6</sup> Palo, D.R.; Erkey, C., *Organometallics*, **2000**, *19*, 81.

<sup>7</sup> Davis T.; Erkey, C., *In. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 3671.

<sup>8</sup> Fujita, S.; Fujisawa, S.; Bhanage, B.M.; Arai, M., *Tetrahedron Letters*, **2004**, *45*, 1307.

<sup>9</sup> Richter, W.; Kummer, R.; Schwirten, K., Ger. Offen. DE 81-3126265 19810703, **1983**, BASF A.G.

<sup>10</sup> Chan, A.S., Eur. Pat. Appl. EP 83-870080, **1984**, Monsanto Co.

<sup>11</sup> Clarke, M. L.; Ellis, D.; Mason, K.L.; Orpen, A.G.; Pringle, P.G.; Wingad, R.L.; Zaher, D.A.; Baker, R.T., *Dalton Trans.*, **2005**, 1294.



defineixen a través de l'angle cònic de Tolman<sup>12</sup> ( $\Theta$ ) (figura 1.2). Aquest es defineix com l'angle format per un con, la punta del qual representa el centre metàl·lic, que és tangent a tots els àtoms dels substituents més perifèrics de l'àtom de fòsfor. Així, els substituents amb més impediment estèric tenen un angle de Tolman superior.

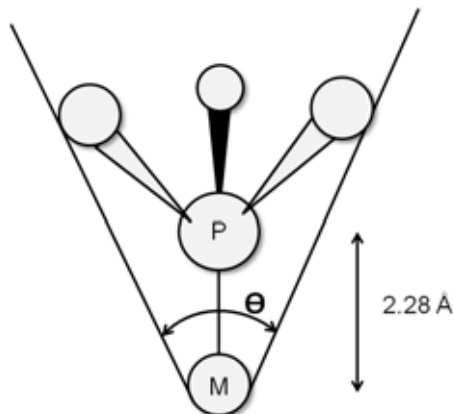


Figura 1.2. Angle cònic de Tolman ( $\Theta$ )

Clàssicament, els efectes electrònics de les fosfines s'han avaluat segons el paràmetre electrònic de Tolman ( $\nu$ ). Aquest es determina mitjançant la freqüència de vibració de tensió (A1) dels carbonils en l'espectre d'infraroig de complexos tipus  $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$ .<sup>13</sup> Més recentment s'han desenvolupat altres mètodes, com per exemples les constants d'acoblament de l'àtom de fòsfor amb el platí en els espectres de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de compostos tipus *cis* $[\text{PtCl}_2\text{L}_2]$ <sup>14,15</sup> o la constant d'acoblament entre el seleni i el fòsfor en els espectres de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  dels seleniürs de les fosfines.<sup>16,17,18,19,20</sup>

A la taula 1.1 es troba la classificació d'alguns lligands fosforats segons les seves característiques electròniques mitjançant l'ús de diferents metodologies.

<sup>12</sup> Tolman, C.A., *Chem. Rev.*, **1977**, 77, 313.

<sup>13</sup> Tolman, C.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 2953.

<sup>14</sup> Allen, D.W.; Taylor, B.F., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1982**, 51.

<sup>15</sup> Cobley, C.J.; Pringle, P.G., *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 265, 107.

<sup>16</sup> Kroshefsky, R.D.; Weiss, R.; Verkade, J.G., *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 469.

<sup>17</sup> Barnard, T.S.; Mason, M.R., *Organometallics*, **2001**, 20, 206.

<sup>18</sup> Howell, J.A.S.; Fey, N.; Lovatt, J.D.; Yates, P.C.; McArdle, P.; Cunningham, D.; Sadeh, E.; Gottlieb, H.E.; Goldschmidt, Z.; Hursthouse, M.B.; Light, M.E., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 3015.

<sup>19</sup> Adams, D.J.; Bennett, J.A.; Duncan, D.; Hope, E.G.; Hopewell, J.; Stuart, A.M.; West, A.J., *Polyhedron*, **2007**, 26, 1505.

<sup>20</sup> Dyer, P.W.; Fawcett, J.; Hanton, M.J.; Kemmitt, R.D.W.; Padda, R.; Singh, N., *Dalton Trans.*, **2003**, 104.

**Taula 1.1. Classificació de fosfines segons les seves característiques electròniques mitjançant diferents metodologies**

Lligand (L)	$\nu(\text{CO})$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) [Ni(CO) <sub>3</sub> L] (IR en CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	<sup>1</sup> J <sub>P-Pt</sub> (Hz) <i>cis</i> [PtCl <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ] ( <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} RMN en CDCl <sub>3</sub> )	<sup>1</sup> J <sub>P-Se</sub> (Hz) Se=L ( <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} RMN en CDCl <sub>3</sub> )
PMe <sub>3</sub>	2064.1 <sup>a</sup>	-	684 <sup>c</sup>
P( <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe) <sub>3</sub>	2066.1 <sup>a</sup>	3708 <sup>b</sup>	710 <sup>d</sup>
PPh <sub>3</sub>	2068.9 <sup>a</sup>	3675 <sup>b</sup>	735 <sup>e</sup>
P( <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F) <sub>3</sub>	2071.3 <sup>a</sup>	-	741 <sup>d</sup>
P( <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-	3611 <sup>b</sup>	765 <sup>d</sup>
P(OPh) <sub>3</sub>	2085.3 <sup>a</sup>	5800 <sup>b</sup>	1025 <sup>e</sup>

<sup>a</sup> Referència (13); <sup>b</sup> Referència (15); <sup>c</sup> Referència (20); <sup>d</sup> Referència (18); <sup>e</sup> Referència (17)

És important destacar que les fosfines triaríliques fluorades, objecte d'aquesta tesi, són àmpliament utilitzades com a lligands en un tipus de reaccions catalítiques bifàsiques líquid-líquid. La solubilitat d'aquests lligands en dissolvents perfluorats i en CO<sub>2</sub> supercrític ha possibilitat desenvolupar sistemes molt actius en diverses reaccions catalítiques.<sup>21,22,23,24</sup>

## 1.2. SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE FOSFINES TRIFLUOROMETILADES

En aquest treball s'han sintetitzat i caracteritzat completament per RMN multinuclear deu fosfines triaríliques neutres amb grups electroatracients trifluorometil (figura 1.3), per tal de ser utilitzades com a precursors de les fosfines sulfonades i trifluorometilades. En concret, s'han sintetitzat tres tris(trifluorometilari)fosfines (PAr<sub>3</sub><sup>F</sup>), tres fenil-bis(trifluorometilari)fosfines (PPhAr<sub>2</sub><sup>F</sup>) i tres difenil(trifluorometilari)fosfines (PPh<sub>2</sub>Ar<sup>F</sup>) i una tolil-bis(trifluorometilari)fosfina (PAr<sup>Me</sup>Ar<sub>2</sub><sup>F</sup>). Algunes d'aquestes fosfines havien estat descrites prèviament, si bé la seva caracterització no havia estat completa.<sup>25,26,27,28</sup>

<sup>21</sup> Banet Osuna A.M.; Chen, W.; Hope, E.G.; Kemmitt, D.W.; Paige, D.R.; Stuart, A.M.; Xiao, J.; Xu, L., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 4052.

<sup>22</sup> Foster, D.F.; Adams, D.J.; Gudmundsen, D.; Stuart, A.M.; Hope, E.G.; Cole-Hamilton, D.J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2002**, 722.

<sup>23</sup> Fujita, S.; Fujisawa, S.; Bhanage, B.M.; Ikushima, Y.; Arai, M., *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, 2881.

<sup>24</sup> Palo, D.R.; Erkey, C., *Organometallics*, **2000**, 19, 81.

<sup>25</sup> Miller, G.R.; Yankowsky, A.W.; Grim, S.O., *J. Chem. Phys.*, **1969**, 51, 3185.

<sup>26</sup> Eapen, K.; Tamborski, C., *J. Fluorine Chem.*, **1980**, 15, 239.

<sup>27</sup> Tunney, S.E.; Stille, J.K., *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 748.

<sup>28</sup> Adams, D.J.; Bennett, J.A.; Cole-Hamilton, D.J.; Hope, E.G.; Hopewell, J.; Kight, J.; Pogorzelec, P.; Stuart, A.M., *Dalton Trans.*, **2005**, 3862.

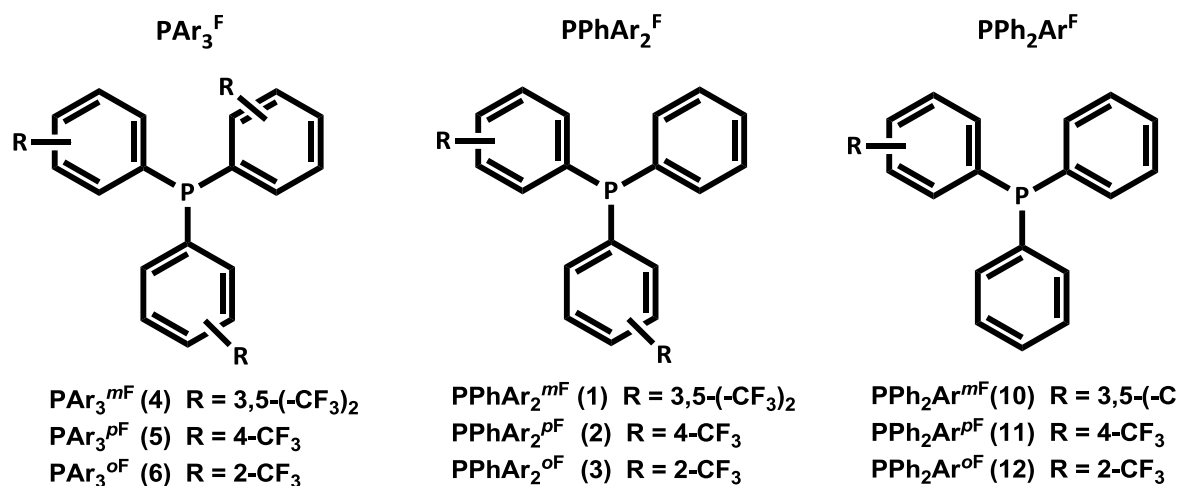
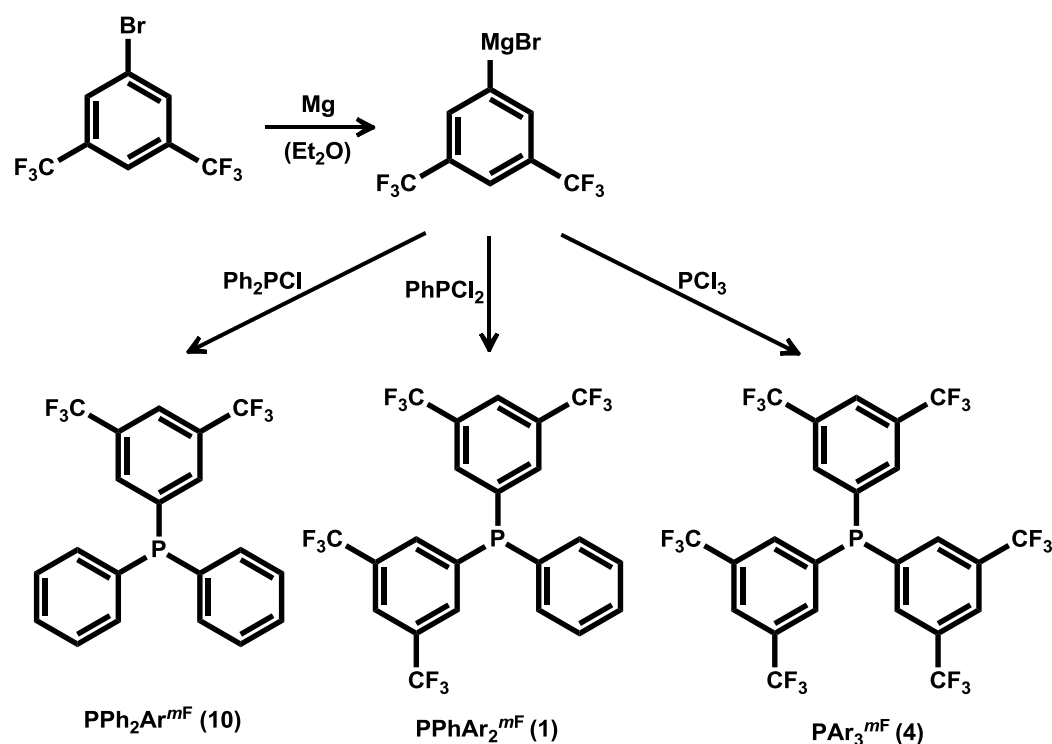


Figura 1.3. Fosfines triaríliques trifluorometilades

La variació en la posició dels grups trifluorometil així com el nombre d'anells amb aquests grups que contingui la fosfina permetrà l'estudi dels efectes electrònics i estèrics d'aquests tipus de lligands en diverses reaccions catalítiques.

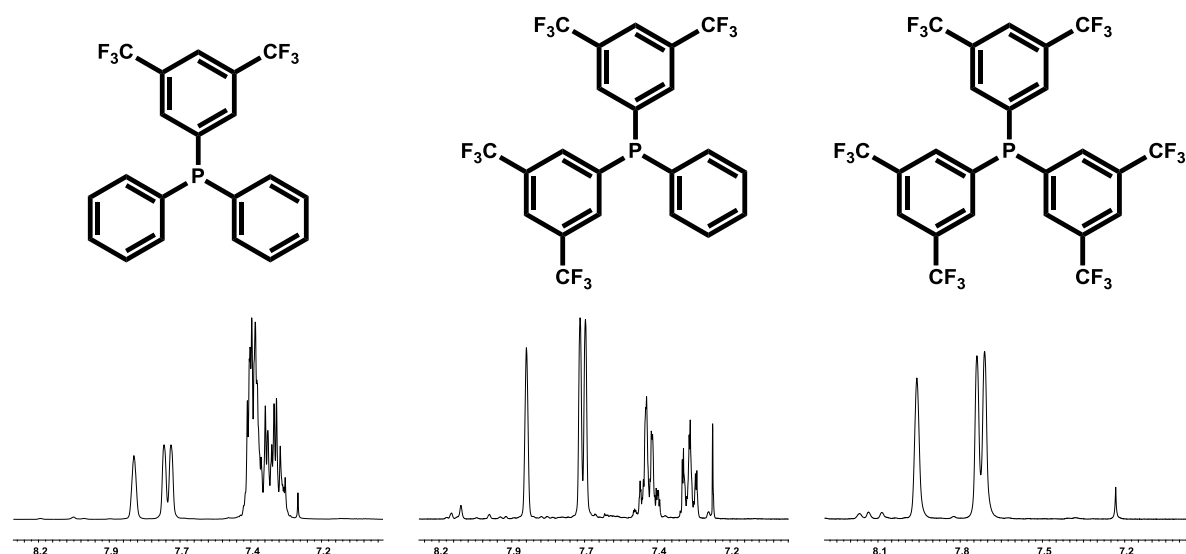
### 1.2.1. Síntesis i caracterització de les fosfines trifluorometilades amb fragment 3,5-bis(trifluorometil)aril ( $\text{Ar}^{m\text{F}}$ ): $\text{PPh}_2\text{Ar}^{m\text{F}}$ (10), $\text{PPhAr}_2^{m\text{F}}$ (1) i $\text{PAr}_3^{m\text{F}}$ (4)

El procediment utilitzat per sintetitzar aquestes fosfines consisteix en la preparació del reactiu de Grignard de l'anell amb els substituents trifluorometil corresponents i, posteriorment, l'atac nucleofílic d'aquest sobre una clorofosfina (esquema 1.1). Per tal de preparar el reactiu de Grignard s'ha partit del 3,5-bis(trifluorometil)bromobenzè, que es fa reaccionar amb un excés de Mg metàl·lic en èter dietílic. Posteriorment, es filtra l'excés de magnesi i a la solució resultant se li addiciona la clorofosfina corresponent a baixa temperatura. Es deixa reaccionar la mescla a temperatura de reflux i l'excés de clorofosfina s'hidrolitza amb una solució aquosa àcida. Finalment els productes es purifiquen mitjançant una columna cromatogràfica de sílica utilitzant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :hexà com a fase mòbil.



Esquema 1.1.

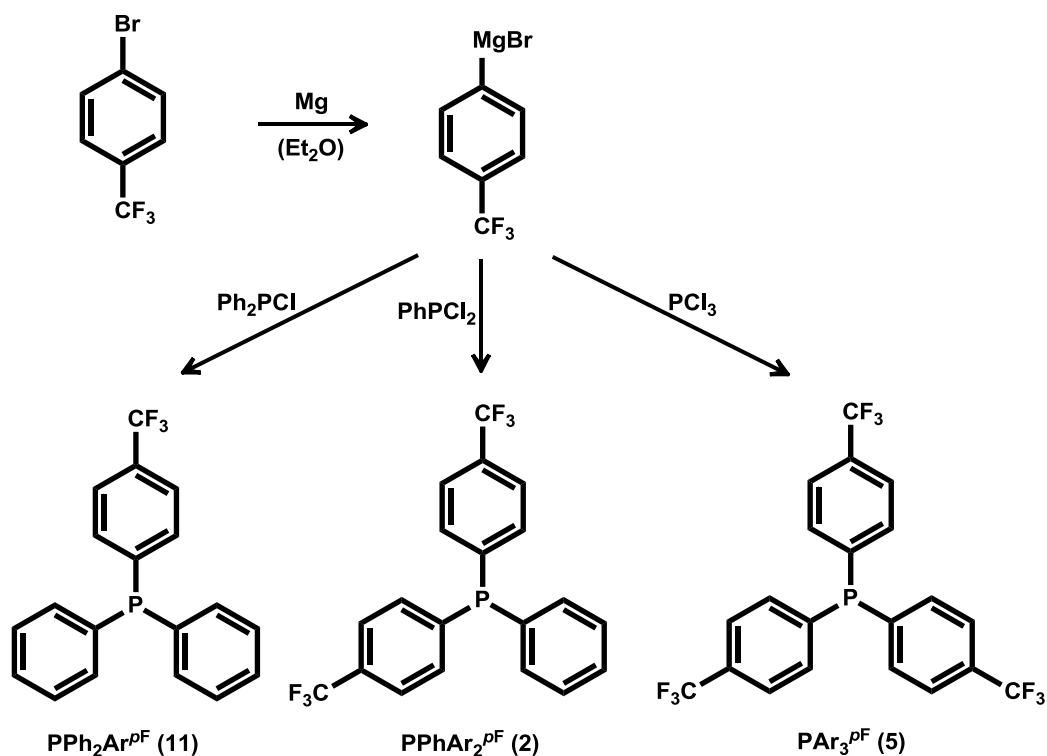
Els productes obtinguts han estat caracteritzats mitjançant ressonància magnètica nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  i  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . A mode d'exemple a la figura 1.4 es troben els espectre de RMN de  $^1\text{H}$  de les tres fosfines amb fragment 3,5-bis(trifluorometil). En els tres productes s'observa un singlet i un doblet corresponents als protons en posicions *para* i *orto* respecte el fòsfor respectivament de l'anell trifluorometilat. El doblet és degut a l'acoblament a tres enllaços dels protons amb el fòsfor amb una  $J_{\text{P-H}}$  aproximada de 7 Hz. En les fosfines  $\text{PPhAr}_2^{m\text{F}}$  (1) i  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{m\text{F}}$  (10) també s'observen les senyals corresponents als protons dels grup fenil que apareixen com a dos multiplets centrats a 7.35 i 7.45 ppm.

Figura 1.4. Espectre de RMN  $^1\text{H}$  de les fosfines amb fragment 3,5-bis(trifluorometil)aril

Els espectres de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  contenen un únic singlet a la zona de fosfines entre  $-3$  i  $-4$  ppm. Els espectres de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  també contenen un únic singlet corresponent als fluors dels grups trifluorometil sobre  $-60$  ppm. Degut a la quantitat de nuclis actius en RMN de les fosfines sintetitzades, les senyals dels carbonis a l'espectre de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  presenten una elevada multiplicitat pels acoblaments d'aquests amb els àtoms de fluor i amb els àtoms de fòsfor, tot i que s'han pogut assignar totes les senyals mitjançant experiments bidimensionals (hsqc).

### 1.2.2. Síntesis i caracterització de les fosfines trifluorometilades amb fragment 4-(trifluorometil)aril ( $\text{Ar}^{\text{pF}}$ ): $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{pF}}$ (11), $\text{PPhAr}_2^{\text{pF}}$ (2) i $\text{PAr}_3^{\text{pF}}$ (5)

Les fosfines amb els substituents trifluorometil en posició *para* respecte el fòsfor s'han sintetitzat seguint la mateixa metodologia descrita anteriorment per la síntesi de les fosfines amb els grups trifluorometil en posicions *meta* respecte el fòsfor (esquema 1.2).



Esquema 1.2.

La caracterització dels productes també s'ha dut a terme mitjançant RMN i, a mode d'exemple, a la figura 1.5 es troben representats els espectres de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de les tres fosfines sintetitzades amb els grups trifluorometil en posició *para* respecte el fòsfor.

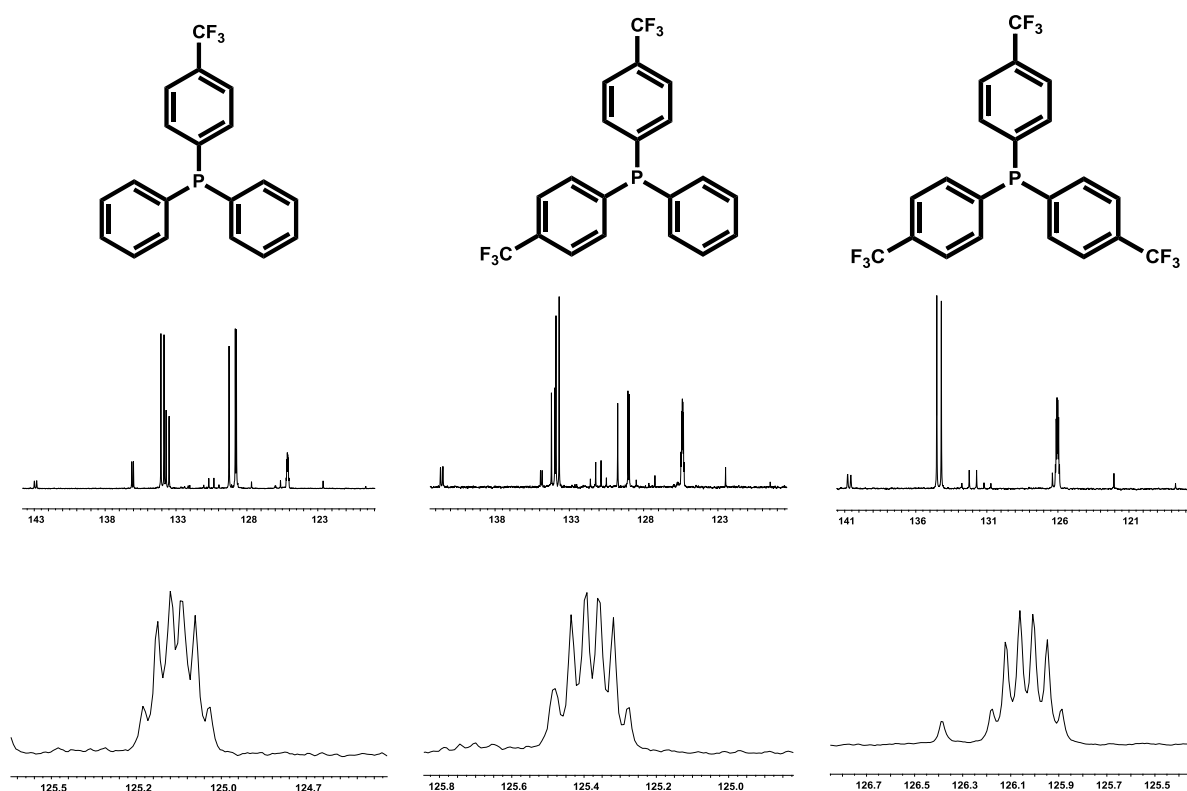


Figura 1.5. Espectres de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de les fosfines amb fragment 4-(trifluorometil)aril

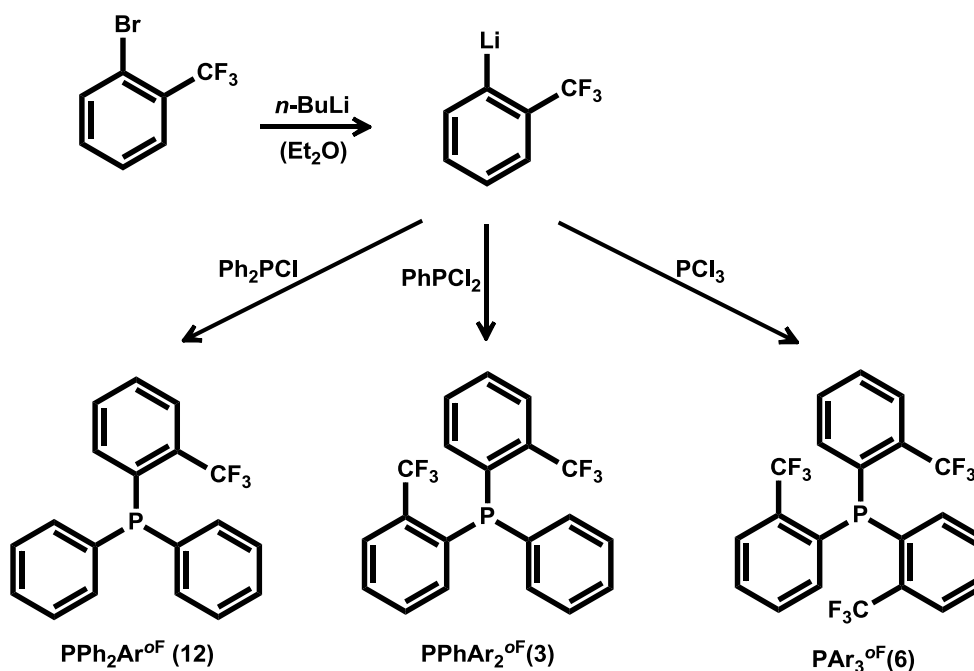
És necessari assenyalar que tots els carbonis dels anells que contenen el grup  $-\text{CF}_3$  tenen multiplicitat. Així, el carboni del grup trifluorometil apareix com un quadruplet amb una constant d'acoblament amb els fluors d'aproximadament 270 Hz. El carboni unit directament al grup trifluorometil també apareix com a quadruplet amb una constant d'acoblament d'uns 30 Hz. El carboni en posició *meta* respecte el fòsfor apareix com a un doble quadruplet (ampliació de la figura 1.5) degut a l'acoblament amb els àtoms de fluor i de fòsfor. Per últim els carbonis *ipso* i *orto* són dos doblets ja que només s'acoblen amb l'àtom de fòsfor. A més, apareixen 4 noves senyals amb la multiplicitat esperada en les fosfines que contenen anells aromàtics sense substituents, es a dir, la  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{PF}}$  (**2**) i la  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{PF}}$  (**11**). De la mateixa manera que succeeix amb els productes amb fragment 3,5-*bis*(trifluorometil)aril, als espectres de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  i  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  d'aquests productes apareixen singlets a la zona característica de triarilfosfines en els espectres de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  i dels grups trifluorometil en els espectres de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ .

Les senyals característiques de l'anell trifluorometilat en el RMN de  $^1\text{H}$  són, pel protó *orto*, un pseudotriplet ample, degut a l'acoblament d'aquest amb el protó en *meta* i amb el fòsfor, amb una constant d'acoblament molt similar, i un doblet corresponent als protons en posició *meta* respecte el fòsfor.

### 1.2.3. Síntesis i caracterització de les fosfines trifluorometilades amb fragment 2-(trifluorometil)aril ( $\text{Ar}^{\text{OF}}$ ): $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{OF}}$ (**12**), $\text{PPhAr}_2^{\text{OF}}$ (**3**) i $\text{PAr}_3^{\text{OF}}$ (**6**)

Les fosfines *orto* trifluorometilades s'han sintetitzat mitjançant una transmetal·lació del bromoderivat amb *n*-BuLi, ja que estudis previs en el grup de recerca havien demostrat que la metal·lació directa del bromoderivat amb Mg no era efectiva. Així doncs, el 2-trifluorometilbromobenzè es fa reaccionar amb *n*-BuLi a baixa temperatura i, posteriorment, el derivat 2-litiat reacciona amb la clorofosfina corresponent, tal i com es pot observar en l'esquema 1.3. Els productes es purifiquen mitjançant una columna cromatogràfica de sílica, utilitzant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i hexà (5:1) com a fase mòbil.

La caracterització dels lligands també s'ha dut a terme mitjançant ressonància magnètica nuclear. En aquest cas tots els protons i tots els carbonis del anells trifluorometilats són diferents. Malgrat això, s'han pogut assignar totes les senyals utilitzant espectres bidimensionals cosy i hsqc.



Esquema 1.3.

Cal destacar la multiplicitat de les senyals que apareixen en els espectres de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  i  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  degut als acoblaments existents entre aquests dos nuclis a 4 enllaços amb una constant d'aproximadament 55 Hz. Així, mentre que els espectres de RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  apareixen com a doblets, els espectres de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostren diferent multiplicitat, depenent de nombre d'àtoms de fluor presents en l'estructura del lligand. La fosfina  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{OF}}$  (**12**) apareix com un quadruplet, la fosfina  $\text{PPhAr}_2^{\text{OF}}$  (**3**) com a septuplet i per últim la fosfina  $\text{PAr}_3^{\text{OF}}$  (**6**) com a decaplet (figura 1.6).

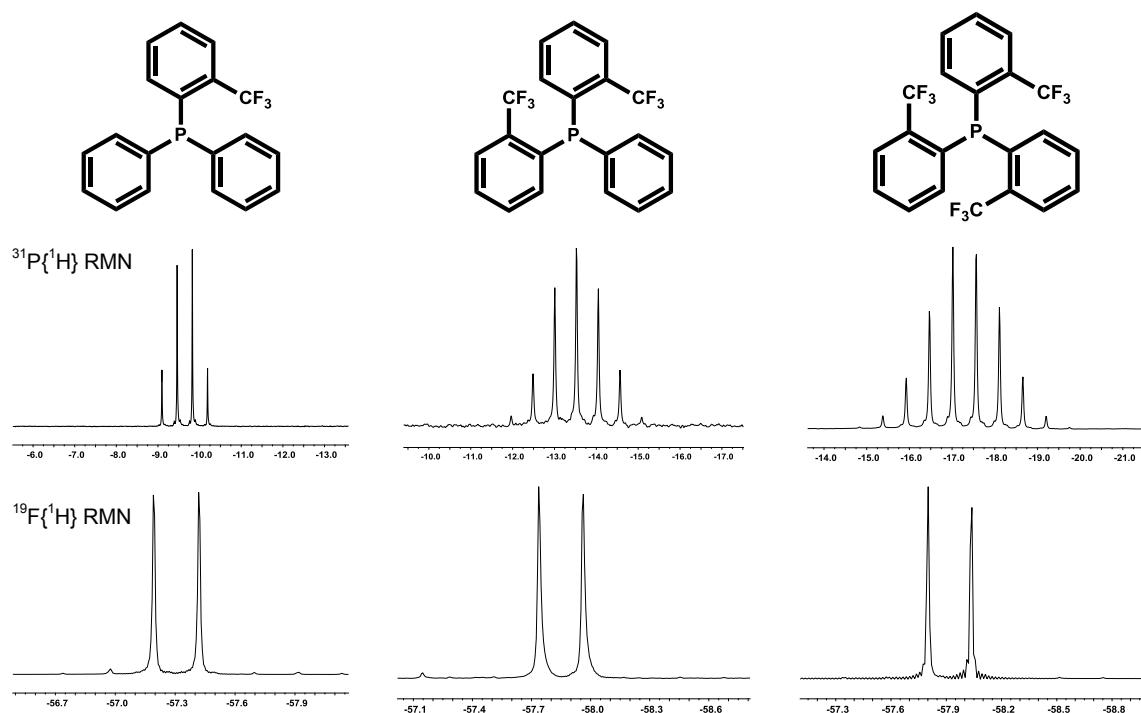
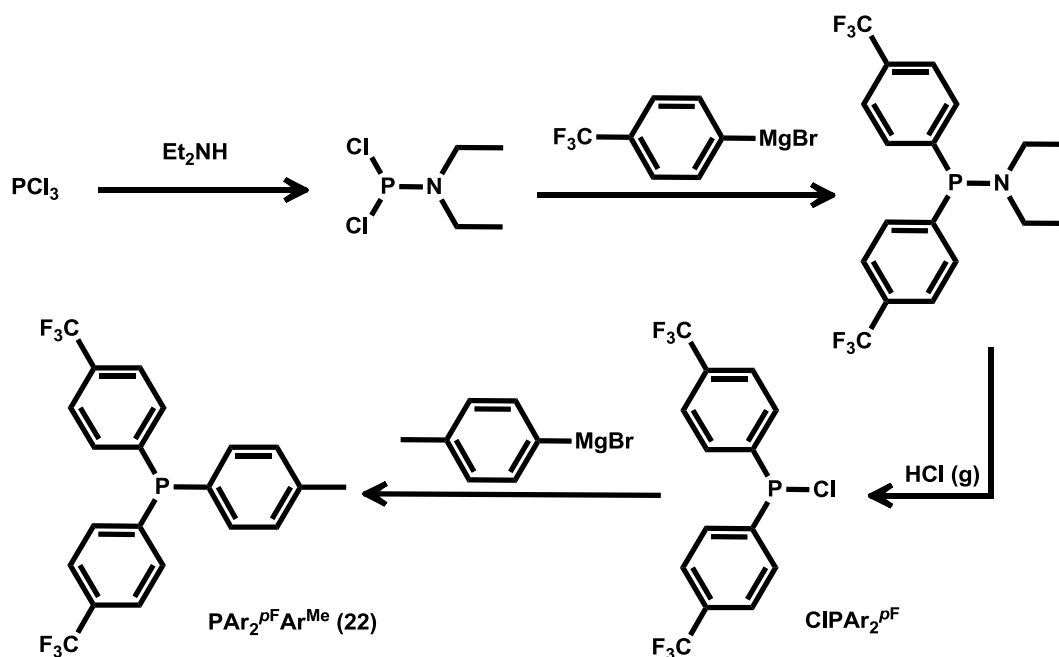


Figura 1.6. Espectres de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  i  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  de les fosfines amb fragment 2-(trifluorometil)aril

#### 1.2.4. Síntesi i caracterització de la *p*-tolil-bis(*p*-(trifluorometil)fenil)fosfina (22)

La ruta sintètica emprada per la preparació de la *p*-tolil-bis(*p*-(trifluorometil)fenil)fosfina  $\text{PAr}_2^{\text{pF}}\text{Ar}^{\text{Me}}$  (22) (representada a l'esquema 1.4) es basa en la síntesi de la bis(*p*-trifluorometilfenil)clorofosfina i posterior acoblament amb el reactiu de Grignard de l'anell amb el grup metílic.



Esquema 1.4.



La síntesi de la clorodiarilfosfina trifluorometilada **CIPAr<sub>2</sub><sup>PF</sup>** s'ha basat en la metodologia descrita per Whitaker.<sup>29</sup> En un primer pas es sintetitza la *N,N*-dietilaminodiclorofosfina a partir de triclorur de fòsfor i dietilamina i es purifica per destil·lació a pressió reduïda. A continuació es prepara el reactiu de Grignard del *p*-trifluorometilbromobenzè i s'addiciona sobre la *N,N*-dietilaminoclorofosfina a baixa temperatura. La clorodiarilfosfina trifluorometilada s'obté bombollejant àcid clorhídric sec sobre la *N,N*-dietilamino-bis(*p*-trifluorometilfenil)fosfina.

Per obtenir la fosfina **PAr<sub>2</sub><sup>PF</sup>Ar<sup>Me</sup> (22)** és necessari preparar el reactiu de Grignard del *p*-metilbromobenzè i addicionar, a baixa temperatura, la clorodiarilfosfina trifluorometilada preparada anteriorment. Finalment, després del tractament de la reacció com la resta d'arilfosfines trifluorometilades descrites anteriorment permet l'obtenció del producte desitjat.

La fosfina trifluorometilada **PAr<sub>2</sub><sup>PF</sup>Ar<sup>Me</sup> (22)** va ser caracteritzada per RMN de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} i <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} i per espectrometria de masses d'alta resolució.

### 1.3. CLASSIFICACIÓ DE LES FOSFINES SEGONS LES SEVES PROPITETATS ELECTRÒNIQUES. COMPOSTOS TIPUS [IrCl(CO)(L)<sub>2</sub>]

El caràcter electrònic de l'enllaç M-P és una combinació de l'enllaç σ format amb el parell d'electrons de l'àtom de fòsfor sobre el metall i de la capacitat del lligand d'acceptar densitat electrònica del metall per retrodonació. Així, en els compostos de coordinació amb lligands carbonil i fosfina, si les fosfines tenen grups electroacceptors, disminueixen la densitat electrònica del metall a través de la retrodonació, i per tant, el centre metàl·lic cedeix menys densitat electrònica a l'orbital π-antienllaçant del carboni del lligand CO per retrodonació. D'aquesta manera l'enllaç M-CO es debilita a costa d'augmentar la força d'enllaç C-O, el que es tradueix en una freqüència de vibració de l'enllaç CO més alta que quan el metall està coordinat a una fosfina que no conté grups electroacceptors.

El complex *trans*-[IrCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] va ser descobert per Angoletta<sup>30</sup> al 1959 però no va ser ben formulat fins a l'any 1961 per Vaska.<sup>31</sup> Encara que el compost anàleg de rodi ja

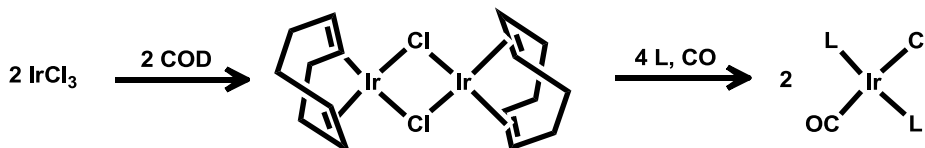
<sup>29</sup> Whitaker, C.M.; Kott, K.L.; McMahon, R.J., *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 3499.

<sup>30</sup> Angoletta, M., *Gazz. Chim. Ital.*, **1959**, *89*, 2359.

<sup>31</sup> Vaska, L.; DiLuzio, J.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, *83*, 2784.

era conegut,<sup>32</sup> els compostos de tipus *trans*-[MX(CO)(L)<sub>2</sub>] (M = Rh(I), Ir(I); X = halur i L = lligand neutre) s'anomenen de forma genèrica *complexos de tipus Vaska*.

Per tal d'avaluar els efectes electrònics de les fosfines trifluorometilades descrites anteriorment, s'han sintetitzat els compostos de *Vaska* tipus [IrCl(CO)(L)<sub>2</sub>] seguint l'esquema representat a l'esquema 1.5.



Esquema 1.5

El dímer [Ir(COD)Cl]<sub>2</sub> s'ha preparat a partir de la reducció del triclorur d'iridi amb hidroquinona en presència de 1,5-ciclooctadiè seguint la metodologia descrita per Bezman al 1980.<sup>33</sup> Aquest es fa reaccionar amb quatre equivalents de lligand fosfina en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 equivalents per àtom d'iridi) i posteriorment es bombolleja CO a través de la dissolució, observant-se un canvi de color de taronja a groc. Finalment l'addició d'èter dietílic causa la precipitació dels complexos que han estat caracteritzats per espectrometria de masses d'alta resolució i ressonància magnètica nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} i <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}.

S'han pogut obtenir els complexos de totes les fosfines excepte el de la fosfina tris(*o*-trifluorometilfenil)fosfina **PAR<sub>3</sub><sup>of</sup> (6)**. Els impediments estèrics de tres grups trifluorometil en posicions *orto* respecte el fòsfor impedeixen que aquest lligand es pugui coordinar a l'àtom d'iridi. A la bibliografia només existeix un exemple de la coordinació d'aquest lligand a rodi; tot i així l'espècie descrita és una espècie polinuclear amb 4 àtoms de rodi i només dos d'ells tenen la fosfina coordinada.<sup>34</sup>

Per tal de dur a terme la classificació dels lligands segons les seves propietats electròniques es van enregistrar els espectres d'infraroig dels complexos en estat sòlid utilitzant una pastilla de KCl (no es va utilitzar KBr per evitar l'intercanvi de brom per clor en el complex), mitjançant ATR (*Attenuated Total Reflection*) i també en dissolució de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. A la taula 1.2 es troben els valors de la freqüència de vibració del CO dels diferents complexos obtinguts mitjançant les tres tècniques esmentades.

<sup>32</sup> Vallarino, L.; *J. Chem. Soc.*, **1957**, 2287.

<sup>33</sup> Bezman, S.A.; Bird, P.H.; Fraser A.R.; Osborn J.A., *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 3755.

<sup>34</sup> Jääskeläinen, S.; Suomalainen, P.; Haukka, M.; Riihimäki, H.; Pursiainen, J.T.; Pakkanen, T.A., *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 633, 69.

Taula 1.2.  $\nu(\text{CO})$  dels complexos  $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{L})_2]$  en estat sòlid i en dissolució (en  $\text{cm}^{-1}$ )

Lligand (L)	Sòlid (en KCl)	Sòlid (ATR)	Dissolució (en $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )
$\text{PPh}_3$	1951	1952	1964
$\text{PAr}_3^{\text{mF}}$ (4)	1981	1979	1986
$\text{PPhAr}_2^{\text{mF}}$ (1)	1991	1989	1979
$\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{mF}}$ (10)	1964	1961	1972
$\text{PAr}_3^{\text{pF}}$ (5)	1975	1974	1975
$\text{PPhAr}_2^{\text{pF}}$ (2)	1965	1963	1971
$\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{pF}}$ (11)	1961	1957	1967
$\text{PAr}_3^{\text{oF}}$ (6)	-	-	-
$\text{PPhAr}_2^{\text{oF}}$ (3)	1970	1967	1969
$\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{oF}}$ (12)	1949	1950	1962

Tal i com caldria esperar, els espectres IR dels complexos amb les fosfines trifluorometilades mostren una freqüència de vibració del CO superior al complex amb  $\text{PPh}_3$ , excepte la fosfina *orto* trifluorometilada  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{oF}}$  (12) que té un valor inferior. Per tractar de justificar aquest valor anòmal, es va considerar la possibilitat de que, degut a la posició dels grups trifluorometil en l'estructura del complex, hagués una coordinació a llarga distància entre algun àtom de fluor i el metall que proveís a aquest d'una densitat electrònica addicional, augmentant d'aquesta forma la retrodonació sobre el lligand CO. Per aquest motiu, es varen obtenir monocristalls d'aquest complex i es va resoldre l'estructura mitjançant difracció de raigs X.

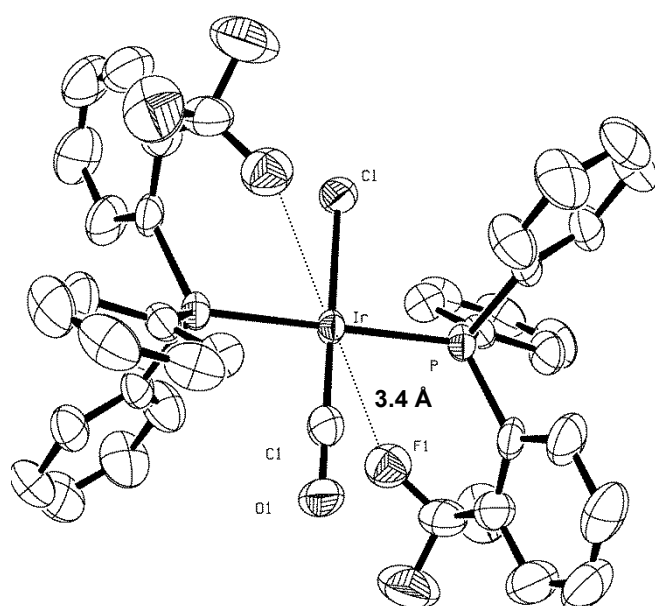
La figura 1.7 mostra una representació ORTEP de l'estructura molecular del complex  $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{oF}})_2]$  juntament amb les distàncies i angles d'enllaç més significatives del seu entorn de coordinació. En aquesta representació es pot observar l'entorn planoquadrat lleugerament distorsionat del Ir(I) unit a dos lligands fosfina en posicions *trans*, i un lligand clorur i un carbonil que completen la coordinació. Les distàncies Ir-P, Ir-Cl de 2.317(2) i 2.361(6) Å respectivament, així com els angles P-Ir-Cl i P-Ir-C de 88.0(2) i 91.2(7) ° respectivament, es troben en els intervals habituals en aquest tipus de compostos.<sup>35,36,37</sup>

<sup>35</sup> Churchill, M.R.; Fettingner, J.C.; Rappoli, B.J.; Atwood, J.D., *Acta Cryst.*, **1987**, C43, 1697.

<sup>36</sup> Churchill, M.R.; Fettingner, J.C.; Buttrey, L.A.; Barkan, M.D.; Thompson, J.S., *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 340, 257.

<sup>37</sup> Corcoran, C.; Fawcett, J.; Friedrichs, S.; Holloway, J.H.; Hope, E.G.; Russell, D.R.; Saunders, G.C.; Stuart, A.M., *Dalton*, **2000**, 161.

A més, en la representació de la figura 1.7 es pot observar com 2 àtoms de fluor dels grups trifluorometil de les dues fosfines coordinades es troben a una distància de 3.4 Å de l'iridi. La donació de densitat electrònica a llarga distància d'aquests àtoms al centre metàl·lic augmentaria la retrodonació de l'iridi al lligand CO, disminuint la distància Ir-C, fet que disminuiria la freqüència de vibració del CO. Per aquest motiu la mesura de la basicitat de la fosfina  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{OF}}$  (**12**) (i de la resta de fosfines *orto* trifluorometilades) mitjançant la freqüència de vibració de complexos carbonílics planoquadrats no és real, ja que els valors obtinguts són una combinació de l'efecte electroacceptor dels grups trifluorometil i de l'efecte donador dels àtoms de fluor del grup trifluorometil.



#### Distàncies seleccionades (Å)

Ir – P	2.317(2)
Ir – Cl	2.361(6)
Ir – C1	1.700(20)
C1 – O1	1.190(20)
Ir ... F1	3.407(5)

#### Angles seleccionats (°)

P – Ir – Cl	88.0(2)
P – Ir – C1	91.2(7)
Ir – C1 – O1	177(3)

Figura 1.7. Representació ORTEP del complex  $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{OF}})_2]$  i angles i distàncies seleccionades

És necessari senyalar que també en dissolució de diclorometà la freqüència de vibració del CO del complex amb la fosfina  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{OF}}$  (**12**) continua tenint un valor més baix que la  $\text{PPh}_3$ , el que suggereix que la interacció a llarga distància entre l'àtom de fluor i el metall observada en estat sòlid probablement persisteix en dissolució.

Tornant als valors obtinguts en la taula 1.2, com a tendència general es pot observar com l'augment del nombre de grups trifluorometil en el lligand fa augmentar la freqüència de vibració del lligand CO, independentment de la posició d'aquests en l'estructura de la fosfina. No obstant, en estat sòlid el complex amb la fosfina  $\text{PPhAr}_2^{\text{mF}}$  (**1**) té la freqüència de vibració del CO més alta que el complex amb la fosfina  $\text{PAr}_3^{\text{mF}}$  (**4**), que és l'equivalent amb tres anells trifluorometilats. El fet de que en l'espectre en dissolució es mantingui la tendència de la disminució del número d'ona de la vibració CO

amb l'augment de grups  $\text{CF}_3$  als anells, suggereix que l'anomalia esmentada en el cas de les fosfines  $\text{PAr}_3^{mF}$  (4) i  $\text{PPhAr}_2^{mF}$  (1) era un efecte d'estat sòlid, probablement degut a una coordinació intermolecular residual d'un àtom de fluor al metall.

A la figura 1.8 es mostra una representació dels números d'ona de vibració del CO dels complexos en dissolució, en funció del nombre d'anells trifluorometilats que conté cadascuna de les fosfines, para cadascuna de les sèries de fosfines preparades.

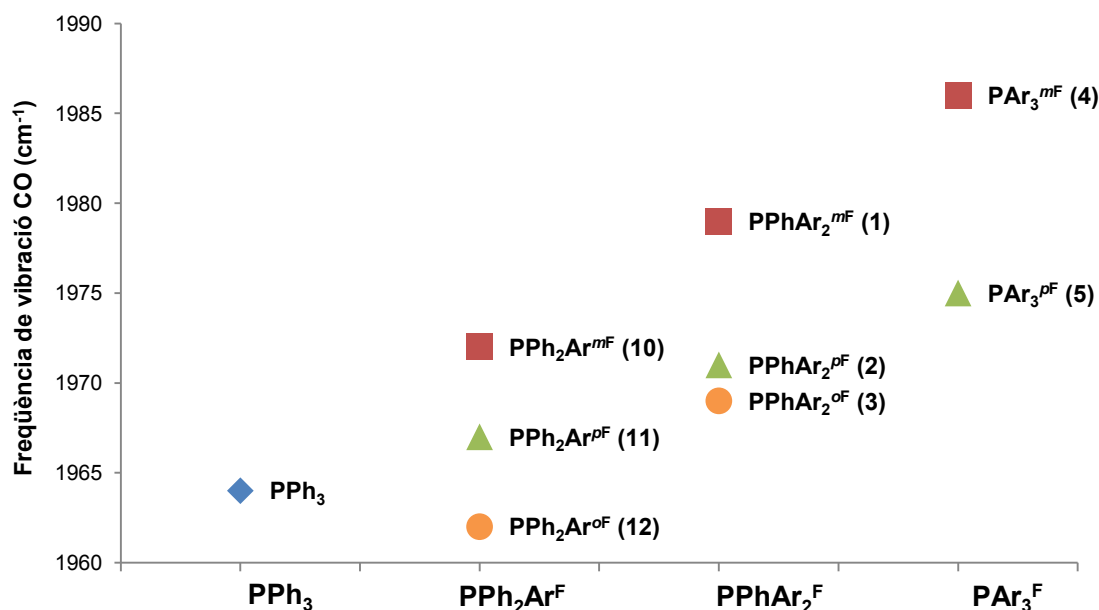


Figura 1.8. Freqüència de vibració del CO del compostos d'iridi  $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{L})_2]$  enregistrada en dissolució de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , segons el nombre d'anells amb grups trifluorometil de la fosfina

En la representació de la figura 1.8 s'observa clarament que l'augment de la  $\nu(\text{CO})$  és proporcional al nombre de grups trifluorometil del lligand. Si comparem les fosfines amb substitució 3,5-bis(trifluorometil) (■) amb les fosfines 4-trifluorometil substituïdes (▲), s'observa que la posició *para* o *meta* dels grups trifluorometil té poca influència en el caràcter  $\pi$ -àcid d'aquestes fosfines, ja que el complex de la fosfina  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{mF}$  (10) que conte dos grups  $\text{CF}_3$  mostra un número d'ona per la vibració del CO similar al del complex de la fosfina  $\text{PPhAr}_2^{pF}$  (2), amb el mateix nombre de grups  $\text{CF}_3$ . Per contra, la posició *orto* dels grups trifluorometil té altres efectes electrònics sobre el centre metàl·lic, ja que les fosfines amb substitució 2-trifluorometil (●) tenen un caràcter  $\pi$ -àcid inferior a les 4-trifluorometil substituïdes (▲) tot i tenir el mateix nombre de grups trifluorometil. Probablement, el baix caràcter  $\pi$ -àcid de les fosfines *orto* substituïdes amb grups  $\text{CF}_3$ , respecte a les substituïdes en posicions *para* o *meta*, quan es mesura aquest caràcter mitjançant la freqüència de vibració de CO d'un complex metàl·lic, està relacionat amb

coordinacions residuals entre el metall i àtoms de fluor, tal i com s'ha comentat anteriorment.

En resum, i d'acord amb els resultats obtinguts en dissolució de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , els lligands es poden ordenar per ordre ascendent segons els seu caràcter  $\pi$ -àcid de la següent manera (figura 1.9).

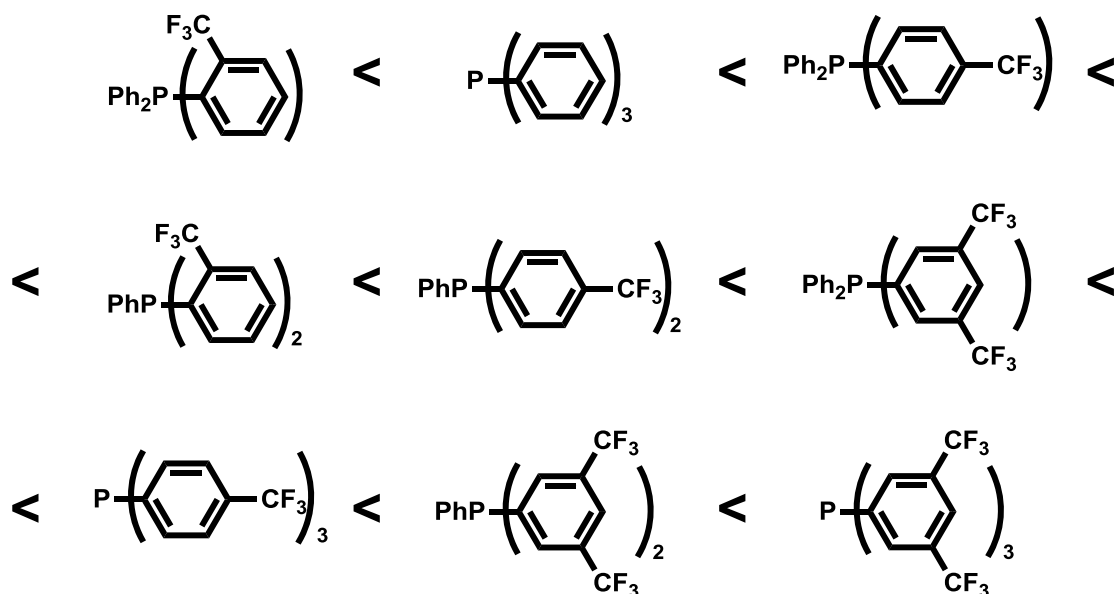


Figura 1.9. Ordre creixent del caràcter  $\pi$ -àcid de les fosfines trifluorometilades

#### 1.4. CONCLUSIONS DE LA SÍNTESI I PROPIETATS DE LES FOSFINES TRIFLUOROMETILADES NEUTRES

S'han sintetitzat 10 fosfines trifluorometilades neutres, 9 de les quals ja havien estat publicades a la bibliografia o s'han publicat per altres autors durant la realització del present treball. No obstant, s'ha optimitzat el procediment sintètic, basat en la reacció d'una clorofosfina i un reactiu organometàl·lic tipus  $\text{M}\text{Ar}^{\text{F}}$  ( $\text{M} = \text{Li}$  o  $\text{MgBr}$ ), i s'ha dut a terme una caracterització exhaustiva mitjançant RMN per tal de facilitar la posterior caracterització de les fosfines trifluorometilades sulfonades. La fosfina  $\text{P}\text{Ar}_2^{\text{DF}}\text{Ar}^{\text{Me}}$  s'ha sintetitzat per primer cop en aquest treball.

Les fosfines sintetitzades han estat classificades segons les seves propietats electròniques, mitjançant la determinació de la freqüència de vibració del CO per espectroscòpia de infraroig de nous complexos d'iridi tipus  $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{P}\text{Ar}_3)_2]$ . L'augment del nombre de grups trifluorometil en l'estructura del lligand incrementa les propietats  $\pi$ -àcides de les fosfines. Així, totes les fosfines trifluorometilades tenen un caràcter  $\pi$ -àcid superior a la fosfina  $\text{PPh}_3$ , excepte la fosfina  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{DF}}$  (**12**), degut possiblement a

una coordinació a llarga distància entre un àtom de fluor del grup trifluorometil i l'iridi, que podria provocar un augment de la densitat electrònica sobre el metall, incrementant la retrodonació sobre el lligand CO, fet que faria disminuir la freqüència de vibració del CO en l'espectre d'infraroig. Segons l'estructura del complex  $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{OF}})_2]$  en estat sòlid, la distància Ir-F és de 3.407(5) Å.





# **III. RESULTATS I DISCUSSIÓ**

---

## **CAPÍTOL 2**

**Síntesi, caracterització i propietats de  
fosfines sulfonades trifluorometilades**

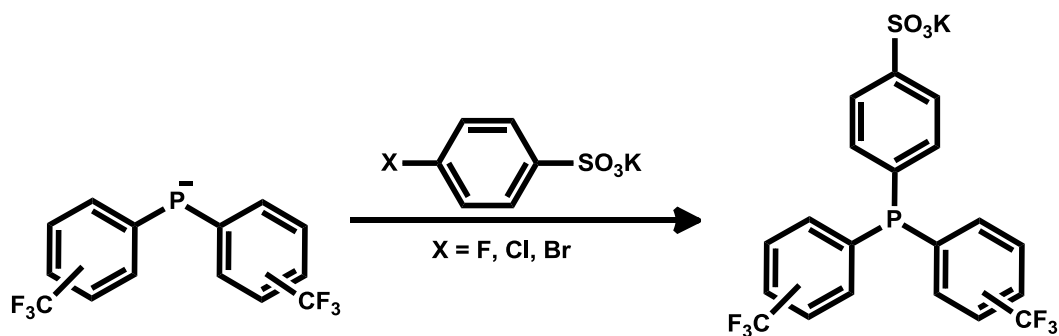


## 2. SÍNTESI, CARACTERITZACIÓ I PROPIETATS DE FOSFINES SULFONADES TRIFLUOROMETILADES

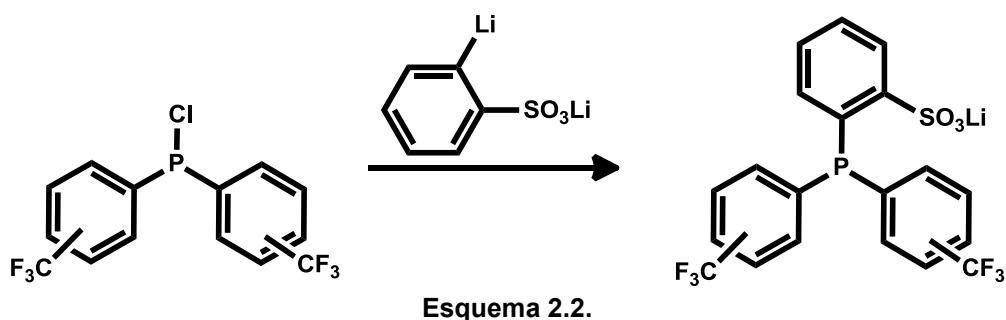
### 2.1. INTRODUCCIÓ

Per sintetitzar les arilfosfines sulfonades i trifluorometilades s'han proposat tres rutes sintètiques diferents:

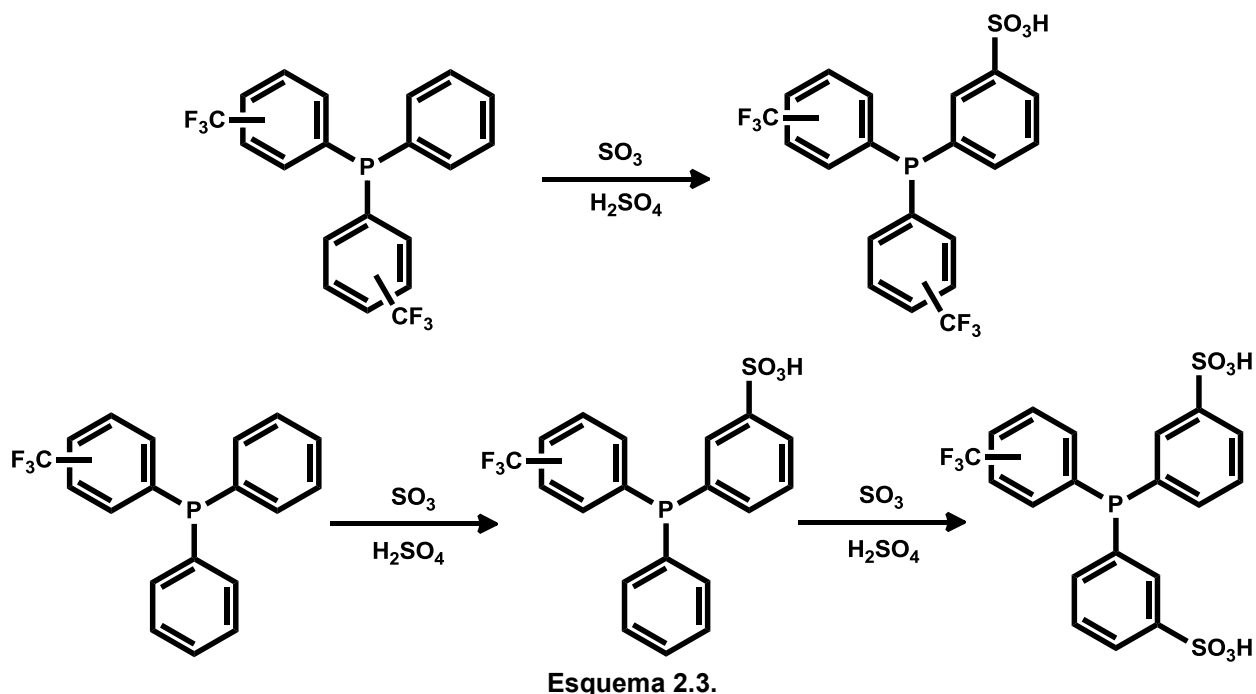
- Substitució nucleofílica aromàtica d'halurs, activats amb un grup sulfonat en *para*, amb fosfurs trifluorometilats. Utilitzant aquesta estratègia s'obtidrien lligands amb el grup sulfonat en posició *para* respecte el fòsfor, exclusivament (esquema 2.1).



- Substitució nucleofílica sobre l'àtom de fòsfor de clorodiarilfosfines trifluorometilades ( $\text{ClPAr}_2^{\text{F}}$ ) amb sulfonats arílics litiats en la posició *orto*. Seguint aquesta metodologia s'obtidrien els productes sulfonats en posició *orto* respecte el fòsfor, representats a l'esquema 2.2.



- Sulfonació selectiva d'un anell no desactivat amb grups electroatracients a partir d'una fosfina trifluorometilada no sulfonada ( $\text{PPhAr}_2^{\text{F}}$  o  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{F}}$ ) amb àcid sulfúric fumant. D'aquesta manera es pretén obtenir els lligands sulfonats en posició *meta* respecte el fòsfor, tal i com està representat a l'esquema 2.3:



Per dur a terme l'estudi de les diferents rutes sintètiques s'han pres com a exemple les metodologies sintètiques de les trifenilfosfines monosulfonades en posicions *orto*, *para* i *meta* respecte el fòsfor: **H(o-TPPMS)**, **K(p-TPPMS)** i **Na(m-TPPMS)**.

A continuació es descriuen detalladament els intents d'aplicar aquestes estratègies a la síntesi de les arilfosfines sulfonades i trifluorometilades. En cada cas, i amb l'objectiu d'afinar les condicions de reacció, s'han sintetitzat prèviament les fosfines equivalents sense substituents trifluorometil, d'acord amb els procediments descrits a la literatura.

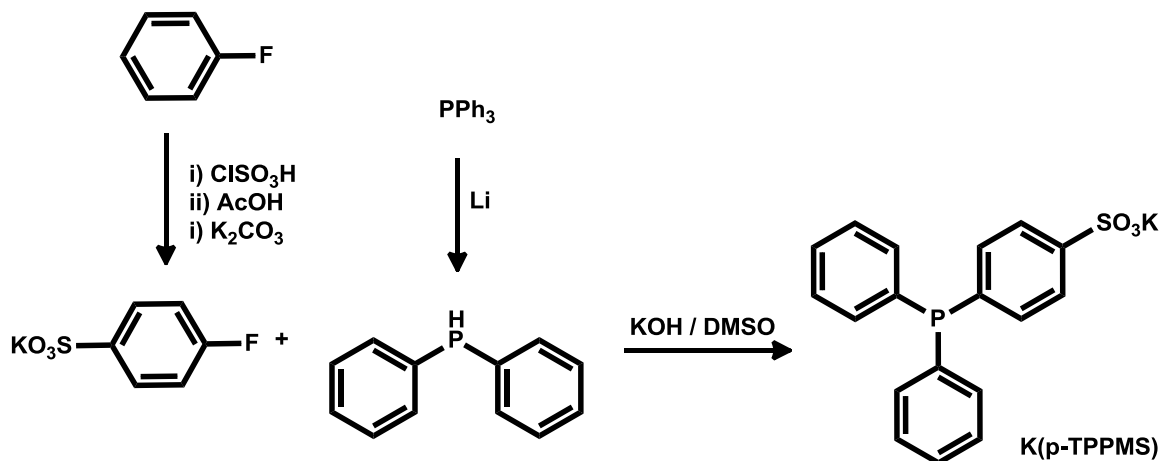
## 2.2. SUBSTITUCIÓ NUCLEOFÍLICA AROMÀTICA D'HALURS AMB L'ANIÓ $\text{Ar}_2^{\text{F}}\text{P}^-$

L'obtenció de les fosfines sulfonades trifluorometilades en posició *para* respecte el fòsfor s'ha assajat fent reaccionar un halur benzenosulfònic amb el fosfur d'una diarilfosfina trifluorometilada, mitjançant una substitució nucleofílica aromàtica. Aquesta reacció és més selectiva que la sulfonació amb òleum ja que evita les reaccions secundàries de polisulfonació i d'oxidació de la fosfina que es comentaran posteriorment.

En primer lloc s'ha dut a terme la síntesi de la trifenilfosfina monosulfonada en posició *para* respecte el fòsfor, **K(p-TPPMS)**.<sup>1</sup>

### 2.2.1. Síntesi de la sal potàssica de la trifenilfosfina monosulfonada. K(*p*-TPPMS)

La K(*p*-TPPMS) s'ha sintetitzat seguint la metodologia descrita per Herd i col·laboradors.<sup>1</sup> La ruta sintètica utilitzada es basa en la substitució nucleofílica d'un fluor d'un anell sulfonat amb la difenilfosfina en medi bàsic de KOH, utilitzant DMSO com a dissolvent. L'esquema 2.4 mostra la ruta sintètica utilitzada.

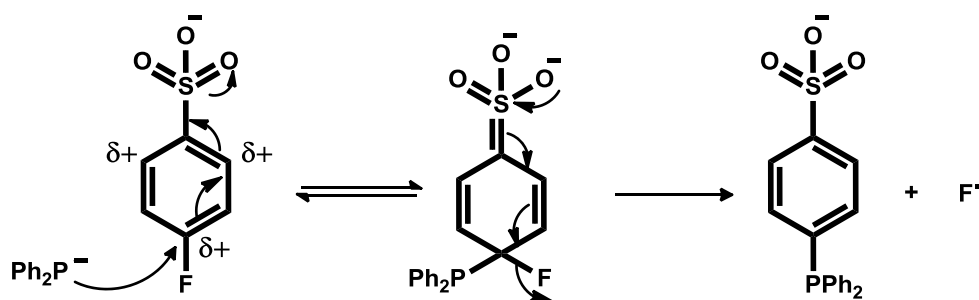


La difenilfosfina s'ha sintetitzat a partir d'un trencament reductiu de la trifenilfosfina amb Li, mentre que el *p*-fluorobenzenosulfonat de potassi s'ha obtingut a partir de la reacció del fluorobenzè amb àcid clorosulfònic i posterior tractament d'aquest amb àcid acètic i carbonat de potassi (esquema 2.4).

El fluor és millor grup per a la substitució nucleofílica aromàtica que el clor o el brom, contràriament al que succeeix en una substitució nucleofílica bimolecular de compostos alifàtics ( $S_N^2$ ). La substitució nucleofílica aromàtica transcorre a través d'un intermedi aniónic, que conté el nucleòfil i el grup que serà substituït. La substitució es dona amb més facilitat quan l'àtom de carboni en el que es produirà la substitució nucleofílica té densitat de càrrega positiva. El fluor, al ser més electronegatiu que la resta dels halògens, és capaç de generar una major densitat de càrrega positiva sobre el carboni *ipso*, afavorint la incorporació del nucleòfil. Aquest efecte compensa la major estabilitat de l'enllaç C-F respecte al de la resta d'halògens

En aquesta reacció és fonamental la presència del grup sulfònic en posició *para* respecte al fluor, que ajuda a deslocalitzar la càrrega negativa de l'intermedi aniónic a través de l'anell, a més de disminuir la densitat electrònica del carboni on es produirà la substitució. El mecanisme de la reacció està representat l'esquema 2.5.

<sup>1</sup> Herd, O.; Hessler, A.; Langhans, K.P.; Stelzer, O.; Sheldrick, W.S.; Weferling, N., *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 475, 99



Esquema 2.5.

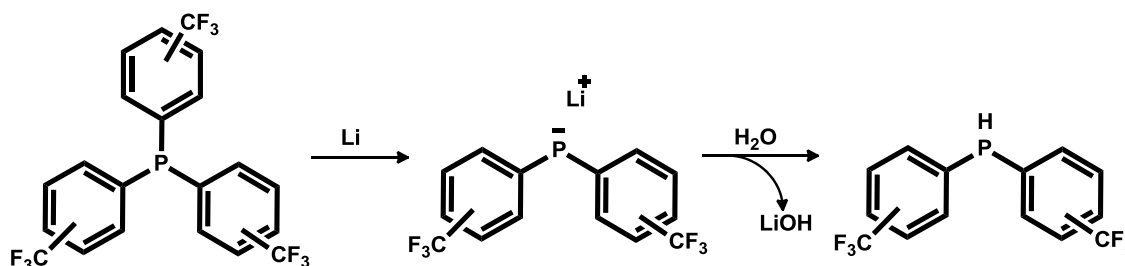
Per dur a terme la substitució utilitzant cloro o bromoderivats són necessàries condicions més dràstiques. Existeixen alguns exemples a la bibliografia on l'ús del *p*-clorobenzenosulfonat de sodi dona lloc a difosfines, a través de la substitució del grup sulfonat a més de l'àtom de clor.<sup>2</sup>

### 2.2.2. Síntesi de diarilfosfines trifluorometilades. $\text{HAr}_2^{\text{F}}$

Per tal de dur a terme les fosfines trifluorometilades i sulfonades mitjançant la substitució nucleofílica d'halurs amb els fosfurs trifluorometilats, s'han sintetitzat prèviament les diarilfosfines trifluorometilades. Per dur a terme aquests productes s'han proposat dues rutes sintètiques diferents:

#### 2.2.2.1. Trencament reductiu de triarilfosfines trifluorometilades ( $\text{PAr}_3^{\text{F}}$ )

Aquesta metodologia es basa en el trencament reductiu de les triarilfosfines trifluorometilades ( $\text{PAr}_3^{\text{F}}$ ) amb liti metàl·lic (esquema 2.6) o amb el radical-anió del naftalè, per formar el fosfur, que pot ser protonat posteriorment amb aigua.



Esquema 2.6.

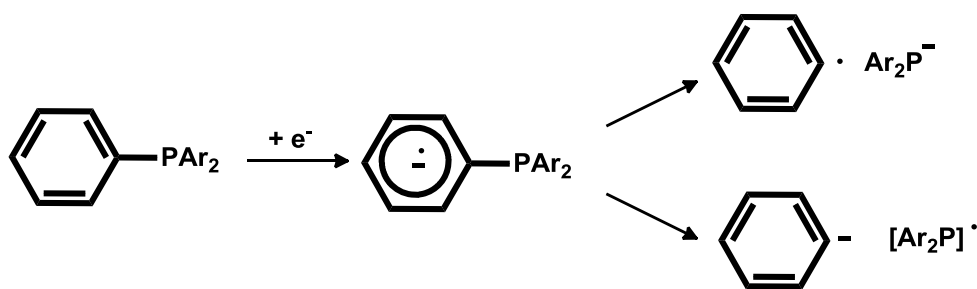
El trencament de l'enllaç P-C de fosfines terciàries és una reacció bastant utilitzada per a l'obtenció de la difenilfosfina ( $\text{HPPH}_2$ ) o d'altres diarilfosfines, que són intermedis importants per la síntesi de fosfines terciàries mixtes. Aquesta reacció utilitza un reductor enèrgic, com els metalls alcalins. A la bibliografia s'ha descrit l'intent de

<sup>2</sup> Schindlbaur, H., *Montasch. Chem.* **1965**, 96, 2009

ruptura de la tris(*p*-trifluorometilfenil)fosfina  $\text{PAr}_3^{\text{PF}}$  (**5**) utilitzant sodi en amoníac com agent reductor.<sup>3</sup> En aquest cas s'observa com el trencament no es produeix i es recupera íntegrament el producte de partida i amida sòdica com a subproducte de la reacció. A la mateixa referència es cita que el trencament de l'enllaç P-C de la tris(*m*-trifluorometilfenil)fosfina tampoc es produeix. Tenint en compte els antecedents publicats sobre les fosfines que contenen grups trifluorometil en la seva estructura, es va intentar dur a terme la reacció utilitzant un altre reductor.

Diferents treballs de van Doorn<sup>3,4</sup> utilitzen liti metàl·lic per al trencament de triarilfosfines utilitzant THF com a dissolvent. Les tres triarilfosfines trifluorometilades  $\text{PAr}_3^{\text{mF}}$  (**4**),  $\text{PAr}_3^{\text{PF}}$  (**5**) i  $\text{PAr}_3^{\text{OF}}$  (**6**) es van fer reaccionar amb 3 equivalents de liti metàl·lic en THF durant 20 hores. El possible fosfur format es protona posteriorment addicionant aigua i les diarilfosfines formades s'extreuen amb èter dietílic. Els resultats van ser idèntics per les tres fosfines assajades: després del tractament de la reacció, es van recuperar íntegrament els productes de partida, exactament els mateixos resultats que va obtenir van Doorn utilitzant sodi per dur a terme la ruptura de la  $\text{PAr}_3^{\text{PF}}$  (**5**).

En un altre treball de Chou<sup>5</sup> s'utilitza el radical aniònic del naftalè (obtingut per reacció directa de naftalè i sodi) com agent de transferència electrònica per la síntesis de monofosfurs a partir de diferents difosfines. L'ús d'aquest reductor permet treballar en fase homogènia i, a més, és possible controlar la reacció per la desaparició del color verd fosc del radical anió del naftalè. El mecanisme de la reacció de trencament de l'enllaç P-C es troba representat a l'esquema 2.7.



D'acord amb els autors del treball, en una primera etapa, el reductor és capaç de cedir un electró a l'orbital  $\pi^*$  d'un dels anells aromàtics de la fosfina obtenint el radical anió. Aquest electró es transfereix a l'orbital  $\sigma^*$  de l'enllaç P-C donant lloc a un radical anió fràgil. En aquest moment, es produeix el trencament produint un radical i un anió. La

<sup>3</sup> Budzelaar, P.H.M.; Van Doorn, J.A.; Meijboom, N., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1991**, 110, 420

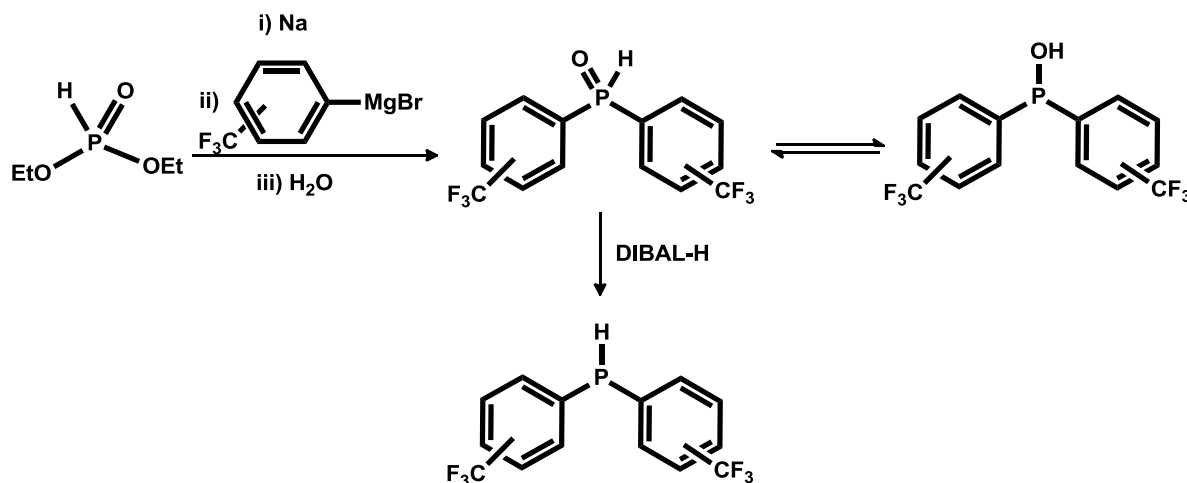
<sup>4</sup> Van Doorn, J.A. and Meijboom, N., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1992**, 111, 170

<sup>5</sup> Chou, T.S.; Tsao, C.H.; Hung, S.C., *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 312, 53

reacció no es produeix quan l'energia de l'orbital  $\pi^*$  de l'anell és molt alta. Si la diferència d'energia entre els orbitals  $\sigma^*$  i  $\pi^*$  és molt gran, el trencament es donarà de forma molt més lenta. Al 1991 es van publicar diferents valors calculats d'energia de l'orbital  $\pi^*$  de la fenilfosfina amb diferents substituents a l'anell aromàtic.<sup>3</sup> Quan el substituent de la fenilfosfina era el 4-CF<sub>3</sub> es va obtenir un valor d'energia de l'orbital  $\pi^*$  de l'anell molt baix. Això es podria traduir en una diferència energètica molt elevada en la transferència de l'electró al orbital  $\sigma^*$  de l'enllaç P-C, creant un radical anió relativament estable, que sigui incapaç de produir el trencament. Segurament per aquest causa, malgrat que la reacció es va assajar amb les tres triarilfosfines sintetitzades **PAR<sub>3</sub><sup>mF</sup> (4)**, **PAR<sub>3</sub><sup>pF</sup> (5)** i **PAR<sub>3</sub><sup>oF</sup> (6)**, en cap cas es va assolir el trencament de l'enllaç P-C, ja que els espectres de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} i de <sup>1</sup>H dels productes de la reacció indiquen únicament la presència de les fosfines de partida.

### 2.2.2.1. Reducció d'òxids de diarilfosfines trifluorometilades (**H(O)PAR<sub>2</sub><sup>F</sup>**)

Aquesta ruta sintètica es basa en l'obtenció de l'òxid de les diarilfosfines trifluorometilades a partir de dietilfosfit i els reactius de Grignard dels anells trifluorometilats. La reducció dels òxids de fosfina amb hidrur d'isobutilalumini dona lloc a les diarilfosfines trifluorometilades (esquema 2.8).



Esquema 2.8.

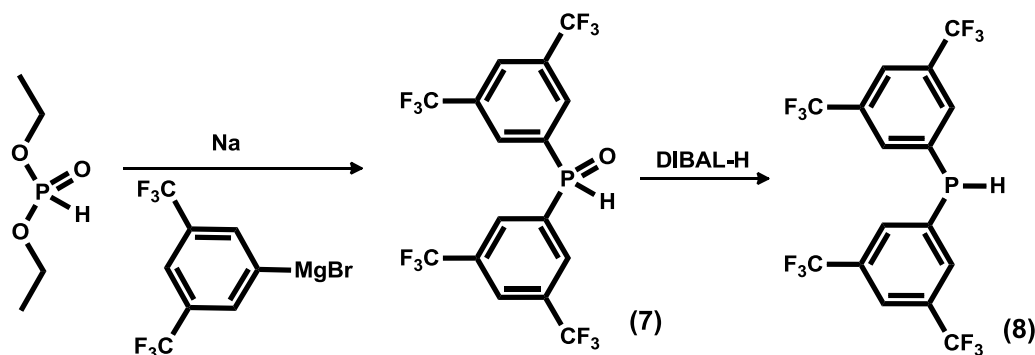
La reducció d'òxids de diarilfosfines és un dels mètodes més utilitzats per a l'obtenció de diarilfosfines. Al 2005 es va publicar la reducció de l'òxid de la bis(bis(3,5-trifluorometil)fenil)fosfina amb hidrur de isobutilalumini (DIBAL-H)<sup>6</sup>. Aquesta reacció tradicionalment es duu a terme amb silans, que requereixen condicions de reacció

<sup>6</sup> Busacca, C.A.; Lorenz, J.C.; Grinberg, N.; Haddad, N.; Hrapchak, M.; Latli, B.; Lee, H.; Sabila, P.; Saha, A.; Sarvestani, M.; Shen, S.; Varsolona, R.; Wei, X.; Senenayake, C.H., *Org.Lett.*, **2005**, 7, 4277



dràstiques per la reducció d'òxids de fosfines deficients en electrons, o hidrur de alumini i liti ( $\text{LiAlH}_4$ ), encara que, generalment, la reacció no és tan quimiosselectiva i comporta la formació de fosfines primàries degut a una ruptura de l'enllaç P-C.

En aquest treball s'ha sintetitzat l'òxid de la bis(bis(3,5-trifluorometil)fenil)fosfina **H(O)PAr<sub>2</sub><sup>mF</sup> (7)** a partir del dietilfosfit i del reactiu de Grignard del 3,5-bis(trifluorometil)bromobenzè en THF. Posteriorment, l'òxid s'ha reduït amb DIBAL-H en ciclohexà obtenint la bis(bis(3,5-trifluorometil)fenil)fosfina **HPAr<sub>2</sub><sup>mF</sup> (8)** (esquema 2.9)



Esquema 2.9.

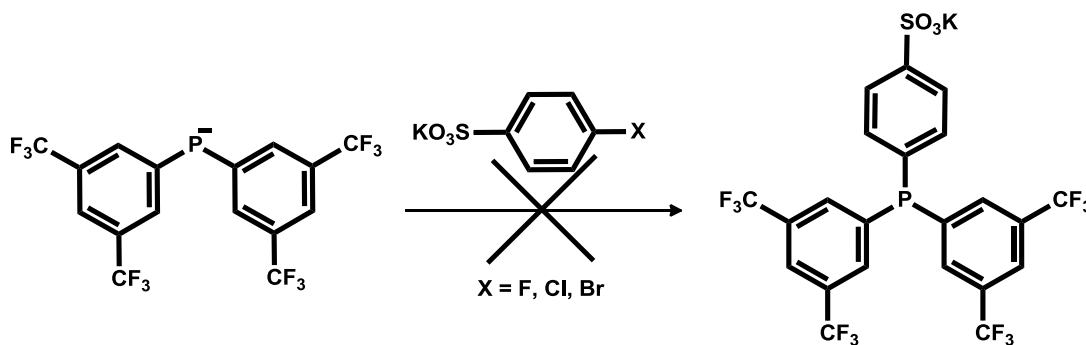
### 2.2.3. Substitució nucleofilica d'halurs amb $\text{Ar}_2^{\text{F}}\text{P}^-$

Un cop obtinguda la diarilfosfina trifluorometilada **HPAr<sub>2</sub><sup>mF</sup> (8)** es va dur a terme la substitució nucleofilica aromàtica per l'obtenció de la fosfina trifluorometilada i sulfonada en posició *para* respecte al fòsfor, seguint metodologies semblants a la proposada per Herd per la síntesi de la **K(*p*-TPPMS)**.<sup>1</sup> S'han utilitzat tres halurs benzenosulfònics diferents: l'àcid *p*-clorobenzenosulfònic, l'àcid *p*-bromobenzenosulfònic i el *p*-fluorobenzenosulfonat de potassi.

En un primer intent, la reacció es va dur a terme addicionant 2 equivalents de *n*-BuLi sobre la bis(bis(3,5-trifluorometil)fenil)fosfina **HPAr<sub>2</sub><sup>mF</sup> (8)** i afegint posteriorment l'àcid cloro o bromobenzenosulfònic en THF. A l'addicionar el segon equivalent de *n*-BuLi sobre l'àcid sulfònic, la solució adopta un color vermell intens degut a la formació del fosfur. La mescla de reacció es va mantenir agitant durant 72 hores a temperatura ambient sense observar la decoloració que s'esperava fruit de la desaparició del fosfur. Es va refluir la mescla durant 3 hores per forçar la reacció de formació de la fosfina però no es van observar canvis. Encara que la coloració es va mantenir, es va procedir a tractar la reacció addicionant aigua. Es van fer extraccions amb èter dietílic i les dues fraccions es van portar a sequedat i es van analitzar mitjançant RMN de  $^1\text{H}$  i de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , encara que cap de les dues contenia el producte sulfonat i trifluorometilat desitjat.

La mateixa reacció es va assajar utilitzant exactament la mateixa metodologia descrita per a la preparació de la **K(*p*-TPPMS)**, és a dir, utilitzant el *p*-fluorobenzenosulfonat de potassi. La bis(bis(3,5-trifluorometil)fenil)fosfina **HPar<sub>2</sub><sup>mF</sup> (8)** es va mesclar amb un petit excés de KOH en DMSO. La mescla es va agitar durant dues hores observant la coloració vermella que es produeix degut a la desprotonació de la fosfina i conseqüent formació del fosfur. Es va afegir aleshores el *p*-fluorobenzenosulfonat de potassi i la reacció es va mantenir 72 hores a temperatura ambient sense observar la decoloració de la solució. Durant el procés es van prendre alíquotes de la reacció i es van analitzar per RMN. Els espectres de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} mostren una senyal molt majoritària a 4.1 ppm, que correspon al fosfur de la fosfina **HPar<sub>2</sub><sup>mF</sup> (8)**. La reacció es va forçar escalfant la mescla a 60°C durant 24 hores. Passat aquest temps, la solució es va decolorar completament obtenint una suspensió blanca. L'addició d'isopropanol va fer precipitar un sòlid blanc que es va analitzar mitjançant RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} i <sup>1</sup>H. El producte conté bàsicament les senyals corresponents a l'anell aromàtic sulfonat a l'espectre de RMN de <sup>1</sup>H. Les aigües mares de filtració també es van analitzar per RMN de <sup>1</sup>H però només es van observar les senyals corresponents als anells trifluorometilats i no les de l'anell sulfonat, indicant que no hi ha hagut reacció entre la fosfina **HPar<sub>2</sub><sup>mF</sup> (8)** i el fluorur sulfonat.

En resum, no s'han pogut sintetitzar les fosfines trifluorometilades sulfonades en posició *para* respecte al fòsfor mitjançant una substitució nucleofílica aromàtica d'halurs amb la fosfina **HPar<sub>2</sub><sup>mF</sup> (8)** (esquema 2.10).



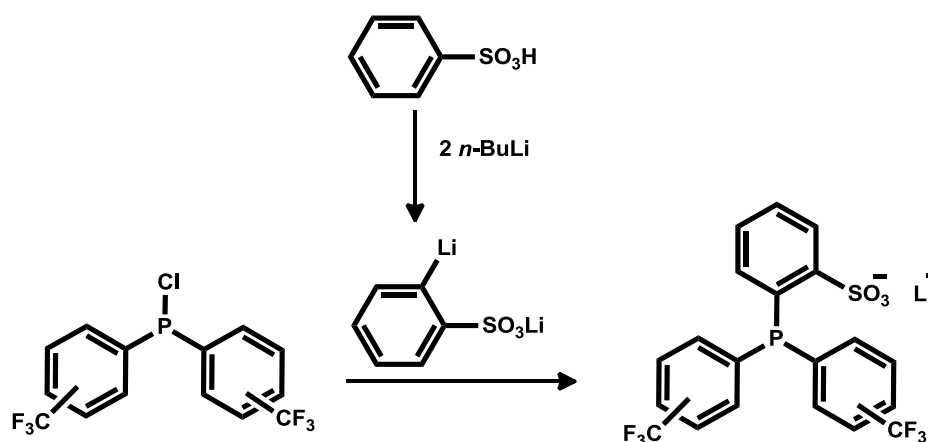
Esquema 2.10.

### 2.3. SUBSTITUCIÓ NUCLEOFÍLICA SOBRE CIPAr<sub>2</sub><sup>F</sup>

L'obtenció de les fosfines trifluorometilades sulfonades en posició *orto* respecte al fòsfor s'ha dut a terme seguint la metodologia proposada per Hearley per la síntesi de l'àcid *o*-(difenilfosfino)benzenosulfònic (**H(*o*-TPPMS)**).<sup>7</sup> La metodologia es basa en la reacció de

<sup>7</sup> Hearley, A.K.; Nowack, R.J.; Rieger, B., *Organometallics*, **2005**, *24*, 2755

les clorodiarilfosfines amb el derivat litiat en posició *orto* de la sal de liti de l'àcid benzenosulfònic, tal com es mostra a l'esquema 2.11.



Esquema 2.11.

### 2.3.1. Síntesi de l'àcid *o*-(difenilfosfino)benzenosulfònic. $\text{H}(\text{o-TPPMS})^7$

L'àcid benzenosulfònic es va assecar eliminant l'aigua per destil·lació azeotròpica en toluè i posteriorment es va dissoldre en THF sec. Es van afegir dos equivalents de  $n\text{-BuLi}$  sobre l'àcid sulfònic; el primer causa una reacció molt exotèrmica i l'aparició d'un sòlid degut a la reacció àcid-base que forma la sal lítica del grup sulfonat. El segon equivalent forma el litiat en posició *orto* activat pel grup sulfònic.

A la bibliografia no existeixen referències del compost litiat en posició *para* al grup sulfònic, encara que la formació d'aquest compost permetria la deslocalització de la càrrega en el grup sulfonat. L'estabilitat del compost *orto* es pot explicar per la interacció entre el liti i els oxígens del grup sulfònic, tal i com està representat a la figura 2.1.

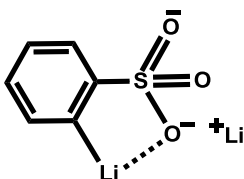
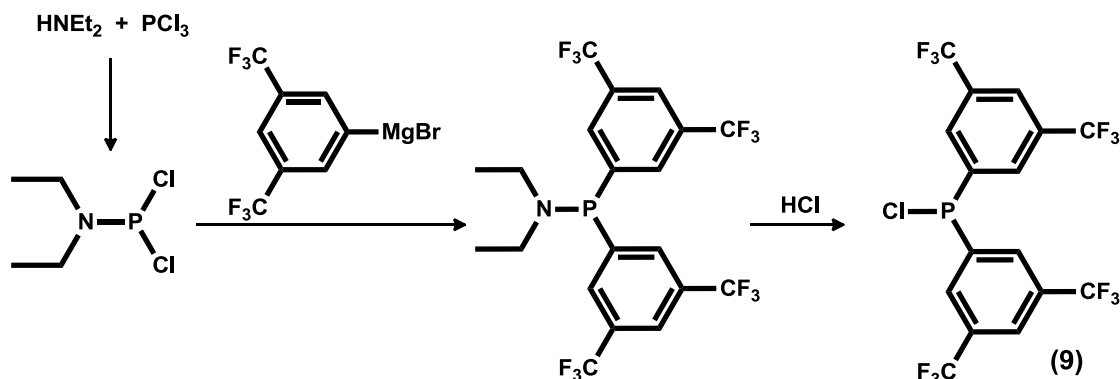


Figura 2.1. Interacció del liti amb el grup sulfònic

Després de 6 hores en agitació, es va afegir lentament la clorodifenilfosfina i la reacció es va deixar 24 hores agitant a temperatura ambient. Finalment el tractament de la reacció amb  $\text{HCl}$  permet l'obtenció de l'àcid *o*-(difenilfosfino)benzenosulfònic que es va caracteritzar per RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  i  $^1\text{H}$ .

### 2.3.2. Síntesi de la bis(bis(3,5-trifluorometil)fenil)clorofosfina (9) (CIPAr<sub>2</sub><sup>mF</sup>)

La síntesi de la bis(bis(3,5-trifluorometil)fenil)clorofosfina **CIPAr<sub>2</sub><sup>mF</sup> (9)** s'ha dut a terme seguint metodologies semblants a les descrites a la bibliografia per altres clorodiarilfosfines<sup>7,8</sup> i la mateixa metodologia utilitzada per la síntesi de la clorodiarilfosfina trifluorometilada en posició *para* respecte el fòsfor descrita a l'apartat anterior. La síntesi utilitzada està representada a l'esquema 2.12.



Esquema 2.12.

En una primera etapa es va obtenir la *N,N*-dietilaminodichlorofosfina a partir de la dietilamina i el triclorur de fòsfor. Aquest producte es purifica per destil·lació a pressió reduïda. Paral·lelament es va preparar el reactiu de Grignard del 3,5-bis(trifluorometil)bromobenzè i es va addicionar a baixa temperatura sobre la dietilaminoclorofosfina. El producte **CIPAr<sub>2</sub><sup>mF</sup> (9)** es va obtenir bombollejant àcid clorhídric sec sobre la *N,N*-dietilaminobis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)fosfina i separant el clorur de dietilamoni format per filtració.

### 2.3.3. Substitució electrofílica sobre la bis(bis(3,5-trifluorometil)fenil)clorofosfina

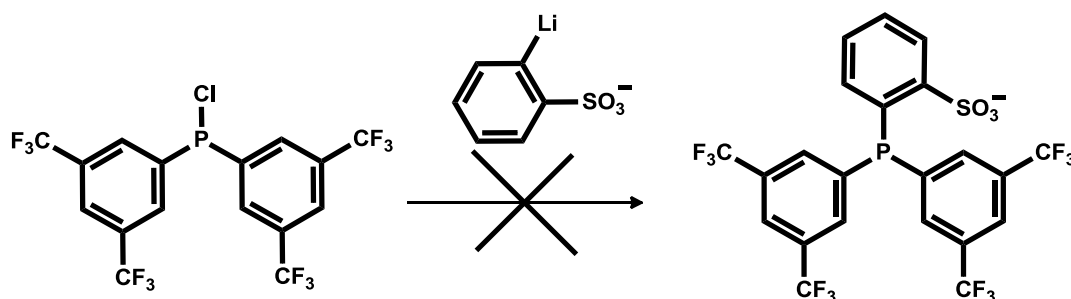
La reacció es va dur a terme de manera anàloga a la síntesi del lligand **H(o-TPPMS)**. L'àcid benzenosulfònic es litia en posició *orto* respecte al grup sulfonat amb 2 equivalents de *n*-BuLi en THF i es mescla amb la clorofosfina trifluorometilada **CIPAr<sub>2</sub><sup>mF</sup> (9)** sintetitzada anteriorment. La mescla es va agitar durant 24 hores a temperatura ambient. Finalment, la reacció es va tractar amb una solució aquosa de clorur d'amoni. La fase orgànica es va evaporar i es van realitzar extraccions amb èter dietílic de la fase aquosa obtenint dues fases.

L'anàlisi de la fase etèria per RMN de <sup>1</sup>H només mostra les senyals dels protons dels anells aromàtics trifluorometilats. La fracció aquosa es va acidificar amb àcid clorhídric i

<sup>8</sup> Whitaker, C.M.; Kott, K.L.; McMahon, R.J., *J.Org.Chem.*, **1995**, *60*, 3499

la possible fosfina sulfonada es va extreure amb  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  segons la preparativa del **H(o-TPPMS)**, però en el nostre cas no es va extreure cap producte. La fase aquosa es va analitzar per RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  i  $^1\text{H}$ . L'espectre de  $^1\text{H}$  mostra les senyals de l'anell sulfònic però no les dels anells trifluorometilats. No van apareixer senyals a l'espectre de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

En resum, no ha estat possible l'obtenció de l'arilfosfina sulfonada i trifluorometilada a partir de la reacció entre el derivat *o*-litiat del benzenosulfonat de liti i la clorofosfina trifluorometilada **CIPAr<sup>mF</sup> (9)** (esquema 2.13), contràriament al que passa amb la clorodifenilfosfina. El resultat és sorprenent, ja que la presència dels grups trifluorometil en la clorodiarilfosfina hauria de fer el fòsfor més electròfil que el de la  $\text{ClPPh}_2$ , facilitant així la substitució.

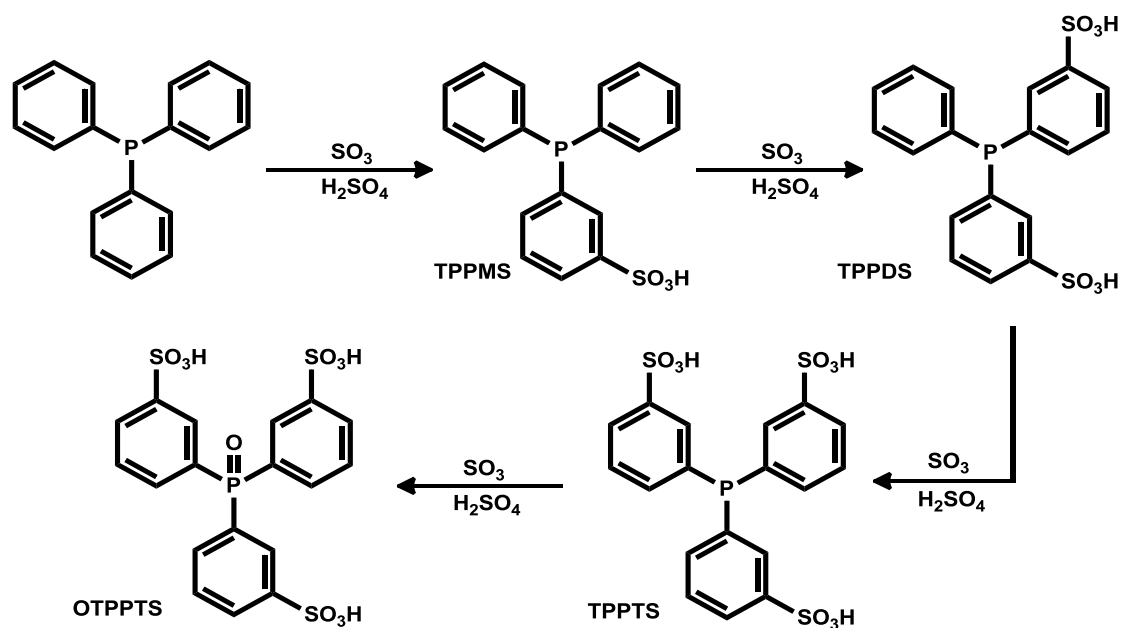


Esquema 2.13.

#### 2.4. SULFONACIÓ DE FOSFINES TRIFLUOROMETILADES

La metodologia emprada per l'obtenció dels lligands sulfonats en posició *meta* respecte el fòsfor es basa en una sulfonació directa de les fosfines trifluorometilades  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{F}}$  i  $\text{PPhAr}_2^{\text{F}}$  amb àcid sulfúric fumant a través d'una substitució electrofílica aromàtica. Aquesta estratègia és la utilitzada clàssicament per a la obtenció de les fosfines *meta*-sulfonades de la trifenilfosfina: la trifenilfosfina monosulfonada (**TPPMS**), disulfonada (**TPPDS**) i trisulfonada (**TPPTS**).

La selectivitat cap a l'obtenció del producte desitjat s'aconsegueix mitjançant un control rigorós de les condicions de reacció, ja que la trifenilfosfina conté tres anells susceptibles a l'atac electrofílic del triòxid de sofre. A més és important destacar que el medi àcid de la reacció provoca la protonació de la fosfina, desfavorint la sulfonació del producte. Per tant, són necessàries condicions més dràstiques i temps de reacció llargs que poden afavorir l'aparició de productes d'oxidació (esquema 2.14). La neutralització dels àcids sulfònics amb hidròxid sòdic dona lloc a les sals sòdiques de les fosfines sulfonades.



Esquema 2.14.

A la bibliografia es troben nombroses publicacions que tracten la problemàtica de la oxidació i de la selectivitat cap a l'obtenció d'un únic producte en les reaccions de sulfonació.<sup>9,10,11,12</sup> Les fosfines trifluorometilades presenten unes característiques que podrien disminuir aquestes reaccions secundàries. Per una banda, el caràcter desactivant dels grups trifluorometil impediria la sulfonació en els anells aromàtics amb aquests grups dirigint selectivament la reacció cap als productes desitjats. Així, partint de les fenildiarilfosfines trifluorometilades (**PPhAr<sub>2</sub><sup>F</sup>**) s'obtidrien només els productes monosulfonats, mentre que si es parteix de les difenilarilfosfines trifluorometilades (**PPh<sub>2</sub>Ar<sup>F</sup>**) es podrien obtenir els productes mono i disulfonats (figura 2.2). A més, l'ús de les fosfines trifluorometilades podria disminuir la reacció d'oxidació si es compara amb la **PPh<sub>3</sub>**. Els substituents electroacceptors CF<sub>3</sub>, com s'ha comprovat amb els complexos d'iridi descrits al capítol anterior, augmenten el caràcter π-àcid de les fosfines, fet que augmenta la seva resistència front la oxidació.

<sup>9</sup> Gulyas, H.; Szollosy, A.; Hanson, B.E.; Bakos, J., *Tetrahedron Lett.*, **2002**, *43*, 2543.

<sup>10</sup> Bhanage, B.M.; Divekar, S.S.; Deshpande, R.M.; Chaudhari, R.V., *Org. Proc. Res. Dev.*, **2000**, *4*, 342.

<sup>11</sup> Gulyas, H.; Szoellosy, A.; Szabo, P.; Halmos, P.; Bakos, J., *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 2775.

<sup>12</sup> Mul, W.P.; Ramkisoensing, K.; Kamer, P.C.J.; Reek, J.N.H.; van der Linden, A.J.; Marson, A.; van Leeuwen, P.W.N.M., *Adv. Synth. Catal.*, **2002**, *344*, 293.

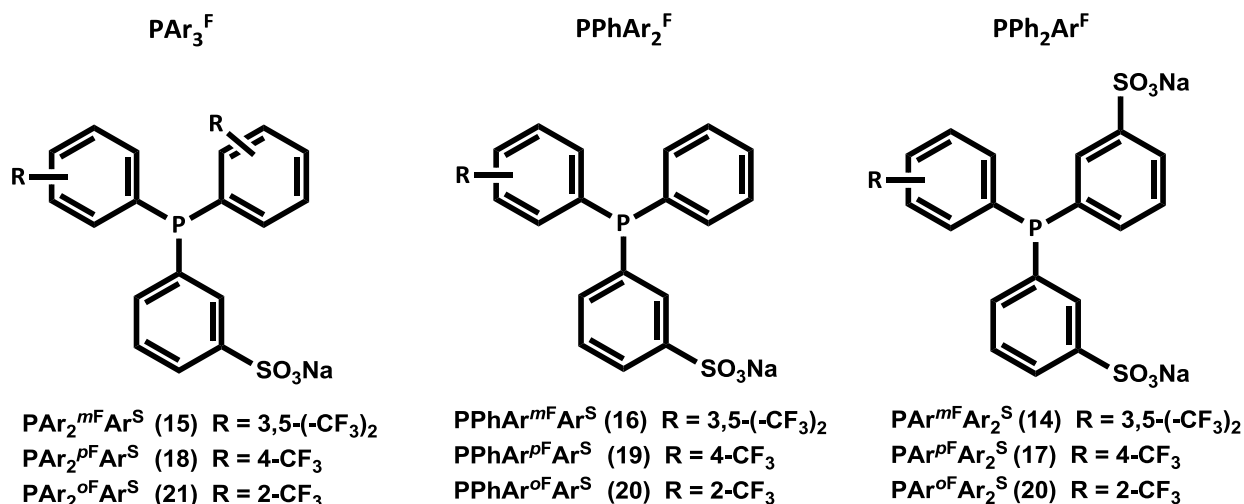


Figura 2.2. Fosfines monosulfonades i disulfonades productes de la sulfonació de les fosfines trifluorometilades  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{F}}$  i  $\text{PPhAr}_2^{\text{F}}$

#### 2.4.1. Síntesi de les sals sòdiques productes de la sulfonació de la $\text{PPh}_3$ . $\text{NaTPPMS}$ i $\text{Na}_2\text{TPPDS}$

Per tal de comparar el caràcter  $\pi$ -acceptor de les fosfines fluorades i sulfonades, així com la seva aplicació en diferents reaccions catalítiques s'han sintetitzat les fosfines monosulfonada ( $\text{NaTPPMS}$ ) i disulfonada ( $\text{Na}_2\text{TPPDS}$ ) de la  $\text{PPh}_3$ .

##### 2.4.1.1. Síntesi de la sal sòdica de la trifenilfosfina monosulfonada. $\text{NaTPPMS}$

La síntesi de la  $\text{NaTPPMS}$  es va dur a terme seguint la metodologia descrita per Joo i col·laboradors.<sup>13</sup> La trifenilfosfina es dissol en àcid sulfúric fumant (26 %  $\text{SO}_3$ ) i la reacció es manté a  $65^\circ\text{C}$  fins que es verifica la sulfonació de la fosfina mesclant una gota de la reacció en aigua; la solubilitat completa del producte en aigua indica que la sulfonació de la  $\text{PPh}_3$  ha estat completa. En aquest punt és important aturar la reacció per tal d'evitar polisulfonacions. El tractament final amb hidròxid sòdic forma la sal sòdica de la fosfina sulfonada, que es separa del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  extraient-la amb metanol.

##### 2.4.1.2. Síntesi de la sal sòdica de la trifenilfosfina disulfonada. $\text{Na}_2\text{TPPDS}$

La fosfina  $\text{Na}_2\text{TPPDS}$  es va sintetitzar seguint la metodologia descrita per Williams i col·laboradors.<sup>14</sup> La  $\text{PPh}_3$  es dissol en àcid sulfúric concentrat i es refreda a  $0^\circ\text{C}$ .

<sup>13</sup> Joo, F.; Kovacs, J.; Kathó, A.; Bényei, A.C.; Decuir, T.; Darensbourg, D.J., *Inorg. Synth.*, **1998**, 32, 1.

<sup>14</sup> Thorpe, T.; Brown, S. M.; Crosby, J.; Fitzjohn, S.; Muxworthy, J. P.; Williams J. M. J., *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 4503.

S'addiciona òleum (65% SO<sub>3</sub>) lentament i la reacció s'agita a temperatura ambient durant 20 hores. La neutralització es va dur a terme a 0°C mitjançant l'addició lenta d'una dissolució concentrada de NaOH. Posteriorment, s'evapora l'aigua i la fosfina s'extreu del sulfat sòdic format com a subproducte a la neutralització dissolent-la en metanol calent. La posterior addició d'acetat d'etil causa la precipitació del producte disulfonat. El sòlid blanc obtingut va ser analitzat mitjançant RMN i els espectres obtinguts coincideixen amb els publicats a la bibliografia.

#### 2.4.2. Sulfonació de les fenildiarilfosfines trifluorometilades $\text{PPhAr}_2^{\text{mF}}$

En primer lloc es van assajar les reaccions de sulfonació amb les fenildiarilfosfines trifluorometilades ( $\text{PPhAr}_2^{\text{F}}$ ) per evitar el problema de les polisulfonacions.

El primer intent de sulfonació es va dur a terme amb el lligand  $\text{PPhAr}_2^{\text{mF}}$  (**1**) seguint la mateixa metodologia utilitzada per sintetitzar la **NaTPPMS**. La reacció de la fosfina amb l'òleum es va mantenir a 65°C durant 24 hores repetint la prova de sulfonació en períodes mínims d'una hora. En totes elles va aparèixer terbolesa en mesclar-se amb aigua, fet que indica que la sulfonació no s'ha donat, s'ha donat parcialment o que l'àcid sulfònic de la fosfina no és soluble en aigua. Per verificar si s'havia produït sulfonació, la mescla de reacció es va abocar sobre gel, moment en el qual apareix un sòlid amb aspecte de resina, que podria ser l'àcid sulfònic de la fosfina que fos insoluble en aigua. Aquest es va filtrar, es va neutralitzar amb NaOH i es va analitzar per RMN de <sup>1</sup>H i <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}. Els espectres obtinguts indiquen que es tracta de l'òxid de la fosfina  $\text{PPhAr}_2^{\text{mF}}$  (**1**), ja que s'observa una única senyal en l'espectre de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} a la zona d'òxids de fosfina, que coincideix amb una impuresa observada a l'espectre de la fosfina bis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)fenilfosfina  $\text{PPhAr}_2^{\text{mF}}$  (**1**) abans de ser purificada. Les senyals que s'observen a l'espectre de RMN de <sup>1</sup>H també tenen la posició, multiplicitat i integració coherents amb l'òxid de  $\text{PPhAr}_2^{\text{mF}}$  (**1**).

Caron et al.<sup>15</sup> han descrit la síntesis d'unes fosfines triaríliques sulfonades poc solubles en aigua mitjançant la utilització d'una quantitat de triòxid de sofre 10 vegades superior a la quantitat de fosfina, utilitzant un òleum amb més concentració de SO<sub>3</sub>. A més, en aquesta referència, dissolen les fosfines en àcid sulfúric concentrat abans de l'addició de l'òleum, protonant la fosfina i protegint-la contra l'oxidació. Un altre fet interessant d'aquesta publicació és el *work up* de la reacció per a productes sulfonats poc solubles en aigua. Un cop la reacció s'atura amb l'addició d'aigua, la fosfina s'extreu en un dissolvent orgànic en forma de sal amònica mitjançant l'addició d'un equivalent de

<sup>15</sup> Caron, L.; Canipelle, M.; Tilloy, S.; Bricout, H.; Monflier, E., *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42*, 8837.



dipentilamina per grup sulfònic. El catió amoni és fàcilment intercanviable un cop aïllat el producte. Aquesta mateixa metodologia es va utilitzar per intentar sintetitzar les fosfines monosulfonades de les fosfines **PPhAr<sub>2</sub><sup>mF</sup> (1)**, **PPhAr<sub>2</sub><sup>pF</sup> (2)** i **PPhAr<sub>2</sub><sup>oF</sup> (3)** obtenint en tots els casos productes insolubles en aigua. L'anàlisi per RMN de <sup>1</sup>H i de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} d'aquests compostos mostra absència de productes sulfonats. Per a la fosfina **PPhAr<sub>2</sub><sup>mF</sup> (1)** es va obtenir únicament l'espècie oxidada; la **PPhAr<sub>2</sub><sup>oF</sup> (3)** es va recuperar íntegrament i per la **PPhAr<sub>2</sub><sup>pF</sup> (2)** es van obtenir mescles de la fosfina inicial i del seu òxid.

La reacció de sulfonació és una substitució electrofílica aromàtica on l'electròfil s'intercanvia per un protó aromàtic a través d'un intermedi carbocatiònic (*complex σ*), que és l'etapa determinant de la velocitat de la reacció. La reacció entre l'anell aromàtic i l'electròfil es dona més fàcilment en augmentar la densitat electrònica del compost aromàtic i amb electròfils forts. La basicitat de l'anell depèn de la densitat electrònica i d'efectes ressonants dels substituents que aquest contingui. En el nostre cas, el fet de que no s'hagi donat la sulfonació de les fosfines **PPhAr<sub>2</sub><sup>F</sup>** ha de ser degut a que la presència de substituents trifluorometil en l'anell aromàtic sembla suficient per a disminuir, a través del fòsfor, la densitat electrònica de l'anell susceptible a patir la sulfonació i, d'aquesta forma, evitar l'atac del triòxid de sofre. En altres paraules, i des del punt de vista de l'anell que hauria de patir l'atac electròfil, el substituent **PAr<sub>2</sub><sup>F</sup>** té un caràcter prou desactivant per inhibir l'atac, o fer-ho molt més lent que l'oxidació de l'àtom de fòsfor. Per altra banda, l'oxidació del fòsfor hauria de donar-se amb menys facilitat en aquestes fosfines trifluorometilades, que en la **PPh<sub>3</sub>**; no obstant, els productes d'oxidació són els que s'observen. Segurament les condicions dràstiques utilitzades (concentració d'àcid, temperatura) fan que, amb el temps, les fosfines s'oxidin. En el cas de la **PPh<sub>3</sub>**, com la sulfonació és ràpida, no hi ha temps perquè es produeixi l'oxidació. A més, la presència d'un grup sulfonat en un anell, pot reduir la possibilitat d'oxidació en el cas de la **PPh<sub>3</sub>**.

Per tal de facilitar la reacció entre les fosfines trifluorometilades i l'òleum es va augmentar la proporció de triòxid de sofre enfront de la fosfina. Driessen-Hölscher<sup>16</sup> utilitza un excés de 70 equivalents de triòxid de sofre per equivalent de fosfina a sulfonar.

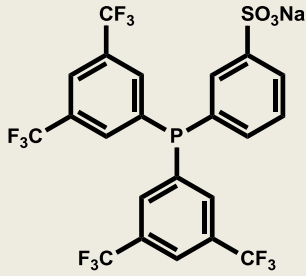
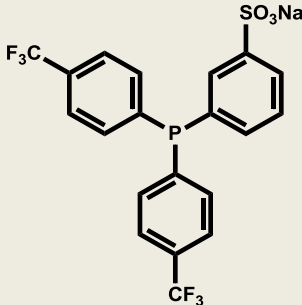
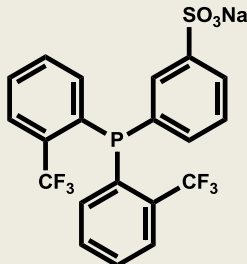
Existeixen diferents publicacions que utilitzen àcid bòric per protegir la fosfina enfront l'oxidació en processos de sulfonació de triarilfosfines amb substituents

<sup>16</sup> Driessen-Hölscher, B.; Prinz, T., *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 2069.

electrodonadors.<sup>17,18,19,20</sup> L'àcid bòric és un àcid de Lewis capaç d'interaccionar amb el parell electrònic lliure de les fosfines bloquejant l'oxidació d'aquestes. Es va utilitzar aquest reactiu per la seva disponibilitat comercial i baix cost.

La sulfonació de les fenildiarilfosfines trifluorometilades **PPhAr<sub>2</sub><sup>mF</sup>** (1), **PPhAr<sub>2</sub><sup>pF</sup>** (2) i **PPhAr<sub>2</sub><sup>oF</sup>** (3) utilitzant les condicions descrites a la taula 2.1 va permetre finalment l'obtenció de les fosfines sulfonades i trifluorometilades **PAr<sub>2</sub><sup>F</sup>Ar<sup>S</sup>**.

Taula 2.1. Lligands monosulfonats tipus **PAr<sub>2</sub><sup>F</sup>Ar<sup>S</sup>**

<b>PAr<sub>2</sub><sup>F</sup>Ar<sup>S</sup></b>			
	<b>PAr<sub>2</sub><sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (15)</b>	<b>PAr<sub>2</sub><sup>pF</sup>Ar<sup>S</sup> (18)</b>	<b>PAr<sub>2</sub><sup>oF</sup>Ar<sup>S</sup> (21)</b>
<b>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (eq.)</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>
<b>SO<sub>3</sub> (eq.)</b>	<b>90</b>	<b>70</b>	<b>70</b>
<b>Temps (h)</b>	<b>4</b>	<b>1.5</b>	<b>18</b>

El procediment experimental general consisteix en la dissolució de les fenildiarilfosfines trifluorometilades (**PPhAr<sub>2</sub><sup>F</sup>**) en una solució que conté 4 equivalents d'àcid bòric en àcid sulfúric concentrat, per tal de protegir l'àtom de fòsfor front l'oxidació. La mescla es refreda amb un bany d'aigua i gel i s'addiciona gota a gota l'àcid sulfúric fumant (65 % SO<sub>3</sub>). El seguiment de la reacció es fa per RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}.

Per tal de dur a terme els experiments de RMN, es prenen alíquotes a diferents temps de reacció i es mesclen amb 0.3 ml de D<sub>2</sub>O i 0.7 ml de metanol. Aquesta barreja de dissolvents permet dissoldre tant els productes sulfonats com els productes de partida. La calibració dels espectres de RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} amb un capil·lar de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85% en aigua, permet identificar les diferents espècies de fòsfor presents en la mescla. La incorporació del grup sulfonat en l'estructura del lligand desplaça la senyal aproximadament 0.4 ppm cap a camps més baixos. Si bé un seguiment de la reacció per RMN <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} hagués

<sup>17</sup> Herrmann, W.A.; Albanese, G.P.; Manetsberger R.B.; Lappe, P.; Bahrmann, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 811

<sup>18</sup> Herrmann, W.A.; Albanese, G.P.; Manetsberger R.B.; Lappe, P.; Bahrmann, H.; Bergrath, K. U.S. Patent US 5451698, **1995**, Hoechst Aktiengesellschaft.

<sup>19</sup> Prinz, T.; Driessen-Hölscher, B., *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 2069.

<sup>20</sup> Hefner, R.E.; Tulchinsky, M.L., PCT Int. Appl. WO 2009091670 A1 20090723, **2009**.

estat més sensible i ràpid, el solapament dels pics de les diferents espècies sulfonades i dels corresponents òxids ha impossibilitat l'ús d'aquesta tècnica per analitzar l'avanç de la reacció.

Un cop s'observa la desaparició dels productes de partida en els espectres de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , la reacció s'atura abocant el contingut en una mescla d'aigua i gel. Posteriorment, la mescla es neutralitza amb NaOH i el solvent s'evapora. Finalment, els productes sulfonats s'extreuen de la barreja de sals mitjançant metanol sec. És important assecar bé el sòlids abans de l'extracció amb metanol per evitar arrossegar  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  amb els productes sulfonats.

Cal destacar que la neutralització de l'àcid sulfúric format després d'abocar la mescla de reacció sobre aigua i gel és un procés llarg i tediós. Per una banda, l'addició de NaOH s'ha de realitzar molt lentament per evitar que la temperatura sobrepassi els  $10^\circ\text{C}$ , ja que durant la neutralització l'àtom de fòsfor ja no és protonat ni protegit amb l'àcid bòric, la qual cosa facilita la seva oxidació. Per altra banda, un cop s'ha neutralitzat la mescla, cal evaporar l'aigua i aquesta evaporació també és complicada degut a l'escuma que forma la fosfina en aigua, pròpia de substàncies amb comportament de tensioactiu. A més, com a resultat final de la síntesi s'obté una gran quantitat de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  que complica la purificació de la sal sòdica de la fosfina.

Per tal de simplificar el *work-up* de la reacció es va intentar evitar la neutralització amb NaOH. Per això es va assajar l'extracció dels àcids sulfònics de les fosfines, un cop l'excés de  $\text{SO}_3$  s'havia neutralitzat abocant la mescla en aigua i gel. L'èter dietílic extreu els àcids sulfònics de la mescla àcida, separant aquests dels sulfats. L'addició d'un equivalent de NaOH dissolt en MeOH sobre els àcids sulfònics i la posterior evaporació del dissolvent permet l'obtenció de les sals sòdiques de les fosfines sulfonades  $\text{PAr}_2^{\text{F}}\text{Ar}^{\text{S}}$  d'una manera més ràpida i eficient.

El caràcter apolar dels grups trifluorometil fa que les fosfines  $\text{PAr}_2^{\text{F}}\text{Ar}^{\text{S}}$  siguin poc solubles en aigua. S'ha determinat la seva solubilitat saturant dissolucions de les fosfines en aigua, filtrant-les, i evaporant el dissolvent. La diferència de pes entre la dissolució filtrada i el residu obtingut després d'evaporar l'aigua ha permès determinar que les solubilitats d'aquestes fosfines estan entre 0.2 i 1.2 g de fosfina per 100 ml de dissolució. A més, el caràcter tensioactiu d'aquests productes fa que s'agreguin a baixes concentracions formant emulsions en aigua.

### 2.4.2.1. Fosfines trifluorometilades, sulfonades i carboxilades

Durant el seguiment per RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de la sulfonació de la fosfina **PPhAr<sub>2</sub><sup>PF</sup> (2)**, que conté dos anells amb els grups trifluorometil en posició *para* respecte el fòsfor, es va observar l'aparició d'una nova espècie de fòsfor a la zona de fosfines amb un desplaçament molt proper a la fosfina sulfonada **PAr<sub>2</sub><sup>PF</sup>Ar<sup>S</sup> (18)**. Es va dur a terme doncs una reacció augmentant el temps de reacció per tal de forçar les condicions per obtenir aquest nou producte i així poder caracteritzar-lo. Encara que mai s'havia observat una sulfonació en un anell trifluorometilat, aquesta hipòtesis era la més probable tenint en compte que no existeixen antecedents de la doble sulfonació en un anell aromàtic tot i la gran quantitat de síntesis de fosfines sulfonades publicades.

Després de 24 hores de reacció de la fosfina **PPhAr<sub>2</sub><sup>PF</sup> (2)** amb 70 equivalents de triòxid de sofre i en presència de 4 equivalents d'àcid bòric, el nou producte és l'espècie majoritària tal i com es va observar en l'espectre de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  d'una alíquota de la mescla de reacció. La mescla es va abocar sobre aigua i gel i els productes sulfonats es van extreure amb èter dietílic de la dissolució àcida. La neutralització dels àcids sulfònics extrets mitjançant NaOH en metanol va permetre l'obtenció d'un sòlid que va ser caracteritzat per RMN i espectrometria de masses.

La massa exacta i la distribució isotòpica determinades per espectrometria de masses d'alta resolució no són coherents amb cap producte disulfonat, ja que presenta una fórmula empírica de  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{PO}_5\text{F}_3\text{S}$  (figura 2.3).

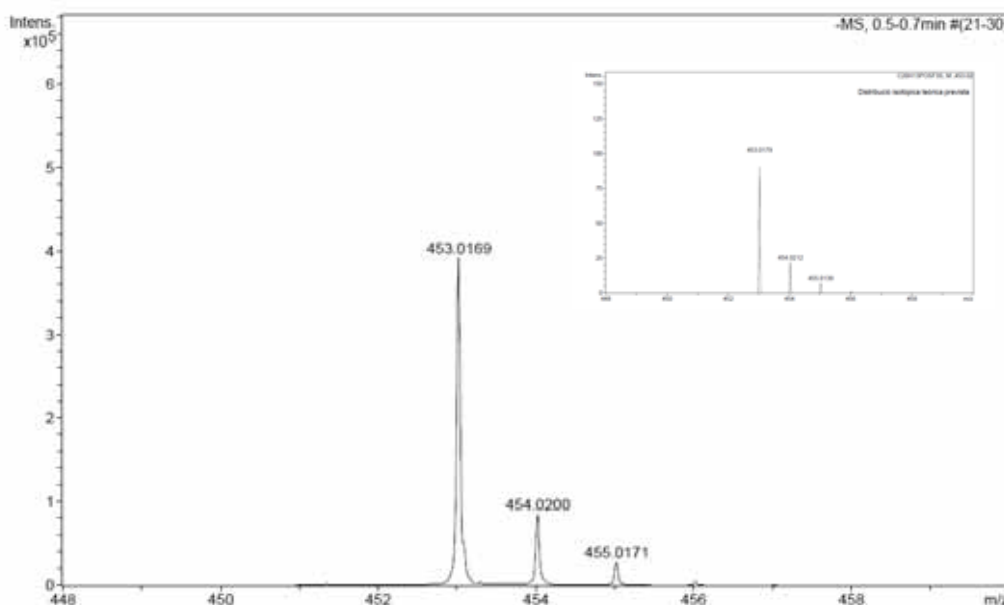
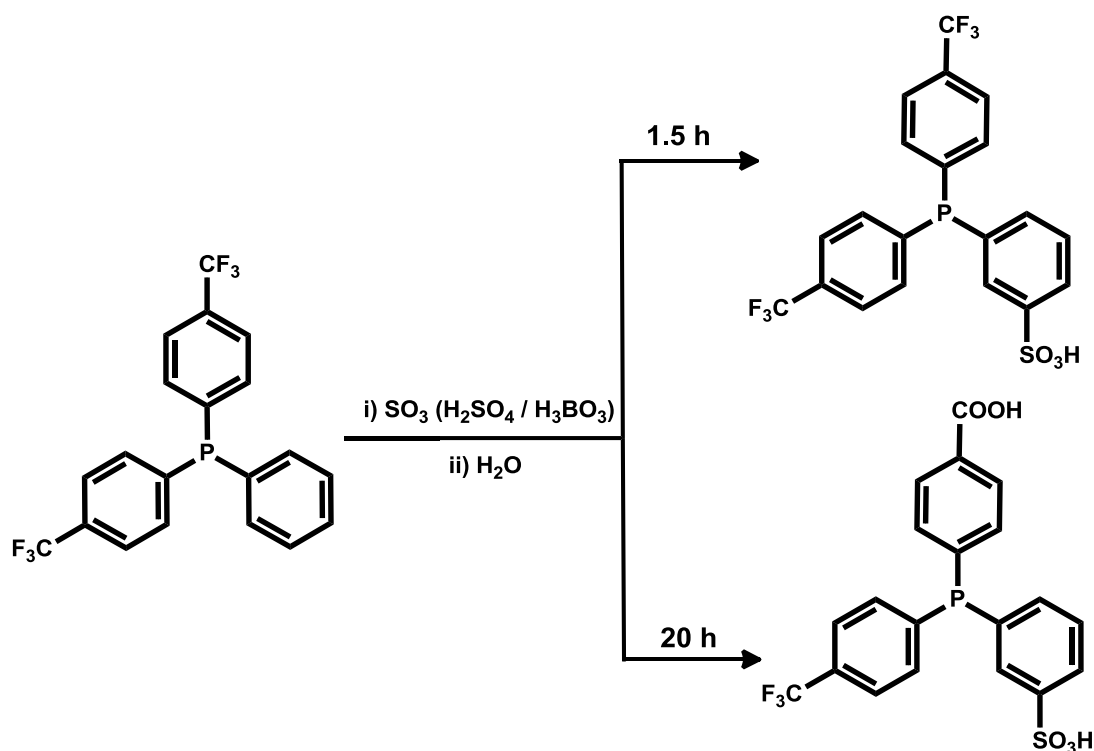


Figura 2.3. Distribució isotòpica del nou producte per HRMS (a la reducció es troba la distribució teòrica calculada per  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{PO}_5\text{F}_3\text{S}$ )

Segons la fórmula empírica determinada, la fosfina ha perdut tres àtoms de fluor i ha guanyat dos àtoms d'oxigen i un protó, és a dir, en les condicions de reacció s'ha produït la transformació d'un grup trifluorometil en àcid carboxílic (esquema 2.15). Els espectres de RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  són coherents amb l'estructura de la nova fosfina sulfonada i carboxilada  $\text{PAr}^{\text{PF}}\text{Ar}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{C}}$ . La reacció d'un grup trifluorometil en medi àcid per formar àcids carboxílics ja havia estat observada prèviament a la bibliografia en altres compostos,<sup>21,22</sup> però mai en fosfines.



Esquema 2.15.

Aquesta transformació del grup trifluorometil en àcid carboxílic representa una nova metodologia per la síntesis de fosfines carboxilades amb caràcter  $\pi$ -àcid i ha estat desenvolupada recentment al nostre grup de recerca.<sup>23,24</sup> Els lligands carboxilats tenen caràcter ambifílic. Així quan el pH del medi és àcid són solubles en dissolvents orgànics de tal manera que es poden dur a terme processos catalítics homogenis. Al final de les reaccions, mitjançant un canvi en el pH, es poden extreure els catalitzadors a una fase aquosa per tal de dur a terme reciclatges. A més, la funcionalització del grup carboxílic

<sup>21</sup> Le Fave, G.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, 71, 4148

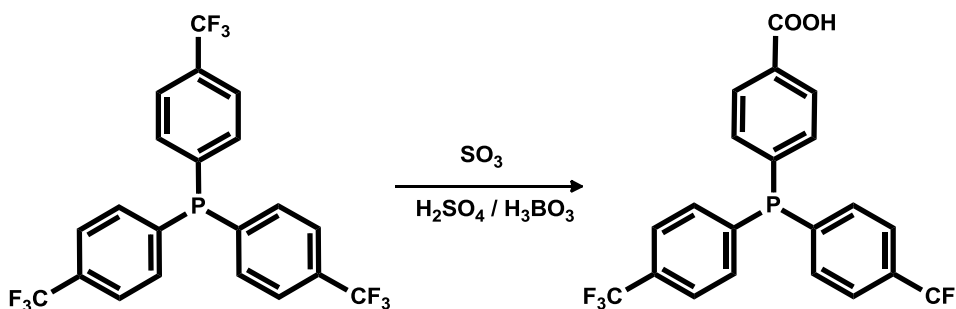
<sup>22</sup> Kethe, A.; Tracy A.F.; Klumpp, D.A., *Org. Biomol. Chem.*, **2011**, 9, 4545

<sup>23</sup> Herrera, D. *Síntesis de nuevas triarilfosfines carboxiladas mediante hidrólisis del grupo trifluorometilo. Aplicaciones en Catálisis de intercambio de fase y anclaje sobre sílica*. Màster en Experimentació Química, **2012**, Universitat Autònoma de Barcelona.

<sup>24</sup> Herrera Miranda, D.; Peral Crespo, D.; Bayón Rueda, J.C., Sol·licitud: ES P201231702, **2012**, Universitat Autònoma de Barcelona.

pot permetre, per exemple, l'ancoratge d'aquestes fosfines a diferents suports sòlids per dur a terme processos catalítics suportats.<sup>25</sup>

Per tal de determinar si la hidròlisi del grup trifluorometil es troba induïda per la presència del grup sulfonat, es va dur a terme la mateixa reacció utilitzant com a producte de partida la fosfina trisubstituïda  $\text{PAr}_3^{\text{PF}}$  (**5**). Aquesta fosfina no permet la incorporació de grups sulfonats degut a l'efecte desactivant dels grups trifluorometil, per tant només es pot produir el producte d'hidròlisi del grup trifluorometil (esquema 2.16).



Esquema 2.16.

La fosfina  $\text{PAr}_3^{\text{PF}}$  (**5**) es va fer reaccionar amb òleum i àcid bòric i es va monitoritzar l'avanç de la reacció mitjançant anàlisis d'alíquotes de la reacció per RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Després de 4 hores, la mescla de reacció conté aproximadament un 50% de producte de partida i d'un altre producte. Després d'aturar la reacció en aigua i separar la fosfina de partida, es va obtenir el producte monocarboxilat  $\text{PAr}_2^{\text{PF}}\text{Ar}^{\text{C}}$ , que va poder ser caracteritzat per RMN i espectrometria de masses d'alta resolució.

#### 2.4.3. Sulfonació de les difenilarilfosfines trifluorometilades $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{F}}$

Les fosfines  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{F}}$  tenen només un anell aromàtic amb grups electroacceptors trifluorometil, per tant els anells aromàtics susceptibles a patir l'atac electròfil del  $\text{SO}_3$  tindran més densitat electrònica comparant-les amb les fosfines  $\text{PPhAr}_2^{\text{F}}$  esmentades en l'apartat anterior. La sulfonació d'aquests productes pot donar lloc a fosfines monosulfonades i fosfines disulfonades. Com es veurà a continuació, un control rigorós de les condicions de reacció permet l'obtenció selectiva d'uns o altres productes.

Per la síntesis d'aquests productes sulfonats el seguiment per RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  és fonamental. A la figura 2.4 es pot observar, mitjançant aquesta tècnica, l'avanç de la sulfonació de la fosfina  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{mF}}$  (**10**), utilitzant 30 equivalents de  $\text{SO}_3$ .

<sup>25</sup> Uozumi, Y.; Danjo, H.; Hayashi, T., *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 3557

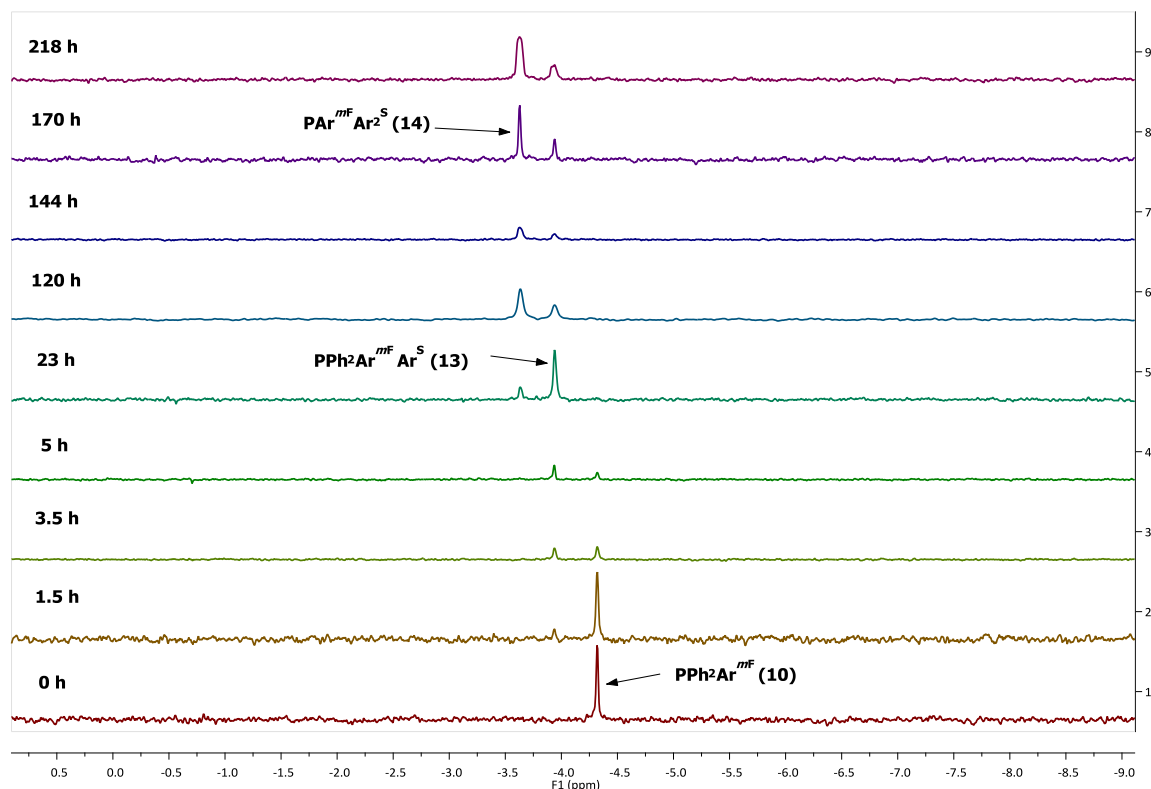


Figura 2.4. Seguiment de la sulfonació de  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{mF}}$  (10) per RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (0.3 ml  $\text{D}_2\text{O}$  + 0.7 ml MeOH)

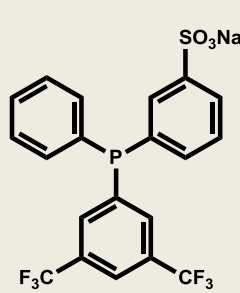
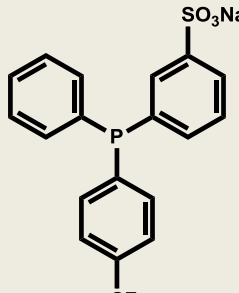
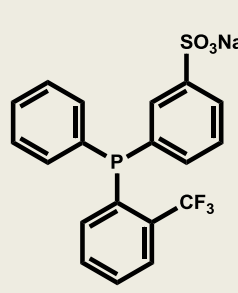
Com es pot observar a la figura 2.4, a mesura que transcorre el temps, la fosfina usada com a reactiu,  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{mF}}$  (10), reacciona amb el triòxid de sofre, apareixent altres pics a l'espectre de RMN, corresponents al producte mono  $\text{PPhAr}^{\text{mF}}\text{Ar}^{\text{S}}$  (13) i disulfonat  $\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (14). Un fet destacable és que la sulfonació és un procés quasi seqüencial, és a dir, la formació de la fosfina disulfonada no comença pràcticament fins que tota la fosfina de partida s'ha convertit en producte monosulfonat. Com és evident, aquest fet facilita els processos de separació. Cal destacar també, que la substitució electrofílica sobre el primer anell aromàtic de les fosfines  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{F}}$  està més afavorida que no pas la segona substitució, degut a la presència d'un grup sulfònic que disminueix la densitat electrònica del segon anell susceptible a sulfonar-se, a través del fòsfor. Aquest efecte també es pot observar en els RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de la sulfonació de  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{mF}}$  (10) (figura 2.4), on són necessàries menys de 24 hores per obtenir el producte monosulfonat, mentre que calen més de 218 hores per obtenir el producte disulfonat, en aquestes condicions.

El temps de reacció es pot reduir augmentant l'excés d'òxid de sofre, però l'ús de més equivalents de triòxid de sofre o un augment de la temperatura de la reacció, incrementen la formació d'òxids de fosfina, que són difícils de separar dels productes sulfonats desitjats.

2.4.3.1. Fosfines monosulfonades  $\text{PPhAr}^{\text{F}}\text{Ar}^{\text{S}}$ 

La metodologia duta a terme per tal de sintetitzar els productes monosulfonats  $\text{PPhAr}^{\text{F}}\text{Ar}^{\text{S}}$  és anàloga a la utilitzada per la sulfonació de les fosfines  $\text{PPhAr}_2^{\text{F}}$ . Les fosfines trifluorometilades  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{F}}$  es dissolen en una solució d'àcid bòric i àcid sulfúric abans d'addicionar l'òleum a baixa temperatura. Les condicions utilitzades per cada fosfina trifluorometilada de partida es troben a la taula 2.2. Un cop desapareixen els pics de les fosfines de partida a l'espectre de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , la mescla de reacció s'aboca sobre una mescla d'aigua i gel, es neutralitza amb NaOH i s'evapora el solvent. Les fosfines sulfonades s'extreuen de la mescla de sals mitjançant metanol sec.

Taula 2.2. Lligands monosulfonats tipus  $\text{PPhAr}^{\text{F}}\text{Ar}^{\text{S}}$ 

$\text{PPhAr}^{\text{F}}\text{Ar}^{\text{S}}$			
	$\text{PPhAr}^{\text{mF}}\text{Ar}^{\text{S}}$ (13)	$\text{PPhAr}^{\text{pF}}\text{Ar}^{\text{S}}$ (16)	$\text{PPhAr}^{\text{oF}}\text{Ar}^{\text{S}}$ (19)
$\text{H}_3\text{BO}_3$ (eq.)	4	4	6
$\text{SO}_3$ (eq.)	70	50	50
Temps (h)	3	1	4

La purificació dels productes monosulfonats es va dur a terme mitjançant recristal·litzacions en aigua, ja que les principals impureses d'aquestes síntesis són productes de disulfonació ( $\text{PAr}^{\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$ ) que queden dissolts en la fase aquosa, essent els productes monosulfonats els primers que precipiten.

És important destacar que les fosfines  $\text{PPhAr}^{\text{F}}\text{Ar}^{\text{S}}$  són quirals, ja que contenen un àtom de fòsfor estereogènic, al igual que ho era la fosfina carboxilada  $\text{PAr}^{\text{pF}}\text{Ar}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{C}}$ . No obstant això, la similitud entre els anells arílics suggereix que aquests lligands òpticament purs no serien molt eficients per afavorir la discriminació enantioselectiva en processos catalítics, pot ser amb l'excepció de la fosfina  $\text{PPhAr}^{\text{oF}}\text{Ar}^{\text{S}}$  (19), que al tenir el grup trifluorometil en posició *orto* respecte el fòsfor podria mostrar una major interacció estèrica amb el centre metàl·lic.

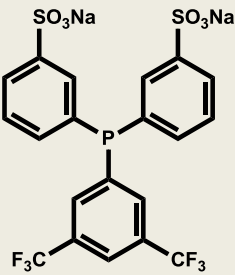
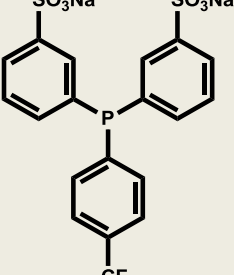
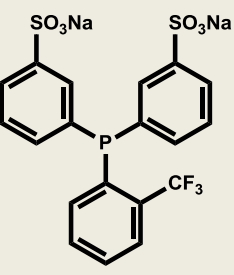
La solubilitat de les fosfines  $\text{PPhAr}^{\text{F}}\text{Ar}^{\text{S}}$  varia entre 20 i 100 g per cada 100 ml de dissolució. Aquests valors són molt superiors als obtinguts amb les seves anàlogues monosulfonades amb el doble de grups trifluorometil  $\text{PAr}_2^{\text{F}}\text{Ar}^{\text{S}}$ .



2.4.3.2. Fosfines disulfonades  $\text{PAr}^{\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$ 

Per tal d'obtenir les fosfines disulfonades  $\text{PAr}^{\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  es va utilitzar la mateixa metodologia descrita anteriorment utilitzant les condicions de la taula 2.3.

Taula 2.3. Lligands disulfonats tipus  $\text{PAr}^{\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$ 

$\text{PAr}^{\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$			
	$\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$ (14)	$\text{PAr}^{\text{pF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$ (17)	$\text{PAr}^{\text{oF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$ (20)
$\text{H}_3\text{BO}_3$ (eq.)	4	5	4
$\text{SO}_3$ (eq.)	70	70	60
Temps (h)	24	2	30

Un cop els espectres de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de les diferents alíquotes de la reacció contenen majoritàriament les senyals del producte disulfonat, la reacció s'atura afegint lentament la mescla de reacció sobre aigua desoxigenada a  $0^\circ\text{C}$ . La neutralització de la dissolució resultant amb una dissolució de NaOH permet obtenir les sals sòdiques dels productes sulfonats. Per tal de separar els productes sulfonats, s'evapora l'aigua i les fosfines s'extreuen de la mescla de sals mitjançant metanol. El sòlid resultant es recristalitza en metanol per eliminar possibles productes monosulfonats.

Les fosfines sulfonades i trifluorometilades sintetitzades han estat reivindicades per la Universitat Autònoma de Barcelona en forma de patent<sup>26</sup> i, actualment, les fosfines disulfonades  $\text{PAr}^{\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  es troben disponibles al catàleg comercial de l'empresa química *Strem Chemicals* sota llicència de la UAB.<sup>27</sup>

Per tal de subministrar les primeres mostres a *Strem Chemicals*, s'ha estudiat el procés d'escalat de les fosfines disulfonades  $\text{PAr}^{\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$ , passant a sintetitzar aproximadament 10 vegades més de productes sulfonats (de 3 mmol a 35 mmol). Per dur a terme les

<sup>26</sup> Peral Crespo, D.; Bayón Rueda, J.C., PCT Int. Appl. WO 2011045417, 2011, Universitat Autònoma de Barcelona.

<sup>27</sup> Strem Chemicals, Inc. [fitxer en línia]: <http://www.strem.com/catalog/family/DANPHOS/>. [consulta: 27 desembre 2012].  $\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$ : producte 15-0570,  $\text{PAr}^{\text{pF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$ : producte 15-0575 i  $\text{PAr}^{\text{oF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$ : producte 15-0577.

reaccions s'ha utilitzat un reactor de 2 litres equipat amb un agitador mecànic, un embut de pressió compensada, una sonda de temperatura i una entrada de N<sub>2</sub> (figura 2.5). Es van utilitzar els mateixos equivalents d'àcid bòric i de triòxid de sofre per dur a terme les sulfonacions (taula 2.3), tot i que el procés de separació i purificació dels productes s'ha variat per tal de minimitzar els subproductes de reacció i facilitar el *work up* de la reacció. A més s'ha dissenyat un mètode de purificació que permet l'obtenció dels productes amb una puresa mínima del 95%.



Figura 2.5. Procés d'escalat de la síntesi de les fosfines  $\text{PAr}^{\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$

El mètode de separació, basat en les metodologies descrites per Caron<sup>15</sup> i Horváth<sup>28</sup>, és un procés d'extracció bifàsica en funció del pH que permet extreure les fosfines sulfonades de la mescla àcida en una fase orgànica, mitjançant la formació de sals amòniques voluminoses. El caràcter apolar del catió facilita l'extracció dels productes sulfonats que poden ser reextrets en aigua mitjançant l'addició controlada de NaOH. Aquest procés d'extracció estalvia la neutralització de tot l'àcid present en les condicions de reacció i evita la formació de gran quantitat de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. L'addició controlada de NaOH permet, a més, la separació dels diferents productes sulfonats en funció del pH.

Per tal de determinar el valor de pH al qual les fosfines sulfonades  $\text{PAr}^{\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  són extretes a la fase orgànica en forma de sal amònica i reextretes a la fase aquosa en forma de sal sòdica, es va realitzar un estudi per RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} utilitzant el lligand  $\text{PPh}_3$  com a patró. Així, es van dissoldre les sals sòdiques de les fosfines sulfonades  $\text{PAr}^{\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (amb un

<sup>28</sup> Mika, L.T.; Orha, L.; Farkas, N.; Horváth, I.T., *Organometallics*, **2009**, *28*, 1593.

contingut aproximadament del 10% d'òxid) en aigua i es va addicionar una solució amb 2.7 equivalents de tri-*n*-octilamina en toluè. El pH de la mescla es va ajustar a 2 mitjançant l'addició de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i les fases es van separar. L'anàlisi per RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} de la fase aquosa no va presentar senyals de fòsfor, indicant la completa extracció de les fosfines i dels seus òxids a la fase orgànica en forma de sals amòniques. A la fase orgànica se li van addicionar 1.5 equivalents de **PPh<sub>3</sub>**, que també contenia aproximadament un 10% d'òxid, i es va començar l'addició lenta d'una dissolució de NaOH (5%) prenent alíquotes de la fracció orgànica a determinats valors de pH per tal de registrar espectres de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}. La idea era observar a quins valors de pH les fosfines sulfonades i els seus òxids són reextrets completament a la fase aquosa com a sals sòdiques. La **PPh<sub>3</sub>** i el seu òxid (**OPPh<sub>3</sub>**) al no ser dependents del pH, no s'extrauran a la fase aquosa i per tant, s'utilitzen com a patrons per comparar les proporcions dels productes mitjançant les integrals dels pics als espectres de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}.

A la figura 2.6 es troben ampliades la zona de triarilfosfines i la zona d'òxids de triarilfosfines (amb un soroll superior degut a la menor proporció d'aquests productes) dels espectres de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}. Es poden observar els senyals de les fosfines **PAR<sup>mF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup>** (**14**) i **PPh<sub>3</sub>** i dels seus òxids a diferents valors de pH.

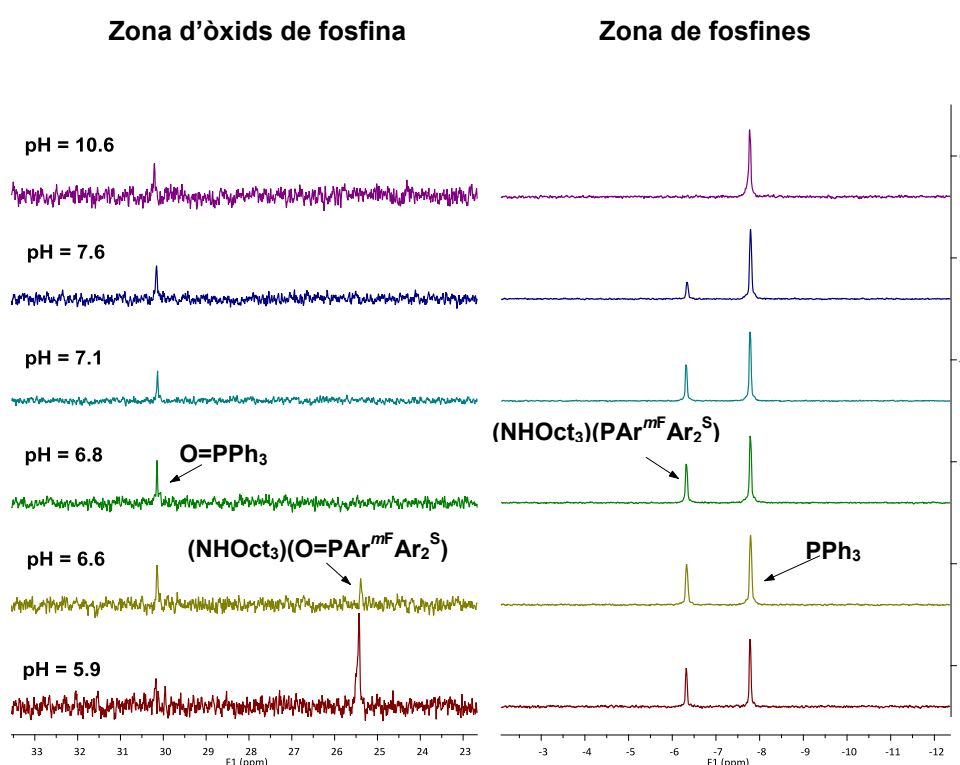


Figura 2.6. Extracció de la fosfina sulfonada **PAR<sup>mF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup>** (**14**) mitjançant el pH

A pH 5.9 s'obtenen les mateixes proporcions de productes obtingudes abans de començar l'addició de NaOH, per tant en aquest pH encara no s'ha extret cap producte. En canvi, a pH 6.6 la proporció d'òxid de fosfina sulfonada ( $\text{O}=\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$ ) ha disminuït si es compara l'integral del seu pic amb les integrals de la  $\text{PPh}_3$  o del  $\text{O}=\text{PPh}_3$ , mentre que la fosfina  $\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (**14**) no s'ha extret. A pH 6.8 ja no s'observa òxid de fosfina  $\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (**14**) i la proporció de fosfina  $\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (**14**) no ha variat, per tant aquest pH permetrà la separació de la fosfina  $\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (**14**) del seu òxid. Finalment, entre pH 7.1 i 8.1 la fosfina  $\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (**14**) es reextreu completament a la fase aquosa en forma de sal sòdica.

Amb les fosfines  $\text{PAr}^{\text{pF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (**17**) i  $\text{PAr}^{\text{of}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (**20**) es va realitzar el mateix experiment obtenint els mateixos valors de pH per les extraccions: a pH 6.8 s'extreuen els òxids i les fosfines sulfonades s'extreuen a la fase aquosa a partir d'aquest valor de pH fins a 8.1.

Així, en un tractament d'una síntesi de les fosfines  $\text{PAr}^{\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$ , un cop obtingut el grau de sulfonació desitjat determinat per RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , la mescla de reacció s'aboca sobre aigua i gel. A continuació s'afegeix una dissolució de NaOH al 50% fins a obtenir un pH de 1 mantenint la temperatura de la mescla per sota de  $10^\circ\text{C}$  mitjançant un bany d'aigua i gel per tal d'evitar l'oxidació del fòsfor. Seguidament s'addiciona una solució amb 2.7 equivalents de tri-*n*-octilamina en toluè i s'acaba d'ajustar el pH a 2 amb NaOH. En aquest punt, es descarta la dissolució àcida resultant. Per tal de purificar les fosfines dels seus òxids, i de la resta d'impureses colorejades, s'addiciona una solució aquosa de NaOH (5%) a la dissolució orgànica que conté les fosfines fins arribar a pH 6.5. En aquest pH es separaren les fases i la fase aquosa, que conté majoritàriament els òxids de les fosfines, es descarta. Finalment, els productes disulfonats s'extreuen de la fase orgànica amb l'addició de més NaOH fins assolir un pH de 8.1. L'aigua s'evapora i les fosfines es purifiquen de traces de sal o hemisal amòniques i de fosfina de partida dissolent aquestes impureses mitjançant un reflux de toluè. D'aquesta manera és possible l'obtenció dels productes disulfonats  $\text{PAr}^{\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  amb una puresa superior al 95%, essent els seus òxids les úniques impureses detectades.

Les solubilitats de les fosfines  $\text{PAr}^{\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  varien entre 3 i 70 g per 100 ml de dissolució.

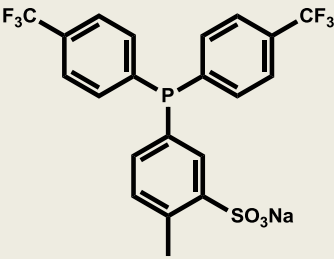
#### 2.4.4. Sulfonació de la *p*-tolil-*bis*(*p*-(trifluorometil)fenil)fosfina

Per tal d'ampliar els productes per la patent abans esmentada, es va dur a terme també la sulfonació de la *p*-tolil-*bis*(*p*-(trifluorometil)fenil)fosfina  $\text{PAr}_2^{\text{pF}}\text{Ar}^{\text{Me}}$  (**22**), seguint la mateixa metodologia utilitzada per la resta de fosfines trifluorometilades. La fosfina  $\text{PAr}_2^{\text{pF}}\text{Ar}^{\text{Me}}$  (**22**) té un anell aromàtic amb un grup metil, que és activant enfront la substitució electrofílica aromàtica. Per tant, la reacció de sulfonació està afavorida en

aquest cas, requerint temps de reacció inferiors. Les condicions de sulfonació estan descrites a la taula 2.4.

Un cop l'únic producte detectat per RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  era el producte sulfonat, la mescla es va abocar sobre aigua i gel, es va neutralitzar amb NaOH i es va evaporar el solvent. El producte sulfonat s'extreu de la mescla de sals mitjançant metanol sec. La fosfina  $\text{PAr}^{\text{pF}}\text{Ar}^{\text{MeS}}$  (23) va ser caracteritzada per HRMS i RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  i  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ .

**Taula 2.4. Condicions sintètiques per la fosfina sulfonada  $\text{PAr}^{\text{pF}}\text{Ar}^{\text{MeS}}$  (23)**

	
$\text{PAr}^{\text{pF}}\text{Ar}^{\text{MeS}}$ (23)	
$\text{H}_3\text{BO}_3$ (eq.)	5
$\text{SO}_3$ (eq.)	60
Temps (h)	1

## 2.5. CARACTERITZACIÓ DE LES FOSFINES TRIFLUOROMETILADES I SULFONADES

Els productes trifluorometilats i sulfonats s'han caracteritzat mitjançant ressonància magnètica nuclear i espectrometria de masses. A més, en alguns casos, s'han enregistrat els espectres d'infraroig, s'ha determinat l'anàlisi elemental i s'ha dut a terme un anàlisi termogravimètric per tal de determinar si els productes presenten molècules d'aigua d'hidratació en la seva estructura. A continuació es descriuen els resultats més significatius d'aquests anàlisis prenent com a model les fosfines disulfonades  $\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (14),  $\text{PAr}^{\text{pF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (17) i  $\text{PAr}^{\text{oF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (20), descrites en l'apartat 2.4.3.2.

### 2.5.1. Caracterització mitjançant Ressonància Magnètica Nuclear

La caracterització dels productes s'ha dut a terme mitjançant RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  i  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Quan ha estat necessari, s'han dut a terme experiments bidimensionals cosy i hsqc per assignar inequívocament els senyals dels protons i tots els carbonis dels nous productes. A mode d'exemple s'explicarà el procediment dut a terme per tal de

poder caracteritzar el producte disulfonat  $\text{PAr}^{\text{OF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (**20**) provinent de la sulfonació de la fosfina trifluorometilada  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{OF}}$  (**12**).

Com es pot observar a la figura 2.7, a l'espectre de RMN  $^1\text{H}$  del producte disulfonat  $\text{PAr}^{\text{OF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (**20**) apareixen 4 senyals noves que substitueixen als multiplets corresponents als protons dels fenils de la fosfina  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{OF}}$  (**12**).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz) de  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{OF}}$  (**12**)

RMN  $^1\text{H}$  (MeOD, 360MHz) de  $\text{PAr}^{\text{OF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (**20**)

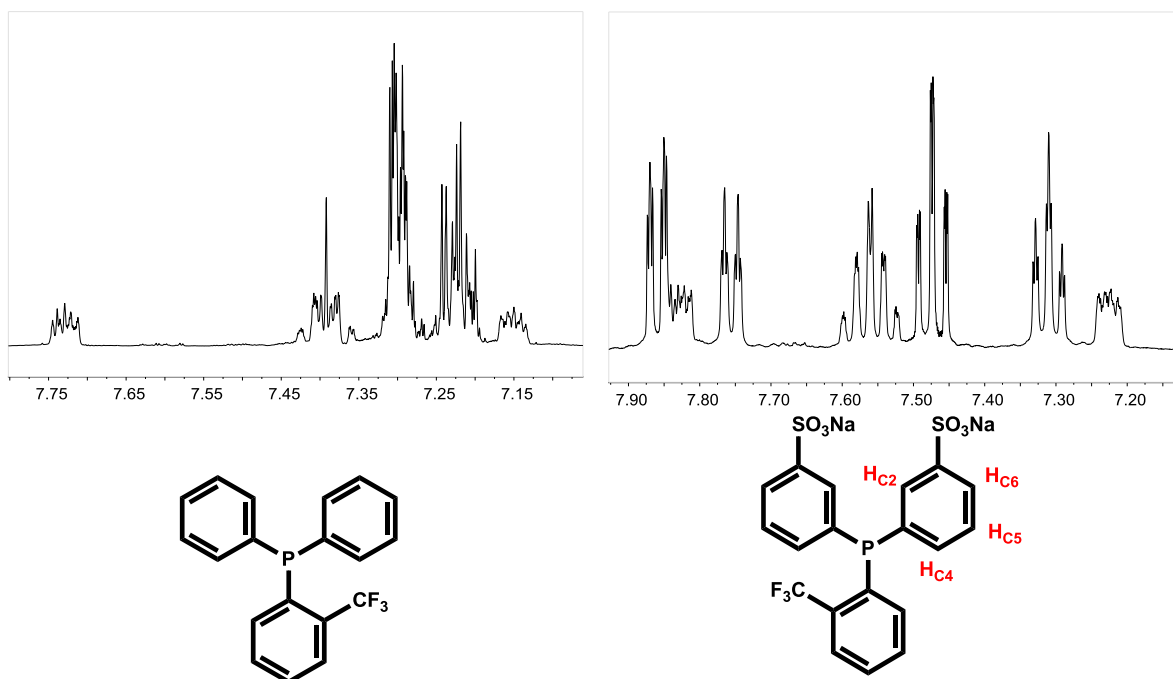


Figura 2.7. Espectres de RMN  $^1\text{H}$  de la fosfina trifluorometilada  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{OF}}$  (**12**) i del seu producte disulfonat  $\text{PAr}^{\text{OF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (**20**)

Considerant les diferents senyals dels anells aromàtics sulfonats, s'observa com la senyal situada a 7.86 ppm i la senyal a 7.76 ppm tenen la mateixa multiplicitat, es tracten de doblets de triplets. La multiplicitat d'aquestes senyals pot coincidir amb el  $\text{H}_{\text{C}2}$  de l'anell sulfonat que presenta acoblament amb l'àtom de fòsfor a tres enllaços a més de 2 protons a 4 enllaços o amb el  $\text{H}_{\text{C}6}$  del mateix anell, el qual a tres enllaços conté un protó, i a 4 enllaços també té dos protons. A la figura 2.8 es presenta l'espectre cosy del producte disulfonat  $\text{PAr}^{\text{OF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (**20**) on s'observa com la senyal a 7.76 ppm no presenta cap acoblament amb cap protó a una distància de 3 enllaços. Aquest fet ens permet assignar aquesta senyal al  $\text{H}_{\text{C}2}$  i, per tant, la senyal corresponent a 7.86 es tracta del  $\text{H}_{\text{C}6}$  dels anells sulfonats. L'assignació d'aquest darrer protó ( $\text{H}_{\text{C}6}$ ) permet identificar el protó  $\text{H}_{\text{C}5}$  com la senyal a 7.47 ppm degut a l'acoblament observat en l'espectre cosy. Per últim, la senyal a 7.31 ppm pertany al  $\text{H}_{\text{C}4}$  de l'anell sulfonat que, com es pot observar a l'espectre cosy, només presenta un acoplament protó-protó amb el  $\text{H}_{\text{C}5}$ .

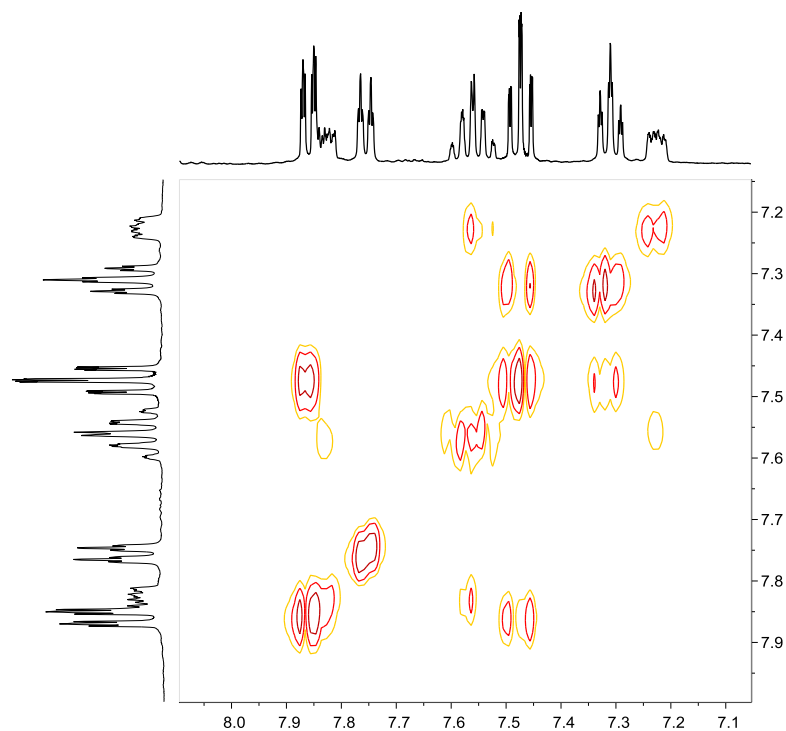


Figura 2.8. Espectre bidimensional cosy del producte  $\text{PAr}^{\text{OF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (20)

A la figura 2.9 es troba l'ampliació dels protons de l'anell sulfonat de la fosfina  $\text{PAr}^{\text{OF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (20)

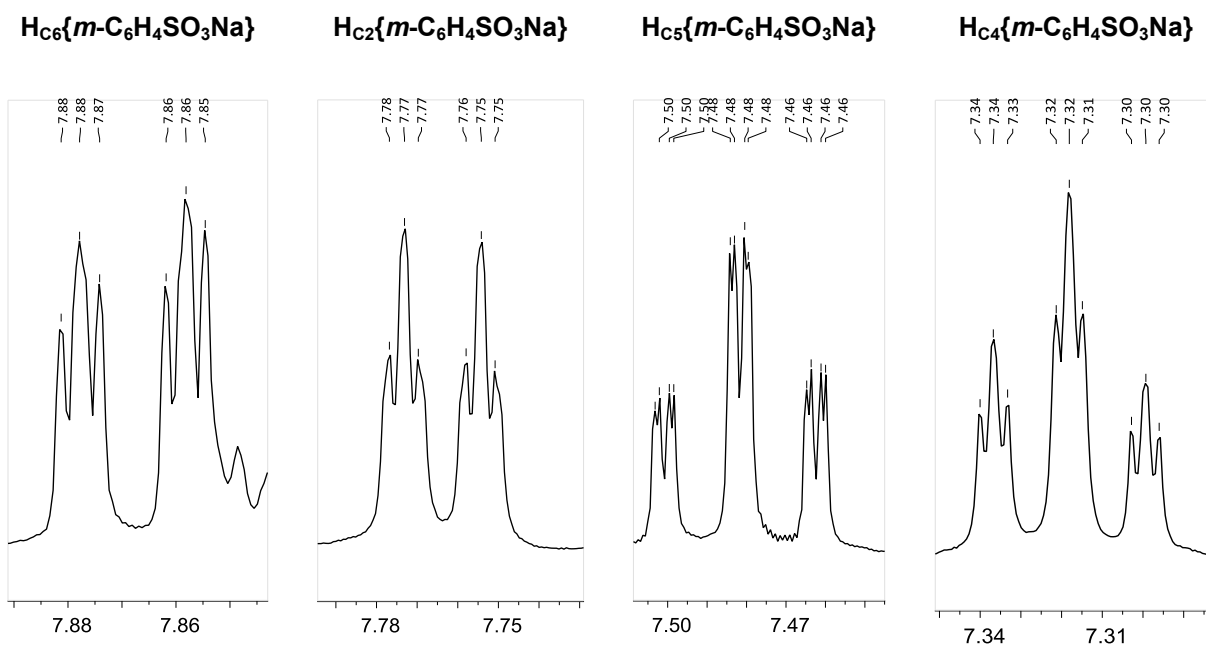


Figura 2.9. Ampliació de les senyals dels protons de l'anell sulfonat de l'espectre de RMN de  $^1\text{H}$  de  $\text{PAr}^{\text{OF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (20)

Els espectres de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  i de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  són pràcticament idèntics als espectres de la fosfina  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{OF}}$  (12) sense sulfonar. Al l'espectre de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  s'observa un

quadruplet degut a l'acoblament del fòsfor amb els tres àtoms de fluor del grup trifluorometil i a l'espectre de RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  s'observa un doblet producte de l'acoblament dels fluors amb el fòsfor (figura 2.10).

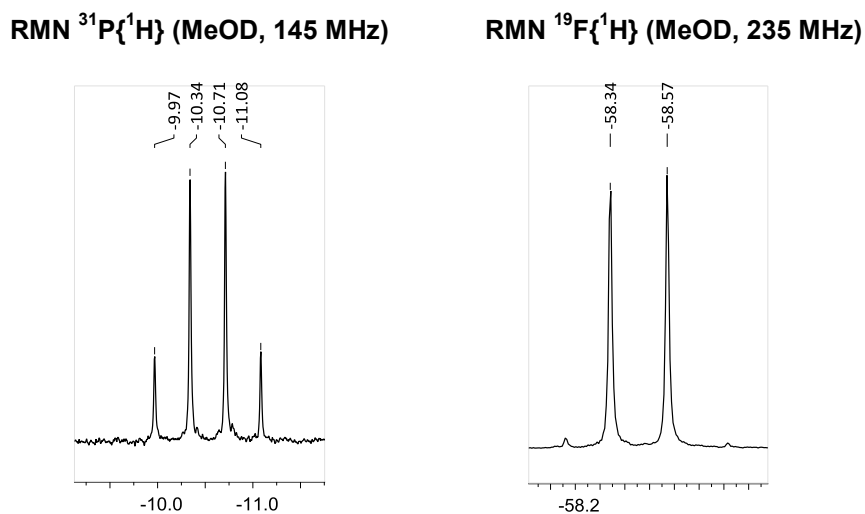


Figura 2.10. Espectre de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  i de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  de la fosfina disulfonada  $\text{PAr}^{\text{OF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (20)

De la mateixa manera que amb els espectres de RMN de  $^1\text{H}$ , les senyals dels carbonis dels RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  també van ser identificades mitjançant la comparació de l'espectre obtingut amb el producte sense sulfonar i a través d'espectres de RMN bidimensionals d'acoblament  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$  a un enllaç (hsqc, figura 2.11).

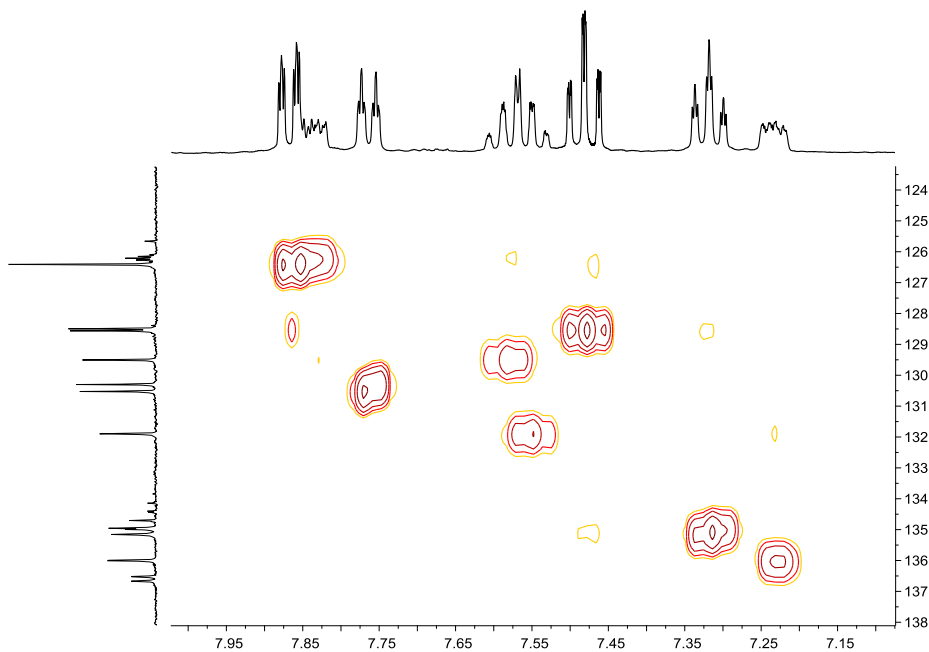


Figura 2.11. Espectre bidimensional hsqc del producte  $\text{PAr}^{\text{OF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (20)



### 2.5.2. Caracterització mitjançant Espectrometria de Masses d'Alta Resolució

Els productes s'han analitzat per espectrometria de masses d'alta resolució i en tots els casos s'han obtingut bones correlacions de les masses exactes i de les distribucions isotòpiques teòriques. Mentre que el producte disulfonat  $\text{PAr}^{\text{OF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (**20**) dóna una massa de l'ió corresponent a la pèrdua d'un sodi (M-Na), els compostos  $\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (**14**) i  $\text{PAr}^{\text{pF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (**17**) perden els dos àtoms de sodi, obtenint-se una massa de (M-2Na)/2. A la figura 2.12 es pot observar la massa exacta i la distribució isotòpica obtinguda per la fosfina  $\text{PAr}^{\text{pF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (**17**).

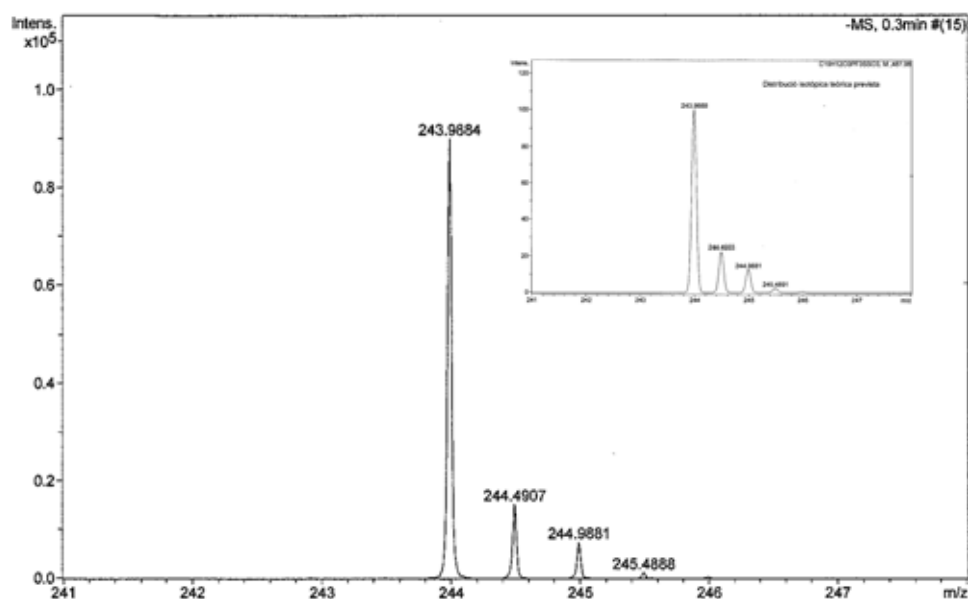


Figura 2.12. Massa exacta i distribució isotòpica de  $\text{PAr}^{\text{pF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (**17**) per HRMS (a la reducció es troba la distribució teòrica calculada per C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>PO<sub>6</sub>F<sub>3</sub>S<sub>2</sub>)

### 2.5.3. Caracterització mitjançant Espectroscòpia d'Infraroig

S'han realitzat també anàlisis d'infraroig mitjançant la tècnica de reflexió ATR per tal de determinar si les mostres contenen aigua en la seva estructura. Als espectres d'infraroig dels lligands  $\text{PAr}^{\text{pF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (**17**) i  $\text{PAr}^{\text{OF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (**20**) s'observen les bandes de vibració O-H de l'aigua a 3450 cm<sup>-1</sup> aproximadament, mentre que a l'espectre de la fosfina  $\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (**14**) aquestes bandes no s'observen (figura 2.13). En tots els espectres s'observen una banda sobre 1350 cm<sup>-1</sup> corresponent a la vibració S=O dels grups sulfonats, a més de les senyals de les vibracions C=C dels anells aromàtics entre 1475 i 1650 cm<sup>-1</sup>.

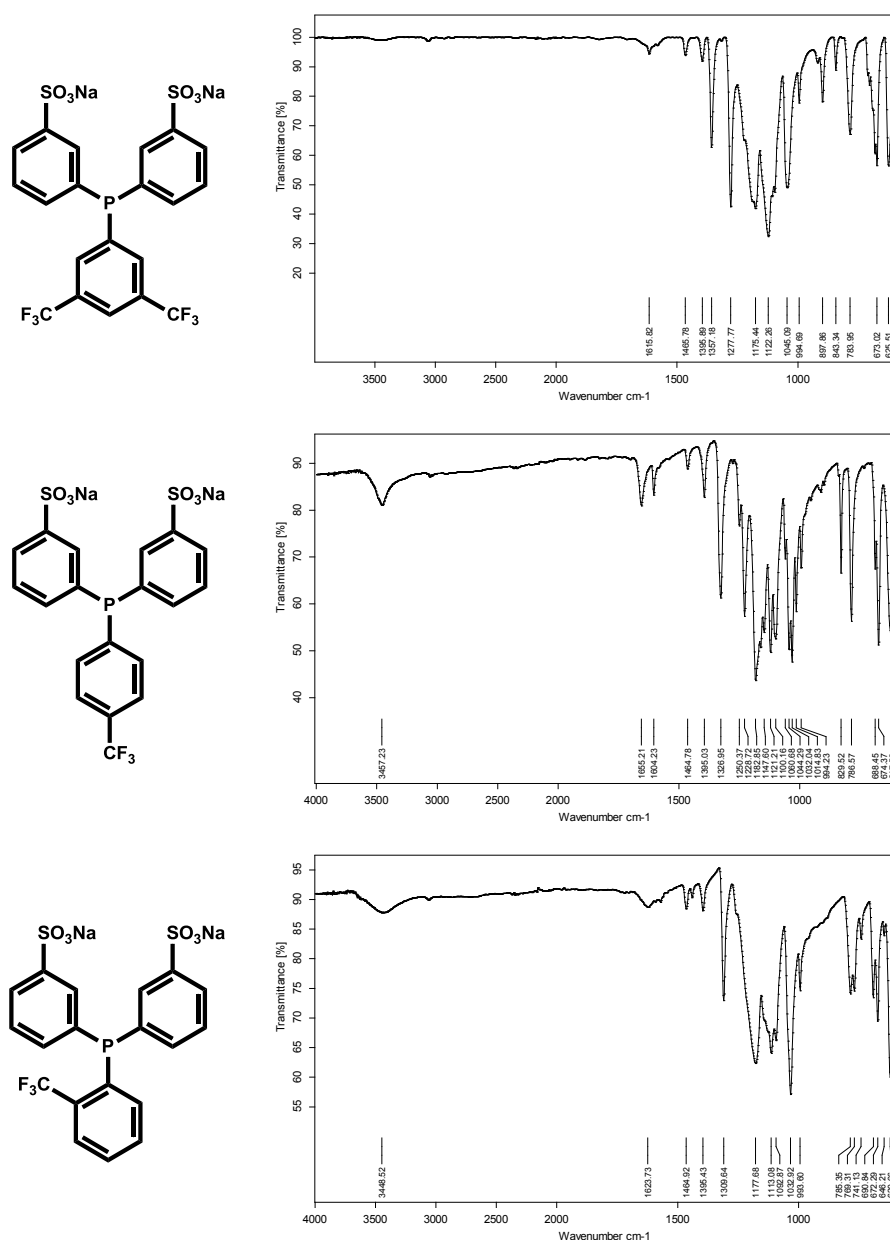


Figura 2.13. Espectres d'IR (ATR) de les fosfines disulfonades  $\text{PAR}^{\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$

#### 2.5.4. Caracterització mitjançant Anàlisi Elemental

Mitjançant l'anàlisi elemental dels compostos s'ha determinat la fórmula empírica de les fosfines i, per tant, les molècules d'aigua que contenen en la seva estructura. Així, els compostos disulfonats  $\text{PAR}^{\text{pF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (17) i  $\text{PAR}^{\text{oF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (20) s'obtenen en forma de dihidrats, mentre que la fosfina  $\text{PAR}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (14) és un monohidrat, resultats coherents amb els espectres d'infraroig determinats anteriorment. A la taula 2.5 es mostren els valors obtinguts pels tres lligands.

Taula 2.5. Anàlisi Elemental dels productes disulfonats  $\text{PAr}^{\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$ 

Element	$\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$ (14) $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{F}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{PS}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{PAr}^{\text{pF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$ (17) $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{Na}_2\text{O}_6\text{PS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{PAr}^{\text{oF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$ (20) $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{Na}_2\text{O}_6\text{PS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
C	38.72	38.38	40.01	39.99	40.01	40.20
H	2.11	2.01	2.83	2.70	2.83	2.67
S	10.34	10.21	11.24	10.84	11.24	10.95

### 2.5.5. Caracterització mitjançant Anàlisi Termogravimètric

Per últim s'ha dut a terme un anàlisi termogravimètric dels productes disulfonats. Així, s'ha registrat la massa de la mostra de manera continuada en una atmosfera controlada esclafant de 20 a 250 °C amb una rampa de 2 °C/min. A mode d'exemple a la figura 2.14 es troba el resultat obtingut per la fosfina  $\text{PAr}^{\text{pF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (17). A la gràfica es pot observar com la mostra perd aproximadament un 8% de la seva massa total en arribar a 250 °C però que la pèrdua més important de massa es registra entre 60 i 80°C.

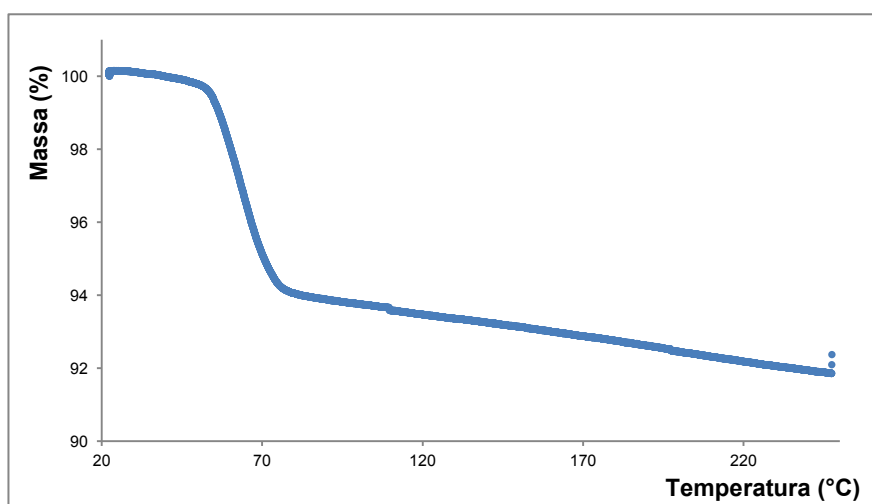


Figura 2.14. Anàlisi termogravimètric de  $\text{PAr}^{\text{pF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (17) (escalfament de 20 a 250 °C a 2.0 °C/min)

Si suposem que la fosfina  $\text{PAr}^{\text{pF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (17) es troba en forma de dihidrat amb una massa total de 570, la pèrdua de dues molècules d'aigua durant el registre termogravimètric hauria de suposar un 6.3% de la massa total, valor aproximat que s'obté en el interval entre 60 i 80 °C, consistent amb la pèrdua de les molècules d'aigua.

## 2.6. PROPIETATS DE LES FOSFINES TRIFLUOROMETILADES I SULFONADES

### 2.6.1. Resistència front l'oxidació

És conegut que les fosfines aríliques són més estables front l'oxidació que les fosfines alquíliques degut al seu caràcter menys sigma donador. A més la presència de substituents electroacceptors, com els grups trifluorometil, en els anells aromàtics de les fosfines fa decreixer encara més la capacitat  $\sigma$ -donadora d'aquestes, incrementant la seva resistència a l'oxidació.

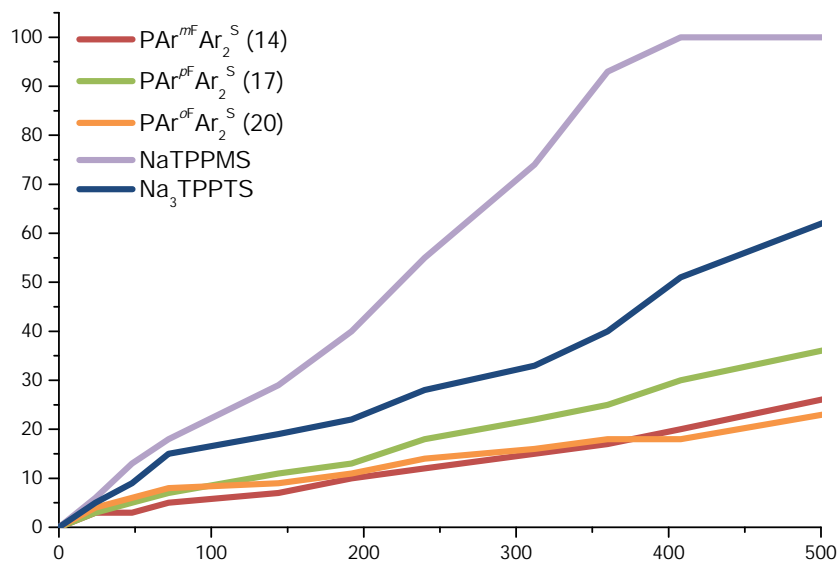
Per tal de comprovar que els grups electroatracients trifluorometil disminueixen la facilitat d'oxidació de les fosfines trifluorometilades sulfonades sintetitzades anteriorment, es van preparar dissolucions amb la mateixa concentració de varies d'aquestes fosfines en aigua deuterada i es van mantenir amb forta agitació a l'aire. Per determinar el grau d'oxidació, es van prendre alíquotes a diferents temps que van ser analitzades mitjançant RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Els resultats obtinguts es troben indicats a la taula 2.6.

Taula 2.6. Percentatge d'oxidació de les fosfines sulfonades amb el temps

Lligand	Percentatge d'òxid determinat per RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$								
	0 h	24 h	48 h	72 h	144 h	240 h	312 h	408 h	576 h
$\text{PAr}^{m\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$ (14)	0	3	3	5	7	12	15	20	31
$\text{PAr}^{p\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$ (17)	0	3	5	7	11	18	22	30	41
$\text{PAr}^{o\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$ (20)	0	4	6	8	9	14	16	18	27
NaTPPMS	0	6	13	18	29	55	74	100	100
Na <sub>3</sub> TPPTS	0	5	9	15	19	28	33	51	71

Condicions: 3 mL de dissolucions de  $5 \cdot 10^{-2}$  M de lligand en aigua. Agitació a l'aire

Per tal de comparar millor el comportament de les diferents fosfines assajades, s'ha representat gràficament l'evolució dels productes d'oxidació amb el temps (figura 2.15).



**Figura 2.15. Evolució dels productes d'oxidació amb el temps**

Com es pot observar en el gràfic anterior, les fosfines trifluorometilades s'oxiden més lentament que les fosfines sulfonades **NaTPPMS** i **Na<sub>3</sub>TPPTS**. Els grups trifluorometil atrauen els electrons del parell electrònic de l'àtom de fòsfor dificultant el procés d'oxidació. Cal destacar també que els grups sulfònics tenen el mateix efecte front l'oxidació que els grups trifluorometil però amb menys influència. Així, la fosfina trisulfonada **Na<sub>3</sub>TPPTS** s'oxida més lentament que la seva anàloga monosulfonada **NaTPPMS**, amb dos grups sulfonats menys a la seva estructura.

La resistència a l'oxidació és una característica molt important dels lligands que s'utilitzen en processos catalítics industrials, ja que en alguns casos la síntesi dels lligands resulta complicada i suposa costos elevats, incrementant encara més el preu del catalitzador. Encara més important és l'ús de lligands robustos en processos de reciclatge del catalitzador, ja que en aquests casos el catalitzador ha de mantenir-se actiu després de patir diverses vegades les condicions catalítiques d'una determinada reacció i els processos d'extracció i separació del catalitzador. D'aquesta manera, els lligands trifluorometilats sintetitzats en aquest treball presenten un important avantatge respecte les fosfines sulfonades no trifluorometilades pel que fa a la seva aplicació com a lligands en processos catalítics bifàsics.

### 2.6.2. Formació d'agregats

Les fosfines trifluorometilades sulfonades tenen cert caràcter ambifílic ja que presenten grups polars sulfonats i grups apolars trifluorometil en la seva estructura. D'aquesta manera, la molècula té una part hidròfila i una part hidròfoba que pot afavorir la formació

d'agregats en solució, com les micel·les o les vesícules, de forma que les parts polars quedin en contacte amb l'aigua i les parts apolars lluny d'aquesta. Les micel·les estan formades únicament per una monocapa de molècules i són estructures més petites. En canvi, les vesícules són agregats més grans que contenen aigua en el seu interior i per tant formen bicapes de molècules (figura 2.16).

Micel·la (monocapa de molècules)

Vesícula (bicapa de molècules amb aigua a l'interior)

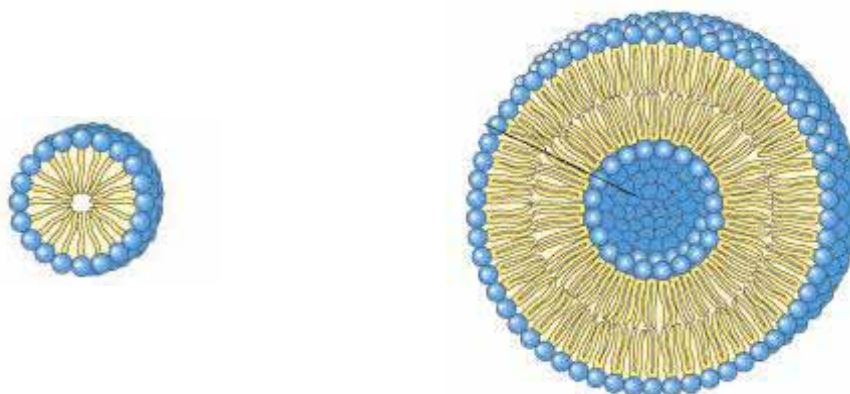


Figura 2.16. Estructura de les micel·les i de les vesícules

Alguns agregats formats per fosfines sulfonades, o per l'addició de surfactants en la mescla catalítica, han demostrat augmentar la velocitat en processos de hidroformilació bifàsica catalitzada per rodi de substrats poc solubles amb aigua, ja que aquests agregats ajuden a solubilitzar els substrats i apropar-los als centres catalítics.<sup>29,30,31,32,33,34</sup>

S'ha observat que les fosfines disulfonades trifluorometilades  $\text{PAr}^{\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  formen agregats en solució aquosa. Per tal de determinar qualitativament les concentracions i els temps necessaris perquè aquests compostos s'agreguin, es van preparar dissolucions d'aquests lligands en diferents concentracions i es van analitzar qualitativament mitjançant l'efecte Tyndall amb un làser. Aquest fenomen físic fa que les partícules col·loïdals en una dissolució siguin visibles al dispersar la llum, ja aquestes tenen la propietat de reflectir i refractar la llum. Per contra, si estem en presència d'una dissolució real, la solució serà transparent al pas de llum.

<sup>29</sup> Ding, H.; Hanson, B.E.; Bartik, T.; Bartik, B., *Organometallics*, **1994**, *13*, 3761.

<sup>30</sup> Schreuder Goedheijt, M.; Hanson, B.E.; Reek, J.N.H.; Kamer, P.C.J.; van Leeuwen, P.W.N.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 1650.

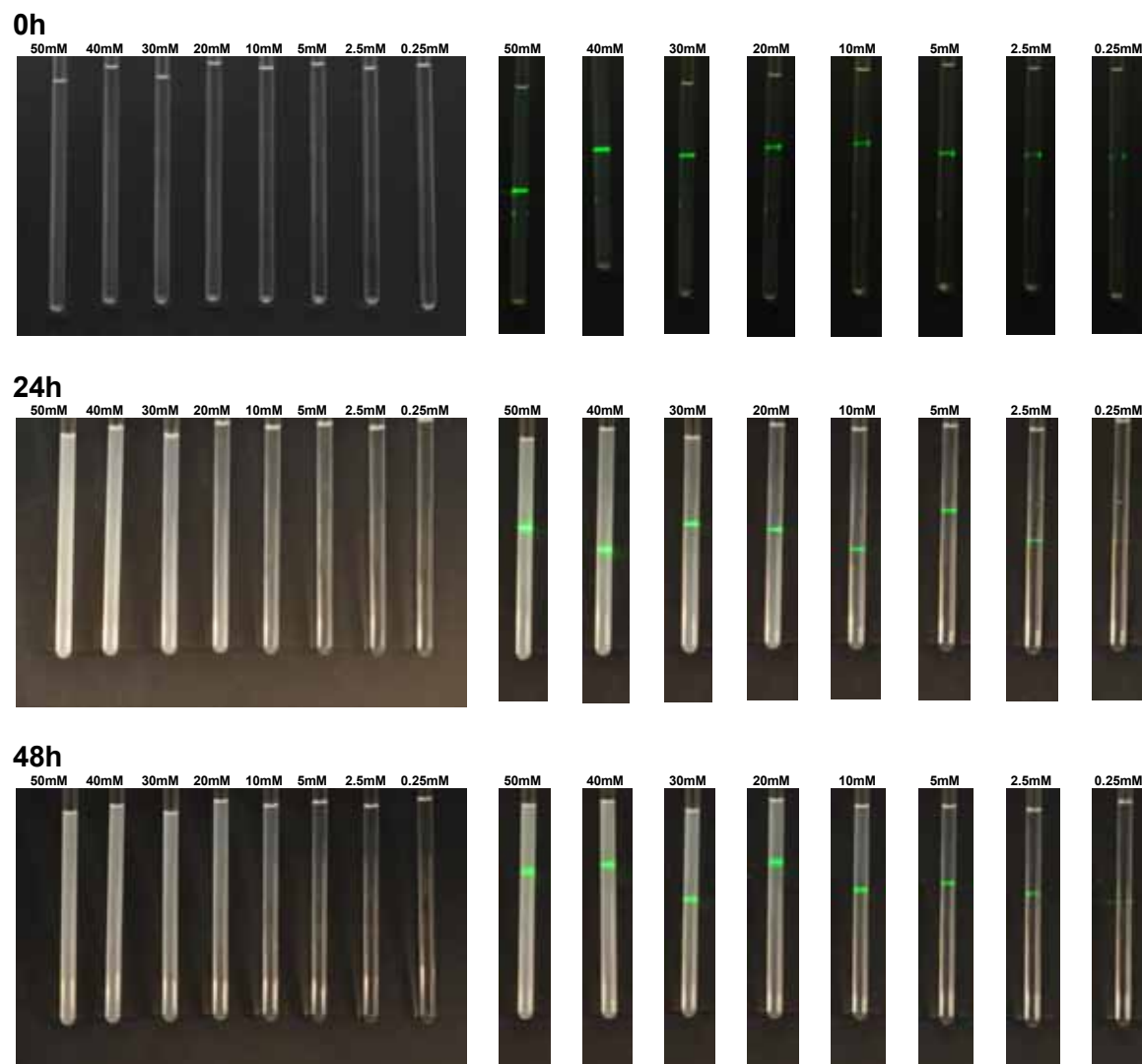
<sup>31</sup> Fu, H.; Li, M.; Chen, J.; Zhang, R.; Jiang, W.; Tuan, M.; Chen, H.; Li, X., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2008**, *292*, 21.

<sup>32</sup> Peng, Q.; Yang, Y.; Wang, C.; Liao, X.; Yuan, Y., *Catal. Lett.*, **2003**, *88*, 219

<sup>33</sup> Fu, H.; Li, M.; Chen, H.; Li, X., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, *259*, 156.

<sup>34</sup> Chen, H.; Li, Y.; Chen, J.; Cheng, P.; He, Y.; Li, X., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, *149*, 1.

A la figura 2.17 es poden observar diferents dissolucions de la fosfina  $\text{PAr}^{mF}\text{Ar}_2^S$  (14) en aigua, l'evolució de la formació d'agregats amb el temps i la dispersió provocada pels agregats amb el pas de la llum làser.



**Figura 2.17. Formació d'agregats de la fosfina disulfonada  $\text{PAr}^{mF}\text{Ar}_2^S$  (14) en aigua**

Com es pot observar a la figura anterior, les dissolucions de la fosfina  $\text{PAr}^{mF}\text{Ar}_2^S$  (14) acabades de preparar (0 h) ja contenen partícules col·loïdals a partir de concentracions superiors a 0.25 mM, encara que no són observables a simple vista. De la mateixa manera, les fosfines  $\text{PAr}^{pF}\text{Ar}_2^S$  (17) i  $\text{PAr}^{oF}\text{Ar}_2^S$  (20) també contenen partícules col·loïdals després de la seva preparació però a concentracions superiors a 2.5 mM, és a dir, tenen una concentració micel·lar crítica inferior.<sup>35</sup>

A partir de les 24 hores de ser preparades, les dissolucions més concentrades són tèrboles i la dispersió de llum amb el làser és més notòria, encara que a concentracions

<sup>35</sup> Les fotografies de les fosfines  $\text{PAr}^{pF}\text{Ar}_2^S$  (17) i  $\text{PAr}^{oF}\text{Ar}_2^S$  (20) es troben a l'annex del treball

inferior a 2.5 mM es continua sense veure la formació d'agregats. Les fosfines  $\text{PAr}^{\text{PF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (**17**) i  $\text{PAr}^{\text{OF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (**20**) presenten el mateix comportament.

Per tal d'observar si aquests agregats es mantenen en presència de metalls, és a dir, si en condicions catalítiques estem en presència d'una dissolució autèntica o persisteixen les partícules col·loïdals, es van afegir 0.5 equivalents de  $\text{NiCl}_2$  a totes les dissolucions de lligand preparades anteriorment. Després de 24 hores de reacció a  $50^\circ\text{C}$  les dissolucions obtingudes eren menys tèrboles que sense la presència de metall, però continuen tenint partícules dispersades per sobre de 0.25 mM en el cas de la fosfina  $\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (**14**) (figura 2.18) i per sobre de 2.5 mM en el cas de les fosfines  $\text{PAr}^{\text{PF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (**17**) i  $\text{PAr}^{\text{OF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (**20**).

#### 24 h ( $60^\circ\text{C}$ ) amb 0.5 equivalents de $\text{NiCl}_2$

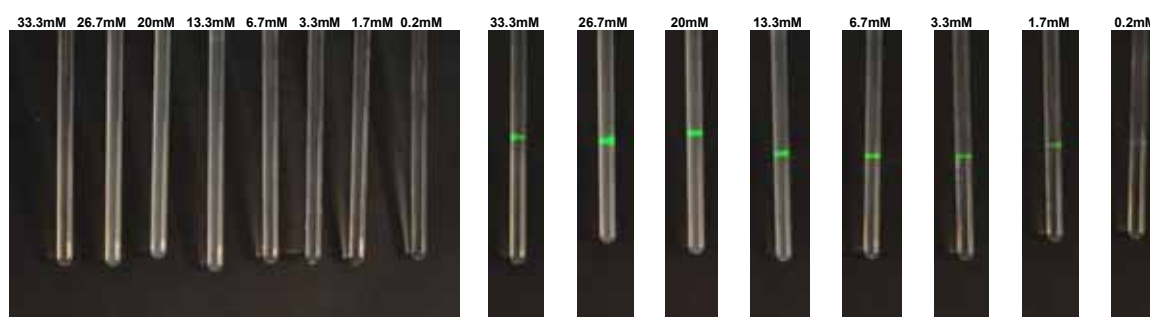


Figura 2.18. Reacció dels agregats amb 0.5 equivalents de  $\text{NiCl}_2$

Per determinar la forma i la mida dels agregats de les fosfines disulfonades trifluorometilades en aigua es van realitzar experiments de microscòpia electrònica de transmissió. Mitjançant la tècnica criogènica *cryoTEM*, és possible identificar microestructures en dissolució mitjançant la congelació de la mostra. Per tal d'analitzar les mostres es crea una pel·lícula molt fina de solució que es congela ràpidament amb età líquid sobre una microreixeta formant una estructura de dissolvent amorfa. S'introdueix dins el sistema de buit del microscopi i la baixa temperatura impedeix que el dissolvent s'evapori. Si la mostra no s'ha congelat homogèniament apareixen cristalls de gel que posteriorment s'observen al microscopi en forma d'hexàgons opacs.

Per tal d'observar els agregats de la fosfina  $\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (**14**) en solució es va preparar una dissolució 100 mM d'aquest lligand en aigua *milliQ* desgasada i es va analitzar immediatament després de preparar-se i a les 16 hores de la seva preparació. S'ha utilitzat una concentració de 100 mM per assegurar la formació d'agregats i s'ha analitzat després de 16 hores per veure com evolucionen aquests agregats amb el temps. A les figures 2.19 i 2.20 es troben les fotografies dels agregats observats de la fosfina (**14**) just després de la seva preparació.



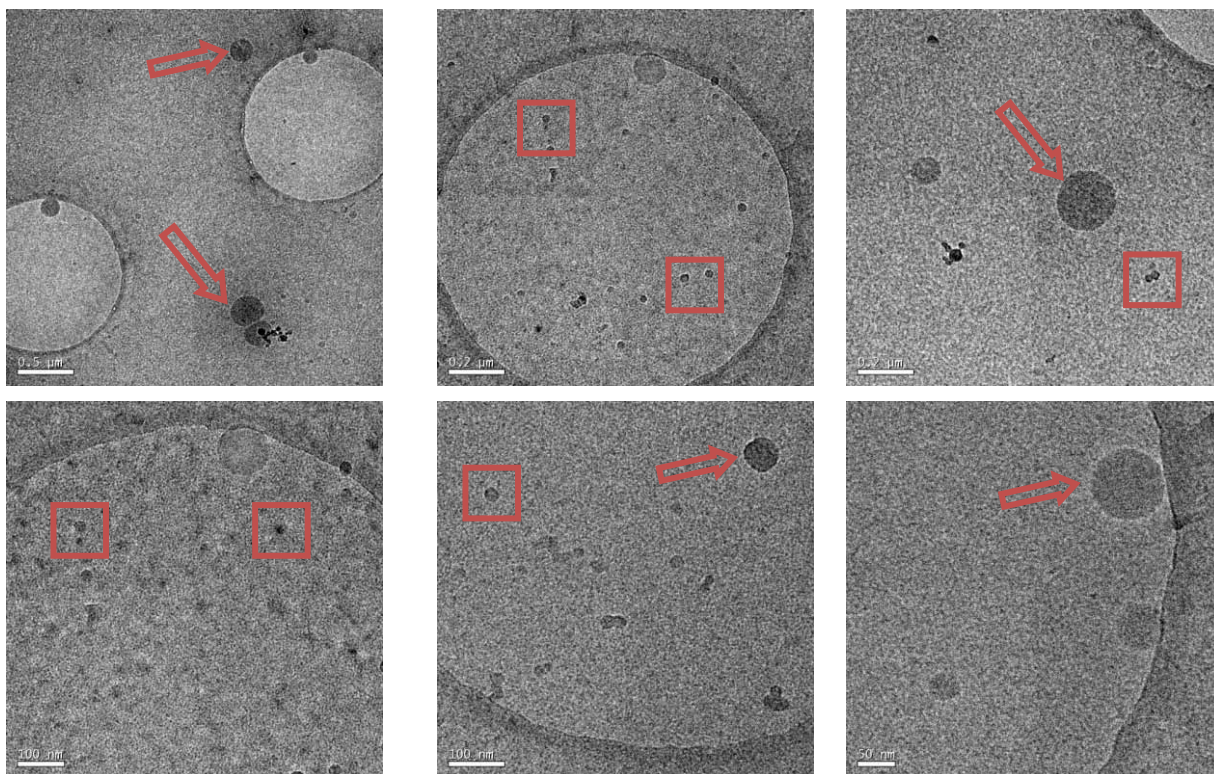


Figura 2.19. Imatges de *cryo*TEM del lligand  $\text{PAR}^{m\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (14) en aigua 0 h (100 mM)

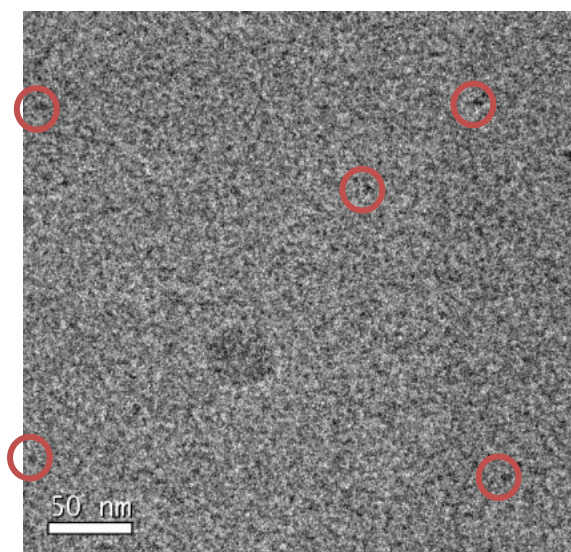


Figura 2.20. Ampliació d'una imatge de *cryo*TEM del lligand  $\text{PAR}^{m\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (14) en aigua 0 h (100 mM)

A les fotografies anteriors es poden observar tres tipologies d'agregats diferents. Un primer tipus està format per vesícules grans entre 50 i 200 nm ( $\Rightarrow$ ), un segon tipus format per vesícules compreses entre 10 i 50 nm ( $\square$ ) i finalment un tercer tipus d'agregats en forma de micel·les inferiors a 10 nm (algunes d'elles es troben marcades a l'última fotografia  $\circ$ ). Cal comentar que els agregats de mides més petites són les espècies majoritàries quan la mostra s'acaba de preparar.

Si la mostra es deixa en repòs durant 16 hores, l'anàlisi per *cryo*TEM de la dispersió resultant mostra majoritàriament dos tipus d'agregats amb morfologia diferent (figura

2.21). Es continuen observant algunes vesícules grans de entre 50 i 200 nm ( $\Rightarrow$ ) i les vesícules de mides compreses entre 10 i 50 nm ( $\square$ ). Després de 16 hores en repòs no s'observen les micel·les segurament perquè s'aglomeren formant agregats més grans.

És important destacar que en aquestes últimes fotografies s'observen, en alguns casos, les membranes de les vesícules, tant dels agregats de mida més gran ( $\Rightarrow$ ), com de les vesícules de mida petita ( $\square$ ).

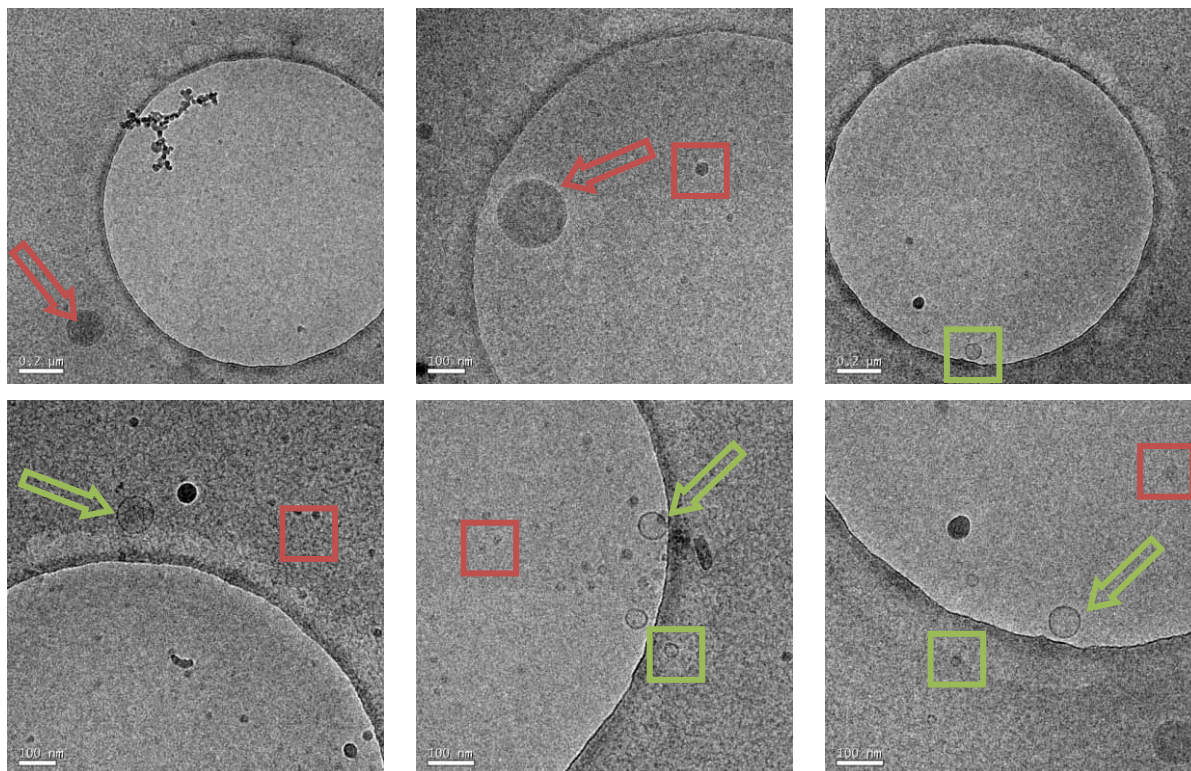
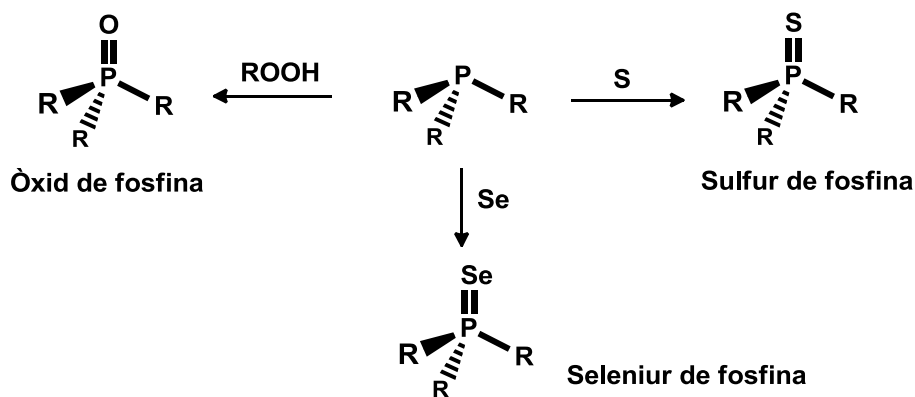


Figura 2.21. Imatges de cryoTEM del lligand  $\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (14) en aigua 16 h (100 mM)

### 2.6.3. Síntesis dels seleniürs de les fosfines sulfonades

Les fosfines s'oxiden fàcilment en presència dels elements del grup dels calcògens per formar compostos de fòsfor pentavalents (esquema 2.17).



Esquema 2.17.

Entre els elements del grup 16, el seleni té un isòtop natural ( $^{77}\text{Se}$ ) que presenta spin  $\frac{1}{2}$  i, per tant, és actiu en RMN. No obstant, aquest isòtop té una abundància natural del 7.63%, essent un nucli amb una sensibilitat 4 ordres de magnitud inferior al  $^1\text{H}$  en RMN.

Existeix una bona correlació entre la constant d'acoblament del fòsfor amb el  $^{77}\text{Se}$  dels seleniürs de fosfines i les propietats electròniques de les fosfines sense oxidar.<sup>36,37,38,39,40,41</sup> La constant d'acoblament entre el fòsfor i el seleni ( $^1J_{\text{P-Se}}$ ) del seleniürs augmenta quan la capacitat  $\sigma$ -donadora de les fosfines disminueix. Per tant, quan la fosfina té substituents electronegatius en la seva estructura, la  $^1J_{\text{PSe}}$  augmenta degut a la menor distància d'enllaç entre el fòsfor i el seleni com a conseqüència del drenatge de densitat electrònica de l'orbital que conté el parell d'electrons de l'àtom de fòsfor. Els substituents electronegatius, per tant, augmenten el caràcter s de l'orbital del parell d'electrons amb el qual es dona l'enllaç  $\sigma$ . Les característiques electròniques d'algunes fosfines neutres amb grups trifluorometil ja havia estat avaluada prèviament mitjançant l'ús de seleniürs i, com caldria esperar, la constant d'acoblament  $^1J_{\text{PSe}}$  dels seleniürs de fosfines trifluorometilades és més gran que les constants d'acoblament que presenten els seleniürs de la trifenilfosfina o altres fosfines amb grups electrodonadors.<sup>42,43</sup>

Per tal de comparar l'efecte dels grups trifluorometil en la capacitat  $\sigma$ -donadora de les fosfines sulfonades es van sintetitzar els corresponents seleniürs. Per dur a terme la síntesi es van preparar dissolucions 0.1 M de les fosfines sulfonades en metanol i es van fer reaccionar amb un excés de Se elemental (1.5 equivalents) durant dues hores a 40°C. L'excés de seleni es filtra i la solució resultant s'analitza per RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  per tal de determinar les constants  $^1J_{\text{PSe}}$  dels seleniürs formats.

Totes les reaccions d'oxidació es van completar en dues hores menys la de la fosfina **PAR<sub>2</sub><sup>oF</sup>Ar<sup>S</sup> (21)**, la qual presenta dos anells amb substituents trifluorometil en posició *orto* respecte el fòsfor. La reacció es va deixar agitant tota la nit i, tot i que l'anàlisi per RMN encara mostra com el producte majoritari continua essent la fosfina **PAR<sub>2</sub><sup>oF</sup>Ar<sup>S</sup> (21)**, també s'observa la senyal del seleniür i l'acoblament del fòsfor amb l'isòtop  $^{77}\text{Se}$  (figura 2.22). Aquest fet remarca l'estabilitat d'aquesta fosfina respecte l'oxidació.

<sup>36</sup> Kroshefsky, R.D.; Weiss, R.; Verkade, J.G., *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 469.

<sup>37</sup> Allen, D.W.; Taylor, B.F., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1982**, 51

<sup>38</sup> Barnard, T.S.; Mason, M.R., *Organometallics.*, **2001**, *20*, 206.

<sup>39</sup> Dyer, P.W.; Fawcett, J.; Hanton, M.J.; Kemmitt, R.D.W.; Padda, R.; Singh, N., *Dalton Trans.*, **2003**, 104.

<sup>40</sup> Burrows, A.D.; Kociok-Köhn, G.; Mahon, M.F.; Varrone, M., *C. R. Chimie*, **2006**, *9*, 111.

<sup>41</sup> Sauerbrey, S.; Majhi, P.K.; Daniels, J.; Schnakenburg, G.; Brändle, G.M.; Scherer, K.; Streubel, R., *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 793.

<sup>42</sup> Allen, D.W.; March, L.A.; Nowell, I.W., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1984**, 483

<sup>43</sup> Howell, J.A.S.; Fey, N.; Lovatt, J.D.; Yates, P.C.; McArdle, P.; Cunningham, D.; Sadeh, E.; Gottlieb, H.E.; Goldschmidt, Z.; Hursthouse, M.B.; Light, M.E., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 3015.

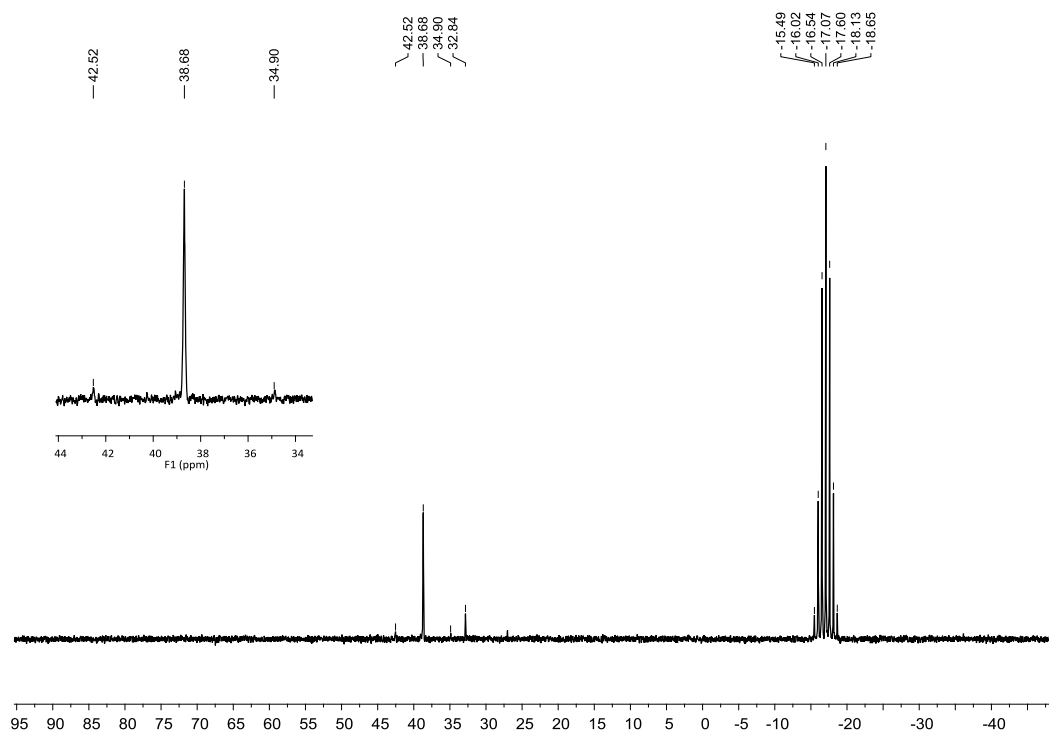


Figura 2.22. RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de la síntesi del seleniür de la fosfina  $\text{PAr}_2^{\text{OF}}\text{Ar}^{\text{S}}$  (21)

A mode d'exemple, a la figura 2.23 s'observen els espectres de RMN dels seleniürs obtinguts amb les fosfines disulfonades trifluorometilades  $\text{PAr}^{\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$ , on es poden observar les constants d'acoblament del fòsfor amb l'isòtop  $^{77}\text{Se}$ .

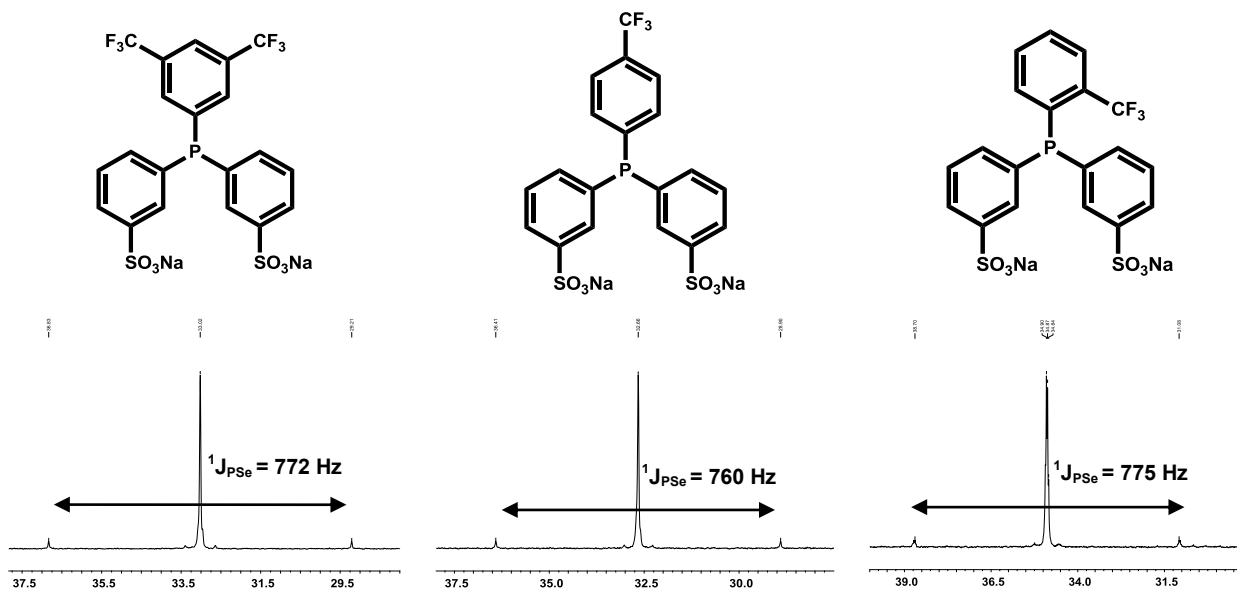


Figura 2.23. RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  dels seleniürs de les fosfines  $\text{PAr}^{\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  ( $\text{Se}=\text{PAr}^{\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$ )

L'ampliació de la senyal del seleniür de la fosfina  $\text{PAr}^{\text{OF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (20) de l'espectre de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  es troba a la figura 2.24 on, a més de l'acoblament  $^{31}\text{P}$ - $^{77}\text{Se}$ , s'observa l'acoblament a quatre enllaços  $^{31}\text{P}$ - $^{19}\text{F}$  amb una constant de 3 Hz. Aquest valor és molt

inferior al que s'obté amb la fosfina sense oxidar (53.9 Hz), però superior a la constant obtinguda per l'òxid de fosfina on no s'observa multiplicitat a l'espectre de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

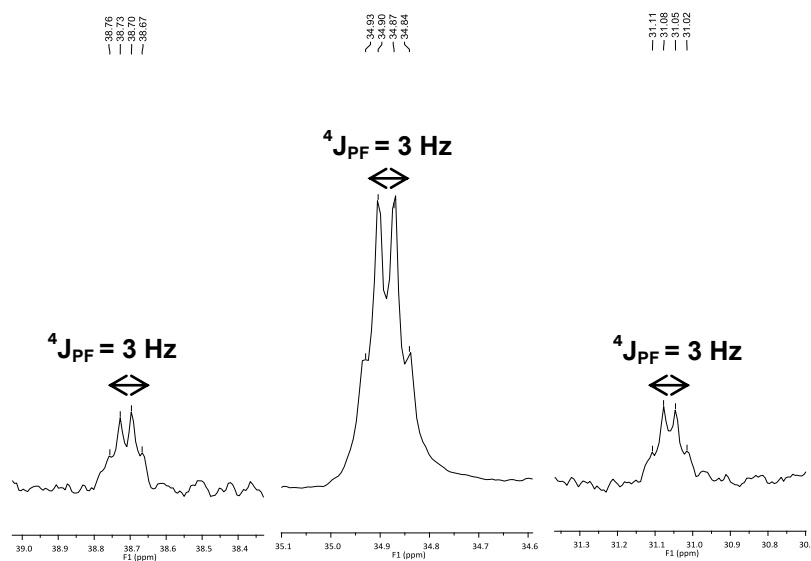


Figura 2.24. Ampliació de les senyals del RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del seleniür de la fosfina  $\text{PAr}^{\text{oF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (20)

Els desplaçaments químics i les constants d'acoblament de tots els seleniürs de les fosfines sulfonades obtinguts es troben a la taula 2.7.

Taula 2.7. Dades dels espectres de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  dels  $\text{Se}=\text{PAR}_3$

Lligand (L)		$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$^1\text{J}_{\text{PSe}}$ (Hz)
$\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{S}}$	$\text{NaTPPMS}$	33.04	739
$\text{PPhAr}_2^{\text{S}}$	$\text{Na}_2\text{TPPDS}$	33.05	747
$\text{PAr}_3^{\text{S}}$	$\text{Na}_3\text{TPPTS}$	32.99	755
$\text{PPhAr}^{\text{F}}\text{Ar}^{\text{S}}$	$\text{PPhAr}^{\text{mF}}\text{Ar}^{\text{S}}$ (13)	33.00	772
	$\text{PPhAr}^{\text{pF}}\text{Ar}^{\text{S}}$ (16)	32.72	751
	$\text{PPhAr}^{\text{oF}}\text{Ar}^{\text{S}}$ (19)	35.10	766
$\text{PAr}^{\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$	$\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$ (14)	33.02	772
	$\text{PAr}^{\text{pF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$ (17)	32.66	760
	$\text{PAr}^{\text{oF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$ (20)	34.88	775
$\text{PAr}_2^{\text{F}}\text{Ar}^{\text{S}}$	$\text{PAr}_2^{\text{mF}}\text{Ar}^{\text{S}}$ (15)	32.65	783
	$\text{PAr}_2^{\text{pF}}\text{Ar}^{\text{S}}$ (18)	32.34	762
	$\text{PAr}_2^{\text{oF}}\text{Ar}^{\text{S}}$ (21)	38.68	774

Per tal de racionalitzar els valors obtinguts s'han representat gràficament les constants d'acoblament  $^{31}\text{P} - ^{77}\text{Se}$  dels seleniürs sintetitzats en funció del grau de sulfonació de les fosfines (figura 2.25).

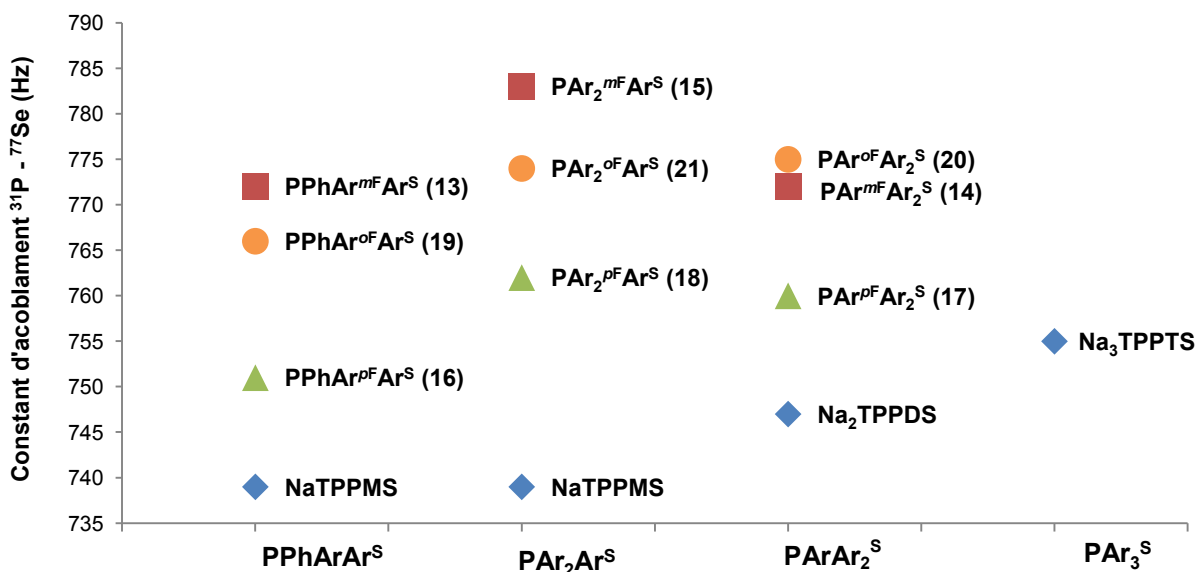


Figura 2.25. Constants d'acoblament  $^{31}\text{P} - ^{77}\text{Se}$  dels seleniürs segons el grau de sulfonació de les fosfines

A la gràfica anterior es pot observar com la incorporació de grups sulfonats en l'estructura dels compostos fa disminuir la capacitat  $\sigma$ -donadora de les fosfines. Així, la fosfina trisulfonada  $\text{Na}_3\text{TPPTS}$  ( $\text{PAr}_3^{\text{S}}$ ) és menys  $\sigma$ -donadora que la fosfina disulfonada  $\text{Na}_2\text{TPPDS}$  i aquesta menys que la  $\text{NaTPPMS}$ . Aquest comportament també s'observa amb les fosfines trifluorometilades si es comparen les fosfines disulfonades  $\text{PAr}^{\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  amb les monosulfonades  $\text{PPhAr}^{\text{F}}\text{Ar}^{\text{S}}$ .

Com amb el cas de les fosfines neutres, els grups trifluorometil de les fosfines sulfonades també fan disminuir la capacitat  $\sigma$ -donadora dels lligands. Així totes les fosfines sulfonades trifluorometilades tenen una constant d'acoblament  $^1\text{J}_{\text{PSe}}$  superior a les seves homòlogues sense grups trifluorometil ( $\blacklozenge$ ). Els grups trifluorometil augmenten el caràcter s de l'orbital que conté el parell d'electrons de l'àtom de fòsfor, disminuint així la distància d'enllaç P-Se.

La posició i el nombre de grups trifluorometil en l'estructura del lligand també té un efecte en la capacitat  $\sigma$ -donadora de les fosfines sintetitzades. A la figura 2.25 es pot observar com en tots els casos les fosfines amb el grup trifluorometil en posició *para* respecte el fòsfor ( $\blacktriangle$ ) tenen una capacitat  $\sigma$ -donadora superior a les fosfines amb substitució *orto*-trifluorometil ( $\bullet$ ) o 3,5-bis(trifluorometil) ( $\blacksquare$ ). Les fosfines que contenen 2 grups trifluorometil en posició *meta* respecte el fòsfor ( $\blacksquare$ ) tenen, en general, el caràcter  $\sigma$ -

donador més baix tot i que la distància d'enllaç més curta en les fosfines amb substitució *orto*-trifluorometil (●) disminueix també molt la capacitat  $\sigma$ -donadora de les fosfines.

Encara que les fosfines amb substitució *orto*-trifluorometil sulfonades (●) són molt menys  $\sigma$ -donadores que les fosfines amb els grups trifluorometil en posició *para* (▲), d'acord amb les constants d'acoblament dels seleniürs sintetitzats, les fosfines *orto*-trifluorometilades neutres (●) resultaven ser menys  $\pi$ -acceptores que les seves homòlogues *para* (▲) segons les freqüències de vibració de CO dels compostos d'iridi tipus  $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{L})_2]$  (capítol 1.3). Aquest resultat reforça la hipòtesi, esmentada en aquell capítol, de que la mesura de la basicitat de les fosfines mitjançant la freqüència de vibració del CO en el complex d'iridi estava pervertida per la interacció o coordinació a llarga distància dels àtoms de F del grup trifluorometil en posició *orto* amb el metall. En aquest sentit, la mesura del caràcter bàsic de les fosfines, mitjançant la constant d'acoblament  $J_{\text{Se-P}}$  és més adient en aquest cas.

## 2.7. CONCLUSIONS

S'han sintetitzat una nova sèrie de fosfines sulfonades i trifluorometilades mitjançant una sulfonació de les fosfines trifluorometilades neutres  $\text{PPhAr}_2^{\text{F}}$ ,  $\text{PAr}_2^{\text{F}}\text{Ar}^{\text{Me}}$  i  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{F}}$ . El procediment sintètic, així com les aplicacions d'aquestes, han estat reivindicades en forma de patent per la Universitat Autònoma de Barcelona.<sup>26</sup> La metodologia descrita utilitza un gran excés de triòxid de sofre com a agent sulfonant i àcid bòric com a agent protector de la fosfina contra l'oxidació. Mitjançant l'anterior metodologia s'han obtingut 8 fosfines monosulfonades i 3 fosfines disulfonades trifluorometilades que han estat totalment caracteritzades mitjançant RMN, AE, IR i HRMS.

S'han estudiat i comparat algunes de les propietats de les noves fosfines enfront altres fosfines sulfonades sense grups trifluorometil. Les fosfines trifluorometilades presenten una resistència front l'oxidació per l'oxigen atmosfèric superior a les fosfines no trifluorometilades  $\text{NaTPPMS}$  i  $\text{Na}_3\text{TPPTS}$ . A més s'ha observat, per microscòpia electrònica, com les fosfines sulfonades s'agreguen en dissolució formant superestructures. La síntesi dels seleniürs de les fosfines ha permès classificar els lligands segons les seves característiques  $\sigma$ -donadores a través de la constant d'acoblament entre el  $^{31}\text{P}$  i el  $^{77}\text{Se}$  observada per RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Les dades obtingudes indiquen que tots els lligands trifluorometilats són menys  $\sigma$ -donadors que les fosfines sulfonades  $\text{NaTPPMS}$  i  $\text{Na}_3\text{TPPTS}$ .





# **III. RESULTATS I DISCUSSIÓ**

---

## **CAPÍTOL 3**

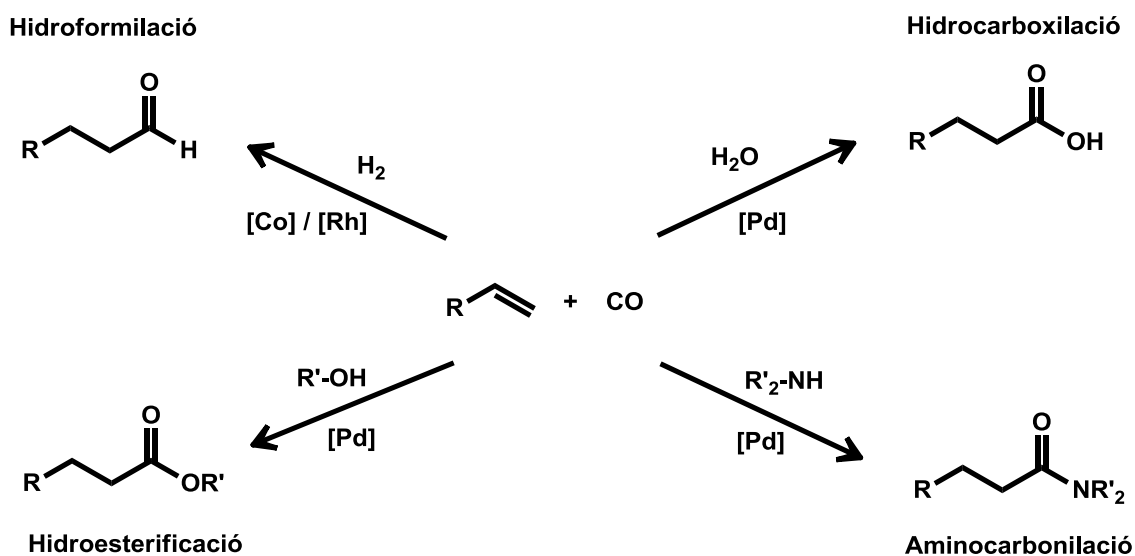
### **Reaccions de Carbonilació I - Hidroformilació**



### 3. REACCIONS DE CARBONILACIÓ I - HIDROFORMILACIÓ

#### 3.1. INTRODUCCIÓ A LES REACCIONS DE CARBONILACIÓ

Les reaccions de carbonilació representen uns dels processos industrials més importants catalitzats per metalls de transició. Aquestes reaccions es basen en la incorporació d'una molècula de monòxid de carboni a un substrat orgànic, principalment olefines. Es coneixen, però, carbonilacions en altres tipus de substrats com alcohols,<sup>1</sup> acetilens,<sup>2</sup> o halurs d'alquil i d'aril<sup>3</sup> entre d'altres. Els diferents processos de carbonilació es diferencien en l'activació dels àtoms o molècules que s'incorporen al substrat orgànic a més del monòxid de carboni (esquema 3.1) donant lloc a productes amb diferents grups funcionals.



Esquema 3.1.

Cinèticament el monòxid de carboni és una molècula poc reactiva i difícil d'activar. No obstant, els metalls de transició formen complexos carbonílics en condicions suaus i per

<sup>1</sup> Jang, E.J.; Lee, K.H.; Lee, J.S.; Kim, Y.G., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 138, 25.

<sup>2</sup> Uenoyama, Y.; Fukuyama, T.; Nouta, O.; Matsubara, H; Rye, I., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 1075.

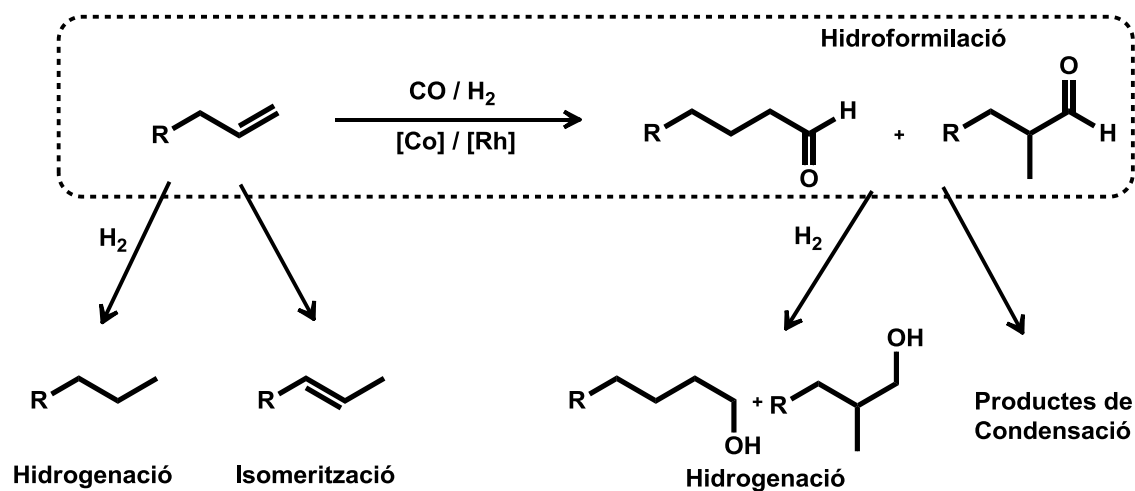
<sup>3</sup> Bertoux, F.; Monflier, E.; Castanet, Y.; Mortreux, A., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 143, 23.

això són utilitzats com a catalitzadors en aquests tipus de reaccions, sobretot els metalls dels grups 9 i 10, que són rics en electrons.

### 3.1.1. Hidroformilació

La reacció de hidroformilació permet la incorporació d'un grup formil i un àtom d'hidrogen a un substrat orgànic mitjançant l'activació d'una molècula de CO i una d'H<sub>2</sub> catalitzada per un metall de transició del grup 9 (Co o Rh).

La hidroformilació de *n*-alquens permet l'obtenció de dos tipus de productes, l'aldehid lineal i l'aldehid ramificat però es poden obtenir diferents subproductes deguts a reaccions paral·leles que es poden dur a terme en el medi de reacció. Així, és necessari un control exhaustiu de les condicions de reacció per tal d'aconseguir processos quimiosselectius, que evitin la formació d'alquens interns provinents de la isomerització del substrat, de *n*-alcans formats a través de la hidrogenació del substrat, de productes de condensació dels aldehids formats o d'alcohols provinents de la reducció dels productes. (esquema 3.2).



Esquema 3.2.

#### 3.1.1.1. Aspectes Industrials

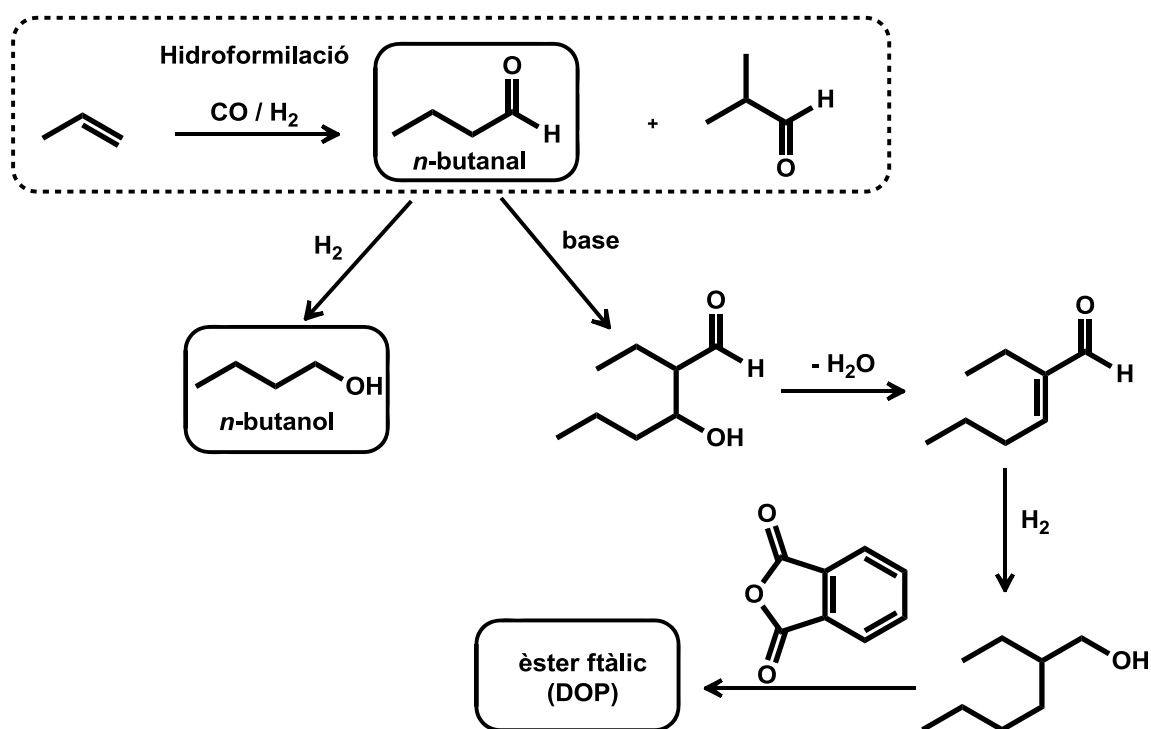
La reacció de hidroformilació va ser descoberta accidentalment l'any 1938 per Otto Roelen mentre estudiava la reacció de Fischer-Tropsch catalitzada per un catalitzador heterogeni de cobalt.<sup>4,5</sup> Roelen va observar productes oxigenats (nom del qual prové el terme "procés oxo"), en concret aldehids i cetones amb un àtom de carboni més que l'alquè de partida. Temps després es va descobrir que el responsable de la formació

<sup>4</sup> Roelen, O., Deutsches Patent Schrift 849.548, **1938/1952**. US Pat. 2.327.066, **1943**.

<sup>5</sup> Roelen, O., *Angew Chem. A*, **1948**, 60, 62.

d'aquests compostos oxigenats era l'espècie homogènia  $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$  que es formava en el medi de reacció a altes pressions. L'any 1948 Adkins<sup>6</sup> va introduir el terme hidroformilació que encara s'utilitza en l'actualitat.

A l'actualitat es produeixen més de 9.3 milions de tones de productes derivats del procés oxo,<sup>7</sup> encara que la majoria d'aquests provenen de la hidroformilació del propè. El producte de hidroformilació lineal del propè (*n*-butanal) és utilitzat en la síntesi del *n*-butanol i en el procés ALDOX per a la síntesi de l'alcohol 2-etil-1-hexanol que s'esterifica amb l'anhidrid ftàlic per donar lloc al dioactil ftalat (DOP), emprat com a plastificant en les resines de PVC (esquema 3.3).



Esquema 3.3.

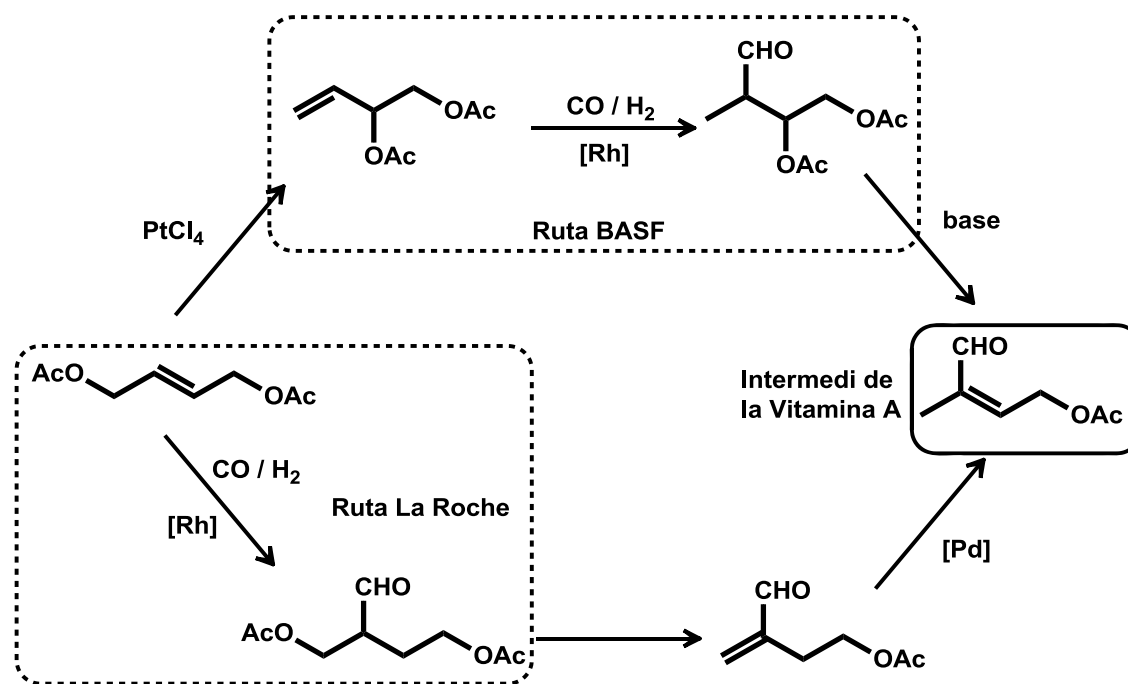
A més de productes d'elevat tonatge, la reacció de hidroformilació també s'utilitza per a la manufacturació de productes d'alt valor afegit. Un exemple concret es troba en la síntesi de la Vitamina A desenvolupada per BASF<sup>8</sup> i Hoffmann-La Roche,<sup>9</sup> on incorporen una etapa de hidroformilació catalitzada per rodi (esquema 3.4).

<sup>6</sup> Adkins, H.; Krsek, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, 70, 383.

<sup>7</sup> Gual, A.; Godard, C.; Castellón, S.; Claver, C., *Tetrahedron: Asymmetry*, **2010**, 21, 1135.

<sup>8</sup> Himmele, W.; Mueller, F.; Aquila, W., Ger. Pat. 2.039.078, **1972**, BASF. Himmele, W.; Aquila, W., U.S. Pat. 3.840.589, **1974**.

<sup>9</sup> Fitton, P., U.S. Pat. 4.124.619, **1978**, Hoffmann-La Roche.



### 3.1.1.2. Mecanisme amb catalitzadors de rodi

S'utilitzen tres tipus de catalitzadors en els processos industrials de hidroformilació. El primer es basa en l'espècie  $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$  i s'anomena *catalitzador de cobalt no modificat*. L'addició d'una trialquilfosfina al compost de cobalt anterior dóna lloc al *catalitzador de cobalt modificat*.  $[\text{CoH}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)]$  desenvolupat per *Shell*.<sup>10</sup> Aquest permet l'obtenció directa d'alcohols degut a la hidrogenació dels al·dehids produïts en la hidroformilació, a pressions de  $\text{CO}/\text{H}_2$  inferiors que el complex de cobalt no modificat. A meitat dels anys 70, Wilkinson revoluciona el món de la hidroformilació amb els seus treballs basats en rodi i trifenilfosfina, en concret l'espècie  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ .<sup>11,12,13</sup> El *catalitzador de rodi modificat* presentava una velocitat superior que els catalitzadors de cobalt en condicions més suaus de pressió i temperatura. A més, presentava una excel·lent quimio i regioselectivitat cap a la formació dels productes desitjats, fent-lo més rentable a nivell industrial. Així, al 1974 *Celanese* va dur a terme el primer procés industrial basat en rodi que va ser seguit per *Union Carbide Corporation* al 1976 i per *Mitsubishi Chemical Corporation* al 1978.<sup>14</sup>

<sup>10</sup> Slauch, L.H.; Mullineaux, R.D., U.S. Pat. 3.239.569 i 3.239.570, **1966**, Shell.

<sup>11</sup> Evans, D.; Osborn, J.A.; Wilkinson, G., *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 3133

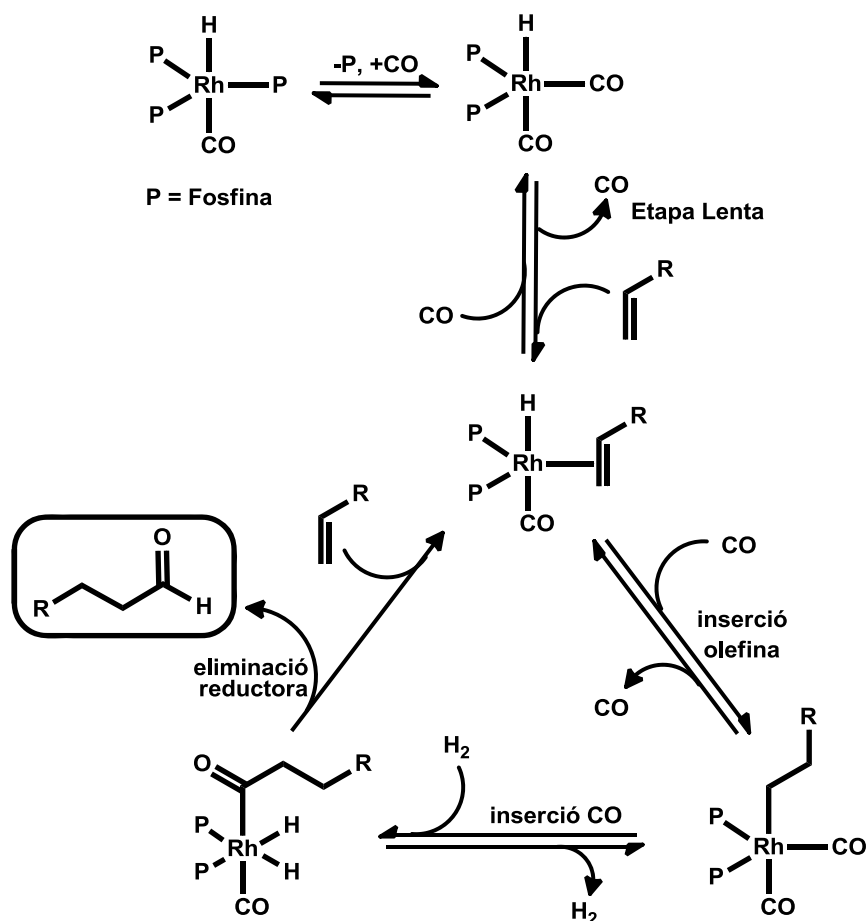
<sup>12</sup> Evans, D.; Yagupsky, G.; Wilkinson, G., *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 2660

<sup>13</sup> Brown, C.K.; Wilkinson, G., *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 2753

<sup>14</sup> Van Leeuwen, P.W.N.M.; Chadwick, J.C., *Homogeneous Catalysts: Activity–Stability–Deactivation*; Wiley-VCH: Weinheim, **2011**, ISBN: 978-3-527-32329-6.

El mecanisme de la reacció per al *catalitzador de rodi modificat* és molt complex degut a l'elevat nombre d'espècies que poden coexistir en el medi de reacció en funció de diferents variables com la pressió, la temperatura o la concentració de fosfina utilitzada. No obstant, de forma general, el mecanisme és una modificació del proposat per Heck<sup>15</sup> per la hidroformilació catalitzada per cobalt amb fosfines.

És un mecanisme dissociatiu (esquema 3.5) que s'inicia amb la descoordinació d'un lligand CO de l'espècie  $[\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$  formant una espècie coordinativament insaturada de 16 electrons que permet la coordinació de la olefina. La regioselectivitat de la reacció ve determinada per la posterior inserció de la olefina en l'enllaç Rh-H que pot formar l'espècie Rh-alkil ramificada o lineal. Posteriorment, una coordinació i inserció de CO genera l'espècie Rh-àcil que pateix una eliminació reductora alliberant els aldehids, productes de la reacció. Finalment la coordinació d'una nova molècula de substrat regenera l'espècie inicial.



<sup>15</sup> Heck, R.F.; Breslow, D.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 4022.

Com s'ha comentat, l'estructura del complex alquil de rodi determina la regioselectivitat del procés i aquesta ve determinada per la naturalesa i concentració de la fosfina. Una modificació en l'estructura de la fosfina pot fer variar les diferents espècies catalítiques, segons les propietats estèriques i electròniques que el lligand confereix al centre metàl·lic, afavorint la formació d'una determinada espècie alquíllica de rodi, millorant la regioselectivitat del procés. Aquestes modificacions, per suposat, tenen també una influència en l'activitat i velocitat de la reacció.

### 3.1.1.3. Hidroformilació bifàsica

Com s'ha comentat anteriorment en la introducció del treball, la reacció de hidroformilació ha estat àmpliament estudiada en diferents processos bifàsics que utilitzen combinacions de dissolvents alternatius. Aquests processos permeten la separació i reutilització del catalitzador i l'obtenció de productes més purs, sense traces metàl·liques. L'ús de processos bifàsics on l'aigua és el dissolvent que immobilitza el catalitzador, gràcies a la utilització de lligands hidrosolubles, ha estat l'únic sistema que s'ha aplicat a nivell industrial en la hidroformilació de propè, i de *n*-butè en menor proporció, en el denominat *Procés Ruhrchemie – Rhône Poulenc* (apartat 2.4.1.1 de la Introducció).

Tot i la rendibilitat del procés *Ruhrchemie – Rhône Poulenc*, aquest només és aplicable a alquens de cadena curta. Els alquens de cadena llarga (alquens > C<sub>4</sub>) presenten molt poca solubilitat en aigua, cosa que fa disminuir dràsticament la velocitat de la reacció ja que aquesta es troba limitada per processos de transferència de fase. S'han desenvolupat algunes estratègies per dur a terme reaccions de hidroformilació bifàsica d'alquens de cadena llarga, que es descriuran breument a continuació.

En primer lloc s'han desenvolupat metodologies que incorporen l'ús d'additius en la mescla de reacció per millorar la solubilitat o el transport del substrat a la fase aquosa, on es troba el catalitzador. Els additius, però, han de presentar una sèrie de característiques per tal de poder ser aplicats en sistemes industrials: han de ser inerts amb el catalitzador, substrat i productes, no han d'augmentar la solubilitat del catalitzador a la fase orgànica i han de quedar retinguts a la fase aquosa per tal d'obtenir productes més purs.<sup>16</sup> Seguint aquesta estratègia s'han utilitzat diferents codissolvents, que encara que en alguns casos han augmentat la velocitat de la reacció de hidroformilació bifàsica de 1-octè,<sup>17</sup> la regioselectivitat del procés s'ha vist minvada i s'ha

<sup>16</sup> Obrecht, L.; Kamer, P.C.J.; Laa, W., *Catal. Sci. Tech.*, **2012**, DOI: 10.1039/c2cy20538f

<sup>17</sup> Purwanto, P.; Delmas, H., *Catal. Today*, **1995**, *24*, 135.



observat pèrdua de catalitzador en la fase orgànica. Un altre tipus d'additius són els surfactants, que gràcies a la formació de micel·les, ajuden a transportar el substrat a la fase aquosa, a l'interior de les seves cavitats hidròfobes.<sup>18</sup> Els surfactants catiónics, com el CTAB (bromur de hexadeciltrimetilamoni) han demostrat augmentar dràsticament la velocitat de la reacció de hidroformilació bifàsica de 1-octè degut a la interacció electrostàtica del grup amoni amb els grups sulfonats dels lligands, cosa que provoca un augment de la concentració del catalitzador a la proximitat de la micel·la on es troba el substrat segrestat.<sup>19,20</sup> No obstant, l'ús de surfactants comporta la formació d'emulsions que dificulten els processos de separació. De la mateixa manera que els codissolvents o els surfactants comentats anteriorment, també s'han utilitzat altres tipus d'additius per tal de millorar la velocitat de processos de hidroformilació bifàsica en aigua d'alquens de cadena llarga, com el carbó actiu<sup>21</sup> o les ciclodextrines.<sup>22</sup>

Una segona estratègia per millorar la velocitat d'aquests processos consisteix en la modificació dels lligands utilitzats. Així, s'han dissenyat lligands que incorporin ciclodextrines<sup>23</sup> o calixarens<sup>24</sup> a la seva estructura, o lligands que tenen característiques tensioactives i formen micel·les.<sup>25</sup> Per últim, els lligands ambifílics augmenten la velocitat d'aquests processos, ja que permeten dur a terme les reaccions en condicions homogènies en dissolvents orgànics convencionals i finalment separar els catalitzadors en una fase aquosa mitjançant un canvi de pH,<sup>26,27</sup> o de temperatura,<sup>28,29</sup> del medi.

---

<sup>18</sup> Hyling, M.J.; Murrer, B.A., GB2085874A, **1982**, Johnson Matthey.

<sup>19</sup> Chen, H.; Li, Y.; Chen, J.; Cheng, P.; He, Y.; Li, X., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 149, 1.

<sup>20</sup> Zhang, Y.; Mao, Z.-S.; Chen, J., *Catal. Today*, **2002**, 74, 23.

<sup>21</sup> Dabbawala, A.A.; Bajaj, H.C.; Bricout, H.; Monflier, E., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2012**, 413, 273.

<sup>22</sup> Monflier, E.; Fremy, G.; Castanet, Y.; Mortreux, A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2269.

<sup>23</sup> Reetz, M.T.; Waldvogel, S.R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 865.

<sup>24</sup> Shimizu, S.; Shirakawa, S.; Sasaki, Y.; Hirai, C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 1256.

<sup>25</sup> Fell, B.; Papadogianakis, G.; *J. Mol. Catal.*, **1991**, 66, 143.

<sup>26</sup> Buhling, A.; Elgersma, J.W.; Nkrumah, S.; Kamer, P.C.J.; van Leeuwen, P.W.N.M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 2143.

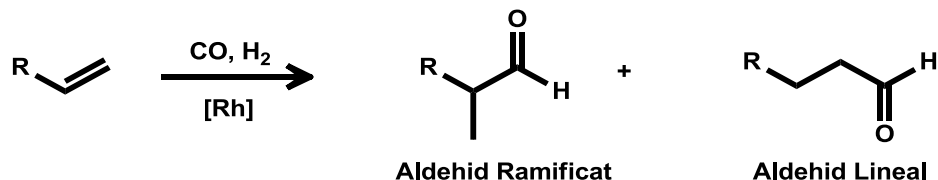
<sup>27</sup> Buhling, A.; Kamer, P.C.J.; van Leeuwen, P.W.N.M.; Elgersma, J.W., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, 116, 297.

<sup>28</sup> Jin, Z.; Zheng, X.; Fell, B.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, 116, 55.

<sup>29</sup> Liu, C.; Jiang, J.; Wang, Y.; Cheng, F.; Jin, Z.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, 198, 23.

### 3.2. HIDROFORMILACIÓ AMB FOSFINES TRIFLUOROMETILADES

Aquest capítol està dedicat a l'avaluació de les fosfines sintetitzades en el present treball com a lligands en la reacció de hidroformilació d'alquens catalitzada per rodi (esquema 3.6).



**Esquema 3.6.**

Com s'ha explicat a anteriorment, la reacció de hidroformilació consisteix en la incorporació d'una molècula de CO i una de H<sub>2</sub> en un doble enllaç carboni-carboni per donar aldehyds. Per el cas més freqüent d'un 1-alquè, segons on es doni la incorporació del grup formil es poden obtenir dos regioisòmers: si el grup formil es forma sobre el carboni més substituït del doble enllaç s'obté l'isòmer ramificat i si, per contra, es forma sobre el carboni menys substituït s'obté l'isòmer lineal.

Les reaccions assajades s'han dut a terme amb els lligands trifluorometilats neutres en condicions monofàsiques i amb les fosfines trifluorometilades sulfonades tant en condicions monofàsiques com en condicions bifàsiques. L'estabilitat dels lligands trifluorometilats enfront l'oxidació a l'aire (detallada al capítol 2) pot esdevenir un fet molt positiu en processos catalítics bifàsics on el catalitzador es recicla. Per tal de mantenir l'espècie catalítica al llarg dels diferents reciclatges en molts d'aquests sistemes, és necessària l'addició de més fosfina per equilibrar la pèrdua de lligand deguda a l'oxidació en les condicions catalítiques o en els processos d'extracció del catalitzador. L'estabilitat dels lligands trifluorometilats sintetitzats pot minimitzar la quantitat de fosfina utilitzada per un procés industrial reduint els costos de producció.

Com ja s'ha comentat, és conegut que les triarilfosfines amb substituents electroacceptors, com els grups trifluorometil, formen sistemes més actius en la reacció de hidroformilació que els seus equivalents no substituïts.<sup>30,31,32</sup> Aquest fet s'atribueix a que l'etapa lenta de la reacció de hidroformilació és la dissociació d'un lligand (normalment un CO) del centre metàl·lic per tal de que el substrat es coordini i pugui començar la seva transformació a través de les diferents etapes del cicle catalític. Les fosfines amb caràcter π-àcid són capaces de rebre més densitat electrònica del centre

<sup>30</sup> Suomalainen, P.; Reinius, H.K.; Riihimäki, H.; Laitinen, R.H.; Jääskeläinen, S.; Haukka, M.; Pursiainen, J.T.; Pakkanen, T.A.; Krause, A.O.I., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2001**, 169, 67.

<sup>31</sup> Koeken, A.C.J.; van Vliet, M.C.A.; van den Broeke, L.J.P.; Deelman, B.-J.; Keurentjes, J.T.F. *Adv. Synth. Catal.*, **2008**, 350, 179.

<sup>32</sup> Williams, D.B.G.; Ajam, M.; Ranwell, A., *Organometallics*, **2007**, 26, 4692.

metàl·lic a través de la retrodonació, disminuint la que rep el CO i facilitant la dissociació d'aquest darrer lligand. Aquesta dissociació crea la vacant coordinativa necessària perquè es coordini el substrat.

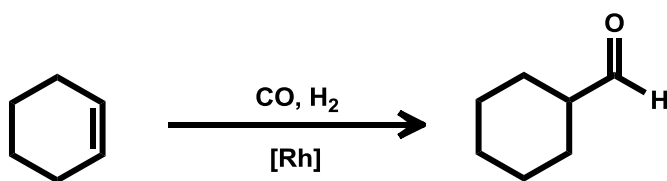
En tots els experiments que es descriuen a continuació, s'ha utilitzat un reactor autoclau *Parr 4598* equipat amb un sistema d'agitació mecànica i un transductor de pressió connectat al reservori de la línia de gasos, per tal de mesurar el consum de gas de la reacció al llarg del temps. Les conversions i selectivitats dels processos catalítics s'han determinat per cromatografia de gasos utilitzant els mètodes cromatogràfics descrits a la part experimental del treball.

El procediment experimental de les reaccions de hidroformilació es troba detallat a la part experimental. Quan les reaccions s'han dut a terme amb fosfines sulfonades, aquestes s'han dissolt juntament amb el precursor catalític  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  en aigua i paral·lelament, el substrat i el patró s'han dissolt en toluè. Ambdues dissolucions s'injecten al reactor autoclau que s'escalfa i es pressuritza a la temperatura i pressió de treball, respectivament. Al final de la reacció es separen les fases i la fase aquosa es renta amb èter dietílic per tal d'acabar d'extreure els productes de la reacció. Finalment, el conjunt de fraccions orgàniques s'injecta al cromatògraf de gasos per tal de quantificar el progrés de la reacció. Si les reaccions es realitzen amb fosfines neutres el procediment és el mateix, però el precursor catalític i les fosfines es dissolen en toluè, juntament amb el substrat i el patró. Al final de la reacció, s'injecta la solució orgànica al cromatògraf de gasos per quantificar els resultats.

Per tal de comparar la influència dels grups trifluorometil en les propietats electròniques dels catalitzadors, s'ha assajat la reacció de hidroformilació utilitzant diferents substrats. A continuació es descriuran els resultats obtinguts segons el substrat emprat en cada cas

### 3.2.1. Hidroformilació de ciclohexè

El ciclohexè ha estat el primer substrat utilitzat en la reacció de hidroformilació, ja que facilita l'estudi de l'activitat de la reacció degut a la simetria del compost que permet l'obtenció d'un únic producte de reacció (esquema 3.7). A més, la possible isomerització del substrat en les condicions catalítiques dóna lloc al mateix substrat i mateix producte de hidroformilació, de tal manera que és molt fàcil quantificar l'activitat del catalitzador.



Esquema 3.7.

Les condicions catalítiques emprades per tal de dur a terme la hidroformilació del ciclohexè estan resumides a la taula 3.1.

Taula 3.1. Condicions catalítiques de hidroformilació de ciclohexè

Variables	Dades
Precursor catalític: [Rh(acac)(CO) <sub>2</sub> ]	2.5 · 10 <sup>-2</sup> mmol
Lligand (L)	0.5 mmol
[L] / [Rh]	20
Substrat (S)	100 mmol
[S] / [Rh]	4000
Pressió CO:H <sub>2</sub> (1:1)	20 bar
Temperatura	100 °C
Volum Dissolvent <sup>a</sup>	35 ml

<sup>a</sup> En cada experiment s'indicarà el dissolvent o mescla de dissolvents emprats

### 3.2.1.1. Hidroformilació homogènia de ciclohexè amb fosfines neutres

La reacció s'ha assajat amb les fosfines trifluorometilades neutres **PAR<sub>3</sub><sup>F</sup>** i la **PPh<sub>3</sub>** en condicions monofàsiques utilitzant toluè com a dissolvent. Els resultats obtinguts (taula 3.2.) mostren com el sistema catalític és més actiu en absència de fosfina (entrada H5). Amb el lligand tris(*o*-trifluorometilfenil)fosfina **PAR<sub>3</sub><sup>oF</sup>** (**6**) s'obté una conversió similar a l'obtinguda en absència de fosfina (entrada H3) probablement perquè aquest lligand no coordina amb el rodi en les condicions catalítiques emprades. Aquest fet no és sorprenent si recordem que en la síntesis dels compostos d'iridi no es va poder obtenir el complex [IrCl(CO)(**PAR<sub>3</sub><sup>oF</sup>**)<sub>2</sub>], previsiblement perquè els grups *orto*-CF<sub>3</sub> impedeixen la coordinació del metall a l'àtom de fòsfor. Aquest resultat permet suposar que quan s'usa la fosfina **PAR<sub>3</sub><sup>oF</sup>** (**6**) el catalitzador és de fet [RhH(CO)<sub>4</sub>], com en el cas de l'entrada H5.

Pel que fa a la resta de lligands, cal comentar que amb les fosfines trifluorometilades en posicions *meta* i *para* respecte al fòsfor **PAR<sub>3</sub><sup>mF</sup>** (**4**) i **PAR<sub>3</sub><sup>pF</sup>** (**5**) s'obtenen conversions lleugerament més elevades que amb la trifenilfosfina indicant un efecte positiu de la incorporació dels grups trifluorometil en l'estructura del lligand.

**Taula 3.2. Hidroformilació de ciclohexè amb fosfines neutres**

Entrada	Lligand	Conv. <sup>a</sup> (%)
H1	<b>PPh<sub>3</sub></b>	35
H2	<b>PAr<sub>3</sub><sup>PF</sup> (5)</b>	52
H3	<b>PAr<sub>3</sub><sup>OF</sup> (6)</b>	94
H4	<b>PAr<sub>3</sub><sup>mF</sup> (4)</b>	42
H5	-	97

Condicions:  $2.5 \cdot 10^{-2}$  mmol [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>], 0.50 mmol lligand, 100 mmol ciclohexè, 35 ml toluè, 100°C, 10 bar CO, 10 bar H<sub>2</sub>, 24h.  
<sup>a</sup> Conversió: (mmol substrat convertit/mmol substrat inicial) x 100

3.2.1.2. Hidroformilació de ciclohexè amb fosfines sulfonades**A) Reacció amb un dissolvent**

Les condicions catalítiques emprades anteriorment es van utilitzar amb la trifenilfosfina monosulfonada (**NaTPPMS**), utilitzant aigua com a dissolvent en comptes de toluè (entrada H6, taula 3.3.). Aquestes són condicions bifàsiques, ja que mentre el catalitzador es troba dissolt en aigua, el substrat es immiscible en aquesta fase. En l'anàlisi mitjançant GC de la fase orgànica al final de la reacció no es va detectar el ciclohexancarbaldehid, indicant que en aquestes condicions no hi ha conversió.

**Taula 3.3. Hidroformilació monofàsica de ciclohexè amb fosfines sulfonades**

Entrada	Lligand	Dissolvent	mmols L (relació L/Rh)	Conv. <sup>a</sup> (%)
H6	<b>NaTPPMS</b>	Aigua	0.50 (20)	0
H7	<b>NaTPPMS</b>	<i>N</i> -metilpirrolidona	0.50 (20)	10
H8	<b>NaTPPMS</b>	<i>N</i> -metilpirrolidona	0.25 (10)	17
H9	<b>PAr<sup>PF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (17)</b>	<i>N</i> -metilpirrolidona	0.25 (10)	0
H10	<b>PAr<sub>2</sub><sup>PF</sup>Ar<sup>S</sup> (18)</b>	<i>N</i> -metilpirrolidona	0.25 (10)	0
H11	<b>PPhAr<sup>OF</sup>Ar<sup>S</sup> (19)</b>	<i>N</i> -metilpirrolidona	0.25 (10)	0

Condicions:  $2.5 \cdot 10^{-2}$  mmol [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>], fosfina, 100 mmol ciclohexè, 35 ml dissolvent, 100°C, 10 bar CO, 10 bar H<sub>2</sub>, 24h.  
<sup>a</sup> Conversió: (mmol substrat convertit/mmol substrat inicial) x 100

Per tal d'evitar els problemes derivats de la transferència del ciclohexè a la dissolució aquosa que conté el catalitzador, necessària perquè el substrat interaccioni amb el centre metàl·lic i es doni la reacció, s'ha utilitzat *N*-metilpirrolidona com a dissolvent, ja que tant catalitzador com substrats i productes són solubles en aquest medi. En aquest cas, per tant, el procés tindrà lloc en condicions homogènies. L'estratègia a seguir per tal de separar el catalitzador al final de la reacció, si el sistema fos actiu, seria l'extracció de substrat i producte de la mescla de reacció amb un dissolvent poc polar, immiscible amb

la *N*-metilpirrolidona, en el que el catalitzador iònic no fos soluble. Una altra opció seria extreure el catalitzador amb aigua, tot i que utilitzant aquesta estratègia s'hauria d'evaporar l'aigua abans de poder reutilitzar el catalitzador en posteriors reaccions, compromentent l'estabilitat d'aquest.<sup>33,34,35</sup>

Utilitzant 20 equivalents respecte el rodi de la fosfina **NaTPPMS** en *N*-metilpirrolidona s'obté un 10% de conversió (entrada H7), però si disminuïm la relació fosfina-Rh a 10, la conversió augmenta al 17% (entrada H8), com succeeix habitualment quan es disminueix la relació fosfina-Rh. Els catalitzadors derivats dels lligands trifluorometilats monosulfonats **PAR<sub>2</sub><sup>PF</sup>Ar<sup>S</sup> (18)** i **PPhAr<sup>oF</sup>Ar<sup>S</sup> (19)** i el disulfonat **PAR<sup>PF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (17)** assajats en aquestes condicions no mostren activitat catalítica (entrades H9, H10 i H11), independentment del número i de la posició dels grups trifluorometil presents en l'estructura dels lligands.

## B) Reacció heterogènia amb dos dissolvents

La reacció s'ha assajat utilitzant 10 equivalents de fosfina sulfonada per Rh utilitzant dos dissolvents immiscibles: aigua per dissoldre les espècies catalítiques i toluè per dissoldre el substrat i els productes. Cap de les proporcions de dissolvent assajades (toluè i aigua) ha donat lloc a sistemes actius en la reacció de hidroformilació de ciclohexè, amb independència de la fosfina emprada (taula 3.4.).

**Taula 3.4. Hidroformilació bifàsica de ciclohexè amb fosfines sulfonades**

Entrada	Lligand	Volum aigua (ml)	Volum toluè (ml)	Conv. <sup>a</sup> (%)
H12	<b>NaTPPMS</b>	20	15	0
H13	<b>PPhAr<sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (13)</b>	20	15	0
H14	<b>PAR<sup>mF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (14)</b>	5	30	0

Condicions:  $2.5 \cdot 10^{-2}$  mmol [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>], 0.25 mmol lligand, 100 mmol ciclohexè, 100°C, 10 bar CO, 10 bar H<sub>2</sub>, 24h.  
<sup>a</sup> Conversió: (mmol substrat convertit/mmol substrat inicial) x 100

La falta d'activitat dels sistemes catalítics utilitzats amb fosfines sulfonades pot ser deguda a la poca polaritat del substrat, que produeix una minça solubilitat en aigua, la qual cosa dificulta els processos de transferència de fase.

<sup>33</sup> Abatjoglou, A.G.; Bryant, D.R., U.S. 4731486, **1988**, Union Carbide Corporation.

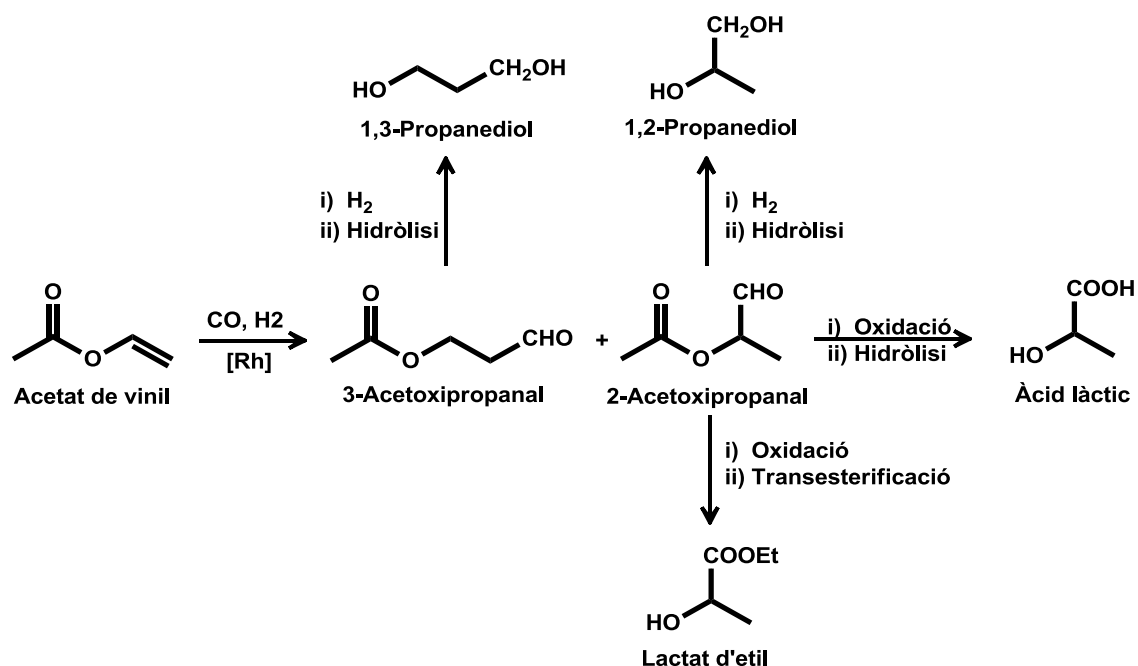
<sup>34</sup> Abatjoglou, A.G.; Bryant, D.R.; Peterson, R.R., U.S. Pat. 5180854, **1993**, Union Carbide Corporation.

<sup>35</sup> Shaughnessy, K.H., *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 643.

### 3.2.2. Hidroformilació de l'acetat de vinil

Els èsters insaturats, com l'acetat de vinil, són substrats molt més polars que no pas els hidrocarburs, com el ciclohexè emprat en els experiments anteriors. La petita solubilitat en aigua dels substrats amb grups polars, com l'acetat de vinil abans esmentat, pot facilitar la transferència del substrat a la fase orgànica, afavorint l'activitat d'aquest sistema bifàsic.

És interessant destacar que la hidroformilació de substrats del tipus l'acetat de vinil dona lloc a productes amb dos grups funcionals, que són utilitzats àmpliament a la indústria com a intermedis sintètics.<sup>36,37,38,39</sup> En concret, els productes de hidroformilació de l'acetat de vinil, el 3-acetoxipropanal i el 2-acetoxipropanal, són intermedis de la síntesis de 1,3 i 1,2-propanodiol. El 1,2-propanodiol s'utilitza com agent anticongelant, en la indústria farmacèutica i alimentària i com a dissolvent en diferents indústries químiques. El 1,3-propanodiol, en canvi, és un producte químic valuós en la indústria de poliuretans, d'adhesius i de resines. Per últim, cal destacar que l'àcid làctic i els seus derivats es poden obtenir també a partir del producte ramificat 2-acetoxipropanal (esquema 3.8).



Esquema 3.8.

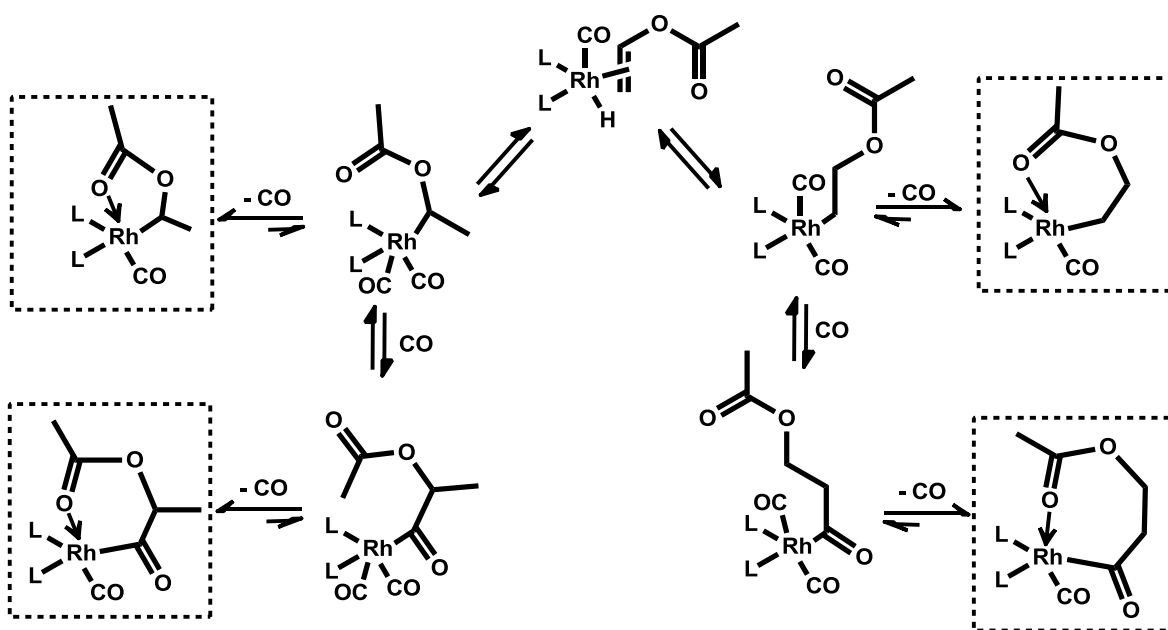
<sup>36</sup> Panda, A.G.; Bhor, M.D.; Jagtap, S.R.; Bhanage, B.M., *Applied Catalysis A: General*, **2008**, 347, 142.

<sup>37</sup> Dabbawala, A.A.; Jasra, R.V.; Bajaj, H.C., *Catalysis Communications*, **2010**, 11, 616.

<sup>38</sup> Sudheesh, N.; Chaturvedi, A.K.; Shukla, R.S., *Applied Catalysis A: General*, **2011**, 409, 99.

<sup>39</sup> Dabbawala, A.A.; Bajaj, H.C.; Rao, G.V.S.; Abdi, S.H.R., *Applied Catalysis A: General*, **2012**, 419-420, 185.

Tot i la versatilitat dels productes de hidroformilació de l'acetat de vinil, cal comentar que aquest tipus de substrats són molt menys reactius enfront del *syngas* que els 1-alkuens no funcionalitzats. Aquest fet s'atribueix a la formació de metal·locicles estables termodinàmicament que es formen a través de la coordinació d'un grup carbonílic al centre metàl·lic en l'intermedi Rh-acil.<sup>40,41</sup> A l'esquema 3.9 es troben representats els possibles metal·locicles que han estat proposats com a intermedis de la hidroformilació de l'acetat de vinil. Previsiblement, la formació d'aquest quelat desfavoreix la formació de la vacant de coordinació necessària per l'addició oxidant d'hidrogen, enrellentint la velocitat global del procés.



Esquema 3.9.

### 3.2.2.1. Sistemes catalítics emprats en la hidroformilació de l'acetat de vinil

Per tal d'optimitzar els resultats obtinguts en la hidroformilació de l'acetat de vinil s'han assajat diferents sistemes catalítics diferenciats per algunes variables de la reacció com la relació molar fosfina-rodí i substrat-catalitzador i la proporció de dissolvents. Els tres sistemes catalítics assajats es troben detallats a la taula 3.5:

<sup>40</sup> Fremy, G.; Monflier, E.; Carpentier, J.F.; Castanet, Y.; Morteux, A., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1998**, 129, 35.

<sup>41</sup> Hu, Y.; Chen, W.; Osuna, A.M.B.; Stuart A.M.; Hope, E.G.; Xiao, J., *Chem. Commun.*, **2001**, 725.



**Taula 3.5. Sistemes catalítics utilitzats en la hidroformilació de l'acetat de vinil**

Variables	Sistema Catalític 1	Sistema Catalític 2	Sistema Catalític 3
[Rh(acac)(CO) <sub>2</sub> ]	5.0·10 <sup>-2</sup> mmol	1.7·10 <sup>-2</sup> mmol	1.7·10 <sup>-2</sup> mmol
Fosfina (L)	0.2 mmol	6.84·10 <sup>-2</sup> mmol	34.2·10 <sup>-2</sup> mmol
[L] / [Rh]	4	4	20
Substrat (S)	50 mmol	43 mmol	43 mmol
[S] / [Rh]	1000	2500	2500
Pressió CO/H <sub>2</sub>	30 bar	30 bar	30 bar
Temperatura	80 °C	80 °C	80 °C
Volum H <sub>2</sub> O	10 ml	2 ml (0 ml) <sup>a</sup>	5 ml
Volum Toluè	20 ml	6 ml (8 ml) <sup>a</sup>	3 ml

<sup>a</sup> En els sistemes monofàsics amb fosfines neutres s'utilitzen 8 ml de toluè

### 3.2.2.2. Sistema Catalític 1 amb fosfines sulfonades

Els resultats obtinguts en la hidroformilació de l'acetat de vinil amb el *Sistema Catalític 1* amb les diferents fosfines assajades es troben resumits a la taula 3.6.

**Taula 3.6. Hidroformilació de l'acetat de vinil amb el Sistema Catalític 1<sup>a</sup>**

Entrada	Lligand	Conv. <sup>b</sup> (%)	Quimio. <sup>c</sup> (%)
H15	<b>NaTPPMS</b>	20	100
H16	<b>Na<sub>2</sub>TPPDS</b>	32	100
H17	<b>PPhAr<sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (13)</b>	98	70
H18	<b>PPhAr<sup>oF</sup>Ar<sup>S</sup> (19)</b>	61	100
H19	<b>PAr<sup>mF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (14)</b>	97	89
H20	<b>PAr<sup>oF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (17)</b>	98	97
H21	<b>PAr<sup>oF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (20)</b>	24	87

Condicions: 5.0·10<sup>-2</sup> mmol [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>], 0.2 mmol lligand, 50 mmol acetat de vinil, 10 ml H<sub>2</sub>O, 20 ml toluè, 80°C, 30 bar CO:H<sub>2</sub> (1:1), 0.2 ml de dodecà com a patró intern, 24h de reacció. <sup>b</sup> en l'aldehid ramificat  
<sup>a</sup> Totes les reaccions han estat regioselectives cap a la formació de l'aldehid ramificat  
<sup>b</sup> Conversió: (mmol substrat convertit/mmol substrat inicial) x 100  
<sup>c</sup> Quimioselectivitat: (mmol d'aldehids/mmol substrat convertit) x 100

Totes les fosfines sulfonades assajades donen lloc a sistemes catalítics actius en la hidroformilació de l'acetat de vinil en les condicions que anomenem *Sistema Catalític 1*, contràriament del que passava amb el ciclohexè en condicions similars. Per tant, una polaritat del substrat, que comporti una certa solubilitat en aigua, és un factor determinant perquè la reacció tingui lloc en aquests sistemes bifàsics.

La reacció és completament regioselectiva cap a l'obtenció de l'aldehid ramificat tal i com es va comprovar analitzant una alíquota de la mescla de reacció mitjançant RMN

de  $^1\text{H}$ . Aquest fet també va ser observat per Bhanage i col·laboradors utilitzant un sistema catalític bifàsic on el catalitzador es troba dissolt en un líquid iònic dispersat sobre un suport sòlid (en concret sílica gel, l'anomenat sistema SILP).<sup>36</sup> La quimioselectivitat en tots els casos és elevada i només s'observa el producte d'hidrogenació del substrat (l'acetat d'etil) com a subproducte de la reacció.

Les fosfines trifluorometilades en posicions *meta* i *para* respecte el fòsfor (**PPhAr<sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup>** (13), **PAR<sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup>** (14) i **PAR<sup>pF</sup>Ar<sup>S</sup>** (17) respectivament) són molt més actives que les fosfines sense grups electroatracients (entrades H17, H19 i H20), però presenten una quimioselectivitat més baixa. La fosfina disulfonada *orto*-trifluorometilada **PAR<sup>pF</sup>Ar<sup>S</sup>** (20) presenta una activitat similar a les fosfines de referència **NaTPPMS** i **Na<sub>2</sub>TPPDS**, que no contenen grups CF<sub>3</sub>.

S'ha dut a terme un estudi sobre l'efecte del pH en aquest tipus de sistemes. Per això s'ha escollit la fosfina disulfonada **PAR<sup>pF</sup>Ar<sup>S</sup>** (17) i la reacció s'ha assajat a diferents pH's. La dissolució que s'obté en dissoldre el lligand i el precursor de Rh en aigua té un pH de 10. A banda d'aquest experiment de referència s'ha dut a terme la reacció a pH 6.5 i 3.5. Per això, s'ha acidificat prèviament la solució que conté lligand i precursor metàl·lic amb H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0·10<sup>-2</sup> M. Els resultats obtinguts es troben a la taula 3.7.

**Taula 3.7. Efecte del pH en la hidroformilació de l'acetat de vinil amb el Sistema Catalític 1 i la fosfina disulfonada PAR<sup>pF</sup>Ar<sup>S</sup> (17)<sup>a</sup>**

Entrada	pH	Temps (h)	Conv. <sup>b</sup> (%)	Quimio. <sup>c</sup> (%)
H22	10	6	95	100
		24	98	97
H23 <sup>d</sup>	6.5	6	90	100
		24	97	67
H24 <sup>d</sup>	3.5	6	86	97
		24	99	69

Condicions: 5.0·10<sup>-2</sup> mmol [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>], 0.2 mmol **PAR<sup>pF</sup>Ar<sup>S</sup>** (17), 50 mmol acetat de vinil, 10 ml H<sub>2</sub>O, 20 ml toluè, 80°C, 30 bar CO:H<sub>2</sub> (1:1), 0.2 ml de dodecà com a patró intern.

<sup>a</sup> Totes les reaccions han estat regioselectives cap a la formació de l'aldehid ramificat.

<sup>b</sup> Conversió: (mmol substrat convertit/mmol substrat inicial) x 100

<sup>c</sup> Quimioselectivitat: (mmol d'aldehids/mmol substrat convertit) x 100

<sup>d</sup> La mescla catalítica s'ha acidificat amb H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.01M.

Com es pot observar, l'activitat i la regioselectivitat del sistema no es veu alterada per efecte del pH; no obstant això, el procés sembla ser més quimioselectiu a pH 10, per tant, les reaccions es duren a terme sense un ajust previ del pH. Quan les reaccions s'han dut a terme a pH 6.5 i pH 3.5 (entrades H23 i H24) la quimioselectivitat del procés cau a partir de les 6 hores de reacció; no obstant, els subproductes de la reacció deriven

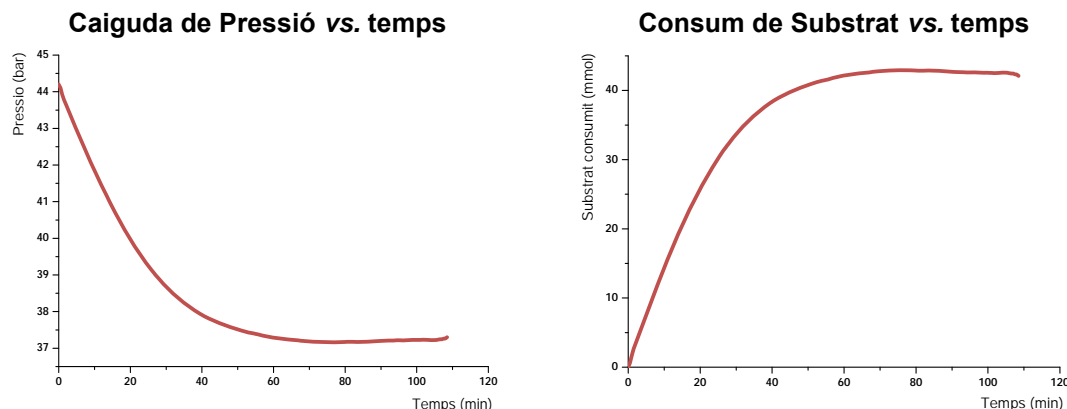
de transformacions dels aldehids que es produeixen en el medi de reacció, un cop s'ha acabat pràcticament el substrat.

### 3.2.2.3. Sistema Catalític 2 amb fosfines neutres

Un cop demostrat que els lligands sulfonats produeixen sistemes actius en la hidroformilació de l'acetat de vinil, es va dur a terme un estudi de l'efecte dels substituents trifluorometil no només en la conversió i selectivitats del procés, sinó també en la velocitat d'aquests sistemes.

Per dur a terme aquest treball s'han utilitzat les fosfines trifluorometilades neutres sintetitzades en aquest treball i s'ha fet una comparació amb els lligands comercials trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ), tris(pentafluorofenil)fosfina ( $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ) i tris(4-fluorofenil)fosfina ( $\text{P}(\text{4-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$ ), utilitzant el *Sistema Catalític 2*. Aquest nou sistema augmenta la relació molar substrat/catalitzador (1:2500 del *Sistema Catalític 2* versus 1:1000 del *Sistema Catalític 1*). A més, aquest nou sistema incrementa la concentració de substrat i de catalitzador respecte el *Sistema Catalític 1*, ja que s'ha disminuït el volum total de la reacció de 30 a 8 ml. Cal comentar però que en el *Sistema Catalític 1*, al ser bifàsic, el substrat es trobava dissolt en 20 ml de toluè i el catalitzador en 10 ml d'aigua. Si la velocitat de les reaccions fos d'ordre positiu respecte substrat i respecte el catalitzador, caldria esperar un augment de la velocitat de les reaccions dutes a terme amb el *Sistema Catalític 2* respecte les reaccions amb el *Sistema Catalític 1*.

Per tal de comparar les velocitats dels sistemes catalítics, s'ha connectat un transductor de pressió al reservori de gasos per tal de prendre dades de la caiguda de pressió al llarg del temps. A mida que la reacció consumeix gas, el manoreductor alimenta el reactor amb el gas del reservori per mantenir la pressió del sistema constant. A partir de la conversió determinada per cromatografia de gasos i, suposant que la temperatura del reservori és constant durant el temps de reacció, és possible representar gràficament el consum de substrat respecte el temps (figura 3.1). A partir d'aquesta gràfica es pot calcular la velocitat i el TOF inicials representant una línia de tendència lineal els 10 primers minuts de reacció, el pendent de la qual és la velocitat inicial del sistema. Per tal de calcular el TOF inicial cal determinar el consum de substrat als 10 minuts de la reacció i dividir pels mols de catalitzador i pel temps (10 minuts). De manera anàloga s'han determinat les velocitats i els TOF al 50% de conversió representant gràficament una línia de tendència lineal des de que s'ha consumit el 45% del substrat fins al 55%. El pendent d'aquesta recta és la velocitat al 50% de conversió i a partir de l'expressió matemàtica d'aquesta es pot determinar el temps necessari per consumir el 50% del substrat i d'aquesta manera el TOF al 50% de conversió.



**Figura 3.1.** Representació de la caiguda de pressió (esquerra) i del consum de substrat (dreta) en funció del temps en la hidroformilació de l'acetat de vinil amb el *Sistema Catalític 2* i la fosfina  $\text{PAr}_3^{\text{mF}}$  (4)

Els resultats obtinguts amb les fosfines neutres es troben representats a la taula 3.8.

**Taula 3.8.** Hidroformilació monofàsica de l'acetat de vinil amb fosfines neutres i el *Sistema Catalític 2*

Entrada	Lligand	Conv. <sup>a</sup> (%)	Quimio. <sup>b</sup> (%)	Regio. <sup>c</sup> (%)	TOF 10' <sup>d</sup> (min <sup>-1</sup> )	TOF 50% <sup>e</sup> (min <sup>-1</sup> )
H25	-	20	99	100	3.2	-
H26	$\text{PPh}_3$	78	97	86	41	25
H27	$\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	42	100	100	6.4 <sup>f</sup>	-
H28	$\text{P}(\text{4-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$	94	99	82	49	36
H29	$\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{mF}}$ (10)	88	99	84	63	48
H30	$\text{PPhAr}_2^{\text{mF}}$ (1)	92	99	87	86	74
H31	$\text{PAr}_3^{\text{mF}}$ (4)	97	98	91	85	82
H32	$\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{pF}}$ (11)	88	99	82	75	50
H33	$\text{PPhAr}_2^{\text{pF}}$ (2)	93	99	83	66	54
H34	$\text{PAr}_3^{\text{pF}}$ (5)	96	99	83	100	99
H35	$\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{of}}$ (12)	57	98	97	10 <sup>g</sup>	14
H36	$\text{PPhAr}_2^{\text{of}}$ (3)	16	96	100	3.4	-
H37	$\text{PAr}_3^{\text{of}}$ (6)	16	100	100	3.7	-

Condicions:  $1.71 \cdot 10^{-2}$  mmol  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ ,  $6.84 \cdot 10^{-2}$  mmol lligand, 43.4 mmol acetat de vinil, 8 ml toluè, 80°C, 30 bar  $\text{CO}:\text{H}_2$  (1:1), 0.2 ml de *n*-dodecà com a patró intern, 2h.

<sup>a</sup> Conversió: (mmol substrat convertit/mmol substrat inicial) x 100

<sup>b</sup> Quimioselectivitat: (mmol d'aldehids/mmol substrat convertit) x 100

<sup>c</sup> Regioselectivitat: (mmol aldehid ramificat/mmol aldehids total) x 100

<sup>d</sup> TOF als primers 10 min de la reacció.

<sup>e</sup> TOF al 50% de conversió

<sup>f</sup> Els càlculs es fan a partir de 23 minuts (període d'incubació)

<sup>g</sup> Els càlculs es fan a partir de 18 minuts (període d'incubació)

La quimioselectivitat de tots els processos assajats és superior al 95% observant-se només en alguns casos acetat d'etil, el producte de hidrogenació del substrat. Pel que fa a la regioselectivitat, cal comentar que amb les fosfines neutres i utilitzant únicament

toluè com a dissolvent s'observa també el regioisòmer lineal, contràriament al que passava amb el sistema bifàsic. En tots els casos, però, es continua obtenint de forma majoritària l'isòmer ramificat.

L'estructura dels lligands té un efecte molt més marcat en la conversió i les velocitats de la reacció que no pas en les selectivitats. Els sistemes que utilitzen les fosfines amb el fragment 3,5-bis(trifluorometil)fenil (entrades H29-31) i 4-(trifluorometil)fenil (entrades H32-34) assoleixen una conversió més elevada que la **PPh<sub>3</sub>**, indicant un efecte electrònic positiu dels grups trifluorometil sobre la velocitat del catalitzador. Aquest efecte també es pot observar si comparem, en cadascuna de les sèries d'aquestes fosfines, el número d'anells aromàtics que contenen substituents trifluorometil. Així, les tris(trifluorometilaril)fosfines (**PAr<sub>3</sub><sup>F</sup>**) mostren una conversió superior a les fenil-bis(trifluorometilaril)fosfines (**PPhAr<sub>2</sub><sup>F</sup>**) i aquestes son més actives que les difenil(trifluorometilaril)fosfines (**PPh<sub>2</sub>Ar<sup>F</sup>**).

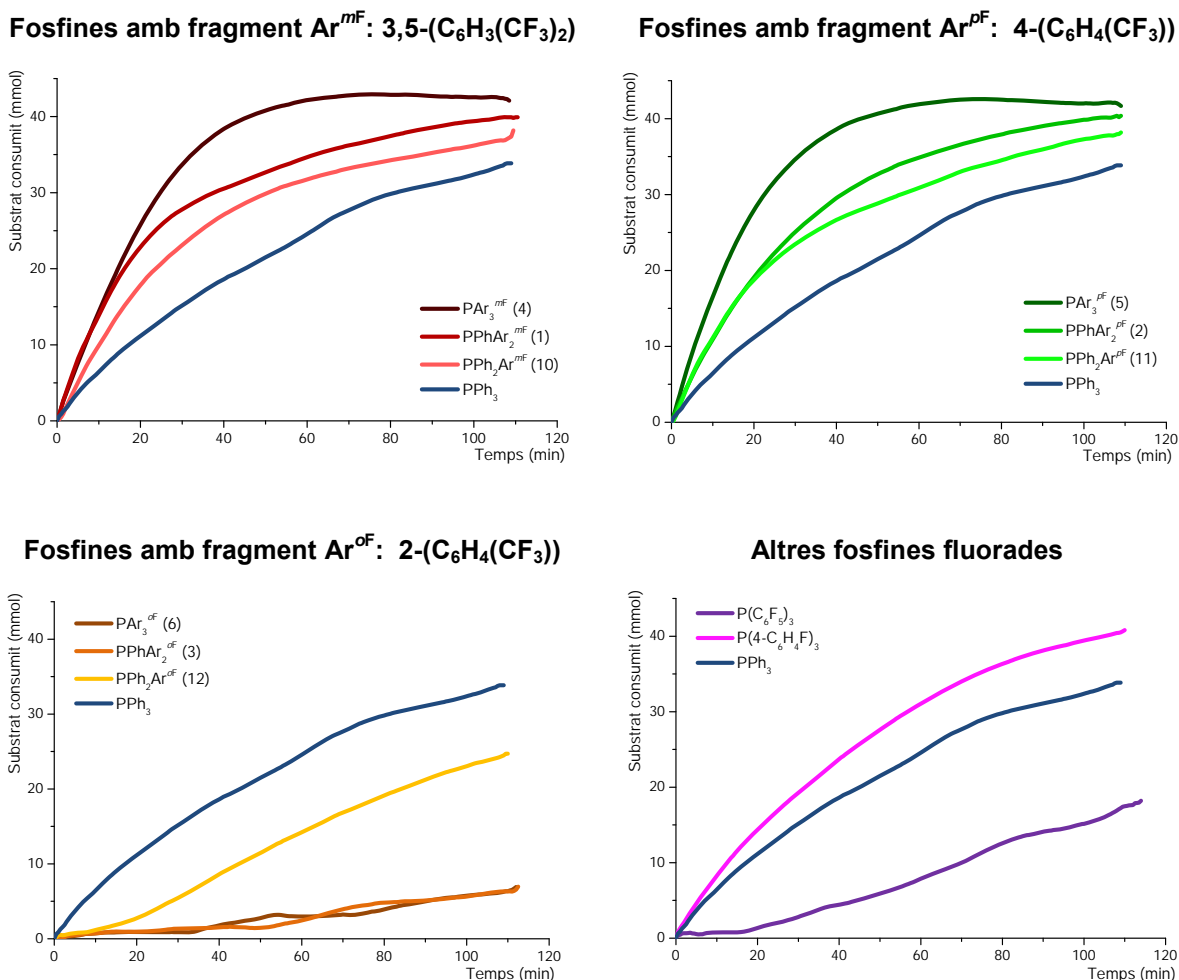
Les fosfines amb el grup -CF<sub>3</sub> en posició *orto* respecte el fòsfor (H35-38) mostren un comportament completament diferent. En general donen conversions més baixes que amb la resta de lligands. En concret amb les fosfines que contenen dos o tres anells trifluorometilats (entrades H36 i H37) s'obtenen conversions equivalents a les obtingudes en absència de lligand (entrada H25). És a dir, segons els resultats obtinguts semblaria que aquests dues fosfines, a causa de l'impediment estèric produït pels grups CF<sub>3</sub> al voltant de l'àtom de fòsfor, no coordinarien al centre metàl·lic en les condicions assajades. En canvi la fosfina **PPh<sub>2</sub>Ar<sup>oF</sup>** (**12**), que només conté un anell amb un grup trifluorometil en posició *orto*, dona conversions moderades, però superiors a les obtingudes en absència de lligand (entrada H35).

La fosfina comercial **P(4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F)<sub>3</sub>** dona lloc a sistemes més actius que la **PPh<sub>3</sub>** indicant també un efecte electrònic positiu del fluor en l'activitat del catalitzador, tot i que es considera que el fluor és un grup electroacceptor per efecte inductiu, però electrodonador per efecte ressonant. La fosfina **P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>** dona lloc a conversions moderades a causa d'efectes contraposats. Segons els resultats anteriors tindria un efecte electrònic positiu per la presència de fluors en l'anell, però pot ser un efecte estèric negatiu degut a la presència de substituents en posició *orto* respecte el fòsfor.

Cal destacar que les fosfines 3,5-bistrifluorometilades i les fosfines 4-trifluorometilades no només són més actives, sinó que també acceleren el procés catalític si les comparem amb la **PPh<sub>3</sub>**. Com es pot observar, els valors de TOF (taula 3.8) per aquestes fosfines són superiors tant als primers minuts de reacció com quan la conversió és del 50%. La representació gràfica del consum de substrat en funció del temps de les reaccions amb les diferents fosfines també posa de manifest l'augment de la velocitat amb les fosfines trifluorometilades (figura 3.2). Així, es pot observar que la velocitat del procés augmenta

a mida que augmenta el nombre de grups trifluorometils presents en l'estructura del lligand.

Les fosfines *orto*-trifluorometilades tenen un efecte negatiu en la velocitat del sistema catalític, tal i com s'observava amb les conversions. A més, l'augment en el nombre de grups trifluorometil disminueix la velocitat del sistema. Així, amb les fosfines **PPhAr<sub>2</sub><sup>oF</sup> (3)** i **PAr<sub>3</sub><sup>oF</sup> (6)** els TOF inicials que s'assoleixen són pràcticament idèntics als obtinguts en realitzar la catàlisi amb el precursor catalític [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] sense lligands fosfina.



**Figura 3.2. Representació del consum de substrat en funció del temps en la hidroformilació de l'acetat de vinil amb fosfines neutres utilitzant el Sistema Catalític 2**

#### 3.2.2.4. Sistema Catalític 2 amb fosfines sulfonades

Les mateixes condicions utilitzades en el sistema homogeni amb fosfines neutres s'ha emprat amb les fosfines sulfonades en processos bifàsics, dissolent prèviament el precursor catalític i la fosfina en 2 ml d'aigua i el substrat en 6 ml de toluè. Cal comentar però, que encara que el volum total de la reacció és el mateix, les concentracions de cadascuna de les espècies presents en la mescla de reacció ha variat. Això pot

modificar la velocitat dels diferents sistemes juntament amb els processos de transferència de fase necessaris perquè el substrat interaccioni amb el catalitzador. Els resultats obtinguts amb les fosfines sulfonades i el *Sistema Catalític 2* es troben representats a la taula 3.9.

**Taula 3.9. Hidroformilació de l'acetat de vinil amb fosfines sulfonades i el *Sistema Catalític 2*<sup>a</sup>**

Entrada	Lligand	Conv. <sup>b</sup> (%)	Químio. <sup>c</sup> (%)	TOF 10' <sup>d</sup> (min <sup>-1</sup> )	TOF 50% <sup>e</sup> (min <sup>-1</sup> )
H38	<b>NaTPPMS</b>	51	95	10	3.8
H39	<b>Na<sub>2</sub>TPPDS</b>	46	100	3.3	3.4
H40	<b>Na<sub>3</sub>TPPTS</b>	52	100	22	3.8
H41	<b>PPhAr<sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (13)</b>	68	95	23	7.4
H42	<b>PPhAr<sup>pF</sup>Ar<sup>S</sup> (16)</b>	75	100	16	6.4
H43	<b>PPhAr<sup>oF</sup>Ar<sup>S</sup> (19)</b>	30	100	6.8	-
H44	<b>PAR<sup>mF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (14)</b>	53	100	32	7.4
H45	<b>PAR<sup>pF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (17)</b>	88	100	24	17
H46	<b>PAR<sup>oF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (20)</b>	21	98	17	-
H47	<b>PAR<sup>pF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (18)</b>	65	100	12	5.2

Condicions:  $1.71 \cdot 10^{-2}$  mmol [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>],  $6.84 \cdot 10^{-2}$  mmol lligand, 43.4 mmol acetat de vinil, 6 ml toluè, 2 ml H<sub>2</sub>O, 80°C, 30 bar CO:H<sub>2</sub> (1:1), 0.2 ml de *n*-dodecà com a patró intern, 6h.

<sup>a</sup> Totes les reaccions han estat regioselectives cap a la formació de l'aldehid ramificat

<sup>b</sup> Conversió: (mmol substrat convertit/mmol substrat inicial) x 100

<sup>c</sup> Químioselectivitat: (mmol d'aldehids/mmol substrat convertit) x 100

<sup>d</sup> TOF als primers 10 min de la reacció.

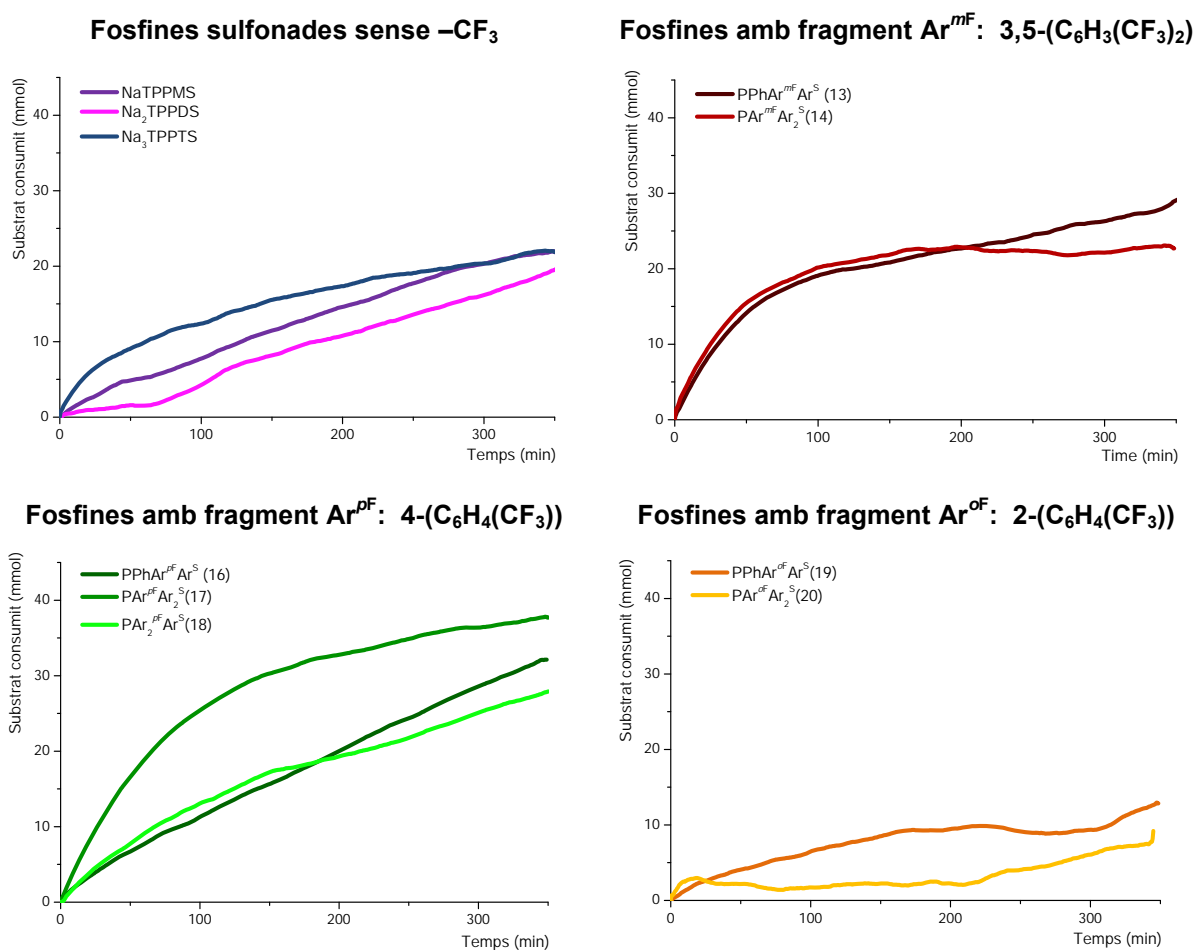
<sup>e</sup> TOF al 50% de conversió.

Totes les reaccions assajades són regioselectives cap a la formació del producte ramificat, igualment al que passava amb l'ús de fosfines sulfonades amb el *Sistema Catalític 1*. La químioselectivitat sempre ha estat superior al 95% sent l'únic subproducte l'acetat d'etil, producte de hidrogenació del propi substrat.

Els sistemes catalítics bifàsics amb fosfines sulfonades són més lents que els processos en fase homogènia amb fosfines neutres, tal i com es pot observar amb els valors de TOF obtinguts. Per aquest motiu, és necessari triplicar els temps de reacció emprats en les reaccions homogènies, per tal d'obtenir conversions moderades.

Com passava amb les fosfines neutres, la conversió assolida en les reaccions amb fosfines trifluorometilades és superior a la conversió obtinguda amb les fosfines usades com referència que no contenen grups trifluorometil (**NaTPPMS**, **Na<sub>2</sub>TPPDS** i **Na<sub>3</sub>TPPTS**), excepte en el cas de les *orto* trifluorometilades, on per efectes estèrics, els sistemes són menys actius (entrada H43 i H46), que la resta de fosfines trifluorometilades.

Com a tendència general es pot observar com la incorporació de grups sulfonats en l'estructura del lligand té un efecte positiu en la velocitat d'aquests sistemes. Així, amb les fosfines disulfonades s'obtenen sistemes més ràpids que amb les fosfines anàlogues monosulfonades, excepte en el cas de la **Na<sub>2</sub>TPPDS**, amb la qual s'obtenen velocitats més baixes que amb la **NaTPPMS** (entrades H38 i H39). L'augment de velocitat produït per les fosfines que contenen substituents sulfonat ha d'estar relacionat amb l'augment del caràcter  $\pi$ -àcid d'aquestes fosfines, la qual cosa indica un efecte electroatracent del grup sulfonat malgrat el seu caràcter aniònic. La figura 3.3 mostra les representacions gràfiques del consum de substrat amb els temps pels diferents lligands assajats.



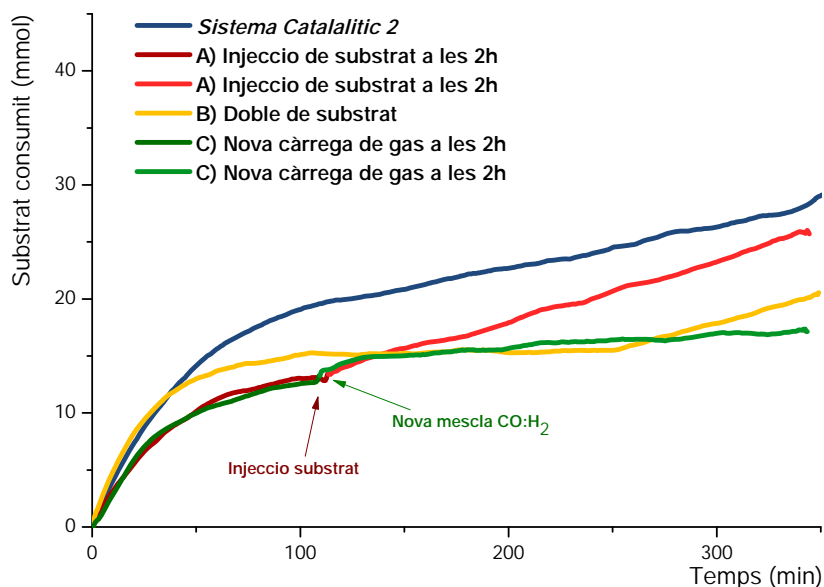
**Figura 3.3. Representació del consum de substrat en funció del temps en la hidroformilació de l'acetat de vinil amb fosfines sulfonades i el Sistema Catalític 2**

Encara que les reaccions amb fosfines trifluorometilades amb posicions *meta* o *para* respecte el fòsfor tenen una velocitat inicial elevada, tendeixen a frenar-se sense assolir conversions completes, sobretot en el cas de les fosfines 3,5-bis(trifluorometilades) **PPhAr<sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (13)** i **PAr<sup>mF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (14)** tal i com es pot observar en la figura anterior. Per tal d'optimitzar les condicions de reacció i tractar d'evitar el que sembla ser una desactivació del catalitzador, es van realitzar diferents assajos usant com a model la fosfina monosulfonada **PPhAr<sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (13)**.



En primer lloc es va dur a terme un experiment injectant una altra càrrega de substrat a les dues hores de l'inici de la reacció. Suposant que la velocitat és d'ordre positiu respecte la concentració de substrat, augmentant la quantitat d'aquest, la velocitat de la reacció hauria de repuntar. Encara que s'observa un canvi de pendent en la representació gràfica del consum de substrat a partir de les dues hores (figura 3.4.A), al final de la reacció l'activitat del catalitzador continua sent la mateixa.

L'addició inicial del doble de substrat ( $[Rh] : [\text{substrat}]$ , 1:5000) respecte a les condicions definides per Sistema catalític 2 va donar lloc a un sistema amb resultats similars als obtinguts en el cas anterior (figura 3.4.B). No s'observa un augment de l'activitat del sistema però sí un canvi en la velocitat en que es consumeix el substrat a partir de les 4 hores de reacció. És possible que amb el temps es formi una altra espècie metàl·lica catalíticament activa però més lenta.

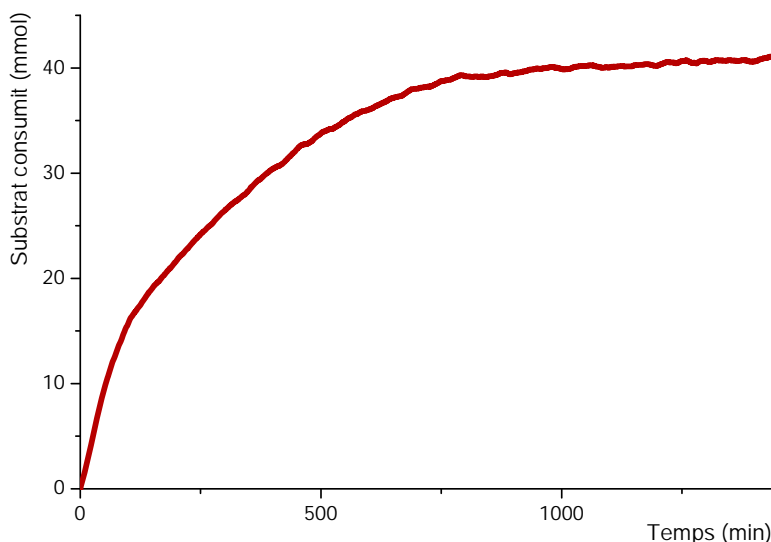


**Figura 3.4. Representació del consum de substrat en funció del temps de la hidroformilació de l'acetat de vinil amb la fosfina  $PPhAr^{mF}Ar^S$  (13) en diferents condicions**

Tenint en compte que quan s'ha utilitzat el doble de substrat el catalitzador ha donat gairebé les mateixes voltes que amb el *Sistema Catalític 2*, es pot concloure que la velocitat del sistema ve determinada per la transferència de massa del substrat des de la fase orgànica a la fase aquosa.

En les condicions catalítiques utilitzades podria donar-se l'anomenada *Water Gas Shift Reaction* ( $CO_{(g)} + H_2O_{(v)} \rightarrow CO_{2(g)} + H_{2(g)}$ ) i aquesta faria enriquir la mescla de gasos del reactor amb  $H_2$  i empobrir-la en  $CO$ . Per compensar aquest efecte, es va dur a terme una reacció purgant el gas a les dues hores i introduint una nova càrrega de  $CO$  i  $H_2$ , però amb aquest procediment no es va observar cap diferència respecte a l'experiment de referència (figura 3.4.C).

Havent vist que en algunes reaccions s'observava com el sistema continuava convertint substrat molt més lentament, es va deixar una reacció durant 65 hores. Es va obtenir conversió completa, encara que la reacció va ser molt més lenta a partir de les dues hores. A la representació gràfica s'observa com a partir de les 16 hores la reacció ja havia convertit gairebé tot el substrat (figura 3.5).



**Figura 3.5.** Representació del consum de substrat en funció del temps en la hidroformilació de l'acetat de vinil amb la fosfina  $\text{PPhAr}^{mF}\text{Ar}^S$  (13) en les condicions del *Sistema Catalític 2* augmentant el temps de reacció

Vist que la reacció amb la fosfina  $\text{PPhAr}^{mF}\text{Ar}^S$  (13) donava conversió completa si s'augmentava el temps de reacció, es van repetir algunes reaccions utilitzant altres lligands sulfonats amb un temps de reacció de 16 hores. Els resultats es troben recollits a la taula 3.10.

**Taula 3.10.** Hidroformilació de l'acetat de vinil amb fosfines sulfonades i el *Sistema Catalític 2* augmentant el temps de reacció a 16 hores<sup>a</sup>

Entrada	Lligand	Conv. <sup>b</sup> (%)	Quimio. <sup>c</sup> (%)	TOF 10' <sup>d</sup> (min <sup>-1</sup> )	TOF 50% <sup>e</sup> (min <sup>-1</sup> )
H48	<b>NaTPPMS</b>	62	94	0.5	2.2
H49	<b>PAr<sup>mF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (14)</b>	78	92	14	7.6
H50	<b>PAr<sup>pF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (17)</b>	92	89	12	13
H51	<b>PAr<sup>oF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (20)</b>	68	82	4.4	1.5

Condicions:  $1.71 \cdot 10^{-2}$  mmol  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ ,  $6.84 \cdot 10^{-2}$  mmol lligand, 43.4 mmol acetat de vinil, 6 ml toluè, 2 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 80°C, 30 bar  $\text{CO}:\text{H}_2$  (1:1), 0.2 ml de *n*-dodecà com a patró intern, 16h.

<sup>a</sup> Totes les reaccions han estat regioselectives cap a la formació de l'aldehid ramificat

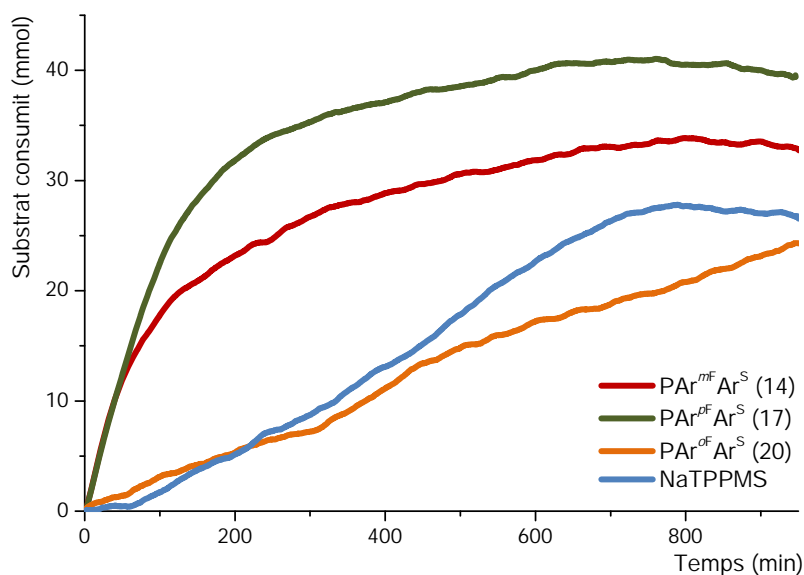
<sup>b</sup> Conversió: (mmol substrat convertit/mmol substrat inicial) x 100

<sup>c</sup> Quimioselectivitat: (mmol d'aldehids/mmol substrat convertit) x 100

<sup>d</sup> TOF als primers 10 min de la reacció.

<sup>e</sup> TOF al 50% de conversió.

Augmentant els temps de reacció s'han assolit conversions més elevades per tots els lligands assajats encara que en cap cas s'obté conversió completa. Cal tornar a remarcar que els lligands disulfonats  $\text{PAr}^{m\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (14) i  $\text{PAr}^{p\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (17) fan augmentar dràsticament la velocitat inicial de la reacció tal i com es pot observar en els valors dels TOF de la taula 3.10, com en la representació del consum de substrat en funció del temps que es mostra a la figura 3.6.

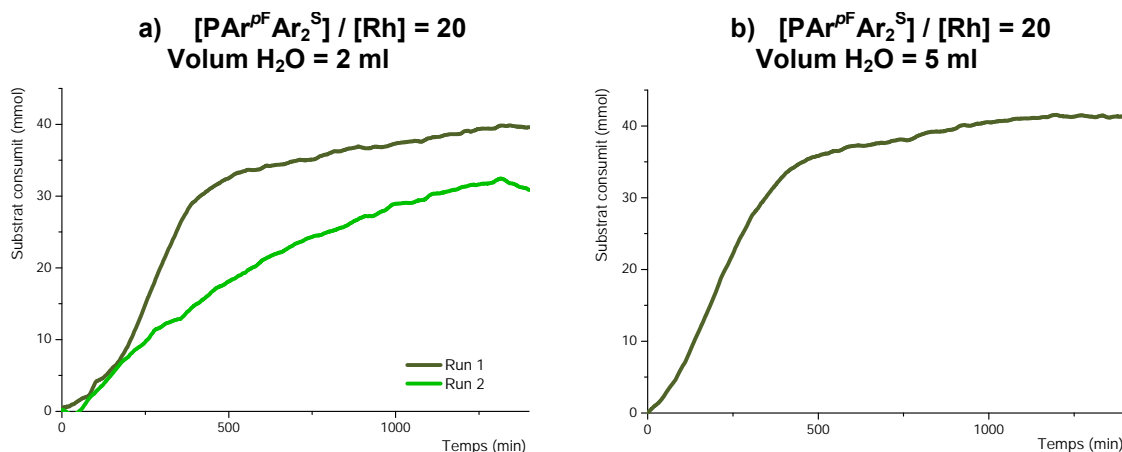


**Figura 3.6. Representació del consum de substrat en funció del temps amb les fosfines trifluorometilades disulfonades i la NaTPPMS amb el Sistema Catalític 2 augmentant el temps de reacció fins a 16 hores**

Un cop obtinguts sistemes actius amb les fosfines  $\text{PAr}^{m\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (14) i  $\text{PAr}^{p\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (17), es van dur a terme experiments de reciclatge del catalitzador. Per això, en acabar la reacció, es van separar les fases, la fase aquosa es va rentar amb èter dietílic per tal d'acabar d'extreure el productes i finalment es va tornar a injectar al reactor la fase aquosa amb el catalitzador, amb una nova càrrega de substrat i de gas. En cap cas però, els sistemes van esdevenir actius.

Per tal d'augmentar l'estabilitat del catalitzador durant els processos d'extracció, i així tenir sistemes actius en processos de reciclatge, es van augmentar els equivalents de fosfina. La reacció de hidroformilació bifàsica amb la fosfina  $\text{PAr}^{p\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (17) es va repetir utilitzant 20 equivalents de lligand per rodi. A la figura 3.7A es pot observar com la reacció és lleugerament més lenta al començament que amb 4 equivalents de lligand però també assoleix una conversió gairebé completa. Al final de la reacció, el substrat sense reaccionar i els productes es van extreure de la fase aquosa i aquesta es va tornar a injectar al reactor amb una nova càrrega de substrat. Després de 24 hores de reacció s'observa com el sistema va continuar sent actiu assolint un 72% de conversió.

Es va pensar que la disminució de l'activitat en l'experiment de reciclatge podia ser deguda a la pèrdua de dissolució aquosa (que comporta una pèrdua de catalitzador) durant els processos d'extracció. Cal assenyalar que el volum d'aigua emprat en el *Sistema Catalític 2* és molt petit i que qualsevol pèrdua de dissolució, encara que minsa, durant les transferències reactor-matràs de decantació-reactor, com en el propi procés d'extracció, suposa una disminució significativa de la quantitat de catalitzador disponible per la següent reacció. Per aquest motiu la reacció es va repetir augmentant el volum d'aigua de 2 a 5 ml. D'aquesta manera, la pèrdua d'una mica de dissolució aquosa en els processos d'extracció és menys significativa en termes de catalitzador disponible per la següent reacció. Els resultats obtinguts amb aquestes condicions són gairebé idèntics al cas anterior tal i com es pot observar a la figura 3.7, per tant es van prendre aquestes noves condicions per dur a terme els experiments de reciclatge (*Sistema Catalític 3*).



**Figura 3.7. Representació del consum de substrat (mmol) en funció del temps (min) en la hidroformilació de l'acetat de vinil amb la fosfina  $PAR^{pF}Ar_2^S$  (17) en diferents condicions**

### 3.2.2.5. *Sistema Catalític 3* amb fosfines sulfonades

La reacció de hidroformilació s'ha dut a terme amb les condicions del *Sistema Catalític 3*, utilitzant les fosfines trifluorometilades disulfonades  $PAR^{mF}Ar_2^S$  (14),  $PAR^{pF}Ar_2^S$  (17) i  $PAR^{oF}Ar_2^S$  (20) i les fosfines sulfonades sense grups trifluorometil  $NaTPPMS$ ,  $Na_2TPPDS$  i  $Na_3TPPTS$ . Els resultats obtinguts es troben a la taula 3.11.

Com amb la resta de sistemes catalítics bifàsics emprats, les reaccions assajades amb aquest sistema han estat regioselectives cap a la formació del producte ramificat. La quimioselectivitat en aquests sistemes és inferior, ja que a més del producte d'hidrogenació del substrat s'observen diferents productes de condensació.

**Taula 3.11. Hidroformilació de l'acetat de vinil amb fosfines sulfonades i el Sistema Catalític 3<sup>a</sup>**

Entrada	Lligand	Temps (h)	Conv. <sup>b</sup> (%)	Quimio. <sup>c</sup> (%)	TOF 50% <sup>d</sup> (min <sup>-1</sup> )
H52	<b>NaTPPMS</b>	8	1	100	-
H53	<b>Na<sub>2</sub>TPPDS</b>	24	6	72	-
H54	<b>Na<sub>3</sub>TPPTS</b>	8	58	71	3.6
H55	<b>PAR<sup>mF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (14)</b>	3	79	89	14
H56	<b>PAR<sup>pF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (17)</b>	5	87	79	7.8
H57	<b>PAR<sup>oF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (20)</b>	8	70	57	3.0

Condicions:  $1.71 \cdot 10^{-2}$  mmol [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>], 0.342 mmol lligand, 43.4 mmol acetat de vinil, 3 ml toluè, 5 ml H<sub>2</sub>O, 80°C, 30 bar CO:H<sub>2</sub> (1:1), 0.2 ml de *n*-dodecà com a patró intern.

<sup>a</sup> Totes les reaccions han estat regioselectives cap a la formació de l'aldehid ramificat

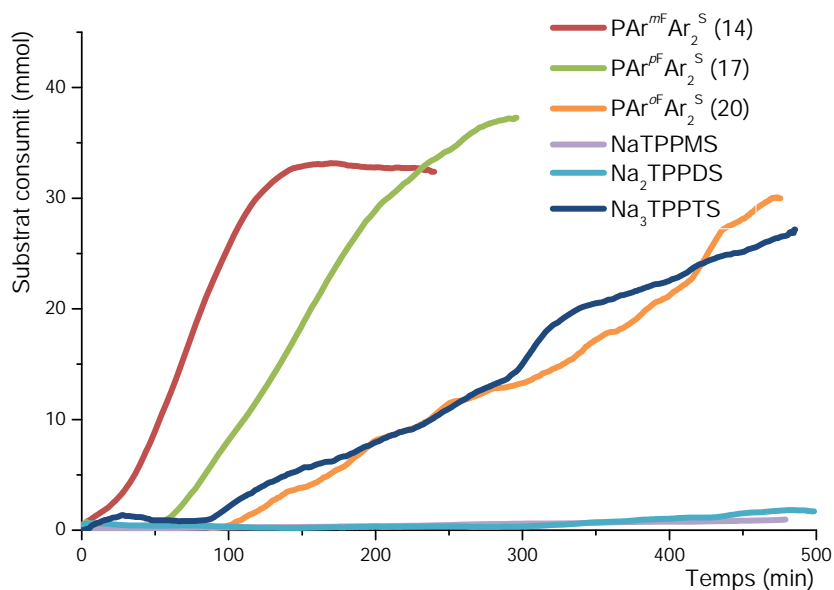
<sup>b</sup> Conversió: (mmol substrat convertit/mmol substrat inicial) x 100

<sup>c</sup> Quimioselectivitat: (mmol d'aldehids/mmol substrat convertit) x 100

<sup>d</sup> TOF al 50% de conversió.

Com es pot observar a la taula 3.11, les fosfines **NaTPPMS** i **Na<sub>2</sub>TPPDS** formen sistemes gairebé inactius en les condicions assajades. Com amb els altres sistemes, les conversions assolides quan s'han utilitzat les fosfines **PAR<sup>mF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (14)** i **PAR<sup>pF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (17)** són superiors a les obtingudes amb la resta de fosfines i a més s'han assolit en menys temps. La fosfina **PAR<sup>oF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (20)** es comporta de manera similar a la fosfina **Na<sub>3</sub>TPPTS** tant pel que fa a la conversió com a la velocitat quan s'ha consumit el 50% del substrat.

Com es pot observar en la figura 3.8 i en la taula 3.11, les fosfines **PAR<sup>mF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (14)** i **PAR<sup>pF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (17)** mostren un TOF (a conversió 50%) que és entre 4 i 2 vegades superior al de la fosfina **Na<sub>3</sub>TPPTS** en idèntiques condicions.

**Figura 3.8. Representació del consum de substrat en funció del temps amb les fosfines sulfonades utilitzant el Sistema Catalític 3**

## 3.2.2.6. Experiments de reciclatge del catalitzador

**A) Reciclatges amb la fosfina  $\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (14)**

Utilitzant el *Sistema Catalític 3*, amb el qual s'havien obtingut bons resultats tant pel que fa a l'activitat com a la velocitat dels sistemes amb les fosfines trifluorometilades disulfonades sintetitzades al treball, es va procedir a dur a terme experiments de reciclatge. Cal recordar que l'objectiu final del treball és poder dur a terme aquests tipus d'experiments per obtenir productes i processos més nets, on els productes no continguin catalitzador i aquest es pugui reutilitzar.

Per dur a terme aquests experiments, al final de la reacció, la mescla obtinguda es transvasa a un embut d'extracció que conté èter dietílic. Es separen les fases i la fase aquosa es renta dues vegades més amb èter dietílic per tal d'acabar d'extreure els productes de la reacció. Finalment, la fase aquosa es desoxigena i es torna a injectar al reactor amb una nova càrrega de substrat. Aquest procés es va repetir 7 vegades obtenint els resultats de la taula 3.12.

Com es pot observar, el sistema continua sent regioselectiu cap a la formació de l'aldehid ramificat durant els set cicles assajats. Pel que fa a la quimioselectivitat, cal comentar que en tots els casos ha estat propera al 90 % sent l'acetat d'etil l'únic subproducte detectat per cromatografia de gasos. La conversió comença a esdevenir més baixa a partir del tercer cicle però manté valors moderats fins a l'últim reciclatge on només es converteix aproximadament la meitat del substrat injectat.

**Taula 3.12. Experiments de reciclatge amb el lligand  $\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (14) extraient fóra del reactor amb el *Sistema Catalític 3*<sup>a</sup>**

Entrada	Run	Conv. <sup>b</sup> (%)	Quimio. <sup>c</sup> (%)	V 50% <sup>d</sup> (mmol/min)	TOF 50% <sup>e</sup> (min <sup>-1</sup> )
H58	1	86	88	0.24	13.0
H59	2	90	88	0.49	23.7
H60	3	80	90	0.17	14.9
H61	4	75	90	0.15	11.7
H62	5	66	91	0.10	8.2
H63	6	74	91	0.14	9.9
H64	7	48	92	0.10	5.2

Condicions:  $1.71 \cdot 10^{-2}$  mmol  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ , 0.342 mmol  $\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (14), 43.4 mmol acetat de vinil, 3 ml toluè, 5 ml H<sub>2</sub>O, 80°C, 30 bar CO:H<sub>2</sub> (1:1), 0.2 ml de dodecà com a patró intern, 4h.

<sup>a</sup> Totes les reaccions han estat regioselectives cap a la formació de l'aldehid ramificat

<sup>b</sup> Conversió: (mmol substrat convertit/mmol substrat inicial) x 100

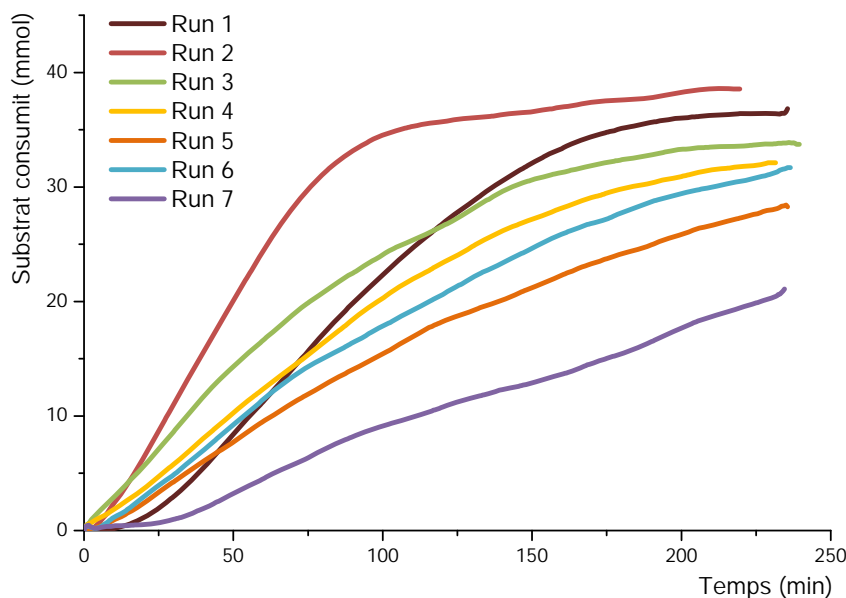
<sup>c</sup> Quimioselectivitat: (mmol d'aldehids/mmol substrat convertit) x 100

<sup>d</sup> Velocitat de la reacció al 50% de conversió.

<sup>e</sup> TOF al 50% de conversió.

És interessant observar l'evolució del consum de substrat en funció del temps dels diferents reciclatges (figura 3.9). A la representació gràfica, i també als valors de TOF de la taula 3.12, s'observa com el segon i el tercer experiment (entrades H59 i H60 taula 3.12; *Run 2* i *Run 3* figura 3.9) converteixen més ràpidament el substrat que no pas la primera reacció. En concret en el segon experiment, la velocitat amb la que el catalitzador converteix el substrat és el doble que en la primera reacció quan aquest ja ha convertit el 50 % del substrat (entrades H58 i H59). Aquest fet s'atribueix a la presència de productes de hidroformilació en la fase aquosa en els experiments de reciclatge. Així, si durant els processos d'extracció part dels productes de reacció queden dissolts en la fase aquosa, en els reciclatges aquests productes poden millorar els processos de transferència de fase del substrat a la fase aquosa. A partir del tercer experiment la velocitat comença a disminuir, així com la conversió, degut a la pèrdua de fase aquosa, i per tant de catalitzador, que es produeix durant els processos d'extracció.

Tot i que el TOF disminueix a partir del segon experiment, la velocitat amb que el catalitzador converteix el substrat quan ja s'ha consumit la meitat d'aquest es manté més o menys constant al llarg dels diferents reciclatges. Això indica que la pèrdua de catalitzador durant els processos d'extracció disminueix principalment la velocitat inicial de la reacció.



**Figura 3.9. Representació del consum de substrat en funció del temps dels reciclatges amb la fosfina  $\text{PAR}^{\text{mf}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (14) utilitzant les condicions del Sistema Catalític 3 i fent l'extracció fóra del reactor**

Per tal de minimitzar la pèrdua de catalitzador, deguda a la manipulació de la mescla de reacció entre el reactor i l'embut d'extracció, que sembla ser la causa principal de la caiguda de l'activitat en els reciclatges, es van dur a terme els experiments de reciclatge extraient els productes de reacció a l'interior del reactor. Prèviament es va determinar

que el volum de dissolució que queda a l'interior del reactor quan la pressió interna del sistema expulsa la dissolució a través de la clau de sortida de mostres és de 7 ml. Com el volum total de la fracció aquosa en aquest sistema és de 5 ml, a l'interior del reactor sempre quedaran 2 ml de fase orgànica. Així doncs, per dur a terme aquesta estratègia, un cop passat el temps de reacció, el reactor es despressuritza, s'injecten 5 ml d'èter dietílic, s'agita i es deixen separar les fases a l'interior de l'autoclau. Seguidament, el reactor es càrrega amb 4 bar de mescla CO:H<sub>2</sub> i s'obre la clau d'entrada i sortida de mostra per tal de recollir la fracció orgànica. Aquest procés es repeteix dues vegades amb èter dietílic per acabar d'extreure els productes i tres vegades amb toluè per tal d'eliminar l'èter dietílic del reactor. Finalment, el reactor es carrega amb substrat nou i la vàlvula d'entrada de mostra es renta amb 1 ml de toluè per completar el volum de dissolvent orgànic a 3 ml.

Els resultats obtinguts duent a terme els processos d'extracció a l'interior del reactor es troben detallats a la taula 3.13, en la que es pot observar com els valors de regio- i quimioselectivitat d'aquests experiments són pràcticament els mateixos als obtinguts duent a terme les extraccions a l'exterior del reactor.

**Taula 3.13. Experiments de reciclatge amb el lligand PAr<sup>mF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (14) extraient dins del reactor amb el Sistema Catalític 3<sup>a</sup>**

Entrada	Run	Conv. <sup>b</sup> (%)	Quimio. <sup>c</sup> (%)	V 50% <sup>d</sup> (mmol/min)	TOF 50% <sup>e</sup> (min <sup>-1</sup> )
H65	1	79	89	0.31	15
H66	2	80	89	0.37	33
H67	3	82	86	0.28	25
H68	4	75	90	0.16	14

Condicions:  $1.71 \cdot 10^{-2}$  mmol [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>], 0.342 mmol PAr<sup>mF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (14), 43.4 mmol acetat de vinil, 3 ml toluè, 5 ml H<sub>2</sub>O, 80°C, 30 bar CO:H<sub>2</sub> (1:1), 0.2 ml de dodecà com a patró intern, 3h.

<sup>a</sup> Totes les reaccions han estat regioselectives cap a la formació de l'aldehid ramificat

<sup>b</sup> Conversió: (mmol substrat convertit/mmol substrat inicial) x 100

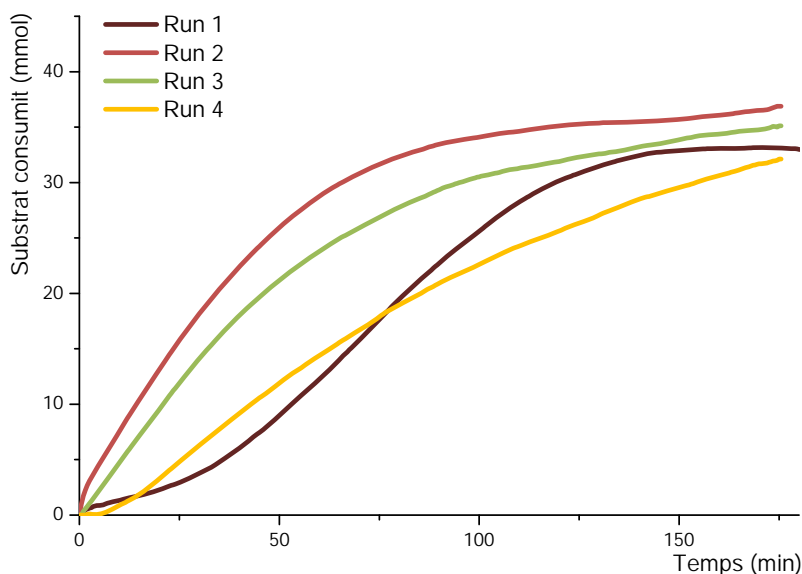
<sup>c</sup> Quimioselectivitat: (mmol d'aldehids/mmol substrat convertit) x 100

<sup>d</sup> Velocitat de la reacció al 50% de conversió.

<sup>e</sup> TOF al 50% de conversió.

Utilitzant aquesta estratègia s'observa com el sistema és actiu durant quatre reciclatges mantenint la conversió del sistema; no obstant, la velocitat amb la qual es converteix el substrat decreix considerablement a partir del Run 2.





**Figura 3.10. Representació del consum de substrat en funció del temps dels reciclatges amb la fosfina  $\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (14) utilitzant les condicions del Sistema Catalític 3 i fent l'extracció dins del reactor**

A la representació gràfica del consum de substrat en funció del temps (figura 3.10) es pot observar un comportament similar al obtingut duent a terme les extraccions fóra del reactor. El segon i el tercer experiment tenen una velocitat inicial superior a la primera reacció, segurament degut a la presència de productes de hidroformilació de reaccions anteriors que milloren els processos de transferència de fase. A partir del tercer experiment la velocitat torna a decreixer indicant la pèrdua de catalitzador.

Durant els processos d'extracció amb toluè s'observa com la fase orgànica expulsada del reactor és tèrbola degut a microgotetes de dissolució aquosa que s'acaben dipositant al fons del vial amb el temps. Per tant, amb tota probabilitat, la disminució de l'activitat a mesura que es duen a terme experiments de reciclatges és deguda a la pèrdua de catalitzador dissolt en aquesta fracció aquosa. Una l'anàlisi per espectrometria d'emissió òptica del conjunt de les fraccions orgàniques obtingudes després d'una reacció de hidroformilació indica que el contingut de rodi en la fase orgànica és inferior al 0.5 % del rodi inicial. Per tant, encara que el procés d'extracció no estigui optimitzat per dur a terme experiments de reciclatge on l'activitat del sistema es mantingui, la dada analítica esmentada indica que les fosfines sulfonades sintetitzades immobilitzen completament el catalitzador en la fase aquosa, obtenint productes finals sense impureses metàl·liques.

**B) Reciclatges amb la fosfina  $\text{PAr}^{\text{pF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (17)**

Els experiments de reciclatge duts a terme amb la fosfina sulfonada  $\text{PAr}^{\text{pF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (17) duent a terme els processos d'extracció a l'interior del reactor es troben detallats a la taula 3.14.

**Taula 3.14. Experiments de reciclatge amb el lligand  $\text{PAr}^{\text{pF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (17) extraient dins del reactor amb el Sistema Catalític 3<sup>a</sup>**

Entrada	Run	Conv. <sup>b</sup> (%)	Quimio. <sup>c</sup> (%)	V 50% <sup>d</sup> (mmol/min)	TOF 50% <sup>e</sup> (min <sup>-1</sup> )
H69	1	87	79	0.24	7.8
H70	2	82	72	0.14	7.8
H71	3	87	71	0.19	13
H72	4	83	78	0.11	8.4

Condicions:  $1.71 \cdot 10^{-2}$  mmol  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ , 0.342 mmol  $\text{PAr}^{\text{pF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (17), 43.4 mmol acetat de vinil, 3 ml toluè, 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 80°C, 30 bar  $\text{CO}:\text{H}_2$  (1:1), 0.2 ml de dodecà com a patró intern, 5h.

<sup>a</sup> Totes les reaccions han estat regioselectives cap a la formació de l'aldehid ramificat

<sup>b</sup> Conversió: (mmol substrat convertit/mmol substrat inicial) x 100

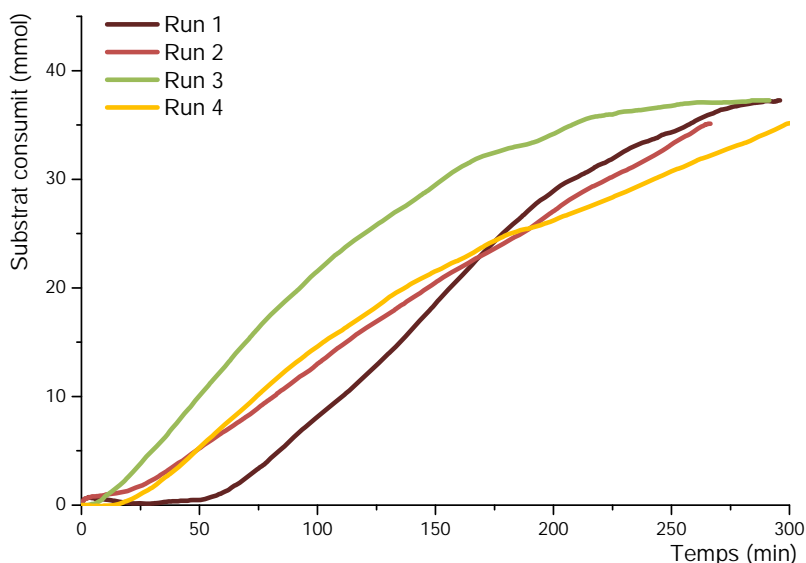
<sup>c</sup> Quimioselectivitat: (mmol d'aldehids/mmol substrat convertit) x 100

<sup>d</sup> Velocitat de la reacció al 50% de conversió.

<sup>e</sup> TOF al 50% de conversió.

Les reaccions s'han deixat 5 hores per tal d'obtenir les màximes conversions del sistema i com amb la resta de processos bifàsics, tots els experiments han estat també regioselectius cap a l'obtenció del producte ramificat. Les quimioselectivitats obtingudes són lleugerament més baixes que les obtingudes amb la fosfina  $\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (14) i s'observen productes de condensació a més de l'acetat d'etil. L'augment del temps de reacció afavoreix l'aparició d'aquest tipus de subproductes.

Si ens fixem en el consum del substrat en funció del temps (figura 3.11) s'observa com els experiments de reciclatge tenen una velocitat inicial superior a la primera reacció degut a productes de hidroformilació que romanen dissolts a la fase aquosa, com passava amb la fosfina  $\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (14), tot i que les velocitats quan ja s'ha consumit el 50% del substrat són similars per als 4 experiments.



**Figura 3.11.** Representació del consum de substrat en funció del temps dels reciclatges amb la fosfina  $\text{PAr}^{\text{PF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (17) utilitzant les condicions del *Sistema Catalític 3* i fent l'extracció dins del reactor

### C). Reciclatges amb la fosfina $\text{Na}_3\text{TPPTS}$

La fosfina trisulfonada  $\text{Na}_3\text{TPPTS}$  dona lloc a sistemes menys actius que les fosfines trifluorometilades  $\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (14) i  $\text{PAr}^{\text{PF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (17) i són necessàries 8 hores de reacció per tal de convertir aproximadament el 50 % del substrat injectat. La regioselectivitat torna a ser 100 % cap al producte ramificat i, de la mateixa manera que amb el lligand  $\text{PAr}^{\text{PF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (17), l'augment en el temps de reacció provoca l'aparició de subproductes de condensació que fan disminuir la quimioselectivitat dels sistemes (taula 3.15).

**Taula 3.15.** Experiments de reciclatge amb el lligand  $\text{Na}_3\text{TPPTS}$  extraient dins del reactor amb el *Sistema Catalític 3*<sup>a</sup>

Entrada	Run	Conv. <sup>b</sup> (%)	Quimio. <sup>c</sup> (%)	V 50% <sup>d</sup> (mmol/min)	TOF 50% <sup>e</sup> (min <sup>-1</sup> )
H73	1	58	71	0.04	3.6
H74	2	51	69	0.04	2.8
H75	3	56	61	0.05	3.1
H76	4	57	70	0.05	3.1

Condicions:  $1.71 \cdot 10^{-2}$  mmol  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ , 0.342 mmol  $\text{Na}_3\text{TPPTS}$ , 43.4 mmol acetat de vinil, 3 ml toluè, 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 80°C, 30 bar  $\text{CO}:\text{H}_2$  (1:1), 0.2 ml de dodecà com a patró intern, 8h.

<sup>a</sup> Totes les reaccions han estat regioselectives cap a la formació de l'aldehid ramificat

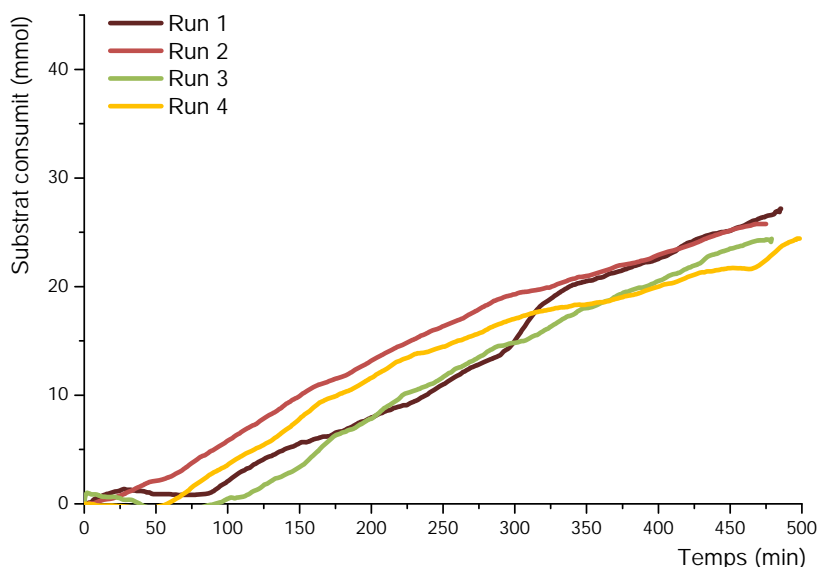
<sup>b</sup> Conversió: (mmol substrat convertit/mmol substrat inicial) x 100

<sup>c</sup> Quimioselectivitat: (mmol d'aldehids/mmol substrat convertit) x 100

<sup>d</sup> Velocitat de la reacció al 50% de conversió.

<sup>e</sup> TOF al 50% de conversió.

En la representació gràfica del consum de substrat al llarg del temps (figura 3.12) s'observa com, en alguns casos, són necessaris gairebé 100 minuts per tal de que el sistema comenci a ser actiu i per tant s'observi una caiguda de pressió al reservori. Cal comentar també que la velocitat quan s'ha convertit el 50% del substrat és constant per tots els experiments de reciclatge, però aquesta, no obstant, és 4 i 2 vegades inferior a les obtingudes amb les fosfines  $\text{PAr}^{mF}\text{Ar}_2^S$  (14) i  $\text{PAr}^{pF}\text{Ar}_2^S$  (17), respectivament.



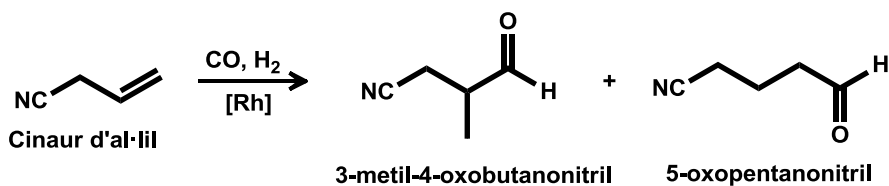
**Figura 3.12. Representació del consum de substrat en funció del temps dels reciclatges amb la fosfina  $\text{Na}_3\text{TPPTS}$  utilitzant les condicions del Sistema Catalític 3 i fent l'extracció dins del reactor**

### 3.2.3. Hidroformilació del cianur d'al·lil

Per tal de comprovar si les fosfines sulfonades sintetitzades donaven lloc a sistemes catalítics versàtils, s'ha dut a terme la reacció de hidroformilació amb altres substrats, entre ells el cianur d'al·lil. Aquest substrat, de la mateixa manera que l'acetat de vinil, és més polar que els *n*-alquens i els seus productes de hidroformilació també contenen dos grups funcionals, cosa que els fa atractius com a intermedis sintètics (esquema 3.10). Per exemple, la hidroformilació asimètrica del cianur d'al·lil forma intermedis sintètics per la producció de gran varietat de molècules amb interès biològic, com la síntesi d'un antagonista de l'alliberament de l'hormona gonadotropina desenvolupat per Merck<sup>42</sup>, o un antagonista del receptor  $\text{NK}_1$  desenvolupat per Takeda.<sup>43</sup>

<sup>42</sup> Simeone, J.P.; Bugianesi, R.L.; Ponpipom, M.M.; Goulet, M.T.;Levorse, M.S.; Desai, R.C., *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42*, 6459

<sup>43</sup> Ikeura, Y.; Ishimaru, T.; Doi, T.; Kawada, M.; Fujishima, A.; Natsugari, H., *Chem. Commun.*, **1998**, 2141.



Esquema 3.10.

### 3.2.3.1. Sistema Catalític 2 amb fosfines sulfonades

En primer lloc es va dur a terme la hidroformilació utilitzant el *Sistema Catalític 2*, que utilitza només 4 equivalents de lligand i 2 ml d'aigua (taula 3.5).

En aquest cas, els sistemes bifàsics no són regioselectius però sí que són completament quimioselectius, ja que per cromatografia de gasos només s'observen aldehyds com a productes de la reacció.

Per tal de determinar quin és el regioisòmer majoritari, es va prendre una fracció orgànica d'una reacció i es van separar els productes mitjançant una separació cromatogràfica amb sílica. Tant el substrat com el patró són eluïts amb el propi dissolvent de la reacció (toluè), mentre que els productes de la reacció queden retenguts i s'elueixen amb acetat d'etil. Els espectres de RMN de  $^1\text{H}$  van permetre determinar que el regioisòmer majoritari en tots els casos és el producte ramificat (figura 3.13 i 3.14).

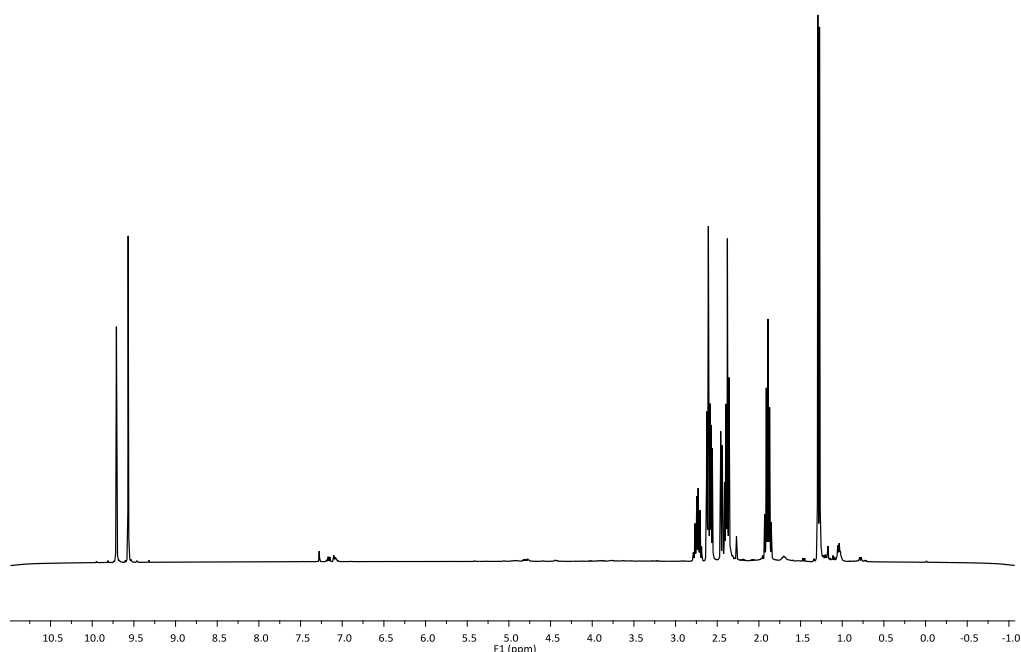
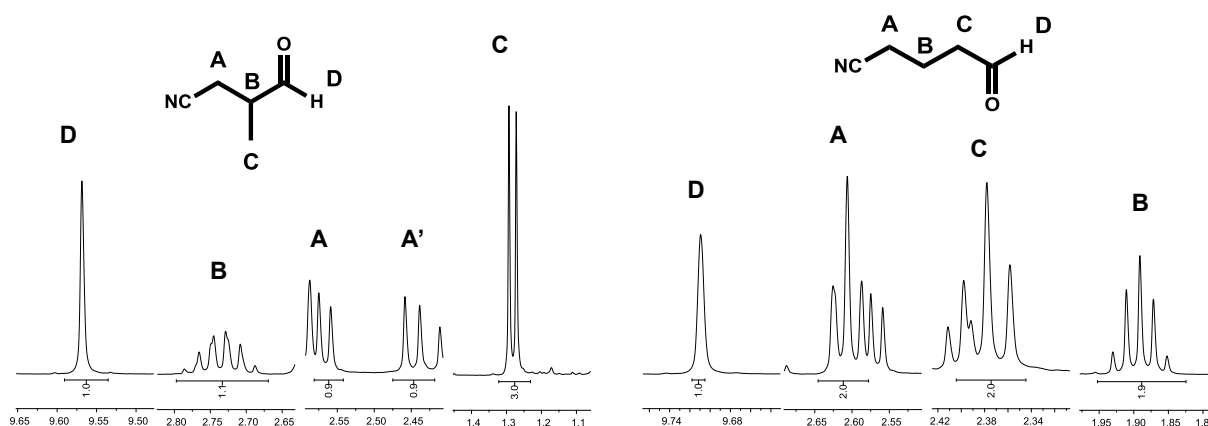


Figura 3.13. RMN de  $^1\text{H}$  de la mescla de productes de hidroformilació del cianur d'al·lil



**Figura 3.14. RMN de  $^1\text{H}$  de la mescla de productes de hidroformilació del cianur d'al·lil. Ampliació de les senyals de cadascun dels productes**

L'activitat dels diferents sistemes és molt semblant a l'obtinguda amb el *Sistema Catalític 2* i l'acetat de vinil, tot i que en aquest cas els temps de reacció s'han disminuït de 6 a 2 hores (taula 3.16). En general, les fosfines trifluorometilades donen sistemes catalítics amb conversions superiors a les obtingudes amb les fosfines sulfonades equivalents sense grups trifluorometil. A més, com en el cas de l'acetat de vinil, les fosfines disulfonades donen sistemes més actius que les fosfines monosulfonades anàlogues. Un altre fet destacable és la nul·la activitat de les reaccions que utilitzen com a lligands les fosfines *orto*-trifluorometilades en aquest sistema.

**Taula 3.16. Hidroformilació del cianur d'al·lil amb fosfines sulfonades i el *Sistema Catalític 2*<sup>a</sup>**

Entrada a	Lligand	Conv. <sup>b</sup> (%)	Regio. <sup>c</sup> (%)	TOF 10' <sup>d</sup> (min <sup>-1</sup> )	TOF 50% <sup>e</sup> (min <sup>-1</sup> )
H77	<b>NaTPPMS</b>	52	64	19	11
H78	<b>Na<sub>2</sub>TPPDS</b>	57	70	11	12
H79	<b>PPhAr<sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (13)</b>	55	65	35	14
H80	<b>PPhAr<sup>pF</sup>Ar<sup>S</sup> (16)</b>	65	68	63	26
H81	<b>PPhAr<sup>oF</sup>Ar<sup>S</sup> (19)</b>	5	100	-	-
H82	<b>PAr<sup>mF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (14)</b>	80	60	85	66
H83	<b>PAr<sup>pF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (17)</b>	74	67	10 <sup>f</sup>	17
H84	<b>PAr<sup>oF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (20)</b>	2	100	-	-

Condicions:  $1.71 \cdot 10^{-2}$  mmol  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ ,  $6.84 \cdot 10^{-2}$  mmol lligand, 42.3 mmol cianur d'al·lil, 6 mL toluè, 2 mL H<sub>2</sub>O, 80°C, 30 bar CO:H<sub>2</sub> (1:1), 0.2 mL *n*-dodecà com a patró intern, 120 min.

<sup>a</sup> Totes les reaccions han estat quimiosselectives cap a la formació d'aldehids

<sup>b</sup> Conversió: (mmol substrat convertit/mmol substrat inicial) x 100

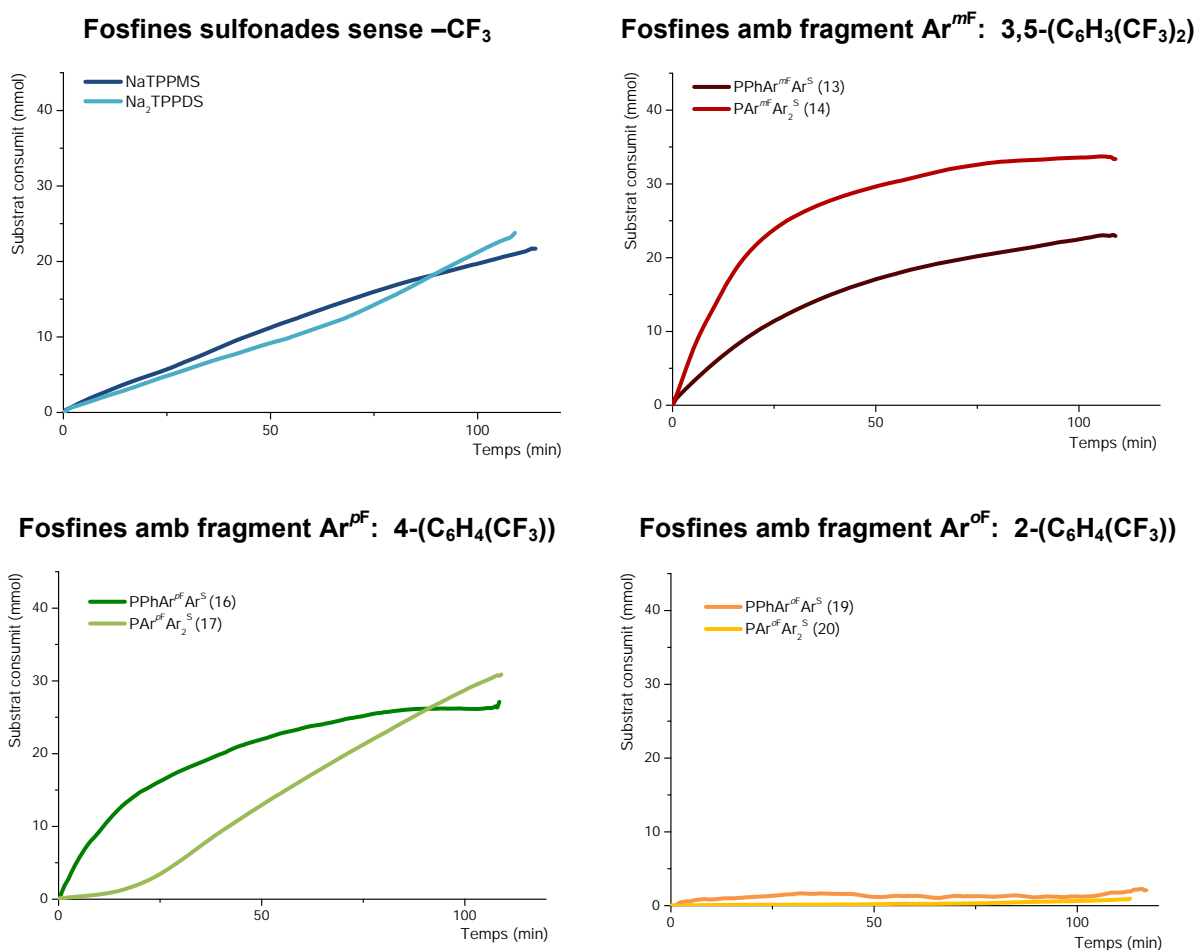
<sup>c</sup> Regioselectivitat: (mmol d'aldehid ramificat/mmol d'aldehid total) x 100

<sup>d</sup> TOF als 10 primers minuts de reacció..

<sup>e</sup> TOF al 50% de conversió.

<sup>f</sup> Temps d'inducció 20 min.

A la figura 3.15 es troben les representacions gràfiques del consum de substrat en funció del temps per les diferents fosfines assajades. El comportament dels diferents sistemes és anàleg al comportament obtingut amb l'acetat de vinil exceptuant la falta d'activitat de les fosfines  $\text{PPhAr}^{\text{of}}\text{Ar}^{\text{s}}$  (19) i  $\text{PAr}^{\text{of}}\text{Ar}_2^{\text{s}}$  (20) i el perfil obtingut per la fosfina disulfonada  $\text{PAr}^{\text{of}}\text{Ar}_2^{\text{s}}$  (17). El perfil de reacció d'aquesta fosfina mostra un inici molt lent, contràriament al que passa amb les fosfines trifluorometilades, i a partir dels 20 minuts aproximadament comença a convertir el substrat a velocitat constant. Aquest és el comportament que s'ha observat amb fosfines sense grups  $\text{CF}_3$ .



**Figura 3.15. Representació del consum de substrat en funció del temps en la hidroformilació del cianur d'al·lil amb fosfines sulfonades i el Sistema Catalític 2**

### 3.2.3.2. Sistema Catalític 3 amb fosfines sulfonades

Un cop comprovat que les fosfines sulfonades formen sistemes actius en la hidroformilació del cianur d'al·lil es van assajar diferents reaccions utilitzant el Sistema Catalític 3 per tal de dur a terme reciclatges del catalitzador amb les fosfines disulfonades. Els resultats obtinguts es troben a la taula 3.17.

**Taula 3.17. Hidroformilació del cianur d'al·lil amb fosfines sulfonades i el Sistema Catalític 3<sup>a</sup>**

Entrada	Lligand	Temps (h)	Conv. <sup>b</sup> (%)	Regio. <sup>c</sup> (%)	TOF 50% <sup>d</sup> (min <sup>-1</sup> )
H85	<b>Na<sub>2</sub>TPPDS</b>	4	3	60	-
H86	<b>Na<sub>3</sub>TPPTS</b>	4	28	61	-
H87	<b>PAr<sup>mF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (14)</b>	3	95	59	21
H88	<b>PAr<sup>pF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (17)</b>	4	68	59	7.1

Condicions:  $1.71 \cdot 10^{-2}$  mmol [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>], 0.342 mmol lligand, 42.3 mmol de cianur d'al·lil, 3 ml toluè, 5 ml H<sub>2</sub>O, 80°C, 30 bar CO:H<sub>2</sub> (1:1), 0.2 ml de *n*-dodecà com a patró intern.

<sup>a</sup> Totes les reaccions han estat quimiosselectives cap a la formació d'aldehids

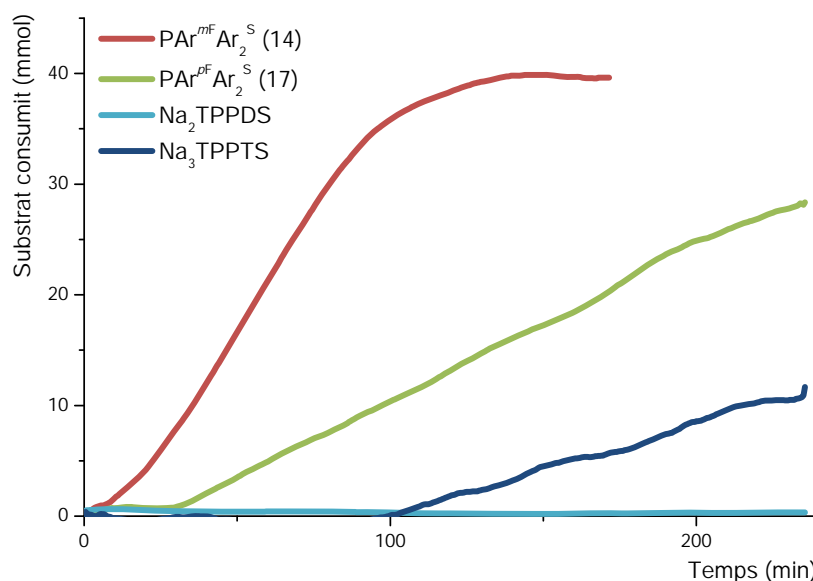
<sup>b</sup> Conversió: (mmol substrat convertit/mmol substrat inicial) x 100

<sup>c</sup> Regioselectivitat: (mmol d'aldehid ramificat/mmol d'aldehid total) x 100

<sup>d</sup> TOF al 50% de conversió

Utilitzant 20 equivalents de lligand la regio i la quimiosselectivitat del procés no es veuen alterades, no obstant les reaccions esdevenen més lentes, tal i com es pot observar en la caiguda del TOF al 50% de conversió del sistemes que utilitzen les fosfines **PAr<sup>mF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (14)** i **PAr<sup>pF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (17)** si les comparem amb els resultats de la taula 3.16. En aquestes condicions la fosfina **Na<sub>2</sub>TPPDS** forma sistemes gairebé inactius, mentre que la fosfina **Na<sub>3</sub>TPPTS** només converteix el 28 % del substrat en 4 hores de reacció.

A la figura 3.16 es troba representat el consum de substrat de les diferents reaccions en funció del temps i es pot observar com la fosfina **PAr<sup>mF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (14)** dona lloc a un sistema catalític molt actiu i molt ràpid si el comparem amb la resta de fosfines assajades (en 3 hores gairebé tot el substrat s'ha convertit). La fosfina **PAr<sup>pF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (17)** també millora els resultats que s'obtenen amb les fosfines sense grups trifluorometil.



**Figura 3.16. Representació del consum de substrat en funció del temps de la hidroformilació del cianur d'al·lil utilitzant el Sistema Catalític 3**



## 3.2.3.3. Experiments de reciclatge del catalitzador

A) Reciclatges amb la fofina  $\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (14)

S'han dut a terme experiments de reciclatge amb la fofina disulfonada i trifluorometilada  $\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (14) extraient els productes de la reacció a l'interior del reactor utilitzant la mateixa metodologia que s'havia fet servir amb l'acetat de vinil. El sistema és actiu al llarg dels 4 experiments assajats, els resultats més significatius dels quals es troben a la taula 3.18 i a figura 3.17.

**Taula 3.18. Experiments de reciclatge amb el lligand  $\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (14) extraient dins del reactor amb el Sistema Catalític 3<sup>a</sup> en la hidroformilació del cianur d'al·lil**

Entrada	Run	Conv. <sup>b</sup> (%)	Regio. <sup>c</sup> (%)	V 50% <sup>d</sup> (mmol/min)	TOF 50% <sup>e</sup> (min <sup>-1</sup> )
H89	1	95	59	0.50	20.9
H90	2	87	60	0.36	18.6
H91	3	84	61	0.35	13.5
H92	4	85	60	0.39	13.0

Condicions:  $1.71 \cdot 10^{-2}$  mmol  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ , 0.342 mmol  $\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (14), 42.3 mmol cianur d'al·lil, 3 ml toluè, 5 ml H<sub>2</sub>O, 80°C, 30 bar CO:H<sub>2</sub> (1:1), 0.2 ml de dodecà com a patró intern, 3h.

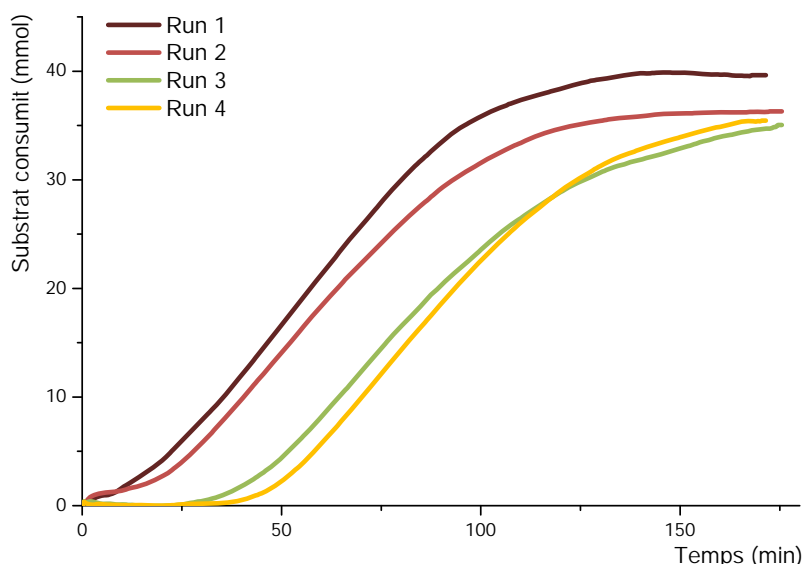
<sup>a</sup> Totes les reaccions han estat quimiosselectives cap a la formació d'aldehids

<sup>b</sup> Conversió: (mmol substrat convertit/mmol substrat inicial) x 100

<sup>c</sup> Regioselectivitat: (mmol d'aldehid ramificat/mmol d'aldehid total) x 100

<sup>d</sup> Velocitat de la reacció al 50% de conversió.

<sup>e</sup> TOF al 50% de conversió.



**Figura 3.17. Representació del consum de substrat en funció del temps dels reciclatges amb la fofina  $\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (14) utilitzant les condicions del Sistema Catalític 3 i fent l'extracció dins del reactor**

En primer lloc cal destacar que la regioselectivitat del procés esdevé constant al llarg dels reciclatges realitzats, així com la conversió del sistema. En aquest cas, com caldria

esperar, la reacció que converteix més ràpidament el substrat és la primera. Els productes de hidroformilació del cianur d'al·lil s'extreuen més fàcilment de la fase aquosa provocant que els processos de transferència de fase dels diferents reciclatges no es vegin accelerats per la presència d'aquests productes.

És interessant destacar també que a mesura que reciclem el catalitzador, s'augmenta el temps d'inducció del sistema. Així, mentre que en la primera reacció són necessaris 10 minuts aproximadament perquè es comenci a detectar consum de gas, en l'últim reciclatge són necessaris gairebé 50 minuts per començar a tenir activitat, disminuint el TOF al 50% de conversió. Aquest fet contrasta amb els valors de velocitat quan s'ha convertit la meitat del substrat que romanen pràcticament constants al llarg dels diferents experiments (taula 3.18). Tots aquests factors indicarien que en tots els reciclatges estem en presència de la mateixa espècie catalítica amb la mateixa concentració (suposant que la velocitat és d'ordre positiu respecte la concentració de catalitzador), tot i que la velocitat de formació d'aquesta espècie augmenta a mesura que es duen a terme reciclatges.

### B) Reciclatges amb la fosfina $\text{PAr}^{\text{pF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$ (**17**)

Els resultats obtinguts duent a terme els reciclatges amb la fosfina  $\text{PAr}^{\text{pF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (**17**) es troben indicats a la taula 3.19. Com amb la fosfina  $\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (**14**) la regioselectivitat roman constant al llarg dels 4 experiments de reciclatge

**Taula 3.19. Experiments de reciclatge amb el lligand  $\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (**14**) extraient dins del reactor amb el Sistema Catalític 3<sup>a</sup> en la hidroformilació del cianur d'al·lil**

Entrada	Run	Conv. <sup>b</sup> (%)	Regio. <sup>c</sup> (%)	V 50% <sup>d</sup> (mmol/min)	TOF 50% <sup>e</sup> (min <sup>-1</sup> )
H93	1	68	59	0.19	7.1
H94	2	57	60	0.11	5.8
H95	3	58	61	0.17	5.6
H96	4	49	62	0.15	5.1

Condicions:  $1.71 \cdot 10^{-2}$  mmol  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ , 0.342 mmol (**17**), 42.3 mmol cianur d'al·lil, 3 ml toluè, 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 80°C, 30 bar  $\text{CO}:\text{H}_2$  (1:1), 0.2 ml de dodecà com a patró intern, 4h.

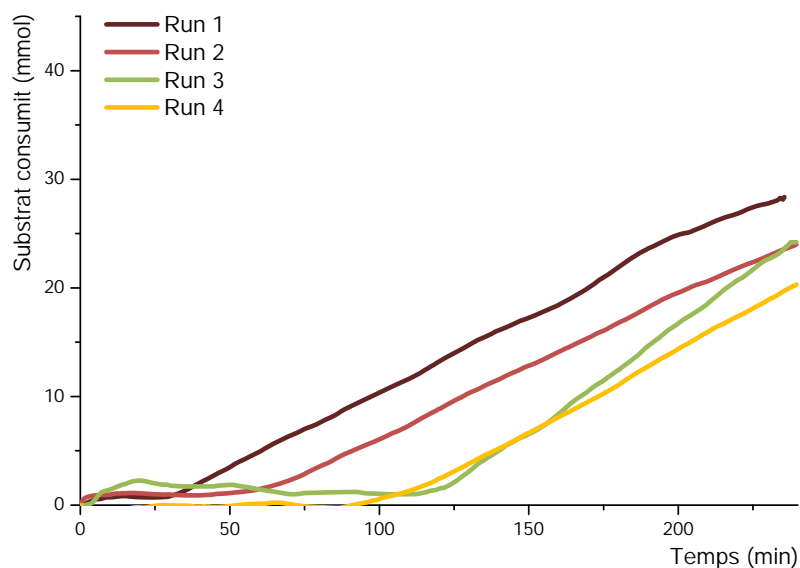
<sup>a</sup> Totes les reaccions han estat quimioselectives cap a la formació d'aldehids

<sup>b</sup> Conversió: (mmol substrat convertit/mmol substrat inicial) x 100

<sup>c</sup> Regioselectivitat: (mmol d'aldehid ramificat/mmol d'aldehid total) x 100

<sup>d</sup> Velocitat de la reacció al 50% de conversió.

<sup>e</sup> TOF al 50% de conversió.



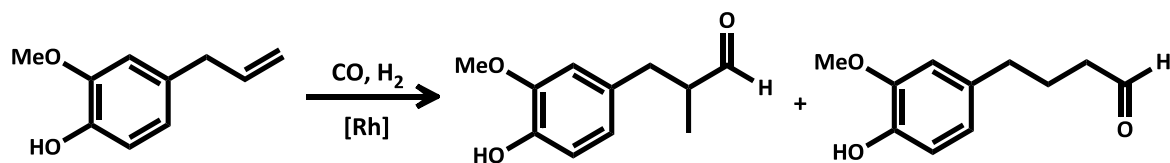
**Figura 3.18.** Representació del consum de substrat en funció del temps dels reciclatges amb la fosfina  $\text{PAr}^{\text{PF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (17) utilitzant les condicions del Sistema Catalític 3 i fent l'extracció dins del reactor

Si ens fixem en el consum de substrat al llarg del temps (figura 3.18), s'observa com el temps d'inducció augmenta a mesura que es realitzen reciclatges, tot i que la velocitat quan s'ha convertit el 50% del substrat roman pràcticament constant, de la mateixa manera que passava amb la fosfina  $\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (14).

### 3.2.4. Hidroformilació de l'eugenol

La hidroformilació de productes naturals com els benzens al·lílics, que són fàcilment assequibles a partir de biomassa, és un procés sintètic important per obtenir productes oxigenats àmpliament utilitzats en la indústria farmacèutica, de fragàncies i de l'alimentació.<sup>44,45</sup>

Els productes de hidroformilació de l'eugenol es troben representats a l'esquema 3.11.



**Esquema 3.11.**

<sup>44</sup> Siegel, H.; Himmele, W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1980**, 19, 178.

<sup>45</sup> Da Silva, A.C.; de Oliveira, K.C.B.; Gusevskaya, E.V.; dos Santos, E.N., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, 179, 133.

La reacció de hidroformilació d'aquest substrat s'ha dut a terme fent servir el *Sistema Catalític 2*. Els resultats obtinguts es troben a la taula 3.20 on es pot observar com, encara que els sistemes bifàsics són actius, les conversions assolides són baixes.

**Taula 3.20.. Hidroformilació de l'eugenol amb el *Sistema Catalític 2* i fosfines sulfonades**

Entrada	Lligand	Conv. <sup>a</sup> (%)	Quimio. <sup>b</sup> (%)	Regio. <sup>c</sup> (%) (L)	TOF 10 <sup>d</sup> (min <sup>-1</sup> )
H97	<b>NaTPPMS</b>	31	100	72	15
H98	<b>PPhAr<sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (13)</b>	45	97	79	19
H99	<b>PAR<sup>mF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (14)</b>	12	100	89	25

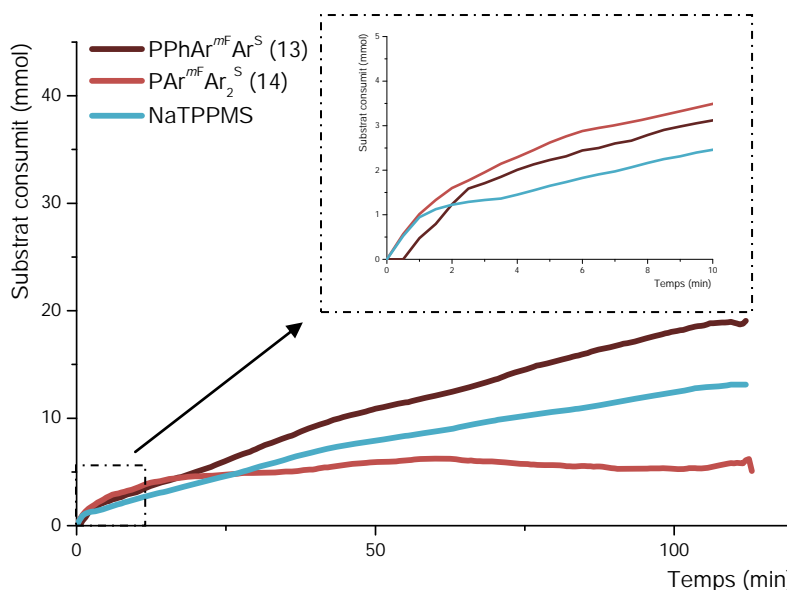
Condicions:  $1.71 \cdot 10^{-2}$  mmol [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>],  $6.84 \cdot 10^{-2}$  mmol lligand, 42.9 mmol eugenol, 6 ml toluè, 2 ml H<sub>2</sub>O, 80°C, 30 bar CO:H<sub>2</sub> (1:1), 0.2 ml de decà com a patró intern, 2h.

<sup>a</sup> Conversió: (mmol substrat convertit/mmol substrat inicial) x 100  
<sup>b</sup> Quimioselectivitat: (mmol d'aldehids/mmol substrat convertit) x 100  
<sup>c</sup> Regioselectivitat: (mmol d'aldehid lineal/mmol d'aldehid total) x 100  
<sup>d</sup> TOF als primers 10 min de la reacció.

En tots els casos assajats la quimioselectivitat ha estat gairebé completa. A més, s'ha obtingut majoritàriament el regioisòmer lineal, obtenint sistemes més regioselectius quan s'han utilitzat fosfines trifluorometilades com a lligands que amb la **NaTPPMS**.

En general, les fosfines monosulfonades han donat sistemes més actius que la fosfina disulfonada **PAR<sup>mF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (14)**. No obstant, aquesta darrera fosfina té una velocitat inicial superior, tal i com es pot observar en els valors de TOF als 10 minuts de la reacció i en la representació gràfica del consum de substrat en funció del temps (figura 3.19).

Com amb la resta de substrats assajats la fosfina trifluorometilada **PPhAr<sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (13)** dóna lloc a sistemes més actius que la fosfina anàloga sense grups trifluorometil (**NaTPPMS**).

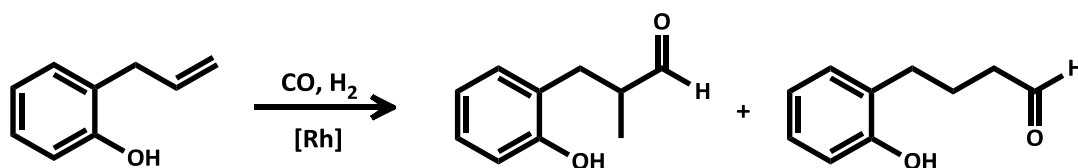


**Figura 3.19. Representació del consum de substrat en funció del temps en la hidroformilació de l'eugenol amb les fosfines sulfonades utilitzant el *Sistema Catalític 2***

Per últim cal comentar que al final de les reaccions s'obté, en tots els cassos, una emulsió que dificulta els processos d'extracció dels productes per dur a terme experiments de reciclatge, ja que són necessaris volums més grans d'èter dietílic per poder trencar l'emulsió obtinguda i així separar els productes del catalitzador.

### 3.2.5. Hidroformilació del 2-al·lifenol

El 2-al·lifenol també és un substrat de la família dels benzens al·lílics, els productes de hidroformilació del qual es troben representats a l'esquema 3.12.



Esquema 3.12.

La reacció de hidroformilació s'ha dut a terme amb diferents lligands sulfonats utilitzant les condicions descrites pel *Sistema Catalític 2* (taula 3.21).

Taula 3.21. Hidroformilació del 2-al·lifenol amb el Sistema Catalític 2

Entrada	Lligand	Conv. <sup>a</sup> (%)	Quimio. <sup>b</sup> (%)	Regio. <sup>c</sup> (%) (L)	TOF 10' <sup>d</sup> (min <sup>-1</sup> )
H100	<b>NaTPPMS</b>	23	100	75	9.1
H101	<b>Na<sub>2</sub>TPPDS</b>	19	100	83	23.4
H102	<b>PPhAr<sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (13)</b>	43	98	80	17.9
H103	<b>PAR<sup>mF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (14)</b>	13	94	91	19.2

Condicions:  $1.71 \cdot 10^{-2}$  mmol [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>],  $6.84 \cdot 10^{-2}$  mmol lligand, 42.6 mmol 2-al·lifenol, 6 ml toluè, 2 ml H<sub>2</sub>O, 80°C, 30 bar CO:H<sub>2</sub> (1:1), 0.4 ml de decà com a patró intern, 2h.

<sup>a</sup> Conversió: (mmol substrat convertit/mmol substrat inicial) x 100

<sup>b</sup> Quimioselectivitat: (mmol d'aldehids/mmol substrat convertit) x 100

<sup>c</sup> Regioselectivitat: (mmol d'aldehid lineal/mmol d'aldehid total) x 100

<sup>d</sup> TOF als primers 10 min de la reacció.

Tal i com passava amb l'eugenol, les fosfines monosulfonades donen lloc a sistemes més actius que les fosfines disulfonades, encara que les conversions assolides amb tots els lligands són baixes. Els lligands trifluorometilats provoquen un augment en la regioselectivitat dels sistemes cap a la formació de l'aldehid lineal.

Els lligands disulfonats tenen una velocitat inicial superior als lligands monosulfonats, tot i que tendeixen a aturar-se ràpidament quan gairebé no s'ha convertit substrat. Per contra, els lligands monosulfonats converteixen més lentament el substrat però tenen

una velocitat constant al llarg del temps de reacció (figura 3.20). De la mateixa manera que amb l'eugenol, al final s'obté una emulsió que dificulta els processos de reciclatge.

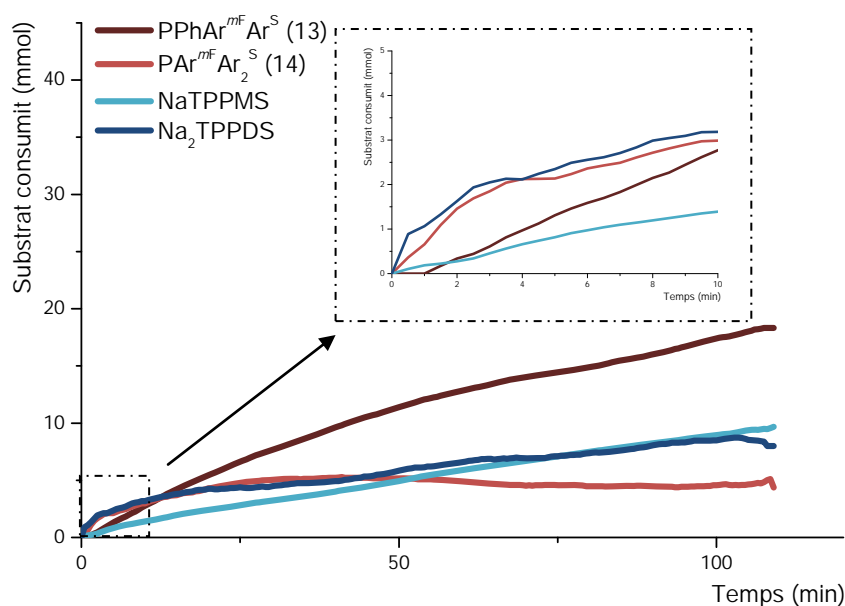
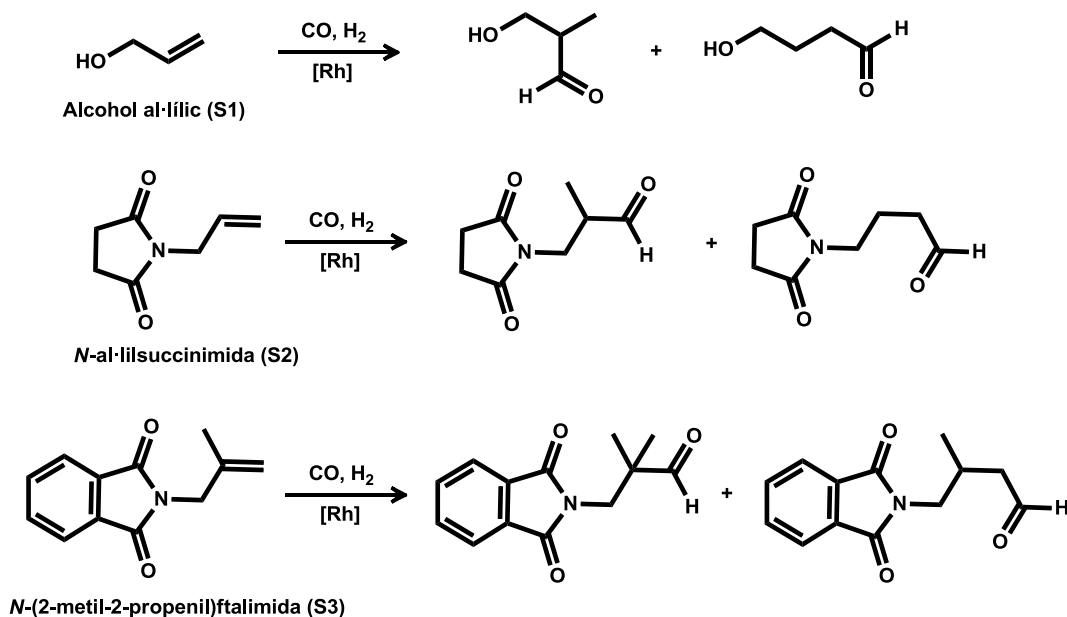


Figura 3.20. Representació del consum de substrat en funció del temps en la hidroformilació del 2-al·lifenol amb les fosfines sulfonades utilitzant el *Sistema Catalític 2*

### 3.2.6. Hidroformilació d'altres substrats

Les fosfines sulfonades i trifluorometilades  $\text{PPhAr}^{mF}\text{Ar}^S$  (13) i  $\text{PAr}^{mF}\text{Ar}_2^S$  (14) s'han assajat com a lligands en la hidroformilació d'altres tipus de substrat polars (esquema 3.13), utilitzant les condicions del *Sistema Catalític 2*. Els resultats es troben indicats a la taula 3.22.



Esquema 3.13.

**Taula 3.22. Hidroformilació de diferents substrats amb les fosfines  $\text{PPhAr}^{mF}\text{Ar}^S$  (13) i  $\text{PAr}^{mF}\text{Ar}_2^S$  (14) amb el Sistema Catalític 2**

Entrada	Substrat	Lligand	Conv. <sup>b</sup> (%)	Quimio. <sup>c</sup> (%)	Regio. <sup>d</sup> (%)	TOF 10' <sup>e</sup> (min <sup>-1</sup> )
H104	S1	$\text{PPhAr}^{mF}\text{Ar}^S$ (13)	97	59	57 <sup>f</sup>	221
H105		$\text{PAr}^{mF}\text{Ar}_2^S$ (14)	68	70	56 <sup>f</sup>	72.8
H106	S2	$\text{PPhAr}^{mF}\text{Ar}^S$ (13)	98	100	63 <sup>f</sup>	78.9
H107		$\text{PAr}^{mF}\text{Ar}_2^S$ (14)	96	99	57 <sup>f</sup>	108
H108	S3 <sup>a</sup>	$\text{PPhAr}^{mF}\text{Ar}^S$ (13)	21	80	100 <sup>g</sup>	7.0
H109		$\text{PAr}^{mF}\text{Ar}_2^S$ (14)	28	100	100 <sup>g</sup>	13.9

Condicions:  $1.71 \cdot 10^{-2}$  mmol  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ ,  $6.84 \cdot 10^{-2}$  mmol lligand, 42.8 mmol substrat, 6 ml toluè, 2 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 80°C, 30 bar  $\text{CO}:\text{H}_2$  (1:1), 0.4 ml de decà com a patró intern, 1h.

<sup>a</sup> La reacció s'ha deixat evolucionar 4 hores.

<sup>b</sup> Conversió: (mmol substrat convertit/mmol substrat inicial) x 100

<sup>c</sup> Quimioselectivitat: (mmol d'aldehids/mmol substrat convertit) x 100

<sup>d</sup> Regioselectivitat: (mmol d'aldehid majoritari/mmol d'aldehid total) x 100

<sup>e</sup> TOF als primers 10 min de la reacció.

<sup>f</sup> S'obté majoritàriament l'aldehid ramificat.

<sup>g</sup> S'obté majoritàriament l'aldehid lineal.

Com es pot observar, ambdós lligands formen sistemes molt actius en la hidroformilació de l'alcohol al·lilic (entrades H104 i H105). La fosfina monosulfonada  $\text{PPhAr}^{mF}\text{Ar}^S$  (13) forma un sistema que converteix completament el substrat en 1 hora però dóna lloc a gran quantitat de subproductes obtenint una quimioselectivitat del 59%. Per contra, amb la fosfina disulfonada s'obté més proporció d'aldehids però la velocitat inicial és molt inferior. Pels dos lligands s'obté majoritàriament el regioisòmer ramificat.

És possible l'obtenció quimioselectiva dels productes derivats de la hidroformilació de l'al·lilsuccinimida utilitzant els lligands  $\text{PPhAr}^{mF}\text{Ar}^S$  (13) i  $\text{PAr}^{mF}\text{Ar}_2^S$  (14) en les condicions catalítiques del Sistema 2 en 1 hora. Amb aquest substrat, la velocitat inicial assolida amb la fosfina disulfonada és superior que amb la fosfina monosulfonada.

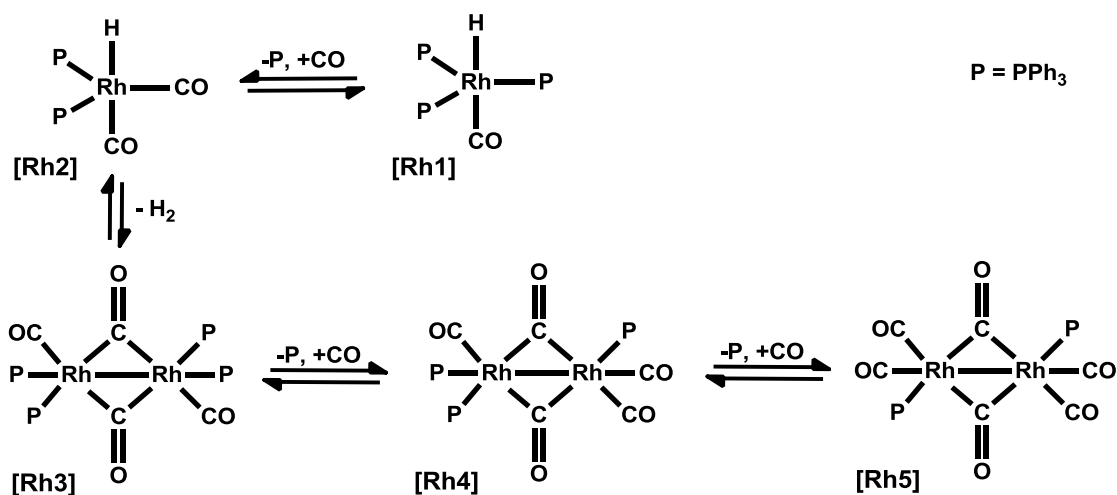
Es van assolir activitats baixes en la hidroformilació de la *N*-metilal·lilftalimida en les condicions catalítiques assajades. Tot i així, els sistemes són regioselectius cap a la formació de l'aldehid lineal degut a la doble substitució del carboni intern del doble enllaç que dificultaria la formació del complex alquílic ramificat. Com en el cas de l'al·lilsuccinimida, la velocitat inicial assolida amb la fosfina disulfonada  $\text{PAr}^{mF}\text{Ar}_2^S$  (14) és superior a l'obtinguda amb la fosfina monosulfonada  $\text{PPhAr}^{mF}\text{Ar}^S$  (13).

### 3.3. ESTUDI DE LES ESPÈCIES CATALÍTIQUES PER RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

Per tal de comparar el comportament de les fosfines sulfonades i trifluorometilades amb les fosfines sense grups trifluorometil en els experiments de hidroformilació, s'han realitzat diferents assajos de Ressonància Magnètica Nuclear de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  amb la fosfina disulfonada  $\text{PAr}^{m\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (**14**) i, a efectes comparatius, amb la  $\text{Na}_2\text{TPPDS}$ .

Dos o quatre equivalents dels lligands sulfonats s'han fet reaccionar amb el precursor catalític  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  en aigua deuterada. Seguidament es va bombollear durant 15 minuts una mescla de  $\text{CO}:\text{H}_2$  (1:1) a la solució obtinguda, observant-se un canvi de coloració de groc a taronja. Finalment es van analitzar les solucions obtingudes per RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

Les espècies representades a l'esquema 3.14 van ser observades per Bianchini i col·laboradors,<sup>46</sup> en estudis de RMN d'alta pressió de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , realitzats amb el compost  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ . Els senyals d'aquestes espècies s'han utilitzat com a model per a la identificació dels productes obtinguts amb les fosfines sulfonades en  $\text{D}_2\text{O}$ .



Els espectres obtinguts per la fosfina sulfonada i trifluorometilada  $\text{PAr}^{m\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (**14**) es troben representats a la figura 3.21. Aquests s'han enregistrat a baixa temperatura (275 K) ja que a temperatura ambient s'obtenien bandes amples difícils d'identificar. Quan s'han utilitzat dos equivalents de lligand, l'espècie majoritària és l'espècie mononuclear **[Rh1]** amb tres fosfines  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PAr}^{m\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}})_3]$ , tot i que també s'observa la presència de l'espècie dimèrica **[Rh3]** i de l'espècie mononuclear amb dues fosfines  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PAr}^{m\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}})_2]$  **[Rh2]** en menor proporció. En augmentar el nombre d'equivalents de lligand de dos a quatre, l'espècie **[Rh2]** desapareix i s'observa una

<sup>46</sup> Bianchini, C.; Lee, H.M.; Meli, A.; Vizza, F., *Organometallics*, **2000**, *19*, 849.



nova senyal de lligand lliure, tot i que l'espècie majoritària de rodi continua sent l'espècie mononuclear **[Rh1]**  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}})_3]$ . Contràriament al que passa amb el lligand **PPh<sub>3</sub>**, on l'espècie **[Rh1]** evoluciona ràpidament cap a la formació de l'espècie **[Rh2]** en presència de CO i H<sub>2</sub>, amb la fosfina sulfonada **PAr<sup>mF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (14)**, aquesta espècie és estable en presència de *syngas*. Aquest fet ja s'havia observat prèviament per el lligand sulfonat **Na<sub>3</sub>TPPTS**.<sup>47</sup> Hórvath i col·laboradors van demostrar que mentre que l'espècie  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  es transforma ràpidament en l'espècie  $[\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$  en presència de 30 atm de CO/H<sub>2</sub>, l'espècie  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{Na}_3\text{TPPTS})_3]$  és estable fins a pressions superior a 200 atm de *syngas*, degut a una energia de dissociació del lligand sulfonat superior al lligand neutre.

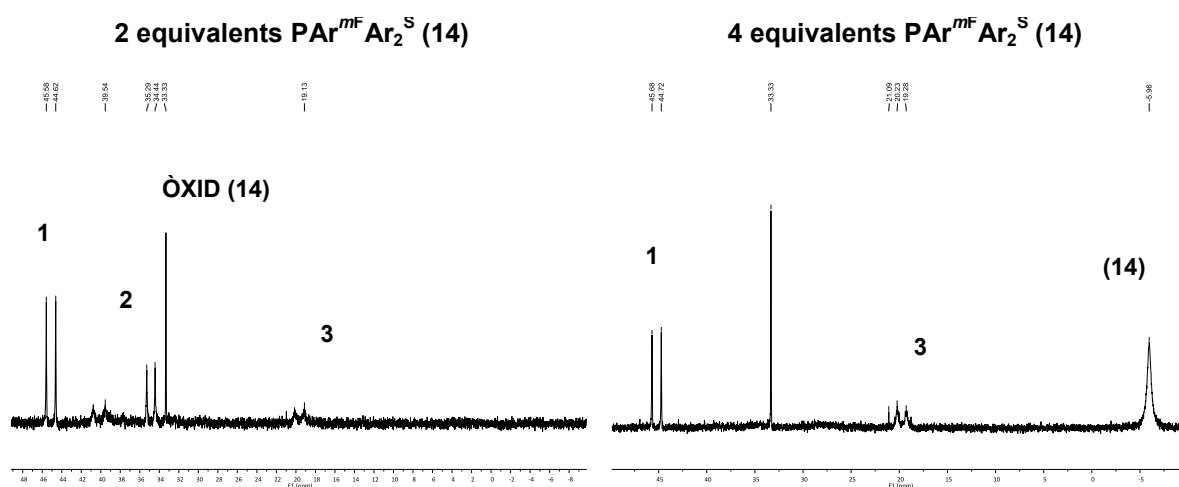


Figura 3.21. RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  a 275 K del precursor  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  amb  $\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (14) en presència de CO i H<sub>2</sub>.

Si la mescla amb 4 equivalents de lligand es deixa agitant durant 1 setmana s'obté únicament l'espècie mononuclear amb tres fosfines  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}})_3]$  i lligand lliure. S'ha realitzat l'espectre de RMN de  $^1\text{H}$  d'aquesta mescla i, a la zona d'hidrurs apareix un quadruplet degut a l'acoblament amb els tres àtoms de fòsfor amb una constant anàloga a la obtinguda per el complex  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{Na}_3\text{TPPTS})_3]$  ( $J_{\text{HP}} = 13$  Hz). A la figura 3.22 es troben els espectre de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  i de  $^1\text{H}$  a la zona d'hidrurs del complex  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}})_3]$ .

<sup>47</sup> Hórvath, I.T.; Kastrup, R.V.; Oswald, A.A.; Mozeleski, E-J., *Catal. Lett.*, **1989**, 2, 85.

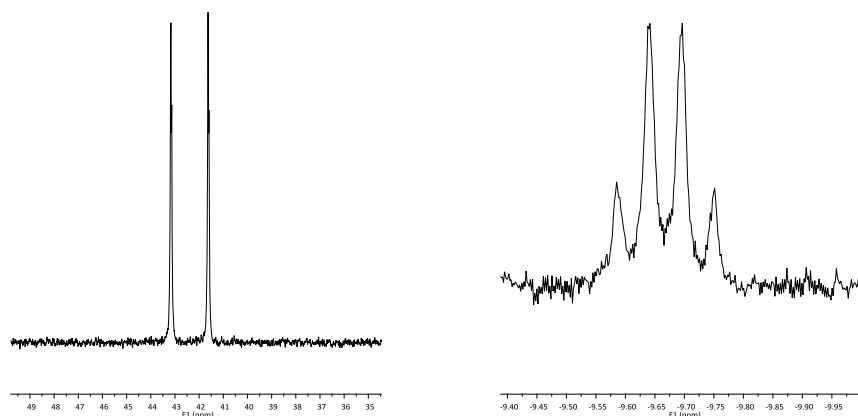


Figura 3.22. Espectres de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  i de  $^1\text{H}$  del complex  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PAr}^m\text{F Ar}_2^{\text{S}})_3]$

La fosfina  $\text{Na}_2\text{TPPDS}$  té un comportament diferent al lligand  $\text{PAr}^m\text{F Ar}_2^{\text{S}}$  (14) tal i com es pot observar en els espectres de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de la figura 3.23. Tant amb 2 equivalents com amb 4, les espècies majoritàries són els dímers  $[\text{Rh3}]$ ,  $[\text{Rh4}]$  i  $[\text{Rh5}]$  representats a l'esquema 3.14. La descomposició de les espècies tipus  $[\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{P})_2]$  a través de la pèrdua lenta d'hidrogen per formar l'espècie dimèrica  $[\text{Rh3}]$  ja havia estat prèviament observada per la fosfina neutra  $\text{PPh}_3$ .<sup>48</sup>

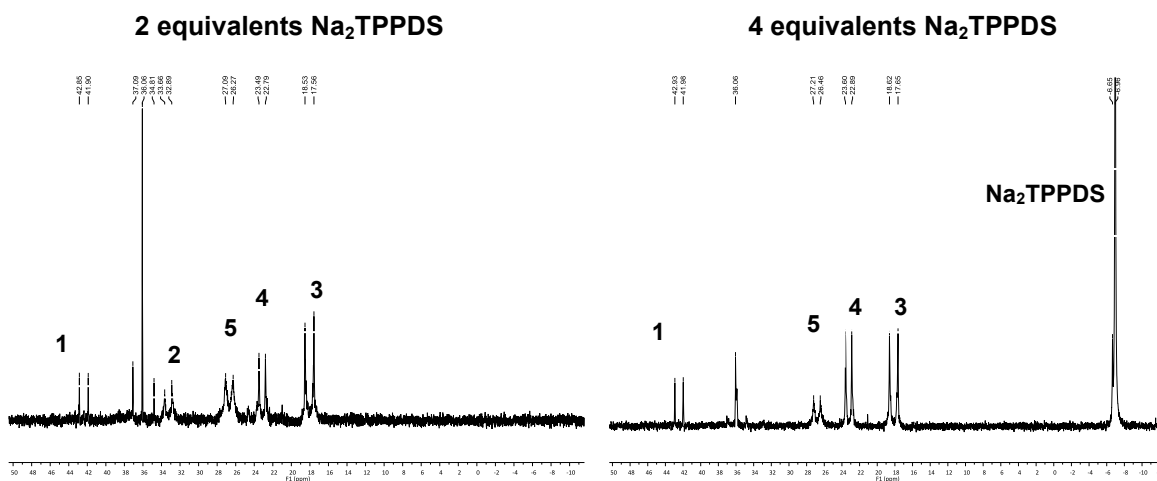


Figura 3.23. RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  a 275 K del precursor  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  amb  $\text{Na}_2\text{TPPDS}$  en presència de  $\text{CO}$  i  $\text{H}_2$ .

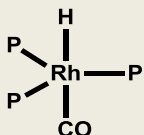
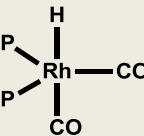
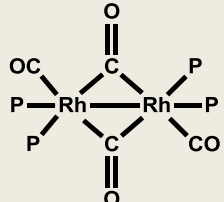
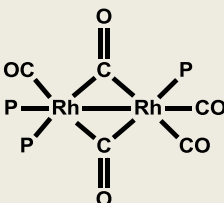
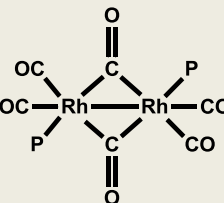
El comportament diferent de les dues fosfines assajades es pot explicar per les característiques electròniques d'ambdós lligands. La fosfina  $\text{Na}_2\text{TPPDS}$  es dissocia més

<sup>48</sup> Yagupsky, M.; Brown, C.K.; Yagupsky, G.; Wilkinson, G., *J. Chem. Soc. (A)*, **1970**, 937.

fàcilment del rodi que la fosfina  $\text{PAr}^{mF}\text{Ar}_2^S$  (**14**), ja que la darrera és capaç de rebre més densitat electrònica del centre metàl·lic a través de la retrodonació, formant un enllaç més fort amb el rodi. La dissociació d'un lligand  $\text{Na}_2\text{TPPDS}$  provoca la formació de l'espècie  $[\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{Na}_2\text{TPPDS})_2]$  **[Rh2]** que evoluciona cap a la formació del dímer  $[\text{Rh}(\text{CO})_3(\text{Na}_2\text{TPPDS})_2]_2$  **[Rh3]**. El desplaçament de fosfina per CO genera els dímers **[Rh4]** i **[Rh5]**, contràriament al que passaria amb lligands amb caràcter  $\pi$ -àcid elevat (com la fosfina  $\text{PAr}^{mF}\text{Ar}_2^S$  (**14**)), que afavoreixen la labilització dels lligands CO.

Els desplaçaments químics i les constants d'acoblament entre el fòsfor i el rodi dels compostos observats en els espectres de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  es troben a taula 3.23.

Taula 3.23. Desplaçaments químics en els espectre de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  i constants d'acoblament del compostos de rodi amb fosfines sulfonades.

Complex	$\text{PAr}^{mF}\text{Ar}_2^S$ ( <b>14</b> )		$\text{Na}_2\text{TPPDS}$	
	$\delta$ (ppm)	$J_{(\text{PRh})}$ (Hz)	$\delta$ (ppm)	$J_{(\text{PRh})}$ (Hz)
<b>[Rh1]</b> 	45.1	156	42.2	154
<b>[Rh2]</b> 	34.8	138	33.2	133
<b>[Rh3]</b> 	19.8	154	18.0	157
<b>[Rh4]</b> 	n.d.	n.d.	23.1	114
<b>[Rh5]</b> 	n.d.	n.d.	26.8	120

### 3.4. CONCLUSIONS SOBRE LA REACCIÓ DE HIDROFORMILACIÓ AMB ELS NOUS LLIGANDS FOSFINA SULFONATS I TRIFLUOROMETILATS

Dels resultats obtinguts en les reaccions de hidroformilació detallades anteriorment es poden extreure una sèrie de tendències que es resumeixen a continuació.

- La hidroformilació bifàsica, en les que el catalitzador es troba dissolt en aigua gràcies a l'ús de fosfines sulfonades (amb o sense grups trifluorometil), només és activa amb substrats polars i parcialment solubles en aigua, ja que amb substrats poc polars la reacció està limitada per la transferència de fase del substrat.
- Els substituents trifluorometil en posicions *para* i *meta* respecte el fòsfor incrementen les conversions obtingudes i la velocitat de la reacció de hidroformilació respecte a les fosfines equivalents sense grups  $\text{CF}_3$ . Com a tendència general, l'activitat d'aquests sistemes augmenta en augmentar el nombre de grups trifluorometil presents en l'estructura del lligand, és a dir, l'activitat de la reacció de hidroformilació augmenta en augmentar el caràcter  $\pi$ -àcid del lligand.
- La incorporació de substituents trifluorometil en posició *orto* respecte el fòsfor en l'estructura del lligand té un efecte negatiu en la velocitat de la reacció de hidroformilació. Els efectes estèrics provocats per la pròpia estructura del lligand, que impedeixen la coordinació al centre metàl·lic, determinen l'activitat d'aquests sistemes, per davant dels efectes electrònics dels grups trifluorometil.
- Els sistemes monofàsics són més ràpids i més actius que els sistemes bifàsics degut als processos de transferència de fase del substrat que s'han de donar en aquests últims.
- En general, la incorporació de grups sulfonats en l'estructura del lligand té un efecte positiu en l'activitat i velocitat dels sistemes catalítics assajats. Els grups sulfonats també són electroacceptors com els grups trifluorometil, per tant augmenten el caràcter  $\pi$ -àcid dels lligands facilitant la descoordinació d'un lligand CO per crear la vacant coordinativa necessària pel substrat.
- L'ús de 20 equivalents de lligand disminueix la velocitat inicial dels sistemes però permet dur a terme experiments de reciclatge del catalitzador.
- És possible dur a terme 4 reciclatges del catalitzador sense canvis substancials en la conversió en la hidroformilació de l'acetat de vinil i el cianur d'al·lil. No obstant això, a partir del cinquè reciclatge la conversió dels sistemes disminueix degut a pèrdua de fase aquosa amb el catalitzador, durant els processos d'extracció. El catalitzador queda immobilitzat a la fase aquosa ja que pràcticament no s'ha detectat rodi en les fraccions orgàniques per ICP. En un dispositiu que permetés una extracció i separació

de fases més eficaç que l'emprada en els experiments abans descrits, seria possible en principi dur a terme un nombre molt elevat de reciclatges.

- Les fosfines sulfonades i trifluorometilades formen sistemes actius en la hidroformilació bifàsica de gran quantitat de substrats polars: acetat de vinil, cianur d'al·lil, eugenol, 2-al·lifenol, alcohol al·lílic, *n*-al·lilsuccinimida i *n*-metilal·liltalimida.



# **III. RESULTATS I DISCUSSIÓ**

---

## **CAPÍTOL 4**

### **Reaccions de Carbonilació II.**

#### **Metoxicarbonilació i Hidroxiacarbonilació**

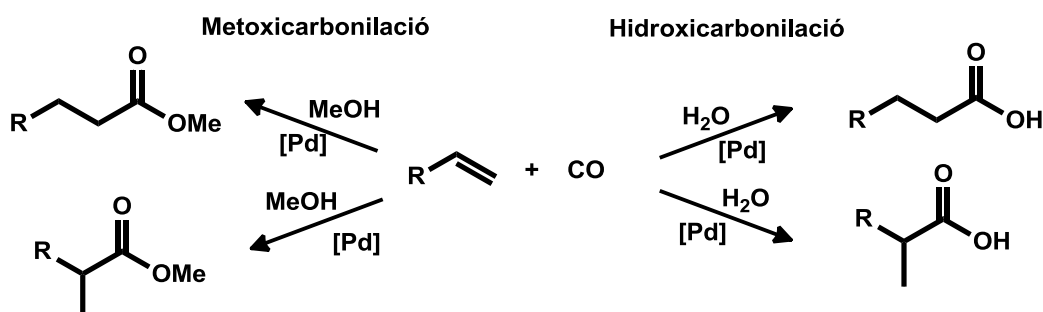




## 4. REACCIONS DE CARBONILACIÓ II: METOXICARBONILACIÓ I HIDROXICARBONILACIÓ

### 4.1. INTRODUCCIÓ

En aquest capítol s'avaluaren els diferents lligands sintetitzats en el treball en les reaccions de metoxycarbonilació i hidroxicarbonilació d'alquens. Aquestes reaccions es basen en l'addició formal d'una molècula de monòxid de carboni i d'un nucleòfil al doble enllaç d'una olefina. En el cas de la reacció de metoxycarbonilació el nucleòfil és el metanol, obtenint-se com a productes de la reacció èsters metàlics. En el cas de la hidroxicarbonilació, la molècula que actua com a nucleòfil és l'aigua, obtenint-se àcids carboxílics com a productes de la reacció (esquema 4.1).



Esquema 4.1.

La reacció entre una olefina, monòxid de carboni i un nucleòfil es coneix des de la dècada dels 50, però no va ser fins l'any 1953, quan Reppe va utilitzar per primera vegada  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  com a catalitzador per la preparació d'àcids a partir d'alquens,<sup>1</sup> quan aquesta reacció va començar a ser estudiada en profunditat.

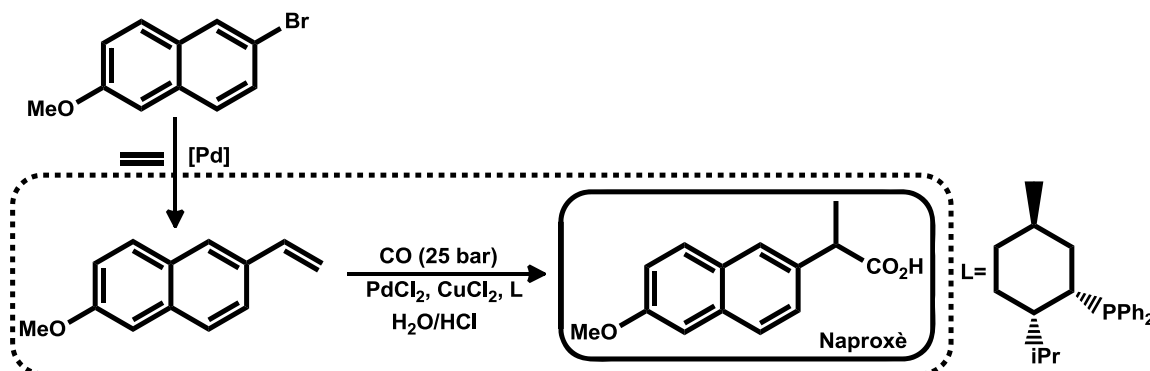
Els primers catalitzadors exigien unes condicions dràstiques de pressió (200-300 bar) i temperatura (250-350 °C) per tal d'obtenir conversions acceptables. Aquest fet impedia la seva aplicació amb substrats que descomponien fàcilment amb la temperatura i, a més, augmentava la formació de subproductes degut a reaccions secundàries com la

<sup>1</sup> Reppe, W., *Liebigs Ann. Chem.*, **1953**, 582, 1.

isomerització o la polimerització dels alquens. No obstant, BASF va desenvolupar un procés industrial per obtenir àcid propiònic a partir d'etilè basat en el catalitzador  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  que encara avui és operatiu.<sup>2</sup>

Catalitzadors de diversos metalls com Fe, Ru, Co, Rh, Ir, o Pt han estat investigats en les reaccions de hidroesterificació o de hidrocarboxilació. No obstant, els catalitzadors que mostren major activitat són els de pal·ladi i per aquest motiu han concentrat el major interès en els darrers anys.<sup>3</sup> Com en la majoria de reaccions de catàlisi homogènia, l'activitat i la selectivitat de les reaccions són molt sensibles a les condicions catalítiques utilitzades i a la naturalesa del lligand. Els catalitzadors Pd/fosfina o Pd/difosfina han estat els més investigats en aquest context.

Les reaccions de hidroesterificació i de hidroxicarbonilació d'alquens són atractives industrialment, ja que permeten preparar àcids o èsters homologats mitjançant l'ús de reactius barats i renovables amb una completa economia atòmica. Un exemple d'aplicació d'aquesta reacció a escala industrial és la síntesi del Naproxen, un antiinflamatori genèric no esteroïdal. El Naproxen es prepara a partir de la hidrocarboxilació regioselectiva del vinilnaftalè corresponent (esquema 4.2), en un procés patentat per Albemarle, que és actualment el major productor mundial d'aquest fàrmac.<sup>4,5</sup>



Esquema 4.2.

El vinilare utilitzat com a substrat en aquesta reacció s'obté mitjançant un acoblament tipus Heck entre el bromoaromàtic i etilè. Finalment, l'àcid arilpropiònic resultant de la hidrocarboxilació es sotmet a una resolució del racemat per obtenir l'isòmer S pur, forma en la qual s'administra el fàrmac.

<sup>2</sup> Höhn, A., Synthesis of Propionic Acid in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Cornils, B.; Herrmann, W. A., Wiley-CVH, Weinheim, **2002**, p. 137. ISBN 3-527-30434-7.

<sup>3</sup> Kiss, G. *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 3435.

<sup>4</sup> van Leuween, P.W.N.M., "Palladium Catalysed Cross-Coupling Reactions" a *Homogenous Catalysis: understanding the art*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2004**, ISBN 1-4020-1999-8.

<sup>5</sup> Lin, R.W.; Herndon, R.C. Jr.; Allen, R.H.; Chockalingham, K.C.; Focht, G.D.; Roy, R.K., *PCT Int. Appl. WO* 9830529, **1998**.

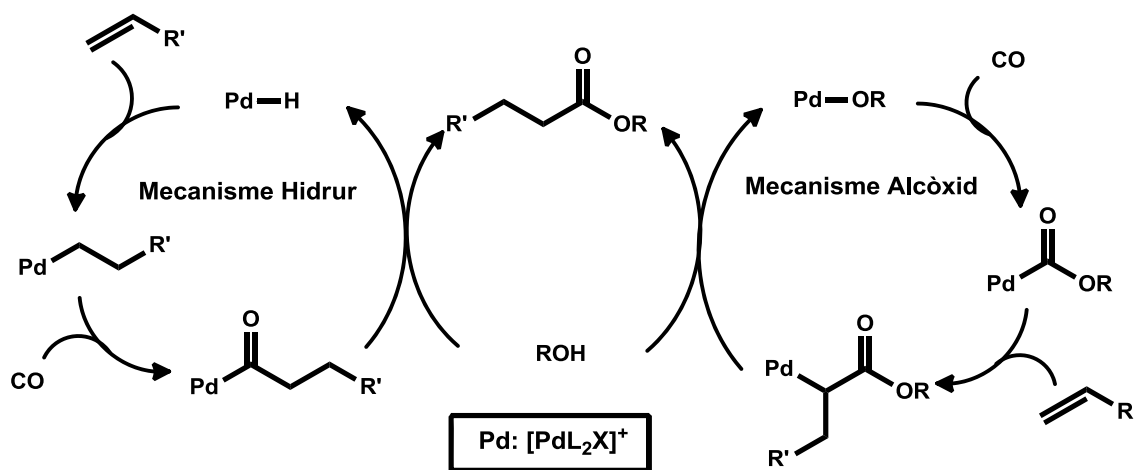
Pel que fa a les reaccions de carbonilació, cal destacar en el context d'aquest treball, que s'han dut a terme també de manera bifàsica o en dissolvents no convencionals. Així per exemple, la reacció de metoxycarbonilació s'ha dut a terme utilitzant líquids iònics per immobilitzar el catalitzador.<sup>6,7</sup> Per altra banda, la reacció de hidroxicarbonilació ha estat catalitzada per sistemes de pal·ladi amb fosfines sulfonades utilitzant aigua com a dissolvent, permetent separar el catalitzador després de les reaccions per dur a terme reaccions de reciclatge.<sup>8,9,10</sup>

És necessari comentar la dificultat d'estudiar aquest tipus de reaccions degut a les múltiples variables que afecten a l'activitat i les selectivitats dels processos catalítics. A més de la temperatura, la pressió de CO, el precursor metàl·lic o la relació molar lligand-pal·ladi, també s'han d'afegir la naturalesa i concentració del cocatalitzador àcid necessari perquè la reacció tingui lloc, o la concentració del nucleòfil.

## 4.2. METOXICARBONILACIÓ

### 4.2.1. Mecanisme

Es coneixen dos mecanismes per la reacció de hidroesterificació d'alquens catalitzada per pal·ladi que transcorren a través de dos cicles catalítics diferents: el **mecanisme hidrur** i el **mecanisme alcòxid**. Ambdós mecanismes es troben representats esquemàticament a l'esquema 4.3.



Esquema 4.3.

<sup>6</sup> Klingshirn, M. A.; Rogers, R. D.; Shaughnessy, K. H., *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 3620.

<sup>7</sup> Zim, D.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Monteiro, A. L., *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 7071

<sup>8</sup> Verspui, G.; Feiken, J.; Papadogianakis, G.; Sheldon, R.A., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 146, 299.

<sup>9</sup> Bertoux, F.; Tilloy, S.; Monflier, E.; Castanet, Y.; Mortreux, A., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 138, 53.

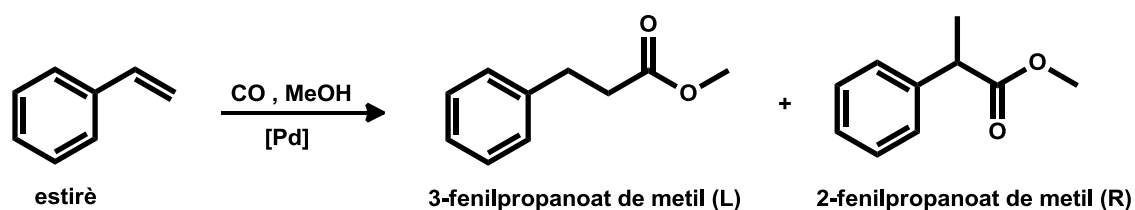
<sup>10</sup> Joó, F., "Carbonylation" a *Aqueous Organometallic Catalysis*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2002**, ISBN 1-4020-0195-9.

El **mecanisme hidrur** s'inicia amb una espècie Pd-hidrur generada *in situ*. La coordinació de l'olefina i la inserció a l'enllaç Pd-H donen lloc a una espècie Pd-alquil. Seguidament s'insereix el monòxid de carboni a l'enllaç Pd-C formant una espècie Pd-acil. L'atac nucleofílic de l'alcohol allibera el producte final i regenera l'espècie activa Pd-hidrur.<sup>11</sup> En aquest cicle poden participar espècies neutres i catióniques i la presència d'unes o altres pot determinar la regioselectivitat de la reacció en el cas de 1-alkuens.<sup>12</sup>

El **mecanisme alcòxid** s'inicia amb la formació d'una espècie Pd-alcòxid. Posteriorment, la inserció de CO en el enllaç Pd-OR dóna lloc a una espècie de pal·ladi carboxilada, a la qual es coordina l'olefina. Aquesta s'insereix a l'enllaç Pd-COOR i, finalment l'èster s'allibera després d'una alcoholisi de l'enllaç Pd-C, que regenera l'espècie Pd-alcòxid original.<sup>13,14</sup> Encara que s'ha proposat que els dos mecanismes poden ser actius depenent de les condicions de reacció i del substrat utilitzat, el mecanisme més acceptat actualment és el **mecanisme hidrur**. De fet, existeixen publicacions en les que proposen que l'espècie Pd-COOR no és un intermedi del cicle catalític, sinó que es tracta d'una espècie secundària inhibidora de l'activitat.<sup>15</sup>

La reacció de metoxycarbonilació catalitzada per complexos de pal·ladi s'ha dut a terme amb els lligands trifluorometilats neutres i amb els lligands sulfonats **NaTPPMS**, **K(*p*-TPPMS)** i **H(*o*-TPPMS)** sintetitzats en aquest treball, utilitzant dos sistemes catalítics completament diferents. Les reaccions s'han realitzat en reactors autoclau d'alta pressió utilitzant diferents precursors de pal·ladi.

El substrat que s'ha emprat en els dos sistemes per a la comparació entre les diferents condicions de reacció ha estat l'estirè. Aquest substrat dóna dos productes en la reacció de metoxycarbonilació: el 3-fenilpropanoat de metil o èster lineal (**L**) i el 2-fenilpropanoat de metil o èster ramificat (**R**) tal i com es mostra a l'esquema 4.4.



Esquema 4.4.

<sup>11</sup> Knifton, J., *J. Org. Chem.*, **1976**, *41*, 2885.

<sup>12</sup> del Rio, I.; Ruiz, N.; Claver, C.; van der Veen, L.A.; van Leeuwen, P.W.N.M. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**, *161*, 39.

<sup>13</sup> Heck, R.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 2712.

<sup>14</sup> Fentom, D.M., *J. Org. Chem.*, **1973**, *38*, 3192.

<sup>15</sup> Cavinatto, G.; Toniolo, L., *J. Organomet. Chem.*, **1990**, *398*, 187.

L'estirè és un substrat molt estudiat en la reacció de metoxycarbonilació, ja que és un bon model per a la metoxycarbonilació de diferents substrats que condueixen a esters arilpropionics, que són precursors de la majoria dels antiinflamatoris no esteroïdals comercials.

#### 4.2.2. Metoxycarbonilació amb catalitzadors $[\text{PdCl}(\text{Ph}_2\text{PNHpy})\text{L}]\text{Cl}$

La reacció de metoxycarbonilació d'estirè es va dur a terme en fase homogènia utilitzant el sistema catalític desenvolupat al nostre grup d'investigació amb la col·laboració del Prof. Pedro Aguirre de la *Universidad de Chile*. El sistema catalític es basa en compostos de pal·ladi amb lligands heterobidentats P,N-donadors i lligands fosfina<sup>16</sup> (figura 4.1). L'àtom de nitrogen dels lligands P,N-donadors aporta basicitat a l'àtom metàl·lic, que es veu compensada per el caràcter menys bàsic d'un fragment fosfina, necessari per estabilitzar els compostos de Pd(0) que es generen en el procés i que en absència d'una fosfina evolucionen cap a Pd metàl·lic.

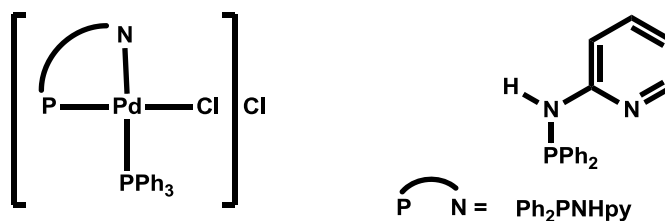


Figura 4.1. Catalitzador de metoxycarbonilació d'estirè. Estructura del lligand bidentat  $\text{Ph}_2\text{PNHpy}$

Encara que en el treball esmentat es van assajar diferents lligands P,N-donadors, el lligand  $\text{Ph}_2\text{PNHpy}$ , representat a la figura anterior, proporciona un comportament molt diferent de la resta de lligands heterobidentats emprats. En el cas de l'estirè, el sistema presenta una elevada activitat, quimioselectivitat i regioselectivitat cap a la formació de l'èster ramificat quan s'utilitza aquest lligand. És possible que els bons resultats obtinguts siguin deguts al grup NH del lligand. Al ser un lligand bidentat, el nitrogen piridínic és capaç de descoordinar-se deixant interaccionar al grup amino del lligand amb el pal·ladi, a través d'una addició oxidant, formant l'espècie activa Pd-H.

En aquest treball s'ha estudiat l'efecte electrònic de la fosfina monodentada extra utilitzant lligands amb unes característiques electròniques més bàsiques i més àcides que la  $\text{PPh}_3$ . La presència d'aquest lligand fosfina extra és necessària per estabilitzar les

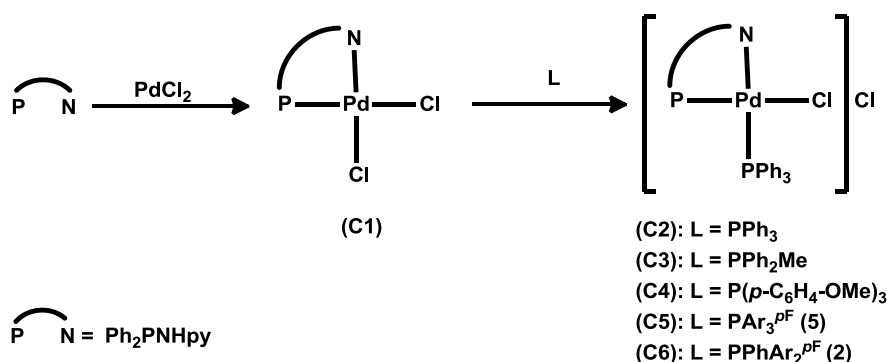
<sup>16</sup> Aguirre, P.; Lagos, C.; Moya, S.A.; Zuñiga, C.; Vera-Oyarce; Bayón, J.C.; Sola, E., *Dalton Trans.*, **2007**, 46, 5419.

espècies de pal·ladi durant la reacció catalítica i així reduir la formació de pal·ladi metàl·lic.

S'han utilitzat les fosfines trifluorometilades **PPhAr<sub>2</sub><sup>mF</sup> (1)**, **PPhAr<sub>2</sub><sup>pF</sup> (2)**, **PPhAr<sub>2</sub><sup>oF</sup> (3)**, **PAr<sub>3</sub><sup>mF</sup> (4)**, **PAr<sub>3</sub><sup>pF</sup> (5)** i **PAr<sub>3</sub><sup>oF</sup> (6)** sintetitzades en aquest treball com a fosfines amb caràcter més àcid que la **PPh<sub>3</sub>**. Aquestes també permeten fer un estudi dels efectes estèrics dels lligands sobre el centre metàl·lic degut a les diferents posicions dels grups trifluorometil dels anells de la fosfina. S'han escollit dues fosfines amb caràcter més bàsic que la **PPh<sub>3</sub>** per completar l'estudi, la fosfina alquíllica **PMePh<sub>2</sub>** i la **P(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe)<sub>3</sub>**.

#### 4.2.2.1. Síntesis i caracterització dels complexos [PdCl(Ph<sub>2</sub>PNHpy-κ<sup>2</sup>P,N)(L)]Cl

En primer lloc s'han sintetitzat els precursors catalítics fent reaccionar el lligand **Ph<sub>2</sub>PNHpy** amb [PdCl<sub>2</sub>] formant l'espècie neutra [PdCl<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>PNHpy-κ<sup>2</sup>P,N)] (**C1**). La fosfina monodentada pot introduir-se en el medi de reacció abans de pressuritzar el reactor o, si és possible, s'han aïllat i caracteritzat els complexos iònics [PdCl(Ph<sub>2</sub>PNHpy-κ<sup>2</sup>P,N)(L)]Cl abans de dur a terme la metoxicarbonilació. A l'esquema 4.5 es troba representada les síntesis dels complexos (**C1**) i dels complexos amb fosfines monodentades que s'han aïllat.



Esquema 4.5.

El complex (**C1**) obtingut de la reacció del lligand bidentat Ph<sub>2</sub>PNHpy amb PdCl<sub>2</sub> presenta aspecte de sòlid groc i és possible registrar els espectres de RMN de <sup>1</sup>H i <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} en metanol. Els complexos (**C2**), (**C3**), (**C4**), (**C5**) i (**C6**) són també sòlids grocs i els espectres de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} indiquen la formació selectiva del producte *cis* fosfina. Les constants d'acoblament entre els dos fòsfors, que només s'observen en alguns dels espectres de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, són en tots els casos inferiors a 5Hz.

Els complexos (**C5**) i (**C6**), que contenen els lligands trifluorometilats **PAr<sub>3</sub><sup>pF</sup> (5)** i **PPhAr<sub>2</sub><sup>pF</sup> (2)** respectivament, pateixen una reacció de retrocés quan es dissolen en CHCl<sub>3</sub>. El complex (**C5**) dissocia el lligand trifluorometilat **PAr<sub>3</sub><sup>pF</sup> (5)** tornant al precursor (**C1**) que precipita en la dissolució en forma de sòlid groc en pocs instants. Al complex (**C6**) li

succeeix el mateix de forma més lenta. L'addició d'un excés de lligand redissol el precursor (**C1**) obtenint els complexos  $[\text{PdCl}(\text{Ph}_2\text{PNHpy-}k^2P,N)(L)]\text{Cl}$  (**C5**) i (**C6**). En la figura 4.2 s'observen els espectres de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del complex (**C6**) en solució de  $\text{CDCl}_3$  on es poden observar les senyals del complex format i la senyal del precursor (**C1**) a 80 ppm. A la dreta de la figura s'observa l'espectre després de l'addició d'un equivalent de lligand i és possible observar la desaparició de la senyal corresponent al precursor, mentre que apareixen les senyals de lligand lliure  $\text{PPhAr}_2^{\text{PF}}$  (**2**). S'ha verificat que el precipitat groc format es tracta del precursor (**C1**) mitjançant espectrometria de masses d'alta resolució.

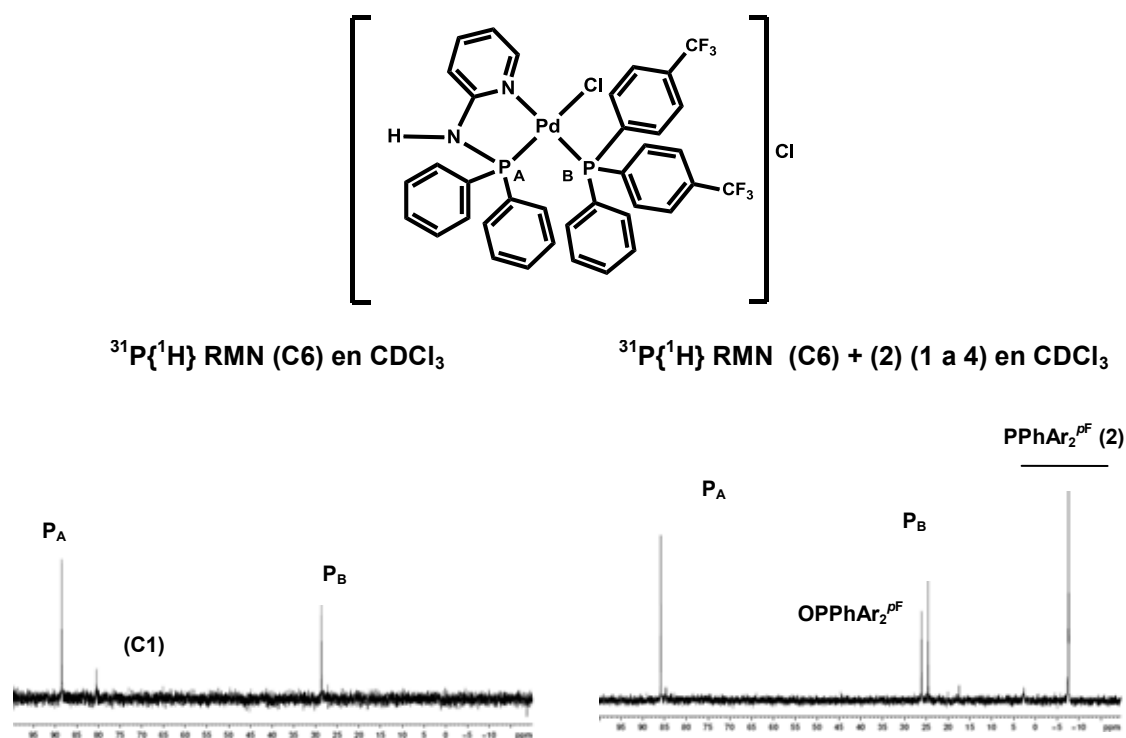


Figura 4.2. Estructura de (**C6**) i espectres de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  abans i després de l'addició d'excés de lligand

#### 4.2.2.2. Metoxicarbonilació d'estirè amb catalitzadors $[\text{PdCl}(\text{Ph}_2\text{PNHpy-}k^2P,N)(L)]\text{Cl}$

Les reaccions es van dur a terme a partir dels complexos aïllats anteriorment o formant el precursor catalític *in situ* a partir del complex (**C1**) i 1 equivalent del lligand monodentat assajat. Els resultats catalítics obtinguts es troben indicats a la taula 4.1.

La reacció no és completament quimiosselectiva cap a la formació dels èsters. Als cromatogrames de les mescles de reacció també apareix un altre producte que correspon al 1-metoxietilbenzè, identificat mitjançant espectrometria de masses. Aquest prové de la metanòlisi de l'espècie Pd-alquil del cicle catalític. A més, en totes les reaccions assajades s'ha observat la formació de Pd metàl·lic, en major o menor proporció.

Taula 4.1. Metoxycarbonilació d'estirè amb catalitzadors [PdCl(Ph<sub>2</sub>PNHpy)L]Cl

Entrada	Lligand	Conversió (%)	Quimioselectivitat (%)	Regioselectivitat (%) (R)	TOF (6h) (h <sup>-1</sup> )
M1 <sup>a</sup>	<b>PPh<sub>3</sub></b>	91	99	93	37.1
M2 <sup>a</sup>	<b>PAr<sub>3</sub><sup>pF</sup> (5)</b>	38	94	99	13.2
M3 <sup>b</sup>	<b>PAr<sub>3</sub><sup>mF</sup> (4)</b>	24	88	100	9.7
M4 <sup>b</sup>	<b>PAr<sub>3</sub><sup>oF</sup> (6)</b>	10	68	99	3.0
M5 <sup>b</sup>	<b>PPhAr<sub>2</sub><sup>pF</sup> (2)</b>	80	98	98	31.1
M6 <sup>a</sup>	<b>PPhAr<sub>2</sub><sup>mF</sup> (1)</b>	35	95	99	16.1
M7 <sup>b</sup>	<b>PPhAr<sub>2</sub><sup>oF</sup> (3)</b>	5	51	100	1.9
M8 <sup>a</sup>	<b>PMePh<sub>2</sub></b>	19	83	86	2.1
M9 <sup>a</sup>	<b>P(p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe)<sub>3</sub></b>	61	97	93	16.2

Condicions: 4.0·10<sup>-2</sup> mmol Pd; 4.0·10<sup>-2</sup> mmol fosfina; 40.0·10<sup>-2</sup> mmol *p*-TsOH; 16 mmol estirè; 5 ml de metanol; 15 ml de toluè; 50 bar CO, 85°, 24h.  
<sup>a</sup>La reacció es va dur a terme a partir del complex aïllat  
<sup>b</sup>El catalitzador es va formar *in situ* mesclant el lligand amb Pd(Ph<sub>2</sub>PNHpy)Cl<sub>2</sub> (**C1**) en quantitats estequiomètriques

Els resultats semblen indicar que la combinació d'efectes estèrics i electrònics de la **PPh<sub>3</sub>** són òptims per la conversió i la velocitat del procés. La fosfina **PMePh<sub>2</sub>**, amb el caràcter bàsic més pronunciat dels lligands assajats, és molt menys activa que la **P(p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe)<sub>3</sub>**. El mateix passa amb els lligands amb caràcter més àcid que la **PPh<sub>3</sub>**. Les fosfines trifluorometilades que contenen tres anells amb grups electroacceptors, és a dir, els lligands amb caràcter més àcid, són menys actius que les seves homòlogues amb només dos anells trifluorometilats, excepte en el cas dels lligands **PPhAr<sub>2</sub><sup>oF</sup> (3)** i **PAr<sub>3</sub><sup>oF</sup> (6)** *o*-trifluorometilats, en els que s'inverteix la tendència esmentada, encara que els dos formen sistemes catalítics molt poc actius.

Els efectes estèrics també juguen un paper molt important en l'activitat i quimioselectivitat de la reacció. Les fosfines que contenen grups trifluorometil en posicions *orto* o *meta* respecte al fòsfor produeixen un descens en l'activitat de la reacció, en comparació amb les fosfines amb els grups trifluorometil en posició *para*, fet que pot ser atribuït als impediments estèrics dels lligands.

El principal atractiu de la reacció amb les fosfines trifluorometilades és la seva elevada regioselectivitat cap a la formació del producte ramificat, ja que en totes les reaccions s'han obtingut valors superiors al 98%.



### 4.2.3. Metoxicarbonilació amb fosfines sulfonades

La metoxicarbonilació amb fosfines sulfonades s'ha dut a terme al *Laboratorio de Catálisis Molecular* del Instituto de Química de la *Universidade Federal de Ríó Grande do Sul* a Porto Alegre, Brasil, sota la direcció dels professors Jairton Dupont i Adriano L. Monteiro.

En aquest capítol es pretén comparar la diferent reactivitat enfront de la metoxicarbonilació d'estirè de les fosfines monosulfonades sense grups trifluorometil, **Na(*m*-TPPMS)**, **K(*p*-TPPMS)** i **H(*o*-TPPMS)**, representades a la figura 4.3. Aquests lligands s'han sintetitzat, seguint procediments descrits a la literatura, com a models per la síntesi de les fosfines sulfonades trifluorometilades, la metodologia sintètica de les quals es troba detallada al capítol III.2 i a la Part Experimental del treball.

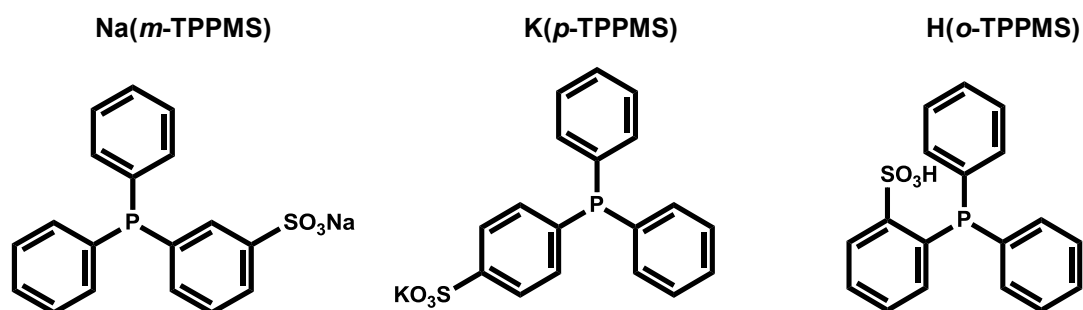
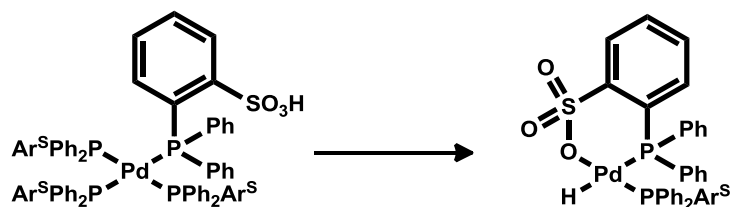


Figura 4.3. Fosfines sulfonades utilitzades en la metoxicarbonilació d'estirè catalitzada per Pd en líquids iònics

La reacció de metoxicarbonilació necessita de l'addició d'un cocatalitzador àcid per tal de desplaçar l'equilibri Pd(0)/Pd(II)-H i així formar l'espècie hidrur catalíticament activa. Es va considerar si la presència del grup -SO<sub>3</sub>H, en posició *orto* respecte el fòsfor de la fosfina **H(*o*-TPPMS)**, podia permetre una addició oxidant sobre el Pd per efecte de quelatació, formant l'espècie Pd-H activa (esquema 4.6). D'aquesta manera es podria dur a terme la reacció sense àcid addicional, facilitant d'aquesta forma l'addició oxidant intramolecular i, pot ser, minimitzant la formació de Pd metàl·lic.



Esquema 4.6

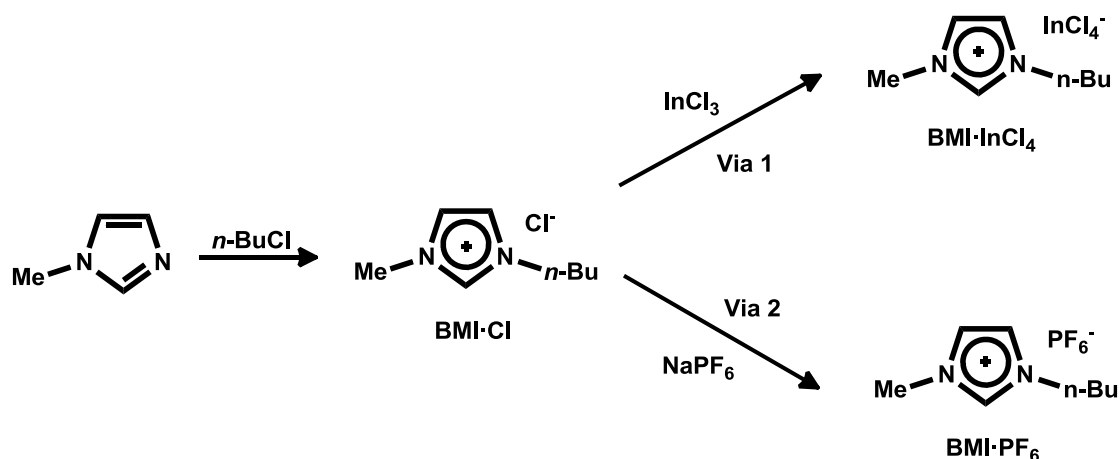
Per altra banda, el grup d'investigació del Professor Dupont treballa en l'estudi de les propietats i aplicacions dels líquids iònics i es va pensar que les fosfines sulfonades podrien ser bons lligands per la catàlisi bifàsica en aquest medi i un dissolvent orgànic. El grup sulfonat confereix solubilitat al catalitzador en el dissolvent iònic, permetent una

fàcil separació dels substrats i productes de la reacció. D'aquesta manera es podria intentar dur a terme reciclatges del catalitzador.

#### 4.2.3.1. Síntesis dels líquids iònics

Els líquids iònics utilitzats en aquest treball contenen el catió 1,3-dialquilimidazole. Aquest catió és un dels més estudiats per la síntesis de líquids iònics i la seva aplicació en síntesis i catàlisis degut a la facilitat amb què es poden modular les cadenes alquílques de l'imidazole. D'aquesta manera, segons el catió i els substituents alquílques que contingui, es poden sintetitzar un gran nombre de líquids iònics amb diferents propietats físiques i químiques.<sup>17</sup>

La síntesis clàssica dels líquids iònics derivats d'aquest catió, representada a l'esquema 4.7 pel catió 1-butil-3-metilimidazole, consisteix en la reacció del metilimidazole amb un halur d'alquil obtenint un halur de 1,3-dialquilimidazole. En passos posteriors, l'anió pot ser intercanviat per un altre seguint dos alternatives: l'halur es pot associar amb altres halurs metàl·lics (**via 1**) o bé es pot canviar l'anió per metàtesis (**via 2**).



Esquema 4.7.

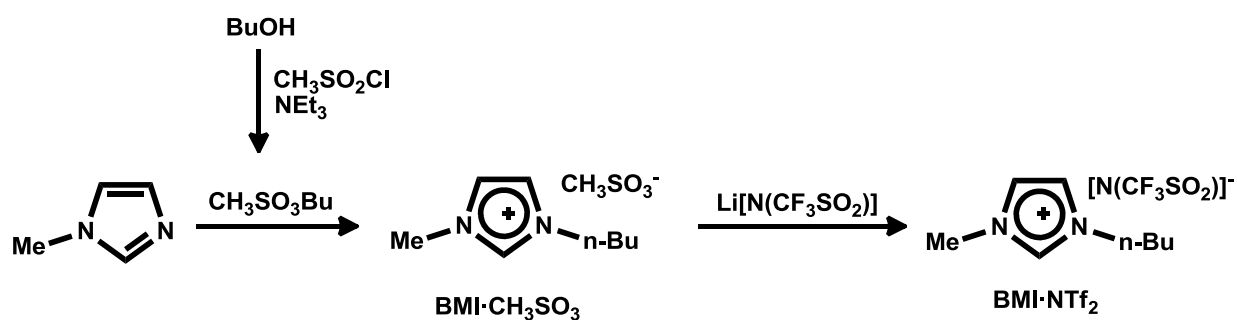
El principal problema d'aquesta metodologia és la puresa del líquid iònic obtingut. Si es segueix la via 2 o metàtesis, el subproducte de la reacció (NaCl) s'elimina per filtració; no obstant és difícil eliminar tots els clorurs del medi i aquests afecten dràsticament a les propietats del líquid iònic final. Si l'anió s'associa amb un altre halur metàl·lic (via 1) és important l'addició dels dos reactius en les condicions estequiomètriques exactes, ja que un excés o defecte d'halur formaria halocomplexos o mesclades del clorur i el nou anió incorporat. Aquestes impureses modifiquen les propietats físico-químiques del producte final. Un altre problema comú associat a aquesta via és la puresa de l'halur metàl·lic que

<sup>17</sup> Dupont, J.; de Souza, R.F.; Suarez, P.A.Z., *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3667.

s'utilitza, ja que normalment ve acompanyat de traces d'aigua que també afecten les propietats del líquid iònic.

Al 2006, Dupont i col·laboradors van publicar una nova estratègia sintètica per a l'obtenció d'aquests líquids iònics sense traces residuals d'halurs.<sup>18</sup> Aquesta es basa en l'ús d'un èster sulfònic alquílic com a agent alquilant, en substitució dels halurs d'alquil.

El líquid iònic escollit per ser utilitzat com a dissolvent en les reaccions de metoxicarbonilació d'estirè va ser el trifluorometanosulfonimidat de 1-butil-3-metilimidazole (**BMI·NTf<sub>2</sub>**). Es va escollir aquesta sal perquè el monòxid de carboni té major solubilitat en el líquid iònic amb l'anió trifluorometanosulfonimidat que els líquids iònics formats per altres anions més utilitzats, com el tetrafluoroborat o el hexafluorofosfat.<sup>19</sup> El **BMI·NTf<sub>2</sub>** s'ha sintetitzat seguint la metodologia representada a l'esquema 4.8.



Esquema 4.8.

El tractament de butanol amb clorur de metanosulfonil en presència d'una base, com la trietilamina, dona lloc als èsters alquilsulfònics, que són capaços d'alquilar el metilimidazole a temperatura ambient per tal d'obtenir el metanosulfonat de 1-butil-3-metilimidazole (**BMI·CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>**) com un sòlid cristal·lí. Aquesta síntesi es pot dur a terme a temperatura ambient sense necessitat d'utilitzar dissolvents. A més, el **BMI·CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>** pot ser recristal·litzat fàcilment en acetona. L'anió metanosulfonat pot ser substituït fàcilment per el trifluorometanosulfonimidat fent reaccionar la sal de liti d'aquest anió amb el **BMI·CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>** en aigua a temperatura ambient. L'extracció del producte amb diclorometà dona lloc al líquid iònic final **BMI·NTf<sub>2</sub>**.

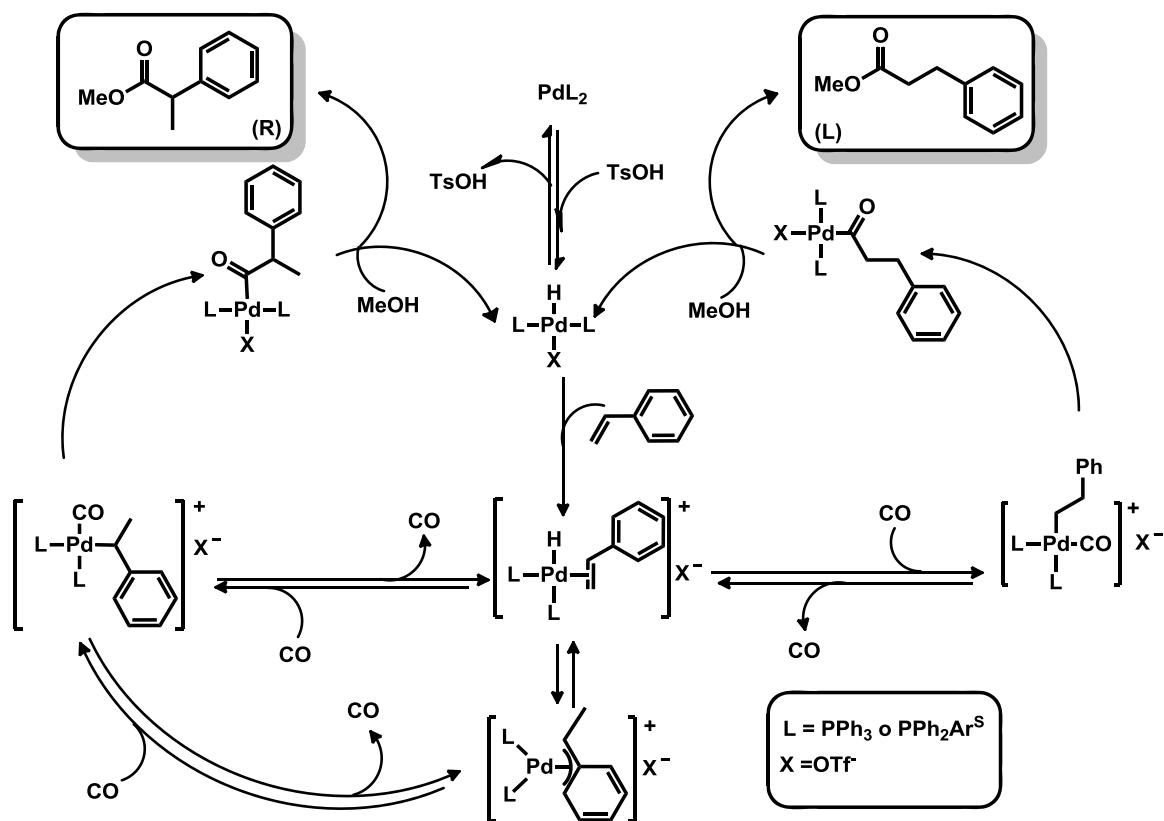
<sup>18</sup> Cassol, C.C.; Ebeling, G.; Ferrera, B.; Dupont, J., *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, 348, 243.

<sup>19</sup> Launremczy, G.; Ohlin, A. C., *Chem. Commun.*, **2004**, 1070.

## 4.2.3.2. Metoxicarbonilació d'estirè amb fosfines sulfonades

La reacció de metoxicarbonilació amb els líquids iònics s'ha realitzat de dues formes; en forma homogènia, utilitzant un dissolvent orgànic miscible amb el líquid iònic, i de manera bifàsica, amb un dissolvent immiscible amb el líquid iònic utilitzat.

El sistema catalític està basat en acetat de pal·ladi, fosfina i àcid *p*-toluensulfònic. D'acord amb la literatura, l'intermedi catiònic format *in situ* en la reacció,  $[\text{Pd}(\text{OTf})_2(\text{PPh}_3)_2]$ , permet treballar en condicions de pressió i temperatura moderades obtenint conversions elevades,<sup>20,21</sup> contràriament al què passa amb sistemes catalítics sense anions no coordinants, com per exemple  $\text{PdCl}_2/\text{PPh}_3$ , on les condicions de treball normalment són més dràstiques. L'àcid *p*-toluensulfònic (*p*-TsOH) és un cocatalitzador que afavoreix la formació de l'espècie Pd(II)-H a partir del complex de Pd(0), formant l'espècie catalíticament activa. L'espècie de pal·ladi formada *in situ* conté anions tosilat que són poc coordinants i afavoreixen la coordinació de l'olefina al centre metàl·lic. A l'esquema 4.9 es troba representat el cicle catalític acceptat per aquest tipus de sistemes.



Esquema 4.9

<sup>20</sup> Oi, S.; Nomura, M.; Aiko, T.; Inoue, Y., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, *115*, 289.

<sup>21</sup> Seayad, A.; Kelkar, A. A.; Toniolo, L.; Chaudhari, R.V., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**, *151*, 47.

a) Catàlisi Homogènia

La reacció es va dur a terme en primer lloc en fase homogènia utilitzant metanol com a reactiu i únic dissolvent de la reacció. Encara que una elevada concentració de metanol afavoreix la descomposició del catalitzador i conseqüent aparició de pal·ladi metàl·lic en el medi de reacció, existeixen treballs publicats on l'ús de metanol com a dissolvent en el sistema  $[Pd(OAc)_2]/PPh_3/p\text{-TsOH}$  dona lloc a conversions superiors a les utilitzades amb altres dissolvents orgànics, degut a la seva elevada constant dielèctrica.<sup>21</sup> Per altra banda, l'ús d'una concentració elevada de metanol també pot formar espècies  $[PdCO_2Me]^+$  que, d'acord amb alguns autors, pot resultar inactiva.

Les reaccions de metoxycarbonilació en fase homogènia s'han assajat amb les tres fosfines sulfonades de la figura 4.3 i amb la **PPh<sub>3</sub>**, amb la finalitat d'analitzar l'efecte de la sulfonació del lligand, obtenint els resultats que es mostren a la taula 4.2:

**Taula 4.2. Resultats de la metoxycarbonilació en fase homogènia (metanol)**

Entrada	Lligand	Temp. (°C)	Temps (h)	Conversió (%)	Quimioselectivitat (%)	Regioselectivitat (%) (R)
M10	<b>PPh<sub>3</sub></b>	50	20	40	75	75
M11	<b>Na(<i>m</i>-TPPMS)</b>	50	20	100	90	90
M12	<b>K(<i>p</i>-TPPMS)</b>	50	20	71	80	86
M13	<b>H(<i>o</i>-TPPMS)</b>	50	20	-	-	-
M14	<b>PPh<sub>3</sub></b>	60	6	46	100	65
M15	<b>Na(<i>m</i>-TPPMS)</b>	60	6	78	97	77
M16	<b>K(<i>p</i>-TPPMS)</b>	60	6	90	89	80
M17	<b>H(<i>o</i>-TPPMS)</b>	60	6	-	-	-
M18	<b>PPh<sub>3</sub></b>	70	4	81	97	59
M19	<b>Na(<i>m</i>-TPPMS)</b>	70	4	57	86	71
M20	<b>K(<i>p</i>-TPPMS)</b>	70	4	30	61	63
M21	<b>H(<i>o</i>-TPPMS)</b>	70	4	-	-	-

Condicions:  $4.0 \cdot 10^{-2}$  mmol Pd(OAc)<sub>2</sub>;  $8.0 \cdot 10^{-2}$  mmol lligand;  $10.0 \cdot 10^{-2}$  mmol *p*-TsOH; 4.00 mmol estirè; 10 ml de metanol, 20 bar CO

Els resultats obtinguts en la taula 4.2 mostren que el lligand **H(*o*-TPPMS)** no presenta activitat amb cap dels sistemes catalítics utilitzats (entrades M13, M17 i M21). En cap cas s'ha observat la formació de pal·ladi metàl·lic en el vas del reactor passat el temps de reacció, però s'observa un sòlid groc, que ha pogut ser caracteritzat per RMN. A la figura 4.4 es troba representada l'estructura del complex de pal·ladi amb dos lligands **H(*o*-TPPMS)**. L'espectre de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  mostra una senyal a 22 ppm coherent amb les dades descrites a la bibliografia,<sup>22</sup> on a més es comenta la seva insolubilitat en

metanol. La formació de quelats podria donar lloc a complexos molt estables que impedeixin la coordinació de l'olefina i per tant inhibeixin l'activitat catalítica.

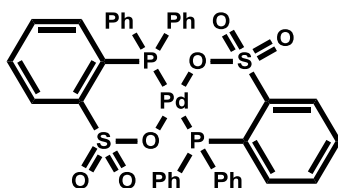


Figura 4.4. Complex de Pd amb el lligand H(*o*-TPPMS)

És necessari comentar, però, que existeixen treballs a la bibliografia on l'ús de lligands sulfonats en posició *orto* respecte al fòsfor, dona lloc a sistemes catalítics bastant actius en polimerització<sup>22,23,24</sup> o en reaccions d'acoblament tipus Heck.<sup>25</sup>

La resta de lligands utilitzats són actius en la metoxycarbonilació d'estirè en les condicions catalítiques assajades. La conversió de la reacció és completa quan a la reacció s'utilitza **Na(*m*-TPPMS)** a 50 °C en 20 h (entrada M11). De la mescla de reacció es va aïllar l'èster ramificat per destil·lació en un forn de boles i d'aquesta manera es va dur a terme una recta de calibració en el GC per determinar el factor de resposta del producte respecte al patró utilitzat en els diferents cromatògrafs de treball.

Les fosfines sulfonades **Na(*m*-TPPMS)** i **K(*p*-TPPMS)** són més actives que la **PPh<sub>3</sub>**, excepte quan la temperatura de reacció és la més elevada (70°C). A temperatures superiors s'observa la formació de Pd metàl·lic.

La reacció no és completament quimiosselectiva, excepte a l'entrada M14, però no apareix cap altre pic als cromatogrames de les mescles de reacció ni s'observa cap sòlid en el vas del reactor, a banda del pal·ladi metàl·lic. Segurament, es formen oligòmers d'estirè o copolímers d'estirè i CO de pesos moleculars baixos que són solubles en el medi de reacció i indetectables per cromatografia de gasos en les condicions utilitzades.

Pel que fa a la regioselectivitat, cal destacar que en totes les reaccions s'obté majoritàriament l'èster ramificat, encara que els valors obtinguts indiquen que els lligands utilitzats i les condicions de reacció són només moderadament regioselectives, excepte el cas de la **Na(*m*-TPPMS)** a 50°C (entrada M11).

<sup>22</sup> Hearley, A.K.; Nowack, R.J.; Rieger, B., *Organometallics*, **2005**, *24*, 2755.

<sup>23</sup> Drent, E.; van Dijk, R.; van Ginkel, R.; van Oort, B.; Pugh, R.I., *Chem. Comm.*, **2002**, 964.

<sup>24</sup> Kochi, T.; Yoshimura, K.; Nozaki, K., *Dalton Trans.*, **2006**, 25.

<sup>25</sup> Schultz, T. and Pfaltz, A., *Synthesis*, **2005**, 1005.

b) Catàlisis amb líquids iònics (sistema monofàsic)

La reacció de metoxicarbonilació s'ha dut a terme per a les tres triarilfosfines sulfonades utilitzant un sistema monofàsic format per 9 ml de metanol i 1 ml de líquid iònic com a dissolvents. S'ha utilitzat el sistema catalític que proporcionava conversions i quimioselectivitats bastant elevades en la catàlisis homogènia, és a dir, 60°C de temperatura i 6 hores de reacció. Aquest sistema, però, sacrifica els valors de regioselectivitat degut a l'augment de la temperatura.

Per analitzar l'efecte del líquid iònic, s'ha utilitzat, a més del **BMI·NTf<sub>2</sub>**, el **BMI·CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>**, precursor de la síntesi del primer (esquema 4.8). El **BMI·CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>** és sòlid a temperatura ambient però fon per sota de la temperatura de reacció. Els resultats obtinguts es mostren a la taula 4.3.

**Taula 4.3. Resultats de metoxicarbonilació en fase homogènia (metanol + líquid iònic)**

Entrada	Lligand	Líquid iònic	Conversió (%)	Quimioselectivitat (%)	Regioselectivitat (%) (R)
M22	<b>Na(<i>m</i>-TPPMS)</b>	BMI·NTf <sub>2</sub>	72	18	71
M23 <sup>a</sup>		BMI·NTf <sub>2</sub>	52	17	72
M24	<b>K(<i>p</i>-TPPMS)</b>	BMI·NTf <sub>2</sub>	77	19	74
M25	<b>H(<i>o</i>-TPPMS)</b>	BMI·NTf <sub>2</sub>	-	-	-
M26	<b>Na(<i>m</i>-TPPMS)</b>	BMI·CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	87	33	79
M27	<b>K(<i>p</i>-TPPMS)</b>	BMI·CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	52	16	76
M28 <sup>b</sup>	<b>Na(<i>m</i>-TPPMS)</b>	BMI·CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	93	24	56

Condicions: 4.0·10<sup>-2</sup> mmol Pd(OAc)<sub>2</sub>; 8.0·10<sup>-2</sup> mmol lligand; 10.0·10<sup>-2</sup> mmol *p*-TsOH; 4.00 mmols estirè; 9 ml de metanol + 1 ml de líquid iònic; 20 bar CO, 60°C, 6h.  
<sup>a</sup> Reciclatge del catalitzador  
<sup>b</sup> Temperatura: 80°C

De la mateixa manera que en la catàlisi homogènia utilitzant metanol com a dissolvent, el lligand **H(*o*-TPPMS)** no presenta activitat en la metoxicarbonilació d'estirè en les condicions catalítiques assajades.

L'ús del líquid iònic **BMI·NTf<sub>2</sub>** (entrades M22-M25) no afecta molt als valors de conversió i regioselectivitat de les reaccions utilitzant els lligands **Na(*m*-TPPMS)** i **K(*p*-TPPMS)**. És important comentar el descens obtingut en la quimioselectivitat del procés de totes les reaccions. Encara que el substrat i els productes es van separar de la mescla de reacció mitjançant successives extraccions amb hexà fins que els productes no apareixien als cromatogrames, la quimioselectivitat dels processos no arriba al 35%. De la mateixa manera que en la catàlisi només amb metanol, no s'observen altres pics al cromatograma, cosa que indicaria que els subproductes de la reacció més probables són productes de la polimerització del substrat, encara que aquest fet no s'ha pogut verificar. De la mateixa manera que en la catàlisi en fase monofàsica, un increment de la

temperatura produeix un augment de la conversió i un descens de la regioselectivitat del procés (entrada M28).

La modificació del líquid iònic influeix de forma oposada per als dos lligands sulfonats actius. L'entrada M26 mostra un augment de la conversió i de la regioselectivitat per el lligand **Na(*m*-TPPMS)** utilitzant el líquid iònic **BMI·CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>**. En canvi, el lligand **K(*p*-TPPMS)** presenta menor activitat quan s'utilitza aquest líquid iònic.

S'han dut a terme reciclatges del catalitzador evaporant el metanol després d'haver extret el substrat i els productes de la reacció i addicionant una nova càrrega de substrat. En cap dels experiments assajats, excepte el corresponent a l'entrada M23, s'ha obtingut conversió degut a la descomposició del catalitzador en forma de pal·ladi metàl·lic. En el cas del lligand **Na(*m*-TPPMS)**, i treballant a 60°C i 20 atm de CO, és possible obtenir, amb el catalitzador reciclat, una conversió acceptable encara que un 20% inferior a la del primer experiment.

### c) Catàlisi amb líquids iònics (sistema bifàsic)

Amb la finalitat d'evitar la descomposició de les espècies de pal·ladi degut a l'elevada concentració de metanol en el medi, s'han dut a terme reaccions bifàsiques utilitzant dissolvents orgànics immiscibles amb el líquid iònic utilitzat.

Per tal de dur a terme els experiments, en primer lloc es mescla el [Pd(OAc)<sub>2</sub>] amb el lligand i l'àcid *p*-TsOH en el líquid iònic i s'agita durant 10 min per tal d'obtenir l'espècie catalítica. Posteriorment es mescla amb el substrat, el patró intern i 0.25 ml de metanol en el dissolvent orgànic utilitzat i s'introdueix al reactor. Els resultats obtinguts amb aquests sistemes es troben indicats a la taula 4.4.

**Taula 4.4. Resultats de la metoxicarbonilació amb líquids iònics (sistema bifàsic)**

Entrada	Lligand	Dissolvent Orgànic	Conversió (%)	Quimioselectivitat (%)	Regioselectivitat (%) (L)
M29 <sup>a</sup>	<b>Na(<i>m</i>-TPPMS)</b>	Toluè	51	95	63
M30	<b>Na(<i>m</i>-TPPMS)</b>	Toluè	71	78	65
M31	<b>H(<i>o</i>-TPPMS)</b>	Toluè	-	-	-
M32	<b>Na(<i>m</i>-TPPMS)</b>	<i>n</i> -Hexà	96	88	68
M33	<b>K(<i>p</i>-TPPMS)</b>	<i>n</i> -Hexà	25	29	77

Condicions: 4.0·10<sup>-2</sup> mmol Pd(OAc)<sub>2</sub>; 8.0·10<sup>-2</sup> mmol lligand; 10.0·10<sup>-2</sup> mmol *p*-TsOH; 4.00 mmol estirè; 9 ml de dissolvent orgànic + 1 ml de BMI·NTf<sub>2</sub>; 20 bar CO; 0.25 ml metanol, 6h, 80°C.

<sup>a</sup> La reacció s'ha dut a terme a 60°C.

De la mateixa manera que en les reaccions anteriors, el lligand **H(*o*-TPPMS)** no és actiu en la metoxicarbonilació de l'estirè utilitzant aquestes noves condicions.



La conversió augmenta amb la temperatura; no obstant, la regioselectivitat no es veu alterada per la temperatura (entrades M29 i M30). És destacable que, encara que el lligand **Na(*m*-TPPMS)** presenta major activitat i selectivitat quan s'utilitza *n*-hexà com a dissolvent (entrada M32) en comparació amb l'ús de toluè (M30) o amb catàlisi monofàsica (taula 4.3, M28), el lligand **K(*p*-TPPMS)** és molt poc actiu i quimioselectiu en aquestes condicions (M33).

Les quimioselectivitats dels processos augmenten significativament amb el sistema bifàsic si es comparen amb els resultats obtinguts utilitzant la mescla líquid iònic/metanol. Això implica que l'ús del líquid iònic no és responsable dels valors obtinguts a la taula 4.3. Segurament, l'equilibri de repartiment dels productes de la reacció quan s'utilitza metanol amb el líquid iònic estigui més desplaçat cap a la fase del metanol que quan les extraccions es realitzen només entre el líquid iònic i el dissolvent orgànic. Això es traduiria en la quantificació de només una fracció dels èsters produïts pel catalitzador.

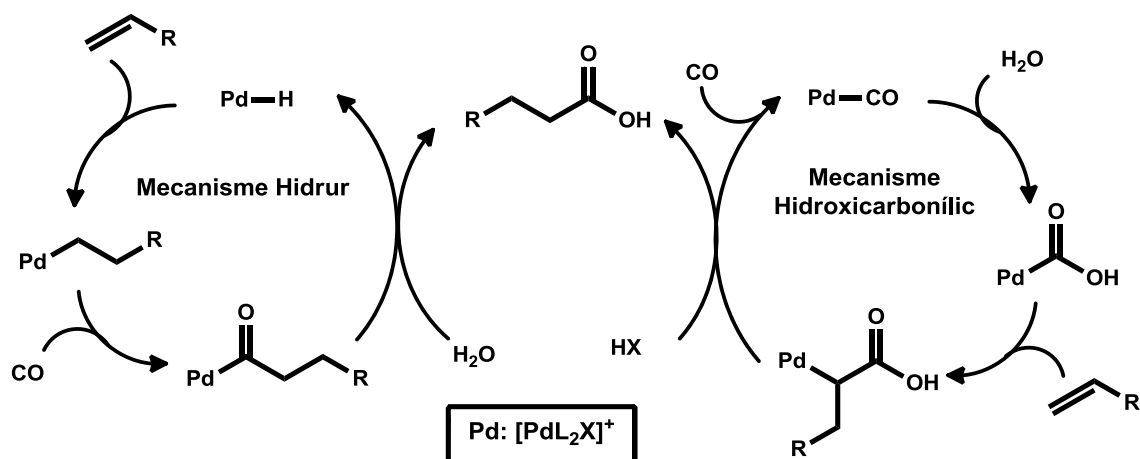
Per a tots els casos assajats, la reacció és regioselectiva cap a l'obtenció de l'èster lineal. L'ús de líquids iònics i anions poc coordinants com els tosilats afavoreixen que el cicle catalític que es doni sigui catiònic. Claver et al.<sup>12</sup> han proposat que la reacció és regioselectiva cap a l'obtenció de l'èster lineal quan la reacció transcorre a través d'un cicle catiònic. Aquesta es correspon amb els resultats obtinguts a la taula 4.4, no obstant això, les reaccions dutes a terme de forma monofàsica donen lloc al producte ramificat majoritàriament i aquestes s'han dut a terme en un medi més polar, que afavoriria encara més la formació del producte lineal.

### 4.3. HIDROXICARBONILACIÓ

#### 4.3.1. Mecanisme

Es coneixen principalment tres mecanismes per la reacció de hidroxicarbonilació d'alquens: el **mecanisme carbocatiònic** (que és el mecanisme més antic i el menys considerat actualment), el **mecanisme hidrur** i el **mecanisme hidroxicarbonílic**.<sup>26</sup> Els cicles catalítics esquematitzats dels dos darrers mecanismes es troben representats al l'esquema 4.10.

<sup>26</sup> del Rio, I.; Claver, C.; van Leeuwen, P.W.N.M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 2719.



**Esquema 4.10. Mecanisme hidrur i mecanisme hidroxycarbonílic proposats per la reacció de hidroxicarbonilació**

El **mecanisme hidrur**<sup>27</sup> s'inicia amb una espècie Pd-H que pateix la inserció de l'olefina formant la corresponent espècie Pd-alkil. A continuació s'insereix una molècula de CO formant el complex acil de pal·ladi. Finalment, l'atac nucleofílic d'una molècula d'aigua forma l'àcid carboxílic i regenera l'espècie inicial Pd-H. Aquesta darrera etapa és l'etapa determinant de la velocitat de la hidroxicarbonilació d'olefines.

És important destacar que la formació de l'espècie Pd-H es pot donar a través de l'addició oxidant d'una molècula d'àcid, per exemple HCl, sobre una espècie de Pd(0) estabilitzada per lligands CO i fosfina. Aquesta reacció es dona més favorablement amb fosfines amb caràcter bàsic ja que faciliten l'oxidació del centre metàl·lic.

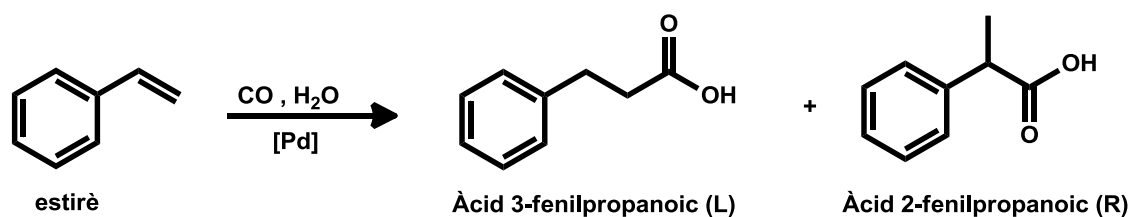
El **mecanisme hidroxycarbonílic**<sup>28</sup> s'inicia amb un carbonil metàl·lic que pateix l'atac nucleofílic de l'aigua per donar lloc a una espècie de pal·ladi carboxilada. Posteriorment, s'insereix l'olefina formant una espècie Pd-alkil que per protonòlisi allibera l'àcid carboxílic. L'espècie de pal·ladi inicial es regenera per coordinació d'un lligand CO.

#### 4.3.2. Hidroxicarbonilació amb fosfines trifluorometilades

La reacció de hidroxicarbonilació catalitzada per pal·ladi s'ha dut a terme amb algunes fosfines trifluorometilades sulfonades o neutres sintetitzades en aquest treball i s'han comparat els resultats amb els lligands anàlegs sense grups trifluorometil. El substrat escollit ha estat l'estirè del qual s'obtenen l'àcid 3-fenilpropanoic (lineal) i l'àcid 2-fenilpropanoic (ramificat), representats a l'esquema 4.11.

<sup>27</sup> Perez, P.J.; Calabrese, J.C.; Bunel, E.E., *Organometallics*, **2001**, *20*, 337.

<sup>28</sup> Fuchikami, T.; Ohishi, K.; Ojima, I., *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*, 3803.



Esquema 4.11.

Com s'ha comentat anteriorment, els sistemes catalítics en aquest tipus de reaccions comporten l'optimització d'un gran nombre de variables. Inicialment la reacció s'ha assajat utilitzant  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$  com a precursor catalític i àcid *para*-toluensulfònic com a cocatalitzador en una mescla de dissolvents, dimetoxietà i aigua. La temperatura de la reacció ha estat de 80 °C i aquesta s'ha deixat 24 hores amb una pressió de CO de 60 bar. Cal comentar que l'addició de l'estirè a la solució que conté el pal·ladi i la fosfina trenca la miscibilitat dels dissolvents formant dues fases. Els resultats obtinguts utilitzant una relació substrat/catalitzador de 400 es troben indicats a la taula 4.5.

Taula 4.5. Hidroxicarbonilació d'estirè amb fosfines sulfonades i àcid *p*-TsOH

Entrada	Lligand	Temps (h)	Conversió (%)	Quimioselectivitat (%)	Regioselectivitat (%)
HX1	<b>NaTPPMS</b>	24	96	100	70
HX2	<b>(13) PPhAr<sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup></b>	24	33	0	-
HX3	<b>(14) PAr<sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup></b>	24	28	0	-
HX4	<b>(10) PPh<sub>2</sub>Ar<sup>mF</sup></b>	24	20	0	-

Condicions: 0.10 mmol  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ , 0.20 mmol lligand, 4.00 mmol *p*-TsOH, 40 mmol estirè, 2.00 mmol *n*-dodecà, 5 ml H<sub>2</sub>O, 20 ml DME, 80°C, 60 bar CO.

La reacció amb la fosfina sulfonada **NaTPPMS** ha donat un sistema amb gairebé conversió completa i totalment regioselectiu (entrada HX1); en canvi, les fosfines trifluorometilades i sulfonades donen lloc a sistemes on no s'observen els productes àcids derivats de la reacció de hidroxicarbonilació (entrades HX2 i HX3, taula 4.5). De la mateixa manera, en els cromatogrames tampoc s'observen altres subproductes indicant que el consum de substrat observat segurament és degut a processos de polimerització de l'estirè que donen lloc a productes amb elevat pes molecular, indetectables per cromatografia de gasos convencional. El caràcter  $\pi$ -àcid d'aquestes fosfines fa que disminueixi la densitat electrònica del centre metàl·lic a través de la retrodonació. Aquest fet dificultaria l'addició oxidant del cocatalitzador àcid per formar l'espècie activa Pd-H, impeding l'avanç de la reacció.

La mateixa reacció s'ha assajat amb la fosfina neutra **PPh<sub>2</sub>Ar<sup>mF</sup> (10)**, precursora de les fosfines sulfonades assajades, però els resultats obtinguts són pràcticament equivalents als obtinguts amb les fosfines sulfonades (entrada HX4, taula 4.5). A més, en aquest cas, s'observa pal·ladi metàl·lic a la fase aquosa ja que les espècies de pal·ladi que es dissolguin en aigua no són estabilitzades per lligands fosfina.

Per tal de facilitar el procés d'addició oxidant s'ha assajat la reacció utilitzant un àcid més fort com a cocatalitzador, l'àcid clorhídric, i utilitzant més equivalents d'aquest. Els resultats obtinguts es troben indicats a la taula 4.6.

**Taula 4.6. Hidroxicarbonilació d'estirè amb fosfines sulfonades i HCl**

Entrada	Lligand	Temps (h)	Conversió (%)	Quimioselectivitat (%)	Regioselectivitat (%)
HX6 (8) <sup>a</sup>	<b>NaTPPMS</b>	24	30	15	58
HX7 (9)	<b>NaTPPMS</b>	24	44	32	85
HX8 (11)	<b>Na<sub>2</sub>TPPDS</b>	24	25	15	75
HX9 (10)	<b>(13) PPhAr<sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup></b>	24	29	20	100

Condicions: 0.05 mmol [Pd(OAc)<sub>2</sub>], 0.20 mmol lligand, 50 mmol estirè, 2.50 mmol HCl (220 µl HCl 35%), 2.00 mmol *n*-dodecà, 5 ml H<sub>2</sub>O, 15 ml DME, 80°C, 60 bar CO.  
<sup>a</sup> 1.20 mmol HCl (106 µl HCl 35%)

Un excés de cocatalitzador àcid augmenta tant la conversió com la quimioselectivitat del procés (entrades HX6 i HX7, taula 4.6). Tot i així, en tots els experiments assajats s'han obtingut valors de quimioselectivitat inferiors al 35%. La reacció és lenta i la temperatura i els temps llargs de reacció afavoreixen els processos de polimerització de l'estirè.

Cal destacar que utilitzant HCl com a cocatalitzador, la fosfina trifluorometilada **PPhAr<sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (13)** dona lloc a sistemes actius en la reacció de hidroxicarbonilació, contràriament al que passava amb àcid *para*-toluensulfònic. A més, la reacció és completament regioselectiva cap a la formació de l'àcid ramificat. Tot i així, la baixa quimioselectivitat del procés fa que l'obtenció de l'àcid 2-fenilpropanoic utilitzant aquestes condicions no sigui viable.

#### 4.4. CONCLUSIONS

En aquest capítol s'ha explorat l'ús de fosfines trifluorometilades i sulfonades en les reaccions de carbonilació de metoxycarbonilació i hidroxicarbonilació d'alquens.

Els nous complexos de pal·ladi amb el lligand **Ph<sub>2</sub>PNHpy** i fosfines monodentades neutres amb diferents característiques electròniques, han donat lloc a sistemes actius de la metoxycarbonilació d'estirè. Tot i que les conversions obtingudes amb les fosfines trifluorometilades neutres sintetitzades al treball no han superat les conversions

obtingudes amb la **PPh<sub>3</sub>**, les regioselectivitats cap a l'obtenció del producte ramificat han estat en tots els casos superiors al 98%, millorant els resultats que s'obtenen per la resta de lligands neutres assajats.

S'han obtingut conversions moderades en la reacció de metoxycarbonilació d'estirè utilitzant les fosfines sulfonades sense grups trifluorometil **K(p-TPPMS)** i **Na(m-TPPMS)**. La fosfina **H(o-TPPMS)** no ha donat reacció, degut a la formació d'un complex inactiu. L'ús de líquids iònics com a co-dissolvents, permet dur a terme algun experiment de reciclatge del catalitzador, tot i que s'han obtinguts conversions inferiors degut a la descomposició parcial del catalitzador en forma de Pd metàl·lic. Cal destacar que en tots els sistemes homogenis assajats s'ha obtingut majoritàriament l'isòmer ramificat, mentre que els sistemes bifàsics tenen preferència per la formació de l'isòmer lineal.

Per últim cal destacar que les fosfines trifluorometilades i sulfonades només són actives en la reacció de hidroxicarbonilació d'estirè quan s'utilitza un cocatalitzador àcid fort, com per exemple HCl. Possiblement, el caràcter àcid de les fosfines dificulten la formació de l'espècie activa Pd-H via addició oxidant. Tot i utilitzar àcids forts, els sistemes assajats són molt poc quimioselectius, encara que l'ús de la fosfina trifluorometilada i sulfonada **PPhAr<sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (13)** permet l'obtenció de l'àcid ramificat de forma totalment regioselectiva.



# **III. RESULTATS I DISCUSSIÓ**

---

## **CAPÍTOL 5**

**Reduccions catalítiques.**

**Hidrogenació i Transferència d'hidrogen**

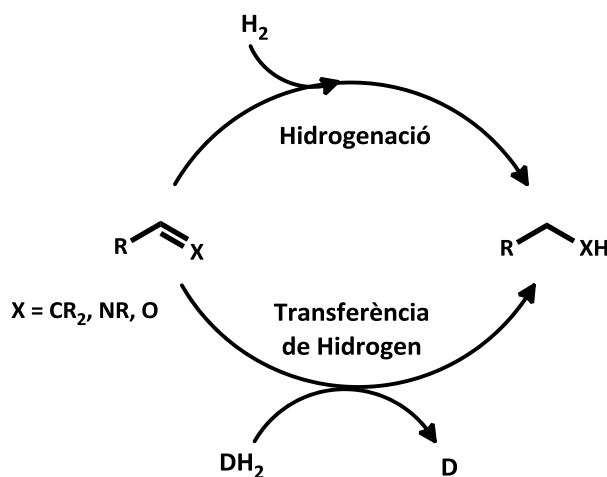




## 5. REDUCCIONS CATALÍTIQUES: HIDROGENACIÓ I TRANSFERÈNCIA D'HIDROGEN

### 5.1. INTRODUCCIÓ

Les reaccions de reducció catalítiques de dobles enllaços consisteixen en l'addició de dos àtoms d'hidrogen a un substrat insaturat. Aquestes reaccions estan catalitzades gairebé sempre per metalls de transició, ja sigui en forma de metall, normalment dispers sobre un suport (catàlisi heterogènia) o d'un complex d'aquest metalls (catàlisi homogènia). Si la font d'hidrogen és hidrogen molecular, la reacciona s'anomena hidrogenació, mentre que si l'hidrogen que s'addiciona al substrat prové d'una altra molècula, que actua com un donador d'hidrogen ( $DH_2$ ), les reaccions es denominen transferències d'hidrogen, esquema 5.1.

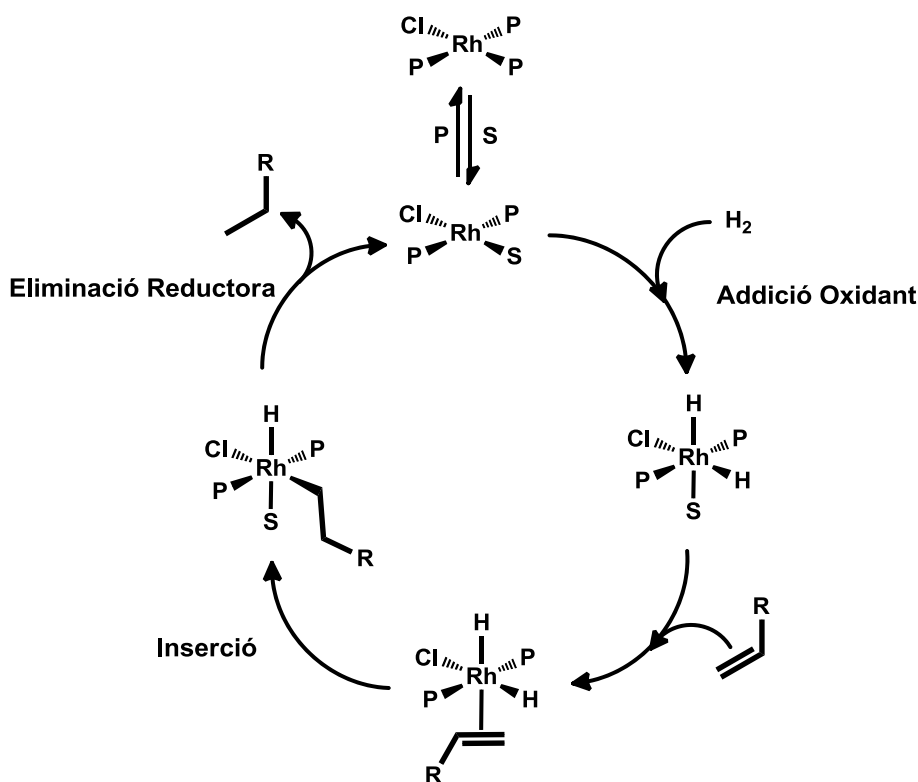


Esquema 5.1.

La primera reacció de hidrogenació catalítica en fase homogènia d'alquens va ser desenvolupada al 1965 per Wilkinson i col·laboradors, quan va observar que el complex  $[RhCl(PPh_3)_3]$  era capaç d'hidrogenar alquens a temperatura i pressió atmosfèrica.<sup>1</sup> La principal avantatge d'aquest catalitzador respecte als catalitzadors clàssics heterogenis

<sup>1</sup> Osborn, J.A.; Jardine, F.H.; Young, J.F.; Wilkinson, G., *J. Chem. Soc. A.*, **1966**, 1711.

(Pt finament dividit, níquel Raney, etc.) és la seva elevada quimioselectivitat vers els alquens, deixant intacta qualsevol altra tipus de insaturació i, també, el fet de que les velocitats de hidrogenació de dobles enllaços diferentment substituïts són també molt diferents en els processos homogenis, és a dir, milloren la regioselectivitat del procés. El mecanisme més acceptat per aquest catalitzador, en dissolvents coordinants, que són els habitualment emprats en aquest cas, va ser investigat per Halpern mitjançant estudis cinètics i espectroscòpics i és el que es mostra a l'esquema 5.2.<sup>2</sup> La reacció transcorre a través d'un mecanisme dissociatiu, en el que es genera una espècie formalment de 14 electrons després de la dissociació d'un lligand fosfina, encara que en realitat es tracta probablement d'un compost pla quadrat de 16 electrons amb una molècula de dissolvent coordinada. A continuació es dona l'addició oxidant de l'hidrogen, que dona lloc a una espècie de Rh(III) de 18 electrons i, posteriorment té lloc la coordinació del substrat. L'etapa lenta de la reacció és la inserció de l'alquè en l'enllaç Rh-H per formar l'espècie Rh-alquil. Finalment es dona l'eliminació reductora de l'alca regenerant l'espècie de Rh(I) de 16 electrons.

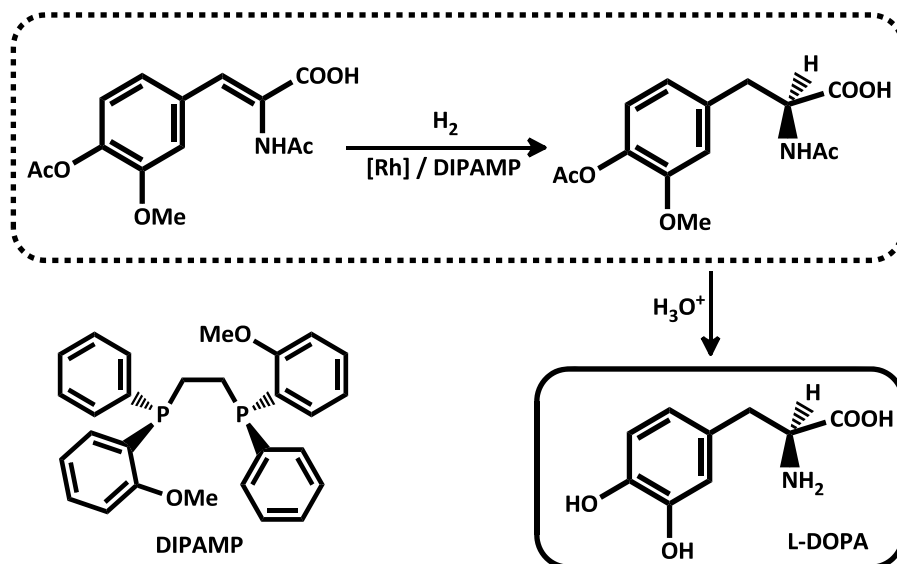


Esquema 5.2.

Amb posterioritat al catalitzador de Wilkinson s'han desenvolupat altres catalitzadors homogenis que han resultat ser més actius que aquell. Entre els altres catalitzadors es troben els complexos catiónics de rodi tipus  $[\text{Rh}(\text{diè})(\text{PR}_3)_2]^+$  desenvolupats per Schrock

<sup>2</sup> Halpern, J.; Wong, C.S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 629.

i Osborn.<sup>3</sup> Els complexos corresponents amb difosfines (P2),  $[\text{Rh}(\text{diè})(\text{P}2)]^+$ , varen ser una contribució essencial per desenvolupar posteriorment les versions quirals d'aquests, usant difosfines quirals. En una contribució que es considerada una fita dins de la catàlisi homogènia, W. Knowles va desenvolupar per l'empresa Monsanto una ruta sintètica per a preparar la L-DOPA, un fàrmac homoquiral pel tractament del Parkinson, que comporta una hidrogenació catalítica enantioselectiva, esquema 5.3.



Esquema 5.3.

El treball de Knowles va ser reconegut amb la concessió del Premi Nobel de Química l'any 2001, un premi que va compartir amb R. Noyori i B. Sharpless, tots ells investigadors destacats en l'àmbit de la catàlisi enantioselectiva.

Un altre tipus de catalitzadors molt actius en la hidrogenació d'alquens són els complexos d'iridi tipus  $[\text{Ir}(\text{diè})(\text{py})(\text{PPh}_3)]^+$ , descrit per Crabtree,<sup>4,5</sup> i del qual Pfaltz ha fet també algunes versions quirals emprades en la hidrogenació enantioselectiva d'alquens substituïts sense grups coordinants.<sup>6</sup>

<sup>3</sup> Schrock, R.R.; Osborn, J.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 2134.

<sup>4</sup> Crabtree, R.H.; Felkin, H.; Morris, G.E., *J. Organomet. Chem.*, **1977**, 141, 205.

<sup>5</sup> Crabtree, R., *Acc. Chem. Res.*, **1979**, 12, 331.

<sup>6</sup> Lightfoot, A.; Schnider, P.; Pfaltz, A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 2897.

## 5.2. HIDROGENACIÓ CATALÍTICA D'ALQUENS AMB FOSFINES SULFONADES

### 5.2.1. Antecedents

La hidrogenació d'alquens catalitzada per rodi també ha estat estudiada en fase aquosa, o en mescles bifàsiques dissolvent orgànic – aigua, amb fosfines sulfonades.<sup>7,8,9,10</sup> Joó i col·laboradors van demostrar que la reacció del complex de rodi anàleg al catalitzador de Wilkinson, però amb la trifenilfosfina monosulfonada ( $\text{Na}_3[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-))_3]$ ) amb hidrogen, en dissolució aquosa, no donava lloc al complex cloro dihidruir observat amb el catalitzador de Wilkinson, sinó que s'obtenia una espècie monohidruir amb tres fosfines coordinades,  $\text{Na}_3[\text{RhH}(\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-))_3]$ .<sup>11</sup> Això ha de comportar un canvi en el mecanisme de la reacció respecte al descrit anteriorment per Halpern pel complex neutre  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ .

És important comentar que la quimioselectivitat de la reacció depèn de manera molt significativa del metall que s'utilitzi com a catalitzador. Així, els catalitzadors de rodi amb fosfines sulfonades hidrogenen preferentment alquens, mentre que s'han descrit catalitzadors de ruteni hidrosolubles que hidrogenen selectivament els grups carbonílics.<sup>12,13</sup>

Durant la realització d'aquest treball, Bakos i col·laboradors van desenvolupar una metodologia per la hidrogenació de l'olefina de l'aldehid cinàmic utilitzant la fosfina trifluorometilada i sulfonada representada a la figura 5.1,<sup>14</sup> comentada al capítol d'Objectius i Antecedents del treball.

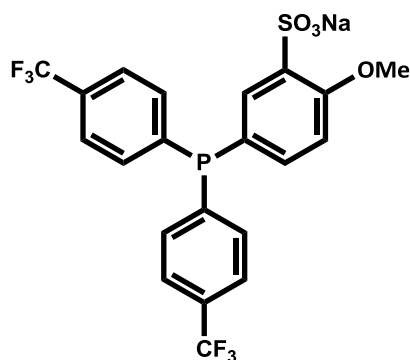


Figura 5.1. Fosfina sulfonada i trifluorometilada sintetitzada per Bakos

<sup>7</sup> Nomura, K., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1998**, 130, 1.

<sup>8</sup> Mika, L.T.; Orha, L.; Farkas, N.; Horváth, I.T., *Organometallics*, **2009**, 28, 1593.

<sup>9</sup> Nuithitikul, K.; Winterbottom, M., *Catal. Today*, **2007**, 128, 74.

<sup>10</sup> Baricelli, P.J.; Ascanio, T.; Lujano, E.; Melean, L.G.; Borsiak, M.; López-Linares, F.; Bastidas, L.J.; Rosales, M., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**, 278, 107.

<sup>11</sup> Joó, F.; Csiba, P.; Bényei, A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1602.

<sup>12</sup> Andriollo, A.; Carrasquel, J.; Mariño, J.; López, F.A.; Páez, D.E.; Rojas, I.; Valencia, N., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, 116, 157.

<sup>13</sup> Tukacs, J.M.; Király, D.; Strádi, A.; Novodarszki, G.; Eke, Z.; Dibó, G.; Kégl, T.; Mika, L.T., *Green Chem.*, **2012**, 14, 2057.

<sup>14</sup> Gulyás, H.; Bacsik, Z.; Szöllosy, Á.; Bakos, J., *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, 348, 1306.

El sistema catalític està basat en un complex de rodi catiònic format *in situ* a partir del precursor  $[\text{Rh}(\text{NBD})_2]\text{BF}_4$  amb 5 equivalents de fosfina sulfonada en un sistema monofàsic de metanol. Els resultats mostren un efecte positiu dels grups trifluorometil en l’activitat de la hidrogenació de l’olefina de l’aldehyd cinàmic (taula 5.1). Així, encara que el grup electrodonador metoxi, imprescindible per tal d’obtenir la fosfina trifluorometilada sulfonada en les condicions descrites a l’article, provoca la disminució de l’activitat catalítica, els grups trifluorometil augmenten l’activitat de la hidrogenació si es comparen els resultats amb els obtinguts amb la **NaTPPMS**.

Taula 5.1. Resultats de la hidrogenació de l’aldehyd cinàmic obtinguts per Bakos

Lligand			
Conversió (%)	12	76	< 4
Condicions: 0.02 mmol $[\text{Rh}(\text{NBD})_2]\text{BF}_4$ , 0.10 mmol de fosfina sulfonada, 4 ml de MeOH, 0.02 mmol de NaOH, 4 mmol de substrat, 20 bar de $\text{H}_2$ , temperatura ambient, 40 minuts			

Donat que les fosfines trifluorometilades i sulfonades sintetitzades en el present treball no incorporen grups electrodonadors metoxi en la seva estructura com la fosfina de Bakos, caldria esperar una major activitat pels catalitzadors formats a partir d’aquestes que pels descrits per Bakos i col·laboradors.

### 5.2.2. Hidrogenació amb fosfines sulfonades

La reacció de hidrogenació amb les fosfines sulfonades i trifluorometilades sintetitzades al treball s’ha dut a terme, en primer lloc, seguint la metodologia descrita per Bakos. Únicament s’ha variat el precursor catalític per  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ , encara que en principi el canvi de diè del precursor catalític no hauria de modificar significativament els resultats obtinguts. A la següent taula es troben indicats els resultats obtinguts utilitzant les fosfines monosulfonades  $\text{PAr}_2^{\text{OF}}\text{Ar}^{\text{S}}$  (21),  $\text{PAr}_2^{\text{PF}}\text{Ar}^{\text{S}}$  (18) i **NaTPPMS**.

Taula 5.2. Hidrogenació de l'aldehid cinàmic

Entada	Lligand	Temps (min)	Conversió (%)	Quimioselectivitat (%)	TON <sup>a</sup>
HID1	<b>NaTPPMS</b>	40	13	100	26
HID2	<b>PAR<sub>2</sub><sup>oF</sup>Ar<sup>S</sup> (21)</b>	40	4	42	3
HID3	<b>PAR<sub>2</sub><sup>pF</sup>Ar<sup>S</sup> (18)</b>	40	19	100	38

Condicions: 0.02 mmol [Rh(NBD)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, 0.10 mmol de fosfina sulfonada, 4 ml de MeOH, 0.02 mmol de NaOH, 4 mmol de substrat, 20 bar de H<sub>2</sub>, temperatura ambient, 40 minuts  
<sup>a</sup> TON del producte de hidrogenació (3-fenilpropanal)

Els resultats obtinguts no són coherents amb els resultats de Bakos. La fosfina **NaTPPMS** dóna resultats comparables, no obstant quan s'utilitza la fosfina **PAR<sub>2</sub><sup>pF</sup>Ar<sup>S</sup> (18)**, anàloga a la descrita per Bakos, però sense el grup electrodonador metoxi, s'obté tan sols una conversió del 19%, molt inferior del que caldria esperar. La fosfina *orto* trifluorometilada dóna lloc a un sistema molt poc actiu i poc quimioselectiu (entrada HID2, taula 5.2), donant lloc, majoritàriament, a la formació del diacetal de l'aldehid.

A partir dels resultats obtinguts, s'han dut a terme diferents optimitzacions del sistema catalític per tal d'obtenir millor activitat. En primer lloc, es va optimitzar la relació fosfina/rodi amb el lligand **NaTPPMS**, obtenint-se els resultats indicats a la taula 5.3. Les reaccions s'han deixat evolucionar després dels 40 minuts per comprovar si el catalitzador continua sent actiu passat aquest temps.

Taula 5.3. Optimització de la relació fosfina/rodi

Entrada	[NaTPPMS]/[Rh]	Temps (h)	Conversió (%)	Quimioselectivitat (%)	TON <sup>a</sup>
HID4	5	0.7	13	100	26
		1	31	100	62
		4	99	100	198
HID5	3	0.7	6	100	12
		1	8	100	16
		4	28	100	56

Condicions: 0.02 mmol [Rh(NBD)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, 4 ml de MeOH, 0.02 mmol de NaOH, 4 mmol de substrat, 20 bar de H<sub>2</sub>, 25°C.  
<sup>a</sup> TON del producte de hidrogenació (3-fenilpropanal)

Els resultats de la taula 5.3 demostren que els sistemes continuen sent actius després dels primers 40 minuts i, utilitzant 5 equivalents de fosfina, s'obté conversió completa després de 4 hores de reacció. L'ús d'una relació de fosfina/rodi de 3 disminueix molt l'activitat del sistema, obtenint-se tan sols el 28% de conversió després de 4 hores.

La reacció s'ha assajat utilitzant altres condicions per tal de millorar els resultats obtinguts anteriorment. Entre aquestes modificacions s'ha disminuït la quantitat de precursor catalític per minimitzar la quantitat de lligand utilitzat en cada cas. Les

modificacions dutes a terme així com els resultats obtinguts, utilitzant la **NaTPPMS** com a lligand model, es troben indicat a la taula 5.4.

**Taula 5.4. Optimització de les condicions catalítiques de la hidrogenació de l'aldehid cinàmic**

Entrada	[NaTPPMS]/ [Rh]	[NaOH]/ [Rh]	Volum MeOH (ml)	Temps (h)	Conversió (%)	Quimioselectivitat (%)	TON <sup>a</sup>
HID6	5	1	7	4	6	71	40
				7	10	69	70
HID7	20	1	7	4	9	77	70
				7	17	79	130
				22	57	86	490
HID8	5	1	2	4	8	53	43
				7	15	39	60
				22	53	52	280
HID9	5	-	7	4	48	2	10
				7	68	2	17

Condicions:  $5 \cdot 10^{-3}$  mmol  $[\text{Rh}(\text{NBD})_2]\text{BF}_4$ , 5 mmol de substrat, 20 bar de  $\text{H}_2$ , 25°C.

<sup>a</sup> TON del producte de hidrogenació (3-fenilpropanal)

Les condicions catalítiques assajades que proporcionen millors resultats es donen quan s'utilitzen 20 equivalents de lligand respecte el precursor catalític, obtenint un TON de 490 en el producte de hidrogenació després de 22 hores de reacció (entrada HID7, taula 5.4). La selectivitat de la reacció està clarament afectada per la base present. Així, en absència de base es forma gairebé únicament un subproducte que correspon al diacetal de l'aldehid, identificat mitjançant GC-Masses (entrada HID9, taula 5.4). Clàssicament la formació d'acetals es realitza en medi àcid, per això l'addició de la base en la reacció catalítica contraresta l'efecte d'àcid de Lewis que té el propi catalitzador.

Per tal de comprovar que la reducció catalítica investigada és una hidrogenació i no d'una transferència d'hidrogen del metanol a l'aldehid, s'ha dut a terme una reacció catalítica en absència d'hidrogen. En aquest cas no s'ha observat cap producte de hidrogenació i només s'ha observat l'aparició del diacetal després de temps llargs de reacció, confirmant que les reaccions anteriors són realment hidrogenacions.

Els resultats obtinguts en les optimitzacions descrites anteriorment no milloren els resultats obtinguts amb les condicions descrites per Bakos. Per aquesta raó, s'han utilitzat aquelles condicions per tal de comparar els diferents lligands. Donat que la reacció donava conversió completa al cap de 4 hores (entrada HID4, taula 5.3), s'ha augmentat la quantitat de substrat fins a 10 mmol per tal de poder comparar millor l'efecte dels lligands en l'activitat de la reacció. Els resultats obtinguts es troben recollits a la taula 5.5.

Els lligands sulfonats que no presenten grups trifluorometil, **NaTPPMS** i **Na<sub>2</sub>TPPDS**, mostren pràcticament els mateixos resultats. Després de 8 hores de reacció s'obtenen uns valors de TON d'aproximadament 180 en el producte de hidrogenació (entrades HID10 i HID11, taula 5.5). Aquests valors són superiors als obtinguts amb els lligands

trifluorometilats, tot i que el lligand  $\text{PAr}_2^{\text{pF}}\text{Ar}^{\text{S}}$  (**18**) dóna lloc a sistemes amb resultats gairebé iguals (entrada HID14).

El lligand  $\text{PAr}_2^{\text{oF}}\text{Ar}^{\text{S}}$  (**21**) dóna lloc a sistemes molt poc actius i quimioselectius (entrada HID13, taula 5.5). Així, el sistema catalític que incorpora aquest lligand només és capaç de donar 6 voltes la primera hora de reacció. Posteriorment, el consum de substrat és a favor de la formació del diacetal, una tendència que ja s'havia observat amb aquest lligand en els resultats de la taula 5.2.

**Taula 5.5. Hidrogenació de l'aldehid cinàmic amb fosfines sulfonades**

Entrada	Lligand	Temps (h)	Conversió (%)	Quimioselectivitat (%)	TON <sup>a</sup>
HID10	<b>NaTPPMS</b>	1	6	91	27
		2	11	91	50
		4	22	92	101
		6	33	91	150
		8	40	91	182
HID11	<b>Na<sub>2</sub>TPPDS</b>	1	7	86	30
		2	12	86	52
		4	23	83	95
		6	32	82	131
		8	43	84	181
HID12	<b>PAr<sub>2</sub><sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (15)</b>	1	2	73	7
		2	6	80	24
		4	10	74	37
		6	15	74	56
		8	23	75	86
HID13	<b>PAr<sub>2</sub><sup>oF</sup>Ar<sup>S</sup> (21)</b>	1	3	43	6
		2	5	22	6
		4	8	16	6
		6	12	12	7
		8	17	10	8
HID14	<b>PAr<sub>2</sub><sup>pF</sup>Ar<sup>S</sup> (18)</b>	1	5	83	21
		2	10	85	43
		4	21	86	90
		6	31	85	132
		8	40	85	170

Condicions:  $2 \cdot 10^{-2}$  mmol  $[\text{Rh}(\text{NBD})_2]\text{BF}_4$ ,  $10 \cdot 10^{-2}$  mmol de fosfina,  $2 \cdot 10^{-2}$  mmol NaOH, 10 mmol d'aldehid cinàmic, 20 bar de  $\text{H}_2$ , 25°C, 4 ml de MeOH.  
<sup>a</sup> TON del producte de hidrogenació (3-fenilpropanal)

Tot i l'efecte accelerador dels grups trifluorometils en l'estructura dels lligands descrit per Bakos en la reacció de hidrogenació de l'aldehid cinàmic, els resultats obtinguts en aquest treball semblen contradir aquest efecte. En el nostre cas, tot i tenir fosfines sulfonades amb un caràcter  $\pi$ -àcid més marcat, els millors resultats s'han obtingut amb el lligand sense grups trifluorometil **NaTPPMS**. Cal comentar, però, que a la bibliografia s'han descrit hidrogenacions catalítiques que es veuen accelerades per fosfines sulfonades amb substituents electrodonadors,<sup>8,13</sup> que serien coherents amb els resultats obtinguts en aquest treball, i serien inconsistents amb el treball de Bakos.



### 5.3. TRANSFERÈNCIA D'HIDROGEN

#### 5.3.1. Mecanisme i antecedents

Com s'ha comentat a la introducció del capítol, la transferència d'hidrogen consisteix en la transferència de dos àtoms d'hidrogen des d'una molècula donadora a un substrat insaturat. Les molècules donadores més habituals són l'àcid fòrmic o l'isopropanol que, en presència de base, donen lloc a hidrurs metàl·lics i CO<sub>2</sub> o acetona, respectivament.

En el cas de la reducció de carbonils, la reacció de transferència d'hidrogen catalitzada per metalls de transició suposa un avantatge respecte a la reducció mitjançant hidrurs metàl·lics estequiomètrics, pel que fa als costos de reactius i la producció de residus. No obstant, cal comentar que la transferència d'hidrogen és pitjor, en termes d'economia atòmica, que la reacció de hidrogenació ja que, per exemple, quan l'agent donador d'hidrogen és un alcohol secundari, per cada mol de substrat reduït es genera un mol de cetona com a subproducte.

Els catalitzadors més emprats en les reaccions de transferència d'hidrogen d'alcohols a cetones són de Ru, Ir i Rh. En l'esquema 5.4 es troba representat el mecanisme de la reacció catalitzada per complexos de rodi a partir de l'espècie dimèrica [RhCl(COD)]<sub>2</sub>, que, en presència de base, alcohol i fosfina, dóna lloc a una espècie [Rh(COD)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Aquesta reacciona amb els anions isopropanoat generats en el medi per la presència de la base.<sup>15,16</sup> En un primer pas del cicle, els lligands isopropanoat pateixen una β-eliminació donant lloc a espècies Rh-H, a les quals es coordina el substrat carbonílic. L'activació del grup carbonil pel rodi afavoreix l'atac de l'hidrur al carboni electrofílic. Finalment l'isopropanol desplaça l'alcohol producte de la reacció, regenerant l'espècie inicial del cicle.<sup>17,18</sup>

A la bibliografia es troben diferents publicacions que utilitzen lligands nitrogenats sulfonats<sup>19,20,21</sup> o fosfines sulfonades<sup>22</sup> per tal de poder dur a terme la reaccions de transferència d'hidrogen d'alcohols a cetones en medi aquós.

<sup>15</sup> Fernandez, M.J.; Esteruelas, M.A.; Covarrubias, M.; Oro, L.A., *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 316, 343.

<sup>16</sup> Oro, L.A., "Hidrogenación Homogénea" a *Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea*, Oro, L. A.; Sola, E., Zaragoza, 2ª ed., **2000**, ISBN 84-95480-09-03.

<sup>17</sup> Samec, J.S.M.; Bäckvall, J.-E.; Andersson, P.G.; Brandt, P., *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35, 237.

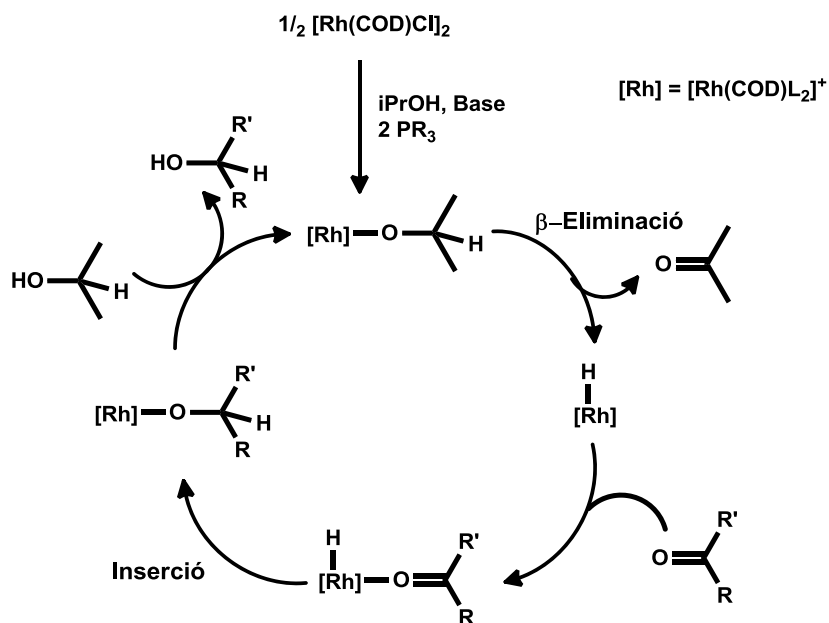
<sup>18</sup> Guiral, V.; Delbecq, F.; Sautet, P., *Organometallics*, **2000**, 19, 1589.

<sup>19</sup> Bubert, C.; Blacker, J.; Brown, S.M.; Crosby, J.; Fitzjohn, S.; Muxworthy, J.P.; Thorpe, T.; Williams, J.M.J., *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 4037.

<sup>20</sup> Thorpe, T.; Blacker, J.; Brown, S.M.; Bubert, C.; Crosby, J.; Fitzjohn, S.; Muxworthy, J.P.; Williams, J.M.J., *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 4041.

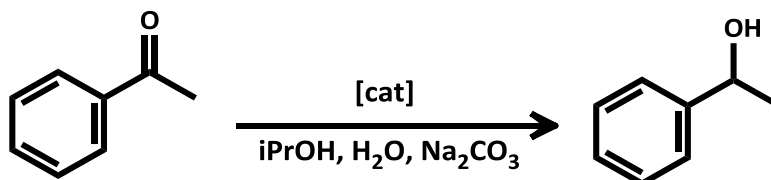
<sup>21</sup> Rhyoo, H.Y.; Park, H.-J.; Suh, W.H.; Chung, W.K., *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 269.

<sup>22</sup> Ajjou, A.N.; Pinet, J.L., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 214, 203.



### 5.3.2. Transferència d'hidrogen amb fosfines sulfonades

Per tal d'avaluar els lligands sulfonats sintetitzats al treball en la reacció de transferència d'hidrogen, s'ha assajat la reducció de l'acetofenona utilitzant isopropanol com a donador de hidrogen utilitzant les condicions catalítiques descrites per Ajjou.<sup>22</sup> (esquema 5.5).



En la publicació d'Ajjou utilitzen un sistema format per  $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$  i 15 equivalents del lligand trisulfonat **Na<sub>3</sub>TPPTS**, per dur a terme reduccions de diferents aldehids i cetones. Aquest sistema, a més d'obtenir conversions elevades, permet dur a terme reaccions de reciclatge després d'extreure els substrats i els productes de la reacció mitjançant èter dietílic.

En primer lloc es van avaluar diferents precursors metàl·lics per tal de determinar la seva activitat utilitzant **NaTPPMS** com a lligand model. En aquests primers experiments s'han utilitzat 10 equivalents de lligand i 100 equivalents de carbonat de sodi, en 5 ml d'aigua i 5 ml d'isopropanol. La reacció s'ha dut a terme a 100°C. Els resultats obtinguts s'han determinat mitjançant cromatografia de gasos, a partir d'extraccions amb èter dietílic dutes a terme a diferents temps de reacció. Donada la polaritat dels substrats i

dels productes de la reacció, l'anàlisi cromatogràfic s'ha dut a terme utilitzant una columna semicapil·lar polar.

Els resultats obtinguts amb els diferents precursors catalítics es troben recollits a la taula 5.6, en la que es pot observar com només el precursor catalític  $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$  proporciona un sistema actiu en la reducció de l'acetofenona per transferència d'hidrogen, obtenint un 86 % de conversió en 4 hores (entrada TH1, taula 5.6). El complex de ruteni tan sols converteix el 2% del substrat en 4 hores, mentre que els complexos  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  i  $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$  no són catalitzadors actius en aquestes condicions.

**Taula 5.6. Transferència d'hidrogen utilitzant diferents precursors metàl·lics**

Entrada	Precursor catalític	Temps (h)	Conversió (%)	TON	TOF ( $\text{h}^{-1}$ )
TH1	$[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$	1	49	245	245
		2	73	365	183
		3	83	415	140
		4	86	430	108
TH2	$[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$	1	0	-	-
		2	0	-	-
		3	0	-	-
		4	0	-	-
TH3	$[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$	1	0	-	-
		2	0	-	-
		3	0	-	-
		4	0	-	-
TH4	$[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$	1	0	-	-
		2	0	-	-
		3	0	-	-
		4	2	10	3

Condicions: 0.01 mmol metall, 0.10 mmol NaTPPMS, 1.00 mmol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 5 mmol acetofenona, 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 5 ml isopropanol,  $100^\circ\text{C}$ .

Un cop escollit el precursor catalític de la reacció, que correspon al complex amb millor activitat en la publicació d'Ajjou, s'han optimitzat altres variables de la reacció com la quantitat de base, fosfina i substrat utilitzada en cada cas. A més s'ha augmentat la relació substrat/catalitzador a 1000. A la taula 5.7 es troben els resultats més significatius de les optimitzacions dutes a terme. S'observa que la reacció sense base dóna una conversió molt baixa (entrada TH10) i la reacció sense fosfina és totalment inactiva (entrada TH11). Encara que la presència de base i de lligand és imprescindible, la relació d'aquestes respecte el catalitzador no sembla influir excessivament en l'activitat del sistema. Els valors de TON i de TOF obtinguts a les 5 primeres entrades de la taula 5.7, on la relació de base s'ha variat de 50 a 200 equivalents i la relació de fosfina de 5 a 20 equivalents respecte el metall, no varia significativament. Cal afegir, però, que en algunes reaccions en les quals s'han utilitzat 5 equivalents de lligand s'ha

observat la formació de rodi metàl·lic degut a la descomposició del catalitzador, un fet que òbviament impedeix el reciclatge del catalitzador.

**Taula 5.7. Optimització de les condicions de la reacció de transferència d'hidrogen**

Entrada	mmol Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ([base]/[cat])	mmol NaTPPMS ([NaTPPMS]/[cat])	Temps (h)	Conversió (%)	TON	TOF (h <sup>-1</sup> )
TH5	1.00 (100)	0.10 (10)	1	45	450	450
			2	69	690	345
			3	78	780	260
			4	81	810	203
TH6	0.50 (50)	0.05 (5)	1	38	380	380
			2	69	690	345
			3	79	790	263
			4	79	790	198
TH7	0.50 (50)	0.20 (20)	1	41	410	410
			2	63	630	315
			3	74	740	247
			4	82	820	205
TH8	2.00 (200)	0.05 (5)	1	44	440	440
			2	70	700	350
			3	79	790	263
			4	81	810	203
TH9	2.00 (200)	0.20 (20)	1	38	380	380
			2	61	610	305
			3	72	720	240
			4	77	770	193
TH10 (11)	0 (0)	0.05 (5)	1	5	50	50
			2	5	50	25
			3	6	60	20
			4	7	70	18
TH11 (12)	0.50 (50)	0 (0)	1	0	-	-
			2	0	-	-
			3	0	-	-
			4	0	-	-
TH12 <sup>a</sup>	0.50 (50)	0.10 (10)	1	34	680	680
			2	54	1080	540
			3	62	1240	413
			4	67	1340	335
TH12 <sup>b</sup>	0.50 (50)	0.10 (10)	1	4	80	80
			2	7	140	70
			3	11	220	73
			4	14	280	70

Condicions: 0.01 mmol Rh com [RhCl(COD)]<sub>2</sub>, 10 mmol acetofenona, 5 ml H<sub>2</sub>O, 5 ml isopropanol, reflux.  
<sup>a</sup> 20 mmol acetofenona. Relació [substrat]/[cat] = 2000  
<sup>b</sup> Reacció de reciclatge.

La reacció també s'ha assajat utilitzant una relació de substrat respecte el catalitzador de 2000 (entrada TH12, taula 5.7), obtenint uns valors de TON i de TOF elevats. L'excés de substrat utilitzat fa que es formin dues fases a l'inici de la reacció, tot i que al final s'observa una única fase degut a la polaritat del producte format. Els substrats i els productes s'han extret mitjançant èter dietílic i s'ha provat de dur a terme una reacció de reciclatge addicionant una nova càrrega de substrat a la dissolució aquosa. La conversió assolida en aquesta segona reacció és molt més baixa que en el primer experiment

(entrada TH12b, taula 5.7), encara que no s'ha observat descomposició del catalitzador al final de la primera reacció.

Tot i que l'experiment de reciclatge no ha proporcionat conversions elevades, la reacció de transferència d'hidrogen s'ha dut a terme utilitzant diferents lligands sulfonats i trifluorometilats sintetitzats al treball per tal d'avaluar l'efecte dels grups electroacceptors en l'activitat dels processos. Degut a l'estabilitat de les fosfines front l'oxidació, les reaccions s'han dut a terme utilitzant tan sols 5 equivalents de lligand respecte el rodi. Els resultats obtinguts, utilitzant una relació de substrat/catalitzador de 1000, es troben resumits a la taula 5.8.

**Taula 5.8. Transferència d'hidrogen de l'acetofenona amb diferents lligands sulfonats**

Reacció	Lligand	Temps (h)	Conversió (%)	TON	TOF (h <sup>-1</sup> )
TH13	<b>NaTPPMS</b>	1	34	680	680
		2	57	1140	570
		3	67	1340	447
		4	71	1420	355
TH14	<b>PPhAr<sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (13)</b>	1	12	240	240
		2	23	460	230
		3	39	780	260
		4	49	980	245
TH15	<b>PAr<sup>mF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (14)</b>	1	5	100	100
		2	11	220	110
		3	17	340	113
		4	24	480	120
TH16	<b>PAr<sub>2</sub><sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (15)</b>	1	6	120	120
		2	11	220	110
		3	14	280	93
		4	19	380	95
TH17	<b>PAr<sup>oF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (20)</b>	1	16	320	320
		2	30	600	300
		3	37	740	247
		4	41	820	205
		5	43	860	172
TH18	<b>PAr<sup>pF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (17)</b>	1	8	160	160
		2	19	380	190
		3	30	600	200
		4	40	800	200
		5	50	1000	200

Condicions: 0.01 mmol Rh com [RhCl(COD)]<sub>2</sub>, 0.05 mmol lligand, 0.50 mmol Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 10 mmol acetofenona, 5 ml H<sub>2</sub>O, 5 ml isopropanol, reflux.

Com es pot comprovar en la taula anterior, totes les fosfines amb grups electroacceptors trifluorometil donen lloc a sistemes menys actius que la fosfina **NaTPPMS**. La tendència general és que l'activitat disminueix a mesura que disminueix la capacitat  $\sigma$ -donadora dels lligands. Així, els lligands **PAr<sub>2</sub><sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (15)** i **PAr<sup>mF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (14)** que són els lligands amb la capacitat  $\sigma$ -donadora més baixa, donen lloc als sistemes menys actius (entrades TH15 i TH16), mentre que el lligand **PAr<sup>pF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (17)**, amb la capacitat  $\sigma$ -donadora més elevada dels lligands trifluorometilats assajats, dona lloc als valors de TON i TOF

superiors als anteriors (entrada TH18, taula 5.8), tot i que per sota dels valors obtinguts amb la **NaTPPMS**. La disminució de l'activitat a mesura que augmenta el caràcter àcid de la fosfina ja havia estat observat prèviament a la bibliografia per sistemes monofàsics amb fosfines neutres. La fosfina **P(*p*-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>** dona conversions molt més baixes que les fosfines més bàsiques **PPh<sub>3</sub>** o **P(*p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>** en la transferència d'hidrogen catalitzada per complexos catiònics de rodi tipus [Rh(diè)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.<sup>23</sup>

La fosfina *orto*-trifluorometilada **PAr<sup>oF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (20)** no estabilitza les espècies catalítiques durant la reacció i després de dues hores de reacció s'observa descomposició del catalitzador. La conversió es manté pràcticament constant a partir d'aquest moment (entrada TH17).

Els experiments de reciclatge s'han assajat duent a terme les reaccions en condicions catalítiques idèntiques a les descrites per Ajjou, utilitzant la fosfina **Na<sub>3</sub>TPPTS** com a lligand. Tot i que la conversió de la primera reacció és molt elevada, la reacció de reciclatge dona lloc només a uns valors de TON de 40 en 4 hores de reacció. A més l'activitat de la reacció de reciclatge s'ha assolit la primera hora de reacció, mantenint-se constant durant les 3 següents hores, indicant la completa desactivació del catalitzador (taula 5.9).

**Taula 5.9. Transferència d'hidrogen en les condicions descrites per Ajjou<sup>22</sup>**

Reacció	Lligand	Temps (h)	Conversió (%)	TON	TOF (h <sup>-1</sup> )
TH19	Na <sub>3</sub> TPPTS	1	61	153	153
		2	82	205	103
		3	87	218	73
		4	88	220	55
TH19b <sup>a</sup>	Na <sub>3</sub> TPPTS	1	15	38	38
		2	15	38	19
		3	15	38	13
		4	16	40	10

Condicions: 0.01 mmol Rh com [RhCl(COD)]<sub>2</sub>, 0.15 mmol Na<sub>3</sub>TPPTS, 0.50 mmol Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 2.50 mmol acetofenona, 5 ml H<sub>2</sub>O, 1.5 ml isopropanol, reflux.  
<sup>a</sup> Reciclatge: Extraccions amb èter dietílic i addició de 2.50 mmol de substrat

#### 5.4. CONCLUSIONS

Les fosfines sulfonades i trifluorometilades sintetitzades al treball donen lloc a sistemes actius en les reaccions de reducció catalítiques assajades. Les activitats obtingudes amb aquestes són inferiors a les obtingudes amb els lligands anàlegs sense grups trifluorometil en la seva estructura.

<sup>23</sup> Uson, R.; Oro, L.A.; Sario, R.; Esteruelas, M.A., *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 214, 399.

Els efectes electrònics dels lligands tenen una influència molt marcada en aquest tipus de reaccions. Tant en la transferència d'hidrogen com en les reaccions de hidrogenació l'augment de la capacitat  $\sigma$ -donadora del lligand augmenta també l'activitat dels sistemes i, per tant, les fosfines trifluorometilades objecte d'aquest treball no suposen cap millora en aquestes reaccions.

Els efectes estèrics provocats pels grup trifluorometil en posició *orto* respecte el fòsfor dels lligands **PAR<sub>2</sub><sup>oF</sup>Ar<sup>S</sup> (21)** i **PAR<sup>oF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (20)** també influeixen en aquest tipus de reaccions. En el cas de la hidrogenació de l'aldehid cinàmic, aquest tipus de lligands han donat lloc a sistemes molt poc actius i poc quimioselectius. Per altra banda, les reaccions de transferència d'hidrogen dutes a terme amb aquests lligands també han estat poc actives, afavorint la descomposició del catalitzador.





# **III. RESULTATS I DISCUSSIÓ**

---

## **CAPÍTOL 6**

**Reaccions d'acoblament Carboni-Carboni.**

**Suzuki-Miyaura i Tsuji Trost**



## 6. REACCIONS D'ACOBLAMENT CARBONI-CARBONI: SUZUKI-MIYAURA I TSUJI-TROST

### 6.1. INTRODUCCIÓ

Les reaccions de formació d'enllaços carboni-carboni catalitzades per metalls de transició desenvolupada als anys 70 ha representat un gran avanç en la síntesi orgànica, ja que permet acoblaments de substrats que no es poden acoblar mitjançant la síntesi orgànica tradicional. La importància d'aquest tipus de reaccions va ser reconeguda amb el Premi Nobel de Química l'any 2010 a Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi i Akira Suzuki.<sup>1</sup> Aquest tipus de reaccions són emprades avui dia en algunes etapes claus de la síntesis de molècules bioactives per la indústria farmacèutica o la agroquímica.<sup>2</sup>

Durant els darrers 40 anys, en l'estudi dels acoblaments carboni-carboni s'han assajat diversos metalls de transició (Fe, Ni, Cu, Pd, Rh) per controlar la reacció d'un compost organometàl·lic amb un substrat orgànic (halur d'aril o vinil, alquè, al·lil, etc.) de forma selectiva. En els últims anys però, el pal·ladi ha centrat el interès dels estudis en aquest camp, ja que aquest metall és capaç de dur a terme les reaccions en condicions suaus, cosa que permet acoblar substrats més sensibles, amb diferents grups funcionals, donant lloc a molècules més complexes.<sup>3</sup>

### 6.2. ACOPLAMENT DE SUZUKI-MIYAURA

#### 6.2.1. Mecanisme i antecedents

La reacció de Suzuki-Miyaura<sup>4,5</sup> es basa en l'acoblament d'un reactiu organoborà amb un halur d'aril per donar un producte amb un nou enllaç carboni-carboni. Aquesta

---

<sup>1</sup> *The Nobel Prize in Chemistry 2010*. Nobelprize.org. [fitxer en línia] [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2010/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/) [consulta: 09 10-2012]

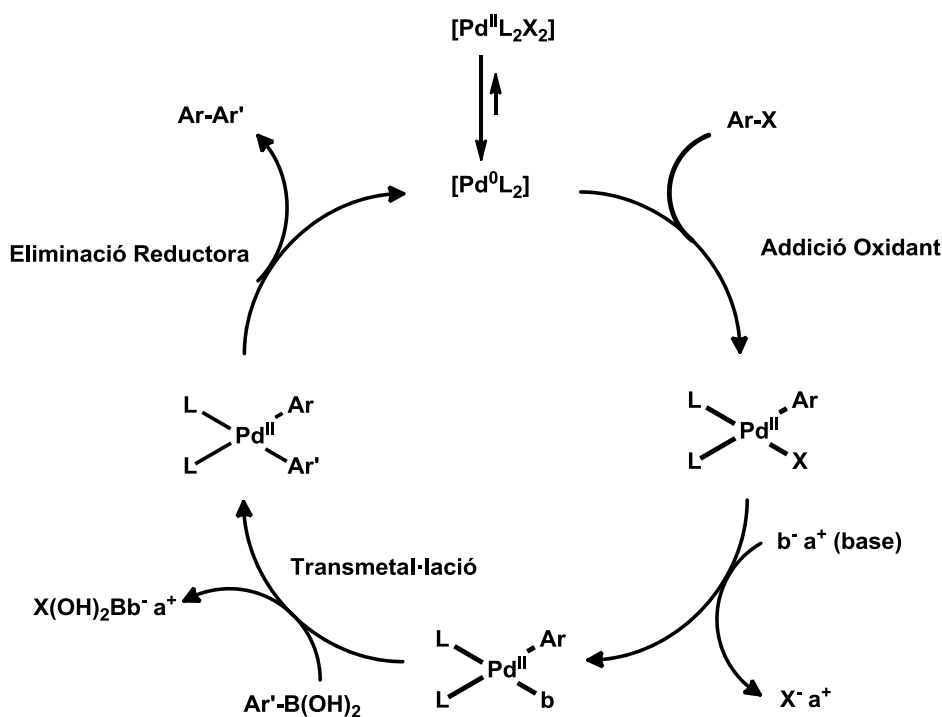
<sup>2</sup> van Leeuwen, P.W.N.M. "Introduction" a *Homogeneous Catalysis. Understanding the Art*. Kluwer Academic Publisher. Dordrecht, **2004**, p.286, ISBN 1-4020-1999-8

<sup>3</sup> Polshettiwar, V.; Decottignies, A.; Len, C.; Fihri, A., *ChemSusChem*, **2010**, 3, 502.

<sup>4</sup> Miyaura, N.; Yanagi, T.; Suzuki, A., *Synth. Commun.*, **1981**, 11, 513.

<sup>5</sup> Suzuki, A., *Pure Appl. Chem.*, **1985**, 57, 1749.

reacció està catalitzada per un metall de transició, normalment pal·ladi, i és necessària la presència d'una base. El mecanisme més acceptat, representat a l'esquema 6.1, consta de 4 etapes. En primer lloc es produeix una addició oxidant de l'halur d'aril sobre el complex de pal·ladi 0. Seguidament, la base s'intercanvia per l'halur en el complex de pal·ladi abans de donar-se la transmetal·lació amb el reactiu organoborà. Finalment l'eliminació reductora dona lloc al producte amb un nou enllaç carboni-carboni i regenera l'espècie de pal·ladi 0.



Esquema 6.1.

La reacció de Suzuki-Miyaura s'ha assajat extensament utilitzant catalitzadors amb lligands modificats per tal de poder dur a terme reaccions en dissolvents no convencionals o en catàlisi bifàsica líquid-líquid. A causa de l'estabilitat dels àcids borònics en aigua, aquesta reacció és viable en medi aquós, contràriament a altres reaccions d'acoblament carboni-carboni que fan servir reactius incompatibles amb l'aigua. En concret, l'ús de lligands sulfonats ha donat lloc a nombroses publicacions d'acoblaments de Suzuki on els catalitzadors es troben dissolts en una fase aquosa.<sup>6,7,8,9,10,11,12</sup>

<sup>6</sup> Casalnuovo, A.L.; Calabrese, J.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 4325.

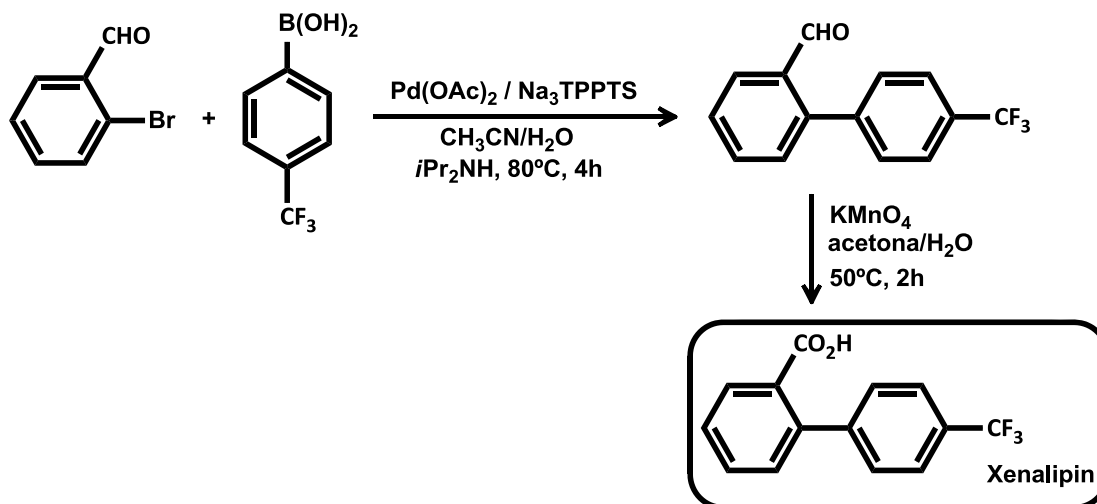
<sup>7</sup> DeVasher, R.B.; Moore, L.R.; Shaughnessy, K.H., *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 7919.

<sup>8</sup> Moore, L.R.; Western, E.C.; Craciun, R.; Spruell, J.M.; Dixon, D.A.; O'Halloran, K.P.; Shaughnessy, K.H., *Organometallics*, **2008**, *27*, 576.

<sup>9</sup> Anderson, K.W.; Buchwald, S.L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 6173.

<sup>10</sup> Pawar, S.S.; Uppalla, L.S.; Shingare, M.S.; Thore, S.N., *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, 5858.

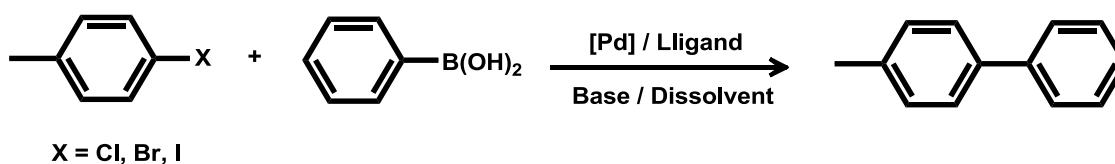
La reacció de Suzuki en medi aquós també s'ha desenvolupat per dur a terme productes farmacèutics com el Xenalipin<sup>13</sup> (esquema 6.2), que és un reductor de colesterol, o per la producció comercial del 2-ciano-4'-metilbifenil,<sup>14,15</sup> que és un intermedi clau per la síntesi de medicaments contra la hipertensió.



Esquema 6.2.

### 6.2.2. Resultats de l'acoblament de Suzuki en fase homogènia

L'estudi de la reacció d'acoblament de Suzuki catalitzada per complexos de pal·ladi comporta l'optimització de gran quantitat de variables. En aquest treball s'han optimitzat algunes d'elles utilitzant com a model l'acoblament entre l'àcid fenilborònic i un *p*-halotoluè tal i com es mostra en l'esquema 6.3.



Esquema 6.3.

S'ha utilitzat com a substrat un haloderivat amb un grup metil en posició *para* respecte l'halogen per poder diferenciar el producte creuat d'acoblament de la reacció de Suzuki

<sup>11</sup> Fleckenstein, C.A.; Plenio, H., *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 3236.

<sup>12</sup> DeVasher, R.B.; Spruell, J.M.; Dixon, D.A.; Broker, G.A.; Griffin, S.T.; Rogers, R.D.; Shaughnessy, K.H., *Organometallics*, **2005**, 24, 962.

<sup>13</sup> Dupuis, C.; Adiey, K.; Charruault, L.; Michelet, V.; Savignac, M.; Genêt, J.-P., *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 6523.

<sup>14</sup> Haber, S.; Kleiner, H.J., DE 19535528, WO 9705104 A1, **1997**, Hoechst AG.

<sup>15</sup> Goubet, D.; Meric, P.; Dormoy, J.R.; Moreau, P., *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 4516.

(4-metilbifenil), dels subproductes de la reacció, com poden ser el bifenil, producte de l'acoblament de 2 àcids fenilborònics, o el 4,4'-dimetilbifenil, format a partir de l'acoblament de dues molècules de *p*-halotoluè.

En primer lloc s'ha dut a terme la reacció en fase homogènia utilitzant les fosfines neutres sintetitzades al treball i s'han optimitzat algunes variables com el dissolvent, la base, la quantitat de catalitzador o la quantitat i la naturalesa de la fosfina utilitzada. Aquestes optimitzacions s'han dut a terme utilitzant el *para*-iodotoluè com a substrat ja que és l'haloderivat més fàcilment activable en aquest tipus d'acoblaments.

Les condicions inicials assajades utilitzen **PPh<sub>3</sub>** com a lligand model, 3 equivalents de base i 1.5 equivalents d'àcid fenilborònic respecte el substrat, 2 ml de dissolvent i una temperatura de 60°C. La relació substrat/catalitzador va ser de 100.

#### 6.2.2.1. Optimització del dissolvent

En primer lloc es va avaluar l'efecte del dissolvent. La taula 6.1 recull els resultats obtinguts. Es pot observar com l'augment de la polaritat del dissolvent incrementa l'activitat de la reacció, excepte en el cas del isopropanol que, tot i que és menys polar que la DMF, dona conversió completa (entrada S6). L'addició d'aigua en la reacció amb la DMF millora la conversió de la reacció (entrada S5), però el isopropanol va ser el dissolvent d'elecció per continuar l'optimització.

**Taula 6.1. Variació del dissolvent en la reacció de Suzuki**

Entrada	Dissolvent	Conversió (%)	Quimioselectivitat (%)
S1	THF	45	91
S2	Toluè	38	91
S3	Dioxà	52	83
S4	DMF	62	90
S5	DMF - H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	86	95
S6	Isopropanol	100	100

Condicions: 0.01 mmol Pd(OAc)<sub>2</sub>; 0.02 mmol **PPh<sub>3</sub>**; 1.00 mmol *p*-iodotoluè; 1.50 mmol d'àcid fenilborònic; 3.00 mmol <sup>t</sup>BuOK; 2 ml dissolvent; 60°C, 4h.  
<sup>a</sup> 1.5 ml de DMF + 0.5 ml H<sub>2</sub>O

La quimioselectivitat de la reacció ha estat bona per tots els dissolvents assajats, però el isopropanol és l'únic dissolvent que proporciona quimioselectivitat completa. L'únic subproducte detectat per cromatografia de gasos és el 4,4'-dimetilbifenil, producte de l'acoblament de dues molècules de 4-iodotoluè.

### 6.2.2.2. Optimització de la base

Un cop determinat el dissolvent que proporciona millors resultats tant pel que fa a l'activitat com a la selectivitat de les reaccions, es va dur a terme l'optimització de la base, necessària perquè es doni la reacció. S'han assajat 5 bases diferents i els resultats obtinguts es troben resumits a la taula 6.2:

**Taula 6.2. Variació de la base en la reacció de Suzuki entre el 4-iodotoluè i l'àcid fenilborònic**

Entrada	Base	Conversió (%)
S7	NaF <sup>a</sup>	7
S8	<sup>t</sup> BuOK	100
S9	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	95
S10	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	36
S11	NEt <sub>3</sub>	14

Condicions: 0.01 mmol Pd(OAc)<sub>2</sub>; 0.02 mmol **PPh**<sub>3</sub>; 1.00 mmol *p*-iodotoluè; 1.50 mmol d'àcid fenilborònic; 3.00 mmol base; 2 ml isopropanol; 60°C, 4h.  
<sup>a</sup> 24h  
<sup>b</sup> Quimioselectivitat baixa degut a la formació de 4,4'-dimetilbifenil

Els resultats anteriors mostren com les bases NaF i NEt<sub>3</sub> no donen bons resultats en el sistema assajat. Utilitzant NaF són necessàries 24 hores per obtenir tan sols un 7% de conversió. La NEt<sub>3</sub> és poc activa i poc selectiva, ja que a més del producte d'acoblament de Suzuki, també s'obté aproximadament un 30% del producte d'acoblament de dues molècules de 4-iodotoluè. La resta de bases tenen una selectivitat per sobre del 90%.

Un cop escollit el <sup>t</sup>BuOK com a base, ja que dona lloc als sistemes més actius i selectius, es van optimitzar els equivalents de base necessaris. Per dur a terme aquests experiments es va augmentar la relació substrat/catalitzador a 10000, ja que les reaccions utilitzant una relació de 100 són massa ràpides per tal de poder comparar els resultats.

**Taula 6.3. Variació dels equivalents de base en la reacció de Suzuki entre el 4-iodotoluè i l'àcid fenilborònic**

Entrada	Equivalents de Base	Conversió (%)	Quimioselectivitat (%)
S12	0.5	58	95
S13	1	95	98
S14	2	100	100
S15	6	100	100

Condicions: 1·10<sup>-4</sup> mmol Pd(OAc)<sub>2</sub>; 1·10<sup>-4</sup> mmol **PPh**<sub>3</sub>; 1.00 mmol *p*-iodotoluè; 1.50 mmol d'àcid fenilborònic; <sup>t</sup>BuOK; 2 ml isopropanol; 60°C, 4h.

Els resultats obtinguts indicats a la taula 6.3 indiquen que a partir de 2 equivalents, el sistema presenta conversió i quimioselectivitat completa (entrades S14 i S15). Els equivalents de base respecte al substrat es van reduir de 3 a 2 per seguir amb el procés d'optimització dels lligands.

### 6.2.2.3. Optimització de la quantitat i la naturalesa de la fosfina

Abans d'estudiar els efectes estèrics i electrònics dels diferents lligands sintetitzats al treball, es va dur a terme un estudi per determinar els equivalents de **PPh<sub>3</sub>** necessaris per obtenir els processos més actius. Els resultats obtinguts es troben a la taula 6.4.

**Taula 6.4. Variació dels equivalents de PPh<sub>3</sub> en la reacció de Suzuki entre el 4-iodotoluè i l'àcid fenilborònic**

Entrada	[PPh <sub>3</sub> ]/[Pd]	Temps (h)	Conversió (%)
S16	0	2	100
S17		4	100
S18	1	2	29
S19		4	100
S20	2	2	14
S21		4	24
S22	4	2	3
S23		4	16
S24	6	2	5
S25		4	20

Condicions:  $1 \cdot 10^{-4}$  mmol Pd(OAc)<sub>2</sub>; 1.00 mmol *p*-iodotoluè; 1.50 mmol d'àcid fenilborònic; 2.00 mmol <sup>t</sup>BuOK; 2 ml isopropanol; 60°C.

Els resultats indiquen que utilitzant 4-iodotoluè com a substrat, l'addició de lligand fa disminuir l'activitat del sistema. En les condicions utilitzades, el [Pd(OAc)<sub>2</sub>] és capaç de dur a terme la reacció d'acoblament completament en tan sols 2 hores (entrada S16, taula 6.4). Utilitzant 1 equivalent de lligand també s'obté conversió completa al cap de 4 hores, però a partir de dos equivalents de lligand respecte el pal·ladi, la reacció és molt menys activa.

Arrel dels resultats obtinguts anteriorment, es va pensar en utilitzar 4-bromotoluè per dur a terme l'estudi de l'efecte del lligand. Els derivats bromats són menys actius en les reaccions d'acoblament i per tant es va disminuir la relació substrat/catalitzador a 5000 i es va augmentar la temperatura a 80°C. En primer lloc es va dur a terme la reacció sense utilitzar lligand, tot i que aquesta va ser menys activa que utilitzant 1 equivalent de **PPh<sub>3</sub>** (entrades S26 i S27, taula 6.5). La reacció es va assajar també amb lligands amb



caràcter més bàsic i més àcid que la  $\text{PPh}_3$ . Els resultats obtinguts es troben recollits a la taula 6.5.

**Taula 6.5. Variació de la fosfina en la reacció de Suzuki entre el 4-bromotoluè i l'àcid fenilborònic**

Entrada	Lligand	Conversió (%)
S26	-	61
S27	$\text{PPh}_3$	71
S28	$\text{P}(p\text{-OMeC}_6\text{H}_4)_3$	73
S29	$\text{P}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3$	15
S30	$\text{P}(o\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3$	100
S31	$\text{PCy}_3$	97
S32	$\text{PAr}_3^{mF}$ (4)	30
S33	$\text{PAr}_3^{pF}$ (5)	11
S34	$\text{PAr}_3^{oF}$ (6)	10
S35	$\text{PPhAr}_2^{mF}$ (1)	31
S36	$\text{PPhAr}_2^{pF}$ (2)	14
S37	$\text{PPhAr}_2^{oF}$ (3)	5
S38	$\text{PPh}_2\text{Ar}^{mF}$ (10)	46
S39	$\text{PPh}_2\text{Ar}^{pF}$ (11)	46
S40	$\text{PPh}_2\text{Ar}^{oF}$ (12)	55

Condicions:  $2 \cdot 10^{-4}$  mmol  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $2 \cdot 10^{-4}$  mmol lligand, 1.00 mmol *p*-bromotoluè; 1.50 mmol d'àcid fenilborònic; 2.00 mmol  $t\text{BuOK}$ ; 2 ml isopropanol;  $80^\circ\text{C}$ , 4h.

A la taula 6.5 es pot observar com en termes generals, els lligands que confereixen un caràcter més bàsic al centre metàl·lic proporcionen sistemes més actius que els lligands amb caràcter  $\pi$ -àcid. Així, el lligand amb més caràcter àcid, la triciclohexilfosfina, proporciona un sistema amb conversió gairebé completa en 4 hores. Les fosfines trifluorometilades neutres sintetitzades en aquest treball, en canvi, proporcionen conversions baixes; només les fosfines  $\text{PPh}_2\text{Ar}^F$ , que són les que contenen menys grups electroatracients trifluorometil, proporcionen conversions moderades (entrades S38, S39 i S40, taula 6.5).

Els efectes estèrics que confereix el lligand al centre metàl·lic també juguen un paper clau en l'activitat d'aquest tipus de reaccions. Si es comparen les activitats obtingudes amb els lligands amb substituents toliil (entrades S29 i S30, taula 6.5) es pot observar com el sistema que utilitza la fosfina que conté el grup metil en posició *orto* dona conversió completa, mentre que el lligand amb el grup metil en posició *para* respecte el fòsfor tan sols proporciona un sistema que converteix el 15% del substrat. Atès que els dos lligands aporten els mateixos efectes electrònics al centre metàl·lic, la diferència

d'activitat ha de ser deguda doncs als efectes estèrics. En termes generals, els lligands voluminosos incrementen l'activitat dels catalitzadors de pal·ladi en aquestes reaccions. Aquest efecte també queda palès amb els lligands trifluorometilats  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{F}}$ , ja que el lligand amb el grup trifluorometil en *orto* proporciona sistemes amb conversions superior als seus homòlegs amb substitució, *meta* o *para*.

En resum, l'ús de lligands bàsics i voluminosos donen lloc a sistemes més actius en les reaccions d'acoblament de Suzuki, fet que ja havia estat prèviament descrit a la bibliografia.<sup>8,16</sup> Les fosfines amb grups electrodonadors en la seva estructura faciliten l'addició oxidant de l'haloderivat al centre metàl·lic, factor important en l'activació de diversos bromoderivats i la majoria dels cloroderivats. Els efectes estèrics estan relacionats amb la formació d'espècies de pal·ladi amb vacants coordinatives que són, presumiblement, les espècies catalíticament actives.

### 6.2.3. Resultats de l'acoblament de Suzuki en condicions bifàsiques

Tot i els resultats obtinguts en fase homogènia amb els lligands trifluorometilats neutres, es va decidir explorar l'ús de les fosfines sulfonades sintetitzades al treball en processos d'acoblament bifàsic. L'estabilitat de les fosfines trifluorometilades front la oxidació, en relació a les fosfines bàsiques, pot representar un avantatge en termes d'estabilitat del catalitzador, ja que es podrien dur a terme diferents reaccions de reciclatge sense pèrdua de catalitzador en forma de pal·ladi metàl·lic, que es forma degut a la fàcil agregació i precipitació del Pd metàl·lic en absència de lligands estabilitzants.

Les reaccions amb les fosfines sulfonades s'han realitzat utilitzant unes condicions catalítiques diferents per poder dur a terme els processos de manera bifàsica. Tenint en compte que els dissolvents que proporcionaven millor activitat en condicions homogènies (isopropanol i DMF) són miscibles en aigua, es va utilitzar toluè com a dissolvent orgànic dels processos. S'ha disminuït la relació substrat/catalitzador a 50 i el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ha estat la base utilitzada.

Els resultats obtinguts amb alguns dels lligands assajats es troben recollits a la taula 6.6. Es pot observar com tots els lligands assajats formen sistemes actius en l'acoblament de Suzuki en les condicions utilitzades. No obstant, al final de totes les reaccions s'observa la presència de pal·ladi metàl·lic. Els experiments de reciclatge del catalitzador s'han dut a terme igualment utilitzant la fase aquosa de la primera reacció i injectant una nova càrrega de substrat i d'àcid fenilborònic en 5 ml de toluè, encara que cap sistema ha resultat ser actiu, ja que tot el catalitzador ha descomposat formant pal·ladi metàl·lic.

<sup>16</sup> Wolfe, J.P.; Singer, R.A.; Yang, B.H.; Buchwald, S.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9550.

**Taula 6.6. Variació dels equivalents de PPh<sub>3</sub> en la reacció de Suzuki entre el 4-iodotoluè i l'àcid fenilborònic**

Entrada	Fosfina	Temps (h)	Conversió (%)	Quimioselectivitat (%)
S41	<b>NaTPPMS</b>	2	41	91
		4	61	91
		6	71	88
S42	<b>Na<sub>2</sub>TPPDS</b>	2	36	94
		4	41	96
		6	42	94
S43	<b>PPhAr<sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (13)</b>	2	16	100
		4	57	95
		6	69	91
S44	<b>PPhAr<sup>oF</sup>Ar<sup>S</sup> (19)</b>	2	34	72
		4	45	74
		6	50	75

Condicions:  $4.0 \cdot 10^{-2}$  mmol [Pd(OAc)<sub>2</sub>],  $4.0 \cdot 10^{-2}$  mmol lligand, 2.0 mmol bromotoluè, 2.5 mmol àcid fenilborònic, 4.0 mmol Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0.5 mmol naftalè com a patró, 5 ml H<sub>2</sub>O, 5 ml toluè, 70°C.

Els efectes electrònics i estèrics del lligand no han jugat un paper significatiu en els experiments assajats. El lligand monosulfonat **PPhAr<sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (13)** dona lloc a sistemes amb una activitat i selectivitat pràcticament igual que la fosfina **NaTPPMS**, tot i que aquest últim lligand proporciona una velocitat inicial superior (entrades S41 i S43, taula 6.6). El lligand anàleg amb un grup trifluorometil en posició *orto* respecte el fòsfor, el **PPhAr<sup>oF</sup>Ar<sup>S</sup> (19)**, fa disminuir l'activitat i la selectivitat de la reacció, contràriament al que caldria esperar segons els resultats obtinguts en fase homogènia.

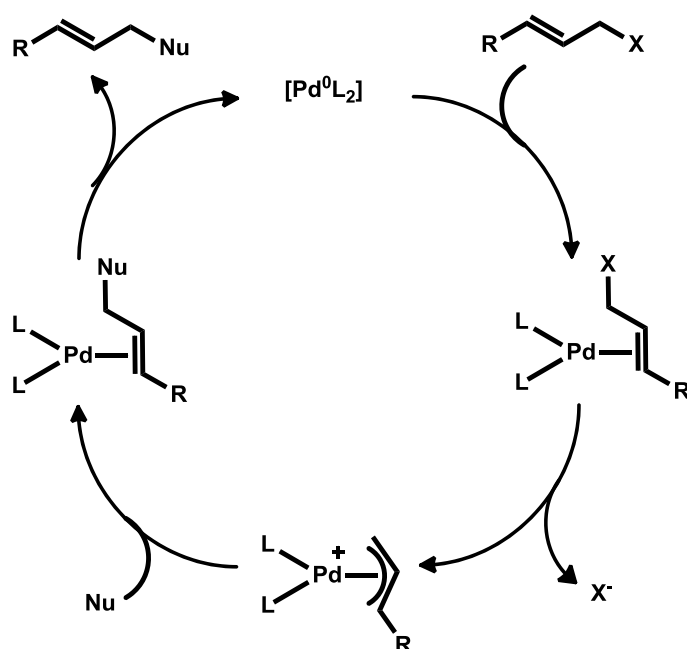
Per últim, cal comentar que quan l'acoblament s'ha dut a terme utilitzant el lligand **Na<sub>2</sub>TPPDS** l'aparició de pal·ladi metàl·lic es detecta al cap de 2 hores del inici de la reacció. La conversió de la reacció s'ha mantingut constant després de les dues hores (entrada S42, taula 6.6), confirmant la inactivitat del pal·ladi metàl·lic en aquest tipus de reaccions.

### 6.3. ACOBLAMENTS TIPUS TSUJI-TROST

#### 6.3.1. Mecanisme i antecedents

La reacció d'acoblament de Tsuji-Trost o alquilació al·lílica es basa en l'acoblament carboni-carboni entre un nucleòfil i un substrat que conté un grup sortint en posició al·lílica. Aquesta reacció és catalitzada per compostos de pal·ladi i va ser descoberta per Tsuji<sup>17</sup> al 1965 utilitzant quantitats estequiomètriques de pal·ladi. Posteriorment, Trost<sup>18</sup> va introduir l'ús de fosfines com a lligands, permetent l'ús de quantitats catalítiques de metall.

El mecanisme de la reacció es troba representat a l'esquema 6.4. S'inicia amb la coordinació del substrat al·lílic per formar un complex  $\eta^2$ -al·lil. A continuació es produeix una addició oxidant, durant la qual s'elimina el grup sortint, formant un complex  $\eta^3$ -al·lil.



Esquema 6.4.

La reacció pot transcórrer a través de dos camins diferents segons la força del nucleòfil emprat. Si el nucleòfil és fort, aquest ataca al centre metàl·lic i a continuació es dona una eliminació reductora generant una nova espècie de pal·ladi 0  $\eta^2$ -al·lil. Si per contra el nucleòfil és suau ( $pK_a < 25$ ), aquest ataca directament al substrat al·lílic coordinat, formant el nou complex  $\eta^2$ -al·lil amb el nucleòfil unit al substrat al·lílic. L'última etapa de la reacció comporta la descoordinació del producte per regenerar l'espècie  $[PdL_2]$ .<sup>19,20</sup>

<sup>17</sup> Tsuji, J.; Takahashi, H., *Tetrahedron Lett.*, **1965**, 49, 4387.

<sup>18</sup> Trost, B.M.; Fullerton, T.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 292.

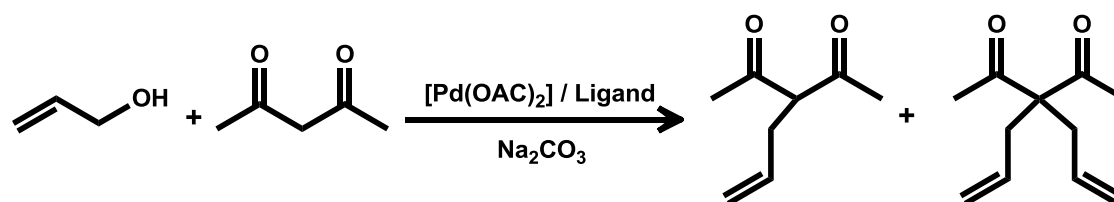
<sup>19</sup> Trost, B.M., *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 395.

Generalment el reactiu al·lílic conté grups sortints com halurs, acetats o carbonats que afavoreixen la seva substitució. A la bibliografia es troben nombroses publicacions on utilitzen aquest tipus de substrats en reaccions catalítiques en medi aquós o en mesclades bifàsiques aquós – dissolvent orgànic.<sup>21,22,23,24,25</sup> L'ús d'alcohols al·lílics com a substrats incrementa l'economia atòmica del procés ja que els acetats, o els carbonats al·lílics es preparen a partir dels corresponents alcohols; no obstant, l'ús d'aquests substrats comporta l'addició d'activadors,<sup>26,27,28</sup> degut a la inherent baixa capacitat, com a grup sortint, dels hidroxils. Més recentment, a la bibliografia s'ha descrit un sistema capaç de dur a terme l'acoblament en medi aquós d'alcohols al·lílics amb nucleòfils catalitzat per complexos de pal·ladi amb fosfines sulfonades, sense la presència d'activadors.<sup>29</sup>

S'han utilitzat molt tipus de nucleòfils per dur a terme aquest tipus d'acoblaments, tot i que els més emprats són nucleòfils suaus derivats de la desprotonació d'un compost  $\alpha$ -dicarbonílic.

### 6.3.2. Resultats de l'acoblament de Tsuji-Trost en condicions bifàsiques

S'han dut a terme els acoblaments tipus Tsuji-Trost de l'alcohol al·lílic amb la 2,4-pentanodiona utilitzant com a referència les condicions descrites per Oshima i col·laboradors.<sup>29</sup> La presència de dos protons àcids en l'estructura de la 2,4-pentanodiona pot significar la formació del producte dial·lilat representat al esquema 6.5, ja que el producte de la primera alquilació pot actuar d'agent alquilant en la segona.



Esquema 6.5.

En primer lloc, la reacció es va assajar amb una relació substrat/catalitzador = 40, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> com a base per formar el nucleòfil a partir de la 2,4-pentanodiona i acetat d'etil com a dissolvent orgànic per dissoldre els productes formats. L'espècie catalítica es

<sup>20</sup> Patil, M.; Thiel, W., *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 10408.

<sup>21</sup> Bergbreiter, D.E.; Liu, Y.-S., *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 7843.

<sup>22</sup> Kobayashi, S.; Lam, W. W.-L.; Manabe, K., *Tetrahedron Lett.*, **2000**, *41*, 6115.

<sup>23</sup> Sigismondi, S.; Sinou, D., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, *116*, 289.

<sup>24</sup> Uozumi, Y.; Shibatomi, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 2919.

<sup>25</sup> Danjo, H.; Tanaka, D.; Hayashi, T.; Uozumi, Y., *Tetrahedron*, **1999**, *55*, 14341.

<sup>26</sup> Patil, N.T.; Yamamoto, Y., *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 3101.

<sup>27</sup> Tamaru, Y.; Horino, Y.; Araki, M.; Tanaka, S.; Kimura, M., *Tetrahedron Lett.*, **2000**, *41*, 5705.

<sup>28</sup> Manabe, K.; Kobayashi, S., *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 3241.

<sup>29</sup> Kinoshita, H.; Shinokubo, H.; Oshima, K., *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 4085.

forma *in situ* dissolent  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$  amb 8 equivalents de lligand en 5 ml d'aigua. Les reaccions es van deixar 8 hores a 80 °C i al final d'aquestes, la mescla s'acidifica amb HCl diluït per tal d'extreure el substrat no reaccionat i el producte monoal·lilat que pugui estar desprotonat. Finalment, la fase orgànica es va analitzar mitjançant GC obtenint els resultats de la taula 6.7.

**Taula 6.7. Alquilació al·lilica de la 2,4-pentanodiona amb l'alcohol al·lilic. Relació substrat/catalitzador: 40**

Entrada	Lligand	Conversió (%)	Distribució Productes (%)	
			Monoal·lil	Dial·lil
T1	<b>NaTPPMS</b>	100	97	3
T2	<b>PPhAr<sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (13)</b>	100	77	23
T3	<b>PPhAr<sup>pF</sup>Ar<sup>S</sup> (16)</b>	100	93	7
T4	<b>PPhAr<sup>oF</sup>Ar<sup>S</sup> (19)</b>	100	0	100
T5	<b>Na<sub>2</sub>TPPDS</b>	100	83	17
T6	<b>PAr<sup>mF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (14)</b>	100	65	35

Condicions:  $1.25 \cdot 10^{-2}$  mmol  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ , 0.1 mmol lligand, 1.25 mmol alcohol al·lilic, 0.5 mmol acetilacetona, 1.25 mmol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0.125 mmol naftalè com a patró, 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 5 ml EtOAc, 80°C, 8h.

Tots els lligands assajats formen sistemes capaços de convertir completament la 2,4-pentanodiona en productes d'alquilació al·lilica. No obstant, només amb el lligand **PPhAr<sup>oF</sup>Ar<sup>S</sup> (19)** s'obté selectivament el compost dial·lilat (entrada T4, taula 6.7), mentre que en la resta de reaccions assajades el producte majoritari és el derivat monoal·lilic. En termes generals, els lligands sulfonats i trifluorometilats donen lloc a sistemes amb més activitat que els lligands sulfonats anàlegs. L'etapa determinant d'aquest tipus de reaccions es l'atac nucleofílic sobre el complex  $\eta^3$ -al·lil, que es dona amb més facilitat quan s'augmenta l'electrofilicitat d'aquest. Els lligands amb substituents electroacceptors drenen densitat electrònica a través del centre metàl·lic afavorint l'atac nucleofílic sobre el substrat al·lilic coordinat. Aquest fet s'ha demostrat a la bibliografia mitjançant l'ús de lligands neutres amb diferents propietats electròniques, entre ells fosfines trifluorometilades.<sup>30</sup>

L'augment de grups sulfonats en l'estructura del lligand també té un efecte positiu en l'activitat de les reaccions. Així, amb les fosfines disulfonades assajades s'obtenen conversions superiors que quan s'utilitzen els lligands monosulfonats equivalents.

<sup>30</sup> Evans, L.A.; Fey, N.; Harvey, J.N.; Hose, D.; Lloyd-Jones, G.C.; Murray, P.; Orpen, A.G.; Osborne, R.; Owen-Smith, G.J.J.; Purdie, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 14471.

Les reaccions s'han assajat utilitzant una relació substrat/catalitzador = 1000, superior a la dels experiments anteriors, obtenint-se els resultats indicats en la taula 6.8. En primer lloc es va determinar si el lligand i la base eren prescindibles en aquest tipus de reaccions, duent a terme assajos en absència de lligand i absència de base (entrades T7 i T8, taula 6.8). Els dos sistemes van ser completament inactius, indicant que tant la presència de base com la del lligand fosfina és indispensable.

**Taula 6.8. Alquilació al·lílica de la 2,4-pentanodiona amb l'alcohol al·lílic.  
Relació substrat/catalitzador: 1000**

Entrada	Lligand	Conversió(%)	Distribució Productes (%)	
			Monoal·lílic	Dial·lílic
T7	-	0	-	-
T8 <sup>a</sup>	<b>NaTPPMS</b>	0	-	-
T9	<b>NaTPPMS</b>	93	75	25
T10	<b>PPhAr<sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (13)</b>	66	100	0
T11	<b>PPhAr<sup>pF</sup>Ar<sup>S</sup> (16)</b>	93	89	11
T12	<b>PPhAr<sup>oF</sup>Ar<sup>S</sup> (19)</b>	76	66	34
T13	<b>PAr<sub>2</sub><sup>pF</sup>Ar<sup>S</sup> (18)</b>	69	99	1
T14	<b>PAr<sub>2</sub><sup>oF</sup>Ar<sup>S</sup> (21)</b>	72	100	0
T15	<b>Na<sub>2</sub>TPPDS</b>	90	27	73
T16	<b>PAr<sup>mF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (14)</b>	76	100	0
T17	<b>PAr<sup>pF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (17)</b>	97	22	78
T18 <sup>b</sup>	<b>PAr<sup>oF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (20)</b>	98	7	93
T19 <sup>c</sup>	<b>PAr<sup>oF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (20)</b>	85	45	55
T20	<b>Na<sub>3</sub>TPPTS</b>	93	17	83

Condicions:  $1.25 \cdot 10^{-2}$  mmol [Pd(OAc)<sub>2</sub>], 0.1 mmol lligand, 31.25 mmol alcohol al·lílic, 12.5 mmol acetilacetona, 12.5 mmol Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 2.0 mmol naftalè com a patró, 5 ml H<sub>2</sub>O, 5 ml EtOAc, 80°C, 8h.

<sup>a</sup> Sense base  
<sup>b</sup> 6 hores  
<sup>c</sup> [substrat]/[cat] = 2500

Els resultats de la taula 6.8 indiquen clarament que l'augment dels grups sulfonats en l'estructura dels lligands té un efecte positiu en la conversió de les reaccions. Així, les fosfines disulfonades **PAr<sup>F</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup>** són més actives que les fosfines monosulfonades anàlogues **PPhAr<sup>F</sup>Ar<sup>S</sup>** i **PAr<sub>2</sub><sup>F</sup>Ar<sup>S</sup>**.

Utilitzant una relació substrat/catalitzador de 1000, els grups trifluorometil del lligand influeixen dràsticament en la selectivitat de la reacció. Les fosfines amb dos anells amb grups trifluorometil **PAr<sub>2</sub><sup>F</sup>Ar<sup>S</sup>** i tots els lligands assajats amb substitució 3,5-bis(trifluorometil) (**PPhAr<sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (13)** i **PAr<sup>mF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (14)**) donen lloc a sistemes completament quimioselectius cap a la formació del producte monoal·lílic (entrades T10,

T13, T14 i T16, tala 6.8). Cal notar que els 4 lligands comentats anteriorment contenen 2 grups trifluorometil en la seva estructura. Els lligands que contenen tan sols un grup trifluorometil en la seva estructura, donen lloc a sistemes on el producte majoritari continua sent el monoal·lil derivat, tot i que també s'observen quantitats apreciables del producte de la doble al·lilació, excepte en el cas de la fosfina  $\text{PAr}^{\text{OF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (**20**), amb la qual s'obté majoritàriament el producte dial·lilat tal i com passa amb les fosfines sense grups trifluorometil  $\text{Na}_2\text{TPPDS}$  i  $\text{Na}_3\text{TPPTS}$ .

Els resultats obtinguts amb el lligand  $\text{PAr}^{\text{OF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (**20**) es poden explicar segons les característiques electròniques especials que aquest tipus de lligands aporten al centre metàl·lic. A la classificació segons les propietats electròniques de les fosfines trifluorometilades neutres (capítol 1.3), es va determinar que la fosfina neutra  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{OF}}$  (**12**), precursora de la fosfina disulfonada  $\text{PAr}^{\text{OF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (**20**), tenia un comportament diferent a la resta de fosfines trifluorometilades degut a una donació de densitat electrònica d'un àtom de fluor del grup trifluorometil al centre metàl·lic. En el cas de les reaccions de Tsuji-Trost, és possible que la fosfina  $\text{PAr}^{\text{OF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (**20**) també sigui capaç d'enriquir electrònicament el pal·ladi i això permeti augmentar la selectivitat de la reacció cap als productes dial·lilats, tal i com passa amb les fosfines  $\text{Na}_2\text{TPPDS}$  i  $\text{Na}_3\text{TPPTS}$ .

La fosfina disulfonada  $\text{PAr}^{\text{OF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (**20**), a més, proporciona sistemes amb conversions superiors a les fosfines  $\text{Na}_2\text{TPPDS}$  i  $\text{Na}_3\text{TPPTS}$ . L'ús d'aquest lligand permet l'obtenció gairebé quantitativa del producte dial·lilat en tan sols 6 hores (entrada T18, taula 6.8) o augmentar la relació substrat/catalitzador fins a 2500 obtenint conversions elevades (entrada T19, taula 6.8).

#### 6.4. CONCLUSIONS

Les fosfines sulfonades sintetitzades en aquest treball formen sistemes actius en les reaccions d'acoblament carboni-carboni assajades catalitzades per pal·ladi. Aquest tipus de reaccions són molt sensibles als efectes estèrics i electrònics que confereixen els lligands al centre metàl·lic. Mentre que en l'acoblament de Suzuki-Miyaura l'ús de lligands voluminosos i amb grups electrodonadors té un efecte positiu en l'activitat del procés, en l'alquilació al·lilica bifàsica de la 2,4-pentanodiona amb l'alcohol al·lilic, els lligands sulfonats amb substituents trifluorometil en posició *orto* respecte el fòsfor, donen majoritàriament productes de dial·lilació.

En cap dels acoblaments assajats s'han pogut dur a terme reaccions reciclant el catalitzador, tot i que els sistemes bifàsics emprats permeten separar el catalitzador fàcilment dels productes finals, donant lloc a productes sense impureses metàl·liques.



# **III. RESULTATS I DISCUSSIÓ**

---

## **CAPÍTOL 7**

**Estabilització de Nanopartícules de Platí amb  
fosfines sulfonades. Aplicació en Hidrogenació**



## 7. ESTABILITZACIÓ DE NANOPARTÍCULES DE PLATÍ AMB FOSFINES SULFONADES. APLICACIÓ EN HIDROGENACIÓ.

### 7.1. INTRODUCCIÓ

En els darrers anys, la síntesi de nanopartícules metàl·liques ha esdevingut un àrea de gran interès científic degut a les especials característiques físiques i químiques d'aquests materials que han demostrat tenir nombroses aplicacions en el camp de la física, la biologia, la medicina o la química, concretament en aquesta darrera àrea com a sensors químics o catalitzadors.<sup>1,2,3,4</sup> Les propietats d'aquestes nanopartícules venen determinades per la seva composició, mida, forma i per la naturalesa dels agents estabilitzadors, necessaris per evitar la fàcil aglomeració de les partícules.<sup>5,6</sup>

Pel que fa a la seva aplicació com a catalitzadors, la natura dels agents estabilitzants controla la solubilitat de les partícules en diferents medis, el que permet aplicar les diferents estratègies utilitzades amb complexos moleculars per tal de separar els productes de les reaccions i recuperar el catalitzador en reaccions de reciclatge:

- Reaccions en dissolvents no convencionals: El catalitzador es separa dels productes de la reaccions mitjançant extraccions d'aquests amb dissolvents orgànics o per simple separació de fases si els productes són immiscibles. A la bibliografia es troben treballs que utilitzen fosfines solubles en aigua<sup>7,8,9,10,11</sup> o altres tipus de lligands

---

<sup>1</sup> Feldheim, D.L.; Foss, C.A., *Metal Nanoparticles. Synthesis, characterization and applications*, Marcel Dekker Inc., New York, **2002**, ISBN: 0-8247-0604-8.

<sup>2</sup> Astruc, D., "Transition-metal Nanoparticles in Catalysis: From Historical Background to the State-of-the Art" a *Nanoparticles and Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, ISBN: 978-3-527-31572-7.

<sup>3</sup> Thanh, N.T.K.; Green, L.A.W., *Nano Today*, **2010**, *5*, 213.

<sup>4</sup> Narayanan, R., *Molecules*, **2010**, *15*, 2124.

<sup>5</sup> Bigall, N.C.; Herrmann, A.-K.; Vogel, M.; Rose, M.; Simon, P.; Carrillo-Cabrera, W.; Dorfs, D.; Kaskel, S.; Gaponik, N.; Eychmüller, A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 9731.

<sup>6</sup> Millstone, J.E.; Park, S.; Shuford, K.L.; Qin, L.; Schatz, G.C.; Mirkin, C.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 5312.

<sup>7</sup> Debouttière, P.-J.; Martinez, V.; Philippot, K.; Chaudret, B.K., *Dalton Trans.*, **2009**, 10172.

<sup>8</sup> Elie, B.T.; , C.; Ubarretxena-Belandia, I.; Varela-Ramírez, A.; Aguilera, R.J.; Ovalle, R.; Contel, M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 3421.

<sup>9</sup> Glöckler, J.; Klütze, S.; Meyer-Zaika, W.; Reller, A.; García-García, F.J.; Strehlow, H.-H.; Keller, P.; Rentschler, E.; Kläui, W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 1164.

polars<sup>12,13</sup> com a agents estabilitzants per dur a terme reaccions en medi aquós. De la mateixa manera, s'ha descrit l'ús de lligands trifluorometilats neutres per estabilitzar nanopartícules de ruteni i de rodi i aquestes han estat utilitzades com a catalitzadors de processos de hidrogenació en fluïts supercrítics.<sup>14</sup> Per últim, cal també destacar l'aplicació d'aquestes nanopartícules com a catalitzadors en reaccions de hidrogenació, d'acoblaments carboni – carboni, de metoxicarbonilació i de hidrosililació en líquids iònics.<sup>15</sup>

- Catàlisi bifàsica líquid–líquid: Són processos on les nanopartícules es troben dissoltes en dissolvents no convencionals, mentre que els substrats i els productes es troben dissolts en un dissolvent orgànic immiscible. Aquesta estratègia ha estat utilitzada amb nanopartícules dissoltes en aigua,<sup>16,17,18</sup> en líquids iònics,<sup>19</sup> o en dissolvents perfluorats,<sup>20,21</sup> gràcies a l'ús de lligands especials.
- Mètodes suportats: Dins d'aquest tipus de mètodes cal diferenciar aquells on les nanopartícules actuen com a catalitzadors o simplement com a suports. Un exemple molt interessant d'aquesta darrera estratègia consisteix en la utilització de nanopartícules magnètiques com a suport, sobre les quals s'ancoren complexos moleculars mitjançant l'ús de lligands específics. D'aquesta manera, les reaccions catalítiques es poden dur a terme amb catalitzadors homogenis i finalment el catalitzador és fàcilment separable mitjançant un iman extern.<sup>22,23</sup> Finalment, cal destacar els processos on la fase on es troben dissoltes les nanopartícules que actuen de catalitzadors, com per exemple aigua,<sup>24</sup> es troba ancorada sobre un suport sòlid.

<sup>10</sup> Guerrero, M.; Roucoux, A.; Denicourt-Nowicki, A.; Bricout, H.; Monflier, E.; Collière, V.; Fajerweg, K.; Philippot, K., *Catal. Today*, **2012**, *183*, 34.

<sup>11</sup> Debouttière, P.-J.; Coppel, Y.; Denicourt-Nowicki, A.; Roucoux, A.; Chaudret, B.; Philippot, K., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 1229.

<sup>12</sup> Mori, K.; Toshioka, N.; Kondo, Y.; Takeuchi, T.; Yamashita, H., *Green Chem.*, **2009**, *11*, 1337.

<sup>13</sup> Mejías, N.; Serra-Muns, A.; Pleixats, R.; Shafir, A.; Tristany, M. *Dalton Trans.*, **2009**, 7748.

<sup>14</sup> Escárcega-Bobadilla, M.V.; Tortosa, C.; Teuma, E.; Pradel, C.; Orejón, A.; Gómez, M.; Masdeu-Bultó, A.M., *Catal. Today*, **2009**, *148*, 398.

<sup>15</sup> Scholten, J.D.; Leal, B.C.; Dupont, J., *ACS Catal.*, **2012**, *2*, 184.

<sup>16</sup> Li, K.; Wang, Y.; Jiang, J.; Jin, Z., *Catal. Commun.*, **2010**, *11*, 542.

<sup>17</sup> Mévellec, V.; Roucoux, A.; Ramirez, E.; Philippot, K.; Chaudret, B., *Adv. Synth. Catal.*, **2004**, *346*, 72.

<sup>18</sup> Richter, M.; Karschin, A.; Spingler, B.; Kunz, P.C.; Meyer-Zaika, W.; Kläui, W., *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 3407.

<sup>19</sup> Geldbach, T.J.; Zhao, D.; Castillo, N.C.; Laurenczy, G.; Weyershausen, B.; Dyson, P.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 9773.

<sup>20</sup> Chechik, V.; Crooks, R.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 1243.

<sup>21</sup> Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Villarroya, S., *Organometallics*, **2001**, *20*, 4524.

<sup>22</sup> Laska, U.; Frost, C.F.; Plucinski, P.K.; Price, G.J., *Catal. Lett.*, **2008**, *122*, 68.

<sup>23</sup> Jacinto, M.J.; Kiyohara, P.K.; Masunaga, S.H.; Jardim, R.F.; Rossi, L.M., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2008**, *338*, 52.

<sup>24</sup> Li, Z.; Peng, Q.; Yuan, Y., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2003**, *239*, 79.

## 7.2. ESTABILITZACIÓ DE NANOPARTÍCULES DE PLATÍ AMB FOSFINES SULFONADES

L'estabilització de nanopartícules s'ha dut a terme amb els lligands sulfonats comercials **NaTPPMS** i **Na<sub>2</sub>TPPDS**, així com amb els lligands sulfonats i trifluorometilats **PPhAr<sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup>** (13) i **PAr<sub>2</sub><sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup>** (14).

Existeixen diferents mètodes per a la preparació de nanopartícules de platí en aigua, encara que el més comú es basa en la reducció d'una sal de platí amb un agent reductor en presència dels agents estabilitzants.<sup>25,26</sup> Un altre mètode es basa en la reducció i el posterior desplaçament dels lligands en un compost organometàl·lic amb valència 0, en presència de l'agent estabilitzant. Aquesta darrera és l'anomenada *aproximació organometàl·lica* i s'ha utilitzat per estabilitzar nanopartícules de platí amb la fosfina soluble en aigua PTA.<sup>7</sup> (Introducció, pàgina 11)

Els diversos mètodes assajats en aquest treball per a l'obtenció de les nanopartícules, que es descriuran a continuació, parteixen de la sal complexa K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>], que es redueix en presència de NaBH<sub>4</sub> en aigua. Seguint aquesta preparativa es pretén avaluar l'efecte dels grups trifluorometils en l'estabilització de les nanopartícules, comparant els resultats de les fosfines sulfonades comercials amb les obtingudes en aquesta tesi. Es pretén també investigar la influència dels equivalents de lligand emprats en les característiques de les partícules formades. La forma, la mida i l'homogeneïtat de les mostres obtingudes ha estat avaluada mitjançant Microscòpia de Transmissió Electrònica (TEM), amb la col·laboració del Dr. Jordi Garcia-Antón del Departament de Química de la UAB. Per tal d'analitzar les mostres es pren una gota de la dispersió formada i es diposita sobre una reixeta de carboni. Un cop s'evapora el dissolvent, la reixeta pot ser introduïda a la cambra de buit del microscopi.

### 7.2.1. Mètode 1. Reducció + Estabilització

En primer lloc, es va assajar la reducció del K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] en presència de NaBH<sub>4</sub> en aigua i a continuació es va addicionar una solució aquosa del lligand sulfonat estudiat, per tal d'estabilitzar les nanopartícules formades en el procés de reducció.

Utilitzant 1 equivalent dels lligands **NaTPPMS** i **Na<sub>2</sub>TPPDS** no es van obtenir dispersions homogènies, sinó que es van obtenir aglomeracions de partícules de mides molt

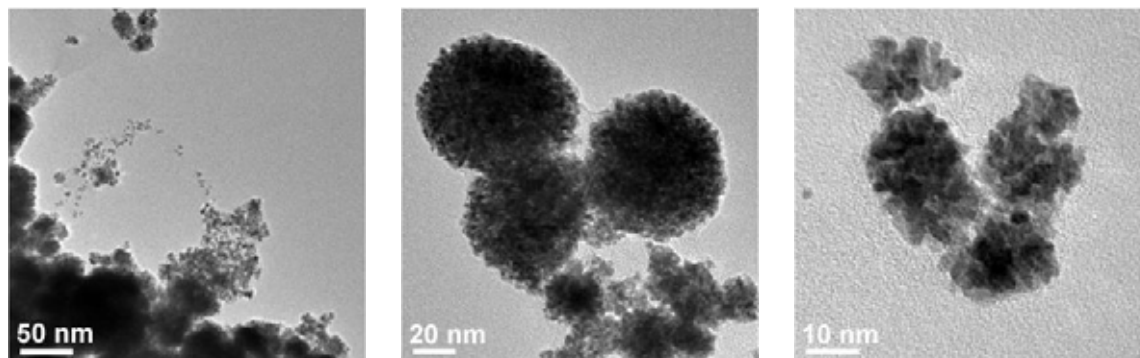
<sup>25</sup> Lee, H.; Habas, S.E.; Kwekin, S.; Butcher, D.; Somorjai, G.A.; Yang, P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 7824.

<sup>26</sup> Luo, Y., *Mater. Lett.*, **2008**, *62*, 3758.

diverses (figura 7.1). L'augment d'un grup sulfonat en el lligand **Na<sub>2</sub>TPPDS** no sembla tenir un efecte important en l'estructura del compostos obtinguts.

Utilitzant 0.2 i 0.5 equivalents de lligand es van obtenir el mateix tipus d'agregats segons les imatges obtingudes per TEM.

#### NaTPPMS



#### Na<sub>2</sub>TPPDS

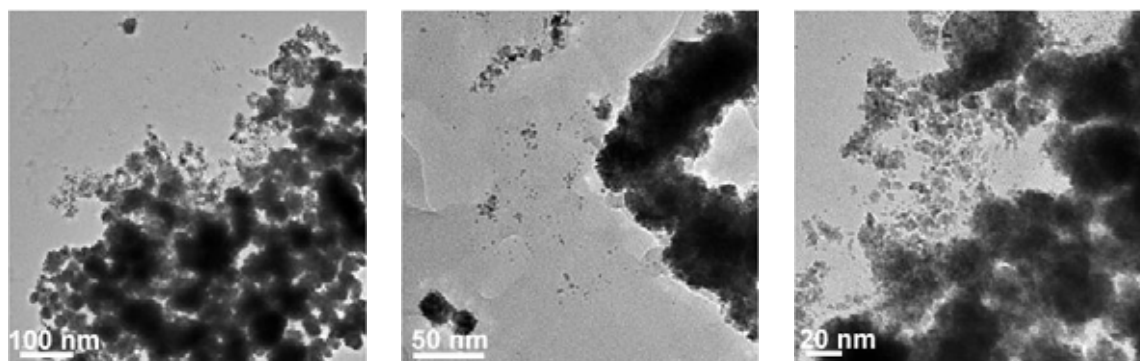


Figura 7.1. Imatges TEM dels agregats de platí formats utilitzant 1 equivalent dels lligands NaTPPMS i Na<sub>2</sub>TPPDS.

Per tal de determinar si els grups trifluorometil tenen una influència en l'estabilització de nanopartícules, es van repetir els experiments anteriors amb els lligands trifluorometilats **PPhAr<sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (13)** i **PAr<sub>2</sub><sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (14)**. Algunes de les imatges obtingudes per microscòpia de transmissió electrònica es troben a les figures 7.2 i 7.3.

#### PPhAr<sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (13)

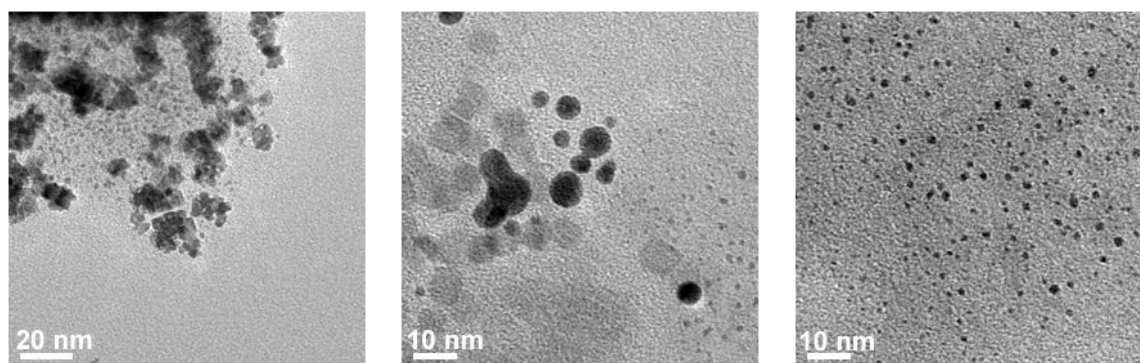
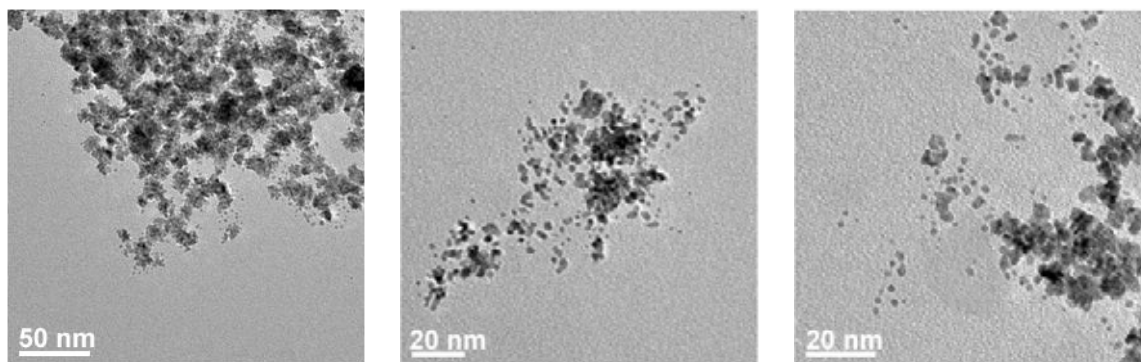


Figura 7.2. Imatges TEM dels agregats de platí formats utilitzant 1 equivalent de PPhAr<sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (13)

**PAr<sup>mF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (14)**

**Figura 7.3.** Imatges TEM dels agregats de platí formats utilitzant 1 equivalent de PAr<sub>2</sub><sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (14).

Com es pot observar en les figures anteriors, utilitzant els lligands trifluorometilats s'obtenen nanopartícules aïllades tot i que també s'observen grans agregats de nanopartícules de mides diferents. Amb el lligand **PPhAr<sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (13)** s'observen, a més, diferents poblacions de nanopartícules esfèriques de diferents mides.

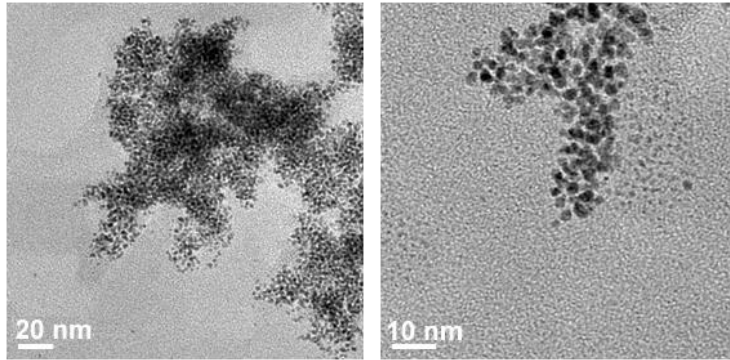
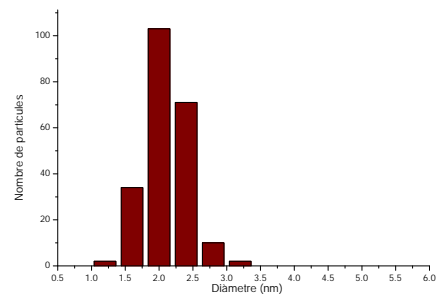
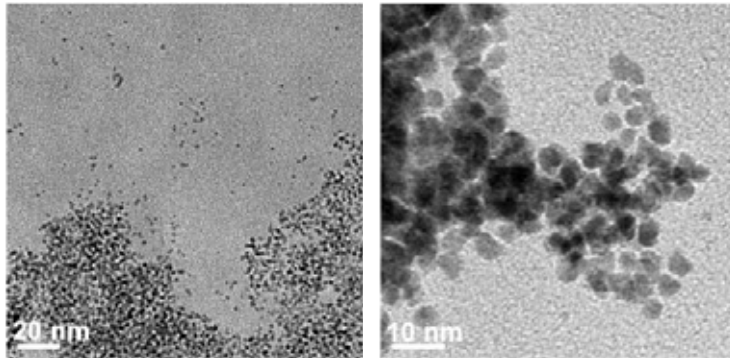
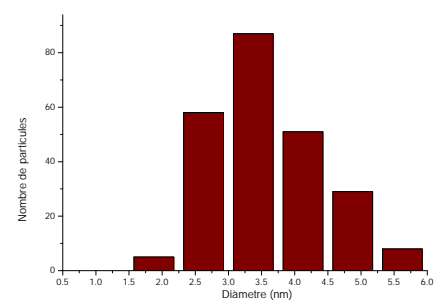
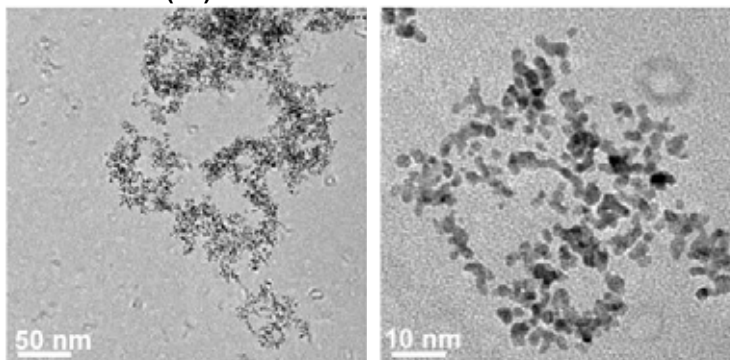
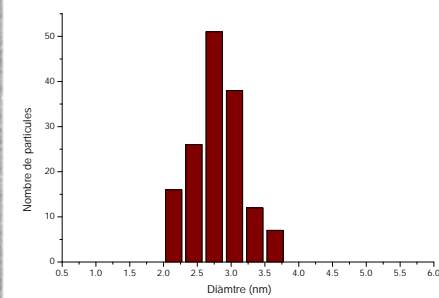
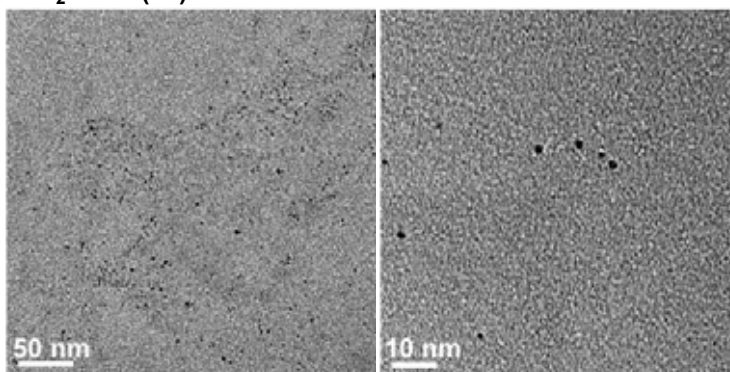
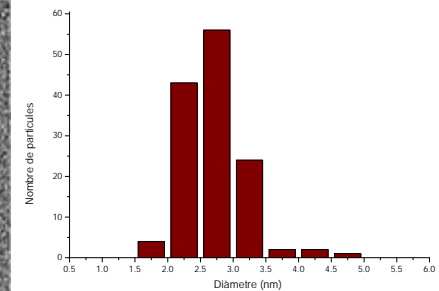
S'ha assajat la síntesi de les nanopartícules utilitzant 0.2 i 0.5 equivalents de lligand (en relació al platí), però amb tots els lligands assajats s'han obtingut aglomerats de nanopartícules més grans i menys uniformes que els obtinguts amb 1 equivalent de lligand.

En resum, el mètode emprat no proporciona mostres homogènies segurament degut a la falta d'estabilitzant durant el procés de reducció, que facilita l'aglomeració de les partícules.

### 7.2.2. Mètode 2. Formació del complex + Reducció

La síntesi de les nanopartícules es va dur a terme formant prèviament complexos moleculars de platí amb les fosfines estabilitzadores en aigua i, posteriorment, aquests es van sotmetre a un procés de reducció amb NaBH<sub>4</sub>. D'aquesta manera es pretén evitar la ràpida aglomeració observada amb el mètode anterior.

Les imatges obtingudes per TEM de les dissolucions col·loïdals obtingudes utilitzant 1 equivalent dels diferents lligands assajats i després de mantenir la suspensió a temperatura ambient i agitant durant dues hores, es poden observar en la figura 7.4.

**NaTPPMS****2.10 ± 0.32 nm****Na<sub>2</sub>TPPDS****3.40 ± 0.75 nm****PPhAr<sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (13)****2.80 ± 0.27 nm****PAr<sub>2</sub><sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (14)****2.63 ± 0.44 nm**

**Figura 7.4. Imatges TEM de les nanopartícules de platí formades utilitzant 1 equivalent dels lligands sulfonats. Histogrames i diàmetre mitjà de les partícules**

A la figura 7.4 s'observa com aquest mètode permet l'obtenció de nanopartícules aïllades amb tots els lligands assajats. El lligand **NaTPPMS** dona lloc a les partícules més petites (2.1 nm, aproximadament 150 àtoms de platí per partícules esfèriques),



mentre que la fosfina **Na<sub>2</sub>TPPDS** permet l'obtenció de les nanopartícules més grans (3.4 nm). Els lligands trifluorometilats donen lloc a nanopartícules de mida intermèdia.

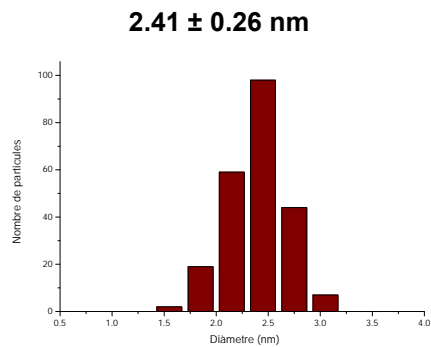
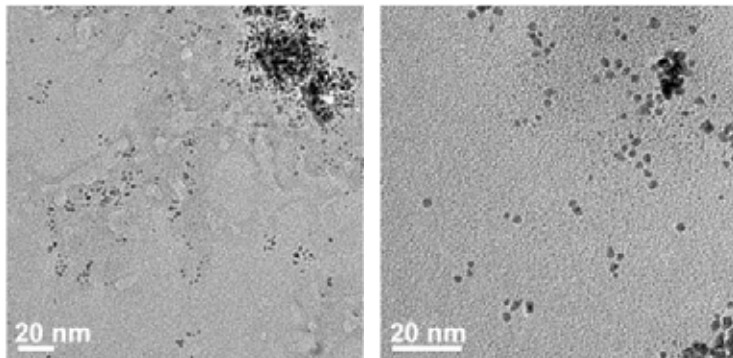
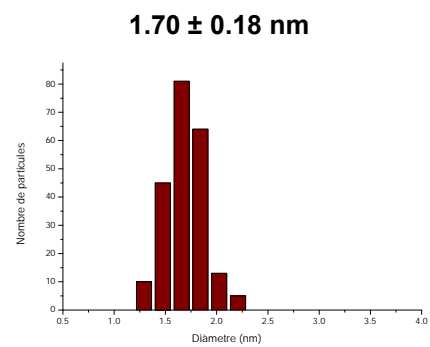
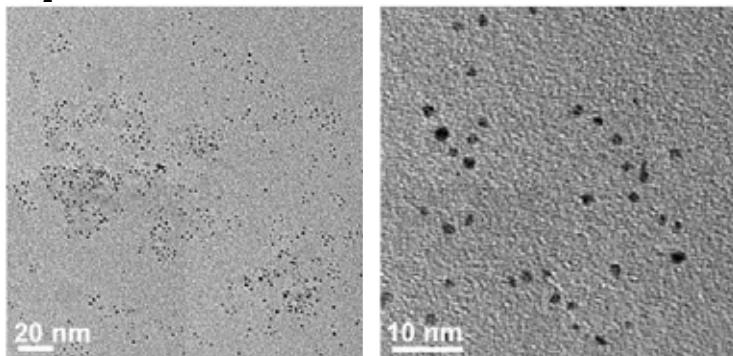
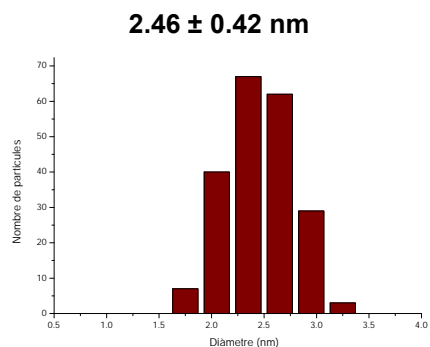
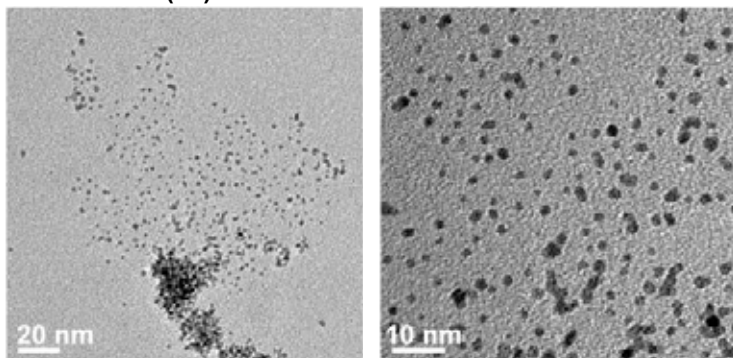
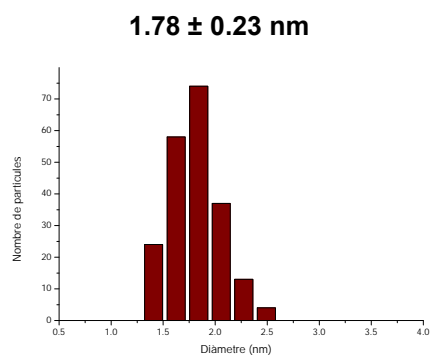
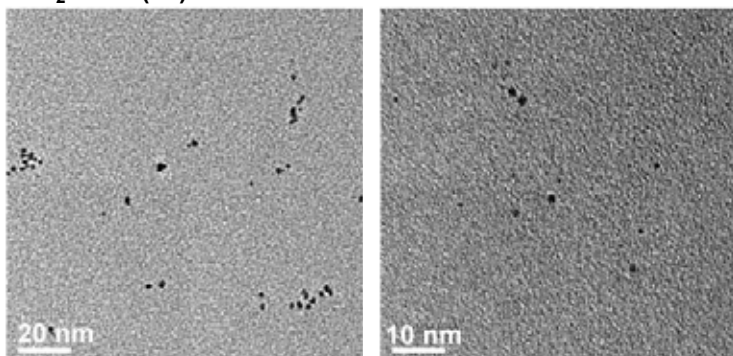
Cal destacar que amb el lligand **PAr<sub>2</sub><sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (14)** s'obtenen mostres quasi perfectament dispersades al llarg de la reixeta, mentre que amb la resta de lligands assajats, les nanopartícules es troben agregades en grups de centenars de partícules. Aquest fet podria ser degut al procés de deposició i evaporació de la dispersió que conté les partícules sobre la reixeta. No obstant, es van realitzar replicats de les mostres obtenint els mateixos resultats segons les imatges obtingudes per TEM, indicant que la dispersió és deguda al propi lligand.

Per tal d'avaluar l'efecte de la concentració del lligand durant el procés d'estabilització de les nanopartícules, es van repetir els experiments anteriors utilitzant 0.2 equivalents dels lligands sulfonats. Les imatges obtingudes per microscòpia electrònica es troben a la figura 7.5.

Els quatre lligands assajats donen lloc a nanopartícules esfèriques aïllades amb un diàmetre mitjà inferior a 3 nm. Cal destacar que, en aquest cas, amb els lligands disulfonats **Na<sub>2</sub>TPPDS** i **PAr<sub>2</sub><sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (14)** s'obtenen les nanopartícules més petites amb un diàmetre mitjà inferior a 2 nm, mentre que els lligands monosulfonats donen lloc a partícules amb un diàmetre de 2.4 nm aproximadament. L'augment de grups sulfonats en l'estructura dels lligands podria incrementar les repulsions electrostàtiques entre diferents lligands impedit l'aglomeració del platí i per tant, produint nanopartícules més petites.

En general, les mostres són més homogènies utilitzant 0.2 equivalents de lligand, ja que les nanopartícules es troben més dispersades al llarg de la reixeta i no s'observen tants grups de nanopartícules agrupades. Tot i així, com en el cas anterior el lligand trifluorometil **PAr<sub>2</sub><sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (14)** és el lligand que proporciona una dispersió més homogènia.

El fet que les nanopartícules obtingudes utilitzant 0.2 equivalents de lligand siguin més petites i més disperses que quan s'ha utilitzat 1 equivalent és sorprenent, ja que un augment de la concentració del lligand hauria d'aconseguir estabilitzar les nanopartícules més ràpidament fent disminuir la seva mida. De la mateixa forma, l'augment de lligand hauria d'augmentar la repulsió entre diferents partícules donant lloc a nanopartícules més disperses al llarg de la reixeta, contràriament al que s'observa per TEM. No s'ha trobat una explicació raonable per aquest resultat.

**NaTPPMS****Na<sub>2</sub>TPPDS****PPhAr<sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (13)****PAr<sub>2</sub><sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (14)**

**Figura 7.5. Imatges TEM de les nanopartícules de platí formades utilitzant 0.2 equivalents dels lligands sulfonats. Histogrames i diàmetre mitjà de les partícules**

### 7.3. CARACTERITZACIÓ DE COMPLEXOS DE PLATÍ AMB FOSFINES SULFONADES

S'han sintetitzat els complexos de platí amb les fosfines sulfonades **NaTPPMS** i **PPhAr<sup>m</sup>FAr<sup>s</sup> (13)** utilitzant les mateixes condicions emprades en la síntesi de les nanopartícules, però sense l'etapa de reducció del Pt(II) amb NaBH<sub>4</sub>. Totes les reaccions s'han dut a terme en D<sub>2</sub>O per tal de caracteritzar els productes formats mitjançant RMN.

#### 7.3.1. Complexos de platí amb la fosfina NaTPPMS

En primer lloc es va dissoldre el K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] i 1 o 2 equivalents de **NaTPPMS** en 1 ml de D<sub>2</sub>O, obtenint una solució de color taronja clar. Al cap de dues hores de la seva preparació, es van registrar els espectres de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} de les mescles de reacció, obtenint les mateixes senyals tant per 1 com per 2 equivalents de lligand. (Figura 7.6).

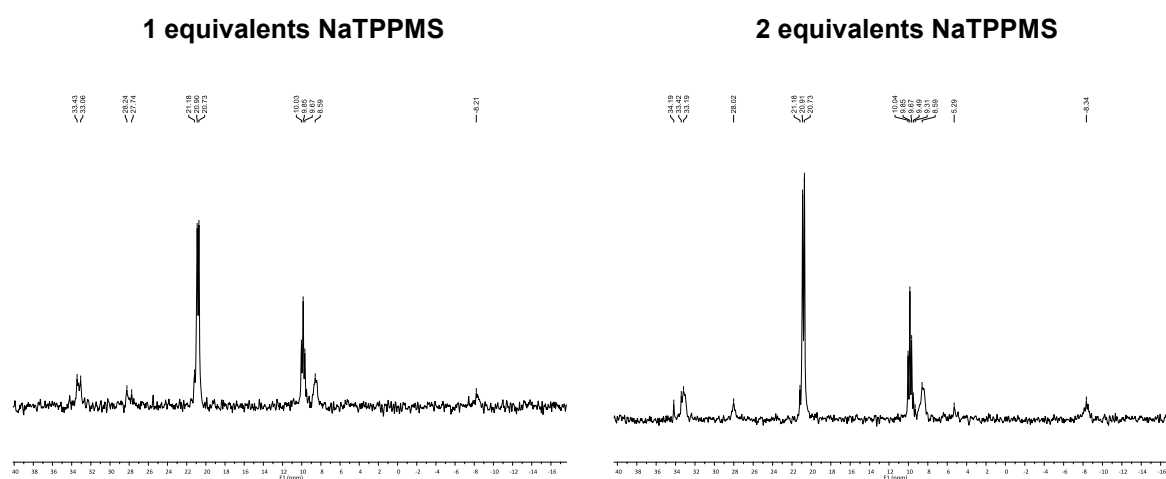


Figura 7.6. RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} de K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] amb NaTPPMS en D<sub>2</sub>O

L'anàlisi dels espectres obtinguts indiquen la presència d'una única espècie amb dues senyals de fòsfor diferents, cadascuna de les quals presenta els satèl·lits corresponents a l'acoblament del fòsfor amb el <sup>195</sup>Pt (figura 7.7). La senyal situada a 20.9 ppm presenta una multiplicitat de triplet i, s'acobla amb l'altre fòsfor amb una constant de 18 Hz i amb el <sup>195</sup>Pt amb una constant de 2500 Hz. Per altra banda, la senyal centrada a 9.5 ppm, que integra la meitat que la senyal anterior, conté una constant d'acoblament amb l'altre fòsfor de 18 Hz i un acoblament amb el <sup>195</sup>Pt de 3700 Hz. Les dades espectroscòpiques obtingudes són coherents amb l'espècie Na<sub>2</sub>[PtCl(PPh<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>))<sub>3</sub>] representada a la figura 7.7.

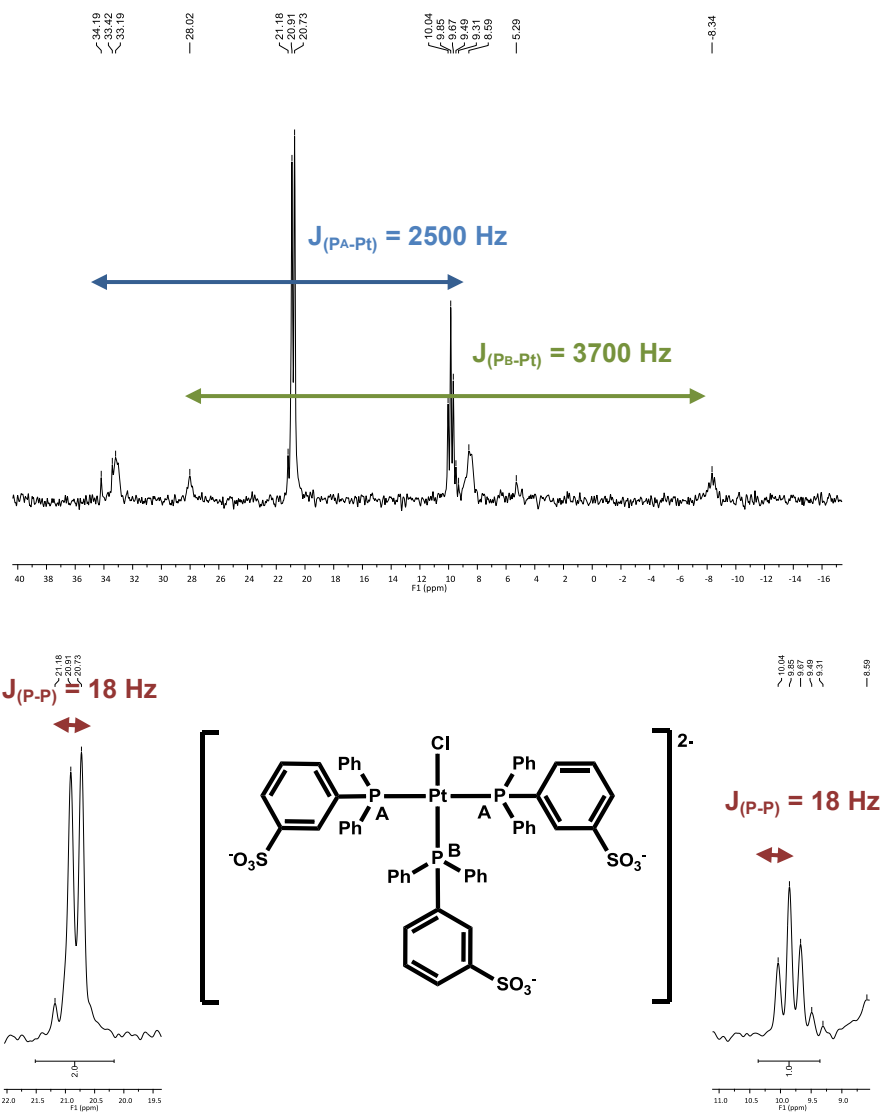
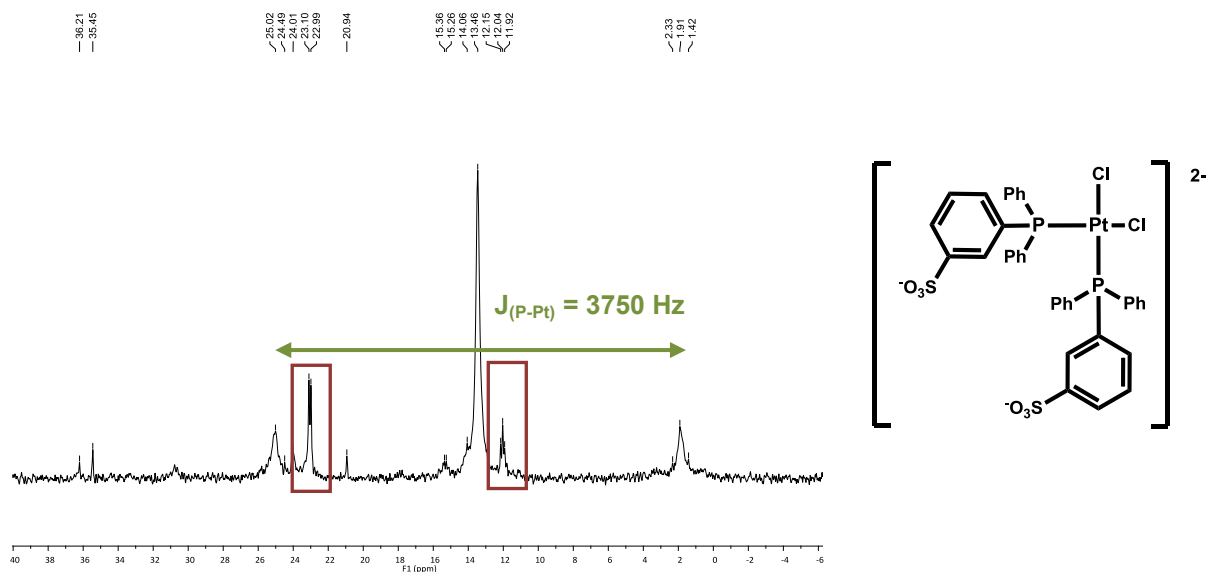


Figura 7.7. Ampliació de l'espectre de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  amb 2 equivalents de NaTPMS en  $\text{D}_2\text{O}$ . Estructura del complex format.

A la bibliografia es troben descrites les senyals de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  d'un complex de platí anàleg, però amb tres lligands fosfina **Na<sub>3</sub>TPPTS**.<sup>27</sup> Els desplaçaments, multiplicitats i constants d'acoblament d'aquest compost corroboren l'estructura del complex proposat.

Si utilitzant 1 o 2 equivalents de lligand s'obté una espècie amb tres fosfines pot significar que una part del platí no ha reaccionat. Per tant, es va decidir augmentar el temps de reacció i la temperatura de la reacció fins a 40 °C. Després de 24 hores agitant, el complex obtingut anteriorment evoluciona cap a una nova espècie amb tots els fòsfors equivalents, tal i com es pot observar en l'espectre de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  representat a la figura 7.8.

<sup>27</sup> Francisco, L.W.; Moreno, D.A.; Atwood, J.D., *Organometallics*, **2001**, *20*, 4237.



**Figura 7.8. Ampliació de l'espectre de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  amb 2 equivalents de  $\text{NaTPPMS}$  en  $\text{D}_2\text{O}$ . Estructura del complex format.**

L'espectre de la figura 7.8 mostra un singlet centrat a 15 ppm amb els satèl·lits corresponents a l'acoblament del fòsfor amb el  $^{195}\text{Pt}$  amb una constant d'acoblament de 3750 Hz. Aquestes dades, juntament amb les dades de la bibliografia<sup>27,28</sup> relatives a compostos semblants, apunten a la formació d'una espècie  $\text{Na}_2\text{-cis-}[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3))_2]$ . No obstant això, a la figura anterior es pot observar com el complex  $\text{Na}_2[\text{PtCl}(\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3))_3]$  encara es troba en el medi de reacció (senyals enquadrades en vermell).

### 7.3.2. Complexos de platí amb la fosfina $\text{PPhAr}^{m\text{F}}\text{Ar}^{\text{S}}$ (13)

De la reacció del  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  amb 1 o 2 equivalents de lligand  $\text{PPhAr}^{m\text{F}}\text{Ar}^{\text{S}}$  (13) sempre s'obté un únic producte després d'agitar la mescla a 40 °C durant 24 hores. L'espectre de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  s'ha enregistrat a 348 K, ja que a temperatures més baixes s'observen bandes amples que dificulten la caracterització del producte. A la figura 7.9 es pot observar l'espectre de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del compost format amb 2 equivalents de lligand, on apareix una única senyal centrada a 14 ppm amb els satèl·lits corresponents a l'acoblament del fòsfor amb el  $^{195}\text{Pt}$  amb una constant de 3710 Hz. Les dades espectroscòpiques indiquen que, com amb el lligand **NaTPPMS**, l'espècie termodinàmicament més estable és tipus  $\text{Na}_2\text{-cis-}[\text{PtCl}_2(\text{PPhAr}^{m\text{F}}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3))_2]$ .

<sup>28</sup> Gulyás, H.; Benet-Buchholz, J.; Escudero-Adan, E.C.; Freixa, Z.; van Leeuwen, P.W.N.M., *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 3424.

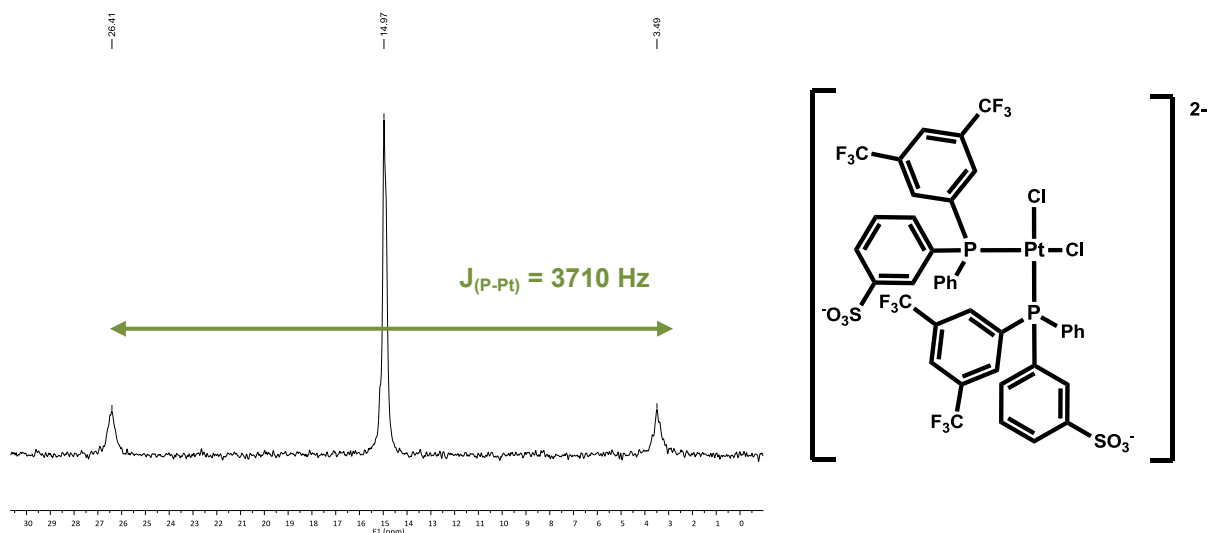
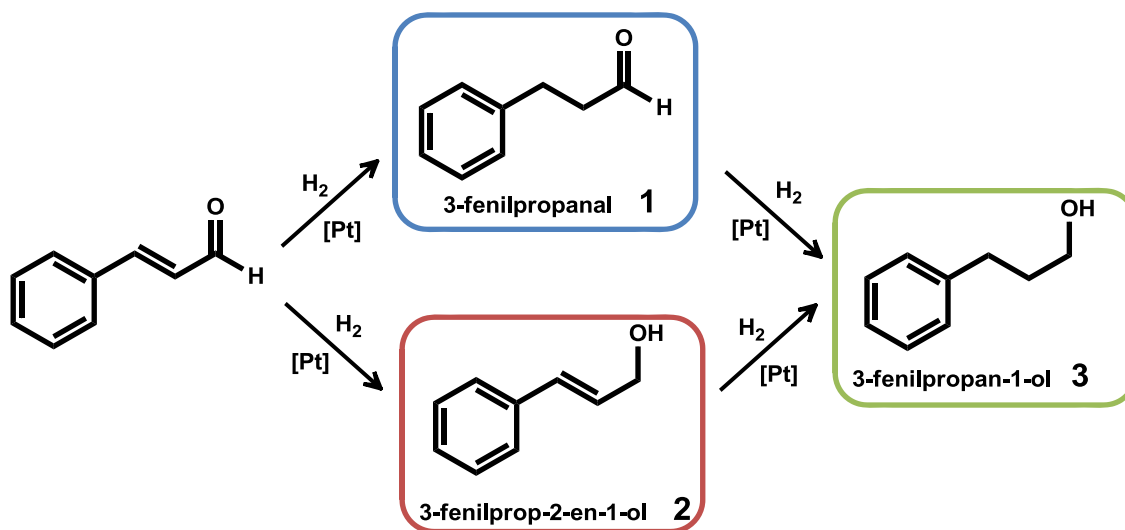


Figura 7.9. Ampliació de l'espectre de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  amb 2 equivalents de  $\text{PPhAr}^{\text{mF}}\text{Ar}^{\text{S}}$  (13) en  $\text{D}_2\text{O}$  a 348K. Estructura del complex format.

#### 7.4. HIDROGENACIÓ DE L'ALDEHID CINÀMIC AMB CATALITZADORS DE PLATÍ

Un cop determinada la forma i la mida de les nanopartícules obtingudes per TEM i, determinada l'estructura dels complexos moleculars formats amb les fosfines sulfonades, es pretén avaluar i comparar l'activitat i la selectivitats de les diferents espècies en la reacció de hidrogenació de l'aldehid cinàmic.

La hidrogenació de l'aldehid cinàmic pot donar lloc a tres productes diferents depenent de si s'hidrogena el doble enllaç carboni-carboni, el carbonil o ambdós grups funcionals (esquema 7.1). A més, en condicions més dràstiques, es pot arribar a hidrogenar l'anell aromàtic del substrat. És per tant un bon substrat per comparar l'activitat i sobretot la selectivitat dels processos de hidrogenació utilitzant catalitzadors de diferent naturalesa.



Esquema 7.1.

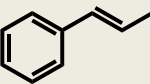
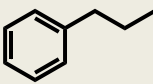
S'han dut a terme les reaccions amb els complexos moleculars i amb les nanopartícules utilitzant 1 equivalent de lligand. El catalitzador s'ha format *in situ* seguint la metodologia emprada anteriorment per la seva caracterització. Les reaccions catalítiques s'han dut a terme de manera bifàsica utilitzant toluè com a dissolvent orgànic.

#### 7.4.1. Hidrogenació amb catalitzadors homogenis

En primer lloc s'ha assajat la reacció amb els complexos moleculars utilitzant una relació [substrat]/[catalitzador] de 1000. El precursor de platí  $K_2[PtCl_4]$  es fa reaccionar amb un equivalent de lligand en 4 ml d'aigua. Paral·lelament es dissol el substrat i *n*-dodecà com a patró intern en 12 ml de toluè. Les dues fases s'injecten al reactor autoclau, que es pressuritza amb 30 bar de  $H_2$  i la reacció es manté a 80 °C durant 24 hores. Un cop passat aquest temps el reactor es despressuritza, les fases es separen i la fase orgànica s'analitza mitjançant cromatografia de gasos.

Els resultats obtinguts es mostren a la taula 7.1, on es pot observar que encara que tots els lligands són actius, els lligands trifluorometilats presenten conversions lleugerament superiors als lligands **NaTPPMS** i **Na<sub>2</sub>TPPDS**.

Taula 7.1. Hidrogenació de l'aldehid cinàmic amb Catalitzadors Moleculars

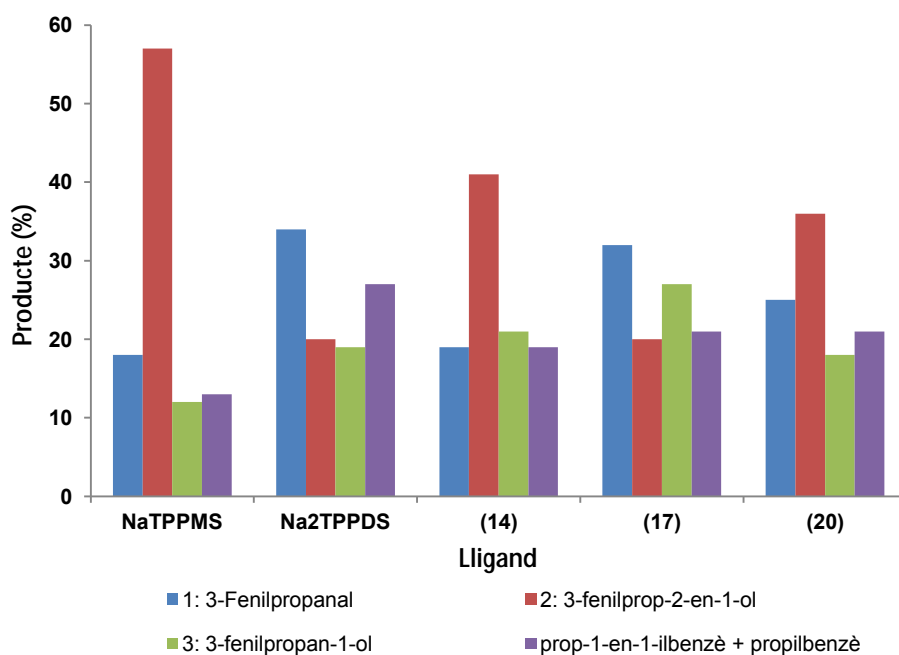
Entrada	Lligand	Conversió (%)	1			2			
			1	2	3	6	7		
HNP1	<b>NaTPPMS</b>	60	18	57	12	6	7		
HNP2	<b>Na<sub>2</sub>TPPDS</b>	69	34	20	19	15	12		
HNP3	<b>PAr<sub>2</sub><sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (14)</b>	74	19	41	21	10	9		
HNP4 <sup>a</sup>	<b>PAr<sub>2</sub><sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (14)</b>	42	40	18	29	7	6		
HNP5	<b>PAr<sub>2</sub><sup>pF</sup>Ar<sup>S</sup> (17)</b>	74	32	20	27	11	10		
HNP6	<b>PAr<sub>2</sub><sup>oF</sup>Ar<sup>S</sup> (20)</b>	76	25	36	18	13	8		

Condicions:  $4 \cdot 10^{-2}$  mmol  $K_2[PtCl_4]$ ,  $4 \cdot 10^{-2}$  mmol fosfina, 40 mmol aldehid cinàmic, 0.5 mL dodecà, 4 mL  $H_2O$ , 12 mL toluè, 80°C, 30 bar  $H_2$ , 24h.  
<sup>a</sup>  $8 \cdot 10^{-2}$  mmol fosfina

No obstant, cal comentar que els processos no són selectius. Com es pot observar en la taula anterior i en la figura 7.10 de la distribució de productes obtinguts, no hi ha cap reacció que doni selectivament un producte o en que la selectivitat sigui molt alta. És important destacar, a més, que en els cromatogrames també s'observen els compostos propilbenzè i prop-1-en-1-ilbenzè productes de la descarbonilació del substrat. La

reacció més quimiosselectiva s'ha obtingut amb el lligand **NaTPPMS**, que afavoreix la formació del producte d'hidrogenació del carbonil, el 2-fenil-2-en-1-ol (2) (entrada HNP1, taula 7.1).

Cal destacar que en tots els processos s'observa platí metàl·lic al final de la reacció. Aquest també pot ser catalíticament actiu en les condicions de reacció, el que augmentaria el nombre de productes presents al final de les reaccions.



**Figura 7.10. Distribució dels productes obtinguts de la hidrogenació de l'aldehid cinàmic amb complexos moleculars**

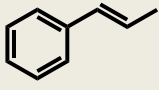
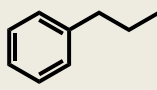
#### 7.4.2. Hidrogenació amb catalitzadors heterogenis

Les reaccions de hidrogenació de l'aldehid cinàmic s'han dut a terme també utilitzant com a catalitzador les nanopartícules de platí formades *in situ* a partir de la reducció del platí amb  $\text{NaBH}_4$  a partir d'una dissolució de  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  i 1 equivalent de lligand sulfonat. La resta de condicions catalítiques són idèntiques a les utilitzades anteriorment amb els complexos moleculars per tal de poder comparar els resultats.

Les conversions i les selectivitats obtingudes utilitzant els catalitzadors heterogenis es troben descrites a la taula 7.2.



Taula 7.2. Hidrogenació de l'aldehid cinàmic amb nanopartícules

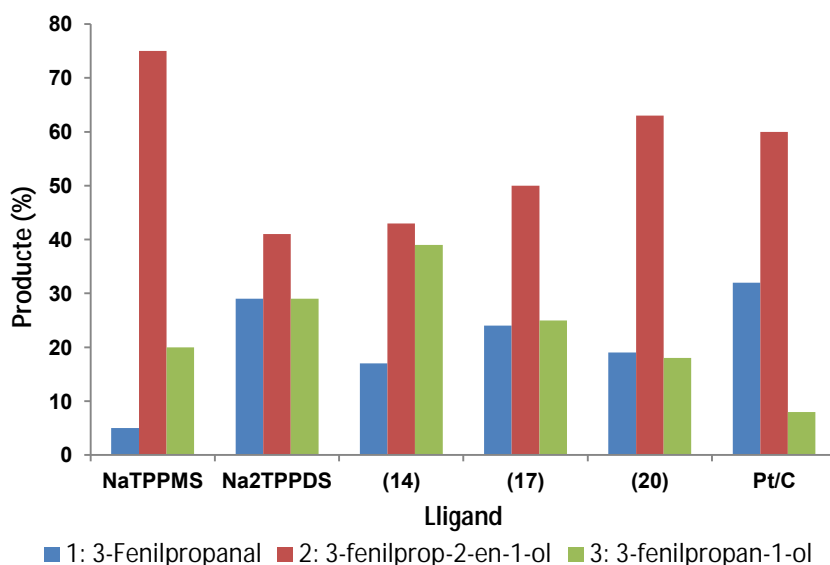
Entrada	Lligand	Conversió (%)					
			1	2	3		
HNP7	<b>NaTPPMS</b>	96	5	75	20	<1	<1
HNP7b <sup>b</sup>		56	16	68	16	<1	<1
HNP8	<b>Na<sub>2</sub>TPPDS</b>	61	29	41	29	<1	<1
HNP8b <sup>b</sup>		60	38	41	21	<1	<1
HNP9	<b>PAr<sub>2</sub><sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (14)</b>	94	17	43	39	<1	<1
HNP9b <sup>b</sup>		65	37	25	37	<1	<1
HNP10	<b>PAr<sub>2</sub><sup>pF</sup>Ar<sup>S</sup> (17)</b>	80	24	50	25	<1	<1
HNP10b <sup>b</sup>		68	37	33	29	<1	<1
HNP11	<b>PAr<sub>2</sub><sup>oF</sup>Ar<sup>S</sup> (20)</b>	61	19	63	18	<1	<1
HNP11b <sup>b</sup>		64	37	42	21	<1	<1
HNP12 <sup>a</sup>	-	53	32	60	8	<1	<1

Condicions:  $4 \cdot 10^{-2}$  mmol  $K_2[PtCl_4]$ ,  $4 \cdot 10^{-2}$  mmol fosfina, 0.6 mmol  $NaBH_4$ , 40 mmol aldehid cinàmic, 0.5 mL dodecà, 4 mL  $H_2O$ , 12 mL toluè,  $80^\circ C$ , 30 bar  $H_2$ , 24h.  
<sup>a</sup>  $4 \cdot 10^{-2}$  mmol Pt (Pt/C, 5%)  
<sup>b</sup> Reaccions de reciclatge

Com es pot observar en la taula anterior, les nanopartícules estabilitzades amb les fosfines sulfonades formen sistemes actius front a la hidrogenació de l'aldehid cinàmic, però en cap cas tenim sistemes quimioselectius. La distribució de productes de hidrogenació és molt semblant als resultats obtinguts amb els complexos moleculars tal i com es pot observar a la figura 7.11. En aquest cas, el producte majoritari en tots els experiments assajats és el 2-fenil-2-en-1-ol (2), producte de la hidrogenació del carbonil (figura 7.11). Amb la fosfina **NaTPPMS** és possible obtenir fins a un 75% d'aquest producte (entrada HNP7, taula 7.2).

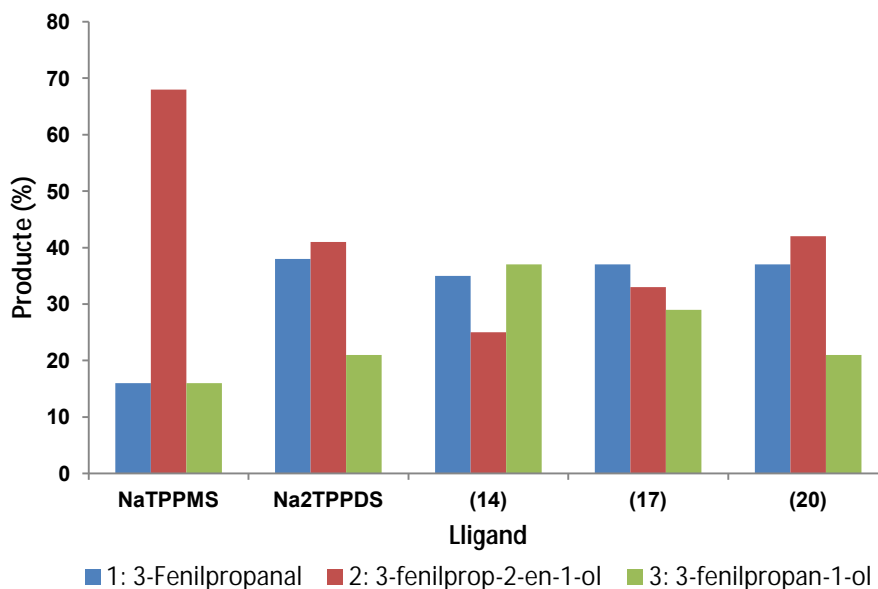
Cal destacar que utilitzant les nanopartícules com a catalitzador no s'han observat productes de descarbonilació, contràriament al que succeïa amb els complexos moleculars.

La reacció de hidrogenació s'ha assajat també utilitzant Pd sobre carboni com a catalitzador (entrada HNP12, taula 7.2). El sistema és menys actiu que les reaccions dutes a terme amb les nanopartícules, tot i que s'observa una distribució de productes semblants a l'obtinguda amb les nanopartícules.



**Figura 7.11. Distribució dels productes obtinguts de la hidrogenació de l'aldehid cinàmic amb nanopartícules**

S'han dut a terme reaccions de reciclatge de les nanopartícules, separant la fase aquosa al final de la primera reacció i tornant a introduir-la al reactor amb una nova càrrega de substrat. Els resultats (taula 7.2) indiquen que els sistemes continuen sent actius, tot i que la conversió en tots els casos és lleugerament més baixa. Els sistemes continuen sense ser selectius, però la distribució dels productes obtinguts és, per els lligands trifluorometilats força diferent (figura 7.12).



**Figura 7.12. Distribució dels productes obtinguts de la hidrogenació de l'aldehid cinàmic en reaccions de reciclatge de les nanopartícules**

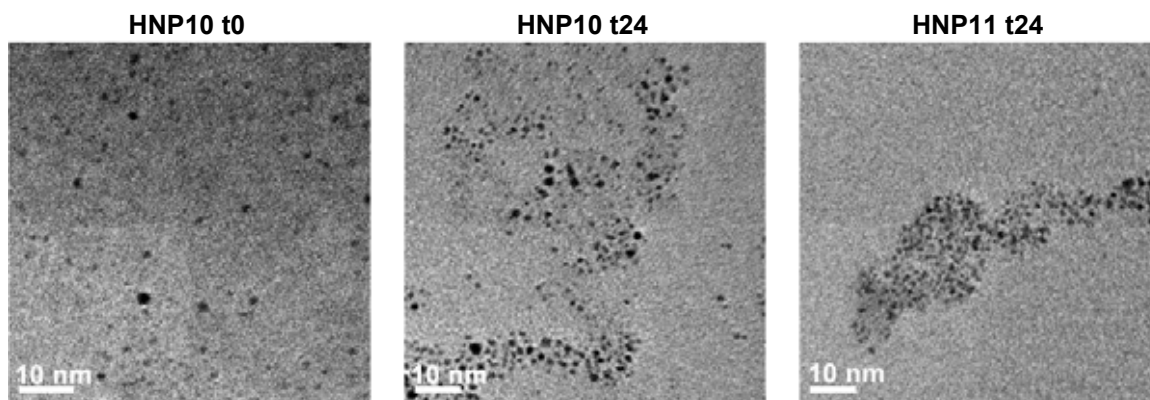
Si es comparen les distribucions dels productes de la primera reacció amb la distribució obtinguda en les reaccions de reciclatge (figures 7.11 i 7.12), es pot observar com amb els lligands **NaTPPMS** i **Na<sub>2</sub>TPPDS** s'obtenen unes quimioselectivitats gairebé iguals en

ambdues reaccions, indicant la mateixa naturalesa de les espècies catalítiques. Els sistemes estabilitzats amb els lligands trifluorometilats tenen un comportament diferent en la primera reacció i en la de reciclatge. En concret, es pot observar com en les reaccions de reciclatge els sistemes hidrogenen més ràpidament el doble enllaç.

S'han analitzat les espècies catalítiques mitjançant microscòpia de transmissió electrònica prenent una gota de la dissolució que conté les nanopartícules abans de la primera reacció, en acabar la reacció i finalment després de la reacció de reciclatge. Les imatges obtingudes per TEM més significatives es troben a les figures 7.13 i 7.14, on cal destacar que no s'observen aglomerats i sí nanopartícules aïllades després de dues reaccions de hidrogenació, indicant una elevada estabilitat de les nanopartícules sintetitzades.

A la figura 7.13 es pot observar com les nanopartícules estabilitzades amb el lligand **Na<sub>2</sub>TPPDS** romanen gairebé inalterades després de dues reaccions d'hidrogenació consecutives, ja que les imatges mostren la mateixa forma, mida i dispersió de les partícules. Aquest fet és coherent amb la distribució de productes gairebé inalterada obtinguda per aquestes nanopartícules al llarg de les dues reaccions dutes a terme.

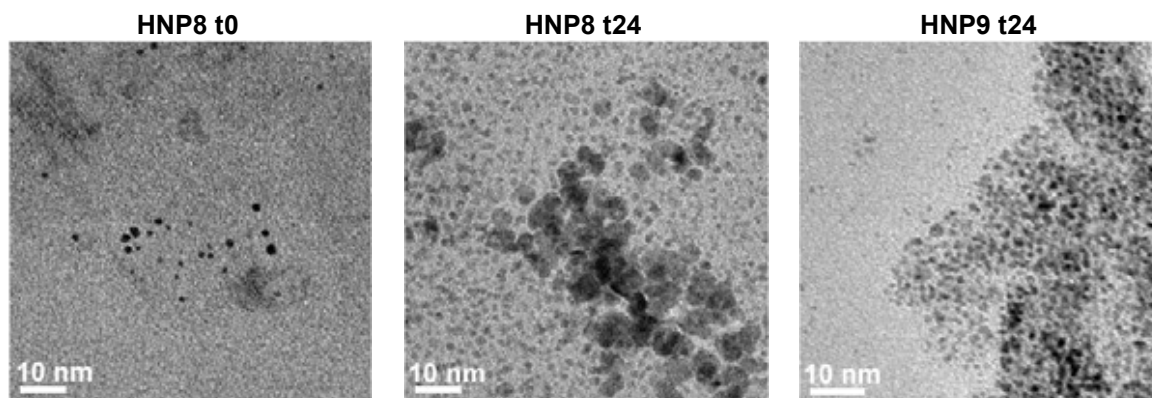
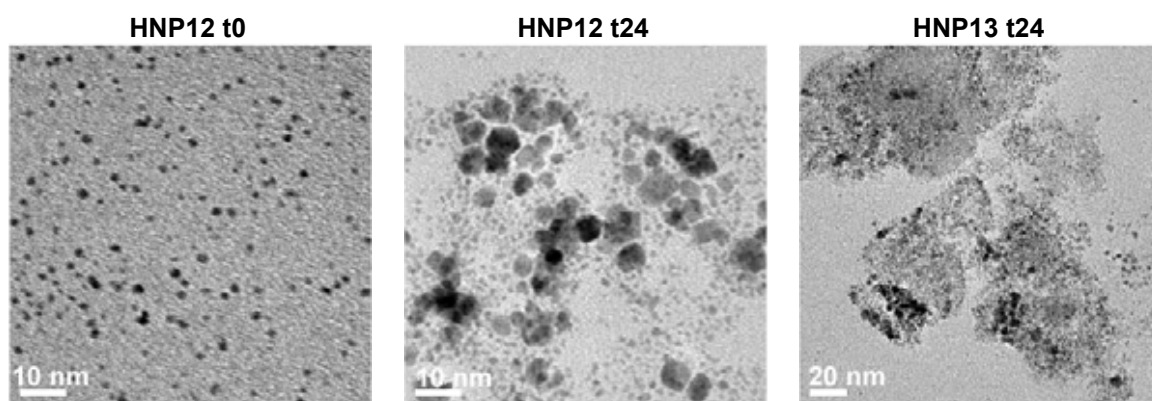
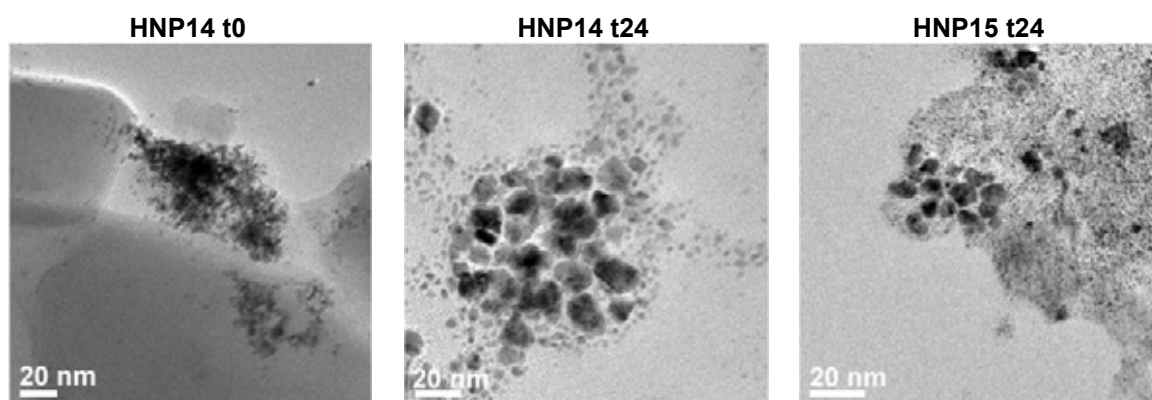
#### Na<sub>2</sub>TPPDS



**Figura 7.13. Imatges TEM de les espècies catalítiques amb el lligand Na<sub>2</sub>TPPDS. Imatges preses abans de la hidrogenació, després de la reacció i després del reciclatge**

A la figura 7.14 es troben les imatges de TEM de les espècies catalítiques obtingudes mitjançant l'estabilització amb les fosfines sulfonades i trifluorometilades. Es pot observar com després de la primera reacció d'hidrogenació hi ha dues famílies de partícules diferents. Una primera família té la mida de les partícules de partida, mentre que apareix un nou tipus de partícules amb una mida lleugerament superior (10 nm aproximadament). Després de la reacció de reciclatge es continuen veient les dues famílies de nanopartícules sense observar aglomeracions. La diferent distribució de productes obtinguda en les reaccions de reciclatge amb els lligands trifluorometilats

podria explicar-se per l'aparició d'aquest nou tipus de partícules que tindrien un comportament catalític diferent, el que justificaria la variació en la selectivitat observada quan s'utilitzen nanopartícules reciclades.

 **$\text{PAr}_2^{\text{mF}}\text{Ar}^{\text{S}}$  (14)** **$\text{PAr}_2^{\text{pF}}\text{Ar}^{\text{S}}$  (17)** **$\text{PAr}_2^{\text{oF}}\text{Ar}^{\text{S}}$  (20)**

**Figura 7.14.** Imatges TEM de les espècies catalítiques amb els lligands trifluorometilats. Imatges preses abans de la hidrogenació, després de la reacció i després del reciclatge

## 7.5. CONCLUSIONS

Els lligands trifluorometilas i sulfonats sintetitzats al treball són bons estabilitzants per la síntesi de nanopartícules de platí. De la mateixa manera que amb les fosfines **NaTPPMS** i **Na<sub>2</sub>TPPDS**, amb els lligands trifluorometilats s'obtenen nanopartícules esfèriques inferiors a 3 nm, si la reducció del platí es porta a terme en presència dels lligands.

De la reacció dels lligands sulfonats amb el precursor  $K_2[PtCl_4]$  s'obté una espècie termodinàmicament més estable de tipus *cis*- $[PtCl_2(L)_2]$  segons els resultats obtinguts per RMN de  $^{31}P\{^1H\}$ , que mostren una constant d'acoblament del fòsfor amb el  $^{195}Pt$  d'aproximadament 3700 Hz.

Tant els compostos moleculars com les nanopartícules estabilitzades amb les fosfines sulfonades formen catalitzadors actius per la hidrogenació de l'aldehid cinàmic. Tot i que les conversions són relativament altes, els processos no són gens selectius donant lloc a mescles de productes provinents tant de la hidrogenació del carbonil com del doble enllaç carboni-carboni. Les nanopartícules es poden recuperar i reciclar en posteriors reaccions catalítiques, tot i que l'anàlisi per TEM determina que després de la primera reacció, apareix una nova família de nanopartícules de mida superior (entre 5 i 10 nm).



## **IV. RESUM I CONCLUSIONS**

---



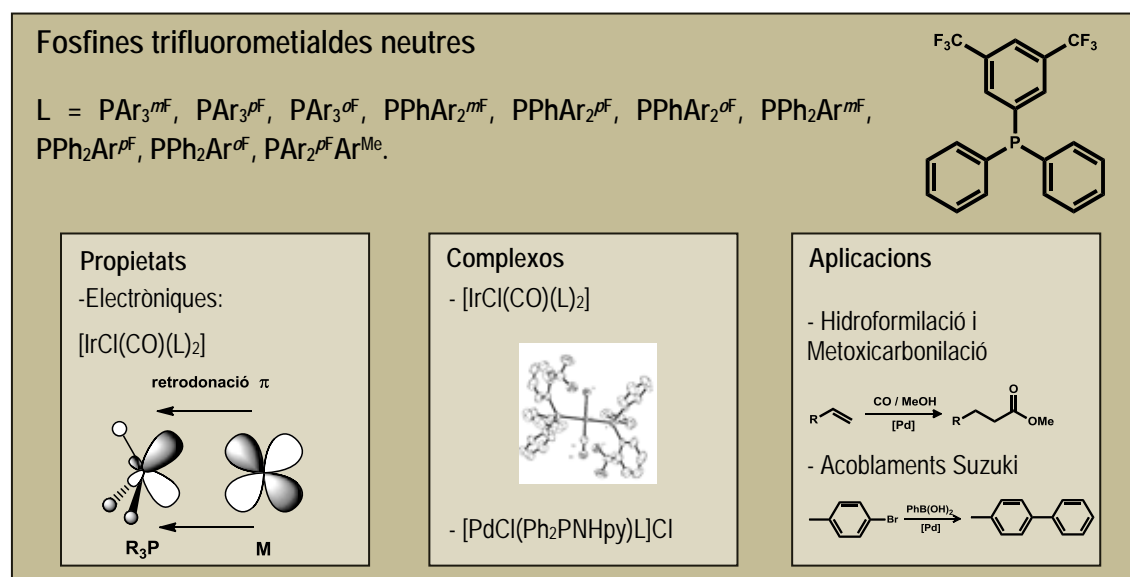


En el present treball s'han sintetitzat una sèrie de triarilfosfines amb substituents trifluorometil que han estat àmpliament caracteritzades i avaluades en diferents processos catalítics catalitzats per metall de transició. Totes les fosfines sintetitzades incorporen grups trifluorometil en la seva estructura i es poden dividir en dos grups, fosfines neutres i fosfines iòniques amb grups sulfonats.

Les fosfines neutres s'han sintetitzat a partir de la reacció d'una clorofosfina i un reactiu organometàl·lic tipus  $\mathbf{MAr}^F$  ( $M = \text{Li}$  o  $\text{MgBr}$ ) i s'ha dut a terme una caracterització exhaustiva mitjançant RMN per tal de facilitar la posterior caracterització de les fosfines trifluorometilades sulfonades. La síntesi de nous complexos d'iridi tipus  $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{L})_2]$  permet la classificació de les fosfines trifluorometilades neutres segons les seves característiques electròniques, a través de la freqüència de vibració del CO del complex determinada mitjançant espectroscòpia d'infraroig. Totes els complexos amb fosfines trifluorometilades, excepte amb la fosfina *orto* trifluorometilada  $\mathbf{PPh}_2\text{Ar}^{OF}$  (**12**), presenten una freqüència de vibració del carbonil superior a l'obtinguda amb el complex de la  $\mathbf{PPh}_3$ . Aquest fet indica l'augment del caràcter  $\pi$ -acceptor d'aquests lligands respecte a la  $\mathbf{PPh}_3$ . A més, en termes generals, la basicitat de les fosfines disminueix en augmentar el nombre de grups trifluorometil presents en l'estructura.

Les fosfines trifluorometilades neutres han estat avaluades com a lligands en reaccions de carbonilació i en reaccions d'acoblament carboni-carboni. El diferent patró de substitució dels anells aromàtics de les fosfines ( $\mathbf{Ar}^{mF}$ ,  $\mathbf{Ar}^{pF}$  o  $\mathbf{Ar}^{oF}$ ) juntament amb el nombre d'anells aromàtics substituïts amb grups trifluorometil ( $\mathbf{PAr}_3^F$ ,  $\mathbf{PPhAr}_2^F$  o  $\mathbf{PPh}_2\text{Ar}^F$ ) permet racionalitzar els resultats catalítics obtinguts amb les característiques estèriques i electròniques dels lligands utilitzats.

Cal destacar que les fosfines trifluorometilades en posicions *para* i *meta* respecte el fòsfor incrementen la velocitat i l'activitat de les reaccions de hidroformilació de l'acetat de vinil i el cianur d'al·lil catalitzades per rodi, si es comparen els resultats amb els obtinguts amb les fosfines sense grups trifluorometil. La selectivitat en el producte ramificat en la reacció de metoxycarbonilació d'estirè, catalitzada per complexos tipus  $[\text{PdCl}(\text{Ph}_2\text{PNHpy-}k^2P,N)(\text{L})]\text{Cl}$  ( $\text{L} = \text{fosfina}$ ), també es veu afavorida per la presència de fosfines trifluorometilades, però les conversions són menors que quan s'utilitza  $\mathbf{PPh}_3$ .



**Figura IV.1. Resum de les fosfines trifluorometilades neutres**

Les fosfines trifluorometilades i sulfonades s'han sintetitzat a partir d'una reacció de substitució electrofílica aromàtica. No obstant, l'efecte desactivant dels grups trifluorometil en l'estructura de la fosfina implica l'ús d'unes condicions de sulfonació dràstiques. La presència d'un àcid de Lewis, com l'àcid bòric, en el medi de reacció, evita la formació de productes d'oxidació. Mitjançant un control de l'evolució de la reacció mitjançant RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  s'han pogut sintetitzar 10 noves fosfines sulfonades i trifluorometilades, 7 d'elles monosulfonades i 3 disulfonades. Les noves fosfines sulfonades, així com el seu procediment sintètic i les seves aplicacions com a lligands en processos catalítics, han estat reivindicades per la *Universitat Autònoma de Barcelona* en forma de patent.<sup>1</sup>

Actualment, les fosfines disulfonades  $\text{PAr}^{\text{F}}\text{Ar}^{\text{S}}$  són disponibles al catàleg comercial de l'empresa química *Strem Chemicals Inc.* sota llicència de la UAB.<sup>2</sup> Per tal de subministrar les primeres mostres a l'empresa, s'ha desenvolupat un procés d'escalatge que permet l'obtenció de les fosfines disulfonades a nivell de multigram. Aquest procés incorpora diferents modificacions sobre el procediment original, ja que aquest no era aplicable en la preparació de més de 1-2 g. A més, en aquest procés s'ha dissenyat un sistema de purificació basat en l'extracció selectiva dels productes a través d'un control del pH, que permet obtenir els productes amb una puresa superior al 95%.

Les noves fosfines sulfonades presenten diferent grau de solubilitat en aigua, tot i que en tots els casos és possible dur a terme reaccions catalítiques bifàsiques, immobilitzant

<sup>1</sup> Peral Crespo, D.; Bayón Rueda, J.C., PCT Int. Appl. WO 2011045417, **2011**, Universitat Autònoma de Barcelona.

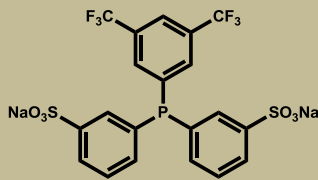
<sup>2</sup> Strem Chemicals, Inc. [fitxer en línia]: <http://www.strem.com/catalog/family/DANPHOS/>. [consulta: 27 desembre 2012].

el catalitzador en la fase aquosa. A més, presenten una resistència enfront l'oxidació a l'aire superior a les fosfines sulfonades no trifluorometilades, **NaTPPMS** i **Na<sub>3</sub>TPPTS**, augmentant l'estabilitat del catalitzador durant els processos de reciclatge. Una altra característica important és la seva agregació en dissolució aquosa per formar micelles i vesícules. Aquestes superestructures poden afavorir els processos de transferència de fase en els sistemes bifàsics però alhora poden dificultar els processos de separació degut a la formació d'emulsions. Finalment cal destacar que la síntesi dels seleniürs de les noves fosfines ha permès dur a terme una classificació de les fosfines segons les seves característiques electròniques i, en tots els casos, les fosfines trifluorometilades presenten una capacitat  $\sigma$ -donadora inferior a les fosfines sulfonades sense grups trifluorometil.

La hidròlisi del grup trifluorometil observada durant el procés de sulfonació de la fosfina **PPhAr<sub>2</sub><sup>PF</sup>** permet l'obtenció d'una fosfina trifluorometilada, sulfonada i carboxilada, **PAr<sup>PF</sup>Ar<sup>S</sup>Ar<sup>C</sup>**. Aquesta metodologia permet el disseny i desenvolupament d'una nova família de fosfines carboxilades amb característiques  $\pi$ -àcides.<sup>3,4</sup>

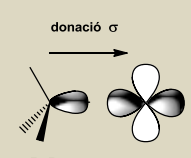
### Fosfines trifluorometilades sulfonades

L = PAr<sub>2</sub><sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup>, PAr<sub>2</sub><sup>PF</sup>Ar<sup>S</sup>, PAr<sub>2</sub><sup>oF</sup>Ar<sup>S</sup>, PAr<sup>mF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup>, PAr<sup>PF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup>, PAr<sup>oF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup>, PPhAr<sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup>, PPhAr<sup>PF</sup>Ar<sup>S</sup>, PPhAr<sup>oF</sup>Ar<sup>S</sup>, PAr<sub>2</sub><sup>PF</sup>Ar<sup>MeS</sup>, PAr<sup>C</sup>Ar<sup>PF</sup>Ar<sup>S</sup>.



#### Propietats


- Electròniques: seleniürs



donació  $\sigma$

R<sub>3</sub>P → M

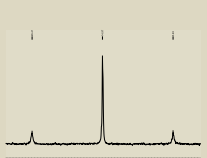
- Agregats en solució



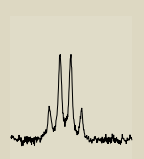
- Resistència oxidació

#### Complexos

- *cis*-[PtL<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

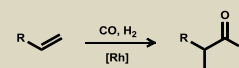


- [Rh(CO)L<sub>3</sub>]

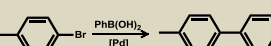


#### Aplicacions

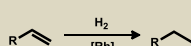
- Carbonilacions: Metoxi- i hidroxicarbonilació i hidroformilació



- Acoblaments C-C: Suzuki i Tsuji-Trost



- Reduccions: Hidrogenació i Transferència de H<sub>2</sub>



- Nanopartícules

**Figura IV.2. Resum de les fosfines sulfonades i trifluorometilades**

<sup>3</sup> Herrera Miranda, D.; Peral Crespo, D.; Bayón Rueda, J.C., Sol·licitud: ES P201231702, **2012**, Universitat Autònoma de Barcelona.

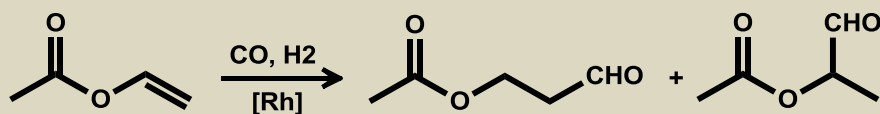
<sup>4</sup> Herrera, D. *Síntesis de nuevas triarilfosfines carboxiladas mediante hidrólisis del grupo trifluorometilo. Aplicaciones en Catálisis de intercambio de fase y anclaje sobre sílica*. Màster en Experimentació Química, **2012**, Universitat Autònoma de Barcelona.

Els lligands sulfonats en el treball han estat avaluats en diferents reaccions catalítiques ja sigui de forma homogènia, utilitzant un únic dissolvent, o de forma heterogènia en els processos bifàsics. Les fosfines sintetitzades han format sistemes actius en reaccions de reducció o d'acoblament carboni-carboni catalitzades per pal·ladi o rodi però, on han mostrat una millora substancial respecte els processos que utilitzen fosfines sense grups trifluorometil, és en els processos de carbonilació, especialment en les reaccions de hidroformilació. A més, les fosfines sulfonades s'han utilitzat com a estabilitzants de nanopartícules de platí, que posteriorment han estat emprades com a catalitzadors de hidrogenació.

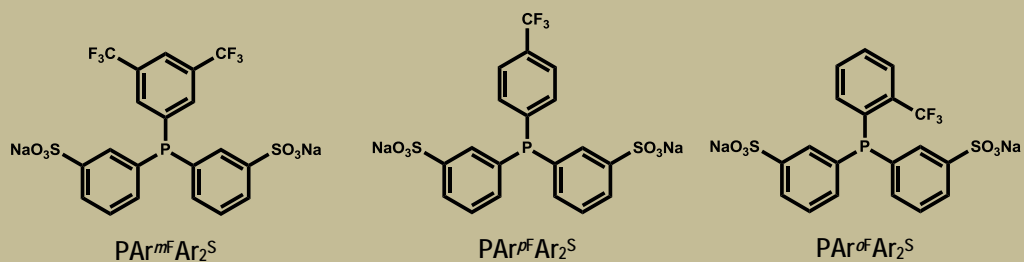
L'ús de les fosfines sulfonades i trifluorometilades com a lligands en la reacció de hidroformilació bifàsica catalitzada per rodi de substrats polars, representa l'aplicació on els nous lligands milloren substancialment els resultats obtinguts respecte als lligands no trifluorometilats **NaTPPMS**, **Na<sub>2</sub>TPPDS** i **Na<sub>3</sub>TPPTS**. Com en el cas de les fosfines trifluorometilades neutres, els grups trifluorometil en posicions *para* i *meta* respecte el fòsfor tenen un efecte accelerador en aquestes reaccions, millorant l'activitat i les velocitats de les reaccions, si es comparen amb els sistemes que utilitzen les fosfines sense grups trifluorometil. No obstant, els sistemes bifàsics amb aigua amb les fosfines sulfonades sintetitzades en el present treball només formen sistemes actius quan el substrat per hidroformilar és força polar. Els substrats apolars, com el ciclohexè, que presenten una solubilitat en aigua molt petita, no són hidroformilats en les condicions descrites al treball, segurament degut a que es troben limitats per processos de transferència de fase.

En els processos de hidroformilació de l'acetat de vinil i del cianur d'al·lil és possible separar fàcilment els productes de la reacció, mitjançant extraccions amb èter dietílic, sense que aquests continguin traces de catalitzador, amb les fosfines sulfonades amb grups trifluorometil en posicions *meta* o *para* respecte el fòsfor. A més, el catalitzador es pot recuperar i reutilitzar fins a 4 reaccions posteriors, sense disminuir substancialment l'activitat i la selectivitat del procés (Figura V.3).

## Hidroformilació Bifàsica de substrats polars



## Fosfines trifluorometilades disulfonades



## - Increment de l'activitat i la velocitat

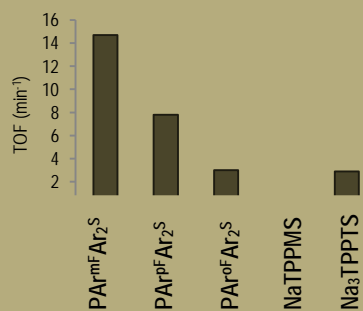
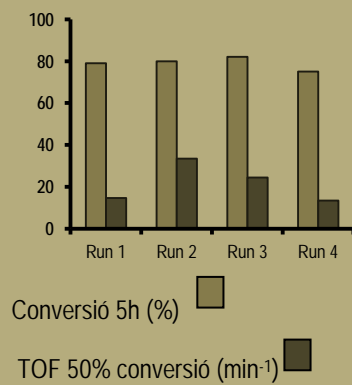
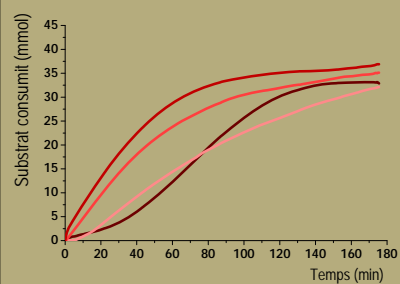
- Reciclatge del catalitzador (PAr<sup>m</sup>F<sub>2</sub>S<sup>S</sup>)

Figura IV.3. Resum de la hidroformilació de l'acetat de vinil amb fosfines sulfonades



## **V. PART EXPERIMENTAL**

---





## 1. INSTRUMENTACIÓ I PURIFICACIÓ DE DISSOLVENTS

### 1.1. CROMATOGRAFIA DE GASOS

Per a determinar les conversions i les selectivitats de les reaccions de metoxicarbonilació d'estirè amb fosfines sulfonades es va utilitzar un cromatògraf HEWLETT Packard HP5890 i un Agilent 6820, ambdós equipats amb un detector de ionització de flama (FID) i una columna HP5 de 30 m de longitud, 0.32 mm de diàmetre intern i 0.25  $\mu\text{m}$  de gruix de pel·lícula constituïda per un 5% de difenilpolisiloxà i un 95% de dimetilpolisiloxà.

Les reaccions de transferència d'hidrogen es van analitzar mitjançant un cromatògraf KONIK-3000 HRGC equipat amb un injector *split*, un detector FID i una columna semicapil·lar polar BP20 Wax (polietilenglicol) de 25 m de longitud, 0.53 mm de diàmetre intern i 1  $\mu\text{m}$  de gruix de pel·lícula.

La resta de reaccions catalítiques es van analitzar utilitzant un cromatògraf de gasos HP5890 de Hewlett Packard equipat amb un detector d'ionització de flama (FID) i una columna HP5 de Hewlett Packard de 30 m de longitud, 0.32 mm de diàmetre intern i 0.25  $\mu\text{m}$  de gruix de pel·lícula. La fase estacionària està formada per un 5% de difenilpolisiloxà i un 95% de dimetilpolisiloxà.

### 1.2. ESPECTROMETRIA DE MASSES

Per a la identificació d'alguns productes de les reaccions catalítiques, s'ha utilitzat un cromatògraf de gasos G1800A de Hewlett Packard equipat amb un detector d'ionització per impacte electrònic i una columna HP DB-5 de Hewlett Packard de 30 m de longitud, 0.25 mm de diàmetre intern i 0.25  $\mu\text{m}$  de gruix de pel·lícula. La fase estacionària està formada per un 5% de difenilpolisiloxà i un 95% de dimetilpolisiloxà.

### 1.3. ESPECTROMETRIA DE MASSES D'ALTA RESOLUCIÓ

Els anàlisis d'Espectrometria de masses d'alta resolució (HRMS) s'han enregistrat al *Servei d'Anàlisi Químic de la UAB* mitjançant un aparell microTOF de Bruker amb una font electrospray (ESI) Apolo II.

### 1.4. ESPECTROSCÒPIA DE RESSONÀNCIA MAGNÈTICA NUCLEAR

Els anàlisis de ressonància magnètica nuclear s'han realitzat al *Servei de RMN de la UAB* utilitzant els següents espectròmetres: Bruker AC-250, Bruker Avance DPX 360 i Bruker Avance II 400.

La calibració dels espectres de RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  s'ha dut a terme utilitzant tetrametilsilà com a patró extern o mitjançant el dissolvent deuterat utilitzat assignant les senyals segons l'article de Gottlieb i col·laboradors<sup>1</sup>. Els espectres de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  s'han calibrat utilitzant una dissolució d'àcid fosfòric al 85% (0 ppm) com a referència externa i els espectres de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  utilitzant fluorobenzè (-113.15 ppm) com a referència externa.

### 1.5. ESPECTROSCÒPIA D'INFRAROIG

Els espectres d'infraroig en pastilla de KBr o KCl, així com els espectres en dissolució, s'han enregistrat utilitzant un espectrofotòmetre IR-FT Perkin Elmer 2000.

Els espectres d'infraroig en mode ATR (Attenuated Total Reflection) s'han enregistrat al *Servei d'Anàlisi Químic de la UAB* en un espectrofotòmetre IR Tensor 27 de Bruker equipat amb un ATR Specac Golden Gate (ATR de diamant d'una sola reflexió).

### 1.6. DIFRACCIÓ DE RAIGS X

L'estructura cristal·lina del complex d'iridi  $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{OF}})_2]$  ha estat adquirida i resolta amb l'ajuda del *Servei de Difracció de Raigs X de la UAB* fent servir un difractòmetre Enraf Nonius CAD4 i el paquet de programes SHELX.

### 1.7. MICROANÀLISI ELEMENTAL

Els anàlisis elementals s'han dut a terme al *Servei d'Anàlisi Químic de la UAB* amb un aparell Flash EA 2000 CHNS, Thermo Fisher Scientific.

---

<sup>1</sup> Gottlieb, H.G.; Kotlyar, V.; Nudelman, A., *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 7512.

## 1.8. MICROSCÒPIA DE TRANSMISSIÓ ELECTRÒNICA

Les mostres per analitzar les nanopartícules es van preparar per evaporació d'una gota de la suspensió dipositada sobre una reixeta de coure recobertes de carboni. Els anàlisis es van dur a terme al *Servei de Microscopia de la UAB* amb un microscopi electrònic JEOL JEM 2010 treballant a 200 kV amb resolució de 2.5 Å.

## 1.9. ESPECTROMETRIA D'EMISSIÓ ÒPTICA

El contingut de rodi en les extraccions orgàniques de les hidroformilacions bifàsiques s'ha dut a terme al *Servei d'Anàlisi Químic de la UAB* amb un espectròmetre d'emissió òptica de plasma acoblat inductivament (ICP-OES) Perkin-Elmer, model Optima 4300DV.

## 1.10. ANÀLISI TERMOGRAVIMÈTRIC

Els anàlisis termogravimètrics s'han registrat a l'*Àrea de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica del Departament de Física de la UAB* amb un analitzador termogravimètric TGA7 Perkin Elmer. Els registres s'han dut a terme en atmosfera d'argó.

## 1.11. CRYO-TEM

L'observació dels agregats supramoleculars s'ha dut a terme al *Servei de Microscopia de la UAB* amb un microscopi electrònic JEOL JEM 2010 treballant a 200 kV amb resolució de 2.5 Å. Les mostres s'han preparat a través de la congelació d'una gota de la dissolució emprant età líquid refredat amb nitrogen líquid amb un aparell Leica EM CPC.

## 1.12. PURIFICACIÓ I MANIPULACIÓ DE DISSOLVENTS

Els dissolvents utilitzats en la síntesi de lligands i en les reaccions catalítiques van ser tractats abans del seu ús. El tetrahidrofurà, l'èter dietílic, el toluè i el *n*-hexà es van preassecar durant un mes amb sodi metàl·lic i es van destil·lar sobre sodi laminat abans de ser utilitzats. El diclorometà es va preassecar amb clorur de calci i es va destil·lar sobre hidrur de calci i el dimetilsulfòxid es va destil·lar sobre KOH abans de ser usat.

## 2. SÍNTESIS I CARACTERITZACIÓ DE FOSFINES TRIFLUOROMETILADES NEUTRES

### 2.1. SÍNTESIS DE LLIGANDS TRIS(TRIFLUOROMETILARIL)FOSFINES ( $\text{PAr}_3^{\text{F}}$ )

Les triarilfosfines amb tres grups arílics amb substituents trifluorometil sintetitzades al treball estan representades a la figura V.1:

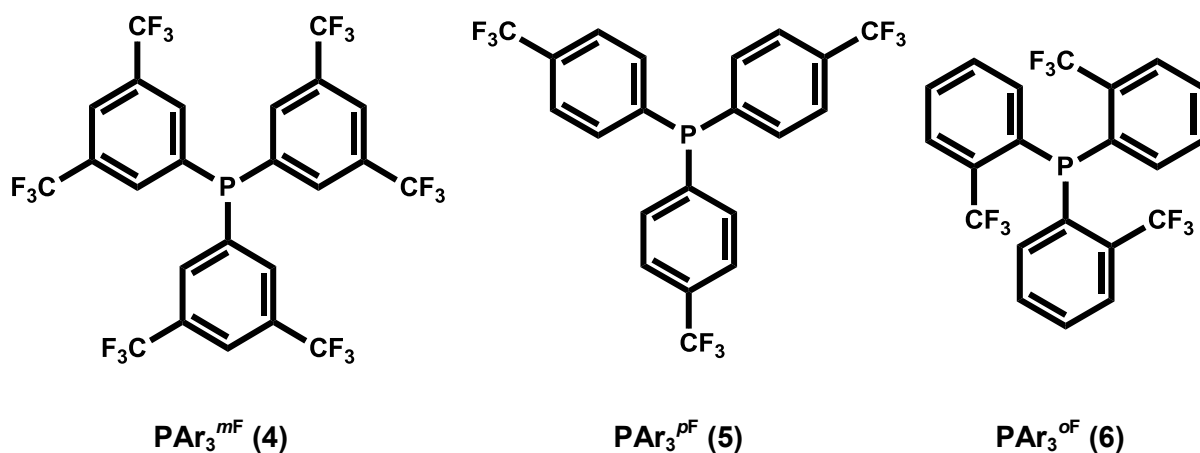


Figura V.1. Triarilfosfines trifluorometilades ( $\text{PAr}_3^{\text{F}}$ )

#### 2.1.1. Tris(3,5-bis(trifluorometil)fenil)fosfina $\text{PAr}_3^{m\text{F}}$ (4)

Es dissol el 3,5-bis-(trifluorometil)bromobenzè (8.00 g, 27.3 mmol) en 40 ml d'èter dietílic sec i desgasat i s'addiciona lentament sobre una mescla de magnesi en pols (41.6 mmol) en 40 ml més d'èter. La reacció s'inicia addicionant un cristall de iode i seguidament es manté a reflux durant tres hores. La mescla de reacció es deixa refredar a temperatura ambient i es filtra l'excés de magnesi mitjançant una cànula. El triclorur de fòsfor (1.20 g, 9.0 mmol) es dissol en 15 ml d'èter i s'addiciona sobre el magnesià lentament a 0°C. La mescla es reflueix durant 2 hores i posteriorment es refreda a 0°C. S'afegeixen 45 ml de HCl al 10%, es separen les fases i la fase orgànica s'asseca amb  $\text{MgSO}_4$ . S'evapora el dissolvent i el producte es purifica mitjançant una columna cromatogràfica utilitzant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :hexà (9:1). Finalment s'obté el producte com a sòlid blanc (3.62 g, 61% de rendiment).

#### RMN

$^1\text{H}$  RMN: 250.16 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)

7.99 (s, 3H,  $\text{H}_{\text{C}_4}$ ); 7.75 (d, 6H,  $\text{H}_{\text{C}_2}$ ,  $^3J_{\text{HP}} = 7.0\text{Hz}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN: 62.90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)

137.57 (d,  $\text{C}_1\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}$ ,  $^1J_{\text{CP}} = 17.6\text{Hz}$ ); 133.40 (bd,  $\text{C}_2\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 21.5\text{Hz}$ );

133.15 (qd,  $C_3\{C_6H_3(CF_3)_2\}$ ,  $^2J_{CF} = 33.9\text{Hz} - ^3J_{CP} = 6.8\text{Hz}$ ); 124.57 (m,  $C_4\{C_6H_3(CF_3)_2\}$ );  
122.88 (q,  $C\{CF_3\}$ ,  $^1J_{CF} = 273.2\text{Hz}$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 145.78 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)**

-3.11 (s).

**$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN: 235.39 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)**

-60.98 (s).

### 2.1.2. Tris(*p*-trifluorometilfenil)fosfina. $\text{PAr}_3^{\text{PF}}$ (5)

La síntesis es va dur a terme amb alguna modificació de la metodologia descrita per Eapen i Tamborski al 1980.<sup>2</sup>

Es dissol el *p*-trifluorometilbromobenzè (5.06 g, 22.6 mmol) en èter dietílic (25 ml) i s'addiciona sobre una suspensió de magnesi (0.81 g, 33.3 mmol) en 25 ml d' $\text{Et}_2\text{O}$  molt lentament i, un cop acabada l'addició, la mescla es reflueix durant dues hores. El triclorur de fòsfor (1.00 g, 6.9 mmol) s'addiciona lentament sobre el reactiu de Grignard a baixa temperatura i seguidament es porta a reflux durant dues hores. La suspensió final es mescla amb 35 ml d'àcid clorhídric al 10% i es separen les fases. La fase orgànica s'asseca amb  $\text{MgSO}_4$  i el dissolvent s'evapora al buit. Finalment la fosfina es purifica per cromatografia de sílice utilitzant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :*hexà* (9:1) com a fase mòbil. Finalment s'obtenen 1.90 g de producte (59% de rendiment).

#### **RMN**

**$^1\text{H}$  RMN: 400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)**

7.63 (d, 6H,  $\text{H}_{C3}$ ,  $^3J_{HH} = 7.9\text{Hz}$ ); 7.41 (dd, 6H,  $\text{H}_{C2}$ ,  $^3J_{HH} = ^3J_{HP} = 7.9\text{Hz}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN: 62.90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)**

140.45 (d,  $C_1\{C_6H_4CF_3\}$ ,  $^1J_{CP} = 14.1\text{Hz}$ ); 134.13 (d,  $C_2\{C_6H_4CF_3\}$ ,  $^2J_{CP} = 20.1\text{Hz}$ );

131.75 (q,  $C_4\{C_6H_4CF_3\}$ ,  $^2J_{CF} = 32.7\text{Hz}$ ); 125.80 (dq,  $C_3\{C_6H_4CF_3\}$ ,  $^3J_{CP} = 7.1\text{Hz} - ^3J_{CF} = 3.7\text{Hz}$ ); 123.99 (q,  $C\{CF_3\}$ ,  $^1J_{CF} = 272.3\text{Hz}$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 101.27 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)**

-5.57 (s).

**$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN: 235.39 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)**

-60.77 (s).

<sup>2</sup> Eapen, K; Tamborski, C., *J. Fluorine Chem.*, **1980**, *15*, 239.

**2.1.3. Tris(o-trifluorometilfenil)fosfina. PAr<sub>3</sub><sup>oF</sup> (6)**

La síntesis es va dur a terme seguint una modificació de la síntesis publicada per Eapen i Tamborski al 1980.<sup>2</sup>

Es dissol el 2-trifluorometilbromobenzè (5.00 g, 22.4 mmol) en 30 ml d'èter dietílic sec i s'addiciona 1 equivalent de *n*-BuLi (8.9 ml *n*-BuLi 2.5 M en hexà, 22.3 mmol) lentament mantenint la temperatura entre 0 y 5°C mitjançant un bany d'agua i gel. La reacció s'agita durant 1 hora. S'addiciona una solució de 1.00 g de triclorur de fòsfor (7.0 mmol) en 8 ml d'èter sobre el derivat litiat i s'agita durant 3 hores. S'afegeixen 35 ml de HCl al 10%, es separen les fases i s'asseca la fase orgànica amb MgSO<sub>4</sub>. Evaporant el dissolvent s'obté un sòlid groc. El producte es purifica dissolent les impureses en hexà fred. S'obtenen 1.71 g de fosfina com a sòlid groc pàl·lid (50% de rendiment).

**RMN****<sup>1</sup>H RMN: 250.16 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)**

7.81-7.75 (m, 3H, H<sub>C3</sub>); 7.53-7.40 (m, 6H, H<sub>C4</sub>-H<sub>C5</sub>); 6.94 (dd, 3H, H<sub>C6</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz - <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 3.7 Hz).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: 62.90 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)**

136.18 (s, C<sub>6</sub>); 135.24 (d, C<sub>1</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 30.7 Hz); 134.57 (qd, C<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 30.8 Hz - <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 27.0 Hz); 131.79 (s, C<sub>5</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}); 129.47 (s, C<sub>4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}); 127.14 (m, C<sub>3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}); 124.23 (q, C{CF<sub>3</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 275.4 Hz).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN: 101.27 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)**

-17.29 (decap., <sup>4</sup>J<sub>PF</sub> = 55.3 Hz).

**<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} RMN: 235.39 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)**

-55.26 (d, <sup>4</sup>J<sub>FP</sub> = 55.3 Hz).

## 2.2. SÍNTESIS DE LLIGANDS FENIL-BIS(TRIFLUOROMETILARIL)FOSFINES (PPhAr<sub>2</sub><sup>F</sup>)

Les fosfines fenildiaríliques neutres sintetitzades estan representades a la figura V.2:

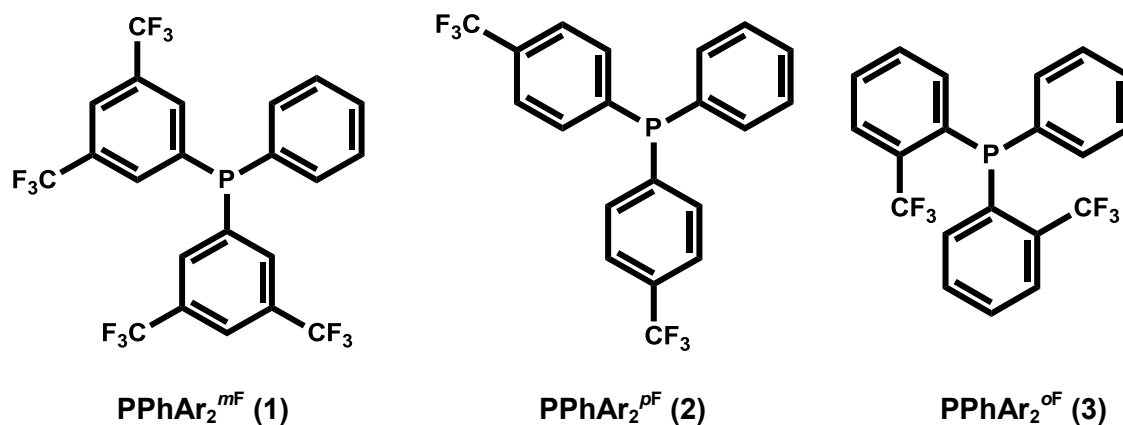


Figura V.2. Fenildiarilfosfines fluorades (PPhAr<sub>2</sub><sup>F</sup>)

### 2.2.1. Bis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)fenilfosfina. PPhAr<sub>2</sub><sup>mF</sup> (1)

En 50 ml d'èter sec es dissol el 3,5-*bis*-(trifluorometil)bromobenzè (10.03 g; 34.1 mmol) i s'addicionen lentament sobre una suspensió de magnesi en pols (1.22 g; 50.2 mmol) en 50 ml més d'èter dietílic mitjançant un embut de pressió compensada. Es manté la reacció a reflux durant dues hores i es filtra l'excés de magnesi mitjançant una cànula.

Es dissolen 2.90 g de PhPCl<sub>2</sub> (15.9 mmol) en 15 ml d'èter dietílic i s'addicionen sobre la solució del reactiu de Grignard mantenint la temperatura a 0°C. La mescla s'escalfa fins a temperatura de reflux i es manté a aquesta temperatura durant una hora. Un cop la solució s'ha refredat a temperatura ambient, s'afegeixen 60 ml d'HCl al 10%. Es separen les fases i la fase orgànica es renta amb aigua i s'asseca amb MgSO<sub>4</sub>. El producte final es purifica mitjançant una destil·lació a pressió reduïda (200°C, 2 mbar) obtenint 6.10 g de sòlid blanc. (72% rendiment).

#### RMN

##### <sup>1</sup>H RMN: 360.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)

7.90 (s, 2H, H<sub>C4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}); 7.71 (d, 4H, H<sub>C2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 6.8Hz); 7.53-7.43 (m, 3H, H<sub>C3</sub>-H<sub>C4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}); 7.37-7.30 (m, 2H, H<sub>C2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}).

##### <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: 90.55 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)

139.91 (d, C<sub>1</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 18.1Hz); 134.19 (d, C<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 21.8Hz); 133.26 (bd, C<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 20.3Hz); 132.80 (d, C<sub>1</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 10.1Hz); 132.43 (qd, C<sub>3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 33.5Hz - <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.1Hz); 130.97 (s, C<sub>4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}); 129.78 (d, C<sub>3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.9Hz); 123.52 (m, C<sub>4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}); 123.15 (q, C{CF<sub>3</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 273.2Hz).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 101.27 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)**

-3.59 (s).

**$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN: 235.39 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)**

-60.90 (s).

### 2.2.2. Bis(*p*-trifluorometilfenil)fenilfosfina. $\text{PPhAr}_2^{\text{pF}}$ (2)

El reactiu de Grignard 4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{MgBr}$  es prepara addicionant una dissolució de *p*-trifluorometilbromobenzè (7.04 g; 31.3 mmol) en 30 ml d'èter dietílic sobre una suspensió de magnesi (1.14 g; 46.9 mmol) en èter dietílic (30 ml). Un cop acabada l'addició, la mescla es reflueix durant dues hores i es filtra l'excés de magnesi mitjançant una cànula. S'afegeix la diclorofenilfosfina (2.32 g; 13.0 mmol) sobre el reactiu de Grignard lentament a 0°C. Seguidament, la mescla s'escalfa i es manté a reflux durant una hora. L'addició de 50 ml d'HCl 10%, la separació de les fases i el posterior rentat de la fase orgànica amb 30 ml d'aigua donen lloc a una solució de color taronja que s'asseca amb  $\text{MgSO}_4$ . S'evapora el dissolvent i el residu es destil·la a pressió reduïda obtenint 2.61 g de fosfina (50% de rendiment).

#### **RMN**

**$^1\text{H}$  RMN: 400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)**

7.60 (bd, 4H,  $\text{H}_{\text{C}_3\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\}}$ ,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8.0\text{Hz}$ ); 7.43-7.36 (m, 7H,  $\text{H}_{\text{C}_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\}} + \text{H}_{\text{C}_3\text{-H}_{\text{C}_4\{\text{C}_6\text{H}_5\}}}$ ); 7.35-7.30 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{C}_2\{\text{C}_6\text{H}_5\}}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN: 90.55 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)**

141.74 (d,  $\text{C}_1\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\}$ ,  $^1\text{J}_{\text{CP}} = 14.5\text{Hz}$ ); 135.03 (d,  $\text{C}_1\{\text{C}_6\text{H}_5\}$ ,  $^1\text{J}_{\text{CP}} = 10.3\text{Hz}$ ); 134.24 (d,  $\text{C}_2\{\text{C}_6\text{H}_5\}$ ,  $^2\text{J}_{\text{CP}} = 20.5\text{Hz}$ ); 133.94 (d,  $\text{C}_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\}$ ,  $^2\text{J}_{\text{CP}} = 19.6\text{Hz}$ ); 131.20 (q,  $\text{C}_4\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\}$ ,  $^2\text{J}_{\text{CF}} = 32.5\text{Hz}$ ); 129.89 (s,  $\text{C}_4\{\text{C}_6\text{H}_5\}$ ); 129.16 (d,  $\text{C}_3\{\text{C}_6\text{H}_5\}$ ,  $^3\text{J}_{\text{CP}} = 7.6\text{Hz}$ ); 125.53 (dq,  $\text{C}_3\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\}$ ,  $^3\text{J}_{\text{CP}} = 6.8\text{Hz} - ^3\text{J}_{\text{CF}} = 3.7\text{Hz}$ ); 124.10 (q,  $\text{C}\{\text{CF}_3\}$ ,  $^1\text{J}_{\text{CF}} = 272.2\text{Hz}$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 145.78 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)**

-5.17 (s).

**$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN: 235.39 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)**

-60,69 (s).

### 2.2.3. Bis(*o*-trifluorometilfenil)fenilfosfina. $\text{PPhAr}_2^{\text{oF}}$ (3)

Es dissol el 2-trifluorometilbromobenzè (5.08 g; 22.4 mmol) en 30 ml d'èter dietílic sec i s'addiciona lentament el *n*-BuLi (9 ml; 2,5 M en *hexà*, 22.3 mmol) mantenint la



temperatura entre 0 i 5°C mitjançant un bany d'aigua i gel. La reacció s'agita durant 1 hora obtenint una dissolució groga.

Es dissolen 1.84 g de diclorofenilfosfina (10.3 mmol) en 8 ml d'èter, s'addicionen sobre el derivat litiat i la mescla s'agita durant tres hores a temperatura ambient. S'afegeixen 35 ml de HCl al 10%, es separen les fases i la fase orgànica s'asseca amb MgSO<sub>4</sub>. L'evaporació del dissolvent dona lloc a un sòlid groc que es purifica dissolvent les impureses en hexà fred. Finalment s'obté un sòlid de color groc pàl·lid (3.52 g; 78% de rendiment).

### RMN

#### <sup>1</sup>H RMN: 250.16 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)

7.80-7.74 (m, 2H, H<sub>C3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}); 7.51-7.39 (m, 4H, H<sub>C4</sub>-H<sub>C5</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}); 7.38-7.30 (m, 3H, H<sub>C3</sub>-H<sub>C4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}); 7.21-7.14 (m, 2H, H<sub>C2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}); 7.05-7.00 (m, 2H, H<sub>C6</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}).

#### <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: 62.90 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)

136.00 (s, C<sub>6</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}); 135.91 (d, C<sub>1</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 30.0Hz); 135.33 (bd, C<sub>1</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 11.1Hz); 134.57 (qd, C<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 30.5Hz - <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 25.6Hz); 134.14 (d, C<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 21.8Hz); 131.68 (s, C<sub>5</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}); 129.31 (s, C<sub>4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}); 129.21 (s, C<sub>4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}); 128.86 (d, C<sub>3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.1Hz); 126.93 (m, C<sub>3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}); 124.33 (q, C{CF<sub>3</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 275.3Hz).

#### <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN: 101.27 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)

-13.53 (sept., <sup>4</sup>J<sub>PF</sub> = 52.5Hz).

#### <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} RMN: 235.39 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)

-55.20 (d, <sup>4</sup>J<sub>FP</sub> = 52.5Hz).

### 2.3. SÍNTESIS DE LLIGANDS DIFENIL(TRIFLUOROMETILARIL)FOSFINES (PPh<sub>2</sub>Ar<sup>F</sup>)

Els lligands difenilarilfosfines fluorats sintetitzats estan representats a la figura V.3.

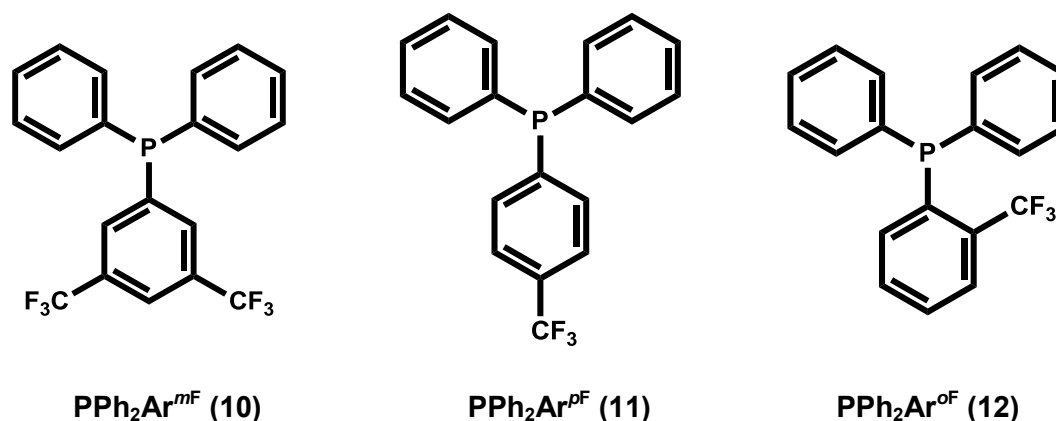


Figura V.3. Difenilarilfosfines fluorades (PPh<sub>2</sub>Ar<sup>F</sup>)

**2.3.1. (3,5-Bis(trifluorometil)fenil)difenilfosfina. PPh<sub>2</sub>Ar<sup>mF</sup> (10)**

El reactiu de Grignard 3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>MgBr es prepara addicionant una dissolució de 3,5-bis(trifluorometil)bromobenzè (14.65 g, 50.0 mmol) en 50 ml d'Et<sub>2</sub>O sobre una suspensió de magnesi (1.82 g; 75.0 mmol) en Et<sub>2</sub>O (80 ml) a 0°C. La mescla es reflueix durant 4 hores abans de l'addició de la clorodifenilfosfina (10.45 g; 47.5 mmol) en 20 ml de Et<sub>2</sub>O. Un cop acabada l'addició, la reacció es manté agitant a temperatura de reflux durant 4 hores. Seguidament s'afegeixen 65 ml d'HCl 10%, es separen les fases i la fase orgànica es renta amb aigua i s'asseca amb MgSO<sub>4</sub>. El producte obtingut després de l'evaporació del dissolvent es purifica mitjançant una columna cromatogràfica de sílica utilitzant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:hexà (1:1) com a eluent. S'obtenen 15.05 g de producte (80% de rendiment).

**RMN****<sup>1</sup>H RMN: 250.16 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)**

7.84 (s, 1H, H<sub>C4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}); 7.72 (d, 2H, H<sub>C2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 6.2Hz); 7.46-7.29 (m, 10H, H<sub>C2</sub>-H<sub>C3</sub>-H<sub>C4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: 90.55 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)**

142.12 (d, C<sub>1</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 18.7Hz); 134.91 (d, C<sub>1</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 10.5Hz); 133.86 (d, C<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 20.3Hz); 132.99 (bd, C<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 19.4Hz); 131.69 (qd, C<sub>3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 33.2Hz - <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 5.7Hz); 129.72 (s, C<sub>4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}); 129.02 (d, C<sub>3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.4Hz); 123.22 (q, C{CF<sub>3</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 273.0Hz); 122.38 (m, C<sub>4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN: 101.27 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)**

-3.91 (s).

**<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} RMN: 235.39 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)**

-60.74 (s).

**2.3.2. (p-Trifluorometilfenil)difenilfosfina. PPh<sub>2</sub>Ar<sup>pF</sup> (11)**

Es dissolen 20.02 g de p-trifluorometilbromobenzè (88.9 mmol) en 75 ml d'èter dietílic i s'addicionen lentament sobre una suspensió de magnesi (3.24 g; 133.3 mmol) en 60 ml més d'èter i la mescla es reflueix durant tres hores. S'afegeix la clorodifenilfosfina (17.64 g; 80.0 mmol) sobre el reactiu de Grignard lentament a 0°C i, un cop acabada l'addició, es reflueix la mescla durant una hora. S'afegeixen 80 ml d'HCl al 10%, es separen les fases i la fase orgànica es renta amb aigua i s'asseca amb MgSO<sub>4</sub>. El producte es purifica mitjançant una columna cromatogràfica de sílica utilitzant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:hexà (5:1) com a eluent. Finalment s'obtenen 19.09 g de producte (60% de rendiment).

**RMN****<sup>1</sup>H RMN: 400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)**

7.57 (bd, 2H, H<sub>C3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0Hz); 7.41-7.29 (m, 12H, H<sub>C2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>} + H<sub>C2</sub>-H<sub>C3</sub>-H<sub>C4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: 90.55 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)**

143.01 (d, C<sub>1</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 14.8Hz); 136.16 (d, C<sub>1</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 10.6Hz); 134.05 (d, C<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 20.0Hz); 133.69 (d, C<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 19.0Hz); 130.61 (q, C<sub>4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 32.4Hz); 129.36 (s, C<sub>4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}); 128.88 (d, C<sub>3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.2Hz); 125.33 (dq, C<sub>3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.4Hz - <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 3.6Hz); 124.23 (q, C{CF<sub>3</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 272.3Hz).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN: 101.27 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)**

-4.96 (s).

**<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} RMN: 235.39 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)**

-60.58 (s).

**2.3.3. (o-Trifluorometilfenil)difenilfosfina. PPh<sub>2</sub>Ar<sup>oF</sup> (12)**

S'addicionen 17.8 ml de *n*-BuLi 2.5 M en hexà (44.5 mmol) gota a gota sobre una dissolució de *o*-trifluorometilbromobenzè (9.92 g, 44.1 mmol) en Et<sub>2</sub>O (60 ml) i es deixa agitant durant 1 hora. Es dissol la clorodifenilfosfina (8.76 g; 39.8 mmol) en 15 ml d'èter dietílic i s'addiciona sobre el derivat litiat lentament. Es deixa agitant durant 3 hores i la suspensió final es mescla amb 70 ml d'àcid clorhídric al 10%. Es separen les fases, la fase orgànica s'asseca amb MgSO<sub>4</sub> i el dissolvent s'evapora. El producte es purifica dissolent les impureses en hexà fred. Finalment s'obtenen 7.81 g de producte (55% de rendiment).

**RMN****<sup>1</sup>H RMN: 400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)**

7.75-7.70 (m, 1H, H<sub>C3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}); 7.43-7.35 (m, 2H, H<sub>C4</sub>-H<sub>C5</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}); 7.33-7.26 (m, 6H, H<sub>C3</sub>-H<sub>C4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}); 7.26-7.19 (m, 4H, H<sub>C2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}); 7.17-7.13 (m, 1H, H<sub>C6</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: 90.55 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)**

136.78 (d, C<sub>1</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 29.5Hz); 136.58 (bd, C<sub>1</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 11.7Hz); 136.22 (d, C<sub>6</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 1.7Hz); 134.93 (qd, C<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 30.1Hz - <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 25.4Hz); 133.81 (d, C<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 20.4Hz); 131.73 (s, C<sub>5</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}); 129.08 (s, C<sub>4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}); 128.97 (s, C<sub>4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}); 128.70 (d, C<sub>3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.8Hz); 126.52 (m, C<sub>3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}); 124.50 (q, C{CF<sub>3</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 275.4Hz).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN: 145.78 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)**

-9.65 (q, <sup>4</sup>J<sub>PF</sub> = 53.2Hz).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN: 235.39 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)

-54.69 (d,  $^4J_{\text{FP}} = 53.2\text{Hz}$ ).

## 2.4. SÍNTESIS DEL LLIGAND *P*-TOLIL-BIS(*P*-(TRIFLUOROMETIL)FENIL)FOSFINA

El lligand  $\text{PAr}^{\text{Me}}\text{Ar}_2^{\text{pF}}$  (**22**) (representat a la figura V.4) es va sintetitzar en tres passos sintètics descrits a continuació.

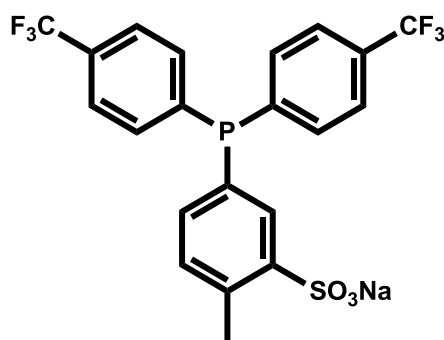


Figura V.4. Estructura del lligand  $\text{PAr}^{\text{Me}}\text{Ar}_2^{\text{pF}}$  (**22**)

### 2.4.1. *N,N*-Dietilaminodiclorofosfina

La síntesis es va dur a terme amb petites modificacions del procediment descrit a la bibliografia.<sup>3</sup>

Es prepara una dissolució de dietilamina (20.00 g; 273.4 mmol) en 50 ml d'èter dietílic sec. La mescla es refreda a  $-10^\circ\text{C}$  mitjançant un bany d'etilenglicol i nitrogen líquid i seguidament s'addiciona molt lentament durant el transcurs d'una hora el  $\text{PCl}_3$  (14 ml; 160.6 mmol) dissolt en 50 ml més d'èter dietílic. La reacció es deixa agitant a temperatura ambient durant 14 hores. El precipitat format es descarta per filtració, s'evapora el dissolvent i el residu obtingut es destil·la a pressió reduïda ( $45^\circ\text{C}$ , 2 mbar) obtenint 12.02 g de producte (43% de rendiment) en forma de líquid incolor.

### RMN

$^1\text{H}$  RMN: 250.16 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)

3.34 (dq, 4H,  $\text{H}_{\text{CH}_2}$ ,  $^3J_{\text{HP}} = 13.1\text{Hz}$ ;  $^3J_{\text{HH}} = 7.1\text{Hz}$ ); 1.18 (t, 6H,  $\text{H}_{\text{CH}_3}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1\text{Hz}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 101.27 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)

162.76 (s).

<sup>3</sup> Whitaker, C.M.; Kott, K.L.; McMahon, R.J., *J.Org.Chem.*, **1995**, 60, 3499.

#### 2.4.2. Bis(*p*-(trifluorometil)fenil)clorofosfina CIPAr<sub>2</sub><sup>DF</sup>

Es dissolen 13.58 g de 4-trifluorometilbromobenzè (60.3 mmol) en 30 ml d'èter dietílic sec i s'addicionen lentament sobre una suspensió de magnesi (2.20 g; 90.4 mmol) en 30 ml més d'èter. Un cop acabada l'addició, la reacció es deixa a temperatura de reflux durant 3 hores i es filtra l'excés de magnesi mitjançant una cànula. Es prepara una solució de *N,N*-dietilaminodiclorofosfina (3.5 ml; 24.1 mmol) en 60 ml d'èter dietílic i 12 ml de piridina i es refreda la mescla a -5°C. Un cop la solució és freda, s'addiciona la solució que conté el reactiu de Grignard gota a gota sobre la solució de *N,N*-dietilaminodiclorofosfina i es deixa agitant durant la nit. Posteriorment, es bombolleja HCl sec (obtingut afegint HCl concentrat sobre H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a la solució obtinguda durant 2 hores. Es descarta el sòlid format i la solució es porta a sequedat obtenint un oli. El producte final es purifica mitjançant una destil·lació a pressió reduïda (125°C, 3 mbar) donant lloc a 3.88 g de producte (43% de rendiment) en forma de líquid transparent.

#### **RMN**

**<sup>1</sup>H RMN: 250.16 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)**

7.93-7.60 (m, 8H, H<sub>C2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>} + H<sub>C3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN: 101.27 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)**

61.53 (s).

**<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} RMN: : 235.39 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)**

-61.31 (s).

#### 2.4.3. *p*-Tolil-bis(*p*-(trifluorometil)fenil)fosfina PAr<sup>Me</sup>Ar<sub>2</sub><sup>DF</sup> (22)

Es dissolen 1.31 g de bromotoluè (7.7 mmol) en 20 ml d'èter dietílic i s'afegeixen lentament sobre una suspensió de magnesi (0.28 g; 11.6 mmol) en 20 ml més d'èter dietílic. Es reflueix la mescla durant 3 hores i es descarta l'excés de magnesi mitjançant una cànula. Seguidament, s'addicionen 2.5 g de bis(*p*-(trifluorometil)fenil)clorofosfina a 0°C i es deixa agitant a temperatura ambient durant tota la nit. Per tal d'aïllar el producte, s'afegeixen 30 ml d'HCl al 10%, es separen les fases i la fase orgànica s'asseca amb sulfat magnèsic anhidre. El residu obtingut després d'evaporar el dissolvent es purifica mitjançant una cromatografia en columna utilitzant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:hexà (5:1) com a eluent. Finalment s'obtenen 1.76 g de producte (61% de rendiment).

#### **RMN**

**<sup>1</sup>H RMN: 400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)**

7.59 (bd, 4H, H<sub>C3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0Hz); 7.40 (bt, 4H, H<sub>C2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 7.8Hz); 7.26-7.20 (m, 4H, H<sub>C2</sub>-H<sub>C3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>}); 2.39 (s, 3H, H<sub>CH3</sub>).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 145.78 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)

-6.07 (s).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN: 235.39 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)

-60.61 (s).

**HRMS: ESI<sup>-</sup>  $m/z$**

$[\text{M}+\text{H}^+]$  = 413.0880 exp.; 413.0888 calculada per  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{P}$ .

### 3. SÍNTESIS I CARACTERITZACIÓ DE COMPLEXOS TIPUS $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{L})_2]$ AMB FOSFINES NEUTRES

#### 3.1. SÍNTESIS DEL PRECURSOR METÀL·LIC $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$

El precursor  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  es va sintetitzar amb petites modificacions de la síntesis publicada per Bezman i col·laboradors al 1980.<sup>4</sup>

Es dissol 1.00 g de  $\text{IrCl}_3$  hidratat (53.06% Ir, Johnson Matthey), 1 ml de 1,5-ciclooctadiè i 5.00 g de hidroquinona en 36 ml d'una mescla d'etanol:aigua (2:1) prèviament desoxigenada bombolejant  $\text{N}_2$ . La mescla es reflueix durant 5 hores, es deixa refredar i s'evapora aproximadament la meitat del dissolvent provocant la precipitació d'un sòlid taronja. El sòlid es filtra, es renta amb metanol fred, aigua i acetona, i s'asseca al buit. Finalment s'obtenen 0.41 g de producte (69% de rendiment).

#### 3.2. SÍNTESIS I CARACTERITZACIÓ DE COMPLEXOS $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{L})_2]$

Les reaccions entre el precursor metàl·lic  $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$  i els lligands monodentats neutres s'han dut a terme utilitzant la següent metodologia. En un Schlenk de 5 ml es dissolen 26.9 mg de  $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$  (0.04 mmol) i 4 equivalents de lligand en 3 ml de diclorometà. La dissolució es deixa reaccionar durant 30 minuts amb agitació. Seguidament es bombolleja CO durant 30 minuts a la mescla de reacció observant-se un canvi de color de taronja a groc. L'addició d'èter dietílic causa la precipitació del complex, que es filtra, es renta amb més èter dietílic i s'asseca al buit. Els complexos aïllats són sòlids cristal·lins de color groc.

---

<sup>4</sup> Bezman, S.A.; Bird, P.H.; Fraser A.R.; Osborn J.A., *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3755.

Els complexos s'han caracteritzat per RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  i  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  en acetona deuterada, així com per espectrometria de masses d'alta resolució. De la mateixa manera, s'han enregistrat els espectres d'infraroig en pastilla de KCl, en dissolució de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i en mode ATR.

Les dades més significatives de la caracterització dels compostos d'iridi es troben a la taula V.1.

Taula V.1. Caracterització dels complexos tipus  $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{L})_2]$ 

Lligand (L)	IR $\nu_{\text{CO}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		HRMS: ESI <sup>+</sup> m/z		RMN ( $\text{CD}_3$ ) <sub>2</sub> CO (ppm)			
	ATR	KCl	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Ió	Exp.	Teòric	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$
<b>PPh<sub>3</sub></b>	1952	1951	1964	M-Cl	745.1381	745.1398	24.95	-
<b>PAr<sub>3</sub><sup>mF</sup> (4)</b>	1979	1981	1986	M-Cl	1560.9854	1560.9885	30.31	-61.39
<b>PPhAr<sub>2</sub><sup>mF</sup> (1)</b>	1089	1991	1979	M+Na	1346.9935	1346.9967	28.88	-61.33
<b>PPh<sub>2</sub>Ar<sup>mF</sup> (10)</b>	1961	1964	1972	M+Na	1075.0484	1075.0471	27.57	-61.24
<b>PAr<sub>3</sub><sup>pF</sup> (5)</b>	1974	1975	1975	M+Na	1211.0207	1211.0219	26.59	-61.36
<b>PPhAr<sub>2</sub><sup>pF</sup> (2)</b>	1963	1965	1971	M+Na	1075.0468	1075.0471	26.40	-61.29
<b>PPh<sub>2</sub>Ar<sup>pF</sup> (11)</b>	1957	1961	1967	M+Na	939.0725	939.0723	25.86	-61.19
<b>PAr<sub>3</sub><sup>oF</sup> (6)</b>	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>PPhAr<sub>2</sub><sup>oF</sup> (3)</b>	1967	1970	1969	M+Na	1075.0473	1075.0471	36.71	-59.90
<b>PPh<sub>2</sub>Ar<sup>oF</sup> (12)</b>	1950	1949	1962	M-Cl	881.1147	881.1145	30.94	-50.65

### 3.2.1. Resolució de l'estructura cristal·lina del complex $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{OF}})_2]$

A partir d'una dissolució del complex  $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{OF}})_2]$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i l'addició d'èter dietílic es van aconseguir cristalls de qualitat adequada per a la seva elucidació estructural mitjançant la difracció de raigs X. La resolució de les dades obtingudes al difractor es va realitzar mitjançant el paquet de programes SHELX,<sup>5</sup> amb la col·laboració del Dr. Oriol Vallcorba del *Institut de Ciència dels Materials de Barcelona*.

El complex cristal·litza en el sistema triclínic amb  $Z = 1$ . En primer lloc la resolució es va dur a terme utilitzant el grup espacial de simetria  $P_1$ . Aquest tipus de compostos solen tenir desordre pel que fa a la posició del lligand Cl i CO, per tant es van refinar les ocupacions dels àtoms d'aquests lligands. El refinament d'aquests paràmetres va determinar que l'ocupació del Cl i del CO era del 50% a cada banda de l'iridi. Aquest fet permet resoldre l'estructura amb el grup espacial  $P\bar{1}$ , ja que tots els àtoms es troben relacionats mitjançant un centre d'inversió. En el refinament s'han restringit els paràmetres anisotròpics mitjançant les instruccions SIMU i DELU

Taula V.2. Paràmetres de cel·la cristal·lina del complex  $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{OF}})_2]$

Fòrmula Química	$\text{C}_{39}\text{H}_{28}\text{ClF}_6\text{IrOP}_2$	a	9.7117(8) Å
fw	916.26 Å (MoK $\alpha$ )	b	10.0057(9) Å
Temperatura	293(2) K	c	10.7167(9) Å
Longitud d'ona	0.71073	$\alpha$	83.907(2) °
Sistema cristal·lí	Triclínic	$\beta$	70.008(2) °
Grup Espacial	$P\bar{1}$	$\gamma$	64.954(2) °
Volum	885.68(13) Å <sup>3</sup>	R [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>a</sup>	0.0397
Z	1	wR <sup>a</sup>	0.0917

$$^a R = \sum [F_0 - F_C] / \sum F_0; \quad wR = \left\{ \sum [w(F_0^2 - F_C^2)^2] / \sum (wF_0^4) \right\}^{1/2}$$

<sup>5</sup> Sheldrick, G.M., *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **2008**, *64*, 112.



## 4. SÍNTESI DE COMPLEXOS TIPUS $[\text{PdCl}(\text{Ph}_2\text{PNHpy-}\kappa^2\text{P,M})(\text{L})]\text{Cl}$ (L = fosfines neutres)

### 4.1. SÍNTESI DEL LLIGAND 2-amino-*n*-(difenilfosfino)piridina ( $\text{Ph}_2\text{PNHpy}$ )

Es dissol 1.0 g de 2-aminopiridina (10.6 mmol) i 1.5 ml de trietilamina (10.6 mmol) en 20 ml de THF. La solució es refreda a 0°C i s'addicionen lentament 2.0 ml de clorodifenilfosfina (10.6 mmol). La mescla de reacció es deixa agitant durant 6 hores a temperatura ambient. Seguidament, es filtra la sal amònica i s'evapora el dissolvent. L'oli obtingut es dissol en  $\text{CHCl}_3$  i es precipita en èter dietílic. Finalment el sòlid es filtra i s'asseca obtenint 2.8 g de producte com a sòlid blanc (96% de rendiment).

### 4.2. SÍNTESI DEL PRECURSOR METÀL·LIC $[\text{PdCl}_2(\text{Ph}_2\text{PNHpy-}\kappa^2\text{P,M})]$ . (C1)

La síntesi es va dur a terme amb petites variacions de la metodologia descrita a la bibliografia.<sup>6</sup>

Es dissolen 0.456 g de  $[\text{PdCl}_2]$  (2.6 mmol) i 0.718 g de  $\text{Ph}_2\text{PNHpy}$  (2.6 mmol) en 60 ml d'acetonitril sec i desoxigenat i la mescla es reflueix durant 3 hores. S'evapora el dissolvent fins a volum mínim i el sòlid obtingut es filtra i es renta amb èter dietílic sec. Finalment, s'obtenen 0.98 g d'un sòlid groc (83 % de rendiment).

#### RMN

##### $^1\text{H}$ RMN: 250 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}$ , $\delta$ (ppm)

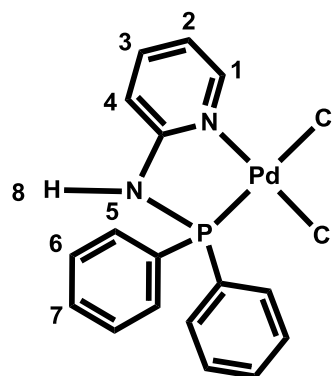
8.96 (*br d*, 1H,  $\text{H}_1$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz); 7.98 – 7.85 (m, 5H,  $\text{H}_3$  y  $\text{H}_5$ ); 7.74 – 7.68 (m, 2H,  $\text{H}_7$ ); 7.63 – 7.56 (m, 4H,  $\text{H}_6$ ); 7.11 (*d*, 1H,  $\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz); 7.00 (*t*, 1H,  $\text{H}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz)

##### $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN: 101 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}$ , $\delta$ (ppm)

80.87 (s)

#### HRMS: ESI<sup>-</sup> *m/z*

$[\text{M}+\text{Na}] = 478.9261$  exp.; 478.9269 calculada per a  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PPdNa}$



<sup>6</sup> Aucott, S.M.; Slawin, A.M.Z.; Woollins, J.D., *Dalton Trans.*, **2000**, 2559.

### 4.3. SÍNTESI DELS COMPLEXOS [PdCl(Ph<sub>2</sub>PNHpy-κ<sup>2</sup>P,N)(L)]Cl

La síntesi d'aquests complexos, on L = PPh<sub>3</sub>, PMePh<sub>2</sub>, PAr<sub>3</sub><sup>PF</sup> (5), PPhAr<sub>2</sub><sup>PF</sup> (2) o P(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe)<sub>3</sub>, s'ha realitzat de manera anàloga al producte obtingut amb la PPh<sub>3</sub>.<sup>7</sup> En un Schlenk de 50 ml es pesen 100 mg de [PdCl<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>PNHpy-κ<sup>2</sup>P,N)] (0,22 mmol) i un equivalent de la fosfina i es dissolen en 15 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Es deixa reaccionar la mescla a temperatura ambient durant una hora i a continuació, la solució obtinguda es concentra i els productes es precipiten afegint èter dietílic. Els complexos obtinguts es filtren, es renten amb èter dietílic i s'assequen al buit.

#### 4.3.1. [PdCl(Ph<sub>2</sub>PNHpy-κ<sup>2</sup>P,N)(PPh<sub>3</sub>)]Cl. (C2)

S'obtenen 157 mg de producte (98% de rendiment. Sòlid blanc)

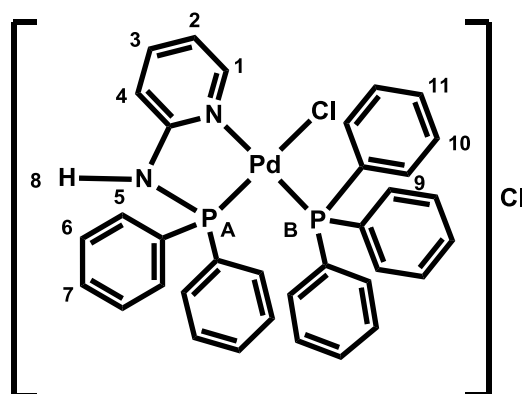
##### RMN

##### <sup>1</sup>H RMN: 250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)

11.93 (s, 1H, H<sub>8</sub>); 9.12 (m, 1H, H<sub>1</sub>); 7.83 (d, 1H, H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 8.1 Hz); 7,68 – 7.26 (m, 26H, H<sub>3</sub>-H<sub>5</sub>-H<sub>6</sub>-H<sub>7</sub>-H<sub>8</sub>-H<sub>9</sub>-H<sub>10</sub> y H<sub>11</sub>); 6.87 (*br t*, 1H, H<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 6.4 Hz)

##### <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN : 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)

87.73 (s, P<sub>A</sub>); 28.67 (s, P<sub>B</sub>)



<sup>7</sup> Aguirre, P.; Lagos, C.; Moya, S.A.; Zuñiga, C.; Vera-Oyarce; Bayón, J.C.; Sola, E., *Dalton Trans.*, **2007**, 46, 5419.

#### 4.3.2. [PdCl(Ph<sub>2</sub>PNHpy-κ<sup>2</sup>P,M)(PMePh<sub>2</sub>)]Cl. (C3)

S'obtenen 130 mg de producte. (90 % de rendiment. Sòlid groc)

##### RMN

##### <sup>1</sup>H RMN: 250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)

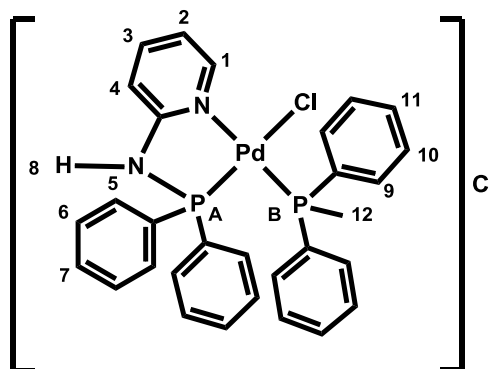
9.03 (m, 1H, H<sub>1</sub>); 7.82 (d, 1H, H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 8.6 Hz); 7.74 – 7.53 (m, 7H, H<sub>3</sub>-H<sub>5</sub> y H<sub>7</sub>); 7.47 – 7.26 (m, 14H, H<sub>6</sub>-H<sub>9</sub>-H<sub>10</sub> y H<sub>11</sub>); 6.87 (*br t*, 1H, H<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 6.4 Hz); 2.04 (d, 3H, H<sub>12</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub>= 11.1 Hz)

##### <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN : 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)

86.81 (d, P<sub>A</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub>= 4.6 Hz); 14.39 (d, P<sub>B</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub>= 4.6 Hz)

##### HRMS: ESI<sup>-</sup> m/z

[M] = 619.0459 exp.; 619.0454 calculada per a C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>ClN<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pd



#### 4.3.3. [PdCl(Ph<sub>2</sub>PNHpy-κ<sup>2</sup>P,M)(P(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OMe)<sub>3</sub>)]Cl. (C4)

S'obté el complex (C4) amb un 82% de rendiment en forma de sòlid groc.

##### RMN

##### <sup>1</sup>H RMN: 250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)

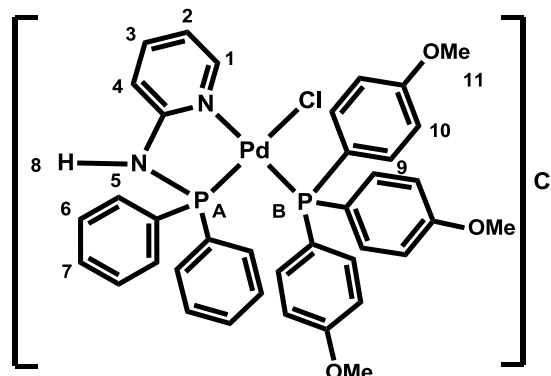
9.12 (m, 1H, H<sub>1</sub>); 7.82 (d, 1H, H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 8.6 Hz); 7.66 – 7.48 (m, 7H, H<sub>3</sub>-H<sub>5</sub> y H<sub>7</sub>); 7.37 – 7.26 (m, 10H, H<sub>6</sub> y H<sub>9</sub>); 6.86 (*br t*, 1H, H<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 6.4 Hz); 6.73 (dd, 6H, H<sub>10</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 8.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub>= 2.0 Hz); 3.81 (s, 9H, H<sub>11</sub>)

##### <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN: 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)

87.08 (s, P<sub>A</sub>); 25.57 (s, P<sub>B</sub>)

##### HRMS: ESI<sup>-</sup> m/z

[M] = 771.0904 exp.; 771.0930 calculada per a C<sub>38</sub>H<sub>36</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Pd



#### 4.3.4. [PdCl(Ph<sub>2</sub>PNHpy-κ<sup>2</sup>P,M)(P(p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)]Cl. (C5)

S'obtenen 186 mg de complex (92% de rendiment. Sòlid blanc)

##### RMN

<sup>1</sup>H RMN: 250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)

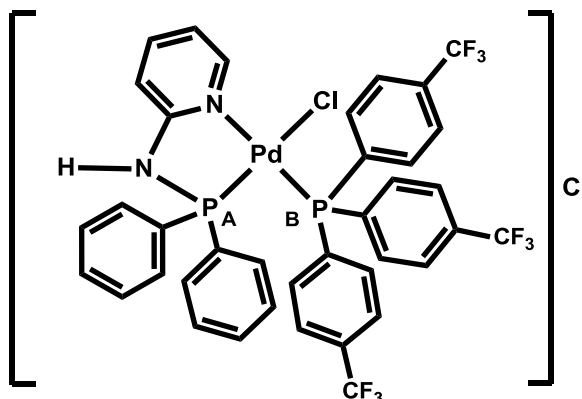
Es necessari registrar l'espectre amb excés de lligand i, per tant, no és possible l'assignació de les senyals degut al solapament.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN : 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)

89.05 (d, P<sub>A</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub>= 2.7 Hz); 28.66 (br s, P<sub>B</sub>)

##### HRMS: ESI<sup>-</sup> m/z

[M] = 885. 0196 exp.; 885.0234  
calculada per a C<sub>38</sub>H<sub>27</sub>ClF<sub>9</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pd



#### 4.3.5. [PdCl(Ph<sub>2</sub>PNHpy-κ<sup>2</sup>P,M)(PhP(p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]Cl. (C6)

Es recuperen 141 mg de producte. (75% de rendiment)

##### RMN

<sup>1</sup>H RMN: 250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)

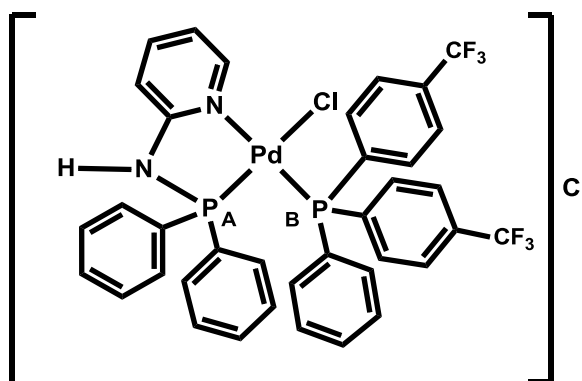
Igual que en el cas anterior no és possible l'assignació de les senyals degut a l'excés de lligand.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN : 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)

88.48 (d, P<sub>A</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub>= 2.7 Hz); 27.19 (br s, P<sub>B</sub>)

##### HRMS: ESI<sup>-</sup> m/z

[M] = 817. 0340 exp.; 817.0360  
calculada per a C<sub>37</sub>H<sub>26</sub>ClF<sub>6</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pd



## 5. SÍNTESIS I CARACTERITZACIÓ DE FOSFINES SULFONADES

### 5.1. SÍNTESIS DELS LLIGANDS SULFONATS NaTPPMS I Na<sub>2</sub>TPPDS

S'han sintetitzats els lligands sulfonats NaTPPMS i Na<sub>2</sub>TPPDS (representats a la figura V.5) utilitzant metodologies descrites a la bibliografia.

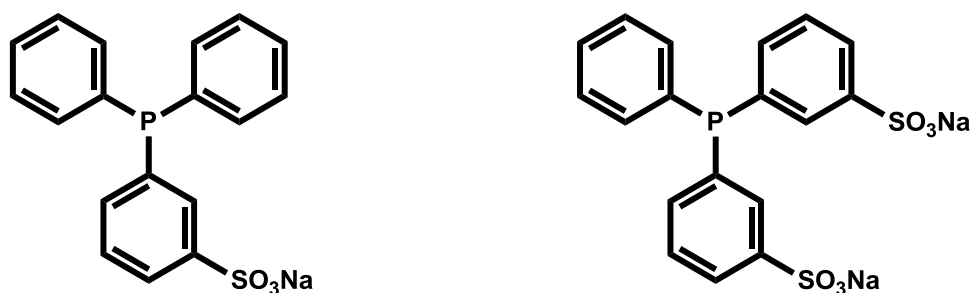


Figura V.5. Estructura dels lligands NaTPPMS i Na<sub>2</sub>TPPDS

#### 5.1.1. *m*-(Difenilfosfino)benzensulfonat de sodi. (NaTPPMS)

La síntesis del lligand NaTPPMS es va dur a terme amb petites modificacions de la metodologia descrita per Joo i col·laboradors.<sup>8</sup>

En un Schlenk de 500 ml s'introdueixen 30 ml d'àcid sulfúric fumant amb un 26% de SO<sub>3</sub> (185.4 mmol) i es refreda a 0°C en un bany d'aigua i gel. S'addiciona lentament PPh<sub>3</sub> (15.02 g; 57.3 mmol) finament dividida, dissolent cada petita porció abans de continuar l'addició. Un cop dissolta la fosfina, la mescla s'escalfa a 75°C fins la completa sulfonació de la fosfina. Per poder verificar la sulfonació, es pren una gota de la reacció i es mescla amb 2 ml d'aigua. Es considera que la fosfina s'ha sulfonat si en aquesta mescla no apareix precipitat formant una terbolesa blanca. Un cop la prova de sulfonació és satisfactòria, es refreda la solució i s'aboca lentament sobre 180 ml de gel triturat obtinguts a partir d'aigua destil·lada, prèviament saturada amb nitrogen, i es neutralitza la mescla amb una dissolució aquosa de NaOH al 50% en pes. El precipitat blanc format es centrifuga a 4000 rpm durant 5 minuts i es decanta la solució. El producte blanc s'asseca al buit i es separa del Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dissolent-lo en MeOH. L'evaporació del metanol dóna lloc a un sòlid blanc que correspon al producte. S'obtenen 14.22 g de NaTPPMS (68% de rendiment).

<sup>8</sup> Joo, F.; Kovacs, J., *Inorg. Synth.*, **1998**, 32, 1.

**RMN****<sup>1</sup>H RMN: 400.13 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ (ppm)**

7.86-7.81 (m, 2H, H<sub>C2</sub>-H<sub>C6</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}); 7.44-7.39 (m, 1H, H<sub>C5</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}); 7.38-7.22 (m, 11H, H<sub>C4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na} – H<sub>C2</sub>-H<sub>C3</sub>-H<sub>C4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: 100.61 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ (ppm)**

146.49 (d, C<sub>1</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.6Hz); 139.58 (d, C<sub>3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 13.8Hz); 137.92 (d, C<sub>1</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 10.8Hz); 136.30 (d, C<sub>4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 18.5Hz); 134.80 (d, C<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 20.0Hz); 131.88 (d, C<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 21.9Hz); 130.11 (s, C<sub>4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}); 129.73 (d, C<sub>3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.0Hz); 129.58 (d, C<sub>5</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.2Hz); 127.39 (s, C<sub>6</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN: 161.98 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ (ppm)**

-4.65 (s).

**5.1.2. 3,3'-(Fenilfosfinediil)dibenzensulfonat de sodi. (Na<sub>2</sub>TPPDS)**

La síntesis es va realitzar seguint la metodologia descrita per Williams i col·laboradors.<sup>9</sup>

En un Schlenk de 500 ml es dissolen 3.00 g de trifenilfosfina (11.4 mmol) en 21 ml d'àcid sulfúric concentrat a temperatura ambient. La solució es refreda fins a 0°C, i s'addicionen 9.5 ml d'àcid sulfúric fumant amb un contingut del 65% de SO<sub>3</sub> (125.4 mmol). Un cop acabada l'addició, la mescla de reacció es deixa agitant durant 21 hores i es neutralitza lentament amb NaOH 7.5 M, mantenint la temperatura entre 0 i 5°C. S'evapora la major part d'aigua i la fosfina sulfonada s'extreu del sulfat sòdic format amb metanol calent. S'evapora el dissolvent i el producte blanc resultant es dissol en el mínim volum de metanol calent. L'addició de 800 ml d'acetat d'etil causa la precipitació de la fosfina disulfonada. S'obtenen 3.40 g de producte (64% de rendiment).

**RMN****<sup>1</sup>H RMN: 400.13 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ (ppm)**

7.91 (bd, 2H, H<sub>C2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 8.2Hz); 7.83 (bd, 2H, H<sub>C6</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8Hz); 7.42 (bt, 2H, H<sub>C5</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8Hz); 7.38-7.28 (m, 7H, H<sub>C4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na} + H<sub>C2</sub>-H<sub>C3</sub>-H<sub>C4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: 100.62 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ (ppm)**

146.64 (d, C<sub>1</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.5Hz); 138.92 (d, C<sub>3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 13.8Hz); 137.34 (d, C<sub>1</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 10.8Hz); 136.21 (d, C<sub>4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 16.4Hz);

<sup>9</sup> Thorpe, T.; Brown, S.M.; Crosby, J.; Fitzjohn, S.; Muxworthy, J.P.; Williams, M.J., *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 4503.

134.84 (d,  $C_2\{C_6H_5\}$ ,  $^2J_{CP} = 20.3\text{Hz}$ ); 132.11 (d,  $C_2\{C_6H_4SO_3Na\}$ ,  $^2J_{CP} = 24.8\text{Hz}$ ); 130.29 (s,  $C_4\{C_6H_5\}$ ); 129.84 (d,  $C_3\{C_6H_5\}$ ,  $^3J_{CP} = 7.2\text{Hz}$ ); 129.71 (d,  $C_5\{C_6H_4SO_3Na\}$ ,  $^3J_{CP} = 5.7\text{Hz}$ ); 127.62 (s,  $C_6\{C_6H_4SO_3Na\}$ ).  
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 161.98 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$  (ppm)  
 -6.33 (s).

## 5.2. SÍNTESI DE LLIGANDS MONOSULFONATS TIPUS $\text{PAr}_2^{\text{F}}\text{Ar}^{\text{S}}$

A partir de les fosfines fenildiàriques fluorades  $\text{PPhAr}_2^{\text{mF}}$  (1),  $\text{PPhAr}_2^{\text{pF}}$  (2) i  $\text{PPhAr}_2^{\text{of}}$  (3) sintetitzades prèviament, es van sintetitzar les fosfines monosulfonades representades a la figura V.6:

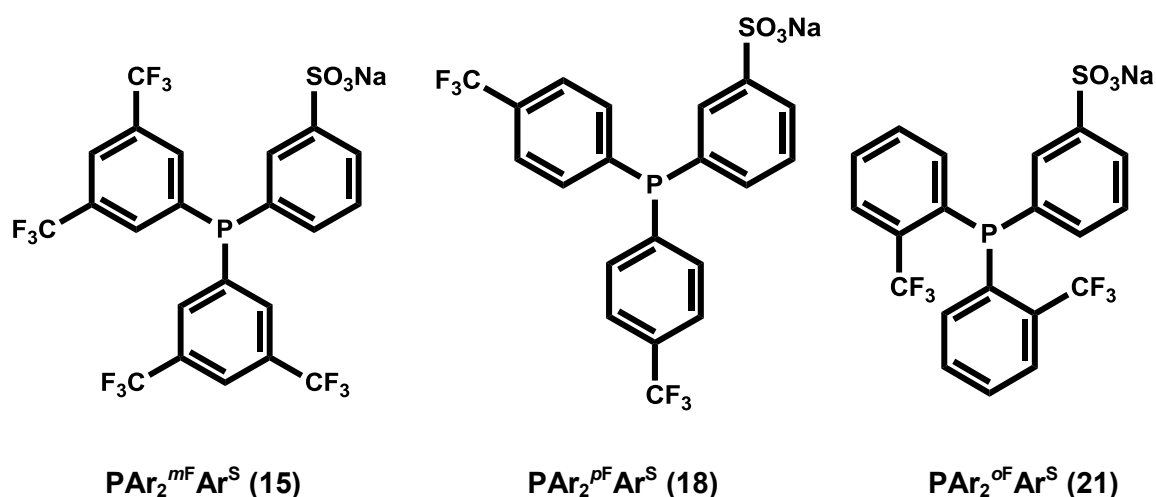


Figura V.6. Lligands monosulfonats tipus  $\text{PAr}_2^{\text{F}}\text{Ar}^{\text{S}}$

### 5.2.1. 3-(Bis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)fosfino)benzensulfonat de sodi. $\text{PAr}_2^{\text{mF}}\text{Ar}^{\text{S}}$ (15)

En un schlenk de 50 ml es dissolen 1.92 g de bis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)fenilfosfina  $\text{PPhAr}_2^{\text{mF}}$  (1) (3.6 mmol) en una dissolució desoxigenada d'àcid bòric (0.89 g; 14.4 mmol) en 10 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrat. La dissolució es refreda a  $0^\circ\text{C}$  i se li acobla un embut d'addició de pressió compensada. S'addicionen, gota a gota, 20 ml d'òleum amb un 65% de  $\text{SO}_3$  (324.0 mmol de  $\text{SO}_3$ ) durant el transcurs d'una hora. Són necessàries 4 hores de reacció per tal d'obtenir el producte sulfonat, tal i com es pot verificar mitjançant RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Aleshores, la mescla de reacció s'aboca sobre 60 g d'aigua i gel, es neutralitza amb  $\text{NaOH}$  (50% en pes) i s'evapora el dissolvent. El producte sulfonat s'extreu de la mescla de sals mitjançant extraccions amb metanol (3 x 50 ml). S'evapora el dissolvent i s'obtenen 1.34 g de producte (58% de rendiment).

**RMN****<sup>1</sup>H RMN: 400.13 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ (ppm)**

8.08 (bm, 2H, H<sub>C4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}); 7.98 (dddd, 1H, H<sub>C6</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7Hz - <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7Hz - <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.1Hz - <sup>5</sup>J<sub>HP</sub> = 0.8Hz); 7.92 (dtd, 1H, H<sub>C2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 8.7Hz - <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7Hz - <sup>5</sup>J<sub>HH</sub> = 0.6Hz); 7.85 (bm, 4H, H<sub>C2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}); 7.59 (tdd, 1H, H<sub>C5</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7Hz - <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 1.4Hz - <sup>5</sup>J<sub>HH</sub> = 0.6Hz); 7.46 (tdd, 1H, H<sub>C4</sub>{*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 7.7Hz - <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7Hz - <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.1Hz).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: 90.55 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ (ppm)**

147.69 (d, C<sub>1</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 8.0Hz); 141.19 (d, C<sub>1</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 19.2Hz); 136.68 (d, C<sub>4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 19.6Hz); 135.15 (d, C<sub>3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 13.4Hz); 134.50 (bd, C<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 20.2Hz); 133.40 (qd, C<sub>3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 33.7Hz - <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.2Hz); 132.56 (d, C<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 24.9Hz); 130.79 (d, C<sub>5</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.9Hz); 129.27 (s, C<sub>6</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}); 124.56 (sept., C<sub>4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 3.5Hz); 124.48 (q, C{CF<sub>3</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 272.3Hz).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN: 145.78 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ (ppm)**

-4.71 (s).

**<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} RMN: 235.39 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ (ppm)**

-62.34 (s).

**HRMS: ESI<sup>-</sup> m/z**

[M-Na] = 612.9912 exp.; 612.9902 calculada per a C<sub>22</sub>H<sub>10</sub>F<sub>12</sub>O<sub>3</sub>PS.

**5.2.2. 3-(Bis(*p*-trifluorometilfenil)fosfino)benzensulfonat de sodi. PAr<sub>2</sub><sup>pF</sup>Ar<sup>S</sup> (18)**

Es prepara una dissolució d'àcid bòric (0.77 g; 12.4 mmol) en 8 ml d'àcid sulfúric concentrat. La mescla es desoxigena i es refreda a 0°C. Es dissol la bis(*p*-trifluorometilfenil)fenilfosfina **PPhAr<sub>2</sub><sup>pF</sup> (2)** (1.2 g; 3.1 mmol) en la dissolució anterior mantenint la temperatura a 0°C. S'introdueixen 13.5 ml d'òleum al 65% en SO<sub>3</sub> (217 mmol de SO<sub>3</sub>) en un embut de pressió compensada i s'addicionen a la mescla de reacció lentament. Després de 1.5 h, la reacció s'atura abocant la mescla sobre 40 g d'aigua i gel, es neutralitza amb NaOH al 50% en pes i es porta a sequedat. S'introdueixen 50 ml de metanol sec a la mescla de sals obtingudes per tal de dissoldre el producte sulfonat. Es filtra i es repeteix el procés amb 50 ml més de metanol. El conjunt de fraccions orgàniques es porten a sequedat obtenint 1.15 g de producte (73% de rendiment).



**RMN****<sup>1</sup>H RMN: 400.13 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ (ppm)**

7.92-7.87 (m, 2H, H<sub>C2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na} + H<sub>C6</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}); 7.70 (bd, 4H, H<sub>C3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9Hz); 7.53-7.41 (m, 6H, H<sub>C2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>} + H<sub>C4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na} + H<sub>C5</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: 62.90 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ (ppm)**

147.19 (d, C<sub>1</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.9Hz); 142.84 (d, C<sub>1</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 14.8Hz); 137.08 (d, C<sub>3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 13.5Hz); 136.77 (d, C<sub>4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 21.5Hz); 135.17 (d, C<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 20.3Hz); 132.30 (d, C<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 21.7Hz); 132.22 (q, C<sub>4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 32.6Hz); 130.14 (d, C<sub>5</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.4Hz); 128.40 (s, C<sub>6</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}); 126.56 (dq, C<sub>3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.2Hz - <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 3.7Hz); 125.45 (q, C{CF<sub>3</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 271.5Hz).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN: 161.98 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ (ppm)**

-5.98 (s).

**<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} RMN: 376.50 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ (ppm)**

-62.10 (s).

**HRMS: ESI<sup>-</sup> m/z**

[M-Na] = 477.0144 exp.; 477.0143 calculada per a C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>F<sub>6</sub>O<sub>3</sub>PS

**5.2.3. 3-(Bis(o-trifluorometilfenil)fosfino)benzensulfonat de sodi. PAr<sub>2</sub><sup>oF</sup>Ar<sup>S</sup> (21)**

Es dissolen 1.50 g de bis(o-trifluorometilfenil)fenilfosfina **PPhAr<sub>2</sub><sup>oF</sup> (3)** (3.8 mmol) en una dissolució d'àcid bòric (0.93 g; 15.1 mmol) en àcid sulfúric concentrat desoxigenat (7.5 ml). S'addiciona l'òleum al 65% (16.4 ml; 264.7 mmol SO<sub>3</sub>) sobre la solució de fosfina, gota a gota durant el transcurs d'una hora, mantenint la temperatura a 0°C. Es manté la reacció agitant a temperatura ambient durant 18 hores, confirmant la sulfonació mitjançant RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}. La mescla de reacció s'aboca sobre 40 ml d'aigua freda, es neutralitza mitjançant NaOH 15 M, i s'evapora la major part d'aigua. El producte sulfonat s'extreu del sulfat sòdic format amb metanol (3x50 ml). Finalment, aquest es purifica dissolent les impureses en aigua freda. S'obtenen a 1.18 g de fosfina sulfonada (62% de rendiment).

**RMN****<sup>1</sup>H RMN: 360.13 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ (ppm)**

7.87 (dt, 1H, H<sub>C6</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7Hz - <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4Hz); 7.84-7.78 (m, 2H, H<sub>C3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}); 7.67 (dt, 1H, H<sub>C2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 7.2Hz - <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4Hz); 7.61-7.50

(m, 4H,  $H_{C_4-H_{C_5}\{C_6H_4CF_3\}}$ ); 7.46 (td, 1H,  $H_{C_5\{C_6H_4SO_3Na\}}$ ,  $^3J_{HH} = 7.7\text{Hz} - ^4J_{HP} = 1.2\text{Hz}$ ); 7.23 (tt, 1H,  $H_{C_4\{C_6H_4SO_3Na\}}$ ,  $^3J_{HH} = ^3J_{HP} = 7.7\text{Hz} - ^4J_{HH} = 1.4\text{Hz}$ ); 7.11-7.04 (m, 2H,  $H_{C_6\{C_6H_4CF_3\}}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN: 90.56 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$  (ppm)

147.04 (d,  $C_1\{C_6H_4SO_3Na\}$ ,  $^3J_{CP} = 6.1\text{Hz}$ ); 137.39 (d,  $C_3\{C_6H_4SO_3Na\}$ ,  $^1J_{CP} = 11.6\text{Hz}$ ); 137.32 (s,  $C_6\{C_6H_4CF_3\}$ ); 136.64 (d,  $C_4\{C_6H_4SO_3Na\}$ ,  $^2J_{CP} = 23.5\text{Hz}$ ); 136.21 (d,  $C_1\{C_6H_4CF_3\}$ ,  $^1J_{CP} = 29.7\text{Hz}$ ); 135.40 (qd,  $C_2\{C_6H_4CF_3\}$ ,  $^2J_{CF} = 30.5\text{Hz} - ^2J_{CP} = 25.8\text{Hz}$ ); 133.21 (s,  $C_5\{C_6H_4CF_3\}$ ); 132.18 (d,  $C_2\{C_6H_4SO_3Na\}$ ,  $^2J_{CP} = 21.6\text{Hz}$ ); 130.81 (s,  $C_4\{C_6H_4CF_3\}$ ); 129.93 (d,  $C_5\{C_6H_4SO_3Na\}$ ,  $^3J_{CP} = 7.3\text{Hz}$ ); 128.02 (s,  $C_6\{C_6H_4SO_3Na\}$ ); 127.91 (m,  $C_3\{C_6H_4CF_3\}$ ); 125.70 (q,  $C\{CF_3\}$ ,  $^1J_{CF} = 274.5\text{Hz}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 145.78 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$  (ppm)

-13.57 (q,  $^4J_{PF} = 53.4\text{Hz}$ ).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN: 235.39 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$  (ppm)

-56.28 (d,  $^4J_{FP} = 53.4\text{Hz}$ ).

**HRMS: ESI<sup>-</sup> m/z**

$[\text{M}-\text{Na}] = 477.0155$  exp.; 477.0154 calculada per a  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{O}_3\text{PS}$ .

### 5.3. SÍNTESI DE LLIGANDS MONOSULFONATS TIPUS $\text{PPhAr}^{\text{F}}\text{Ar}^{\text{S}}$

A partir de les fosfines difenilaríliques fluorades  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{mF}}$  (10),  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{pF}}$  (11) i  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{oF}}$  (12) sintetitzades anteriorment es van sintetitzar les fosfines monosulfonades representades a la figura V.7.

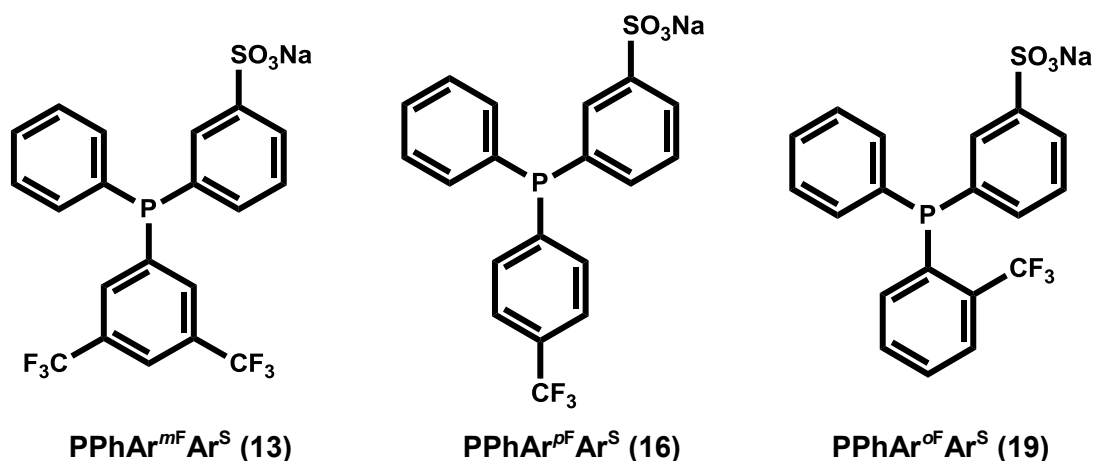


Figura V.7. Lligands monosulfonats tipus  $\text{PPhAr}^{\text{F}}\text{Ar}^{\text{S}}$

### 5.3.1. 3-((3,5-bis(trifluorometil)fenil)(fenil)fosfino)benzensulfonat de sodi PPhAr<sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup> (13)

Es dissolen 1.02 g de (3,5-bis(trifluorometil)fenil)difenilfosfina PPh<sub>2</sub>Ar<sup>mF</sup> (10) (2.5 mmol) en petites porcions en una dissolució desoxigenada d'àcid bòric (0.62 g; 10.0 mmol) en àcid sulfúric al 98% (7 ml) mantenint la temperatura a 0°C. S'addiciona, gota a gota, l'òleum al 65% en SO<sub>3</sub> (11 ml; 177.9 mmol de SO<sub>3</sub>) durant el transcurs d'una hora. Un cop acabada l'addició, s'agita a temperatura ambient, fins a verificar la sulfonació mitjançant RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (aproximadament una hora). Un cop s'assoleix el grau de sulfonació, la mescla de reacció s'aboca sobre 40 g d'aigua i gel, es neutralitza amb NaOH (50% en pes) i es porta a sequedat. El producte sulfonat s'extreu amb metanol (3 x 50 ml) i es recristal·litza amb aigua. (89% de rendiment)

#### RMN

##### <sup>1</sup>H RMN: 400.13 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ (ppm)

7.94 (bs, 1H, H<sub>C4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}); 7.91 (dm, 1H, H<sub>C6</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7Hz); 7.86 (dtd, 1H, H<sub>C2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 8.0Hz - <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7Hz - <sup>5</sup>J<sub>HH</sub> = 0.5Hz); 7.72 (bd, 2H, H<sub>C2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 6.2Hz); 7.52 (tdd, 1H, H<sub>C5</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7Hz - <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 1.4Hz - <sup>5</sup>J<sub>HH</sub> = 0.5Hz); 7.49-7.43 (m, 3H, H<sub>C3</sub>-H<sub>C4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}); 7.43-7.33 (m, 3H, H<sub>C2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>} - H<sub>C4</sub>{*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}).

##### <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: 90.55 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ (ppm)

147.23 (d, C<sub>1</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.2Hz); 143.74 (d, C<sub>1</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 19.4Hz); 137.11 (d, C<sub>3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 13.4Hz); 136.46 (d, C<sub>4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 19.6Hz); 135.61 (d, C<sub>1</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 10.5Hz); 135.11 (d, C<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 21.1Hz); 134.03 (bd, C<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 20.1Hz); 132.91 (qd, C<sub>3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 33.3Hz - <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 5.6Hz); 132.23 (d, C<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 23.0Hz); 131.22 (s, C<sub>4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}); 130.35 (d, C<sub>3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.5Hz); 130.20 (d, C<sub>5</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.8Hz); 128.43 (s, C<sub>6</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}); 124.62 (q, C{CF<sub>3</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 272.1Hz); 123.54 (m, C<sub>4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}).

##### <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN: 145.78 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ (ppm)

-3.18 (s).

##### <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} RMN: 235.39 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ (ppm)

-64.98 (s).

#### HRMS: ESI<sup>-</sup> m/z

[M-Na] = 477.0146 exp.; 477.0154 calculada per a C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>F<sub>6</sub>O<sub>3</sub>PS.

**5.3.2. 3-(*p*-trifluorometilfenil)(fenil)fosfino)benzensulfonat de sodi PPhAr<sup>PF</sup>Ar<sup>S</sup> (16)**

Es dissolen 0.37 g d'àcid bòric (6.0 mmol) en 3.5 ml d'àcid sulfúric al 98%. La solució es refreda a 0°C i es desoxigena abans de l'addició, en petites porcions, de la (*p*-trifluorometilfenil)difenilfosfina PPh<sub>2</sub>Ar<sup>PF</sup> (11) (0.50 g; 1.5 mmol). Un cop la fosfina s'ha dissolt i, mantenint la temperatura a 0°C, s'addiciona gota a gota l'òleum (4.6 ml; 74.4 mmol SO<sub>3</sub>). Després de 45 min, l'anàlisi d'una alíquota de la reacció mitjançant RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, indica la monosulfonació del producte. La mescla de reacció s'aboca sobre 40 g d'aigua i gel, es neutralitza amb NaOH i es porta a sequedat. Els productes sulfonats s'extreuen amb metanol (3 x 50 ml) i el producte monosulfonat es purifica dels productes disulfonats per recristal·lització amb aigua. Finalment s'obté un sòlid blanc amb un 78% de rendiment.

**RMN****<sup>1</sup>H RMN: 400.13 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ (ppm)**

7.86 (*bd*, 1H, H<sub>C6</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5Hz); 7.85 (*bd*, 1H, H<sub>C2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 7.3Hz); 7.64 (*bd*, 2H, H<sub>C3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3Hz); 7.50-7.30 (*m*, 9H, H<sub>C2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>} + H<sub>C4</sub>-H<sub>C5</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na} + H<sub>C2</sub>-H<sub>C3</sub>-H<sub>C4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: 100.61 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ (ppm)**

146.87 (*d*, C<sub>1</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.7Hz); 144.18 (*d*, C<sub>1</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 15.1Hz); 138.30 (*d*, C<sub>3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 13.6Hz); 136.75 (*d*, C<sub>1</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 10.6Hz); 136.54 (*d*, C<sub>4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 20.1Hz); 135.12 (*d*, C<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 20.7Hz); 134.84 (*d*, C<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 19.4Hz); 132.11 (*d*, C<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 21.6Hz); 131.67 (*q*, C<sub>4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 32.3Hz); 130.64 (*s*, C<sub>4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}); 130.01 (*d*, C<sub>3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.4Hz); 129.86 (*d*, C<sub>5</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.8Hz); 127.91 (*s*, C<sub>6</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}); 126.26 (*dq*, C<sub>3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.5Hz - <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 3.8Hz); 125.54 (*q*, C{CF<sub>3</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 271.4Hz).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN: 101.27 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ (ppm)**

-3.71 (*s*).

**<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} RMN: 235.39 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ (ppm)**

-63.04 (*s*).

**HRMS: ESI<sup>+</sup> m/z**

[M-Na] = 409.0290 exp.; 409.0281 calculada per a C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub>PS.

**5.3.3. 3-(*o*-trifluorometilfenil)(fenil)fosfino)benzensulfonat de sodi PPhAr<sup>oF</sup>Ar<sup>S</sup> (19)**

Es dissolen, en petites porcions, 0.51 g de (*o*-trifluorometilfenil)difenilfosfina PPh<sub>2</sub>Ar<sup>oF</sup> (12) (1.5 mmol) en una dissolució desoxigenada d'àcid bòric (0.56 g; 9.0 mmol) en àcid sulfúric al 98% (4 ml) mantenint la temperatura a 0°C. S'addiciona, molt lentament, l'àcid sulfúric fumant amb un 65% en SO<sub>3</sub> (4.7 ml; 76.0 mmol de SO<sub>3</sub>) durant el transcurs d'una hora. Un cop acabada l'addició, la mescla de reacció s'agita a temperatura ambient durant 4 hores fins a verificar la sulfonació mitjançant RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}. La mescla de reacció s'aboca sobre 40 g d'aigua i gel, es neutralitza amb NaOH 15M i s'evapora l'aigua obtenint una mescla de sals. El producte sulfonat s'extreu amb metanol (3 x 50 ml) i es recristalitza amb aigua obtenint 0.53 g de fosfina monosulfonada. (82% de rendiment)

**RMN****<sup>1</sup>H RMN: 600.13 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ (ppm)**

7.84 (dt, 1H, H<sub>C6</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7Hz - <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4Hz); 7.82-7.79 (m, 1H, H<sub>C3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}); 7.75 (dt, 1H, H<sub>C2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 7.3Hz - <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4Hz); 7.56 (bt, 1H, H<sub>C4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4Hz); 7.52 (bt, 1H, H<sub>C5</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4Hz); 7.44 (td, 1H, H<sub>C5</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7Hz - <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 1.4Hz); 7.40-7.34 (m, 3H, H<sub>C3</sub>-H<sub>C4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}); 7.27 (tt, 1H, H<sub>C4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 7.7Hz - <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4Hz); 7.25-7.20 (m, 3H, H<sub>C6</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>} + H<sub>C2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: 62.90 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ (ppm)**

146.80 (d, C<sub>1</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.2Hz); 138.61 (d, C<sub>3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 14.8Hz); 137.45 (d, C<sub>6</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 1.9Hz); 137.21 (d, C<sub>1</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 30.4Hz); 137.04 (d, C<sub>1</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 11.4Hz); 136.25 (d, C<sub>4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 20.4Hz); 135.81 (qd, C<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 30.2Hz - <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 25.5Hz); 134.73 (d, C<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 20.8Hz); 133.14 (s, C<sub>5</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}); 131.86 (d, C<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 21.6Hz); 130.66 (s, C<sub>4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}); 130.28 (s, C<sub>4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}); 129.86 (d, C<sub>3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.0Hz); 129.69 (d, C<sub>5</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.6Hz); 127.64 (s, C<sub>6</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}); 127.52 (m, C<sub>3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}); 125.81 (q, C{CF<sub>3</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 274.5Hz).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN: 101.27 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ (ppm)**

-9.84 (q, <sup>4</sup>J<sub>PF</sub> = 54.0Hz).

**<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} RMN: 376.50 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ (ppm)**

-55.86 (d, <sup>4</sup>J<sub>FP</sub> = 54.0Hz).

**HRMS: ESI<sup>-</sup> m/z**

[M-Na] = 409.0281 exp.; 409.0281 calculada per a C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub>PS.

#### 5.4. SÍNTESI DE LLIGANDS DISULFONATS TIPUS $\text{PAr}^{\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$

Les fosfines difenilaríliques fluorades  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{mF}}$  (10),  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{pF}}$  (11) i  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{oF}}$  (12) sintetitzades anteriorment també donen lloc a les fosfines disulfonades de la figura V.8, augmentant el temps d'exposició a l'oleum.:

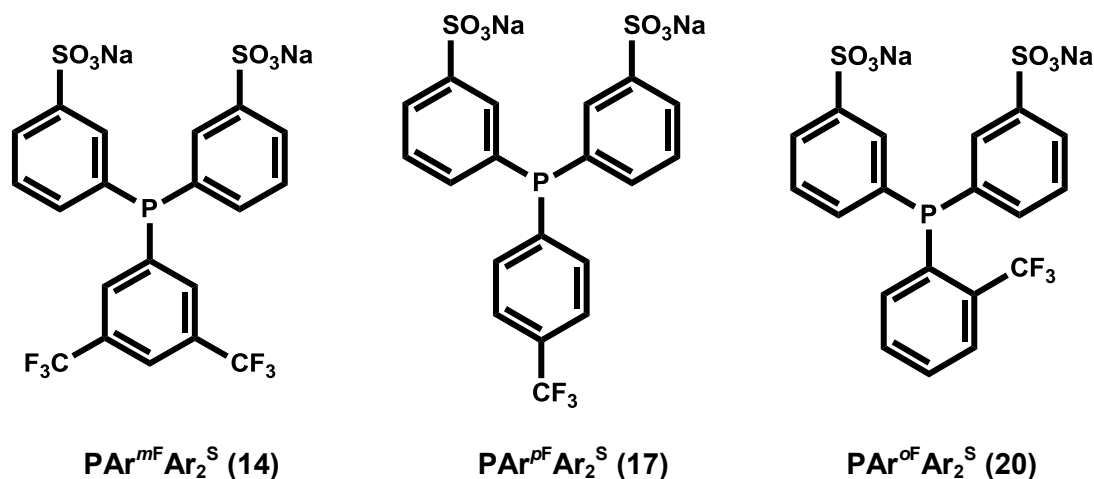


Figura V.8. Lligands disulfonats tipus  $\text{PAr}^{\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$

##### 5.4.1. 3,3'-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)fosfinedil)dibenzensulfonat de sodi $\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$ (14)

Es dissol lentament la (3,5-bis(trifluorometil)fenil)difenilfosfina  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{mF}}$  (10) (1.02 g; 2.5 mmol) en una dissolució desoxigenada d'àcid bòric (0.62 g; 10.0 mmol) en 7 ml d'àcid sulfúric concentrat. S'addiciona gota a gota l'oleum (11 ml; 177.9 mmol de  $\text{SO}_3$ ) mantenint la temperatura a  $0^\circ\text{C}$  mitjançant un bany d'aigua i gel. La reacció es deixa agitant a temperatura ambient durant 24 hores per tal d'obtenir el producte disulfonat. Passat aquest temps, la mescla àcida es transfereix a un Schlenk amb 40 g d'aigua i gel, es neutralitza amb NaOH 15 M i s'evapora el dissolvent al buit. El producte sulfonat s'extreu de la mescla d'àcids amb metanol sec (3 x 50 ml). La recristal·lització del sòlid amb MeOH dóna lloc a 1.37 g de producte disulfonat. (90% de rendiment).

##### RMN en $\text{CD}_3\text{OD}$

##### $^1\text{H}$ RMN: 400.13 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}$ , $\delta$ (ppm)

7.97-7.90 (m, 5H,  $\text{H}_{\text{C}_4}\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}$  -  $\text{H}_{\text{C}_2}\text{-H}_{\text{C}_6}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$ ); 7.79 (bd, 2H,  $\text{H}_{\text{C}_2}\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}$ ,  $^3\text{J}_{\text{HP}} = 6.8\text{Hz}$ ); 7.53 (bt, 2H,  $\text{H}_{\text{C}_5}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$ ,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.6\text{Hz}$ ); 7.40 (tt, 2H,  $\text{H}_{\text{C}_4}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$ ,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = ^3\text{J}_{\text{HP}} = 7.6\text{Hz}$  -  $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1.4\text{Hz}$ ).

##### $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN: 90.55 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}$ , $\delta$ (ppm)

147.32 (d,  $\text{C}_1\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$ ,  $^3\text{J}_{\text{CP}} = 8.3\text{Hz}$ ); 143.06 (d,  $\text{C}_1\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}$ ,  $^1\text{J}_{\text{CP}} = 19.2\text{Hz}$ ); 136.55 (d,  $\text{C}_3\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$ ,  $^1\text{J}_{\text{CP}} = 13.1\text{Hz}$ ); 136.43 (d,  $\text{C}_4\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$ ,  $^2\text{J}_{\text{CP}} =$

16.3Hz); 134.15 (*bd*,  $C_2\{C_6H_3(CF_3)_2\}$ ,  ${}^2J_{CP} = 20.4\text{Hz}$ ); 133.05 (*qd*,  $C_3\{C_6H_3(CF_3)_2\}$ ,  ${}^2J_{CF} = 33.3\text{Hz} - {}^3J_{CP} = 5.8\text{Hz}$ ); 132.54 (*d*,  $C_2\{C_6H_4SO_3Na\}$ ,  ${}^2J_{CP} = 26.9\text{Hz}$ ); 130.39 (*d*,  $C_5\{C_6H_4SO_3Na\}$ ,  ${}^3J_{CP} = 6.0\text{Hz}$ ); 128.65 (*s*,  $C_6\{C_6H_4SO_3Na\}$ ); 124.59 (*q*,  $C\{CF_3\}$ ,  ${}^1J_{CF} = 272.4\text{Hz}$ ); 123.83 (*m*,  $C_4\{C_6H_3(CF_3)_2\}$ ).

**${}^{31}P\{^1H\}$  RMN: 145.78 MHz,  $CD_3OD$ ,  $\delta$  (ppm)**

-2.88 (s).

**${}^{19}F\{^1H\}$  RMN: 235.39 MHz,  $CD_3OD$ ,  $\delta$  (ppm)**

-62.31 (s).

### **RMN en $D_2O$**

**${}^1H$  NMR: 400.13 MHz,  $D_2O$ ,  $\delta$  (ppm)**

7.97 (*s*, 1H,  $H_{C4}\{C_6H_3(CF_3)_2\}$ ); 7.84 (*d*, 2H,  $H_{C6}\{C_6H_4SO_3Na\}$ ,  ${}^3J_{HP} = 7.7\text{Hz}$ ); 7.80-7.78 (*m*, 4H,  $H_{C2}\{C_6H_3(CF_3)_2\} + H_{C2}\{C_6H_4SO_3Na\}$ ); 7.43 (*t*, 2H,  $H_{C5}\{C_6H_4SO_3Na\}$ ,  ${}^3J_{HH} = 7.6\text{Hz}$ ); 7.36 (*t*, 2H,  $H_{C4}\{C_6H_4SO_3Na\}$ ,  ${}^3J_{HH} = {}^3J_{HP} = 7.6\text{Hz}$ ).

**${}^{13}C\{^1H\}$  NMR: 100.61 MHz,  $D_2O$ ,  $\delta$  (ppm)**

143.3 (*d*,  $C_1\{C_6H_4SO_3Na\}$ ,  ${}^3J_{CP} = 7.3\text{Hz}$ ); 139.2 (*d*,  $C_1\{C_6H_3(CF_3)_2\}$ ,  ${}^1J_{CP} = 16.0\text{Hz}$ ); 136.1 (*d*,  $C_3\{C_6H_4SO_3Na\}$ ,  ${}^1J_{CP} = 19.5\text{Hz}$ ); 135.4 (*d*,  $C_4\{C_6H_4SO_3Na\}$ ,  ${}^2J_{CP} = 12.1\text{Hz}$ ); 133.2 (*bd*,  $C_2\{C_6H_3(CF_3)_2\}$ ,  ${}^2J_{CP} = 20.2\text{Hz}$ ); 131.2 (*qd*,  $C_3\{C_6H_3(CF_3)_2\}$ ,  ${}^2J_{CF} = 33.2\text{Hz} - {}^3J_{CP} = 6.6\text{Hz}$ ); 130.3 (*d*,  $C_2\{C_6H_4SO_3Na\}$ ,  ${}^2J_{CP} = 23.6\text{Hz}$ ); 129.6 (*d*,  $C_5\{C_6H_4SO_3Na\}$ ,  ${}^3J_{CP} = 6.4\text{Hz}$ ); 126.8 (*s*,  $C_6\{C_6H_4SO_3Na\}$ ); 123.4 (*m*,  $C_4\{C_6H_3(CF_3)_2\}$ ); 123.0 (*q*,  $C\{CF_3\}$ ,  ${}^1J_{CF} = 273.0\text{Hz}$ ).

**${}^{31}P\{^1H\}$  NMR: 161.98 MHz,  $D_2O$ ,  $\delta$  (ppm)**

-5.5 (s).

**${}^{19}F\{^1H\}$  NMR: 376.50 MHz,  $D_2O$ ,  $\delta$  (ppm)**

-63.0 (s).

### **HRMS: ESI<sup>-</sup> $m/z$**

[M-2Na]/2 = 277.9833 exp.; 277.9825 calculada per a  $C_{20}H_{11}F_6O_6PS_2$ .

### **Anàlisi Elemental**

Calculat per  $C_{20}H_{11}F_6Na_2O_6PS_2 \cdot H_2O$  (%): C, 38.72; H 2.11; S, 10.34. Experimental: C, 38.38; H, 2.01; S, 10.21

**5.4.2. 3,3'-((*p*-trifluorometilfenil)fosfinedil)dibenzensulfonat de sodi  $\text{PAr}^{\text{PF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (17)**

Es dissolen 1.20 g de (*p*-trifluorometilfenil)difenilfosfina  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{PF}}$  (11) (3.6 mmol) i 1.12 g d'àcid bòric (18.2 mmol) en 5 ml d'àcid sulfúric concentrat en un Schelk de 50 ml amb un embut d'addició de pressió compensada acoblat. S'addicionen 15.7 ml d'àcid sulfúric fumant amb 65% de  $\text{SO}_3$  (254.1 mmol de  $\text{SO}_3$ ) mantenint la mescla de reacció a 0°C mitjançant un bany d'aigua i gel. Al cap de dues hores des del inici de l'addició, l'anàlisi d'una alíquota per RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  indica la presència del producte desitjat, per tant la reacció s'atura abocant el contingut sobre 50 g d'aigua-gel. La mescla àcida es neutralitza amb NaOH 15M i es porta a sequedat obtenint un sòlid blanc. Els productes sulfonats es separen de la resta de sals mitjançant extraccions amb metanol sec (3 x 60 ml). Finalment el producte disulfonat s'obté per recristal·lització del sòlid obtingut en metanol obtenint 1.59 g de producte (81% de rendiment).

**RMN en  $\text{CD}_3\text{OD}$**  **$^1\text{H}$  RMN: 400.13 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$  (ppm)**

7.92 (dtd, 2H,  $\text{H}_{\text{C}_2}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$ ,  $^3J_{\text{HP}} = 8.3\text{Hz} - ^4J_{\text{HH}} = 1.7\text{Hz} - ^5J_{\text{HH}} = 0.5\text{Hz}$ ); 7.72 (bd, 2H,  $\text{H}_{\text{C}_6}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7\text{Hz}$ ); 7.66 (bd, 2H,  $\text{H}_{\text{C}_3}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0\text{Hz}$ ); 7.47 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{C}_2}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\} + \text{H}_{\text{C}_5}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$ ); 7.37 (bt, 2H,  $\text{H}_{\text{C}_4}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{HP}} = 7.7\text{Hz}$ ).

 **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN: 100.61 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$  (ppm)**

147.02 (d,  $\text{C}_1\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$ ,  $^3J_{\text{CP}} = 7.8\text{Hz}$ ); 143.58 (d,  $\text{C}_1\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\}$ ,  $^1J_{\text{CP}} = 13.9\text{Hz}$ ); 137.71 (d,  $\text{C}_3\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$ ,  $^1J_{\text{CP}} = 13.4\text{Hz}$ ); 136.46 (d,  $\text{C}_4\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 17.2\text{Hz}$ ); 134.98 (d,  $\text{C}_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\}$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 19.6\text{Hz}$ ); 132.40 (d,  $\text{C}_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 25.3\text{Hz}$ ); 131.88 (q,  $\text{C}_4\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\}$ ,  $^2J_{\text{CF}} = 32.4\text{Hz}$ ); 130.05 (d,  $\text{C}_5\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$ ,  $^3J_{\text{CP}} = 6.1\text{Hz}$ ); 128.14 (s,  $\text{C}_6\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$ ); 126.43 (m,  $\text{C}_3\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\}$ ); 125.55 (q,  $\text{C}\{\text{CF}_3\}$ ,  $^1J_{\text{CF}} = 271.5\text{Hz}$ ).

 **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 161.98 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$  (ppm)**

-5.09 (s).

 **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN: 376.50 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$  (ppm)**

-62.07 (s).

**RMN en  $\text{D}_2\text{O}$**  **$^1\text{H}$  NMR: 400.13 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$  (ppm)**

7.83 (d, 2H,  $\text{H}_{\text{C}_6}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7\text{Hz}$ ); 7.76 (bd, 2H,  $\text{H}_{\text{C}_2}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$ ,  $^3J_{\text{HP}} = 7.8\text{Hz}$ ); 7.53 (bd, 2H,  $\text{H}_{\text{C}_3}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2\text{Hz}$ ); 7.40 (bt, 2H,  $\text{H}_{\text{C}_5}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{HP}} = 7.7\text{Hz}$ ); 7.31-7.28 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{C}_4}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\} + \text{H}_{\text{C}_2}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\}$ ).

 **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR: 100.61 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$  (ppm)**

143.1 (d,  $\text{C}_1\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}$ ,  $^3J_{\text{CP}} = 7.3\text{Hz}$ ); 140.2 (d,  $\text{C}_1\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\}$ ,  $^1J_{\text{CP}} = 12.7\text{Hz}$ ); 136.2



(d, C<sub>4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 18.5Hz); 136.1 (d, C<sub>3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 11.0Hz); 133.5 (d, C<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 19.0Hz); 130.3 (q, C<sub>4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 32.1Hz); 130.2 (d, C<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 22.4Hz); 129.5 (d, C<sub>5</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.6Hz); 126.5 (s, C<sub>6</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}); 125.4 (m, C<sub>3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}); 123.9 (q, C{CF<sub>3</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 272.4Hz).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR: 161.98 MHz, D<sub>2</sub>O, δ (ppm)**

-6.3 (s).

**<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR: 376.50 MHz, D<sub>2</sub>O, δ (ppm)**

-61.1 (s).

#### **HRMS: ESI<sup>-</sup> m/z**

[M-2Na]/2 = 243.9884 exp.; 243.9888 calculada per a C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>O<sub>6</sub>PS<sub>2</sub>.

#### **Anàlisi Elemental**

Calculat per C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>6</sub>PS<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (%): C, 40.01; H 2.83; S, 11.24. Experimental: C, 39.99; H, 2.70; S, 10.84.

#### **5.4.3. 3,3'-((*o*-trifluorometilfenil)fosfinedil)dibenzensulfonat de sodi PAR<sup>oF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (20)**

Es dissolen 1.10 g de (*o*-trifluorometilfenil)difenilfosfina **PPh<sub>2</sub>Ar<sup>oF</sup> (12)** (3.3 mmol) en petites porcions en una dissolució d'àcid bòric (0.77 g; 12.5 mmol) en àcid sulfúric al 98% (7 ml), prèviament desoxigenat. S'addiciona l'òleum al 65% en SO<sub>3</sub> (13 ml; 210.2 mmol de SO<sub>3</sub>) gota a gota durant el transcurs d'una hora. Un cop acabada l'addició, s'agita a temperatura ambient durant 30 hores, moment en que l'anàlisi d'una alíquota de la solució per RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} mostra les senyals corresponents al producte disulfonat. La mescla de reacció s'aboca sobre 40 g d'aigua i gel desoxigenat, es neutralitza amb NaOH 15 M i es porta a sequedat. El producte sulfonat s'extreu amb metanol (3 x 50 ml) i es recristal·litza també en metanol per tal d'eliminar possibles productes monosulfonats. Finalment s'obtenen 1.50 g de producte com a sòlid blanc. (86% de rendiment)

#### **RMN en CD<sub>3</sub>OD**

**<sup>1</sup>H RMN: 360.13 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ (ppm)**

7.86 (dt, 2H, H<sub>C6</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9Hz - <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.3Hz); 7.84-7.80 (m, 1H, H<sub>C3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}); 7.76 (dt, 2H, H<sub>C2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 6.8Hz - <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.3Hz); 7.61-7.51 (m, 2H, H<sub>C4</sub>-H<sub>C5</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}); 7.47 (tdd, 2H, H<sub>C5</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9Hz - <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 1.3Hz - <sup>5</sup>J<sub>HH</sub> = 0.4Hz); 7.31 (tt, 2H, H<sub>C4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 6.9Hz - <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.3Hz); 7.25-7.20 (m, 1H, H<sub>C6</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: 100.61 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ (ppm)**

146.60 (d, C<sub>1</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.5Hz); 138.08 (bd, C<sub>3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 15.5Hz); 137.49 (d, C<sub>6</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 1.9Hz); 136.54 (d, C<sub>4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 20.2Hz); 136.34 (d, C<sub>1</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 29.2Hz); 135.91 (qd, C<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 30.1Hz - <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 25.9Hz); 133.38 (s, C<sub>5</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}); 131.90 (d, C<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 22.7Hz); 130.99 (s, C<sub>4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}); 130.01 (d, C<sub>5</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.4Hz); 127.90 (s, C<sub>6</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}); 127.70 (m, C<sub>3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}); 125.78 (q, C{CF<sub>3</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 274.6Hz).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN: 145.78 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ (ppm)**

-10.52 (q, <sup>4</sup>J<sub>PF</sub> = 53.9Hz).

**<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} RMN: 235.39 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ (ppm)**

-55.81 (d, <sup>4</sup>J<sub>FP</sub> = 53.9Hz).

### **RMN en D<sub>2</sub>O**

**<sup>1</sup>H NMR: 400.13 MHz, D<sub>2</sub>O, δ (ppm)**

7.81 (d, 2H, H<sub>C6</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0Hz); 7.70-7.66 (m, 3H, H<sub>C3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>} + H<sub>C2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}); 7.41-7.37 (m, 2H, H<sub>C4</sub>-H<sub>C5</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}); 7.33 (bt, 2H, H<sub>C5</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8Hz); 7.21 (bt, 2H, H<sub>C4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 7.8Hz); 7.11 (m, 1H, H<sub>C6</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR: 100.61 MHz, D<sub>2</sub>O, δ (ppm)**

143.1 (d, C<sub>1</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.6Hz); 136.2-135.2 (m, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na} + C<sub>6</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}); 133.7 (qd, C<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 30.2Hz - <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 25.9Hz); 133.1 (d, C<sub>1</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 23.6Hz); 132.3 (s, C<sub>5</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}); 130.0 (s, C<sub>4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}); 129.9 (d, C<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 23.1Hz); 129.4 (d, C<sub>5</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.2Hz); 126.6 (m, C<sub>3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}); 126.4 (s, C<sub>6</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}); 124.2 (q, C{CF<sub>3</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 274.3Hz).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR: 161.98 MHz, D<sub>2</sub>O, δ (ppm)**

-11.2 (q, <sup>4</sup>J<sub>PF</sub> = 52.4Hz).

**<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR: 376.50 MHz, D<sub>2</sub>O, δ (ppm)**

-56.4 (d, <sup>4</sup>J<sub>FP</sub> = 52.4Hz).

### **HRMS: ESI<sup>-</sup> m/z**

[M-Na] = 510.9669 exp.; 510.9668 calculada per a C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>O<sub>6</sub>PS<sub>2</sub>Na.

### **Anàlisi Elemental**

Calculat per C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>6</sub>PS<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (%): C, 40.01; H 2.83; S, 11.24. Experimental: C, 40.20; H, 2.67; S, 10.95.

#### 5.4.4. Procés d'escalatge i purificació dels productes disulfonats

En el cas de les fosfines disulfonades  $\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (14),  $\text{PAr}^{\text{pF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (17) i  $\text{PAr}^{\text{oF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (20), s'ha dut a terme un procés d'escalatge i purificació dels productes per tal de subministrar les fosfines a Strem. A continuació es descriu el procediment general.

S'introdueixen 35.0 mmol de la fosfina trifluorometilada neutra corresponent ( $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{mF}}$  (10),  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{pF}}$  (11) o  $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{oF}}$  (12)) en un baló de tres boques de 250 ml equipat amb un embut de pressió compensada i una connexió de nitrogen. Paral·lelament es dissolen 140-175 mmol d'àcid bòric en 100 ml d'àcid sulfúric concentrat, es bombolleja  $\text{N}_2$  durant 15 minuts i s'addiciona lentament sobre la fosfina neutra a  $0^\circ\text{C}$ . Un cop la fosfina es troba completament dissolta a la solució àcida, l'embut de pressió compensada es carrega amb 130-150 ml d'àcid sulfúric fumant (65%  $\text{SO}_3$ ) i s'addiciona lentament, durant el transcurs de dues hores, sobre la dissolució de fosfina mantenint la temperatura per sota de  $10^\circ\text{C}$  amb un bany d'aigua i gel. Un cop acabada l'addició de l'òleum, la mescla es deixa a temperatura ambient i es prenen alíquotes a diferents temps per tal de controlar el progrés de la reacció per RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Un cop assolit el grau de sulfonació desitjat, la mescla s'addiciona lentament en un reactor de 2 litres equipat amb agitació mecànica que conté 500 grams de gel preparats congelant aigua desoxigenada. La mescla de reacció es refreda en un bany de gel mentre s'addiciona molt lentament una solució de NaOH (50% en pes) fins a pH 1. A continuació, s'afegeix a la mescla de reacció una solució de *n*-trioctilamina (2.7 equivalents per fosfina) en 150 ml de toluè i es continua afegint NaOH fins a obtenir un pH de 3. En aquest punt, es separen les fases i la fase orgànica, que conté principalment les sals d'amoni de les fosfines sulfonades, es transfereix a un baló de tres boques.

Per tal de purificar les fosfines dels seus òxids i d'altres impureses colorejades, s'addiciona controladament una dissolució desoxigenada de NaOH (5% en pes) sobre la fase orgànica fins a obtenir un pH de 6.5. En aquest moment, es separen les fases i la fase aquosa, que conté majoritàriament els òxids de fosfina, es descarta. Les fosfines sulfonades s'extreuen de la fase orgànica addicionant més NaOH fins a obtenir un pH de 8. Es tornen a separar les fases i s'evapora l'aigua de la fase aquosa obtenint un sòlid blanc.

Els productes disulfonats es purifiquen de traces de fosfina de partida i de la sal i la hemisal d'amoni de les fosfines sulfonades refluxint el sòlid en toluè durant 12 hores (les impureses es dissolen). Les sals sòdiques de les fosfines sulfonades es filtren i s'assequen al buit obtenint els productes amb una puresa mínima del 95%.

En la taula V.3 s'indiquen els equivalents d'àcid bòric, de SO<sub>3</sub>, els temps de reacció aproximats de sulfonació, els rendiments i el interval de pH d'extracció de les fosfines a la fase aquosa a partir de les sals d'amoni corresponents.

Taula V.3. Condicions de síntesi de les fosfines disulfonades PAr<sup>mF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (14), PAr<sup>pF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (17) i PAr<sup>oF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (20)

Fosfina PAr <sup>F</sup> Ar <sub>2</sub> <sup>S</sup>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (equivalents)	SO <sub>3</sub> (equivalents)	Temps <sup>b</sup> (h)	Rendiment (%)	Interval de pH
PAr <sup>mF</sup> Ar <sub>2</sub> <sup>S</sup> (14)	4	70	16	92	6.5 – 8.1
PAr <sup>pF</sup> Ar <sub>2</sub> <sup>S</sup> (17)	5	70	4	82	6.5 – 8.1
PAr <sup>oF</sup> Ar <sub>2</sub> <sup>S</sup> (20)	4	60	16	83	6.5 – 8.1

<sup>a</sup>Els temps de sulfonació inclouen les 2 hores d'addició de l'òleum

## 5.5. SÍNTESI D'ALTRES LLIGANDS SULFONATS TRIFLUOROMETILATS

### 5.5.1. 5-(bis(*p*-trifluorometilfenil)fosfino)-2-metilbensensulfonat de sodi PAr<sub>2</sub><sup>pF</sup>Ar<sup>MeS</sup> (23)

El lligand triarílic sulfonat amb grups trifluorometil i un grup metílic (representat a la figura V.9) es va sintetitzar seguint la mateixa metodologia sintètica emprada per la síntesi dels lligands sulfonats descrits anteriorment.

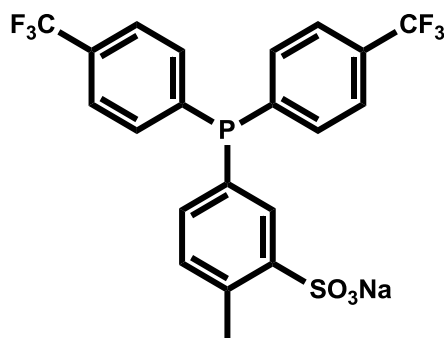


Figura V.9. Estructura del lligand PAr<sub>2</sub><sup>pF</sup>Ar<sup>MeS</sup> (23)

Es prepara una dissolució desoxigenada d'àcid bòric (0.37 g; 6.1 mmol) en 3 ml d'àcid sulfúric concentrat. S'afegeixen 0.50 g de *p*-tolil-bis(*p*-(trifluorometil)fenil)fosfina PAr<sup>Me</sup>Ar<sub>2</sub><sup>pF</sup> (22) (1.21 mmol) en petites porcions. Un cop la fosfina s'ha dissolt, s'addicionen 4.5 ml d'àcid sulfúric fumant al 65% en SO<sub>3</sub> (72.6 mmol de SO<sub>3</sub>) gota a gota mantenint la temperatura a 0°C mitjançant un bany d'aigua i gel. La sulfonació es completa després d'una hora des del inici de l'addició. La mescla de reacció s'aboca sobre 25 g de gel obtinguts a partir d'aigua desoxigenada, es neutralitza amb NaOH 15M i es porta a sequedat. El residu sòlid obtingut s'agita en MeOH sec per tal d'extreure la fosfina sulfonada del sulfat sòdic format. S'evapora el dissolvent obtenint 0.40 g de fosfina sulfonada (68% de rendiment).

**RMN** **$^1\text{H}$  RMN: 400.13 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$  (ppm)**

8.03 (dd, 1H,  $\text{H}_{\text{C}_6\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{Na}\}}$ ,  $^3J_{\text{HP}} = 8.0\text{Hz} - ^4J_{\text{HH}} = 1.6\text{Hz}$ ); 7.69 (bd, 4H,  $\text{H}_{\text{C}_3\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8\text{Hz}$ ); 7.48 (bt, 4H,  $\text{H}_{\text{C}_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{HP}} = 7.8\text{Hz}$ ); 7.35 (bd, 1H,  $\text{H}_{\text{C}_3\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{Na}\}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6\text{Hz}$ ); 7.31 (td, 1H,  $\text{H}_{\text{C}_4\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{Na}\}}$ ,  $^3J_{\text{HP}} = ^3J_{\text{HH}} = 7.6\text{Hz} - ^4J_{\text{HH}} = 1.6\text{Hz}$ ); 2.71 (s, 3H,  $\text{H}_{\text{CH}_3}$ ).

 **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 161.98 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$  (ppm)**

-6.18 (s).

 **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN: 376.50 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$  (ppm)**

-62.03 (s).

**HRMS: ESI $^-$   $m/z$** 

[M-Na] = 491.0302 exp.; 491.0311 calculada per  $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{O}_3\text{PS}$

### 5.5.2. 3-((4-carboxifenil)(4-(trifluorometil)fenil)fosfino)benzenosulfonat de sodi $\text{PAr}^{\text{pF}}\text{Ar}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{C}}$ (24)

El lligand triarílic sulfonat, carboxilat i trifluorometilat representat a la figura V.10, es va sintetitzar a partir de la fosfina  $\text{PPhAr}_2^{\text{pF}}$  (2) seguint la metodologia sintètica descrita a continuació.

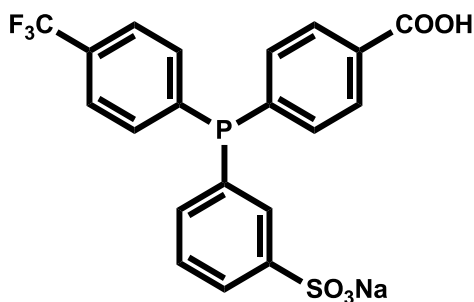


Figura V.10. Estructura del lligand sulfonat i carboxilat  $\text{PAr}^{\text{pC}}\text{Ar}^{\text{pF}}\text{Ar}^{\text{S}}$  (24)

Es prepara una dissolució d'àcid bòric (2.3 g; 37.7 mmol) en 15 ml d'àcid sulfúric concentrat que es desoxigena i es refreda a  $0^\circ\text{C}$ . Posteriorment, es dissol la *bis*(*p*-trifluorometilfenil)fenilfosfina  $\text{PPhAr}_2^{\text{F}}$  (2) (3.0 g; 7.5 mmol) en la dissolució àcida anterior, mantenint la temperatura a  $0^\circ\text{C}$ . Sota atmosfera de nitrogen, s'addicionen lentament 32.6 ml d'òleum al 65% en  $\text{SO}_3$  (0.53 mol de  $\text{SO}_3$ ) mitjançant un embut de pressió compensada. Un cop acabada l'addició, la mescla es deixa agitant a temperatura ambient durant aproximadament 20 h. És necessari controlar l'avanç de la reacció mitjançant RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  per tal de verificar que el producte desitjat és majoritari (aproximadament el 80% dels compostos fosforats). En aquest moment, sota

atmosfera de nitrogen, la mescla s'addiciona lentament sobre 110 g de gel preparats congelant aigua prèviament desoxigenada. Les fosfines s'extreuen de la dissolució aquosa amb 3 x 100 ml d'èter dietílic també desoxigenat. El conjunt de fraccions orgàniques es porta a sequedat, obtenint una mescla de fosfines amb grups sulfònics.

S'addicionen 30 ml d'aigua desoxigenada a la mescla de fosfines i a continuació una dissolució amb 20.3 mmol de *n*-trioctilamina en 30 ml de toluè. La dissolució aquosa s'ajusta a un pH = 2, mitjançant l'addició d'una dissolució de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(aq) (5%). Es decanta la fase orgànica que conté les sals amòniques de les fosfines i es transfereixen a un Schlenk. S'addiciona una dissolució de NaOH en aigua (10%) lentament fins arribar a un pH de 6.5. En aquest punt, es separen les fases i la fase aquosa es descarta. S'addiciona més NaOH sobre la fase orgànica fins a obtenir un pH de 8. Es separen les fases, i la fase aquosa es porta a sequedat per obtenir la fosfina desitjada com a sòlid blanc (2.4 g; 65 % de rendiment).

### **RMN**

#### **<sup>1</sup>H RMN: 400.13 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ (ppm)**

7.95 (dd, 2H, H<sub>C3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COONa}, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5Hz - <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 1.5Hz); 7.90 (bd, 1H, H<sub>C2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 8.1Hz); 7.87 (bd, 1H, H<sub>C6</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7Hz); 7.65 (bd, 2H, H<sub>C3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9Hz); 7.46 (m, 3H, H<sub>C2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>} + H<sub>C5</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}); 7.36 (tt, 1H, H<sub>C4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 7.5Hz - <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4Hz); 7.31 (dd, 2H, H<sub>C2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COONa}, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5Hz - <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 7.8Hz)

#### **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: 100.61 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ (ppm)**

174.64 (s, C{COONa}); 146.88 (d, C<sub>1</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.4Hz); 143.92 (d, C<sub>1</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 15.0Hz); 140.27 (s, C<sub>4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COONa}); 139.04 (d, C<sub>1</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COONa}, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 11.1Hz); 138.06 (d, C<sub>3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 13.6Hz); 136.54 (d, C<sub>4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 18.5Hz); 134.94 (d, C<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 19.3Hz); 134.32 (d, C<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COONa}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 20.7Hz); 132.28 (d, C<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 23.8Hz); 131.78 (q, C<sub>4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 32.6Hz); 130.56 (d, C<sub>3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COONa}, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.6Hz); 129.91 (d, C<sub>5</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.5Hz); 128.01 (s, C<sub>6</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na}); 126.30 (dq, C<sub>3</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>}, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.5Hz - <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 3.6Hz); 125.53 (q, C{CF<sub>3</sub>}, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 272.4Hz).

#### **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN: 161.98 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ (ppm)**

-4.17 (s)

#### **<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} RMN: 376.50 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ (ppm)**

-64.29 (s).

### **HRMS: ESI<sup>+</sup> m/z**

[M-Na] = 453.0169 exp.; 453.0179 calculada per a C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>F<sub>3</sub>O<sub>5</sub>PS.

## 5.6. SÍNTESI DEL LLIGAND SULFONAT K(*p*-TPPMS)

Per la síntesi de la fosfina monosulfonada en posició *para* respecte al fòsfor, es va utilitzar el el *p*-fluorobenzenosulfonat de potassi sintetitzat segons la bibliografia.<sup>10</sup>

### 5.6.1. *p*-fluorobenzenosulfonat de potassi

En un embut de pressió compensada s'introdueixen 12 ml de fluorobenzè (127.5 mmol) i s'addicionen gota a gota sobre 25 ml d'àcid clorosulfònic (375.4 mmol) en un baló de tres boques connectat a una dissolució saturada de bicarbonat sòdic per a neutralitzar el HCl que es desprèn de la reacció. Un cop acabada l'addició, la mescla de reacció s'aboca sobre 38 g de gel i el precipitat obtingut s'extreu amb 50 ml de CHCl<sub>3</sub>. La fase orgànica es renta amb 25 ml de H<sub>2</sub>O i 25 ml d'una solució saturada de NaHCO<sub>3</sub>. S'evapora el dissolvent i es destil·la el clorur de *p*-fluorobenzenosulfonyl a pressió reduïda a 85°C (P= 2 mbar) obtenint cristalls blancs. Aquest es dissol en 40 ml d'àcid acètic glacial en calent, s'addicionen 45 ml d'aigua i es reflueix la mescla durant 2 hores. Finalment l'evaporació del producte dona lloc a 19 g d'àcid *p*-fluorobenzenosulfònic (107 mmol). L'àcid obtingut es dissol en 25 ml d'aigua i s'afegeix K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (7.46 g; 54.0 mmol) en petites porcions donant lloc a un precipitat que es filtra i es recristal·litza en aigua. Finalment s'obtenen 8.1 g (30% de rendiment) de *p*-fluorobenzenosulfonat de potassi.

#### RMN

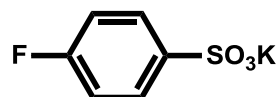
<sup>1</sup>H RMN: 250 MHz en D<sub>2</sub>O, δ (ppm)

7.86 (dd, 2H, H<sub>C2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.51 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HF</sub> = 5.27 Hz);

7.29 (t, 2H, H<sub>C3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = <sup>4</sup>J<sub>HF</sub> = 8.9 Hz)

<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} RMN: 235 MHz, D<sub>2</sub>O, δ (ppm)

-109.6 (m)



### 5.6.2. *p*-(difenilfosfino)benzenosulfonat de potassi. K(*p*-TPPMS)

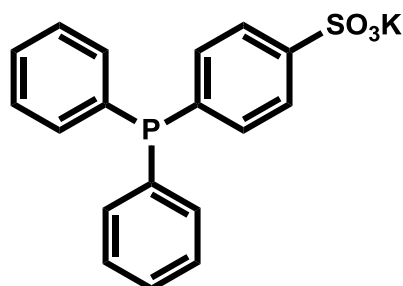
La síntesi d'aquesta fosfina es va realitzar seguint el procediment descrit per Herd.<sup>10</sup>

Es dissolen 2 ml de Ph<sub>2</sub>PH (11.0 mmol) en 8 ml de DMSO sec i s'afegeix KOH (0.65 g; 11.6 mmol) agitant la mescla durant 1 hora perquè es produeixi la formació del fosfur. S'introdueixen 2.3 g de *p*-fluorobenzenosulfonat de potassi (10.8 mmol) i s'agita 12 hores a 50°C. L'addició de 8 ml d'isopropanol provoca la precipitació del producte sulfonat que es filtra i es renta amb 6 ml de metanol. Finalment s'obtenen 2.3 g de producte (55% de rendiment).

<sup>10</sup> Herd, O.; Hessler, A.; Langhans, K.P.; Stelzer, O.; Sheldrick, W.S.; Weferling, N., *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 475, 99.

**RMN** **$^1\text{H}$  RMN: 360 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$  (ppm)**7.78 (d, 2H,  $\text{H}_{\text{C}_2}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{K}\}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz); 7.53-7.38 (m, 14H,  $\text{H}_{\text{C}_3}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{K}\} + \text{H}_{\text{C}_2} - \text{H}_{\text{C}_3} - \text{H}_{\text{C}_4}\{\text{C}_6\text{H}_5\}$ ) **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 101 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$  (ppm)**

-6.24 (s)

**5.7. SÍNTESI DEL LLIGAND SULFONAT H(o-TPPMS)**

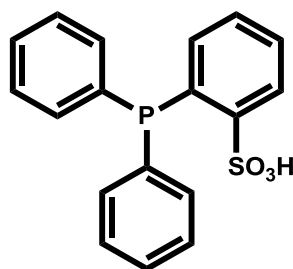
La síntesi es va realitzar seguint la metodologia descrita en la bibliografia.<sup>11</sup>

**5.7.1. Àcid o-(difenilfosfino)benzenosulfònic. H(o-TPPMS)**

Es dissolen 7.9 g d'àcid benzenosulfònic (45.2 mmol) en 50 ml de THF sec. S'addicionen lentament 38 ml de *n*-BuLi 2.5 M en hexà (95.0 mmol) gota a gota, mantenint la temperatura a 0°C mitjançant un bany de gel. La mescla de reacció es s'agita durant 6 hores, s'addicionen lentament 7.7 ml de clorodifenilfosfina (41.7 mmol) dissolta en 20 ml de THF i es deixa agitant *overnight* a temperatura ambient. Posteriorment, s'addiciona una dissolució de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (45.2 mmol) en 50 ml d'aigua i s'evapora la fase orgànica. Es renta dues vegades amb 40 ml d'èter dietílic i la fase aquosa s'acidifica amb HCl 37%. Finalment s'extreu el producte amb  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 x 15 ml), s'asseca la fase orgànica amb  $\text{MgSO}_4$  i s'evapora el solvent obtenint un sòlid groc molt pàl·lid. S'obtenen 8.2 g de producte (58% de rendiment).

**RMN** **$^1\text{H}$  RMN: 360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)**7.85 – 7.45 (m, 14H,  $\text{H}_1 - \text{H}_2 - \text{H}_3 - \text{H}_4 - \text{H}_5 - \text{H}_6$  y  $\text{H}_7$ ) **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)**

4.40 (s)



<sup>11</sup> Hearley, A.K.; Nowack, R.J.; Rieger, B., *Organometallics*, **2005**, *24*, 2755.



## 6. SÍNTESI DELS PRECURSORS CATALÍTICS

### 6.1. SÍNTESIS DEL PRECURSOR CATALÍTIC [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>]

La síntesi del [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] es realitza en tres passos sintètics a partir del RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O com a font de rodi. En una primera etapa es prepara el complex binuclear [Rh<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>(COD)<sub>2</sub>]. Seguidament, es substitueixen els lligands pont clorur per lligands metoxi obtenint el [Rh<sub>2</sub>(μ-OMe)<sub>2</sub>(COD)<sub>2</sub>]. Finalment, la reacció d'aquest amb acetilacetona i monòxid de carboni permet l'obtenció del precursor catalític [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>].

#### 6.1.1. [Rh<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>(COD)<sub>2</sub>]

La síntesi es va dur a terme seguint la metodologia descrita a la bibliografia.<sup>12</sup>

En un Schlenk de 50 ml s'introdueixen 1.0 g de RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (3.8 mmol de Rh) i 1.5 ml de 1,5-ciclooctadiè (12.0 mmol) i es dissolen en 10 ml d'EtOH:H<sub>2</sub>O (5:1). La reacció es deixa agitant durant 16 hores a reflux. A mesura que avança la reacció, s'observa la desaparició del color marró de la mescla inicial i la precipitació d'un sòlid taronja cristal·lí. Un cop acabat el reflux, la suspensió resultant es concentra a la meitat del volum i s'afegeixen 4 ml d'aigua. La mescla es refreda a 0°C i el sòlid taronja es filtra, es renta amb hexà (3 ml) i amb una mescla 5:1 de H<sub>2</sub>O:MeOH (5 x 4 ml). Finalment s'obtenen 0.879 g de producte (94% de rendiment).

#### 6.1.2. [Rh<sub>2</sub>(μ-OMe)<sub>2</sub>(COD)<sub>2</sub>]

La síntesi es va realitzar seguint un mètode descrit a la bibliografia.<sup>13</sup>

Es dissolen 0.5 g de [Rh<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>(COD)<sub>2</sub>] (1.0 mmol) en 15 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en un Schlenk de 25 ml. S'addicionen 12 ml de NaOH 0.2 M en MeOH (2.32 mmol NaOH) causant la precipitació d'un sòlid groc. La mescla de reacció es deixa agitant a temperatura ambient durant 30 minuts i seguidament s'evapora el dissolvent. S'afegeixen 6 ml d'aigua i el sòlid groc es filtra, es renta amb aigua freda (6 x 4 ml) i s'asseca al buit. Finalment s'obtenen 0.453 g (92% de rendiment).

<sup>12</sup> Chatt, J.; Venanzi, L.M., *J. Chem. Soc.*, **1957**, 4735.

<sup>13</sup> Usón, R.; Oro, L.A.; Cabeza, J., *Inorg. Synth.*, **1985**, 23, 126.

### 6.1.3. [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>]

La preparació del precursor catalític es va dur a terme seguint la metodologia descrita a la bibliografia.<sup>14</sup>

Es prepara una suspensió de [Rh<sub>2</sub>(μ-OMe)<sub>2</sub>(COD)<sub>2</sub>] (0.433 g; 0.90 mmol) en 25 ml de *n*-hexà i s'addicionen 0.37 ml d'acetilacetona (3.58 mmol). La mescla es manté a reflux durant 16 hores, temps amb el qual s'observa la completa dissolució dels productes. Passat aquest temps, es deixa refredar la solució i es bombolleja CO durant 20 minuts, causant la precipitació d'un sòlid verd. S'evapora el dissolvent i el producte es recristal·litza en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Finalment s'obtenen 0.412 g de [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] en forma d'agulles verdes cristal·lines. (90% de rendiment)

### 6.2. SÍNTESI DEL PRECURSOR CATALÍTIC [Rh(COD)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>

La síntesi del precursor catalític [Rh(COD)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> es realitza a partir del complex binuclear [Rh<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>(COD)<sub>2</sub>], seguint la metodologia descrita per Bosnich i col·laboradors.<sup>15</sup>

Es dissolen 0.635 g de [Rh<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>(COD)<sub>2</sub>] (1.29 mmol) en 10 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> i s'afegeixen 0.48 ml de 1,5-ciclooctadiè (3.90 mmol). Es prepara una dissolució de 0.58 g de AgBF<sub>4</sub> en 5 ml d'acetona i s'addiciona sobre la solució de rodi. La reacció s'agita durant 20 minuts; s'observa la coloració vermella de la solució i la precipitació de clorur de plata al medi que es filtra amb celita. S'afegeixen 10 ml de THF sobre el filtrat i es redueix el volum fins a 10 ml per afavorir la precipitació del producte. Es refreda a 0°C, es filtra i el sòlid es renta amb THF (2 x 5ml) i s'asseca al buit. Finalment s'obtenen 0.956 g de [Rh(COD)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> com a cristalls vermells (91% de rendiment).

## 7. SÍNTESI DELS LÍQUIDS IÒNICS

La síntesi dels líquids iònics utilitzats es va dur a terme seguint el procediment descrit per Dupont i col·laboradors.<sup>16</sup>

---

<sup>14</sup> Solsona, A., *Estudi i aplicacions de fosfines ambifiliques en catàlisi i radiofarmàcia*. Suades, J (Director), Tesis Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona, **2002**.

<sup>15</sup> Schenck, T.G.; Downes, J.M.; Milne, C.R.C.; Mackenzie, P.B.; Boucher, H.; Whelan, J.; Bosnich, B., *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 2334.

<sup>16</sup> Cassol, C.C.; Ebeling, G.; Ferrera, B.; Dupont, J. *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, *348*, 243

## 7.1. SÍNTESI DEL PRECURSOR Metanosulfonat de butil

S'addicionen lentament, durant 45 minuts i amb forta agitació, 77 ml de clorur de metanosulfonyl (1.00 mol) sobre una dissolució de *n*-butanol (92 ml; 1.00 mol) i trietilamina (138 ml; 1.00 mol) en 1 litre de diclorometà, controlant que la temperatura es mantingui entre 10 i 20 °C mitjançant un bany d'aigua i gel. Després de l'addició, la mescla es manté en agitació durant 2 hores a temperatura ambient. S'addicionen 200 ml d'aigua i es separen les fases eliminant el clorur de trietilamoni format en la fase aquosa. La solució orgànica es renta amb 125 ml més d'aigua i s'asseca amb sulfat de magnesi. S'evapora el solvent i es destil·la el producte final a pressió reduïda (82°C a 5 mbar) obtenint 131.1g de metanosulfonat de butil (86% de rendiment. Líquid incolor).

## 7.2. SÍNTESI DELS LÍQUIDS IÒNICS

### 7.2.1. Metanosulfonat de 1-butil-3-metilimidazole (BMI·CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)

El metanosulfonat de butil (131.1 g; 0.86 mol) es mescla amb 68.5 ml de metilimidazole (0.86 mol) prèviament destil·lat i es deixa agitant durant 1 hora. La mescla de reacció es deixa 48 hores en repòs. Posteriorment s'afegeixen uns cristalls del producte i es deixa 24 hores esperant a la completa cristal·lització. El sòlid blanc obtingut es recristal·litza 2 vegades amb 200 ml d'acetona. Finalment s'asseca al buit obtenint el metanosulfonat de 1-butil-3-metilimidazol en forma de cristalls molt higroscòpics. S'obtenen 186.9 g de producte (93% de rendiment).

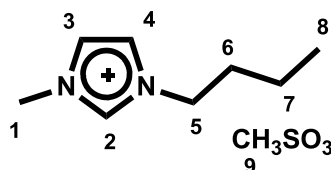
#### RMN

##### <sup>1</sup>H RMN: 250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)

9.88 (s br, 1H, H<sub>2</sub>); 7.45 (dd, 1H, H<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7Hz = <sup>4</sup>J<sub>HH</sub>); 7.34 (dd, 1H, H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7Hz = <sup>4</sup>J<sub>HH</sub>); 4.23 (t, 2H, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2Hz); 4.01 (s, 3H, H<sub>1</sub>); 2.73 (s, 3H, H<sub>9</sub>); 1.84 (tt, 2H, H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6Hz); 1.33 (tq, 2H, H<sub>7</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6Hz); 0.92 (t, 3H, H<sub>8</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4Hz)

##### <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: 63 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)

138.3 (s, C<sub>2</sub>); 123.6 (s, C<sub>3</sub>); 121.9 (s, C<sub>4</sub>); 49.8 (s, C<sub>5</sub>); 39.8 (s, C<sub>9</sub>); 36.4 (s, C<sub>1</sub>); 32.2 (s, C<sub>6</sub>); 19.5 (s, C<sub>7</sub>); 13.5 (s, C<sub>8</sub>)



### 7.2.2. Trifluorometanosulfonimidato de 1-butil-3-metilimidazole (BMI-NTf<sub>2</sub>)

Es dissol el metanosulfonat de 1-butil-3-metilimidazole (23.4 g; 0.10 mol) en 40 ml d'aigua i s'addicionen lentament 30.1 g de trifluorometanosulfonimidat de liti (0.11 mol) dissolts en 15 ml d'aigua. La mescla de reacció s'agita vigorosament durant 30 min observant-se l'aparició d'una altra fase. El líquid iònic s'extreu amb 115 ml de diclorometà. La fase orgànics es renta amb 20 ml d'aigua, s'asseca amb MgSO<sub>4</sub> i s'evapora el dissolvent obtenint 39.8 g (95% de rendiment) de trifluorometanosulfonimidat de 1-butil-3-metilimidazole en forma de líquid incolor.

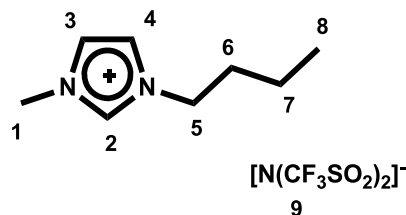
#### RMN

##### <sup>1</sup>H RMN: 250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)

8.72 (s br, 1H, H<sub>2</sub>); 7.30 (m, 2H, H<sub>3</sub> y H<sub>4</sub>); 4.16 (t, 2H, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5Hz); 3.93 (s, 3H, H<sub>1</sub>); 1.84 (tt, 2H, H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6Hz); 1.36 (tq, 2H, H<sub>7</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5Hz); 0.95 (t, 3H, H<sub>8</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3Hz)

##### <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: 63 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)

136.2 (s, C<sub>2</sub>); 123.8 (s, C<sub>3</sub>); 122.4 (s, C<sub>4</sub>); 119.9 (q, C<sub>9</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 321.0Hz); 50.1 (s, C<sub>5</sub>); 36.4 (s, C<sub>1</sub>); 32.0 (s, C<sub>6</sub>); 19.5 (s, C<sub>7</sub>); 13.3 (s, C<sub>8</sub>)



## 8. ESTABILITZACIÓ DE NANOPARTÍCULES DE PLATÍ AMB FOSFINES SULFONADES

### 8.1. MÈTODE 1: REDUCCIÓ + ESTABILITZACIÓ

Es dissolen 16.6 mg de K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (4·10<sup>-2</sup> mmol) en 2 ml d'aigua desoxigenada en un Schlenk de 15 ml. Paral·lelament es prepara una dissolució de lligand (0.2, 0.5 o 1 equivalent) i de NaBH<sub>4</sub> (22.7 mg) en 2 ml més d'aigua. Un cop el platí és completament dissolt, s'addiciona la dissolució de lligand i agent reductor sobre la solució de platí amb una xeringa. Seguidament es prenen alíquotes a diferents temps de reacció per analitzar la formació i l'estabilitat de les nanopartícules formades en el microscopi de transmissió electrònica.

### 8.2. MÈTODE 2: COMPLEXACIÓ + REDUCCIÓ

En un Schlenk de 15 ml es dissol el precursor metàl·lic K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (4·10<sup>-2</sup> mmol) i el lligand (0.2, 0.5 o 1 equivalent) en 2 ml d'aigua desoxigenada. Seguidament s'addiciona

lentament una dissolució de  $\text{NaBH}_4$  (0.6 mmol) en 2 ml més d'aigua. Un cop s'observa com el despreniment d'hidrogen disminueix, es prenen alíquotes de la mescla de reacció a diferents temps per ser analitzades al microscopi electrònic.

## 9. REACCIONS CATALÍTIQUES

### 9.1. ASPECTES GENERALS

#### 9.1.1. Conversió, Quimioselectivitat, Regioselectivitat i TOF

Per tal de comparar els resultats de les diferents reaccions catalítiques, s'ha utilitzat la conversió, la quimioselectivitat, la regioselectivitat i el TOF. A continuació es definiran breument aquests conceptes.

La **conversió** es defineix com la quantitat de substrat que ha reaccionat en unes condicions catalítiques donades. Aquesta es pot determinar quantificant el substrat que no ha reaccionat al final d'una reacció determinada i comparant-lo amb la quantitat de substrat inicial.

La **quimioselectivitat** és la capacitat d'un sistema catalític per donar els productes amb els grups funcionals desitjats. Es pot calcular amb la relació de productes desitjats respecte el total de productes formats en el medi de reacció o respecte el substrat consumit.

Alguns processos catalítics poden donar lloc a diferents isòmers constitucionals. La **regioselectivitat** en aquests processos es defineix com la relació existent entre la quantitat d'isòmer majoritari i la suma de productes desitjats (suma d'isòmers).

El **TOF** (*turnover frequency*) és el nombre de mols de substrat convertits per mol de substrat (TON: *turnover number*) i per unitat de temps.

#### 9.1.2. Reactors i línees de gasos

Les reaccions catalítiques d'alta pressió s'han dut a terme en dos tipus de reactors, les característiques més importants dels quals estan descrites a continuació:

### 9.1.2.1. Reactor autoclau *Chemipress*

L'autoclau *Chemipress* (figura V.11) està equipat amb un manòmetre, una vàlvula de seguretat ajustable, una clau per prendre mostres i una sonda de temperatura interior teflonada. La calefacció es basa en una resistència elèctrica en una carcassa externa al reactor connectada a una unitat de control PID FUJI  $\mu$ P.

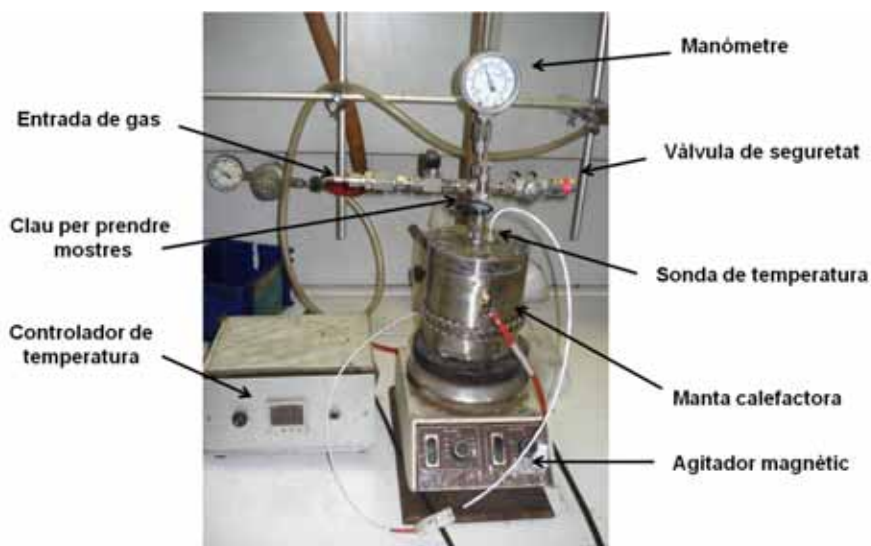


Figura V.11. Reactor *Chemipress*

A la figura V.12 es pot observar la línia de gasos utilitzada amb els reactors *Chemipress*. Aquesta disposa de tres entrades (una d'hidrogen, una de monòxid de carboni i una de nitrogen, la qual també està connectada a una bomba de buit) i de dues sortides (una d'alta pressió i una de baixa pressió regulada amb un manoreductor). A més, disposa d'un reservori per poder fer mescles de gasos amb un manòmetre.

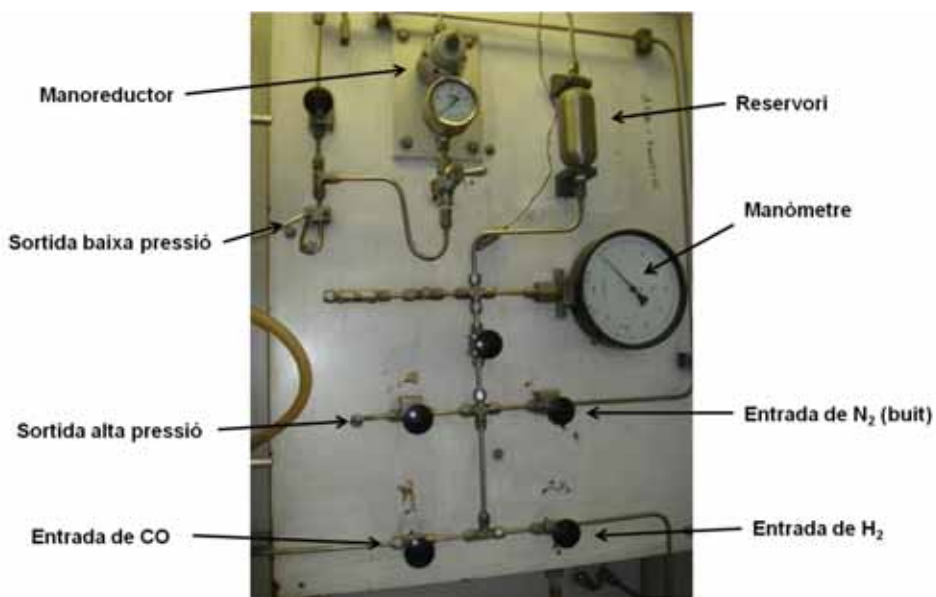


Figura V.12. Línia de gasos utilitzada amb el reactor *Chemipress*

### 9.1.2.2. Reactor autoclau Parr

Per dur a terme les reaccions de hidroformilació s'ha utilitzat un autoclau Parr 4598. Aquest està equipat amb un manòmetre, una sonda de temperatura, una entrada de gas des de la línia, una clau per injectar mostres, una sortida de gas i una vàlvula de seguretat ajustable tal i com es pot observar a la figura V.13.



Figura V.13. Reactor Parr 4598

El reactor està connectat a una unitat de control, que permet l'ajust de la temperatura, de l'agitació mecànica i de la pressió. A més, un ordinador connectat al controlador permet l'emmagatzematge de les dades de pressió i temperatura de la reacció catalítica al llarg del temps.

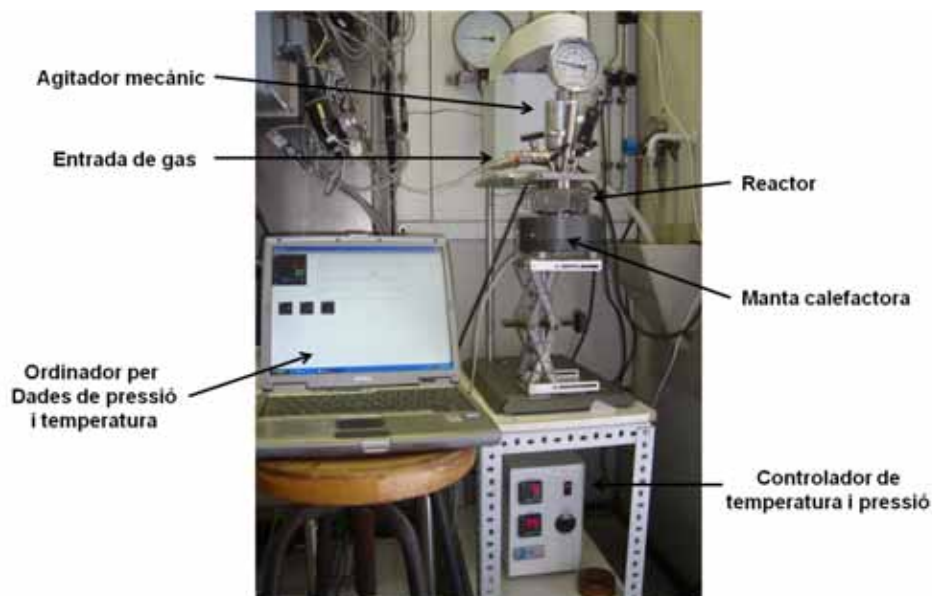


Figura V.14. Components dels processos catalítics amb el reactor Parr 4598

La línia de gasos utilitzada amb el reactor Parr 4598 és equivalent a la utilitzada amb el reactor Chemipress, excepte perquè disposa d'un transductor de pressió connectat al

reservori per tal de mesurar la caiguda de pressió al llarg del temps. A la figura V.15 es troba la fotografia de la línia de gasos utilitzada amb el reactor *Parr*.

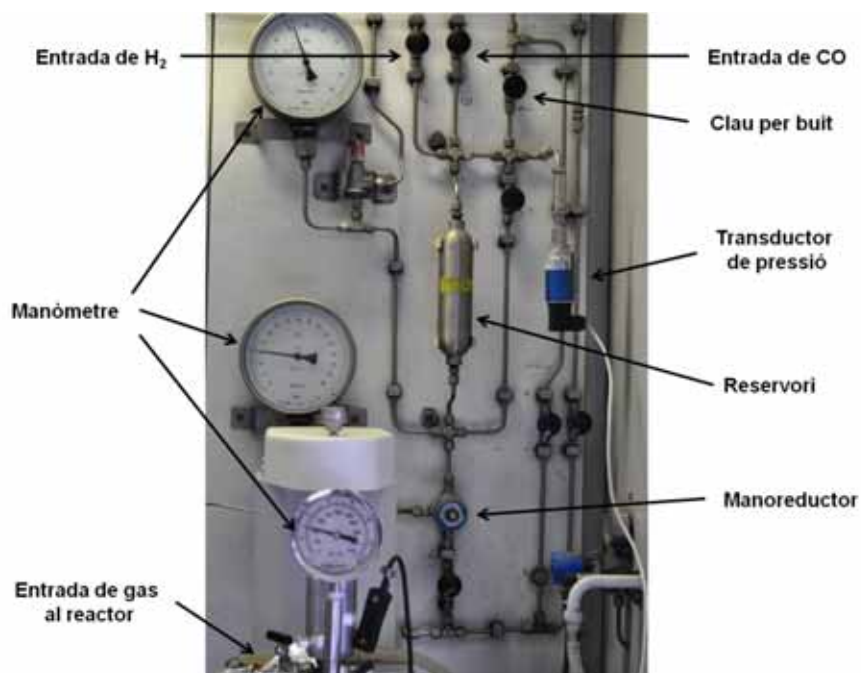


Figura V.15. Línia de gasos utilitzada amb el reactor *Parr 4598*

## 9.2. METOXICARBONILACIÓ D'ESTIRÈ AMB CATALITZADORS TIPUS $[PdCl(Ph_2PNHpy)L]Cl$ (L = fosfines neutres)

Les reaccions de metoxicarbonilació d'estirè es van dur a terme en el reactor autoclau *Chemipress*. La dissolució catalítica s'agita magnèticament.

### 9.2.1. Metoxicarbonilació d'estirè

En un Schlenk de 50 ml es pesen  $4.0 \cdot 10^{-2}$  mmol de catalitzador,  $4.0 \cdot 10^{-2}$  mmol d'àcid *p*-toluensulfònic i 16.0 mmol d'estirè. S'addicionen 10 ml de toluè i 5 ml de MeOH secs i desoxigenats i s'agita la mescla durant 15 minuts. Si el complex no s'ha pogut aïllar, es dissol el precursor (**C1**) i un equivalent de lligand a més de la resta de reactius (àcid i substrat) en els mateixos dissolvents.

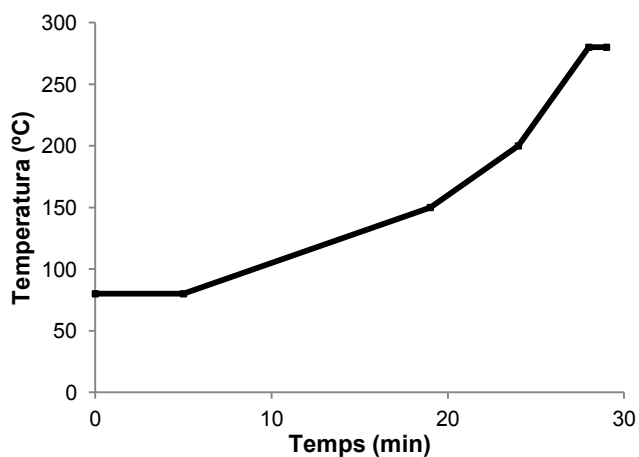
La mescla de reacció s'introdueix a l'autoclau per la vàlvula per prendre mostres i s'addicionen 5 ml més de toluè per arrossegar la mostra i completar el volum de reacció. S'ajusta la pressió de CO a 50 bar, s'inicia l'agitació i es connecta el controlador PID programat per mantenir la temperatura a 75°C.



### 9.2.2. Anàlisi de les reaccions i dades cromatogràfiques

El mètode utilitzat en el cromatògraf de gasos HP5890 amb columna HP5 per quantificar les conversions i selectivitats de les reaccions de metoxicarbonilació d'estirè es troba indicat a la figura V.16.

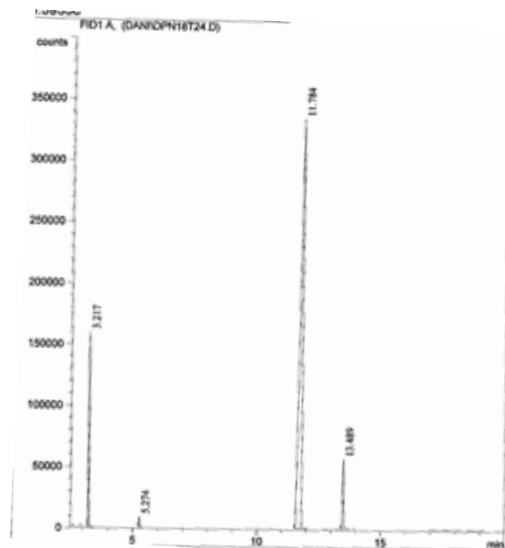
T injector: 250°C  
 T detector: 280°C  
 T inicial: 80°C  
 Temps: 5 min  
 Rampa 1: 5°C/min  
 T final 1: 150°C  
 Rampa 2: 10°C/min  
 T final 2: 200°C  
 Rampa 3: 20°C/min  
 T final 3: 280°C  
 Temps: 1 min



**Figura V.16. Mètode cromatogràfic utilitzat per la quantificació de les metoxicarbonilacions d'estirè**

A la figura V.17 es troben els temps de retenció dels diferents reactius, així com un cromatograma

Estirè: 3.22 min  
 2-Fenilpropanoat de metil: 11.78 min  
 3-Fenilpropanoat de metil: 13.49 min



**Figura V.17. Temps de retenció i cromatograma de les reaccions de metoxicarbonilació d'estirè amb catalitzadors tipus  $[PdCl(Ph_2PNHpy)L]Cl$**

### 9.3. METOXICARBONILACIÓ D'ESTIRÈ AMB [Pd(OAc)<sub>2</sub>] I LES FOSFINES SULFONADES

Aquestes reaccions es van dur a terme en un reactor autoclau de 150 ml de capacitat dissenyat a la Universidad Federal Rio Grande do Sul.

#### 9.3.1. Metoxicarbonilació d'estirè en dissolvents orgànics

En un baló Schlenk es pesen 9.0 mg de [Pd(OAc)<sub>2</sub>] (0.04 mmol), 2 equivalents de lligand i 2.5 equivalents d'àcid *p*-toluensulfònic (19.5 mg; 0.10 mmol) i s'agita durant 30 minuts en 1 ml de metanol. S'introdueix la mescla al reactor mitjançant una xeringa i posteriorment 60 mg de benzoat de metil com a patró i l'estirè (416 mg; 4.00 mmol). Finalment s'introdueix metanol fins a completar els 10 ml de volum final. El reactor es carrega amb CO a la pressió de treball i s'escalfa a la temperatura de reacció.

Un cop ha finalitzat el temps de reacció es para l'agitació, es refreda el reactor a temperatura ambient, es despressuritza i la mescla de reacció s'injecta en el cromatògraf de gasos per quantificar els resultats.

#### 9.3.2. Metoxicarbonilació d'estirè en líquids iònics

En un Schlenk es pesen 9.0 mg de [Pd(OAc)<sub>2</sub>] (0.04 mmol), 2 equivalents del lligand i 2.5 equivalents d'àcid *p*-toluensulfònic (19.5 mg; 0.10 mmol). S'addiciona 1 ml de líquid iònic i la mescla s'agita durant 30 minuts. La mescla s'introdueix en el reactor sota atmosfera d'argó amb una xeringa, juntament amb l'estirè (416 mg; 4.00 mmol). Finalment, es completa el volum fins a 10 ml amb el dissolvent orgànic que emprat en cada cas. El reactor es carrega amb CO a la pressió de treball i s'escalfa a la temperatura de reacció. Al finalitzar la reacció es deixa refredar a temperatura ambient i es despressuritza.

##### 9.3.2.1. Catàlisi amb líquids iònics monofàsica:

Si la reacció s'ha dut a terme amb un dissolvent miscible amb el líquid iònic utilitzat, el substrat i els productes s'extreuen de la reacció amb *n*-hexà fins que els extractes no presenten senyals de substrat ni de productes al cromatògraf. Abans d'injectar el conjunt de fraccions orgàniques s'addiciona una quantitat coneguda de benzoat de metil com a patró intern.

### 9.3.2.2. Catàlisi amb líquids iònics bifàsica:

Si la reacció es realitza amb un solvent immiscible amb el líquid iònic utilitzat, es realitzen extraccions amb el mateix dissolvent utilitzat fins que el substrat i els productes no es detecten en el cromatògraf de gasos. La mescla de totes les extraccions s'injecta al cromatògraf amb una quantitat coneguda de benzoat de metil.

### 9.3.3. Quantificació dels resultats mitjançant cromatografia de gasos

Amb la finalitat de mesurar la quantitat de substrat i de productes de la mescla de reacció, s'han calculat els factors de resposta dels diferents components respecte al patró per cadascun dels cromatògrafs utilitzats (HP-5890 i Agilent 6820). Per això, s'ha aïllat l'èster ramificat (2-fenilpropanoat de metil) per destil·lació a pressió reduïda en el forn de boles. S'ha suposat que el factor de resposta de l'èster lineal és el mateix que el del ramificat.

Per calcular el factor de resposta s'injecten al cromatògraf cinc dissolució de concentració coneguda de substrat, patró i èster ramificat. Es calcula la relació lineal que existeix entre el quocient de masses de substrat o de producte respecte el patró i el quocient que existeix entre les àrees dels productes obtingudes al cromatògraf. El pendent de la recta obtinguda és el factor de resposta del substrat o dels productes respecte al patró per cadascun dels cromatògrafs. Els factors de resposta obtinguts utilitzant benzoat de metil com a patró s'indiquen a la taula V.4.

**Taula V.4. Factors de resposta calculats**

Producte	HP 5890	Agilent 6820
Estirè	0.73	0.78
Èster Ramificat (R)	0.95	1.10

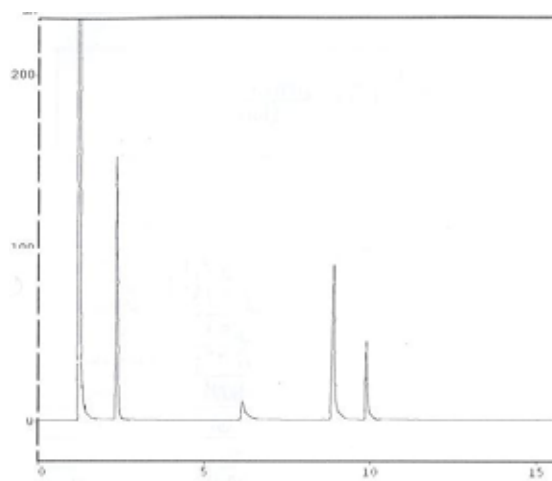
Per calcular la quantitat d'estirè i de productes en cada reacció catalítica es multiplica el factor de resposta pel quocient d'àrees entre producte i patró i per la quantitat de patró afegida. A la figura V.18 es troben els temps de retenció dels productes així com un cromatograma d'una reacció de metoxicarbonilació d'estirè:

Estirè: 3.22 min

2-Fenilpropanoat de metil: 8.89 min

3-Fenilpropanoat de metil: 9.88 min

Benzoat de metil: 6.14 min



**Figura. V.18. Temps de retenció i cromatograma de la metoxicarbonilació d'estirè amb fosfines sulfonades**

#### 9.4. HIDROFORMILACIÓ DE SUBSTRATS OLEFÍNICS POLARS

Les reaccions d'hydroformilació de l'acetat de vinil, el cianur d'al·lil, l'eugenol, el 2-al·lilfenol, l'alcohol al·lilic, l'al·lilsuccinimida i l'al·lilftalimida s'han dut a terme en el reactor *Parr 4598* seguint la següent metodologia.

##### 9.4.1. Hidroformilació monofàsica

Es pesen 4.4 mg del precursor catalític  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  ( $1.71 \cdot 10^{-2}$  mmol) i  $6.84 \cdot 10^{-2}$  mmol de lligand i es dissolen en 4 ml de toluè desoxigenat. S'addiciona el substrat (42.8 mmol) i el patró intern (0.2 ml de *n*-dodecà per l'acetat de vinil, el cianur d'al·lil, l'alcohol al·lilic, o *n*-decà pel 2-al·lilfenol, l'eugenol, l'al·lilsuccinimida, l'al·lilftalimida). La dissolució es recull en una xeringa de 10 ml, es renta el baló amb 2 ml més de toluè que s'ajunten amb la primera fracció. Es pren una petita alíquota per injectar al cromatògraf i la resta s'introdueix en el reactor que ha estat prèviament al buit durant 30 minuts. Es renta el conducte d'entrada del reactor amb 2 ml més de toluè, es pressuritza la mescla a 25 bar de  $\text{CO}:\text{H}_2$  (1:1) i es connecta l'agitació i la manta calefactora. Passats 7 minuts, s'ajusta la pressió del sistema a 30 bar i es comencen a prendre dades de la caiguda de pressió del reservori.

Un cop el temps de la reacció ha acabat, es refreda el reactor, es despressuitza i s'injecta al cromatògraf una alíquota de la mescla de reacció.

### 9.4.2. Hidroformilació bifàsica

Es pesen 4.4 mg del precursor catalític  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  ( $1.71 \cdot 10^{-2}$  mmol) i  $6.84 \cdot 10^{-2}$  mmol de lligand sulfonat i es dissolen en el volum d'aigua desoxigenada utilitzat en cada cas. Paral·lelament es dissol el substrat (42.8 mmol) i el patró intern (0.2 ml de *n*-dodecà per l'acetat de vinil, el cianur d'al·lil, l'alcohol al·lilic, o *n*-decà pel 2-al·lifenol, l'eugenol, l'al·lilsuccinimida, l'al·liltalimida) en 1 ml de toluè desoxigenat. La dissolució orgànica es recull en una xeringa de 10 ml i es pren una petita al·lquota per injectar al cromatògraf. Seguidament, la dissolució aquosa amb el catalitzador, la dissolució de substrat i patró i finalment el volum que resti de toluè, per completar el volum total, s'introdueixen en el reactor, que ha estat al buit durant 30 minuts. Es pressuritza la mescla a 25 bar de  $\text{CO}:\text{H}_2$  (1:1) i es connecta l'agitació i la manta calefactors. Passats 7 minuts, s'ajusta la pressió del sistema a 30 bar i es comencen a prendre dades de la caiguda de pressió del reservori.

Un cop el temps de la reacció ha acabat, es refreda el reactor, es despressuritza i la mescla bifàsica s'aboca en un embut d'extracció. Es separen les fases i la fase aquosa es renta 3 vegades amb 4 ml d'èter dietílic per tal d'extreure tots els productes orgànics. Les fraccions orgàniques s'ajunten i s'injecten al cromatògraf.

### 9.4.3. Reciclatge del catalitzador

Els experiments de reciclatge del catalitzador s'han dut a terme seguint dues metodologies detallades a continuació.

#### 9.4.3.1. Extraccions fóra del reactor

Un cop acabat el temps de reacció, el reactor es despressuritza i la mescla es transfereix a un embut d'extracció. Es separen les fases i la fase aquosa s'extreu amb 3 fraccions de 5 ml d'èter dietílic. La fase aquosa es desoxigena, es pren amb una xeringa i es torna a injectar al reactor juntament amb una nova carrega de substrat.

#### 9.4.3.2. Extraccions dins el reactor

Un cop ha acabat el temps de reacció, el reactor es despressuritza fins a 5 bar, es para l'agitació per afavorir la separació de les fases dins del reactor i la fase orgànica s'extreu del reactor a través de la clau d'entrada de mostra gràcies a la sobrepressió interior. Sense obrir el reactor s'injecten 5 ml d'èter dietílic, s'agita durant 1 minut, i es torna a pressuritzar amb 5 bar per tornar expulsar la fase orgànica a través de la clau d'entrada.

El procés es repeteix dues vegades amb 5 ml d'èter i tres vegades amb 5 ml de toluè. Finalment s'injecta una nova càrrega substrat per dur a terme el reciclatge del catalitzador.

#### 9.4.4. Anàlisi de les reaccions i dades cromatogràfiques

El mètode utilitzat en el cromatògraf de gasos HP5890 per quantificar les conversions i selectivitats de les reaccions de hidroformilació es troba indicat a la figura V.19.

T injector: 250°C

T detector: 280°C

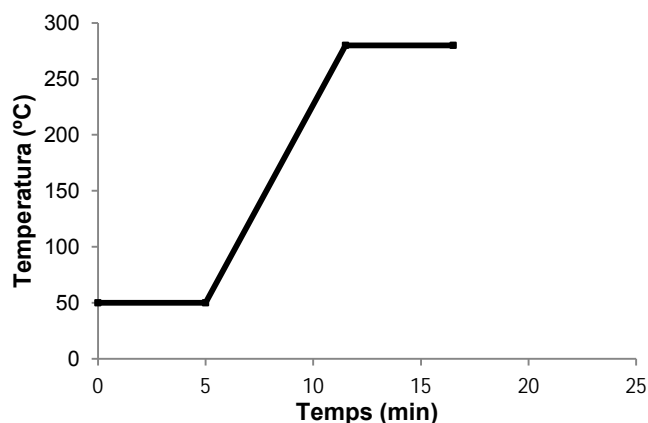
T inicial: 50°C

Temps: 5 min

Rampa: 20°C/min

T final: 280°C

Temps: 5 min



**Figura V.19. Mètode cromatogràfic utilitzat per la quantificació de les reaccions d'hidroformilació de substrats olefínics polars**

Els temps de retenció dels substrats i productes i els cromatogrames d'algunes de les reaccions d'hidroformilació assajades es troben representats a les següents figures:

#### Acetat de vinil:

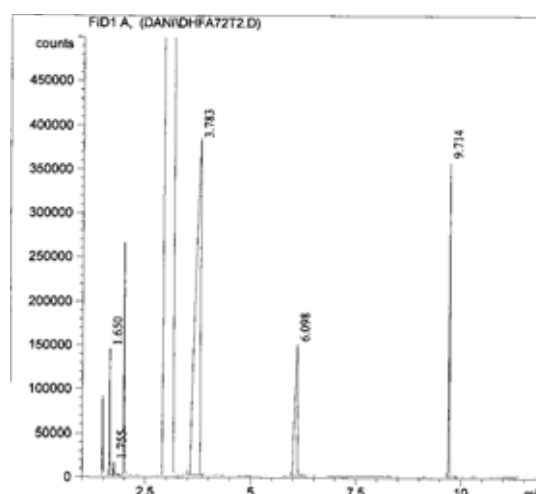
Acetat de vinil: 1.65 min

Acetat d'etil: 1.75 min

2-Acetoxipropanal: 3.78 min

3-Acetoxipropanal: 6.10 min

*n*-dodecà: 9.72 min



**Figura. V.20 Temps de retenció i cromatograma de la hidroformilació de l'acetat de vinil**

**Cianur d'al·lil:**

Cianur d'al·lil: 2.00 min

3-Metil-4-oxobutanenitril: 6.60 min

5-Oxopentanenitril: 7.40 min

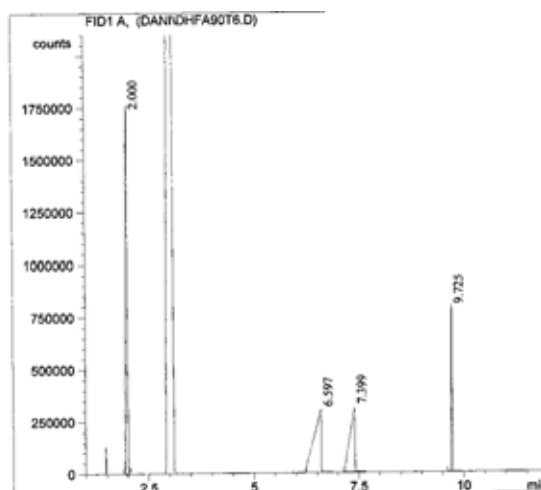
*n*-dodecà: 9.72 min

Figura V.21. Temps de retenció i cromatograma de la hidroformilació del cianur d'al·lil

**Eugenol:**

Eugenol: 8.99 min

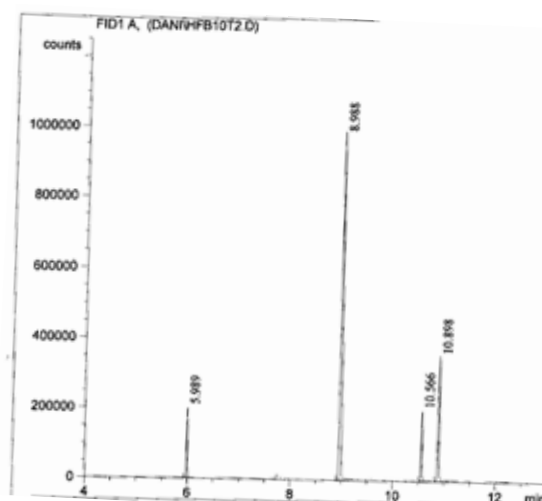
2-Metil-3-(*p*-hidroxi-*m*-metoxifenil)propanal: 10.57 min4-(*p*-Hidroxi-*m*-metoxifenil)propanal: 10.90 min*n*-Decà: 5.99 min

Figura V.22. Temps de retenció i cromatograma de la hidroformilació de l'eugenol

**2-Al·lifenol:**

2-Al·lifenol: 9.77 min

3-(2-Hidroxifenil)-2-metilpropanal: 11.34 min

2-Hidroxibenzenebutanal: 12.09 min

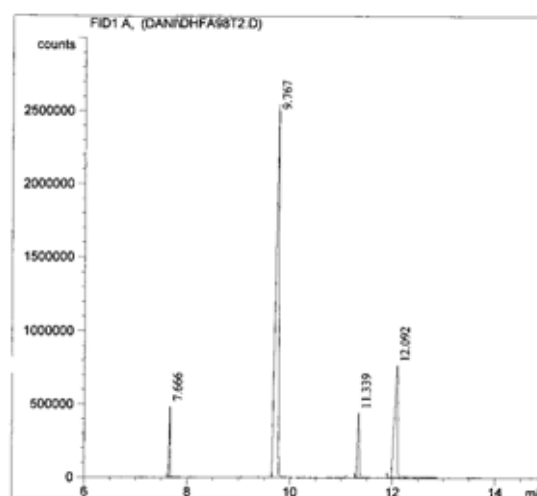
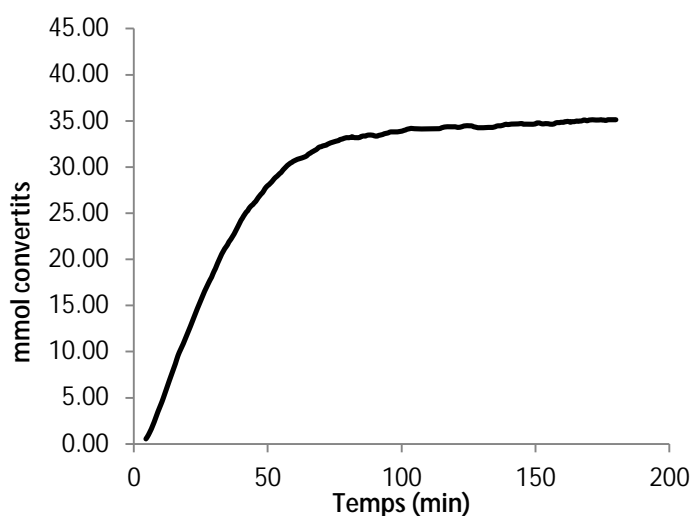
*n*-Decà: 7.67 min

Figura V.23. Temps de retenció i cromatograma de la hidroformilació del 2-al·lifenol

Cal comentar que per la quantificació de l'eugenol i el 2-al·lifenol s'ha disminuït el temps inicial del mètode cromatogràfic a 2 minuts.

Les conversions s'han determinat per comparació d'àrees entre el substrat i el patró a l'inici i al final de la reacció. Un cop determinat el consum de substrat de les diferents reaccions catalítiques, es pot establir una relació entre la caiguda de pressió total i els mmols consumits. Suposant que la temperatura del reservori es manté constant al llarg de la reacció, és possible representar el consum de substrat al llarg del temps (figura V.24).



**Figura V.24. Representació gràfica dels mmols de substrat consumits al llarg del temps**

De la gràfica anterior s'han pogut determinar les velocitats i els TOF de les reaccions al 50% de conversió a partir de la recta que es pot representar quan s'ha consumit entre el 45 i el 55% del substrat.

## 9.5. HIDROXICARBONILACIÓ D'ESTIRÈ

Les reaccions de hidroxicarbonilació s'han dut a terme en el reactor *Chemipress*.

### 9.5.1. Hidroxicarbonilació bifàsica d'estirè

En un Schlenk, s'afegeixen el precursor catalític, el lligand i el co-catalitzador àcid i es dissolen en aigua. Un cop tot s'ha dissolt, s'addiciona el substrat i el patró dissolts en DME, observant-ne la formació de dues fases. La mescla de reacció s'introdueix en el reactor (que prèviament ha estat al buit durant 30 min) i es comença l'agitació. Es carrega el reactor fins a 52 bar de CO i s'escalfa la mescla a 80°C. Un cop assolida aquesta temperatura, s'ajusta la pressió interna del reactor a 60 bar.

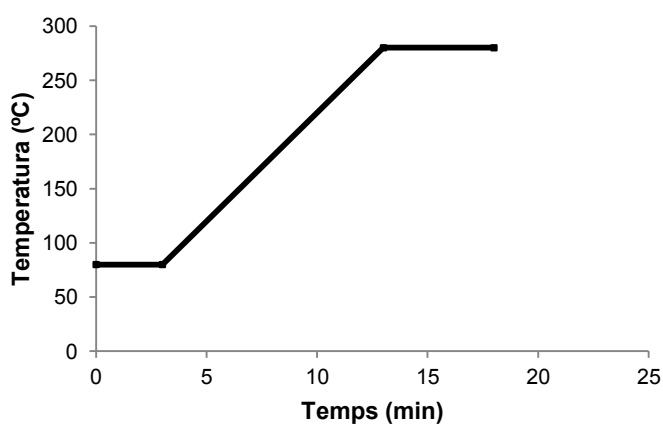


Al final de la reacció, el reactor es refreda i es despressuritza. Es pren una alíquota de la fase orgànica i es filtra a través d'una petita columna de sílica. Els productes s'elueixen amb abundant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Finalment, les mostres s'analitzen mitjançant cromatografia de gasos.

### 9.5.2. Anàlisi de les reaccions i dades cromatogràfiques

Per analitzar l'avanç de les reaccions s'ha utilitzat el cromatògraf de gasos HP5890, utilitzant el mètode cromatogràfic indicat a la figura V.25.

T injector: 250°C  
 T detector: 280°C  
  
 T inicial: 80°C  
 Temps: 3 min  
 Rampa: 20°C/min  
 T final: 280°C  
 Temps: 5 min

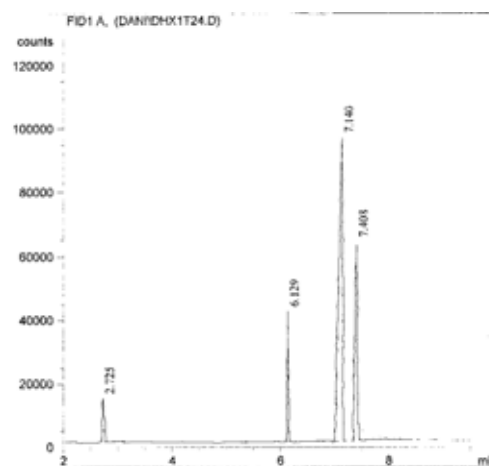


**Figura V.25. Mètode cromatogràfic utilitzat per la quantificació de les reaccions d'hidroxicarbonilació d'estirè**

La conversió de les reaccions s'ha determinat per comparació entre les relacions de substrat i patró a l'inici i al final de les reaccions. Les selectivitats es determinen per comparació directa d'àrees entre els diferents productes obtinguts.

Els temps de retenció dels substrats i dels productes de la reacció, així com un cromatograma d'exemple es troben a la figura V.26.

Estirè: 2.72 min  
 Àcid 2-fenilpropanoic: 7.14 min  
 Àcid 3-fenilpropanoic: 7.40 min  
  
*n*-Dodecà: 6.13 min



**Figura V.26. Temps de retenció i cromatograma de les hidroxicarbonilacions d'estirè**

## 9.6. HIDROGENACIÓ DE L'ALDEHID CINÀMIC AMB CATALITZADORS DE RODI

Les reaccions de hidrogenació s'han dut a terme en un reactor tipus *Chemipress*

### 9.6.1. Hidrogenació de l'aldehid cinàmic

En un Schlenk de 25 ml es dissol el  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$  ( $2.0 \cdot 10^{-2}$  mmol), el lligand ( $10 \cdot 10^{-2}$  mmol), la base ( $2.0 \cdot 10^{-2}$  mmol de NaOH) i el substrat (10 mmol) en 4 ml de metanol. La dissolució es transfereix a una xeringa i s'injecta al reactor, que ha esta al buit 30 minuts prèviament. Aquest es pressuritza amb 20 bar de  $\text{H}_2$  i es connecta l'agitació magnètica. Al llarg del temps es prenen alíquotes de la mescla de reacció a través de la clau d'entrada i sortida de mostres i s'injecten al cromatògraf.

### 9.6.2. Anàlisi de les reaccions i dades cromatogràfiques

El mètode cromatogràfic utilitzat per quantificar l'avanç de les reaccions es troba indicat en la figura V.27.

T injector: 250°C

T detector: 280°C

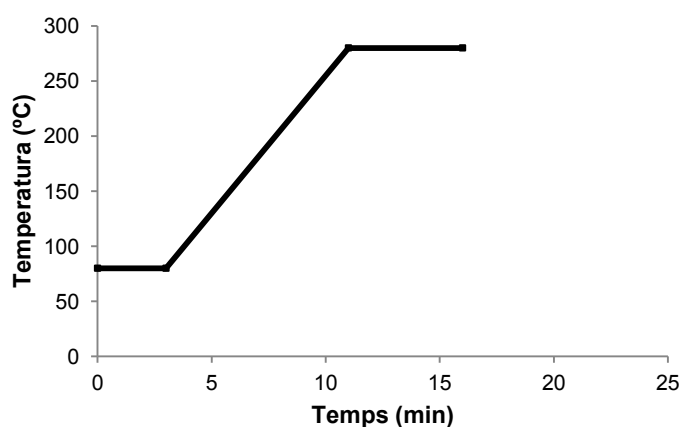
T inicial: 80°C

Temps: 3 min

Rampa: 256C/min

T final: 280°C

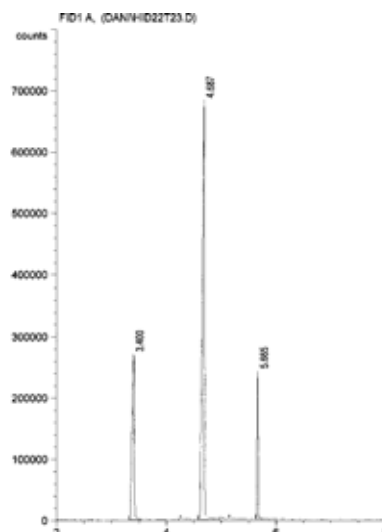
Temps: 5 min



**Figura V.27. Mètode cromatogràfic utilitzat per la quantificació de les reaccions de hidrogenació de l'aldehid cinàmic amb catalitzadors de rodi**

Les conversions i les selectivitats de les reaccions s'han determinat per comparació directa de les àrees obtingudes en els cromatogrames. A continuació s'indiquen els temps de retenció de substrats i productes així com un cromatograma (figura V.28).

3-Fenilpropanal: 3.27 min  
 Aldehid cinàmic: 4.69 min  
 Dimetilacetal de l'aldehid cinàmic: 5.67 min



**Figura V.28. Temps de retenció i cromatograma de la hidrogenació de l'aldehid cinàmic amb catalitzadors de rodi**

## 9.7. TRANSFERÈNCIA D'HIDROGEN

Les reaccions de transferència d'hidrogen s'han realitzat en un multireactor *Starfish*.

### 9.7.1. Transferència d'hidrogen

En un baló de 2 boques connectat a un refrigerant i sota  $N_2$ , s'addiciona el precursor catalític, el lligand i la base i es dissolen en aigua i isopropanol. La mescla de reacció s'escalfa fins a  $60^\circ C$ , s'injecta el substrat i es continua escalfant fins a temperatura de reflux. A partir d'aquest moment es comença a contar el temps de reacció, agafant una alíquota de 0.1 ml cada hora.

### 9.7.2. Anàlisi de les reaccions i mètode cromatogràfic

Les alíquotes preses a diferents temps de reacció es mesclen amb 3 ml d'èter dietílic i la fase orgànica es filtra a través d'una columna de  $MgSO_4$  per tal d'eliminar restes d'aigua. Finalment, les mostres s'analitzen mitjançant cromatografia de gasos.

Per analitzar el transcurs de les reaccions s'ha utilitzat el cromatògraf de gasos KONIK-3000 HRGC utilitzant el mètode cromatogràfic indicat a la figura V.29.

T injector: 220°C  
T detector: 250°C  
  
T inicial: 100°C  
Temps: 3 min  
Rampa: 20°C/min  
T final: 250°C  
Temps: 2 min

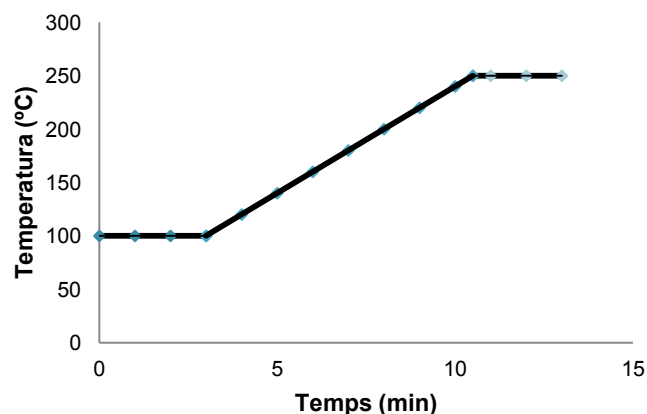


Figura V.29. Mètode cromatogràfic utilitzat per la quantificació de les reaccions de transferència d'hidrogen

Els temps de retenció i els cromatogrames obtinguts es mostren a la figura V.30.

Acetofenona: 5.62 min  
sec-Phenethyl alcohol: 6.57 min

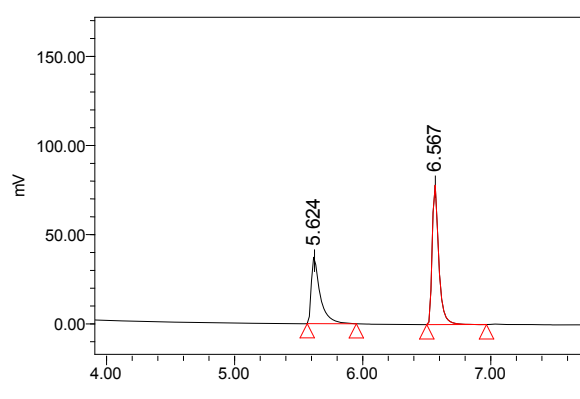


Figura V.30. Temps de retenció i cromatograma de la transferència d'hidrogen

## 9.8. ACOBLAMENTS TIPUS TSUJI-TROST

Les reaccions d'acoblament tipus Tsuji-Trost s'han dut a terme en un mutireactor *Starfish*.

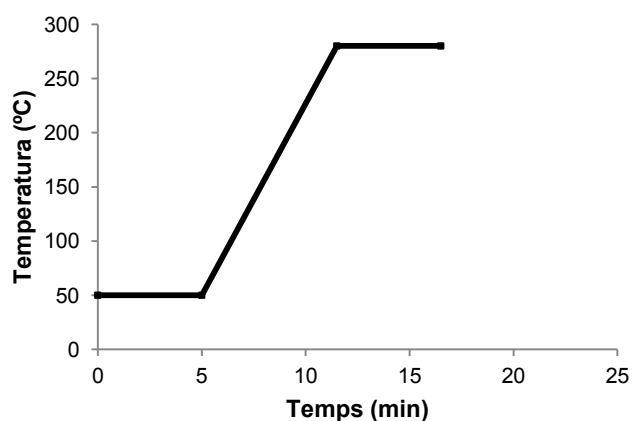
### 9.8.1. Acoblaments Tsuji-Trost

En un baló de dues boques amb un refrigerant acoblat es dissol el  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$  ( $1.25 \cdot 10^{-2}$  mmol), el lligand (0.125 mmol) i la base (12.5 mmol de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) en 5 ml d'aigua. Paral·lelament es dissol l'alcohol al·lílic (31.25 mmol), l'acetilacetona (12.5 mmol) i 2.0 mmol de naftalè (com a patró intern) en 5 ml d'acetat d'etil. La dissolució orgànica s'injecta dins el baló a través d'un sèptum a la dissolució aquosa que conté el catalitzador i es connecta l'agitació i la temperatura a 80°C.

### 9.8.2. Anàlisi de les reaccions i mètode cromatogràfic

Al final de les reaccions, s'acidifica la mescla amb HCl al 10%, es separen les fases i la fase aquosa es renta 3 vegades amb 5 ml d'acetat d'etil. El conjunt de fraccions orgàniques s'injecten al cromatògraf HP 5890 fent servir el següent mètode cromatogràfic (figura V.31).

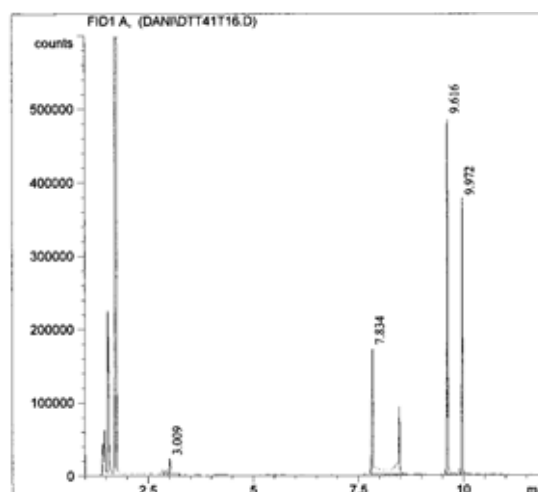
T injector: 250°C  
 T detector: 280°C  
  
 T inicial: 80°C  
 Temps: 3 min  
 Rampa: 25 °C/min  
 T final: 280°C  
 Temps: 5 min



**Figura V.31. Mètode cromatogràfic utilitzat per la quantificació de les reaccions d'acoblament Tsuji-Trost**

A la figura V.32 es troben els temps de retenció de les diferents espècies detectades així com un cromatograma d'exemple:

Acetilacetona: 3.00 min  
 3-Al·lilacetilacetona: 7.83 min  
 3,3-Dial·lilacetona: 9.97 min  
  
 Naftalè: 9.62 min



**Figura V.32. Temps de retenció i cromatograma dels acoblaments tipus Tsuji-Trost**

Per calcular les conversions i les selectivitats del procés s'han calculat els factors de resposta de l'acetilacetona i del producte dialquilat respecte al naftalè, preparant dissolucions de concentració coneguda de cadascun dels productes. El pendent de la

recta que existeix entre la relació d'àrees i la relació de mols entre productes i patró és el factor de resposta en el cromatògraf HP 5890.

A la taula V.5 es mostren els factors de resposta obtinguts:

**Taula V.5. Factors de resposta**

<b>Compostos</b>	<b>HP 5890</b>
<b>Acetilacetona</b>	3.21
<b>Producte de dialaquilació</b>	1.07

## **9.9. ACOBLAMENTS DE SUZUKI**

Els acoblaments carboni-carboni tipus Suzuki també s'han dut a terme en una placa calefactora *Starfish*.

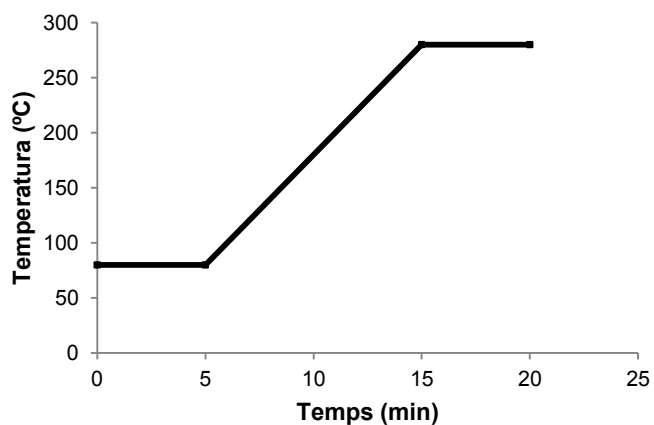
### **9.9.1. Acoblaments tipus Suzuki bifàsics**

En un baló de 2 boques de 100 ml amb un refrigerant acoblat es dissolen 2.0 mmol de bromotoluè, 2.5 mmol d'àcid fenilborònic i 0.5 mmol de nafatlè en 5 ml de toluè. Paral·lelament en un Schlenk es dissolen  $4.0 \cdot 10^{-2}$  mmol de  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ ,  $4.0 \cdot 10^{-2}$  mmol de lligand i 4.0 mmol de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en 5 ml d'aigua. La dissolució aquosa es transfereix a una xeringa i s'injecta dins el baló a través d'un sèptum sobre la dissolució orgànica sota  $\text{N}_2$ . Es connecta l'agitació i s'escalfa la mescla de reacció fins a 70°C.

### **9.9.2. Anàlisi de les reaccions i mètode cromatogràfic**

Al final de les reaccions, es separen les fases i la fase aquosa es renta 3 vegades amb 5 ml de toluè per acabar d'extreure tots els productes. El conjunt de fraccions orgàniques s'injecta al cromatògraf HP 5890 utilitzant el mètode indicat a la figura V.33.

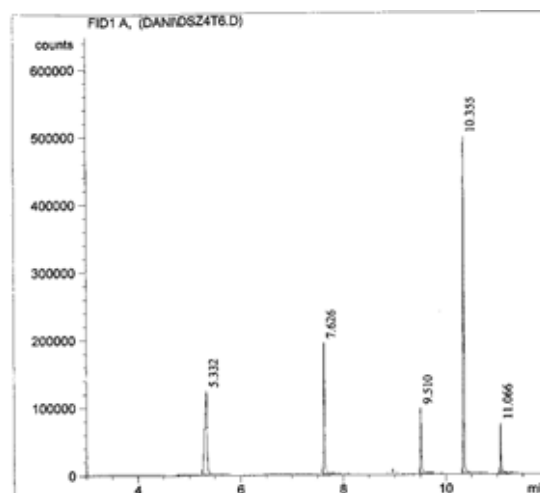
T injector: 250°C  
 T detector: 280°C  
  
 T inicial: 80°C  
 Temps: 5 min  
 Rampa: 20 °C/min  
 T final: 280°C  
 Temps: 5 min



**Figura V.33. Mètode cromatogràfic utilitzat per la quantificació de les reaccions d'acoblament de Suzuki**

A la figura V.34 s'indiquen els temps de retenció dels diferents components:

4-Bromotoluè: 5.33  
 Bifenil: 7.63 min  
 4-Metilbifenil: 10.36 min  
 3,4'-Dimetilbifenil: 11.07 min  
  
 Naftalè: 7.63 min



**Figura V.34. Temps de retenció i cromatograma dels acoblaments tipus Suzuki**

Per calcular les conversions i selectivitats de les catàlisis s'han determinat els factors de resposta del substrat i del producte respecte al patró. A la taula V.6 es poden observar els factors de resposta obtinguts.

**Taula V.6. Factors de resposta**

Compostos	HP 5890
4-Bromotoluè	1.42
4-Metilbifenil	0.7

## 9.10. HIDROGENACIÓ DE L'ALDEHID CINÀMIC AMB CATALITZADORS DE PLATÍ

Les reaccions de hidrogenació amb catalitzadors de platí s'han dut a terme en un reactor tipus *Chemipress*.

### 9.10.1. Hidrogenació de l'aldehid cinàmic amb catalitzadors homogenis

En un Schlenk es dissolen  $4.0 \cdot 10^{-2}$  mmol de  $K_2PtCl_4$ ,  $4.0 \cdot 10^{-2}$  mmol de lligand en 4 ml d'aigua. En un altre Schlenk es prepara una dissolució de 40 mmol d'aldehid cinàmic i 0.5 ml de *n*-dodecà en 10 ml de toluè. Les dissolucions s'injecten al reactor, que ha estat prèviament al buit, i es renta el conducte d'entrada amb 2 ml més de toluè. Es connecta l'agitació i el reactor s'escalfa fins a 80°C i s'ajusta la pressió a 30 bar de  $H_2$ .

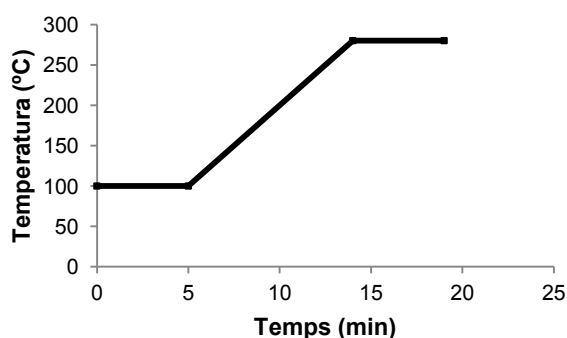
### 9.10.2. Hidrogenació de l'aldehid cinàmic amb catalitzadors heterogenis

Es prepara una dissolució amb  $4.0 \cdot 10^{-2}$  mmol de  $K_2PtCl_4$ ,  $4.0 \cdot 10^{-2}$  mmol de lligand i 0.6 mmol de  $NaBH_4$  en 4 ml d'aigua sota nitrogen i la mescla es deixa agitant durant 30 minuts a temperatura ambient. Paral·lelament es prepara una dissolució de 40 mmol d'aldehid cinàmic i 0.5 ml de *n*-dodecà en 10 ml de toluè. Ambdues dissolucions es transfereixen en dues xeringues i s'injecten al reactor. El tub d'entrada de mostra es renta amb 2 ml de toluè, es connecta l'agitació i el reactor es pressuritza amb 30 bar de  $H_2$  i s'escalfa a 80°C.

### 9.10.3. Anàlisis de les reaccions i mètode cromatogràfic

Un cop el temps de reacció ha acabat, el reactor es refreda i es despressuritza i la mescla de reacció es transfereix a un embut d'extracció. Es separen les fases i la fase aquosa es renta tres vegades amb 5 ml de toluè. El conjunt de fraccions orgàniques s'injecten al cromatògraf HP 5890 amb el següent mètode cromatogràfic (figura V.35).

T injector: 250°C  
 T detector: 280°C  
  
 T inicial: 100°C  
 Temps: 5 min  
 Rampa: 20 °C/min  
 T final: 280°C  
 Temps: 5 min



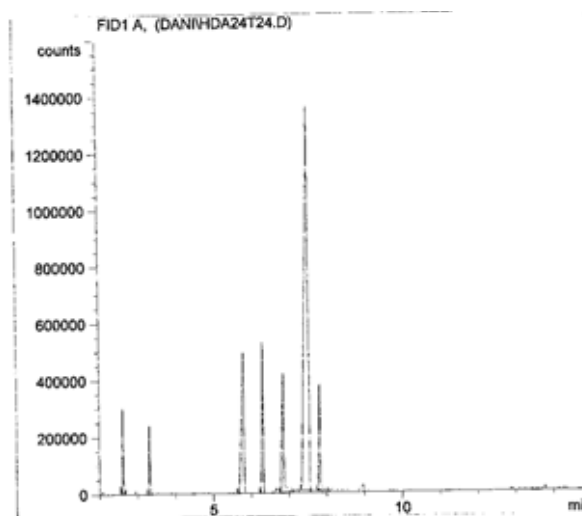
**Figura V.35. Mètode cromatogràfic utilitzat per la quantificació de les reaccions d'hidrogenació de l'aldehid cinàmic amb catalitzadors de platí**



Els temps de retenció dels productes obtinguts es troben a la figura V.36.

1-Fenilpropà: 2.62 min  
 1-Fenilpropè: 3.32 min  
 3-Fenilpropanal: 5.81 min  
 3-Fenilpropan-1-ol: 6.86 min  
 Aldehid cinàmic: 7.55 min  
 3-Fenilpropa-2-en-1-ol: 7.82 min

*n*-Dodecà: 6.32 min



**Figura V.36. Temps de retenció i cromatograma de la hidrogenació de l'aldehid cinàmic amb catalitzadors de platí**

Per calcular les conversions i selectivitats de les reaccions catalítiques s'han comparat directament els valors de les àrees obtingudes al cromatògraf.

## 10. ESTRATÈGIES SINTÈTIQUES FALLIDES DE LES FOSFINES SULFONADES

### 10.1. SUBSTITUCIÓ NUCLEOFÍLICA AROMÀTICA D'HALURS AMB $\text{Ar}_2\text{P}^-$

Per tal de sintetitzar els fosfurs trifluorometilats necessaris per dur a terme la substitució nucleofílica d'halurs, s'ha sintetitzat prèviament un òxid de difenilfosfina trifluorometilada i posteriorment s'ha dut a terme la seva reducció segons un procediment descrit a la bibliografia.<sup>17</sup>

#### 10.1.1. Òxid de la bis(bis(3,5-trifluorometil)fenil)fosfina $\text{H(O)PAr}_2^{\text{PF}}$ (7)

En un baló de tres boques s'afegeixen 0,9 g de sodi finament tallat (39.1 mmol) en 30 ml de THF sec i s'addicionen 5 ml de dietilfosfit (38.8 mmol). La reacció és exotèrmica i

<sup>17</sup> Busacca, C.A.; Lorenz, J.C.; Grinberg, N.; Haddad, N.; Hrapchak, M.; Latli, B.; Lee, H.; Sabila, P.; Saha, A.; Sarvestani, M.; Shen, S.; Varsolona, R.; Wei, X.; Senenayake, C.H., *Org.Lett.*, **2005**, *7*, 4277.

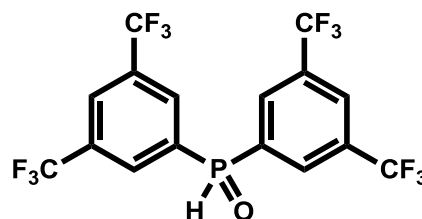
reflueix espontàniament la primera hora. Posteriorment és necessari escalfar per tal de mantenir la mescla a reflux durant 20 hores. Paral·lelament es prepara el reactiu de Grignard del 3,5-bis-(trifluorometil)bromobenzè, addicionant lentament el derivat bromat (78.0 mmol) sobre magnesi (117.5 mmol) en 40 ml de THF sec i refluïnt la mescla durant 3 hores. El fosfur sintetitzat s'addiciona lentament sobre la dissolució de magnesià mitjançant un embut de pressió compensada a 0°C. La mescla es reflueix durant 2 hores i es deixa agitant durant 15 hores a temperatura ambient. La reacció es tracta afegint 60 ml de HCl 3 M a 0°C per a protonar el producte final i 40 ml d'una solució saturada de NaCl. El producte s'extreu amb 100 ml d'acetat d'etil, s'asseca amb MgSO<sub>4</sub> i s'evapora el dissolvent obtenint un sòlid marró. El producte es recristalitza dissolvent-lo en el mínim volum de metil *tert*-butil èter i addicionant *n*-hexà lentament. El sòlid format es filtra i es renta amb *n*-hexà fred. Finalment s'obtenen 6.4 g (37% de rendiment) de sòlid groc pàl·lid.

**RMN****<sup>1</sup>H RMN: 250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)**8.31 (d, 1H, H<sub>PH</sub>, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 504.7Hz); 8.19 (d; 4H, H<sub>C2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 16.8Hz); 8.17 (s; 2H, H<sub>C4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>})**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN: 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)**

14.68 (s)

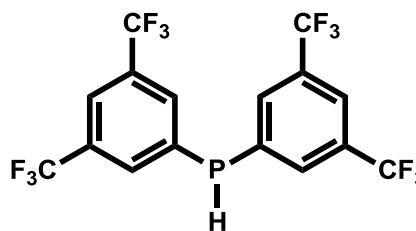
**<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} RMN: 235 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)**

-63.54 (s)

**10.1.2. Bis(bis(3,5-trifluorometil)fenil)fosfina HPAr<sub>2</sub><sup>PF</sup> (8)**

En un Schlenk es pesen 2.0 g de l'òxid de bis(bis(3,5-trifluorometil)fenil)fosfina (4.2 mmol) i es mesclen amb 15 ml de ciclohexà sec obtenint una suspensió. S'addicionen molt lentament, amb un embut d'addició de pressió compensada, 10 ml d'una dissolució 1 M de DIBAL-H (10 mmol). S'agita la mescla durant 30 minuts i s'addicionen 4 ml de metil *tert*-butil èter. A continuació, la mescla es refreda a -78°C i s'addicionen lentament 20 ml d'una solució de NaOH 2 M, prèviament saturada de N<sub>2</sub>. Es separen les fases i es renta la fracció orgànica amb 15 ml d'aigua.

La fracció orgànica es filtra en un filtre Schlenk a través de sílica i MgSO<sub>4</sub>. Posteriorment es renta la sílica i el sulfat de magnesi amb 60 ml d'una mescla 5:1 de ciclohexà: metil *ter*-butil èter i s'evapora el dissolvent obtenint 0.75 g de sòlid blanc (40% de rendiment).

**RMN****<sup>1</sup>H RMN: 250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)**7.91 (d, 4H, H<sub>C2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 6.5Hz);7.89 (s; 2H, H<sub>C4</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}); 5.48 (d; 1H, H<sub>PH</sub>, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 222.7Hz)**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN: 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)**-40.17 (dq, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 222.7Hz; <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 6.5Hz )**10.1.3. Substitució nucleòfila d'halurs amb el fosfur trifluorometilat**

La reacció s'ha dut a terme utilitzant tres halurs aromàtics sulfonats: l'àcid *p*-clorobenzenosulfònic, l'àcid *p*-bromobenzenosulfònic i el *p*-fluorobenzenosulfonat de potassi

Acoblament de la bis(bis(3,5-trifluorometil)fenil)fosfina amb el *p*-fluorobenzenosulfonat de potassi.

La reacció es va dur a terme seguint la metodologia proposada per Herd per a la síntesi d'altres fosfines.<sup>10</sup>

Es mesclen 0.7 g de fosfina (1.6 mmol) en 4 ml de DMSO amb KOH (1.7 mmol) i s'agita durant 2 hores obtenint una dissolució de color granate corresponent al fosfur. S'addiciona el *p*-fluorobenzenosulfonat de potassi (0.3 g; 1.59 mmol) i es deixa agitant durant 48 hores a temperatura ambient i 24 hores a 60°C observant la decoloració de la solució. L'addició de 4 ml d'isopropanol causa la precipitació d'un sòlid que es filtra i es renta amb metanol. Els espectres de RMN de <sup>1</sup>H indiquen la presència de *p*-fluorobenzenosulfonat de potassi i no s'observen senyals de fòsfor en l'espectre de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}. La solució conté diferents senyals de fòsfor que no s'han pogut identificar, encara que es descarta la presència del producte de substitució nucleofílica, ja que en el RMN de <sup>1</sup>H no s'observen senyals de cap anell sulfonat.

Acoblament de la bis(bis(3,5-trifluorometil)fenil)fosfina amb l'àcid *p*-clorobenzenosulfònic i l'àcid *p*-bromobenzenosulfònic

En un Schlenk de 50 ml es dissolen 0.6 g de bis(bis(3,5-trifluorometil)fenil)fosfina (1.2 mmol) i l'àcid *p*-halobenzenosulfònic (1.4 mmol) en 8 ml de THF sec. S'addiciona gota a gota 1 ml de *n*-BuLi 2.5 M en hexà (2.5 mmol) i s'agita la mescla de reacció durant 72 hores a temperatura ambient. Seguidament la reacció es reflueix durant 3 hores.

S'addiciona molt lentament aigua desoxigenada sobre la mescla de reacció i es realitzen 2 extraccions amb èter dietílic.

L'evaporació de les dues fraccions dóna lloc a dos sòlids que són analitzats mitjançant RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . La fracció aquosa no conté senyal de fòsfor i els protons s'atribueixen al producte sulfonat inicial; la fracció etèria no conté protons de l'anell sulfonat, però conté varies senyals de fòsfor que no s'han pogut identificar.

## 10.2. SUBSTITUCIÓ NUCLEOFÍLICA SOBRE $\text{CIPAr}_2^{\text{F}}$

Per tal de dur a terme aquestes reaccions s'ha sintetitzat una altra clorodiarilfosfina trifluorometilada segons un procediment descrit a la bibliografia<sup>3</sup> amb algunes modificacions.

### 10.2.1. Bis(bis(3,5-trifluorometil)fenil)clorofosfina. $\text{CIPAr}_2^{\text{mF}}$ (9)

Es prepara el reactiu de Grignard de l'anell trifluorometilat addicionant 27.7 g de 3,5-trifluorometilbromobenzè (94.4 mmol) sobre 3.2 g de magnesi (130.1 mmol) en 80 ml de THF lentament. S'escalfa fins que la mescla reflueixi espontàniament. Es manté a reflux durant 2 hores i es filtra l'excés de magnesi amb una cànula. La dissolució del magnesià s'addiciona gota a gota sobre una dissolució de *N,N*-dietilaminodiclorofosfina (7.4 g; 42.5 mmol) en 30 ml de THF sec a 0°C i es deixa agitant tota la nit. S'evapora el dissolvent i el sòlid obtingut es dissol en 150 ml de ciclohexà sec i es filtra a través de celite.

Es bombolleja HCl sec (obtingut separademanet en un baló, addicionant lentament HCl concentrat sobre  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) en la solució obtinguda de color groc durant 1 hora. Es descarta el sòlid obtingut i la solució es porta a sequedat obtenint 12.8 g de producte (55% de rendiment) en forma de líquid groc molt clar.

#### RMN

$^1\text{H}$  RMN: 360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)

8.04 (d, 4H,  $\text{H}_{\text{C}_2}\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}$ ,  $^3J_{\text{HP}} = 7.6$  Hz);

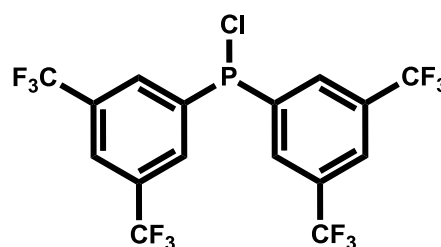
7.99 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{C}_4}\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}$ )

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)

71.12 (s)

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN: 235 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)

-63.52 (s)



### 10.2.2. Substitució nucleòfila sobre la bis(bis(3,5-trifluorometil)fenil)clorofosfina

La metodologia emprada és la mateixa que la utilitzada per a la síntesi de l'àcid *o*-(difenilfosfino)benzenosulfònic.<sup>11</sup>

Es dissolen 0.6 g d'àcid benzenosulfònic (3.7 mmol) en un Schlenk de 50 ml en 20 ml de THF sec. Es refreda la mescla a 0°C, s'addiciona *n*-BuLi (7 mmol) gota a gota i s'agita durant 6 hores. Seguidament, s'addiciona la bis(bis(3,5-trifluorometil)fenil)clorofosfina (1.7 g; 3.5 mmol) i es deixa agitant durant 72 hores observant la decoloració de la dissolució. S'afegeix una solució aquosa de NH<sub>4</sub>Cl (3.5 mmol) i s'evapora el THF. La fase aquosa es renta dues vegades amb 15 ml d'èter dietílic. La fracció aquosa s'acidifica amb HCl i s'extreu amb 20 ml de diclorometà, que s'asseca amb MgSO<sub>4</sub> i s'evapora, però no s'extreu cap producte.

Els espectres de RMN de <sup>1</sup>H i <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} de la fase aquosa mostren les senyals del reactiu sulfonat, mentre que la dissolució etèria mostra senyals corresponents a la fosfina fluorada, cosa que indica que no hi ha hagut reacció.



## **VI. ANNEXOS**

---





## ÍNDIX ANNEXOS

<b>A1. Fosfines Trifluorometilades Neutres</b> .....	<b>325</b>
<b>Lligands triarilfosfines fluorades (<math>\text{PAr}_3^{\text{F}}</math>)</b> .....	<b>325</b>
Tris(3,5-bis(trifluorometil)fenil)fosfina $\text{PAr}_3^{\text{mF}}$ (4) .....	<b>325</b>
Tris( <i>p</i> -trifluorometilfenil)fosfina $\text{PAr}_3^{\text{pF}}$ (5) .....	<b>327</b>
Tris( <i>o</i> -trifluorometilfenil)fosfina $\text{PAr}_3^{\text{oF}}$ (6) .....	<b>329</b>
<b>Lligands difenilarilfosfines fluorades (<math>\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{F}}</math>)</b> .....	<b>331</b>
Bis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)fenilfosfina $\text{PPhAr}_2^{\text{mF}}$ (1) .....	<b>331</b>
Bis( <i>p</i> -trifluorometilfenil)fenilfosfina $\text{PPhAr}_2^{\text{pF}}$ (2) .....	<b>333</b>
Bis( <i>o</i> -trifluorometilfenil)fenilfosfina $\text{PPhAr}_2^{\text{oF}}$ (3) .....	<b>335</b>
<b>Lligands difenilarilfosfines fluorades (<math>\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{F}}</math>)</b> .....	<b>337</b>
(3,5-bis(trifluorometil)fenil)difenilfosfina $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{mF}}$ (10) .....	<b>337</b>
( <i>p</i> -Trifluorometilfenil)difenilfosfina $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{pF}}$ (11) .....	<b>339</b>
( <i>o</i> -Trifluorometilfenil)difenilfosfina $\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{oF}}$ (12) .....	<b>341</b>
<b>Lligand <i>p</i>-tolil-bis(<i>p</i>-(trifluorometil)fenil)fosfina</b> .....	<b>343</b>
<i>N,N</i> -Dietilaminodiclorofosfina .....	<b>343</b>
<i>p</i> -Tolil-bis( <i>p</i> -(trifluorometil)fenil)fosfina $\text{PAr}_2^{\text{mF}}\text{Ar}^{\text{Me}}$ (22) .....	<b>344</b>
<b>Altres fosfines trifluorometilades</b> .....	<b>345</b>
Òxid de la bis(bis(3,5-trifluorometil)fenil)fosfina $\text{H(O)PAr}_2^{\text{mF}}$ (7) .....	<b>345</b>
Bis(bis(3,5-trifluorometil)fenil)fosfina $\text{HPAr}_2^{\text{mF}}$ (8) .....	<b>347</b>
Bis(bis(3,5-trifluorometil)fenil)clorofosfina $\text{ClPAr}_2^{\text{mF}}$ (9) .....	<b>348</b>
<b>A2. Complexos d'iridi tipus <math>[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{L})_2]</math></b> .....	<b>349</b>
$[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ .....	<b>349</b>
$[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ .....	<b>350</b>
$[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PAr}_3^{\text{mF}})_2]$ .....	<b>352</b>
$[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPhAr}_2^{\text{mF}})_2]$ .....	<b>355</b>
$[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{mF}})_2]$ .....	<b>358</b>
$[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PAr}_3^{\text{pF}})_2]$ .....	<b>361</b>

[IrCl(CO)(PPhAr <sup>mF</sup> ) <sub>2</sub> ]	364
[IrCl(CO)(PPh <sub>2</sub> Ar <sup>mF</sup> ) <sub>2</sub> ]	367
[IrCl(CO)(PPhAr <sup>oF</sup> ) <sub>2</sub> ]	370
[IrCl(CO)(PPh <sub>2</sub> Ar <sup>oF</sup> ) <sub>2</sub> ]	373
<b>A3. Complexos de pal·ladi tipus [PdCl(Ph<sub>2</sub>PNHpy)(L)]Cl</b>	<b>376</b>
[PdCl <sub>2</sub> (Ph <sub>2</sub> PNHpy-κ <sup>2</sup> P,N)]	376
[PdCl(Ph <sub>2</sub> PNHpy-κ <sup>2</sup> P,N)(PPh <sub>3</sub> )]Cl. (C2)	377
[PdCl(Ph <sub>2</sub> PNHpy-κ <sup>2</sup> P,N)(PMePh <sub>2</sub> )]Cl. (C3)	378
[PdCl(Ph <sub>2</sub> PNHpy-κ <sup>2</sup> P,N)(P( <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OMe) <sub>3</sub> )]Cl. (C4)	379
[PdCl(Ph <sub>2</sub> PNHpy-κ <sup>2</sup> P,N)(PAr <sub>3</sub> <sup>pF</sup> )]Cl. (C5)	381
[PdCl(Ph <sub>2</sub> PNHpy-κ <sup>2</sup> P,N)(PPhAr <sub>2</sub> <sup>pF</sup> )]Cl. (C6)	382
<b>A4. Fosfines sulfonades</b>	<b>383</b>
<b>Lligands NaTPPMS i Na<sub>2</sub>TPPDS</b>	<b>383</b>
<i>m</i> -(Difenilfosfino)benzenosulfonat de sodi. (NaTPPMS)	383
3,3'-(Fenilfosfinedil)dibenzensulfonat de sodi. (Na <sub>2</sub> TPPDS)	385
<b>Lligands monosulfonats tipus PAr<sub>2</sub><sup>F</sup>Ar<sup>S</sup></b>	<b>387</b>
3-(Bis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)fosfino)benzenosulfonat de sodi PAr <sub>2</sub> <sup>mF</sup> Ar <sup>S</sup> (15)	387
3-(Bis( <i>p</i> -trifluorometilfenil)fosfino)benzenosulfonat de sodi PAr <sub>2</sub> <sup>pF</sup> Ar <sup>S</sup> (18)	389
3-(Bis( <i>o</i> -trifluorometilfenil)fosfino)benzenosulfonat de sodi PAr <sub>2</sub> <sup>oF</sup> Ar <sup>S</sup> (21)	392
<b>Lligands monosulfonats tipus PPhAr<sup>F</sup>Ar<sup>S</sup></b>	<b>395</b>
3-((3,5-bis(trifluorometil)fenil)(fenil)fosfino)benzenosulfonat de sodi PPhAr <sup>mF</sup> Ar <sup>S</sup> (13)	395
3-( <i>p</i> -trifluorometilfenil)(fenil)fosfino)benzenosulfonat de sodi PPhAr <sup>pF</sup> Ar <sup>S</sup> (16)	397
3-( <i>o</i> -trifluorometilfenil)(fenil)fosfino)benzenosulfonat de sodi PPhAr <sup>oF</sup> Ar <sup>S</sup> (19)	400
<b>Lligands disulfonats tipus PAr<sup>F</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup></b>	<b>402</b>
3,3'-((3,5-bis(trifluorometil)fenil)fosfinedil)dibenzensulfonat de sodi PAr <sup>mF</sup> Ar <sub>2</sub> <sup>S</sup> (15)	402
3,3'-(( <i>p</i> -trifluorometilfenil)fosfinedil)dibenzensulfonat de sodi PAr <sup>pF</sup> Ar <sub>2</sub> <sup>S</sup> (17)	405

3,3'-(( <i>o</i> -trifluorometilfenil)fosfinedil)dibenzensulfonat de sodi $\text{PAr}^{\text{OF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$ (20) .	408
<b>Altres lligands sulfonats i trifluorometilats</b> .....	411
5-(bis( <i>p</i> -trifluorometilfenil)fosfino)-2-metilbenzensulfonat de sodi $\text{PAr}_2^{\text{pF}}\text{Ar}^{\text{MeS}}$ (23).....	411
3-((4-carboxifenil)(4-(trifluorometil)fenil)fosfino)benzenosulfonat de sodi $\text{PAr}^{\text{pF}}\text{Ar}^{\text{S}}\text{Ar}^{\text{C}}$ (24).....	413
<b>Lligand sulfonat K(<i>p</i>-TPPMS)</b> .....	416
<i>p</i> -Fluorobenzenosulfonat de potassi .....	416
<i>p</i> -(Difenilfosfino)benzenosulfonat de potassi. K( <i>p</i> -TPPMS) .....	417
<b>Lligand sulfonat H(<i>o</i>-TPPMS)</b> .....	418
Àcid <i>o</i> -(difenilfosfino)benzenosulfònic H( <i>o</i> -TPPMS).....	418
<b>A5. Líquids iònics</b> .....	419
Metanosulfonat de 1-butil-3-metilimidazol ( $\text{BMI}\cdot\text{CH}_3\text{SO}_3$ ) .....	419
Trifluorometanosulfonimidat de 1-butil-3-metilimidazol ( $\text{BMI}\cdot\text{NTf}_2$ ) .....	420
<b>A6. Imatges dels agregats de fosfines disulfonades</b> .....	421
Agregats de la fosfina $\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$ (14) .....	421
Agregats de la fosfina $\text{PAr}^{\text{pF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$ (17).....	422
Agregats de la fosfina $\text{PAr}^{\text{OF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$ (20) .....	423
<b>A7. Posicions cristal·logràfiques de <math>[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{OF}})_2]</math></b> .....	424

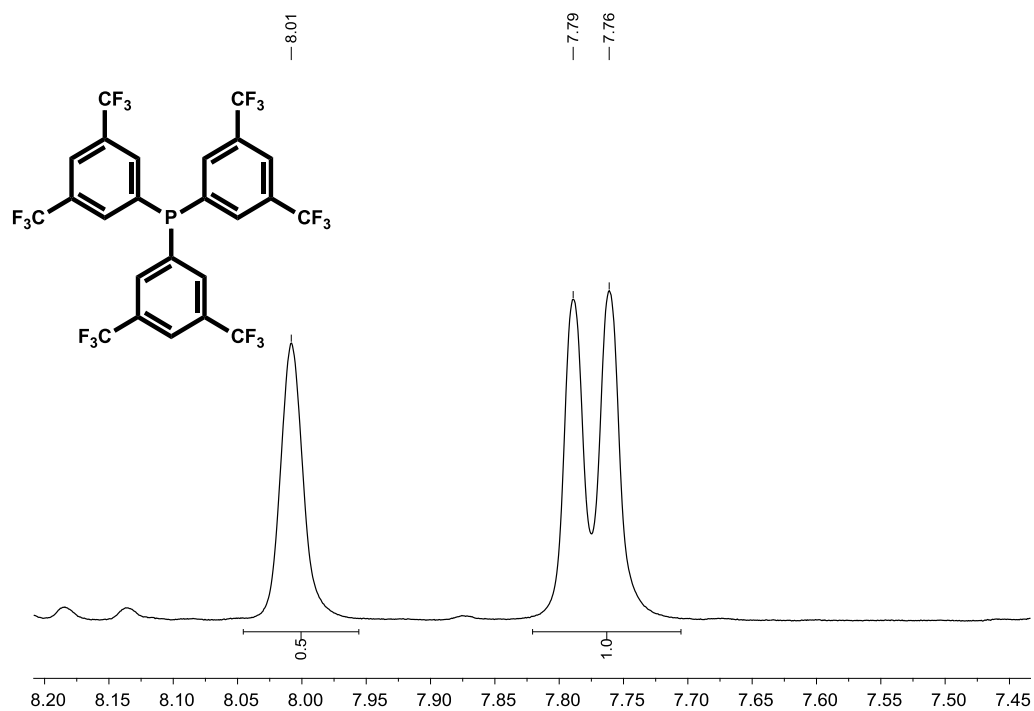


## A1. Fosfines Trifluorometilades Neutres

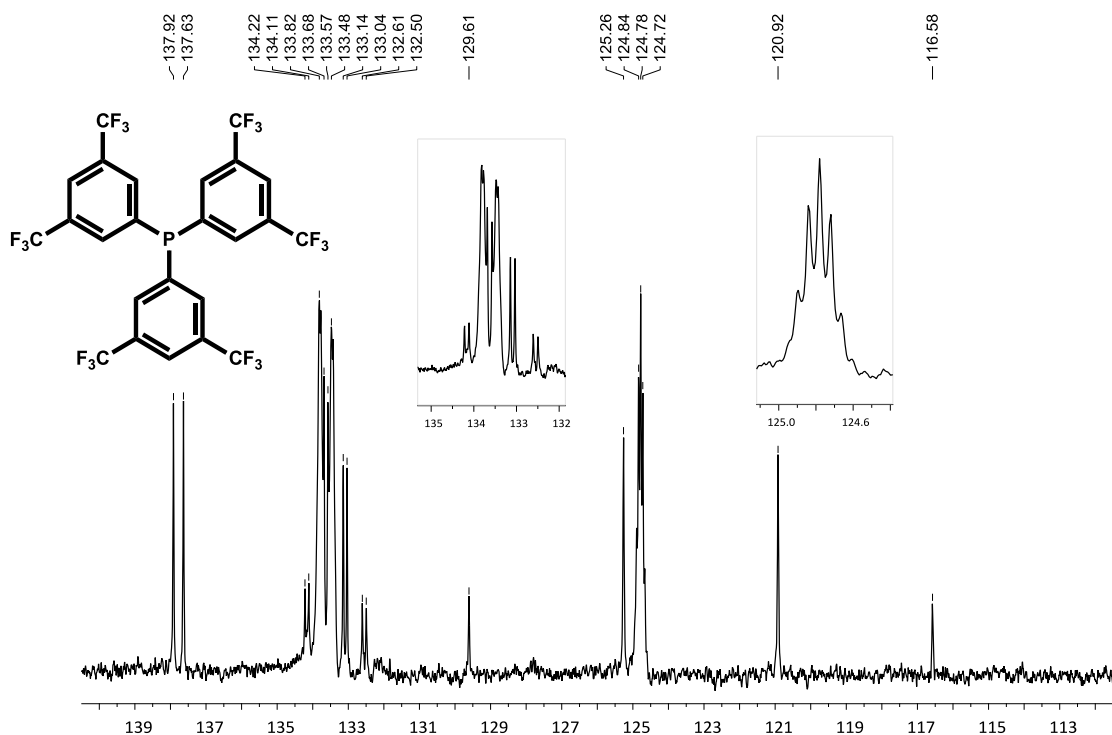
### Lligands triarilfosfines fluorades ( $\text{PAr}_3^{\text{F}}$ )

#### Tris(3,5-bis(trifluorometil)fenil)fosfina $\text{PAr}_3^{\text{mF}}$ (4)

$^1\text{H}$  RMN: 250.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$



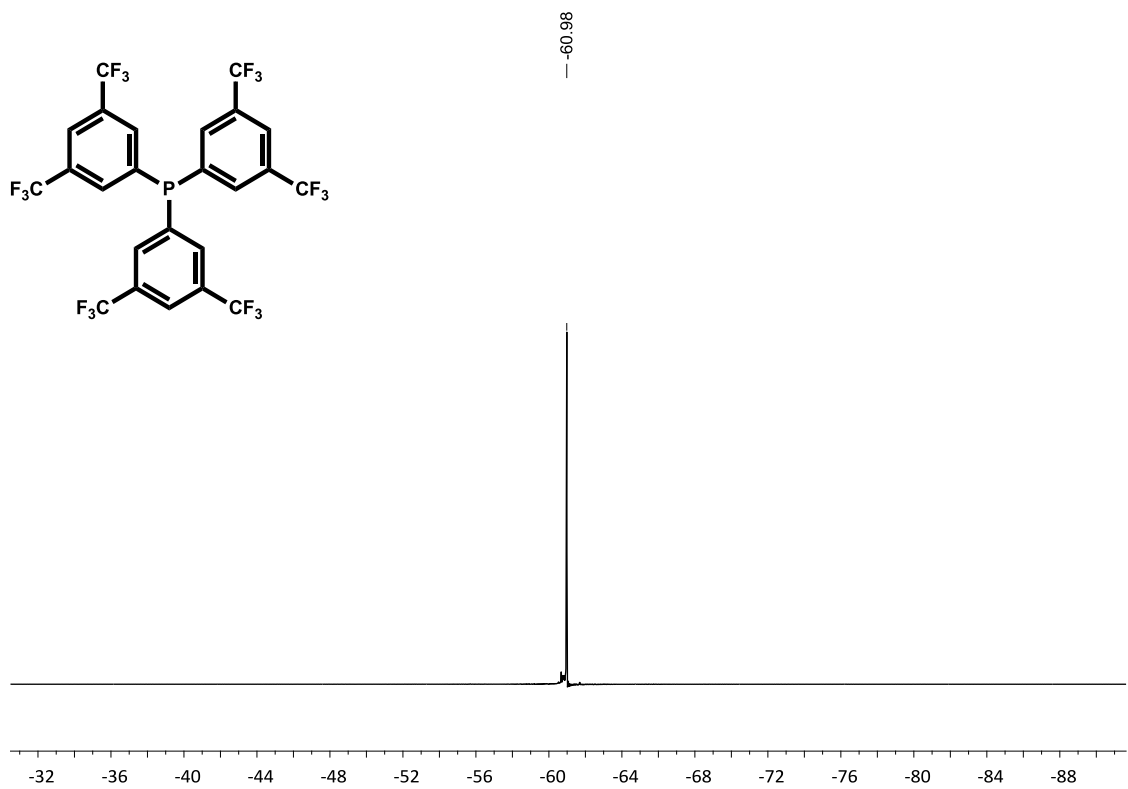
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN: 62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$

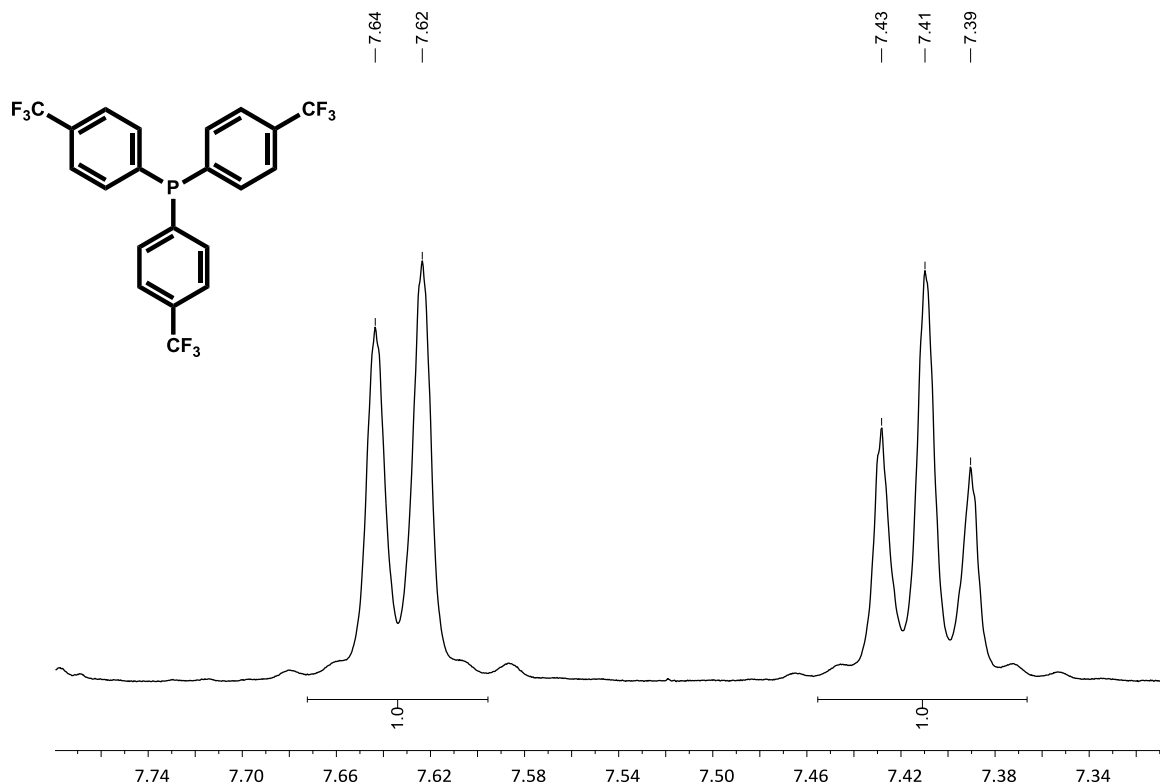
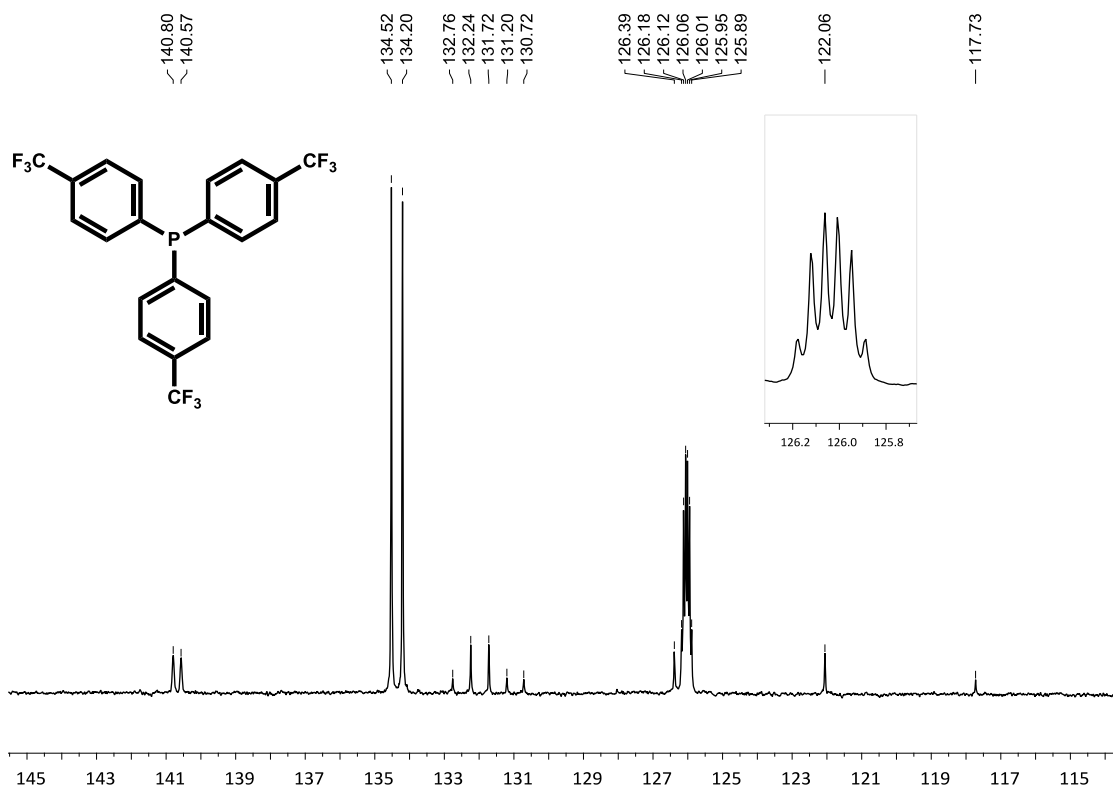


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 145.78 MHz,  $\text{CDCl}_3$

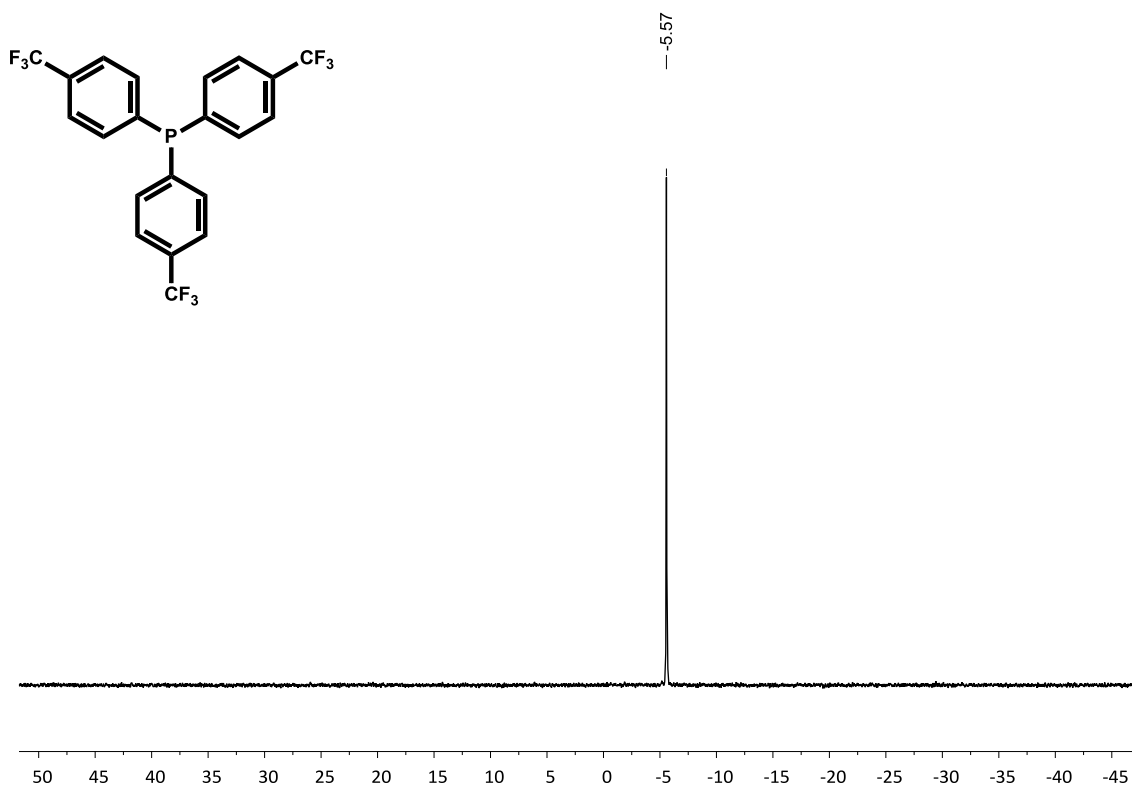


$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN: 235.39 MHz,  $\text{CDCl}_3$

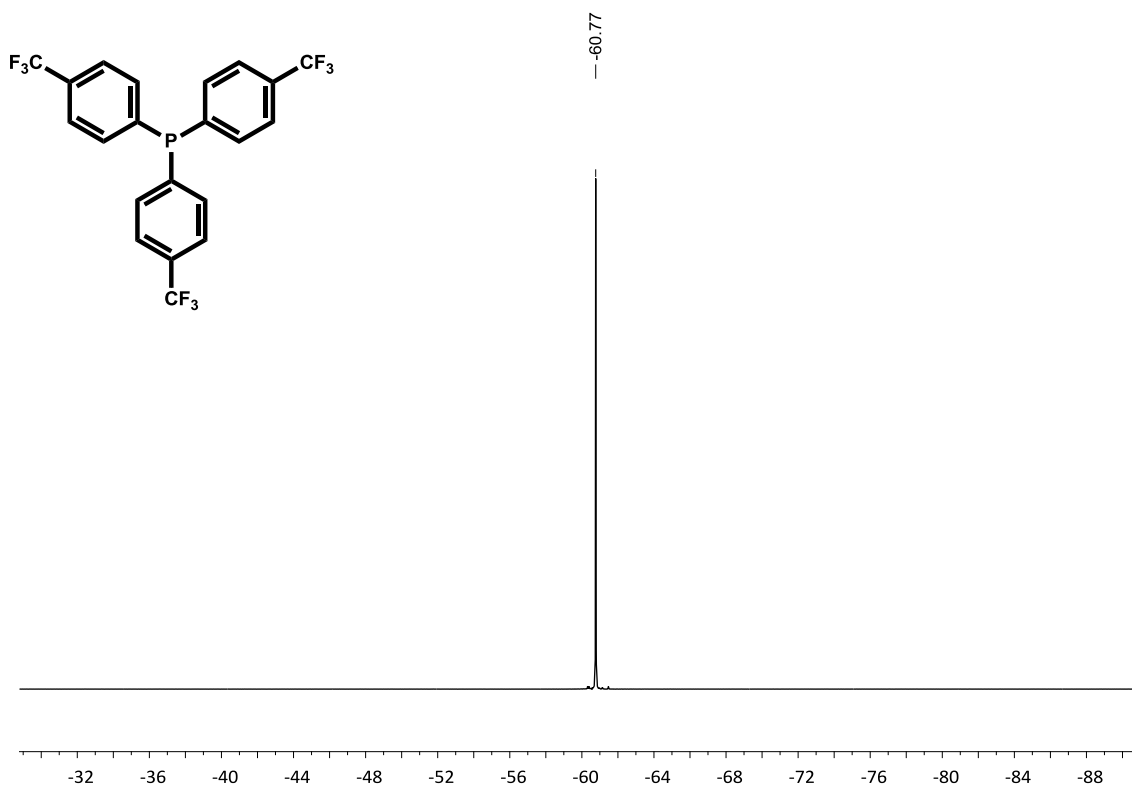


Tris(*p*-trifluorometilfenil)fosfina  $\text{PAr}_3^{\text{pF}}$  (5) $^1\text{H}$  RMN: 400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN: 62.90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ 

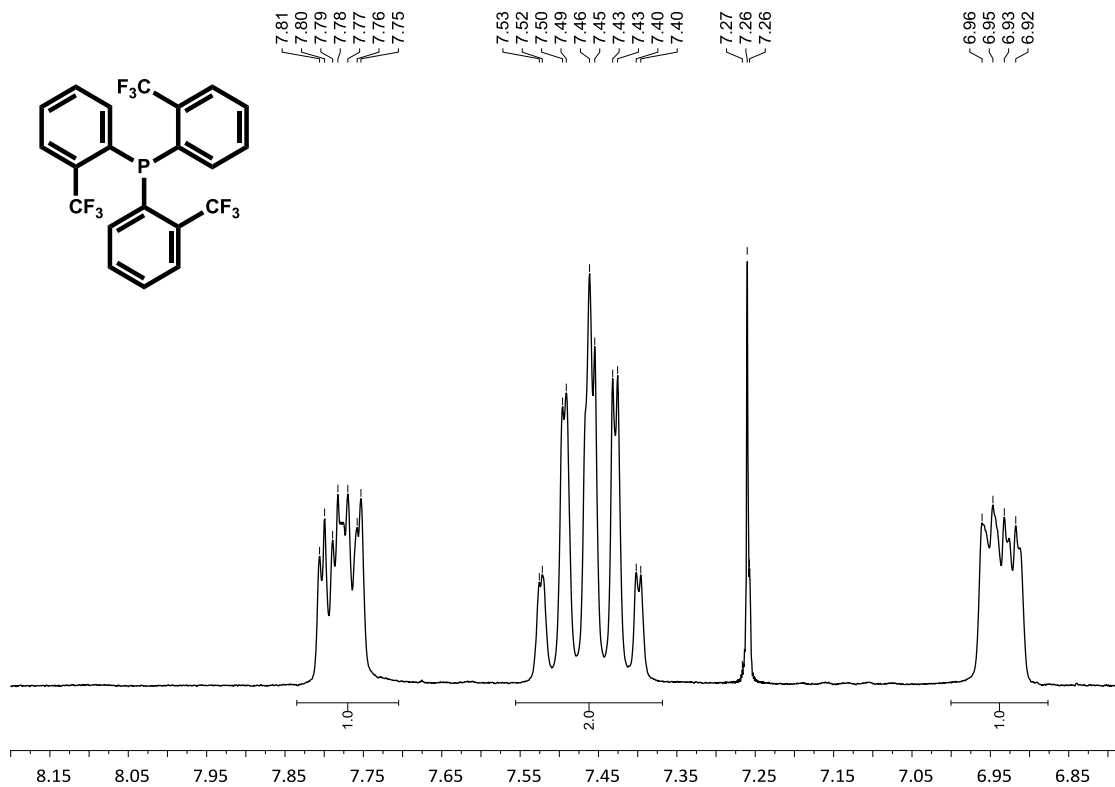
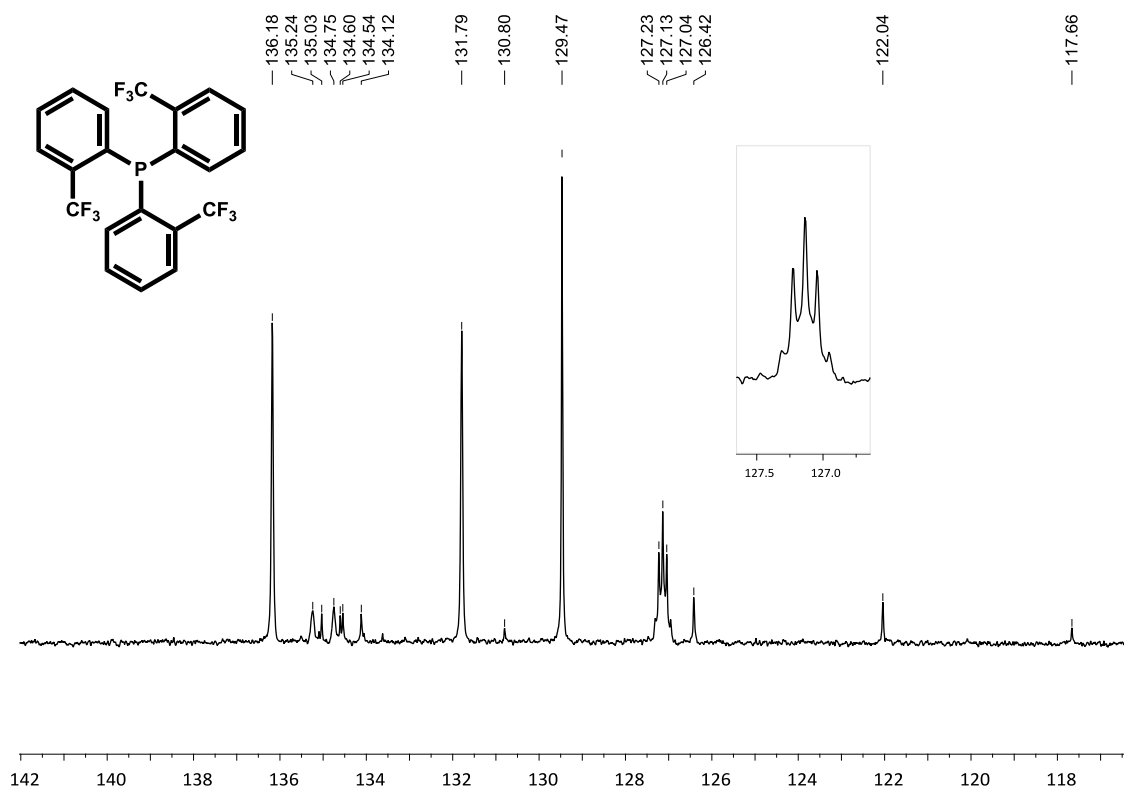
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 101.27 MHz,  $\text{CDCl}_3$

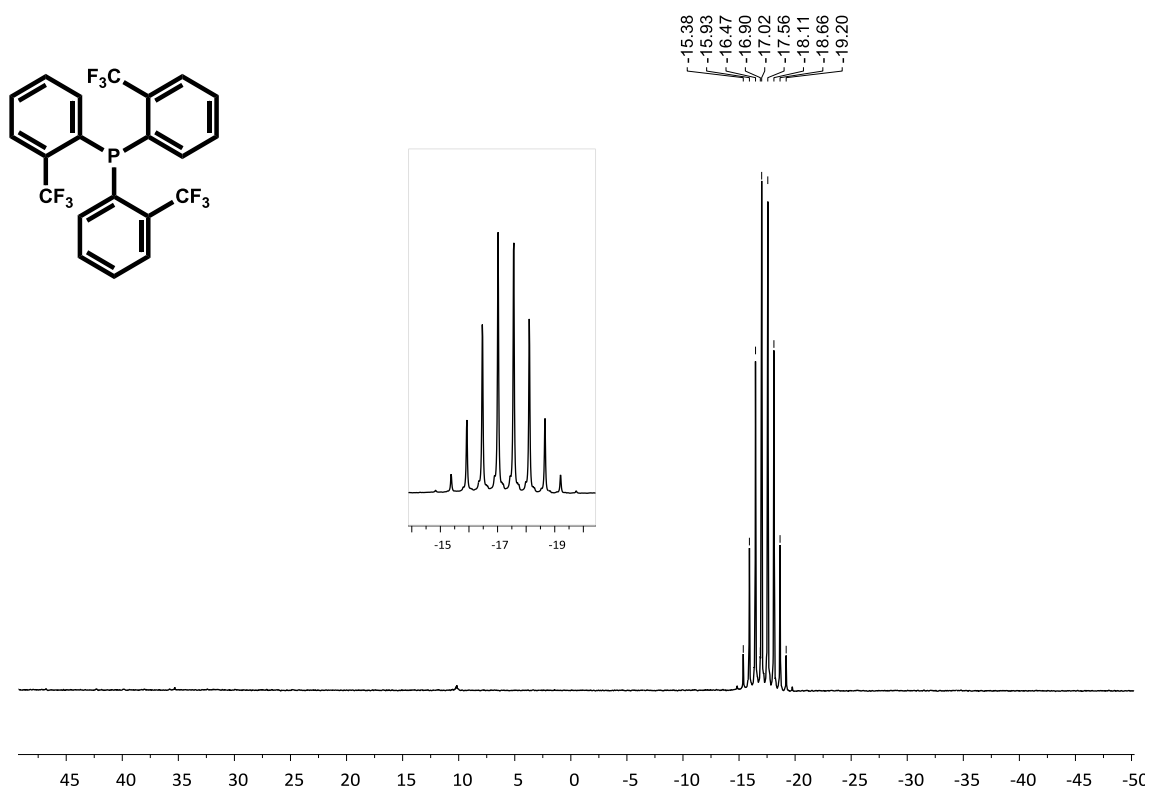
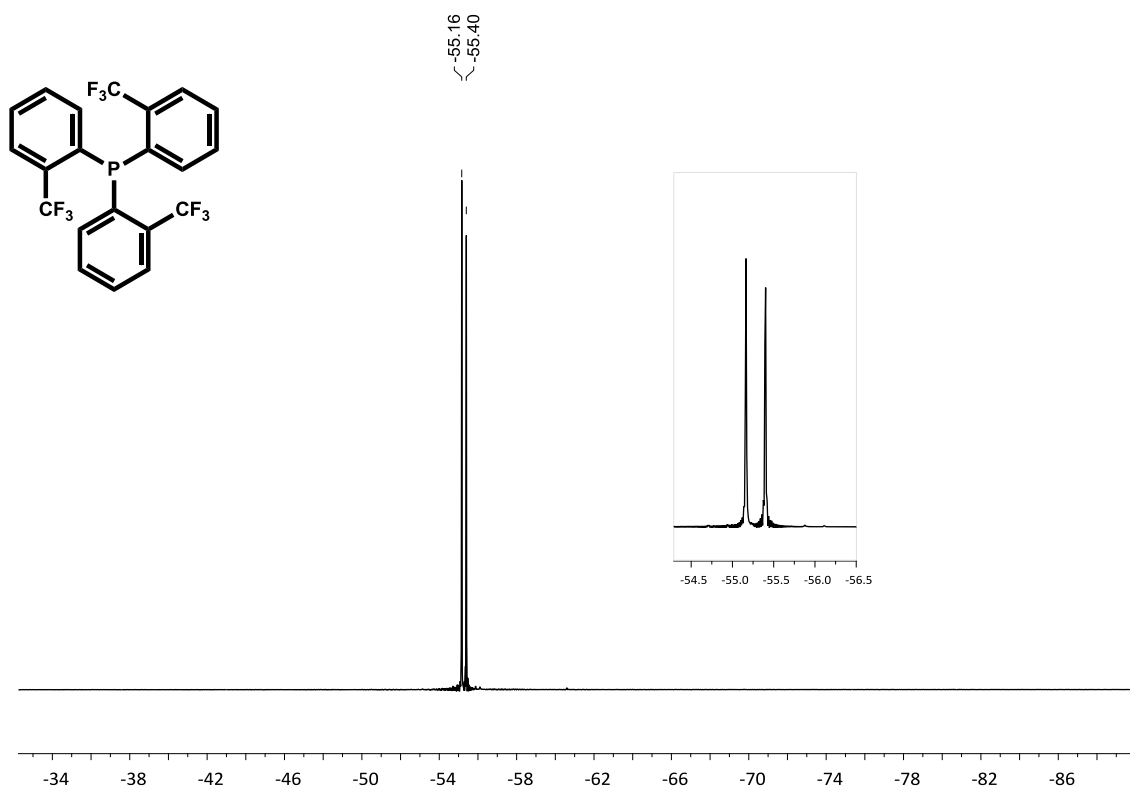


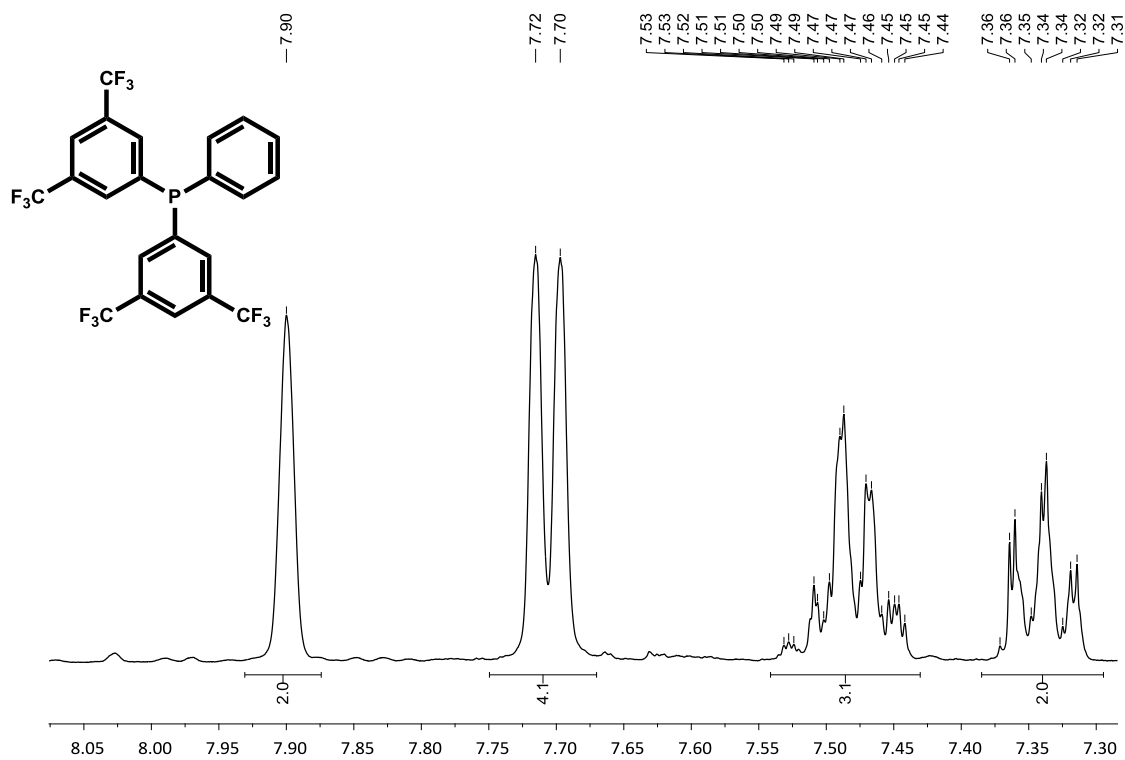
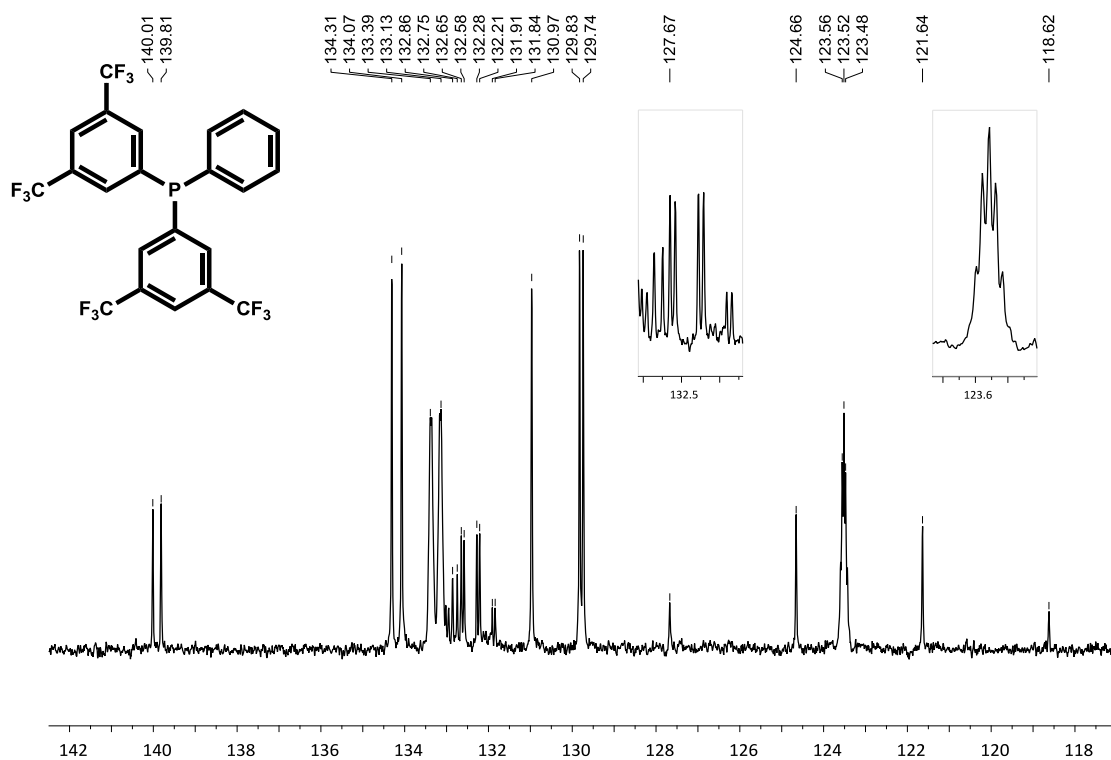
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN: 235.39 MHz,  $\text{CDCl}_3$





Tris(o-trifluorometilfenil)fosfina  $\text{PAr}_3^{\text{of}}$  (6) $^1\text{H}$  RMN: 250.16 MHz,  $\text{CDCl}_3$  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN: 62.90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ 

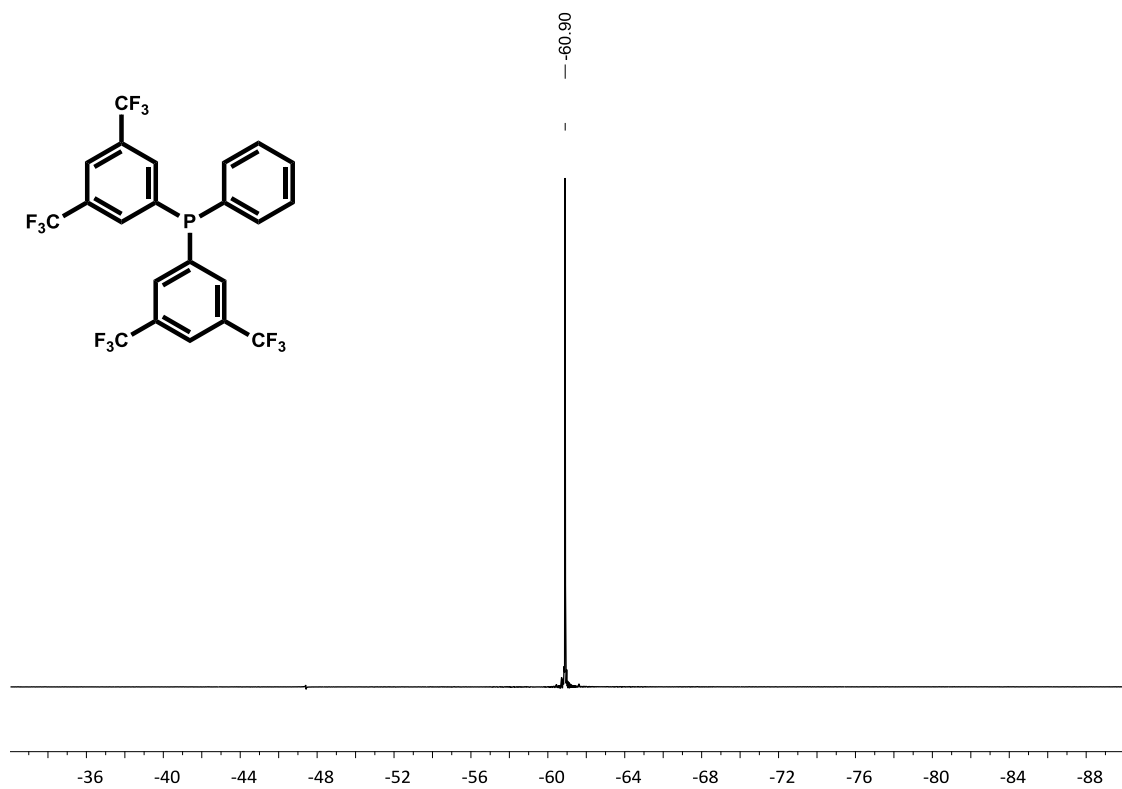
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 101.27 MHz,  $\text{CDCl}_3$  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN: 235.39 MHz,  $\text{CDCl}_3$ 

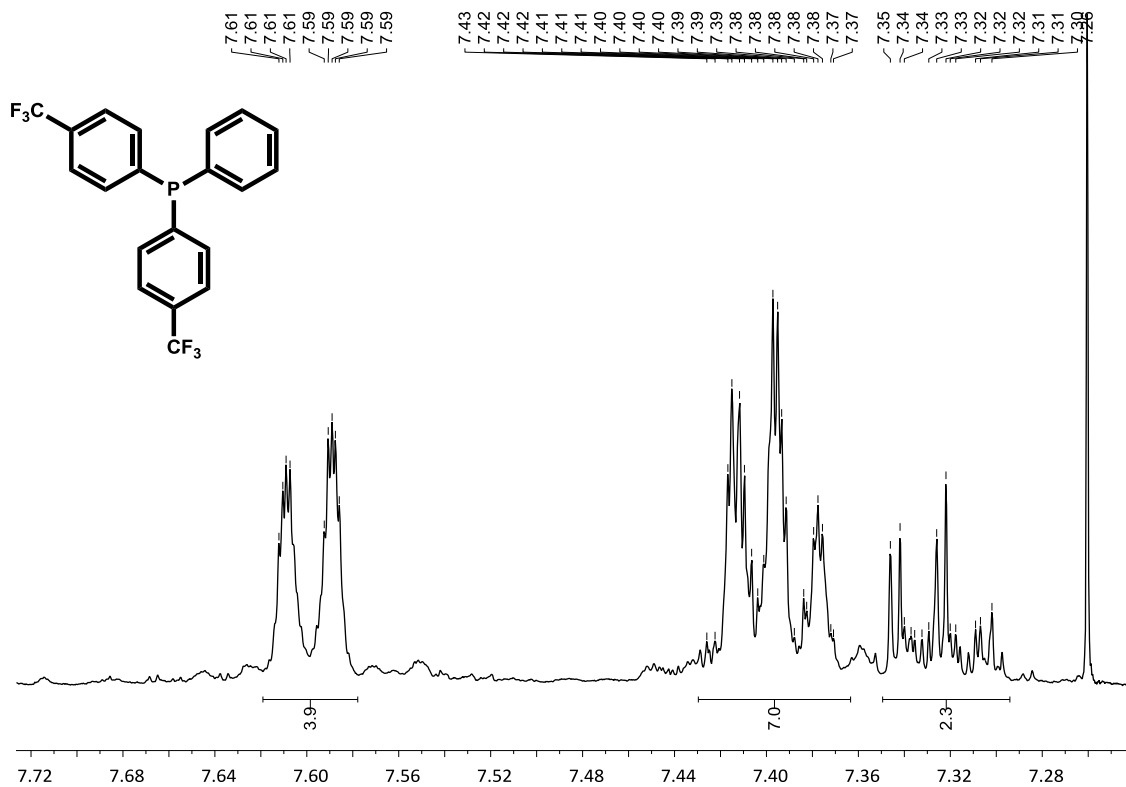
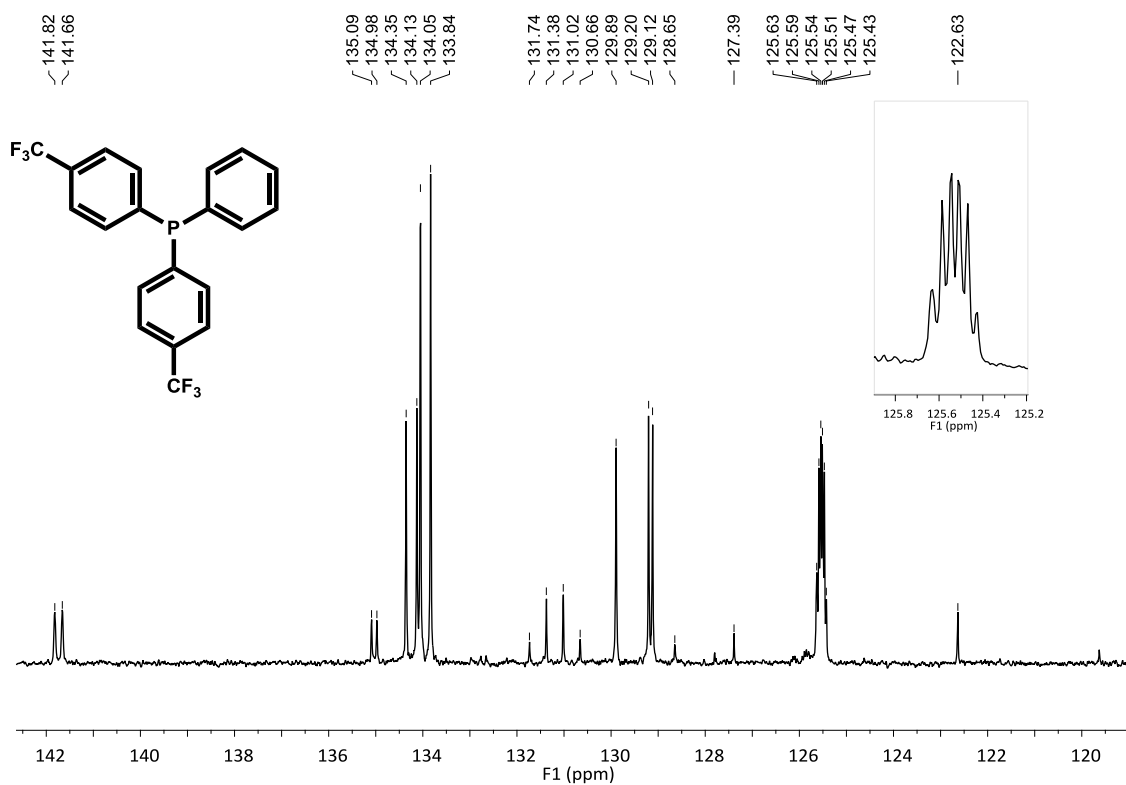
Lligands difenilarilfosfines fluorades (PPh<sub>2</sub>Ar<sup>F</sup>)Bis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)fenilfosfina PPhAr<sub>2</sub><sup>mF</sup> (1)<sup>1</sup>H RMN: 360.13 MHz, CDCl<sub>3</sub><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: 90.55 MHz, CDCl<sub>3</sub>

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 101.27 MHz,  $\text{CDCl}_3$

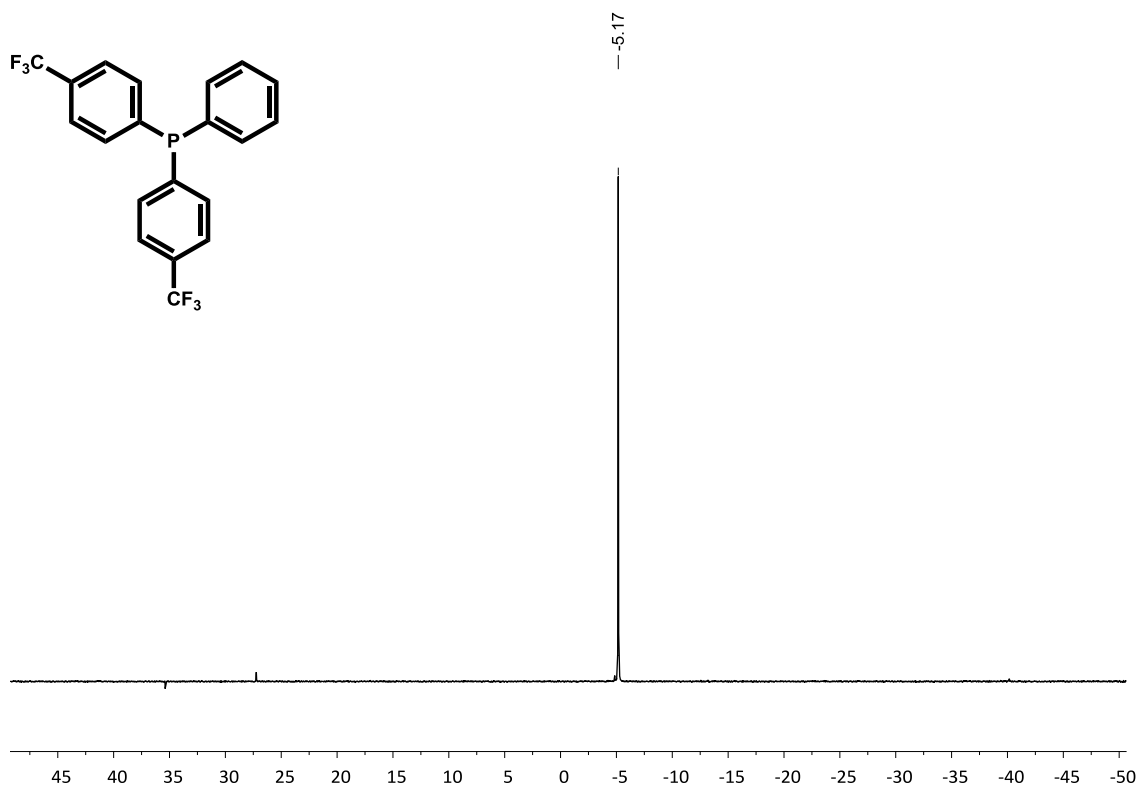


$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN: 235.39 MHz,  $\text{CDCl}_3$

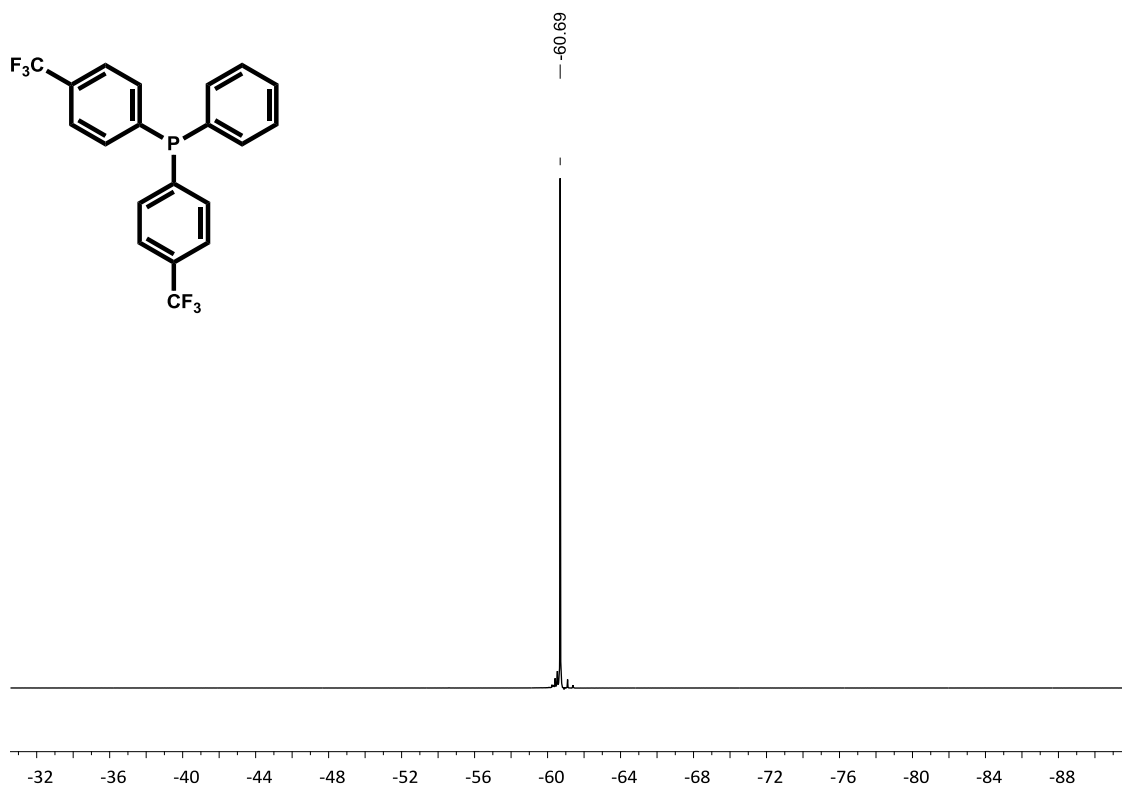


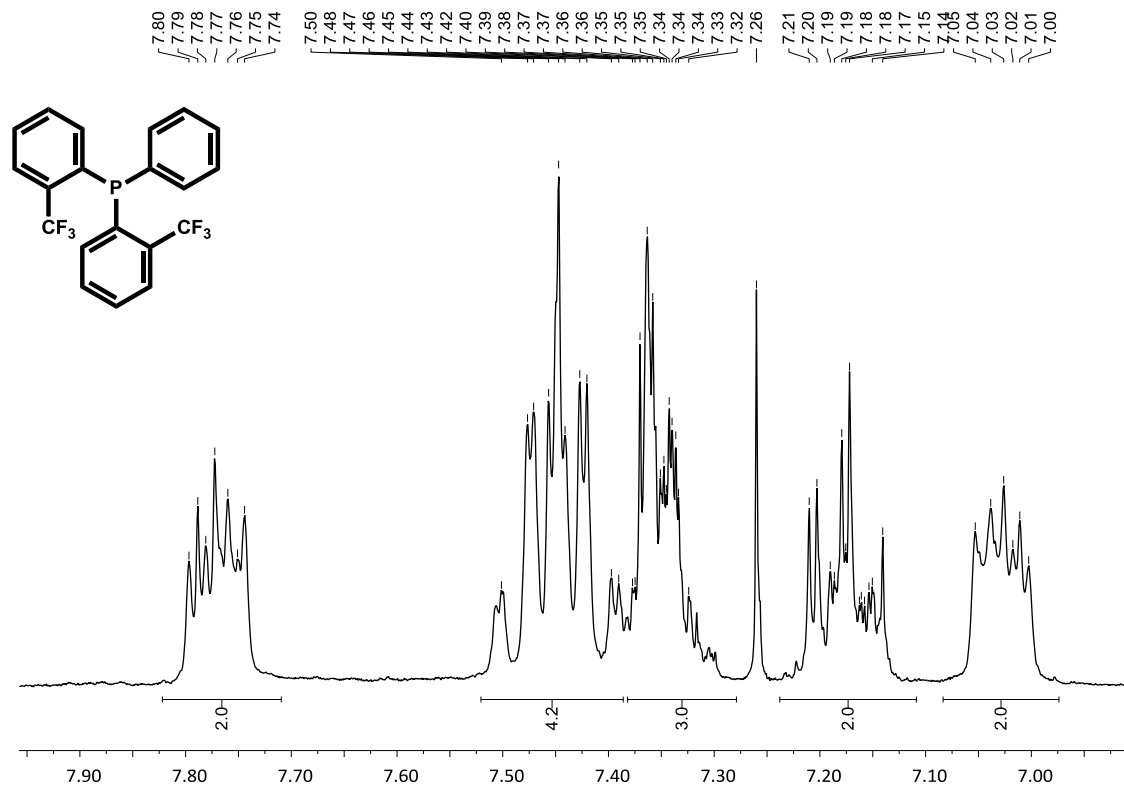
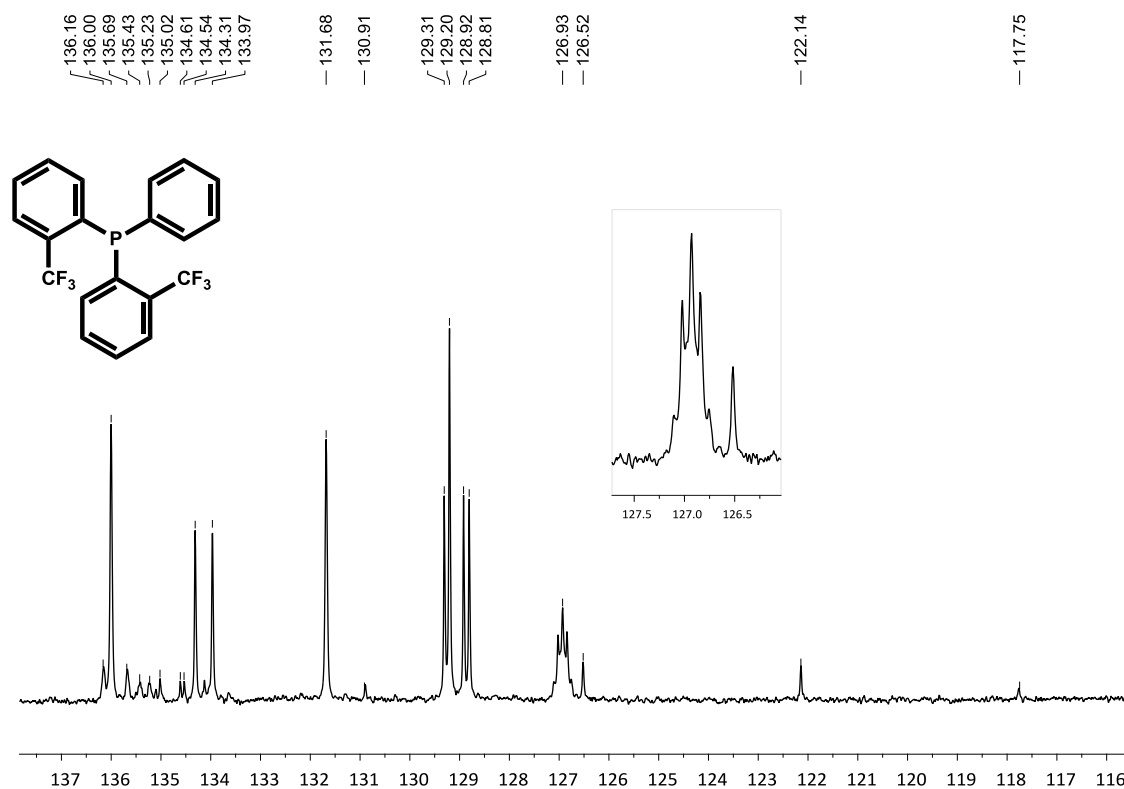
Bis(*p*-trifluorometilfenil)fenilfosfina PPhAr<sub>2</sub><sup>pF</sup> (2)<sup>1</sup>H RMN: 400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: 90.55 MHz, CDCl<sub>3</sub>

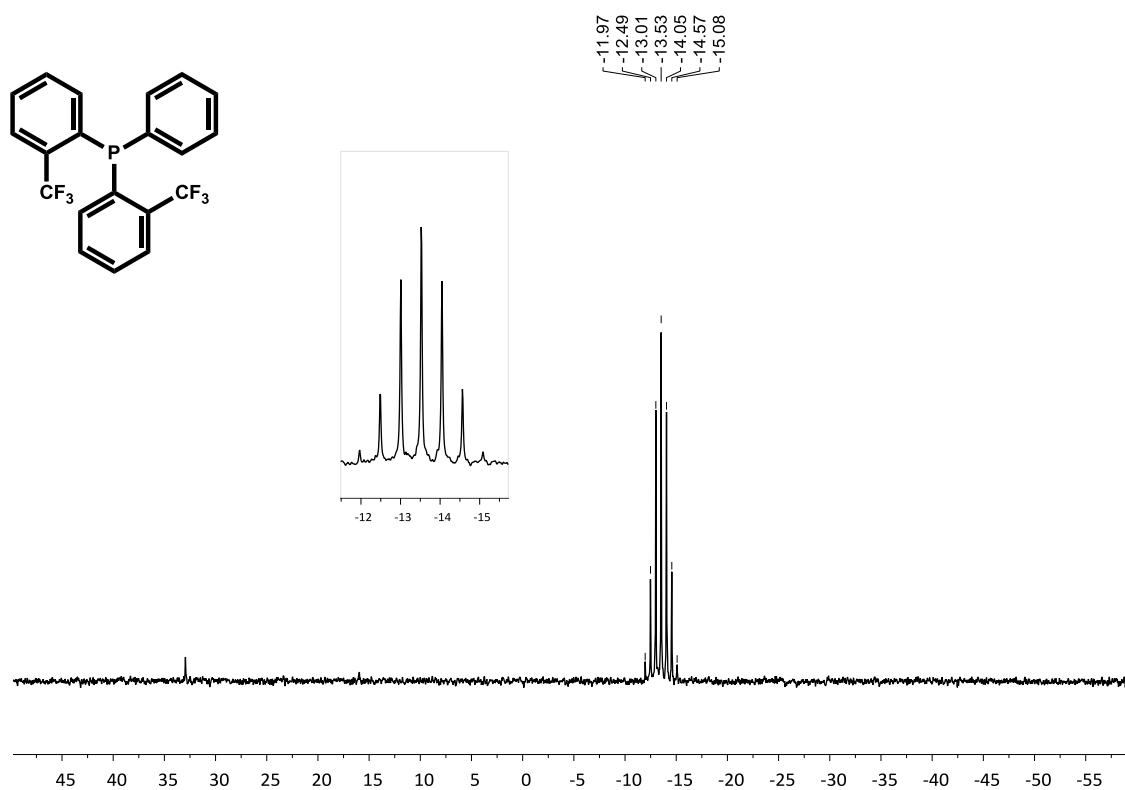
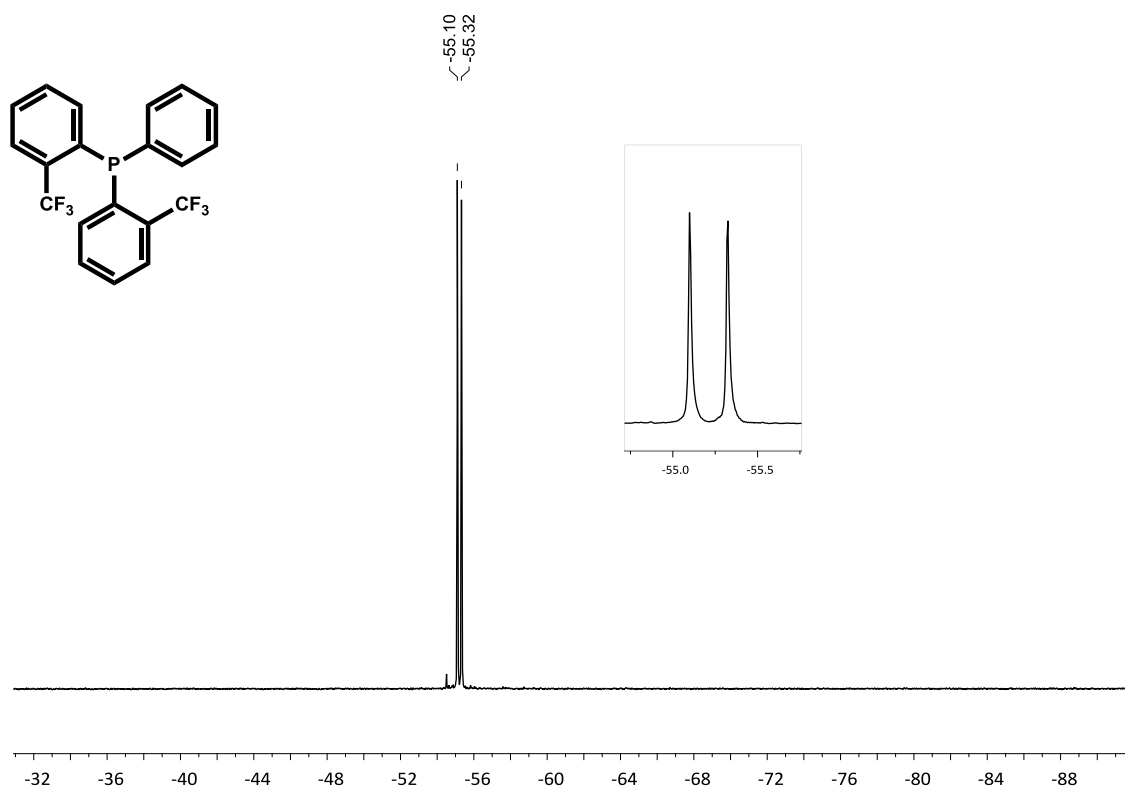
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 145.78 MHz,  $\text{CDCl}_3$



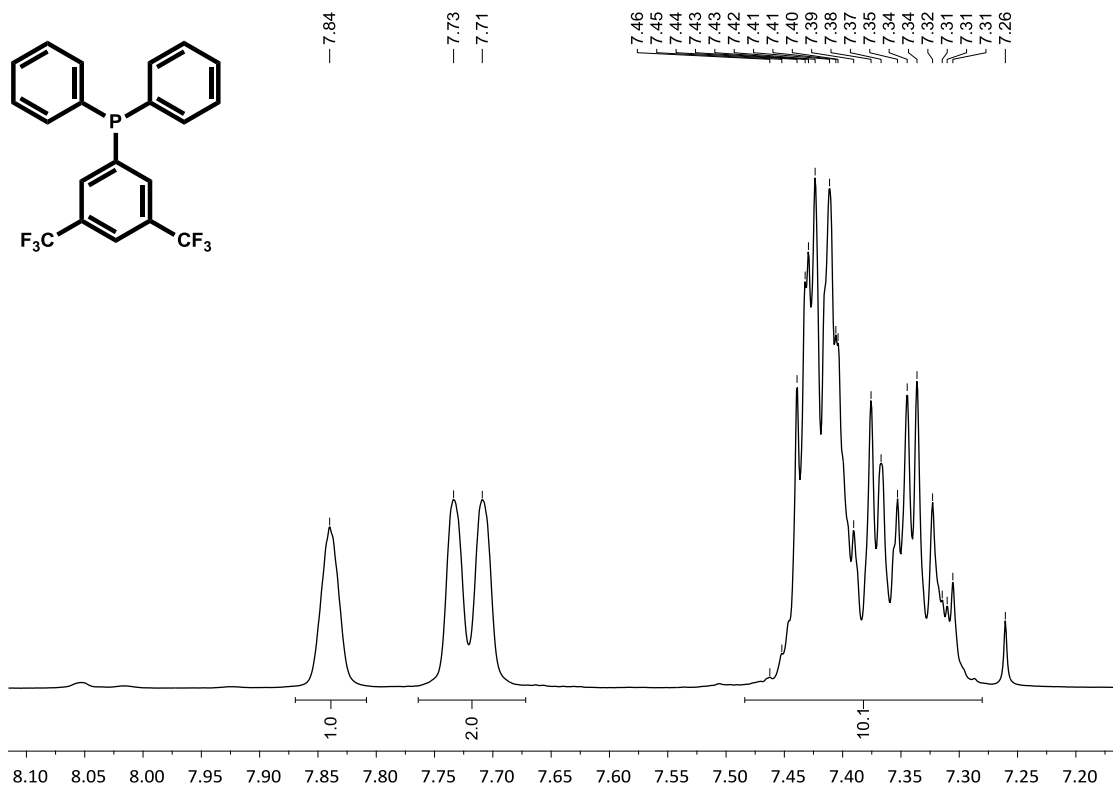
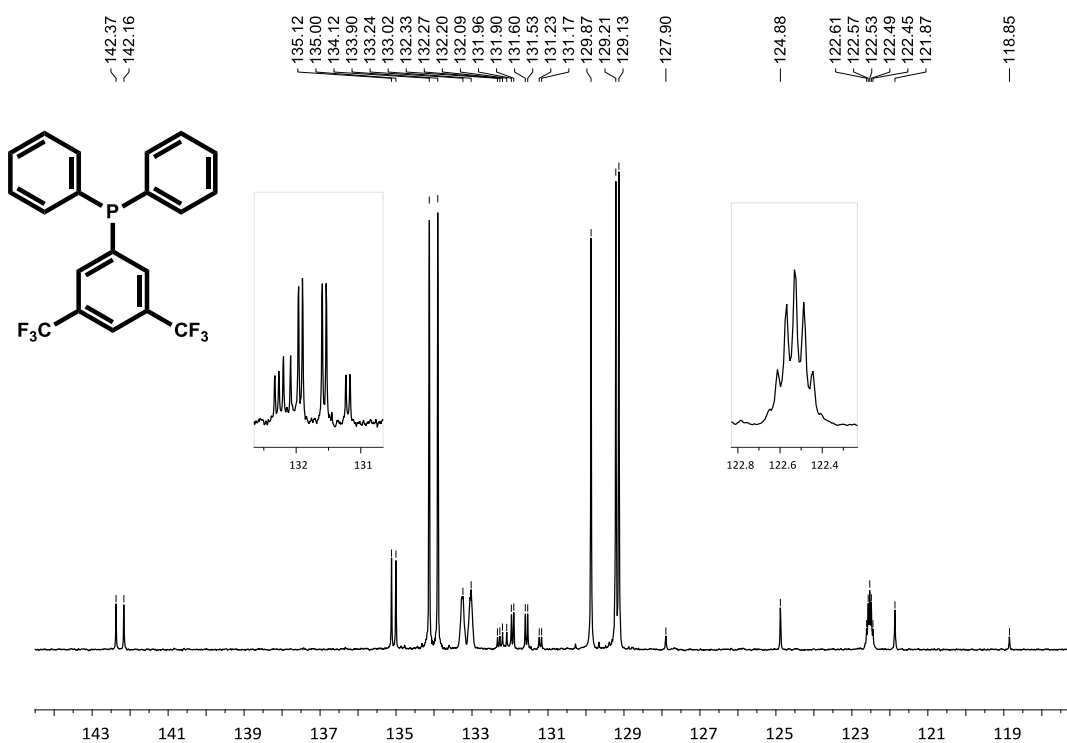
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN: 235.39 MHz,  $\text{CDCl}_3$



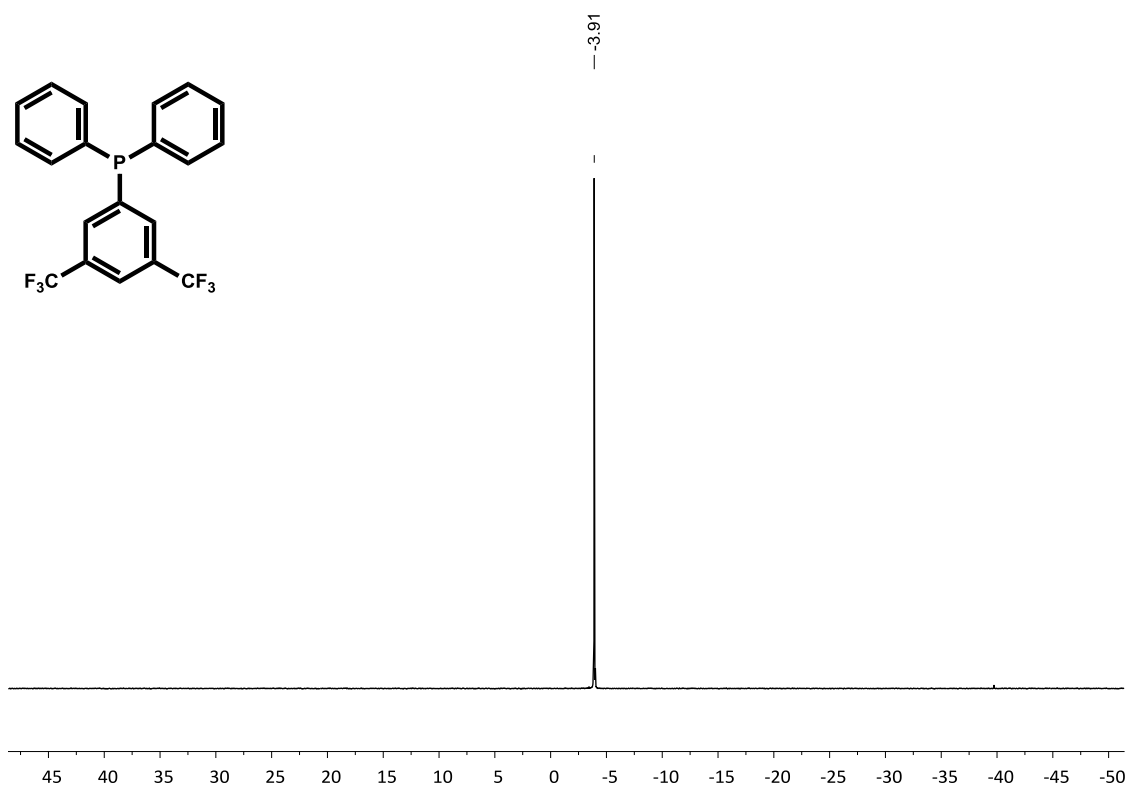
Bis(*o*-trifluorometilfenil)fenilfosfina PPhAr<sub>2</sub><sup>oF</sup> (3)<sup>1</sup>H RMN: 250.16 MHz, CDCl<sub>3</sub><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: 62.90 MHz, CDCl<sub>3</sub>

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 101.27 MHz,  $\text{CDCl}_3$  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN: 235.39 MHz,  $\text{CDCl}_3$ 

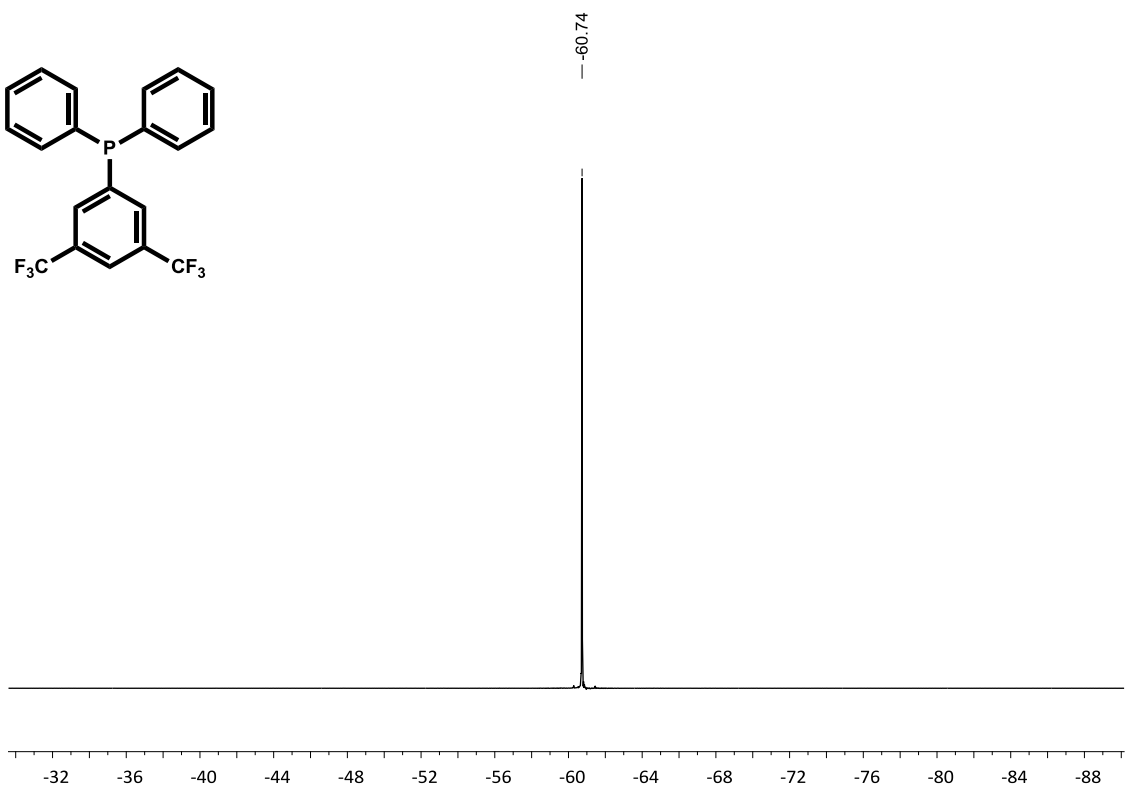


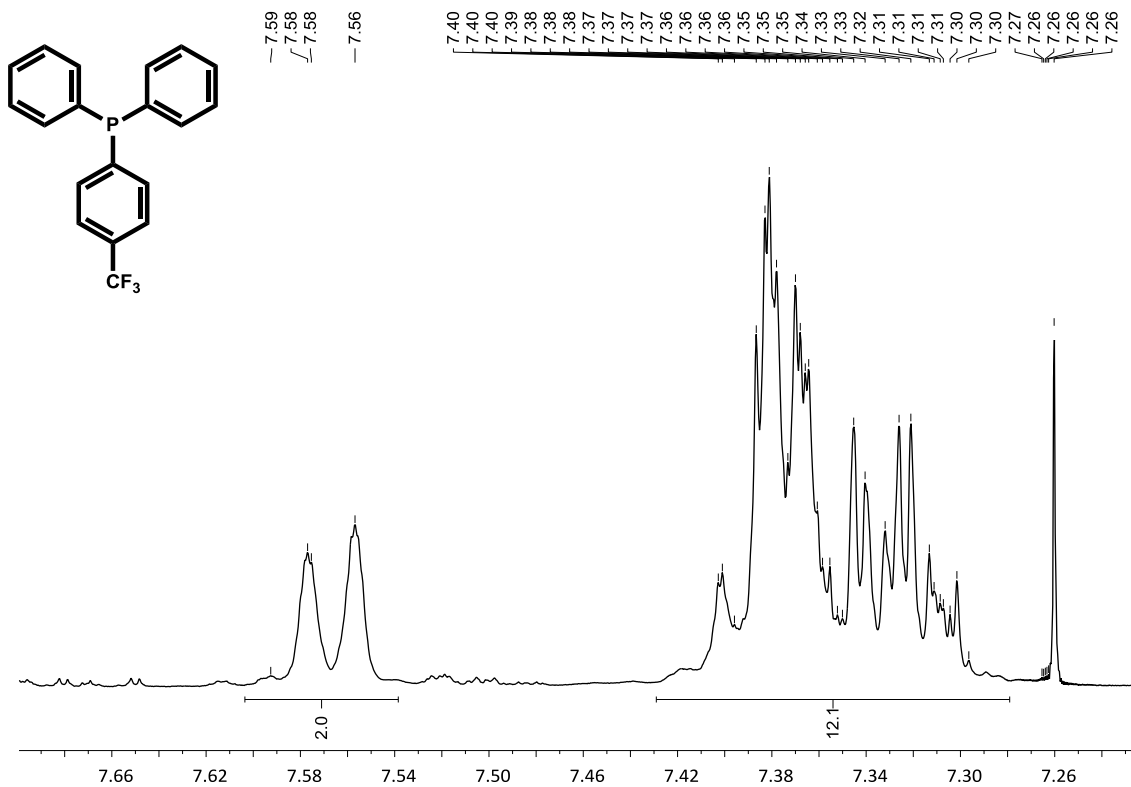
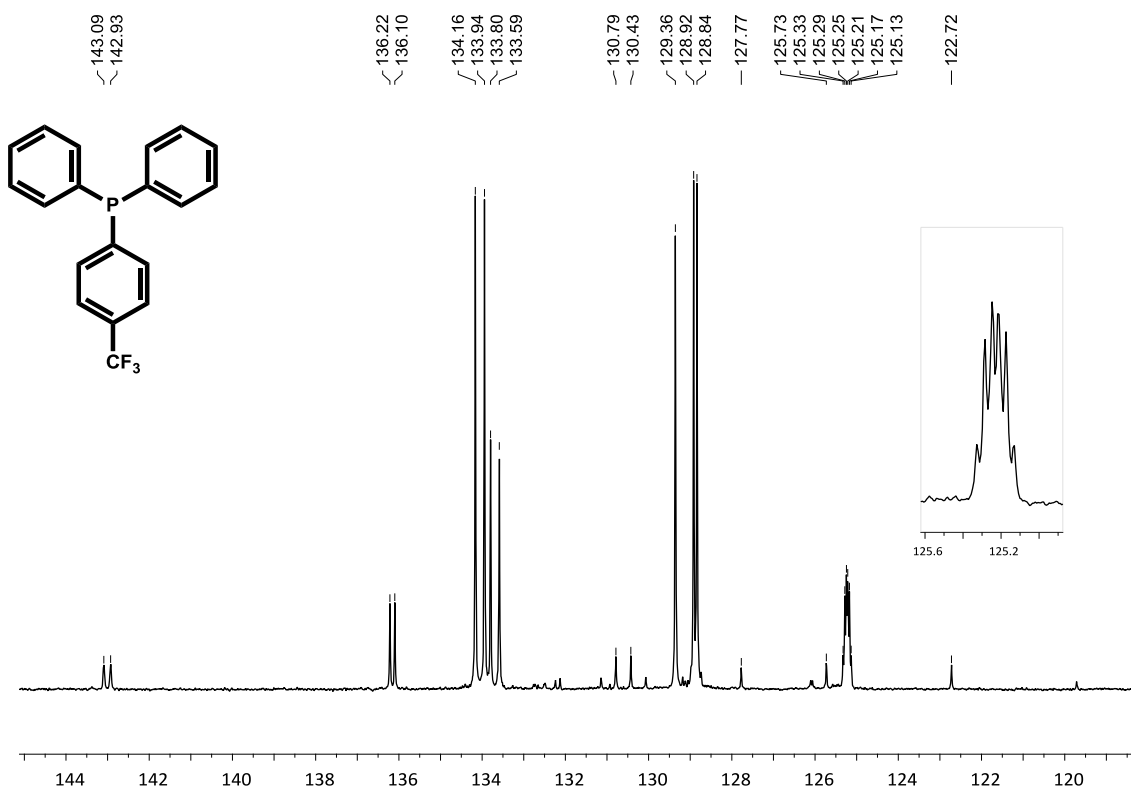
Lligands difenilarilfosfines fluorades (PPh<sub>2</sub>Ar<sup>F</sup>)(3,5-bis(trifluorometil)fenil)difenilfosfina PPh<sub>2</sub>Ar<sup>mF</sup> (10)<sup>1</sup>H RMN: 250.16 MHz, CDCl<sub>3</sub><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: 90.55 MHz, CDCl<sub>3</sub>

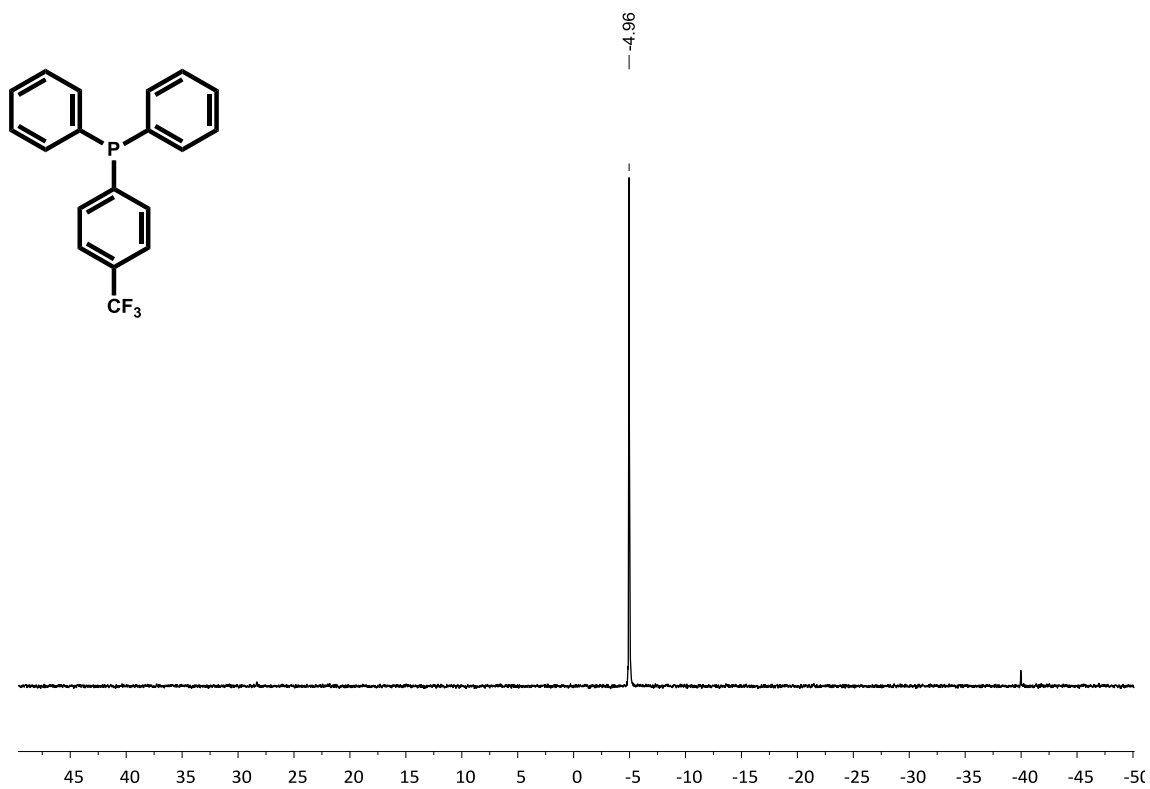
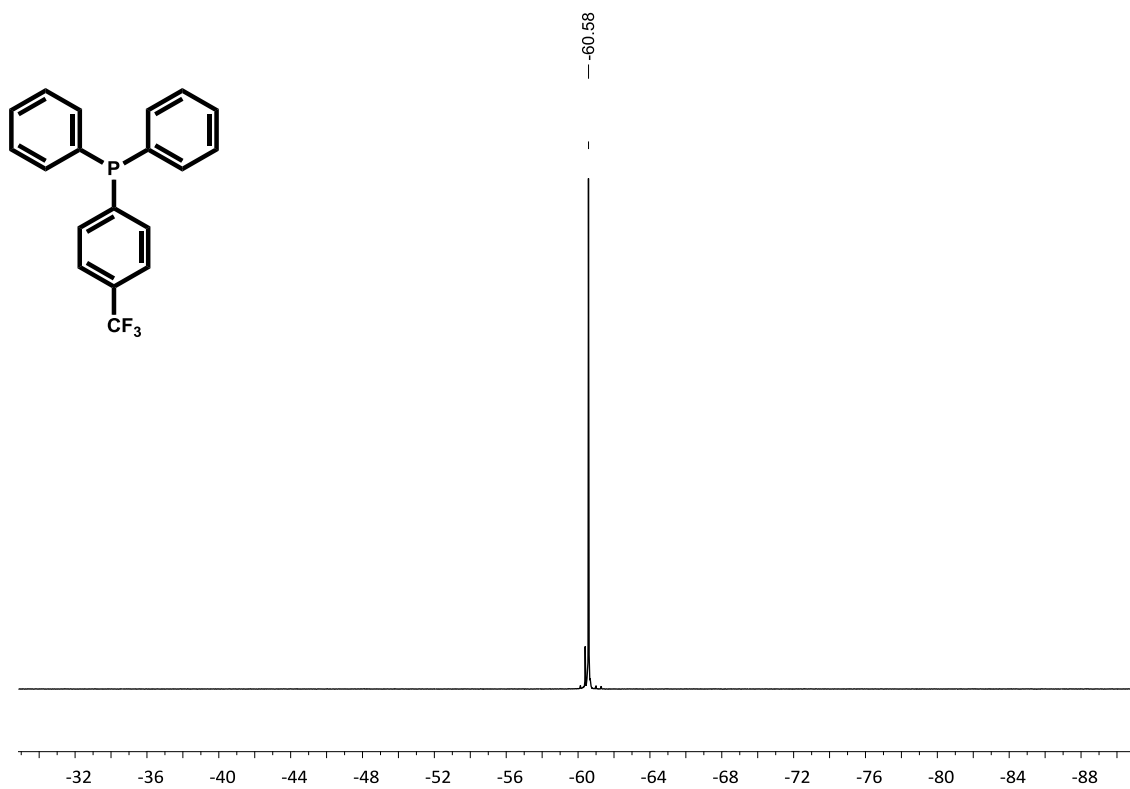
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 101.27 MHz,  $\text{CDCl}_3$

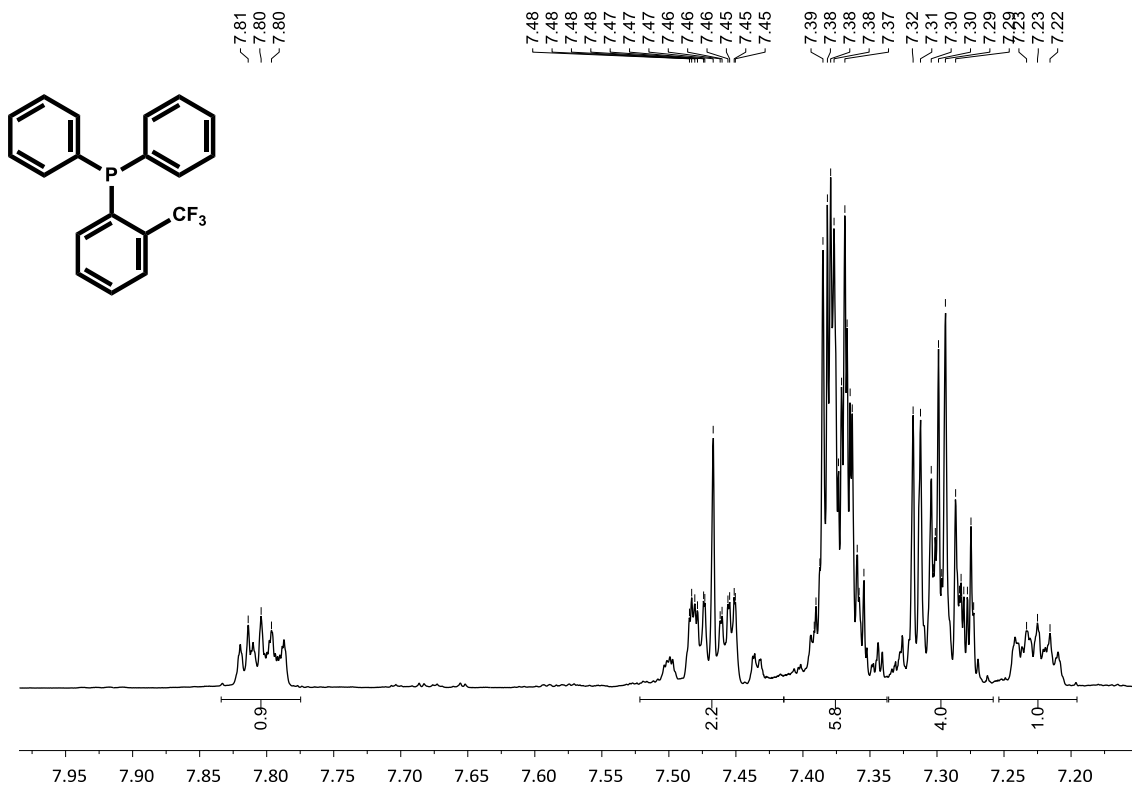
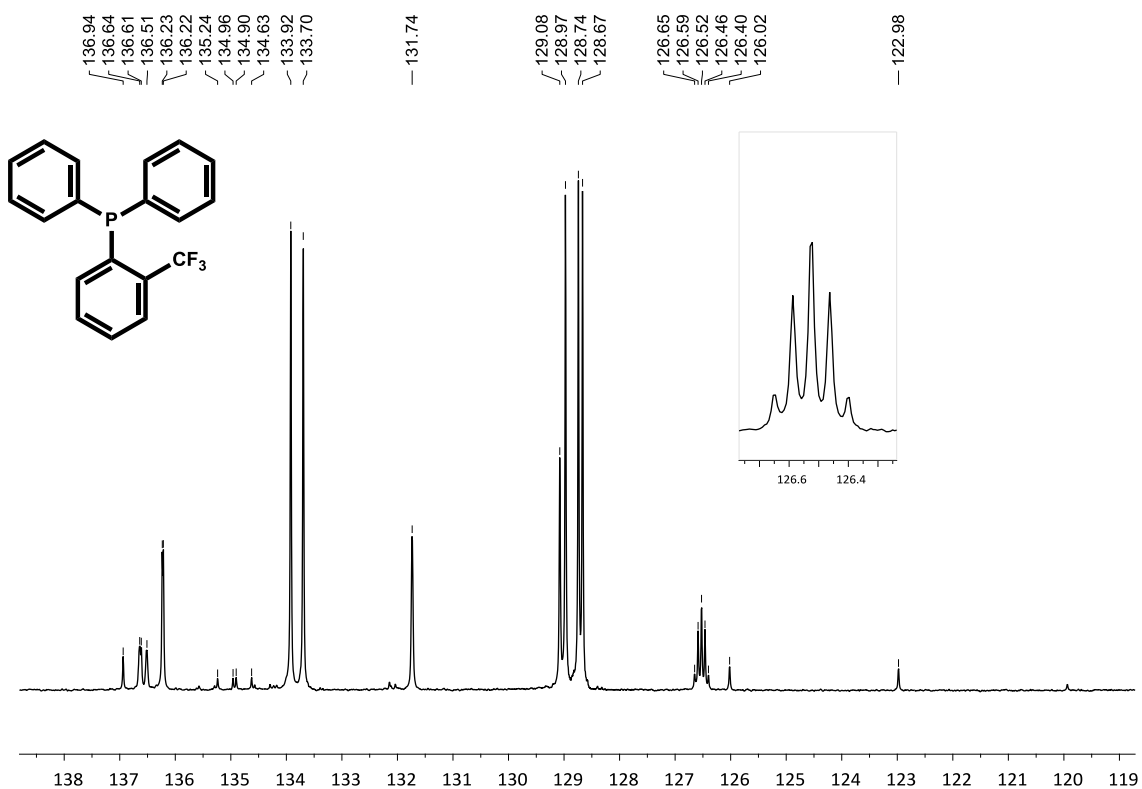


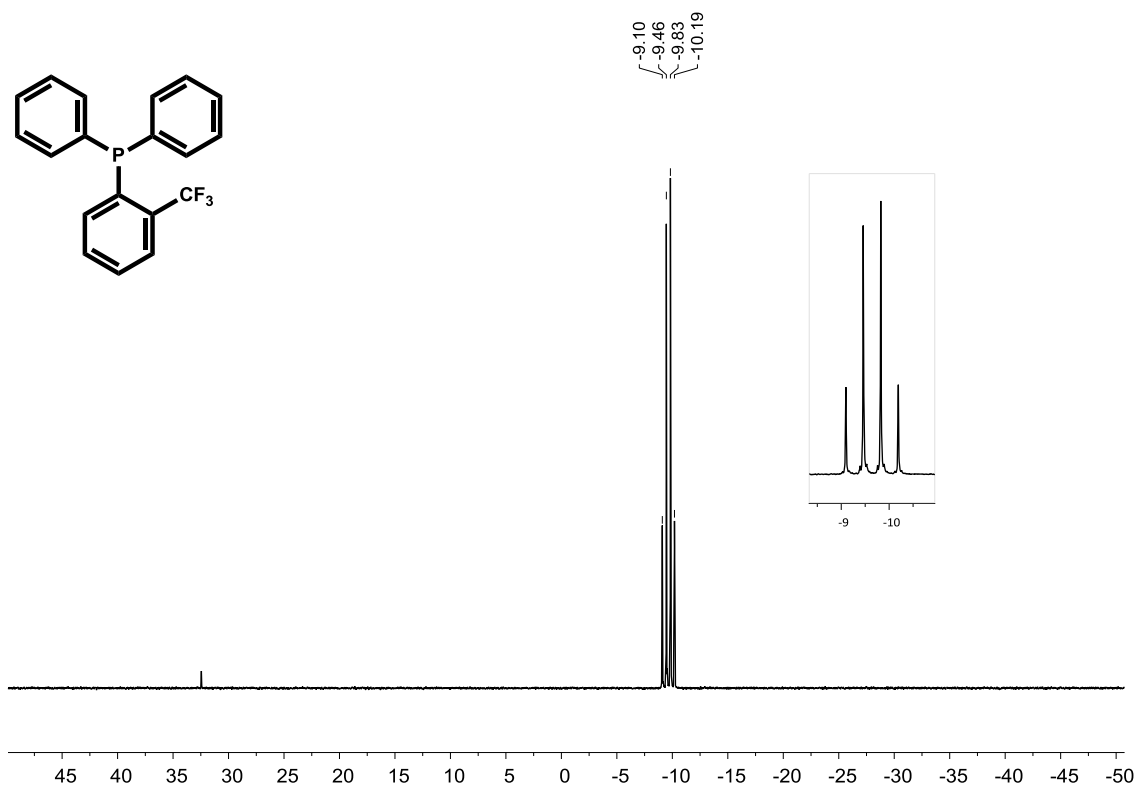
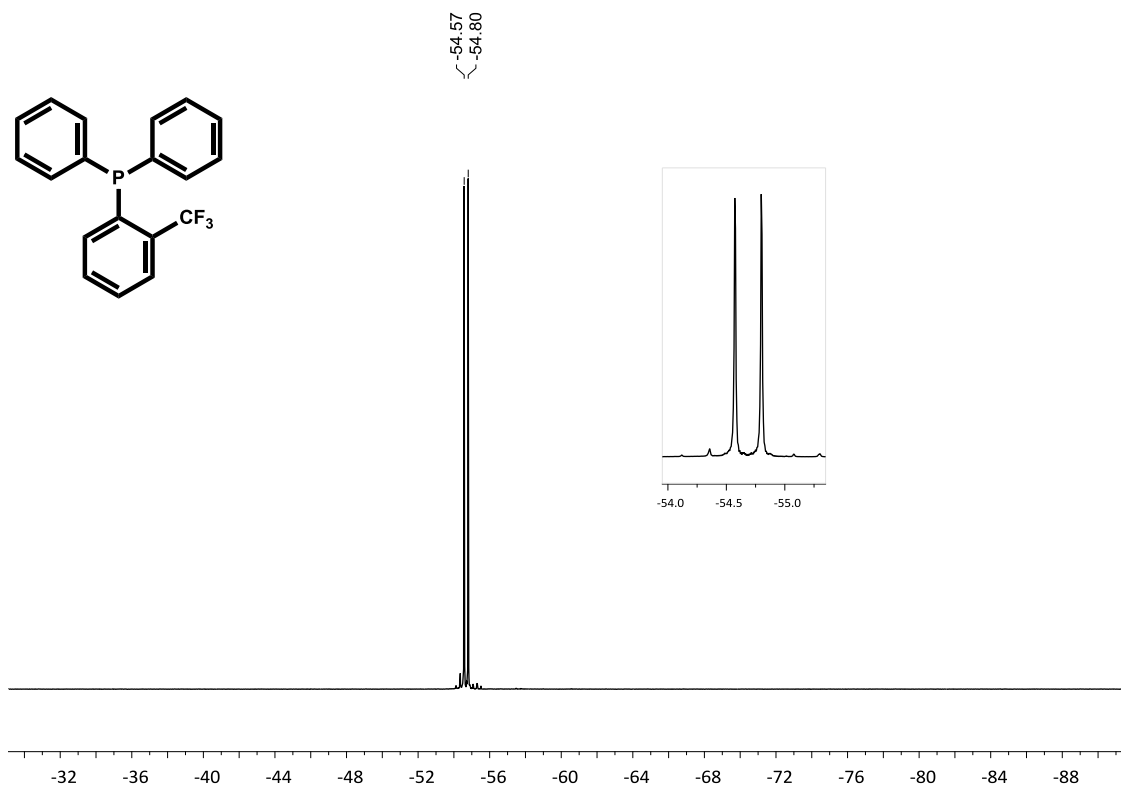
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN: 235.39 MHz,  $\text{CDCl}_3$

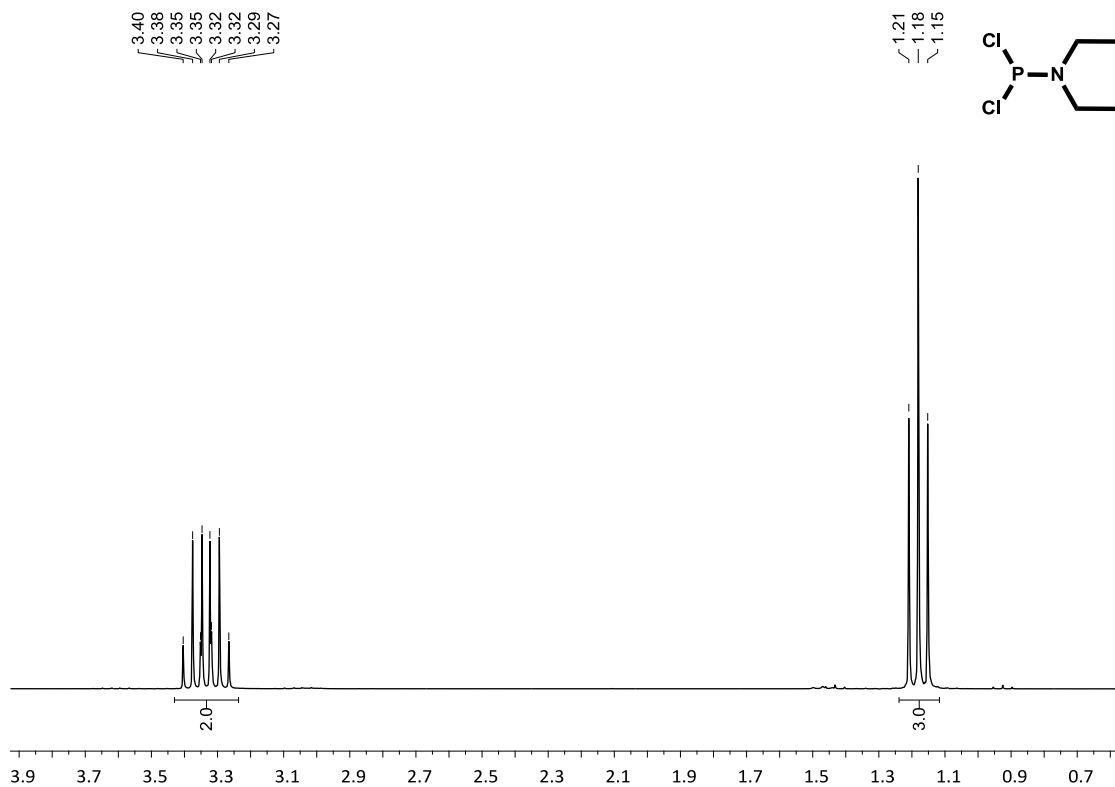
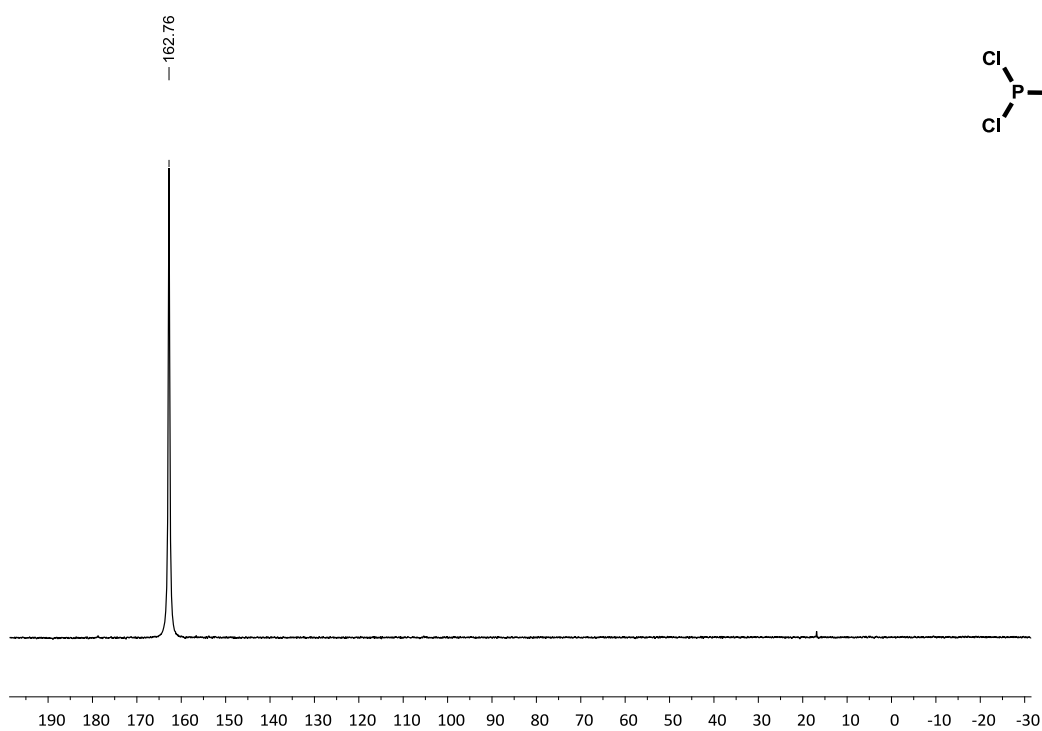


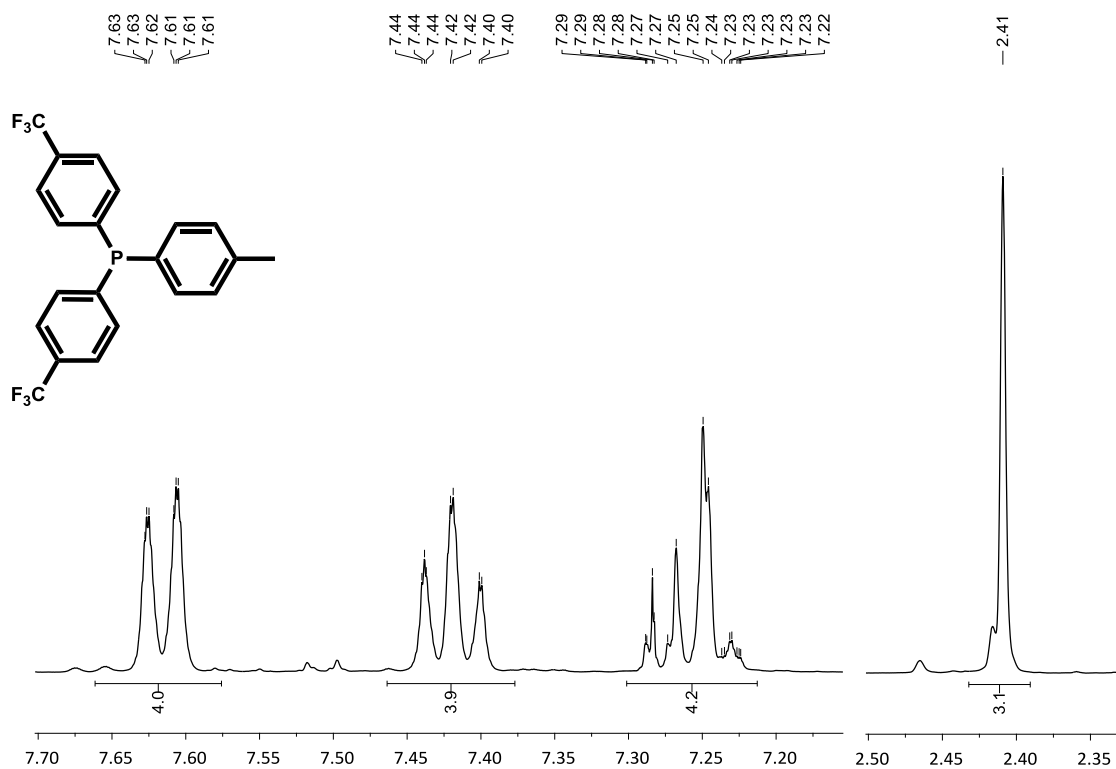
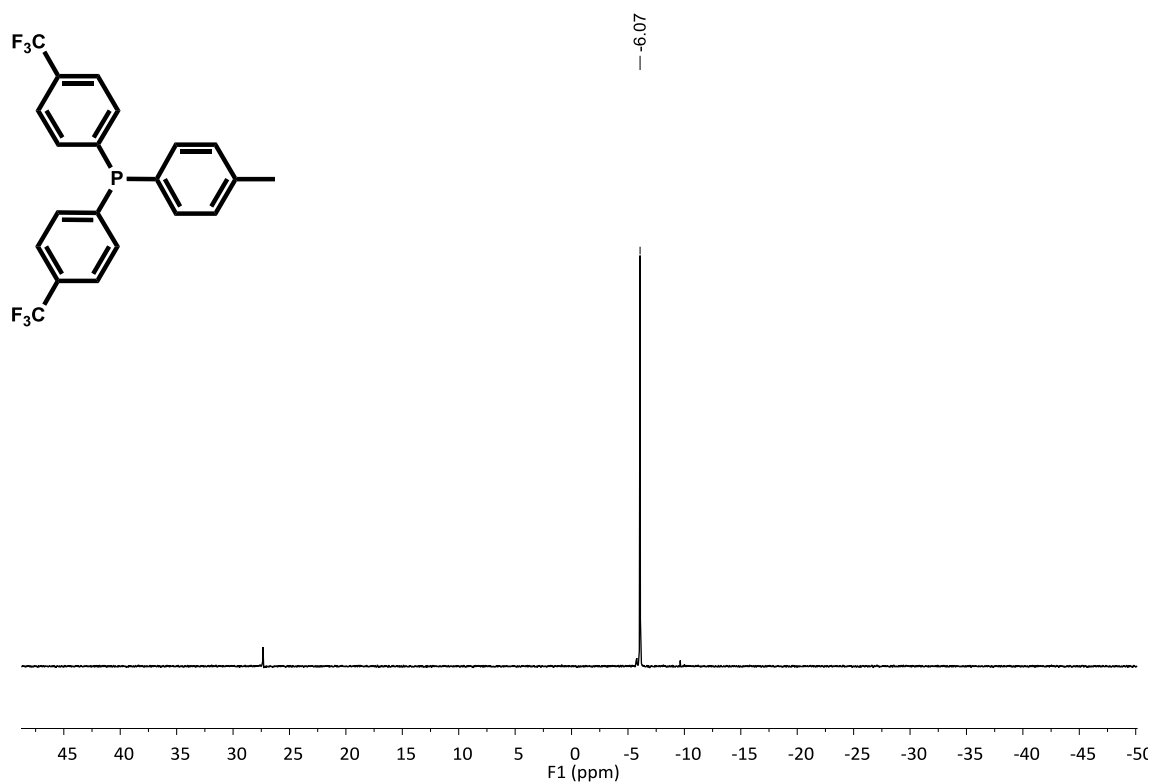
**(*p*-Trifluorometilfenil)difenilfosfina PPh<sub>2</sub>Ar<sup>PF</sup> (11)**<sup>1</sup>H RMN: 400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: 90.55 MHz, CDCl<sub>3</sub>

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 101.27 MHz,  $\text{CDCl}_3$  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN: 235.39 MHz,  $\text{CDCl}_3$ 

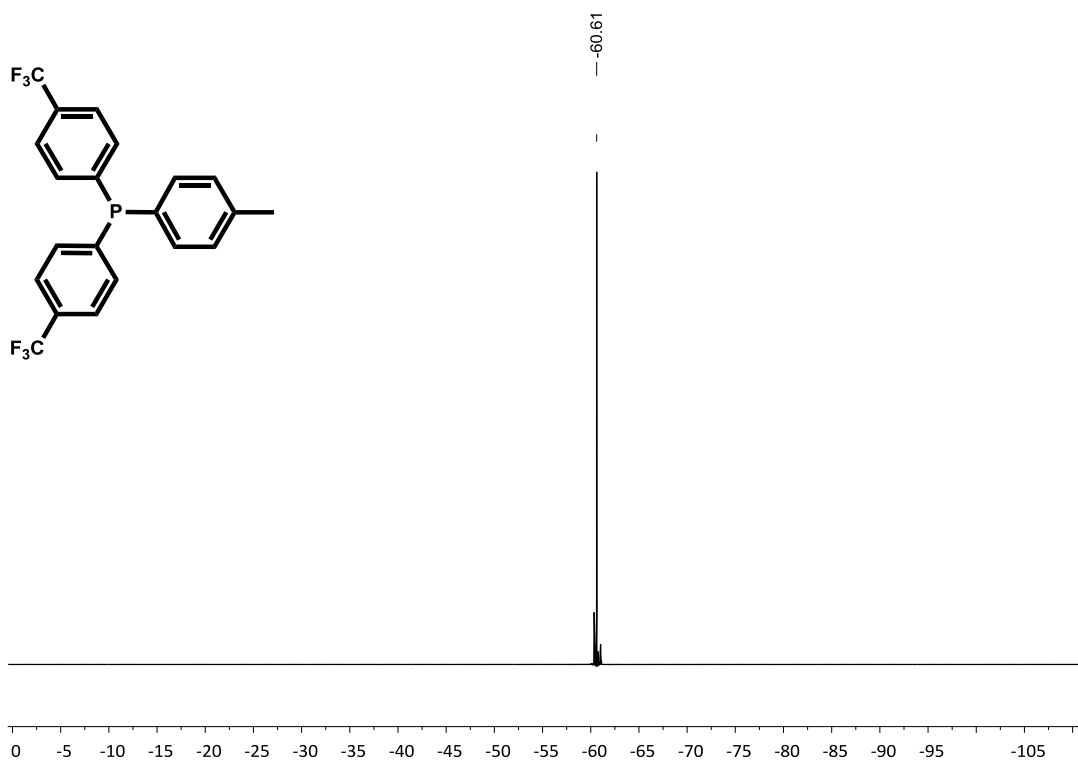
**(o-Trifluorometilfenil)difenilfosfina PPh<sub>2</sub>Ar<sup>oF</sup> (12)**<sup>1</sup>H RMN: 400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: 90.55 MHz, CDCl<sub>3</sub>

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 145.78 MHz,  $\text{CDCl}_3$  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN: 235.39 MHz,  $\text{CDCl}_3$ 

**Lligand *p*-tolil-*bis*(*p*-(trifluorometil)fenil)fosfina*****N,N*-Dietilaminodiclorofosfina** **$^1\text{H}$  RMN: 250.16 MHz,  $\text{CDCl}_3$**  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 101.27 MHz,  $\text{CDCl}_3$** 

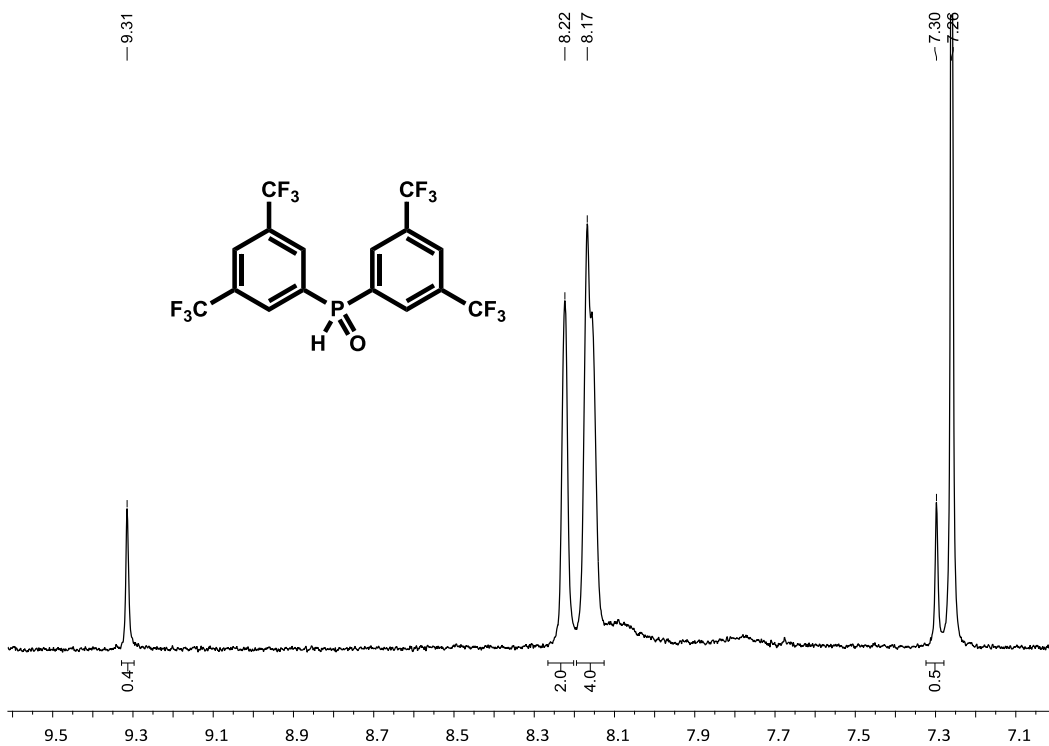
***p*-Tolil-bis(*p*-(trifluorometil)fenil)fosfina  $\text{PAR}_2^{\text{mF}}\text{Ar}^{\text{Me}}$  (22)** **$^1\text{H}$  RMN: 400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$**  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 145.78 MHz,  $\text{CDCl}_3$** 



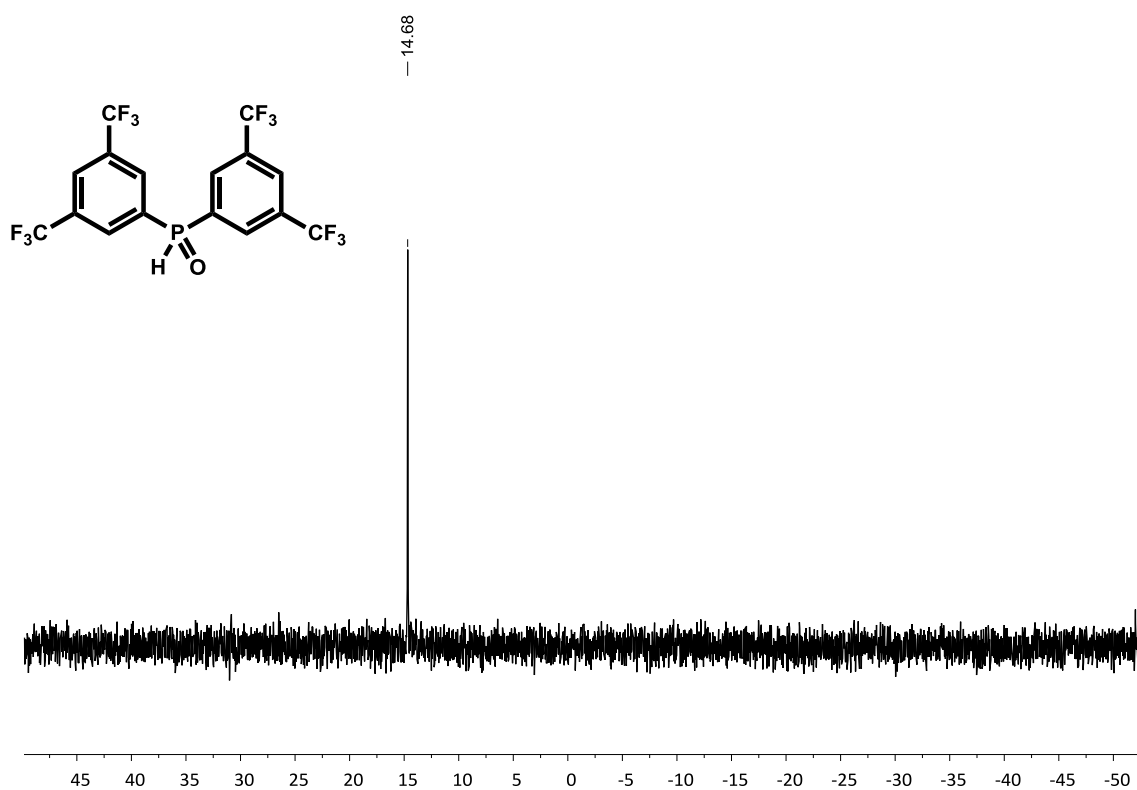
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN: 235.39 MHz,  $\text{CDCl}_3$ 

### Altres fosfines trifluorometilades

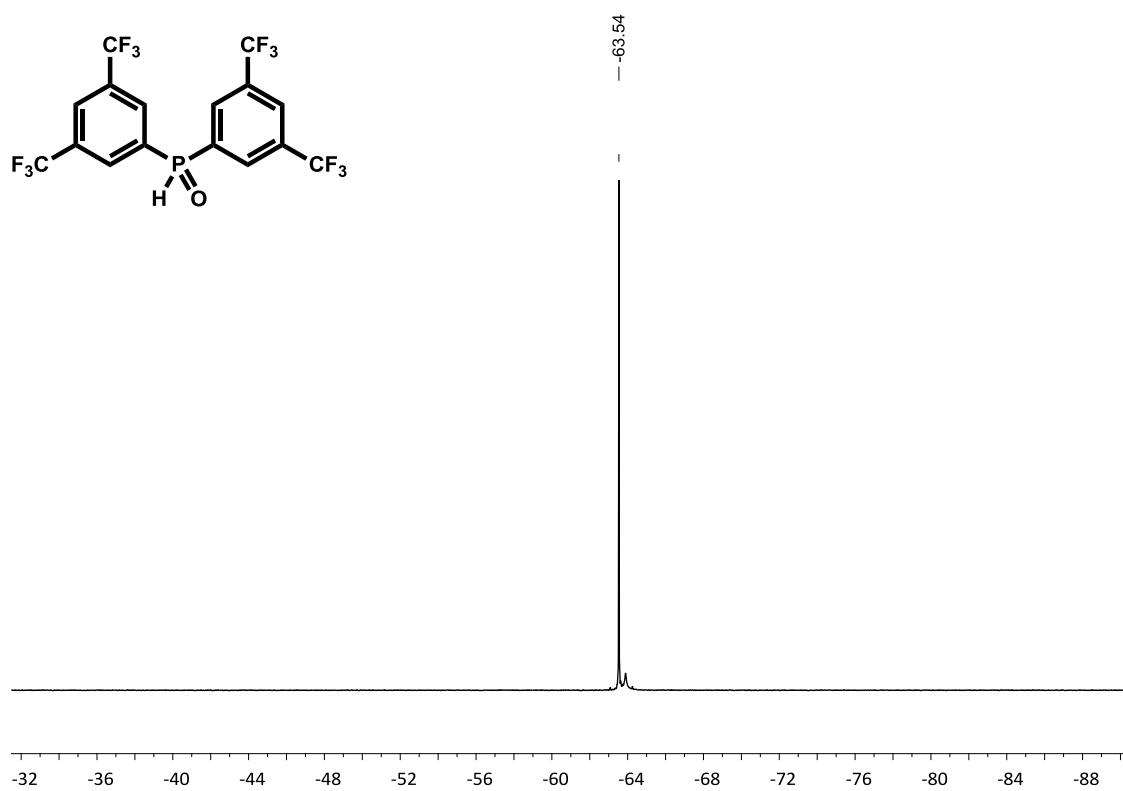
Òxid de la bis(bis(3,5-trifluorometil)fenil)fosfina  $\text{H}(\text{O})\text{PAr}_2^{m\text{F}}$  (7)

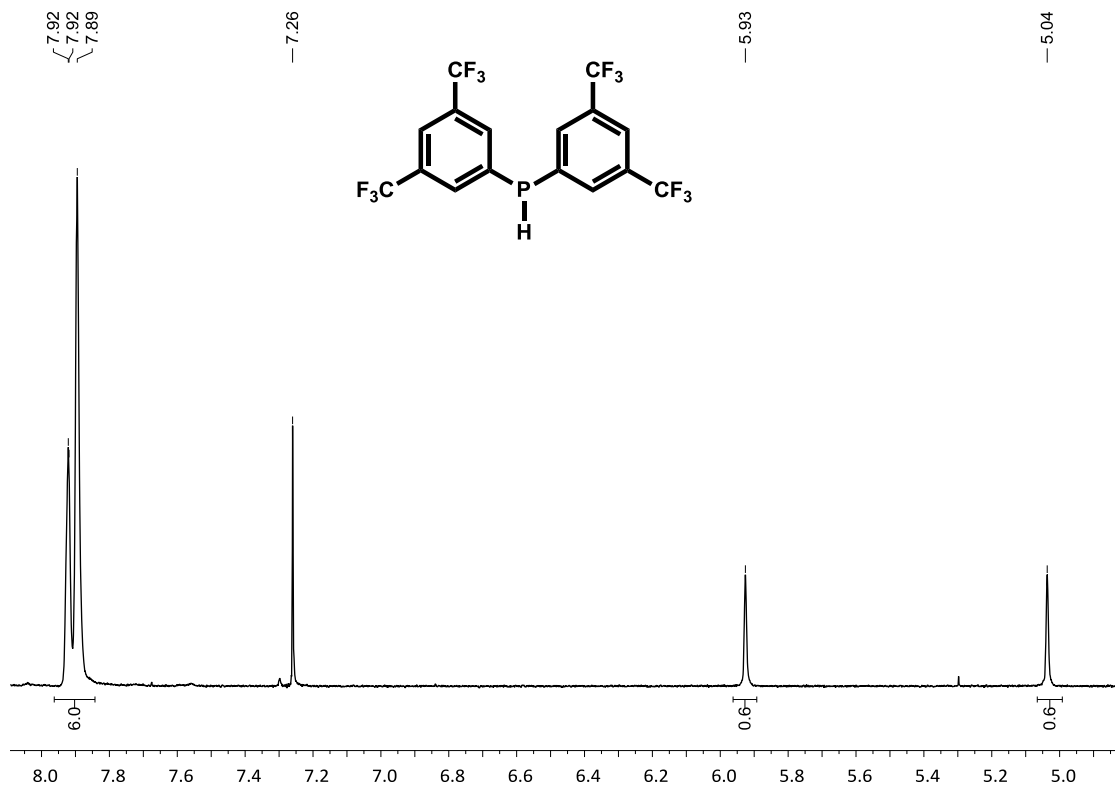
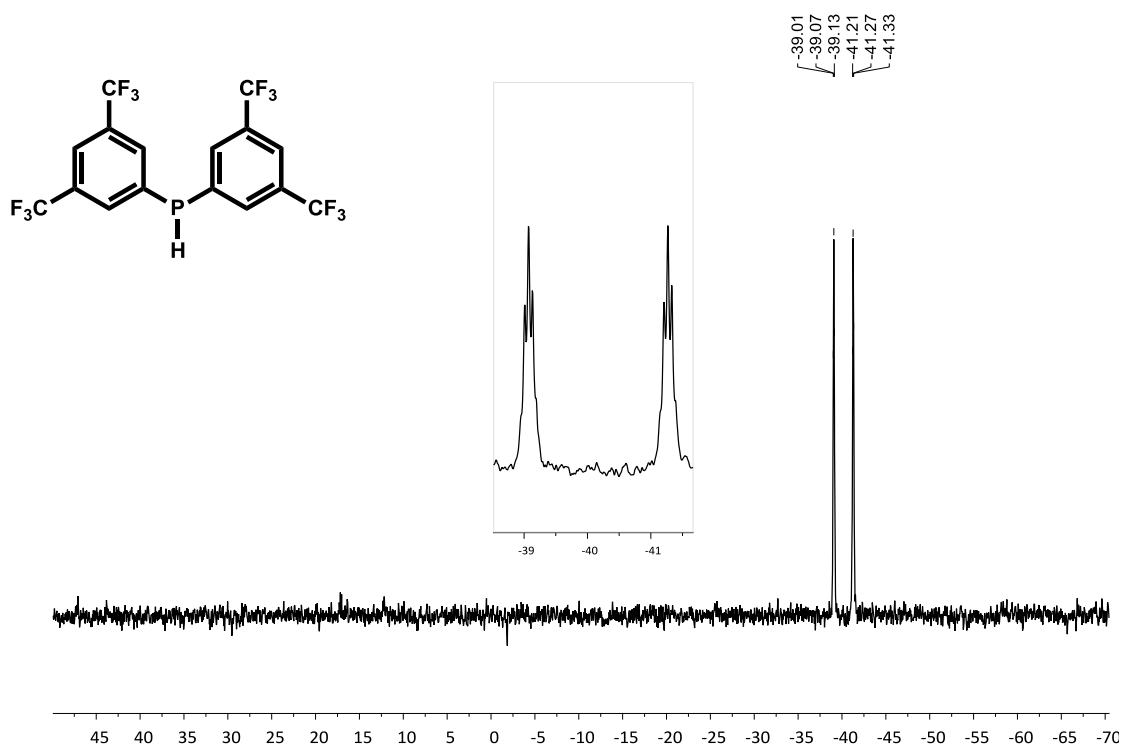
 $^1\text{H}$  RMN: 250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ 

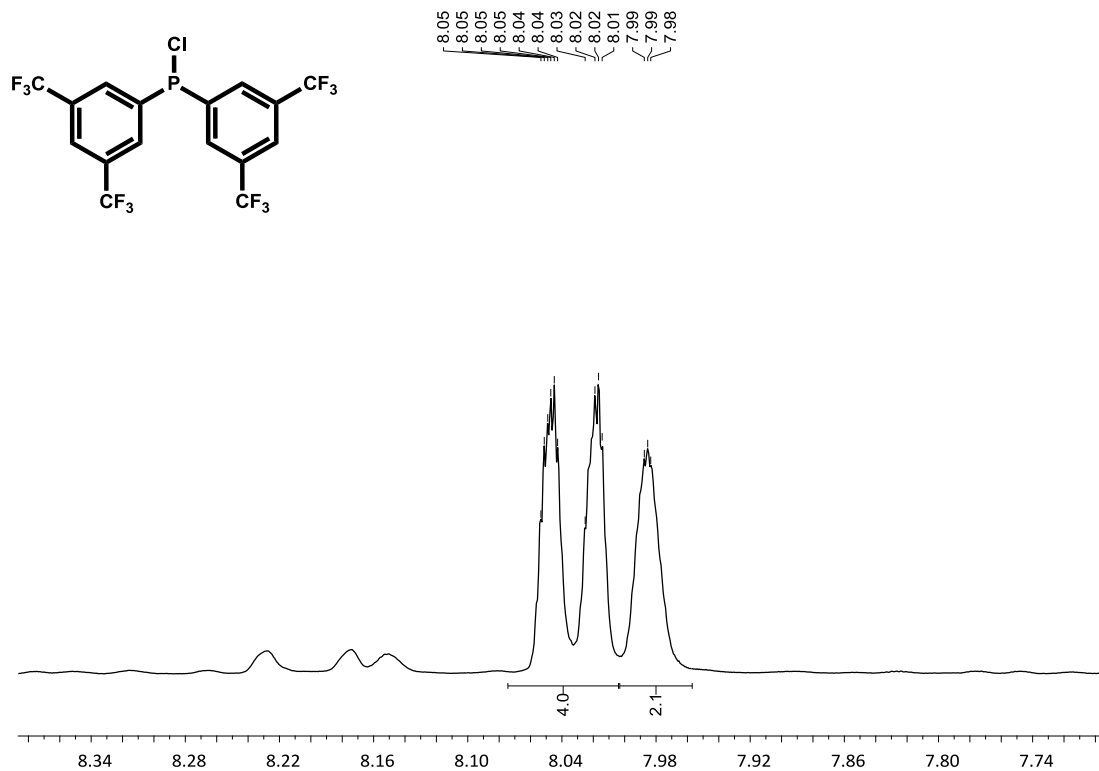
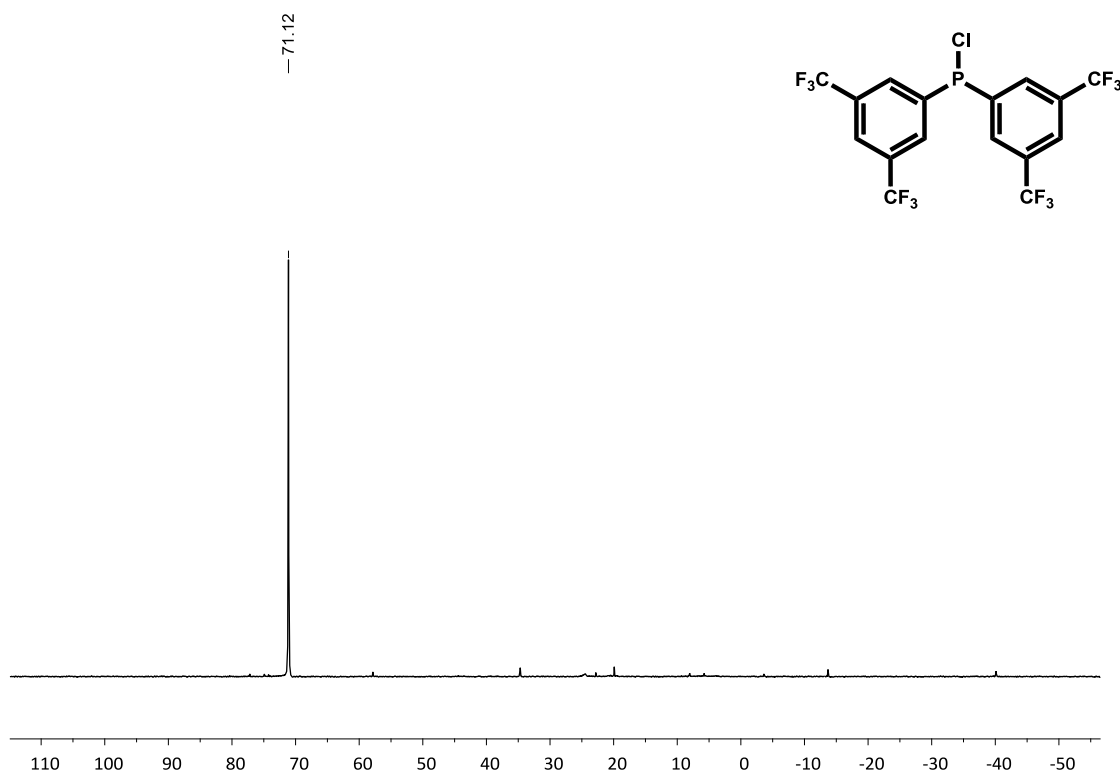
$^{31}\text{P}$  RMN  $\{^1\text{H}\}$ : 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$

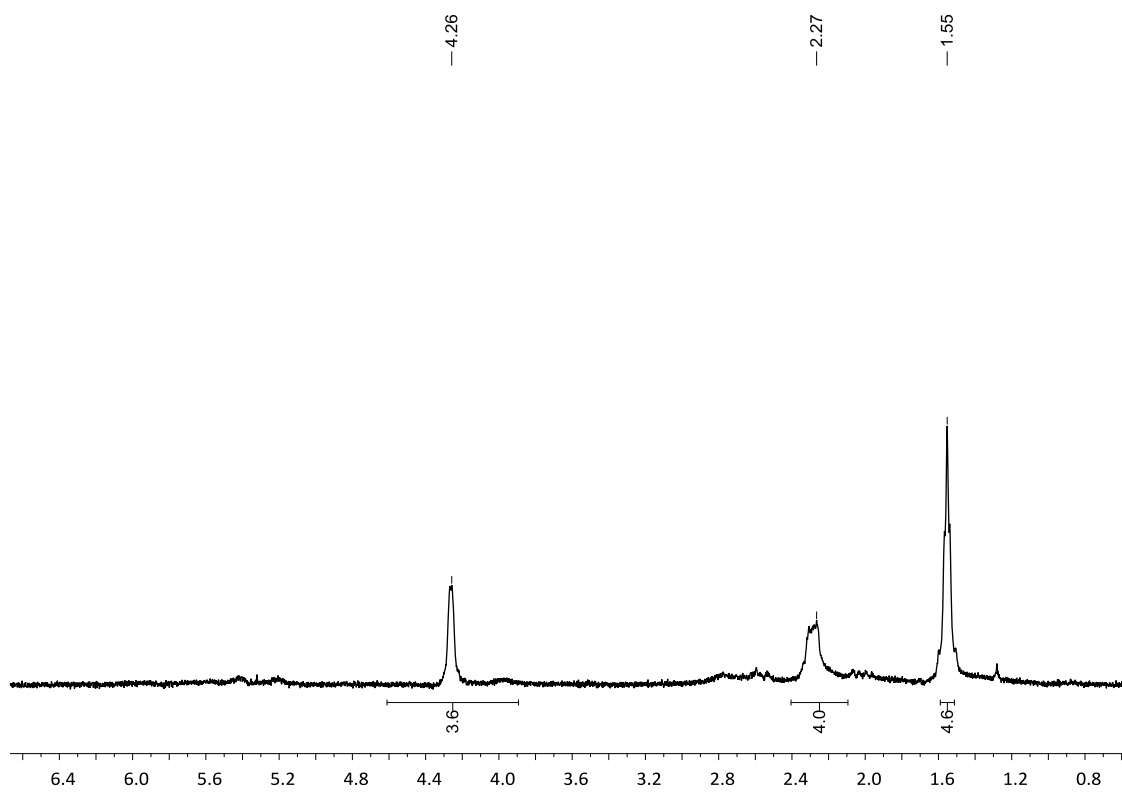


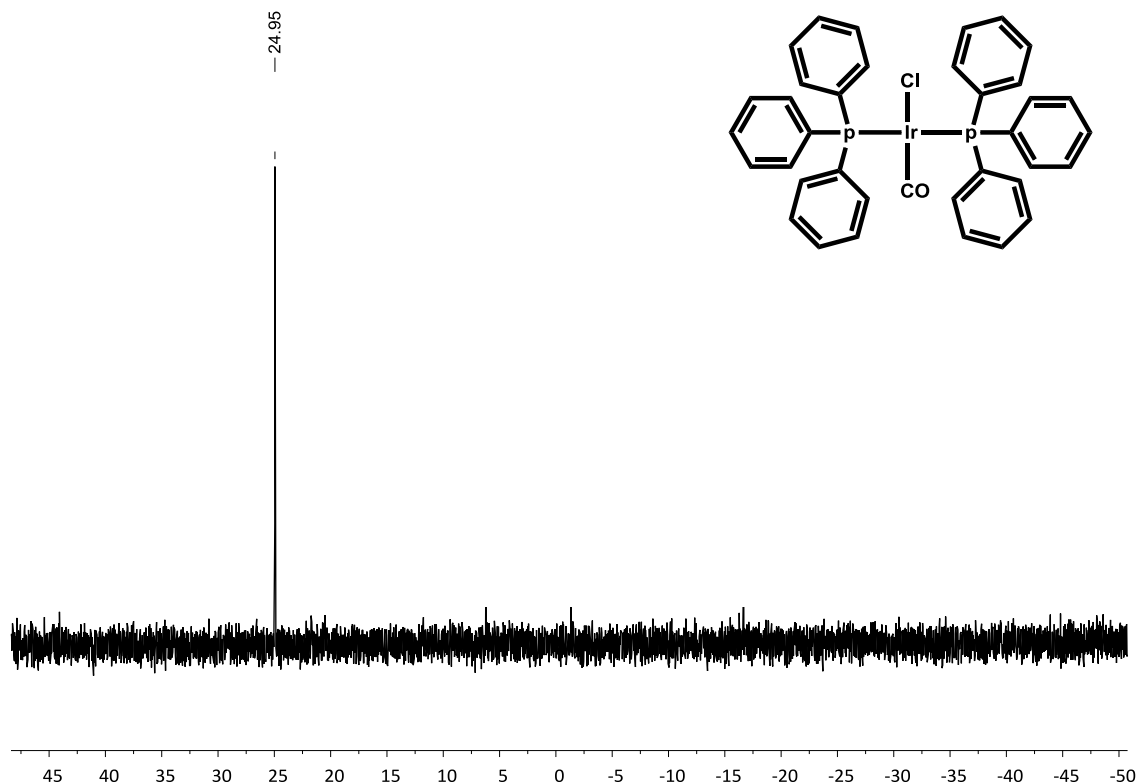
$^{19}\text{F}$  RMN  $\{^1\text{H}\}$ : 235 MHz,  $\text{CDCl}_3$



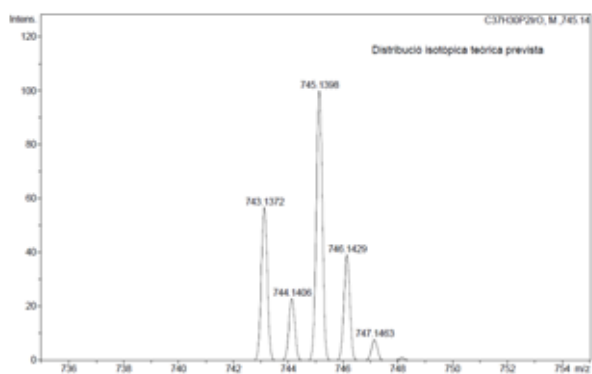
**Bis(bis(3,5-trifluorometil)fenil)fosfina HPA<sub>2</sub><sup>mF</sup> (8)**<sup>1</sup>H RMN: 250 MHz, CDCl<sub>3</sub><sup>31</sup>P RMN {<sup>1</sup>H}: 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>

**Bis(bis(3,5-trifluorometil)fenil)clorofosfina CIPAr<sub>2</sub><sup>mF</sup> (9)**<sup>1</sup>H RMN: 360 MHz, CDCl<sub>3</sub><sup>31</sup>P RMN {<sup>1</sup>H}: 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>

**A2. Complexos d'iridi tipus  $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{L})_2]$**  **$[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$**  **$^1\text{H}$  RMN: 250 MHz,  $\text{CDCl}_3$** 

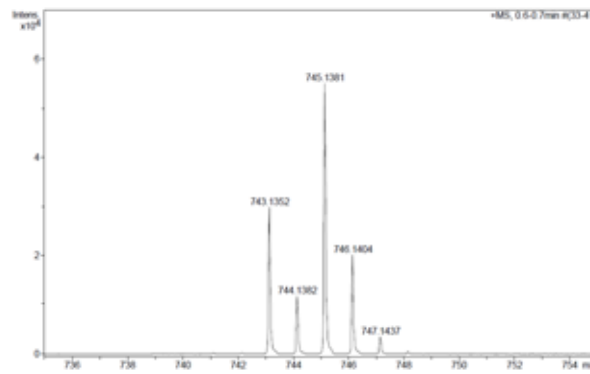
$[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 161.98 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ HRMS: ESI<sup>+</sup>  $m/z$ 

Distribució isotòpica prevista

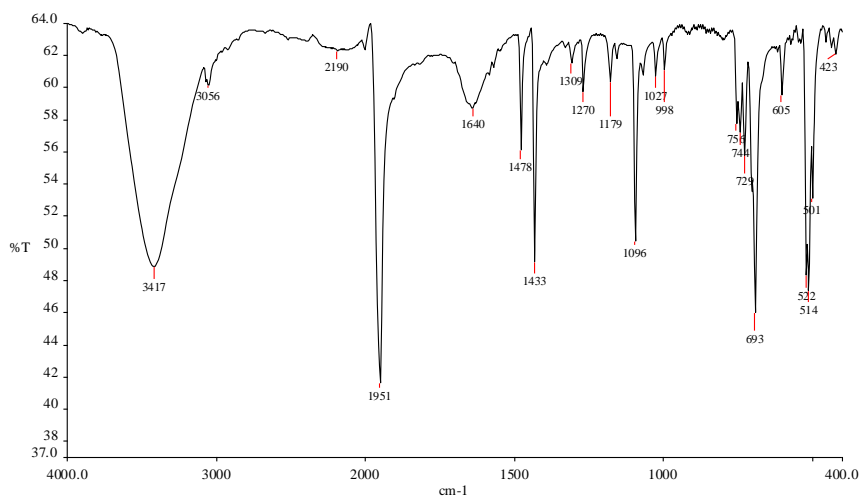
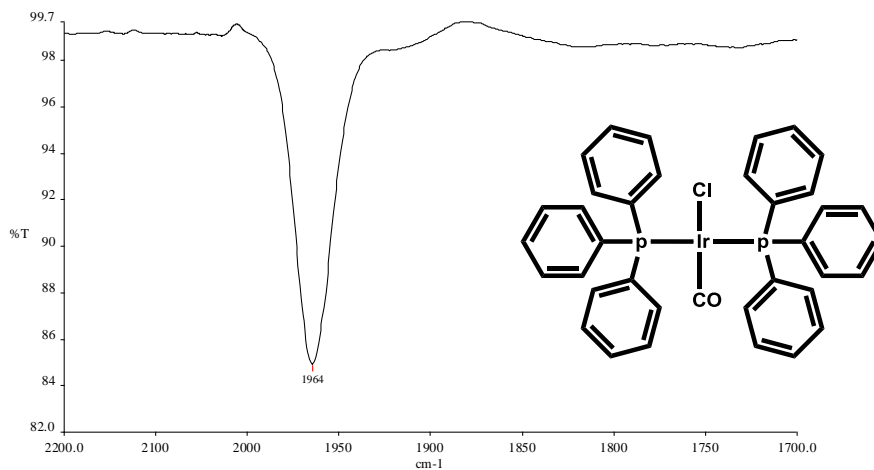
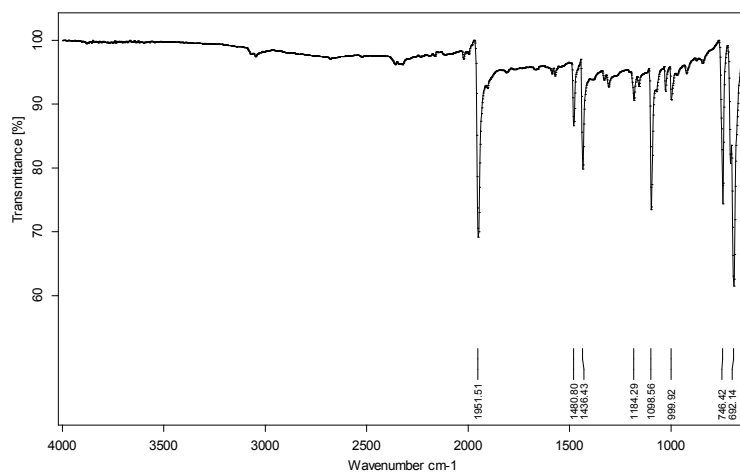


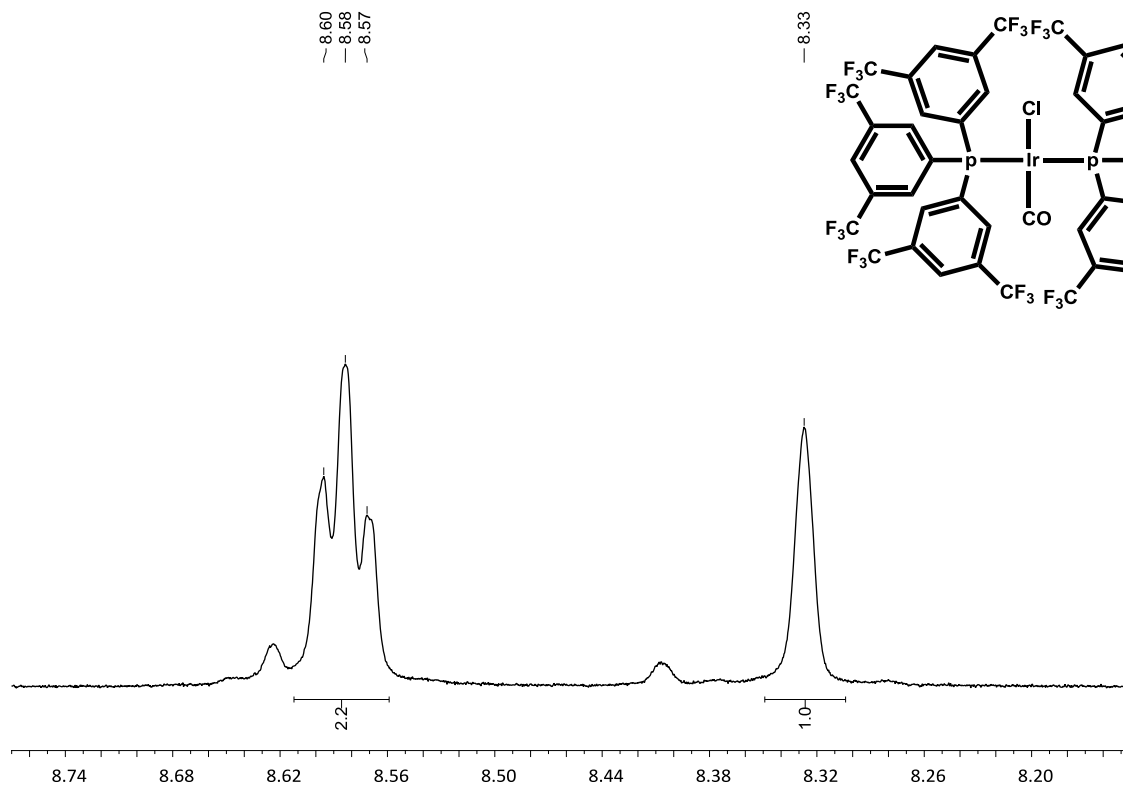
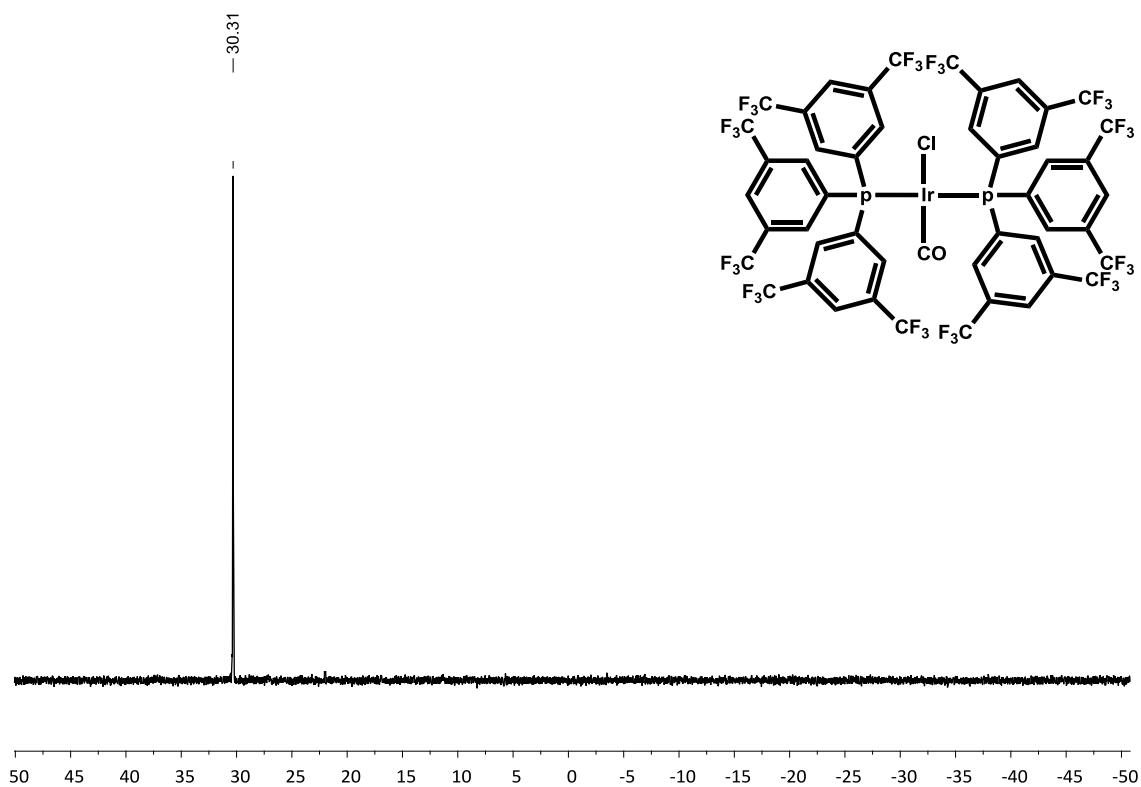
#	m/z	I	I%
1	743.1372	57	56.7
2	744.1406	23	22.9
3	745.1398	100	100.0
4	746.1429	39	39.1
5	747.1463	8	7.8
6	748.1496	1	1.0

Distribució isotòpica experimental

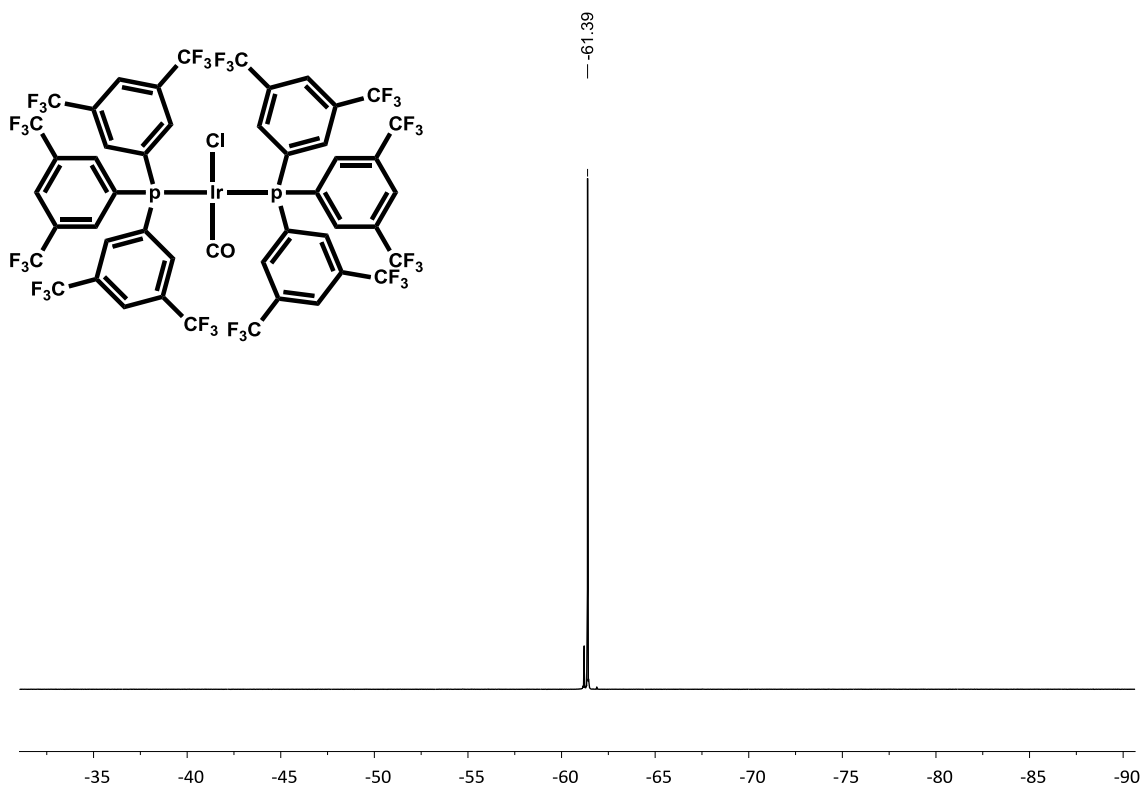


#	m/z	I	I%
1	743.1352	29901	54.2
2	744.1382	11707	21.2
3	745.1381	55143	100.0
4	746.1404	20096	36.4
5	746.1404	20093	36.4
6	747.1437	3598	6.5
7	748.1444	511	0.9
8	1516.2788	9013	16.3
9	1516.2788	9013	16.3

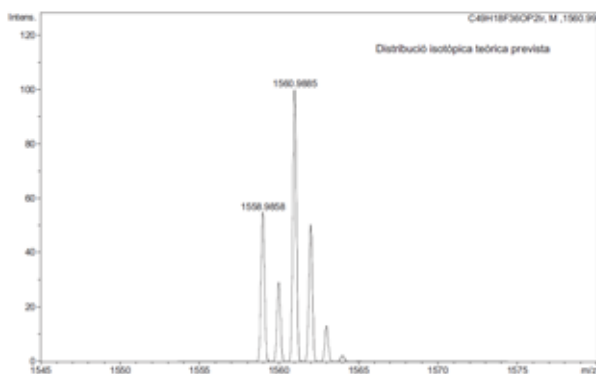
IR (KCl):  $\text{cm}^{-1}$ IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{cm}^{-1}$ IR (ATR):  $\text{cm}^{-1}$ 


 $^1\text{H RMN: 400.13 MHz, } (\text{CD}_3)_2\text{CO}$ 

 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} \text{RMN: 161.98 MHz, } (\text{CD}_3)_2\text{CO}$ 




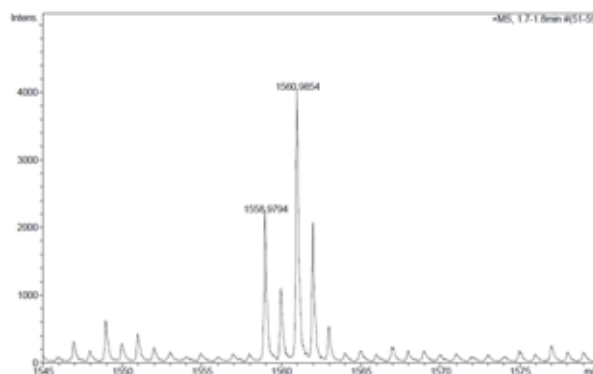
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN: 376.50 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ HRMS: ESI<sup>+</sup>  $m/z$ 

Distribució isotòpica prevista

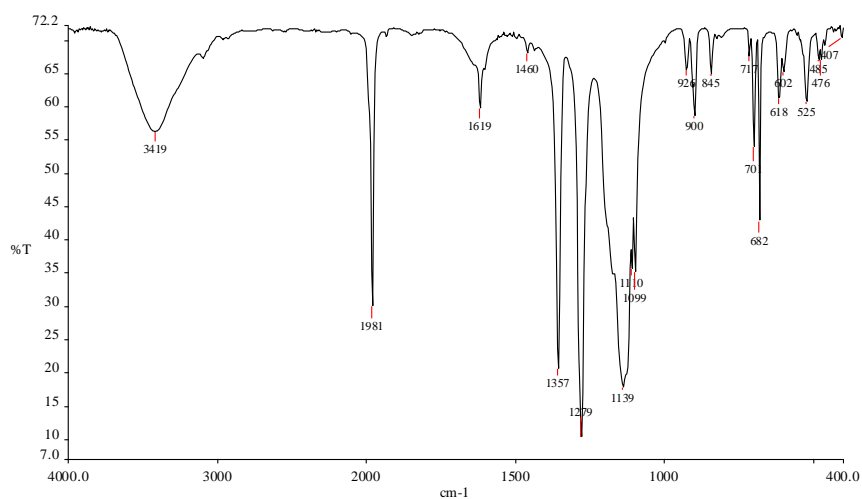
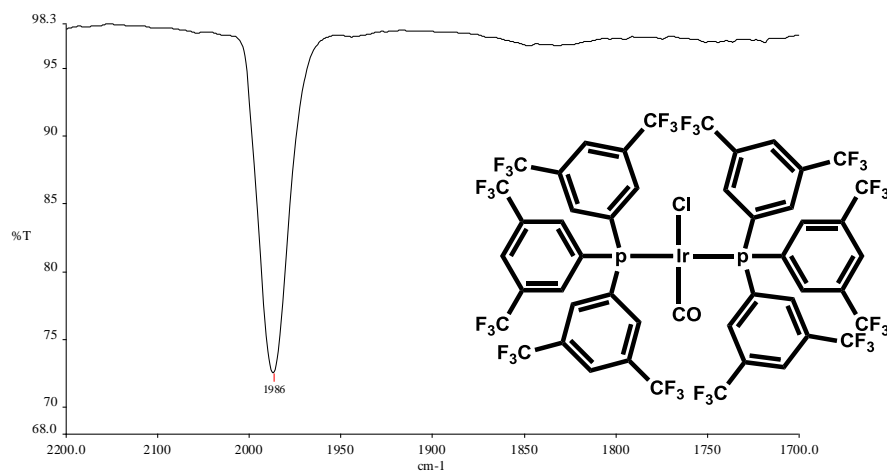
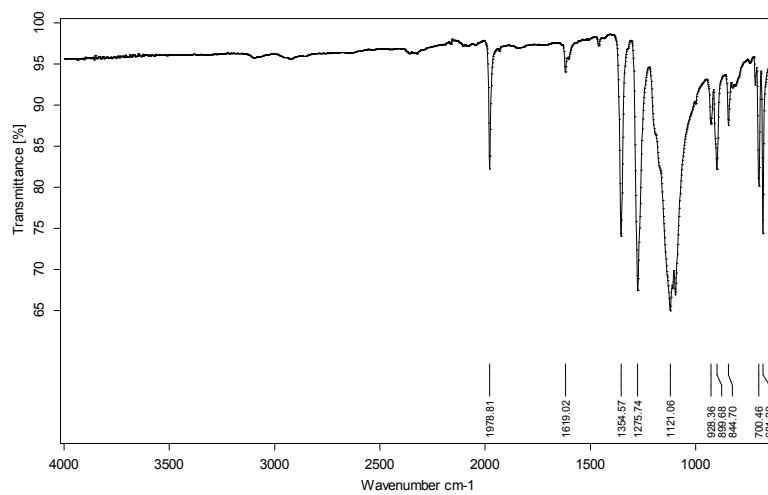


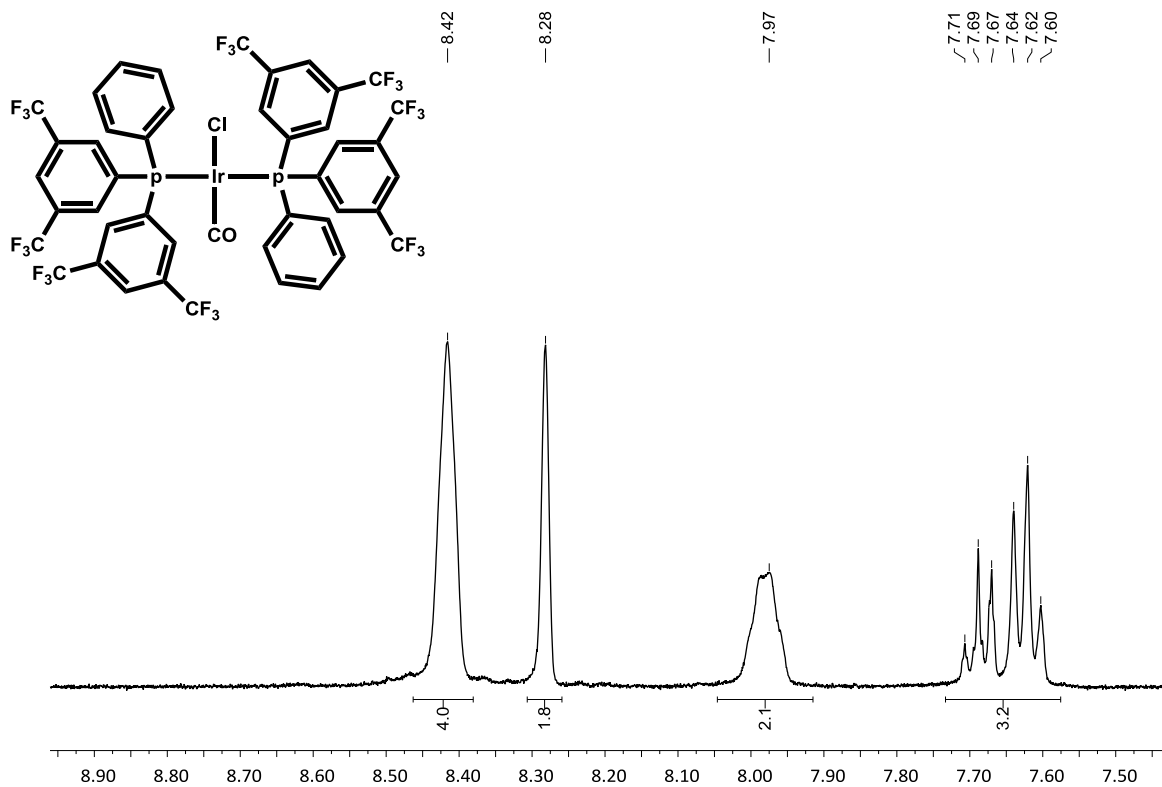
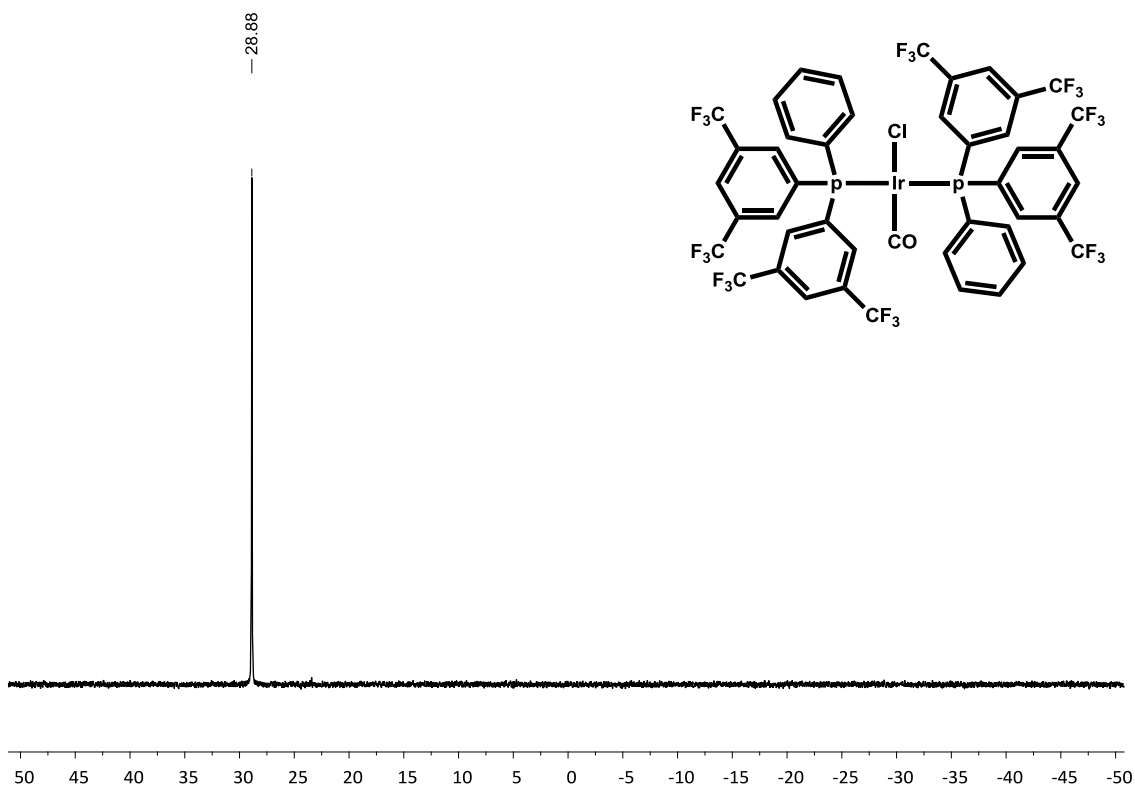
#	$m/z$	I	I%
1	1558.9858	55	54.9
2	1559.9892	29	29.2
3	1560.9885	100	100.0
4	1561.9916	50	50.4
5	1562.9949	13	13.2
6	1563.9982	2	2.3
7	1565.0016	0	0.3

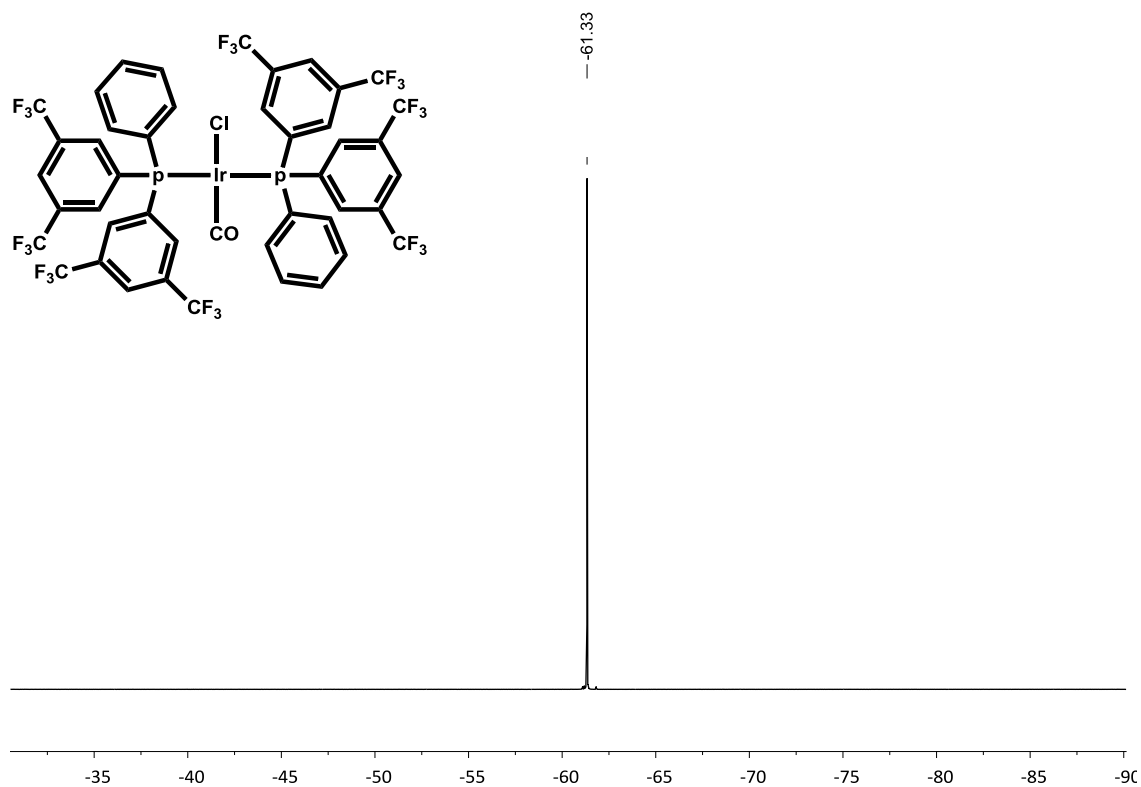
Distribució isotòpica experimental



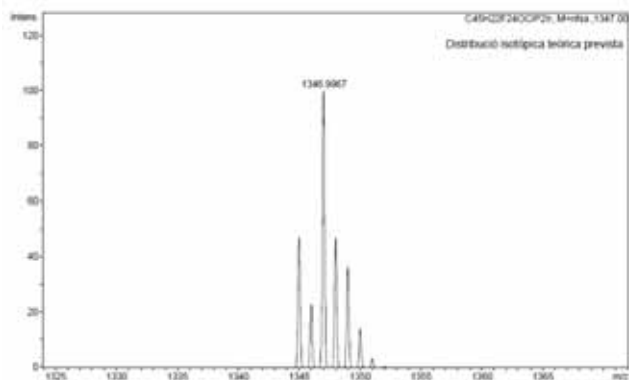
#	$m/z$	I	I%
1	1558.9794	2192	54.8
2	1559.9831	1053	26.3
3	1560.9854	4000	100.0
4	1561.9853	2021	50.5
5	1562.9906	484	12.1

IR (KCl):  $\text{cm}^{-1}$ IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{cm}^{-1}$ IR (ATR):  $\text{cm}^{-1}$ 

$[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPhAr}_2^{\text{mF}})_2]$  $^1\text{H}$  RMN: 400.13 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 161.98 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ 

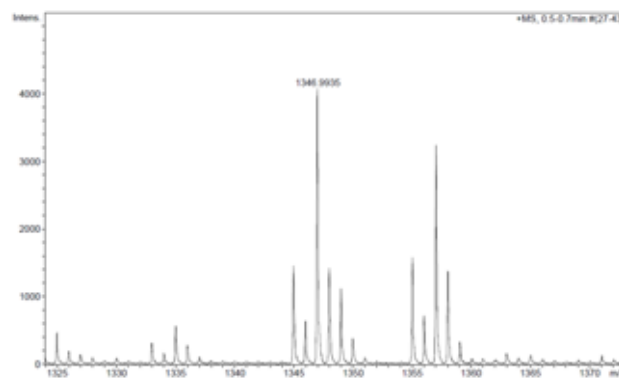
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN: 376.50 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ HRMS:  $\text{ESI}^+$   $m/z$ 

Distribució isotòpica prevista

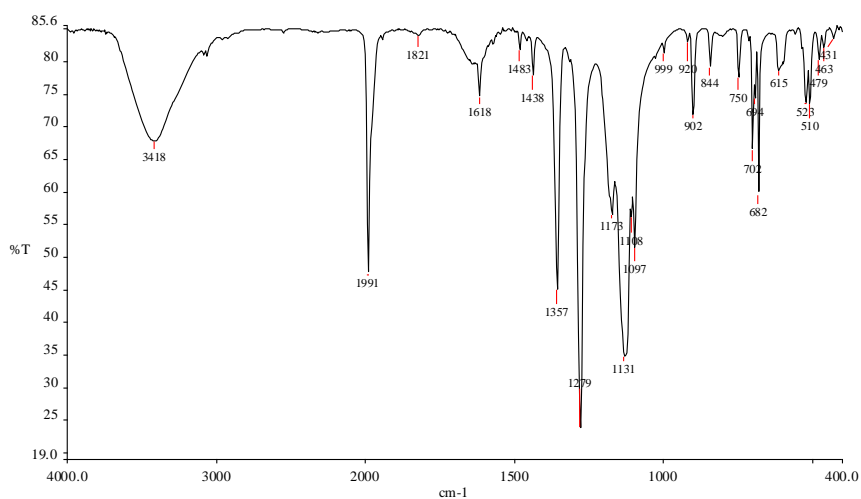
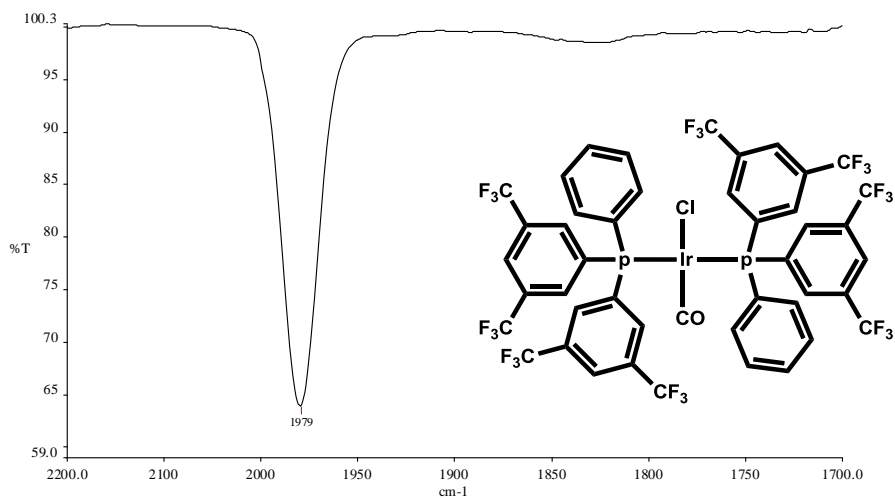
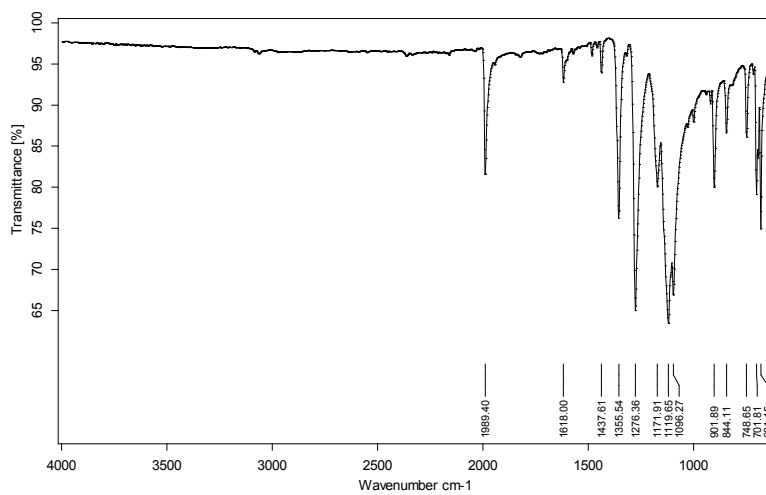


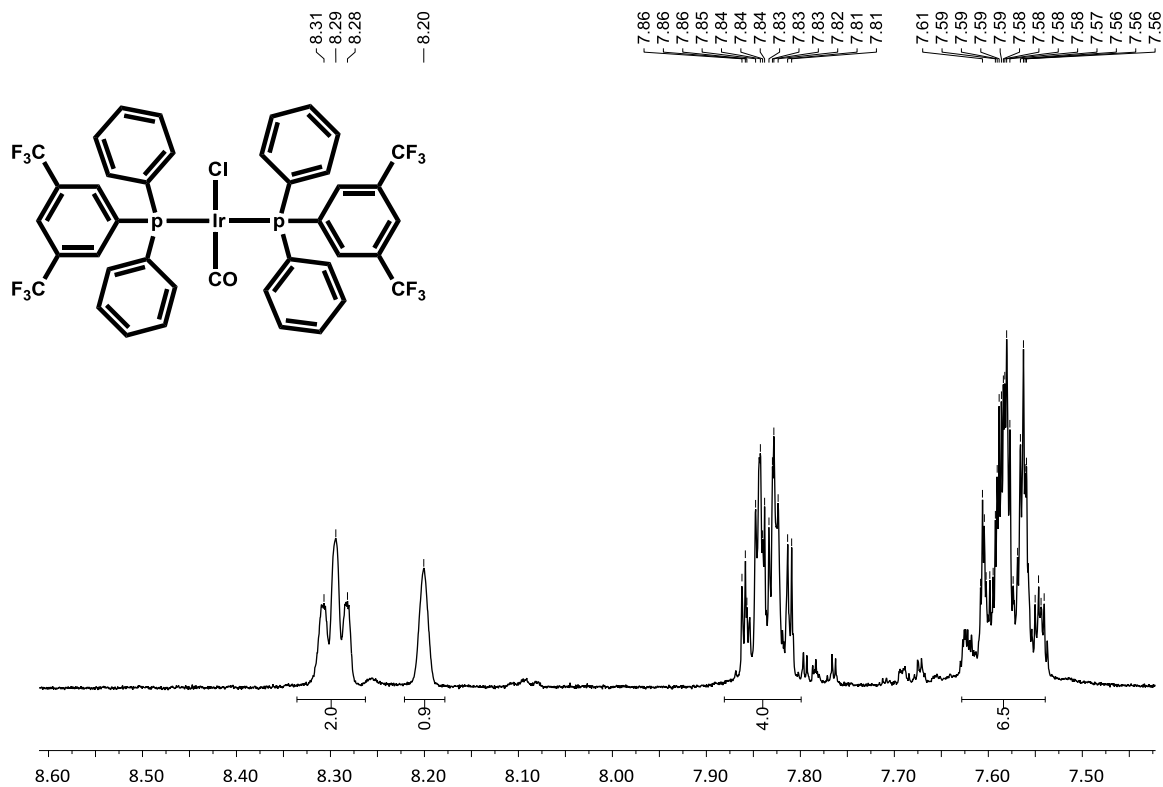
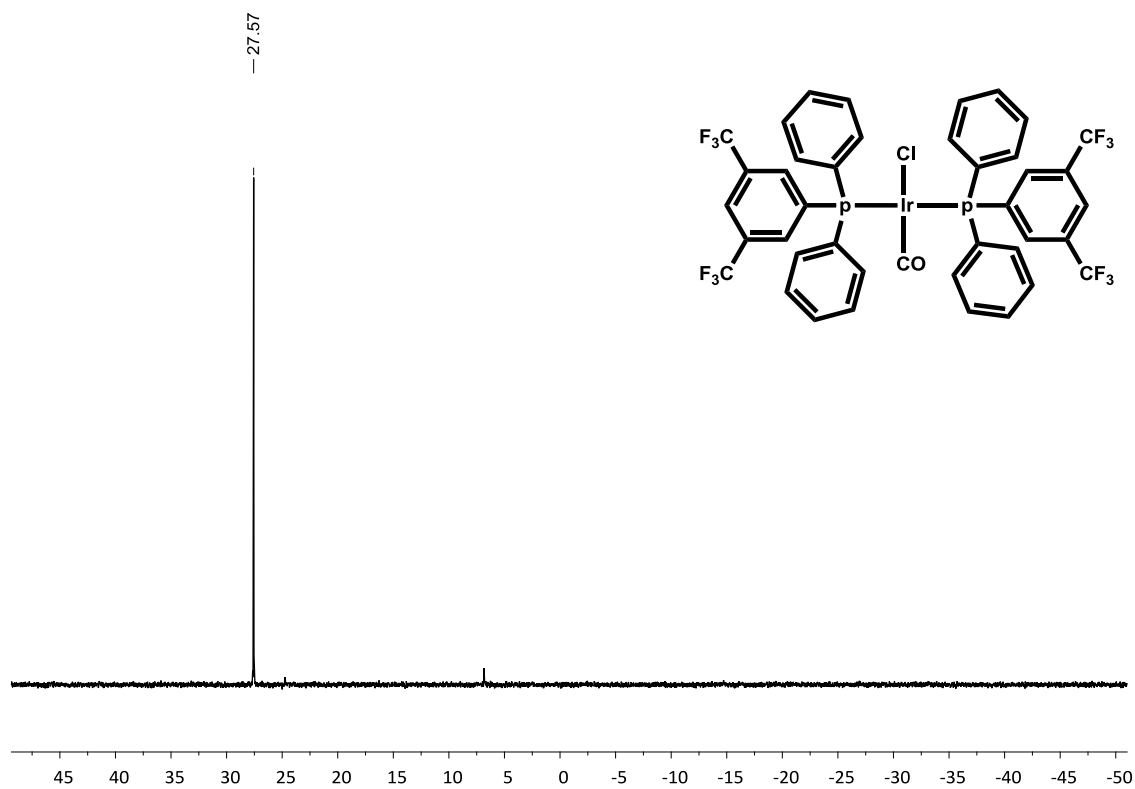
#	$m/z$	I	I%
1	1344.9949	47	47.2
2	1345.9983	23	23.1
3	1346.9967	100	100.0
4	1348.0005	47	47.1
5	1348.9947	37	36.7
6	1349.9977	14	14.2
7	1351.0010	3	3.2
8	1352.0044	0	0.5

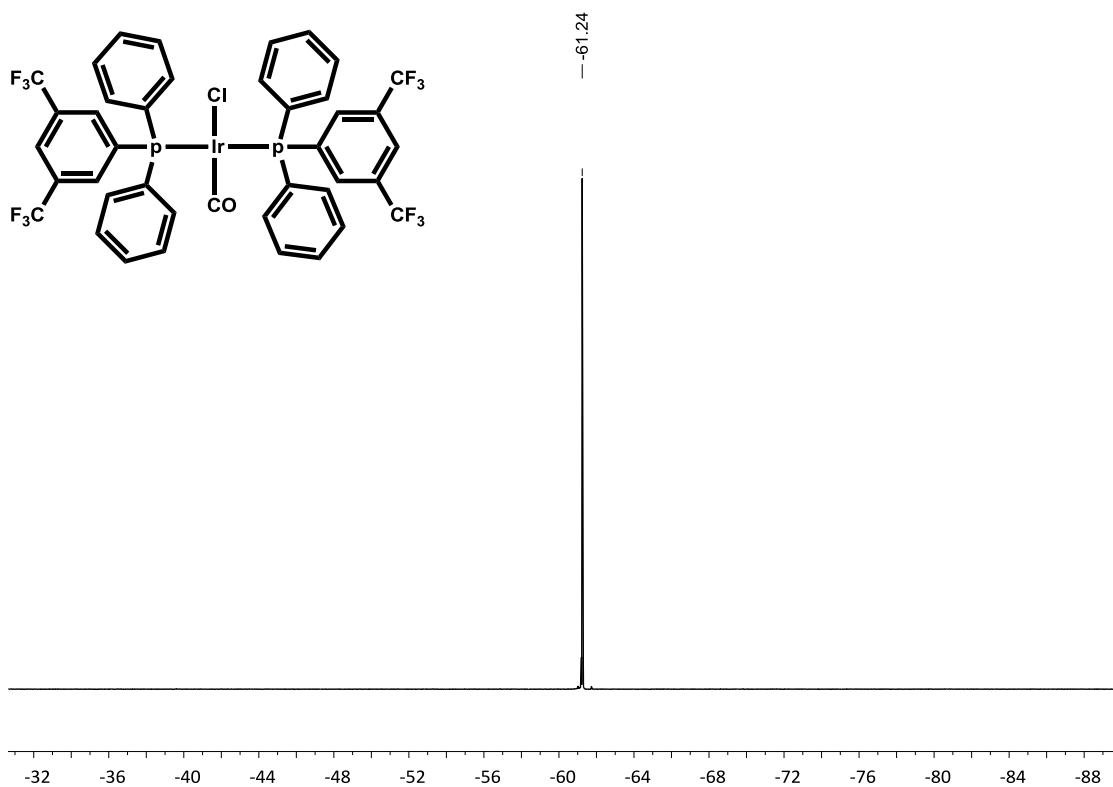
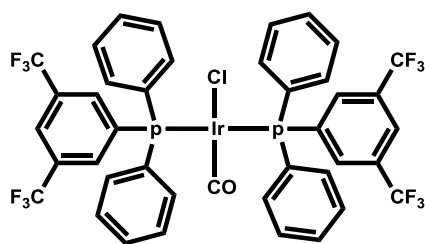
Distribució isotòpica experimental



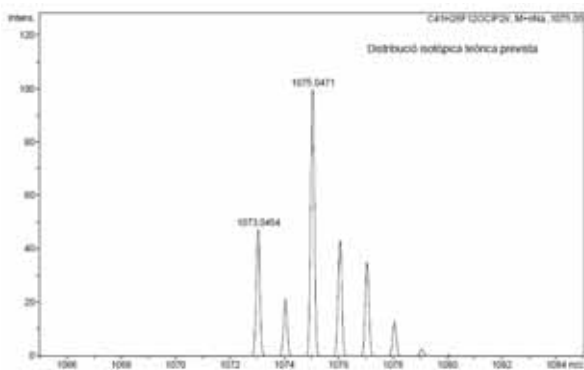
#	$m/z$	I	I%
1	1344.9880	1458	35.8
2	1345.9941	647	15.9
3	1346.9935	4074	100.0
4	1347.9960	1429	35.1
5	1348.9942	1100	27.0
6	1349.9926	373	9.2
7	1351.0089	83	2.0

IR (KCl):  $\text{cm}^{-1}$ IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{cm}^{-1}$ IR (ATR):  $\text{cm}^{-1}$ 


 $^1\text{H RMN: 400.13 MHz, (CD}_3)_2\text{CO}$ 

 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} \text{RMN: 161.98 MHz, (CD}_3)_2\text{CO}$ 


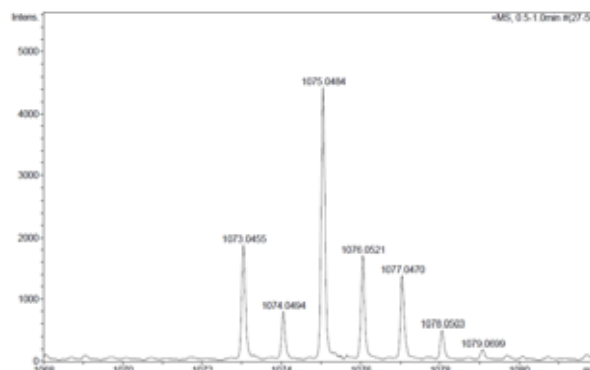
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN: 376.50 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ HRMS: ESI<sup>+</sup>  $m/z$ 

Distribució isotòpica prevista

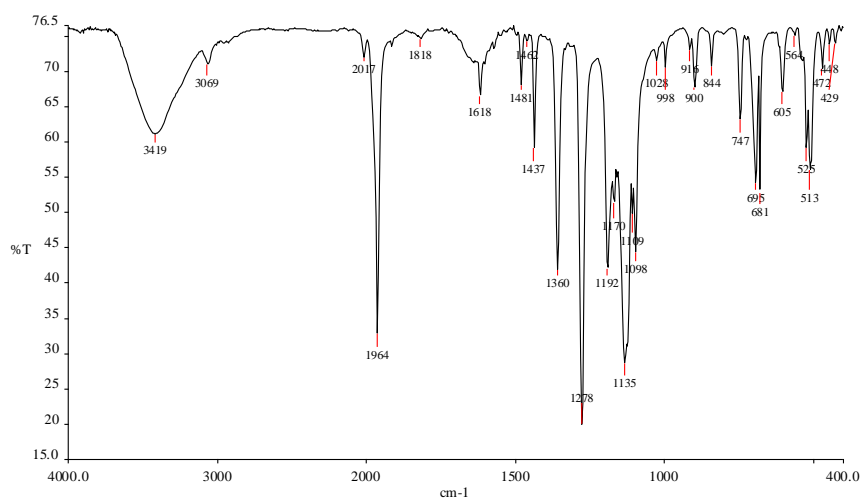
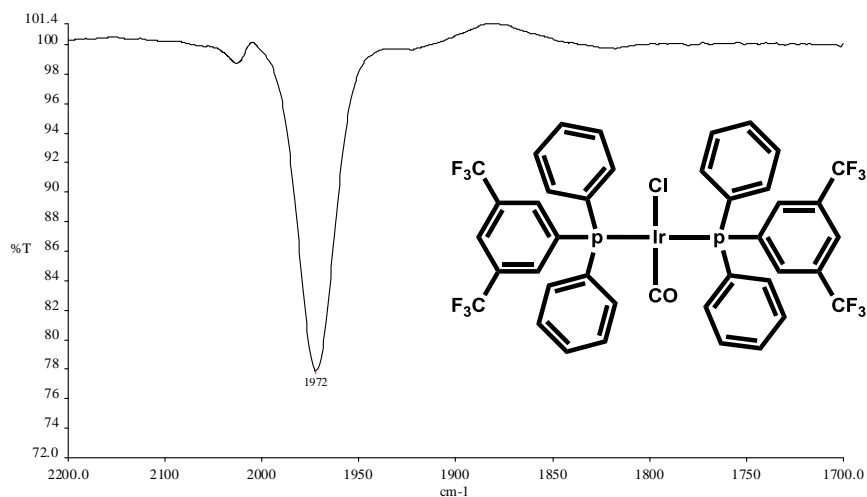
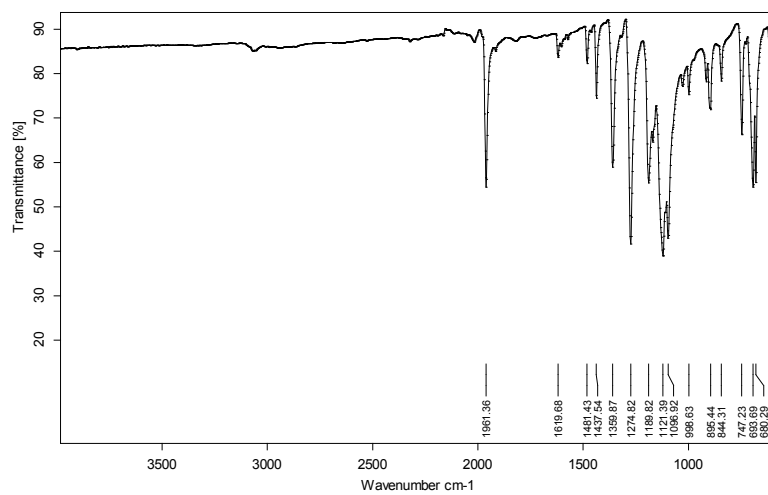


#	$m/z$	I	I%
1	1073.0454	48	47.6
2	1074.0487	21	21.3
3	1075.0471	100	100.0
4	1076.0510	43	43.2
5	1077.0451	35	35.1
6	1078.0482	13	12.8
7	1079.0515	3	2.7

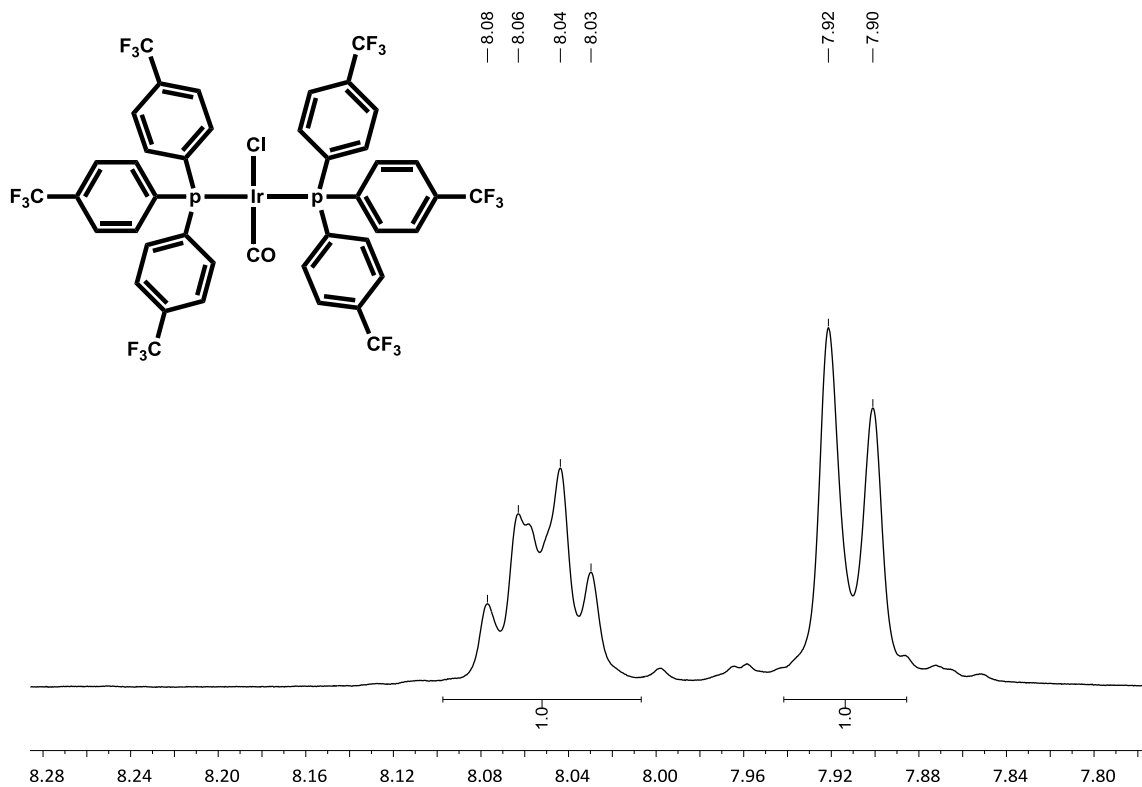
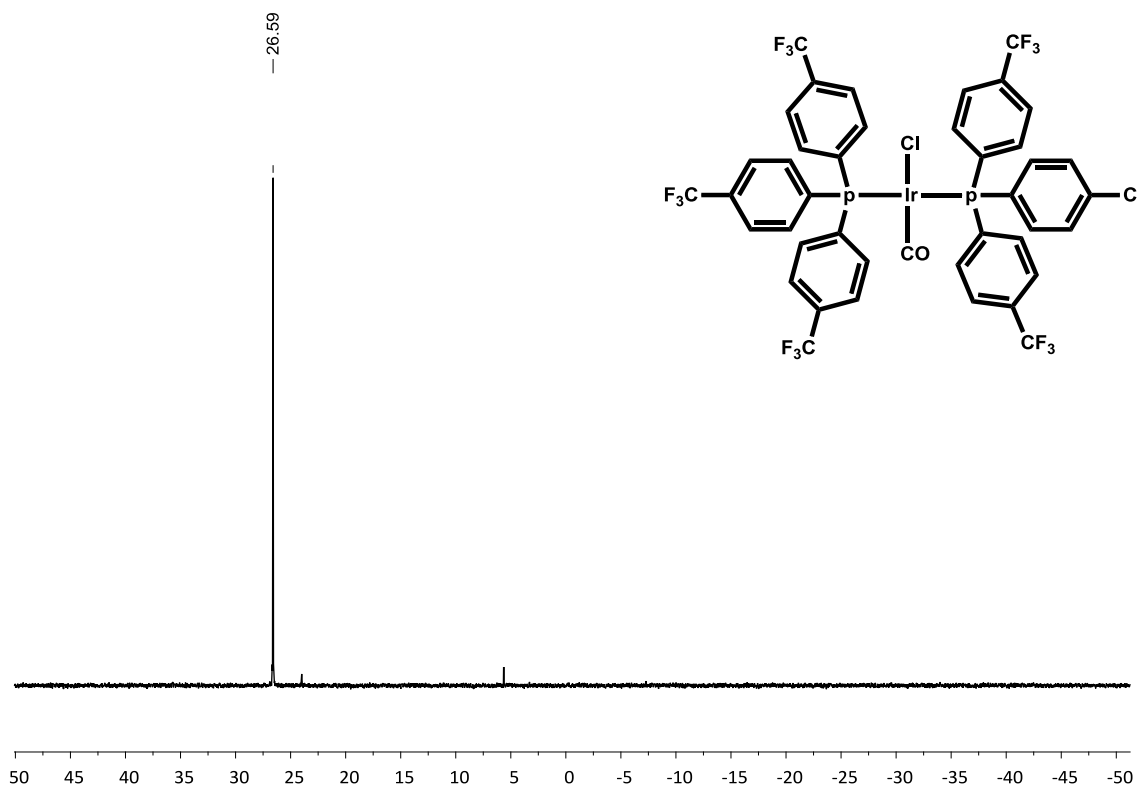
Distribució isotòpica experimental



#	$m/z$	I	I%
1	1073.0455	1888	42.6
2	1074.0494	802	18.1
3	1075.0484	4434	100.0
4	1076.0521	1713	38.6
5	1077.0470	1389	31.3
6	1078.0503	515	11.6
7	1079.0699	196	4.4

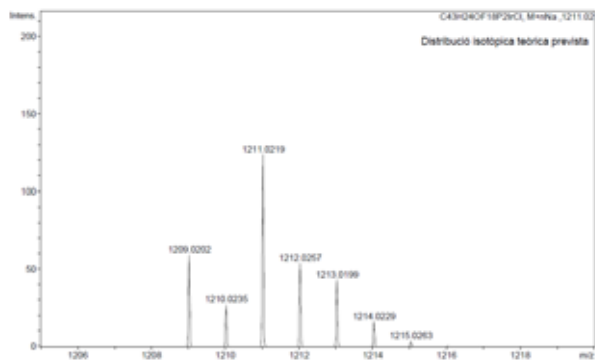
IR (KCl):  $cm^{-1}$ IR ( $CH_2Cl_2$ ):  $cm^{-1}$ IR (ATR):  $cm^{-1}$ 



$[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PAr}_3^{\text{pF}})_2]$  $^1\text{H}$  RMN: 400.13 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 161.98 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ 

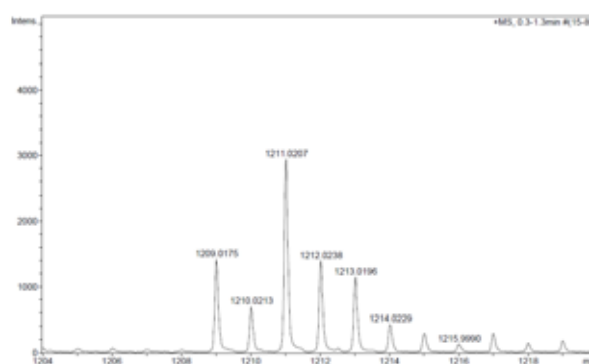
$^{19}F\{^1H\}$  RMN: 376.50 MHz,  $(CD_3)_2CO$ HRMS: ESI<sup>+</sup>  $m/z$ 

Distribució isotòpica prevista

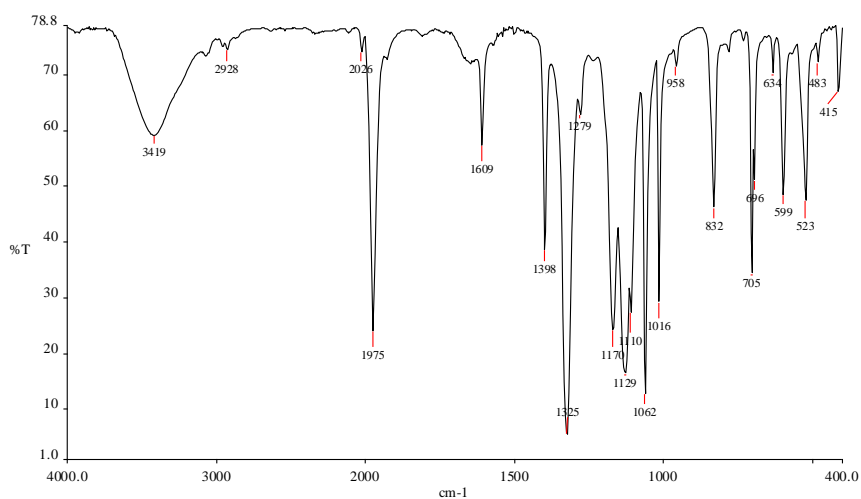
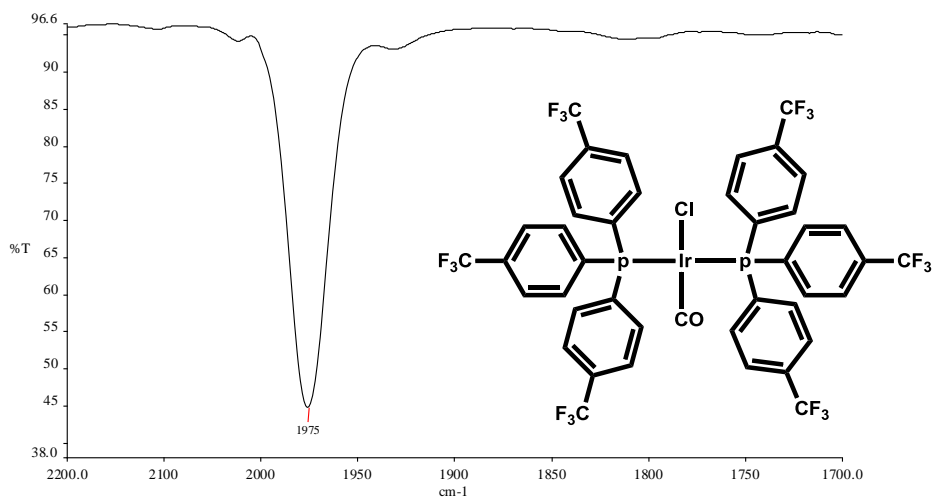
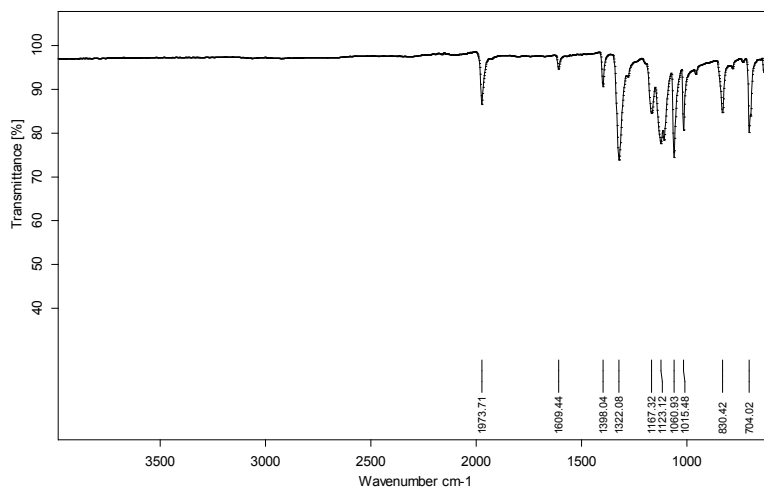


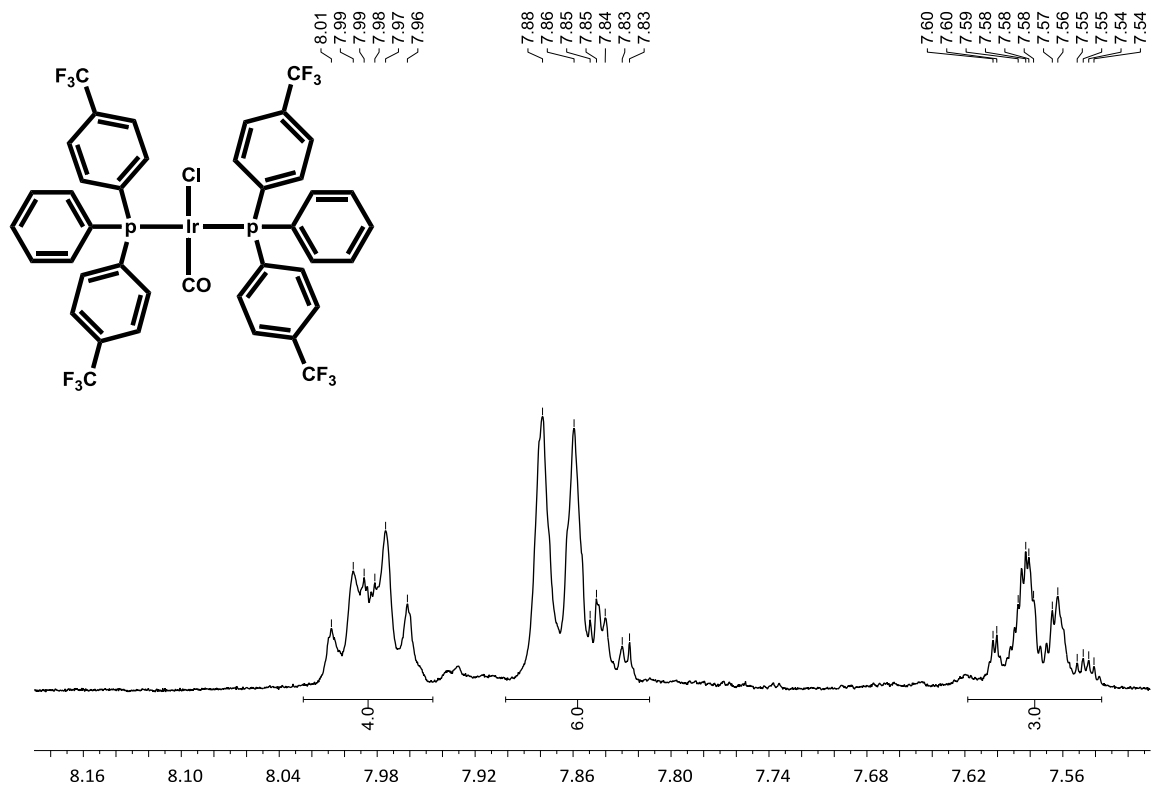
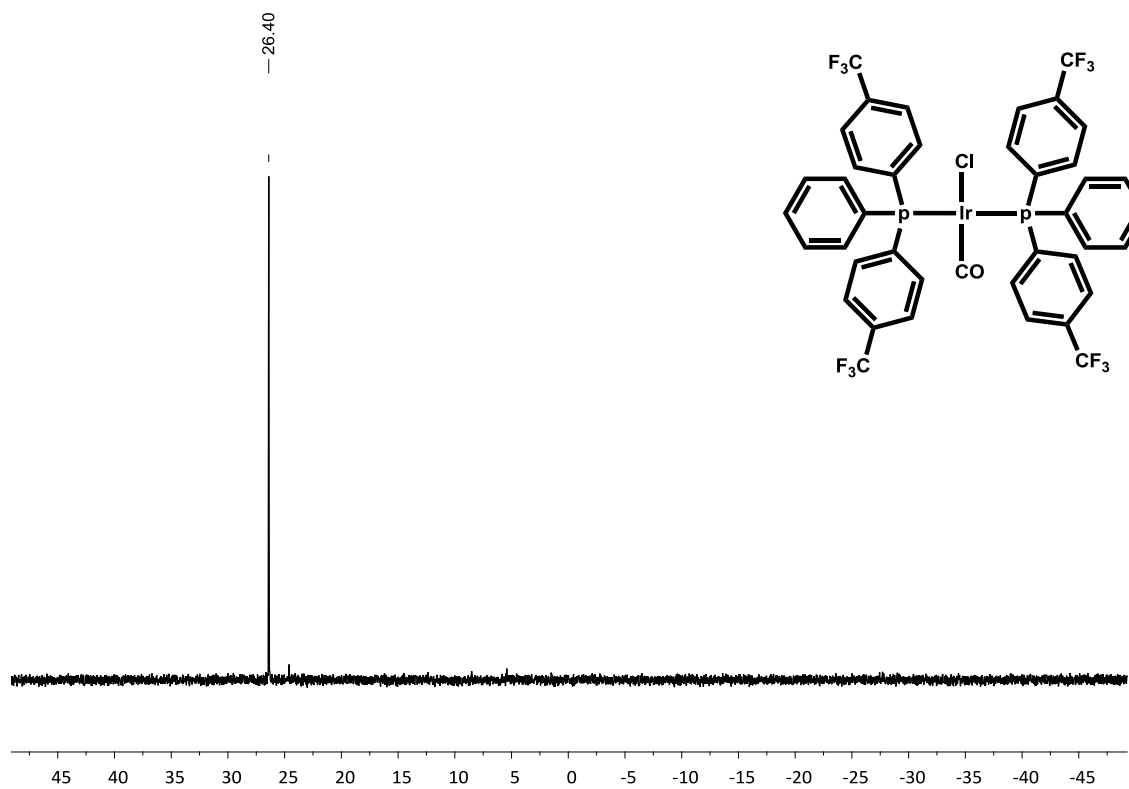
#	$m/z$	I	I%
1	1209.0202	47	47.4
2	1210.0235	22	22.2
3	1211.0219	100	100.0
4	1212.0257	45	45.2
5	1213.0199	36	35.9
6	1214.0229	14	13.5
7	1215.0263	3	3.0
8	1216.0296	0	0.4

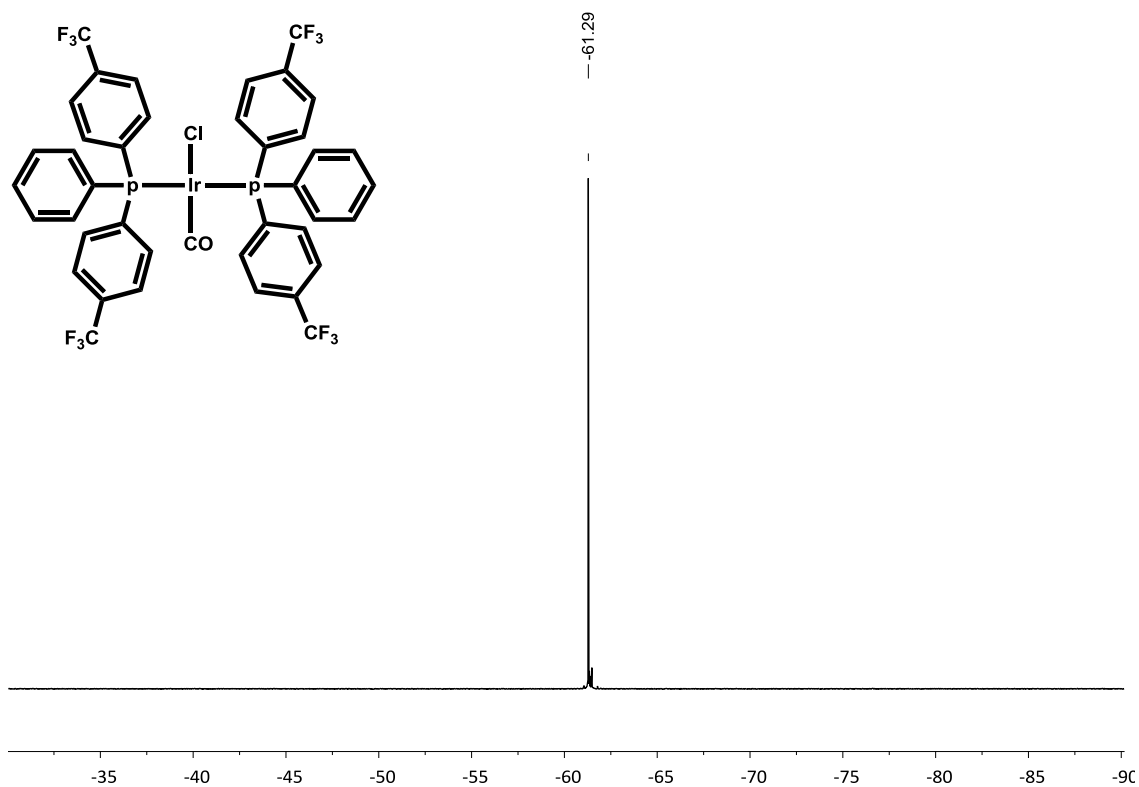
Distribució isotòpica experimental



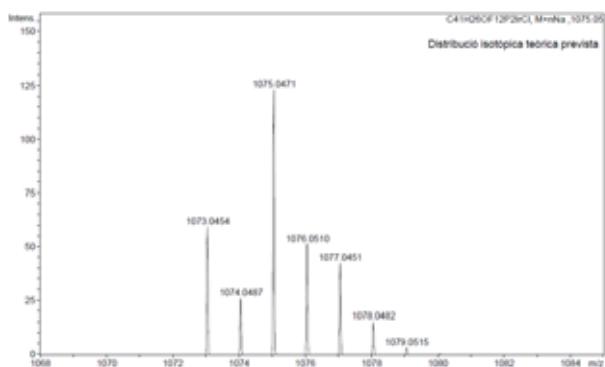
#	$m/z$	I	I%
1	1209.0175	1430	48.6
2	1210.0213	704	23.9
3	1211.0207	2945	100.0
4	1212.0238	1403	47.7
5	1213.0196	1155	39.2
6	1214.0229	440	14.9
7	1215.0045	304	10.3
8	1215.9990	142	4.8

IR (KCl):  $\text{cm}^{-1}$ IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{cm}^{-1}$ IR (ATR):  $\text{cm}^{-1}$ 


 $^1\text{H RMN: 400.13 MHz, (CD}_3)_2\text{CO}$ 

 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} \text{RMN: 161.98 MHz, (CD}_3)_2\text{CO}$ 


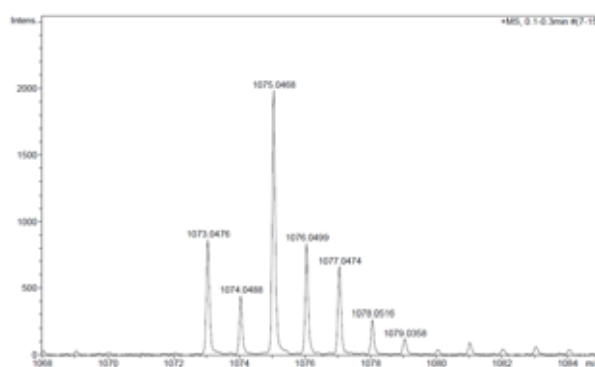
$^{19}F\{^1H\}$  RMN: 376.50 MHz,  $(CD_3)_2CO$ HRMS: ESI<sup>+</sup>  $m/z$ 

Distribució isotòpica prevista

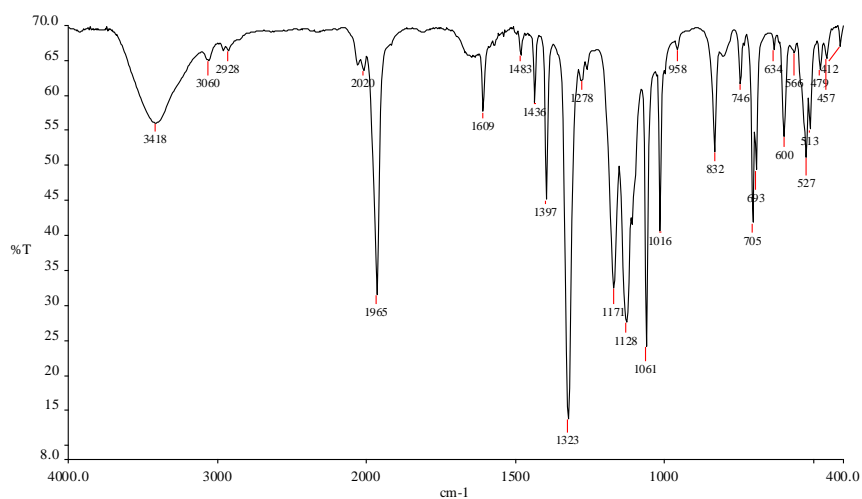
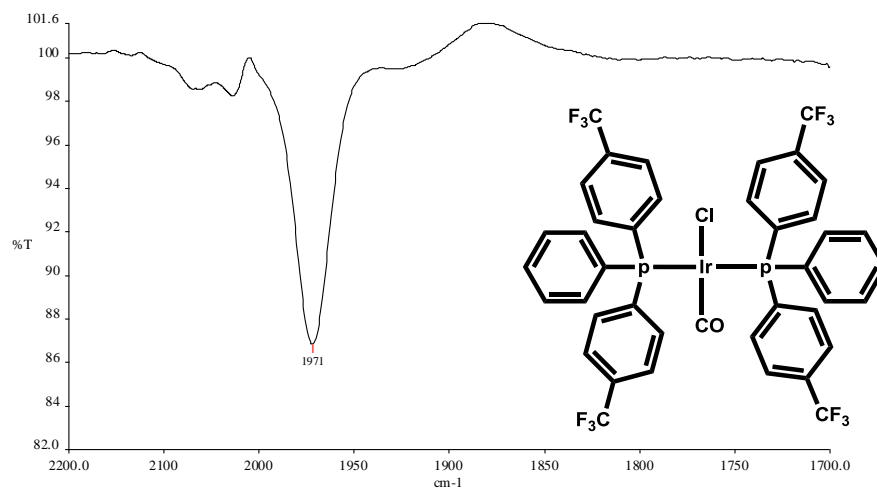
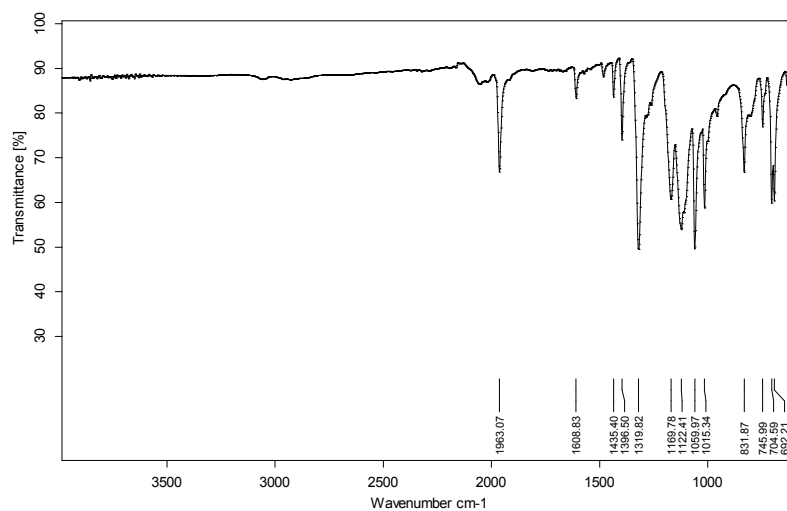


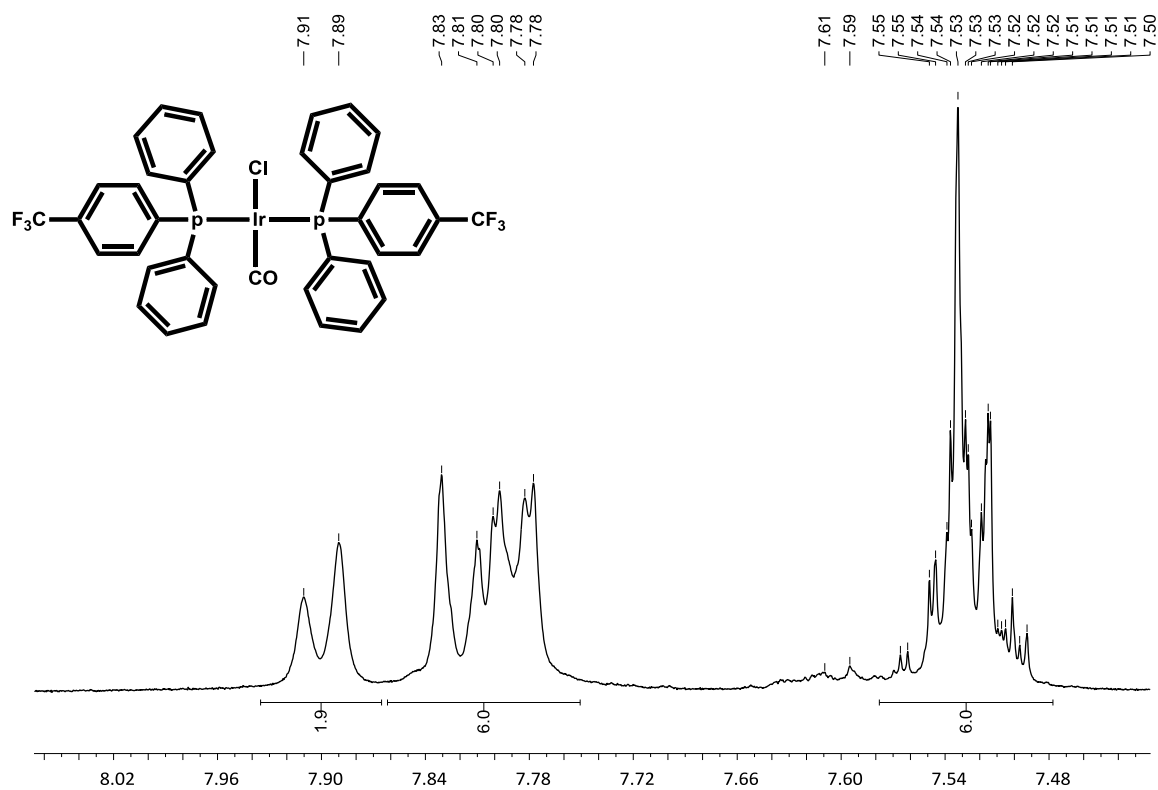
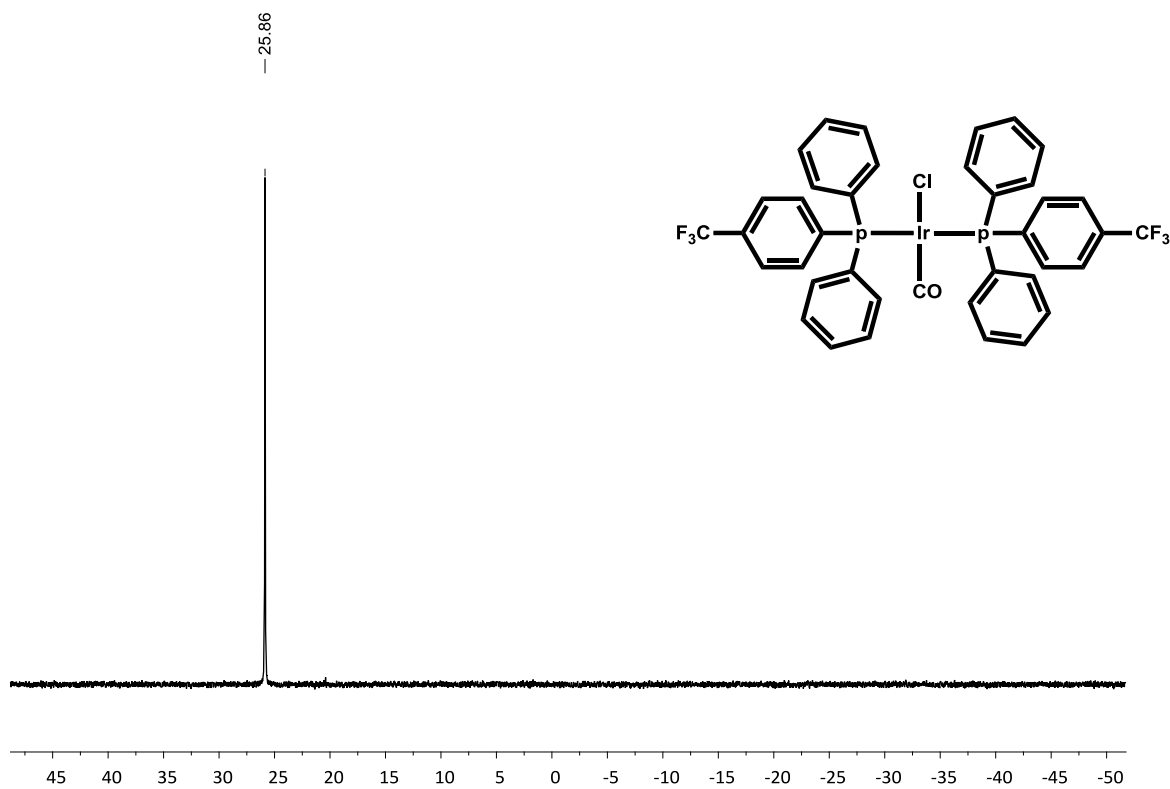
#	$m/z$	I	I %
1	1073.0454	48	47.6
2	1074.0487	21	21.3
3	1075.0471	100	100.0
4	1076.0510	43	43.2
5	1077.0451	35	35.1
6	1078.0482	13	12.8
7	1079.0515	3	2.7
8	1080.0548	0	0.4

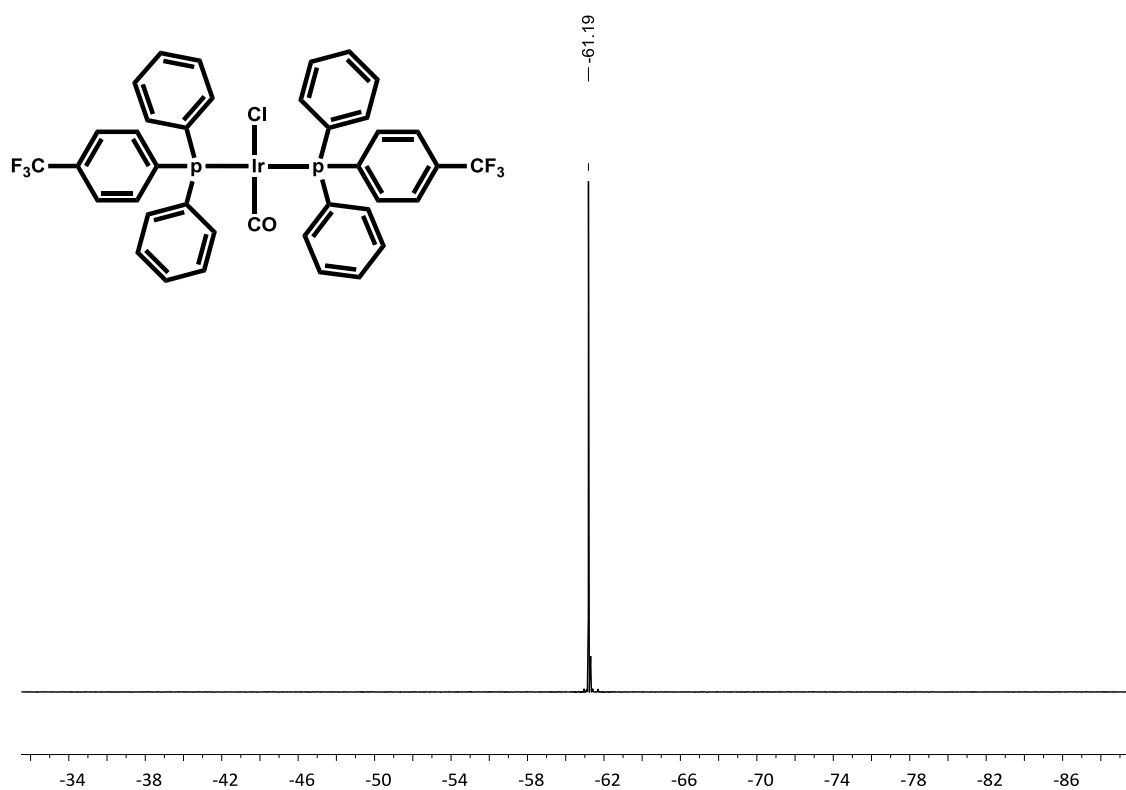
Distribució isotòpica experimental



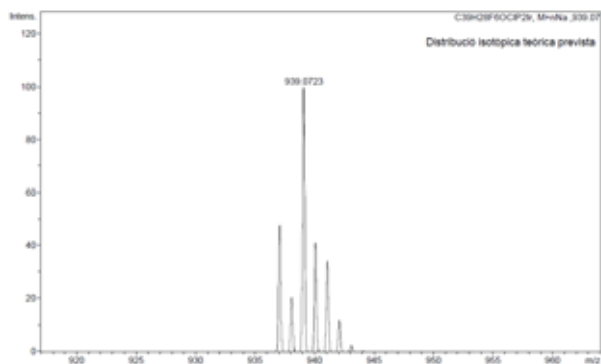
#	$m/z$	I	I %
1	1073.0476	867	43.7
2	1074.0488	437	22.0
3	1075.0468	1986	100.0
4	1076.0499	833	41.9
5	1077.0474	657	33.1
6	1078.0516	260	13.1
7	1079.0358	116	5.9

IR (KCl):  $\text{cm}^{-1}$ IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{cm}^{-1}$ IR (ATR):  $\text{cm}^{-1}$ 

$[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{mF}})_2]$  $^1\text{H}$  RMN: 400.13 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 161.98 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ 

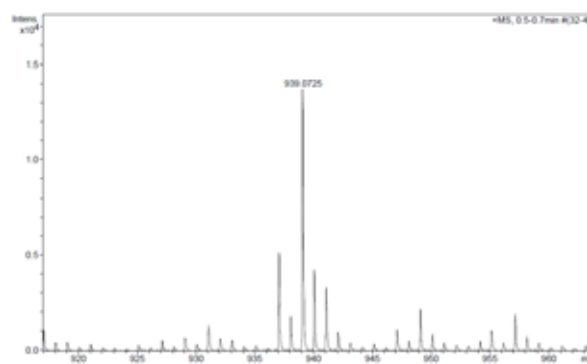
$^{19}F\{^1H\}$  RMN: 376.50 MHz,  $(CD_3)_2CO$ HRMS: ESI<sup>+</sup>  $m/z$ 

Distribució isotòpica prevista



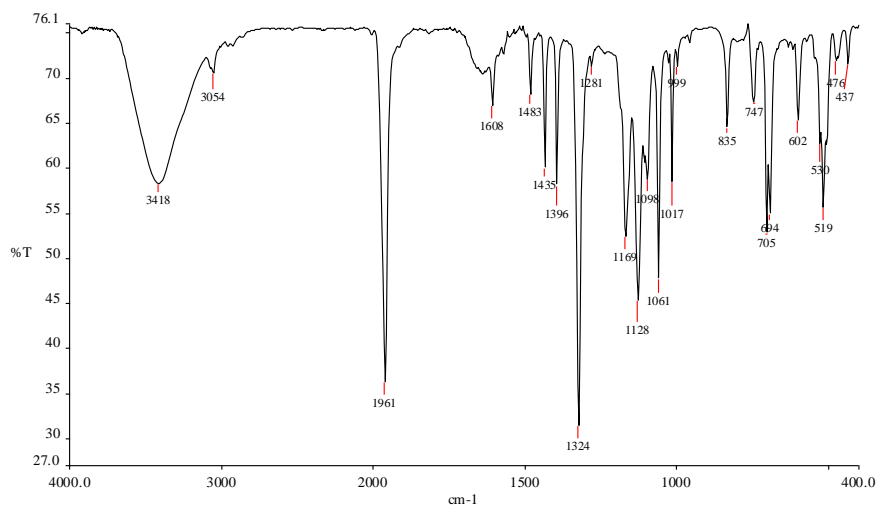
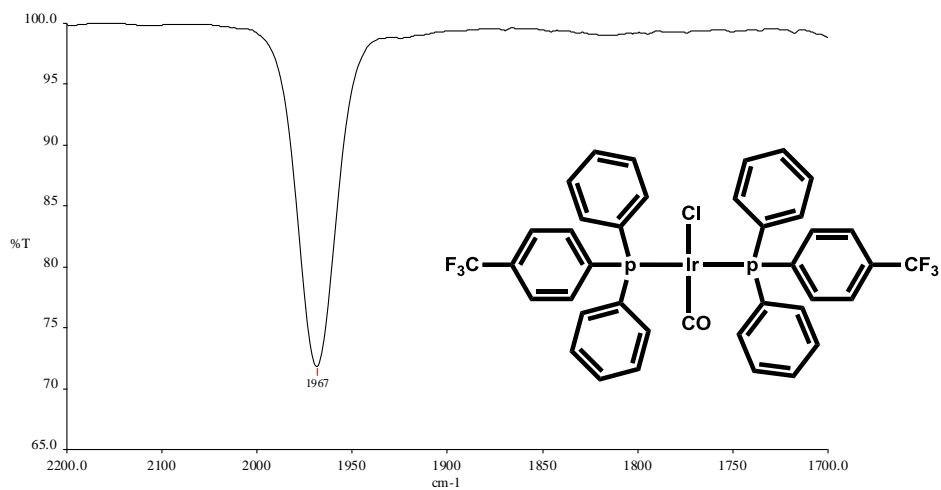
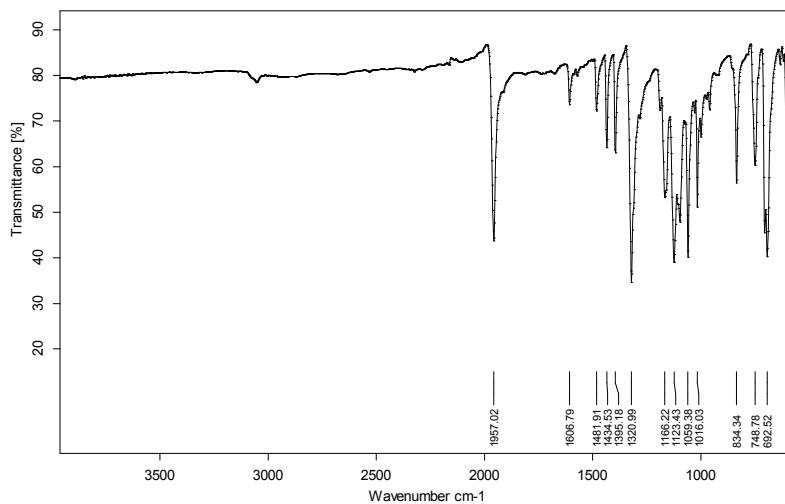
#	$m/z$	I	I%
1	937.0706	48	47.8
2	938.0740	20	20.3
3	939.0723	100	100.0
4	940.0762	41	41.3
5	941.0703	34	34.4
6	942.0734	12	12.1
7	943.0767	2	2.4

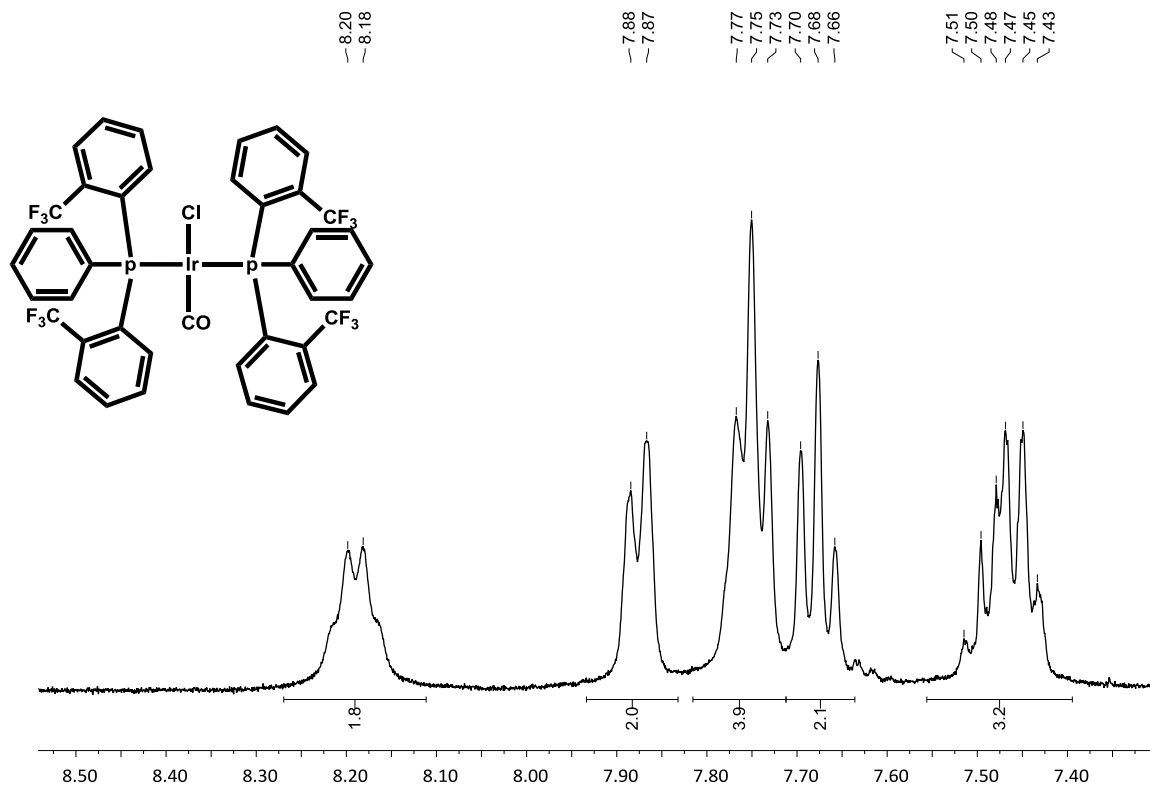
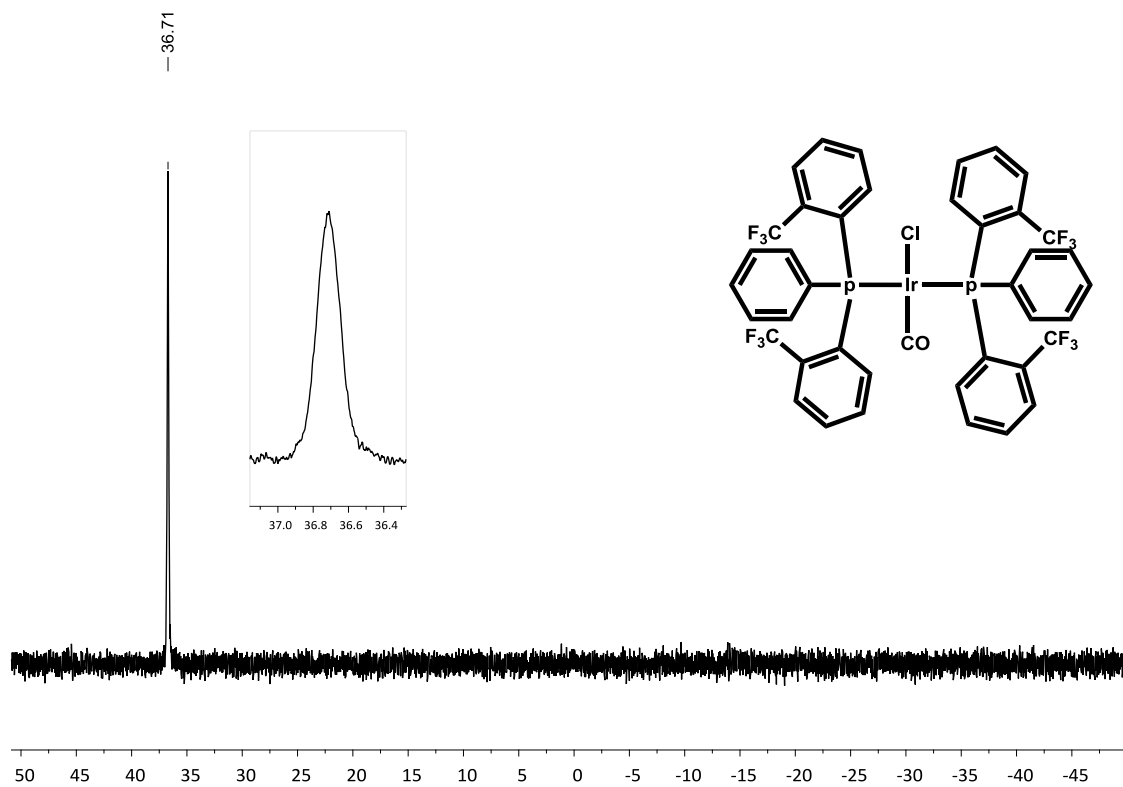
Distribució isotòpica experimental

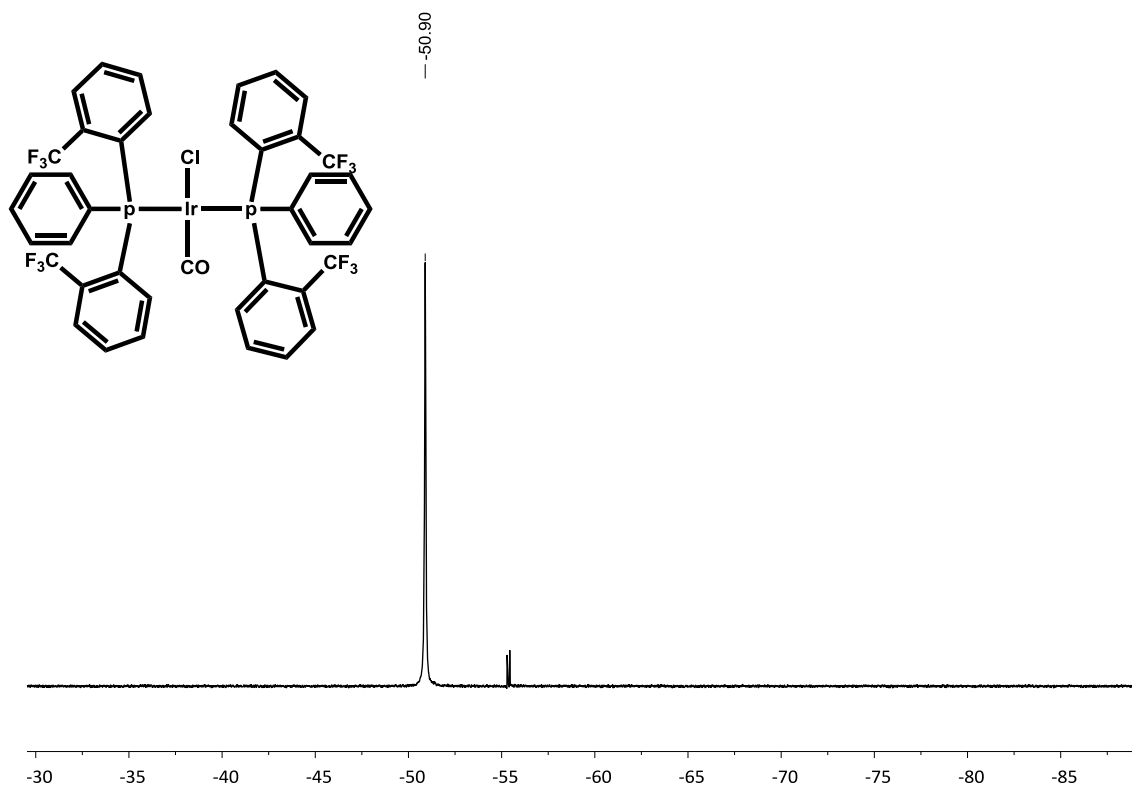


#	$m/z$	I	I%
1	937.0710	5120	37.3
2	938.0732	1843	13.4
3	939.0725	13745	100.0
4	940.0739	4260	31.0
5	941.0769	3307	24.1
6	942.0819	984	7.2
7	943.1275	433	3.2

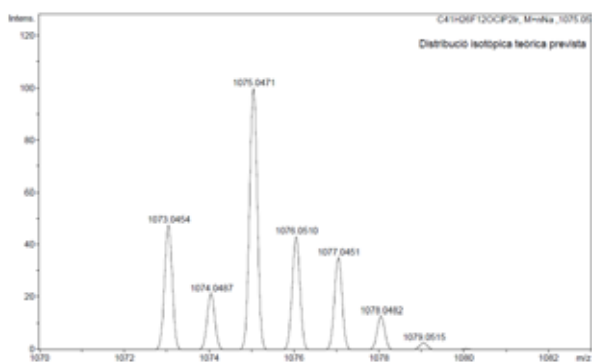


IR (KCl):  $\text{cm}^{-1}$ IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{cm}^{-1}$ IR (ATR):  $\text{cm}^{-1}$ 


 $^1\text{H RMN: 400.13 MHz, (CD}_3)_2\text{CO}$ 

 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} \text{RMN: 161.98 MHz, (CD}_3)_2\text{CO}$ 


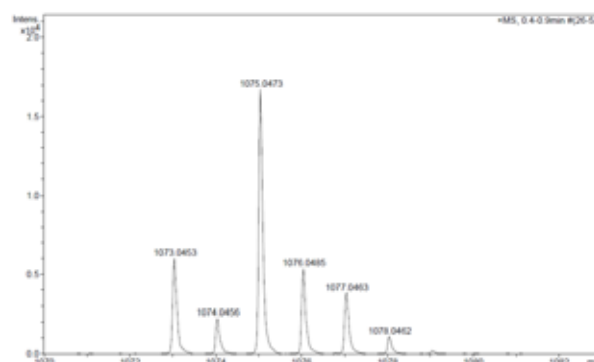
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN: 376.50 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ HRMS: ESI<sup>+</sup>  $m/z$ 

Distribució isotòpica prevista

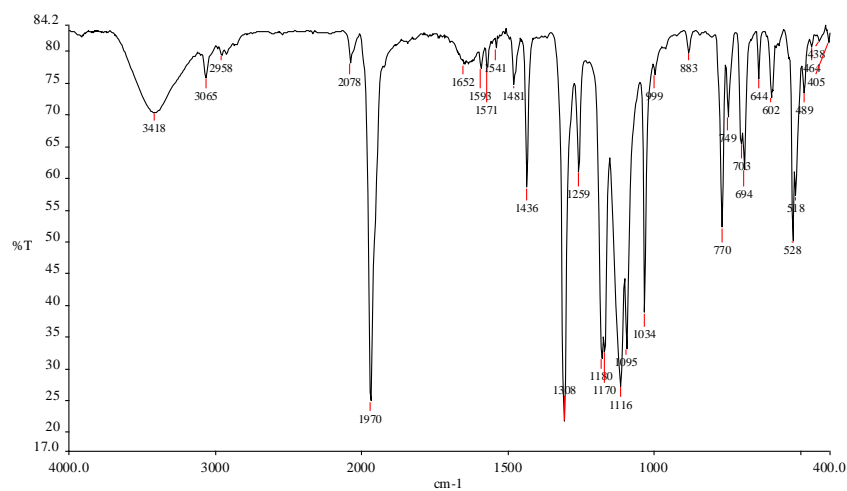
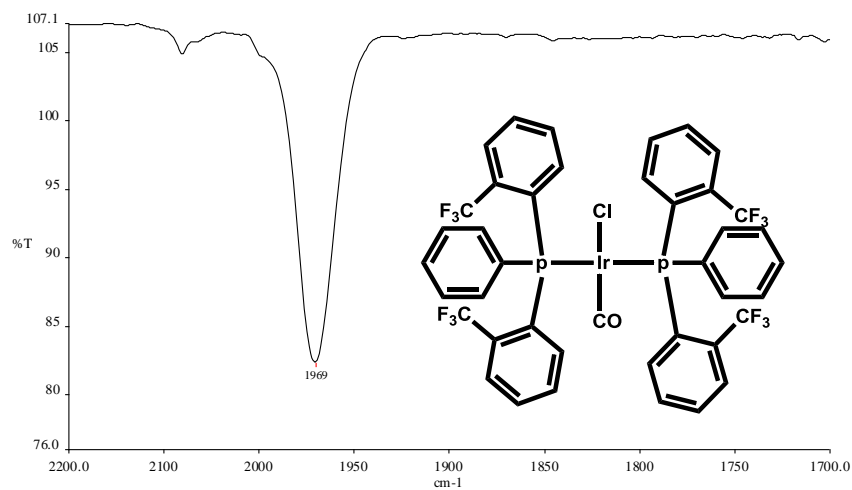
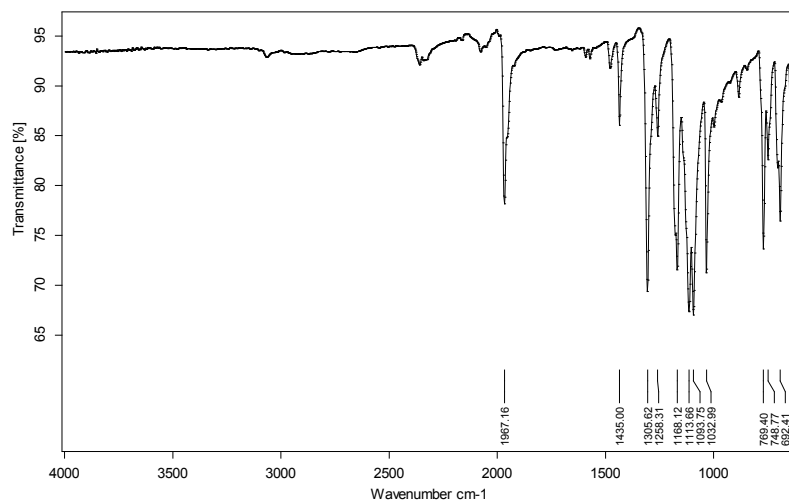


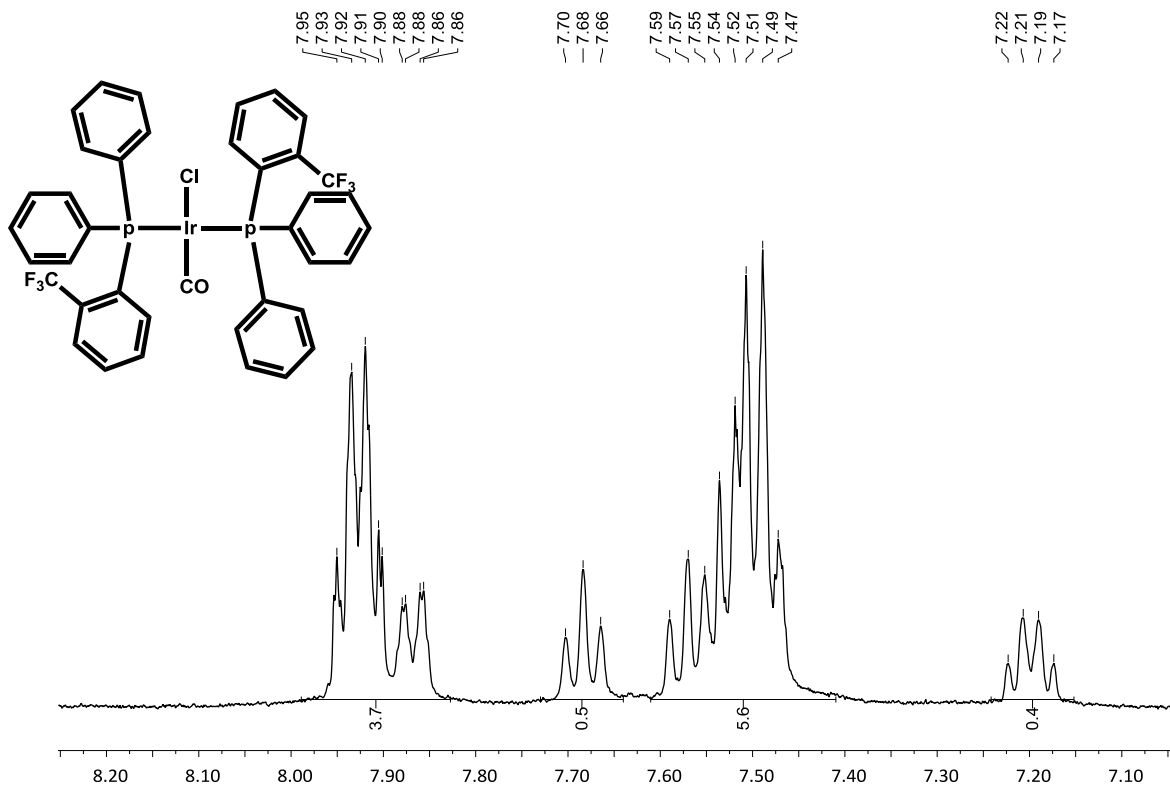
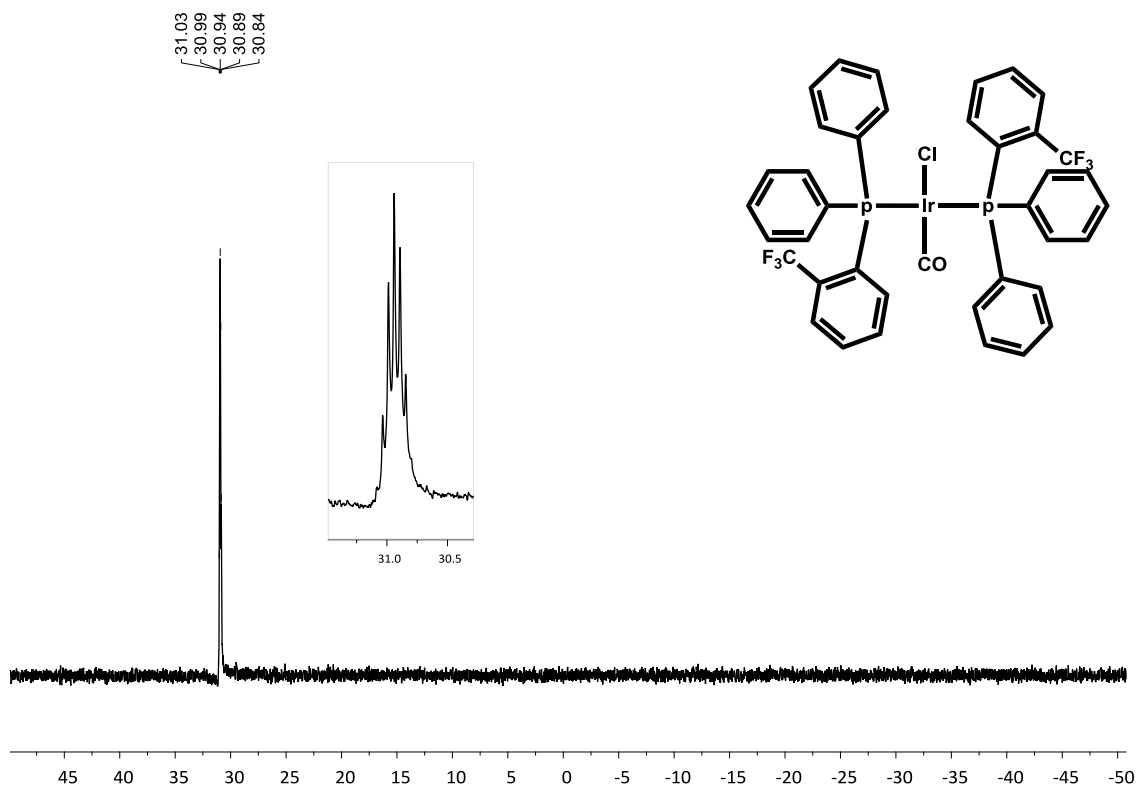
#	$m/z$	I	I%
1	1073.0454	48	47.6
2	1074.0487	21	21.3
3	1075.0471	100	100.0
4	1076.0510	43	43.2
5	1077.0451	35	35.1
6	1078.0482	13	12.8
7	1079.0515	3	2.7
8	1080.0548	0	0.4

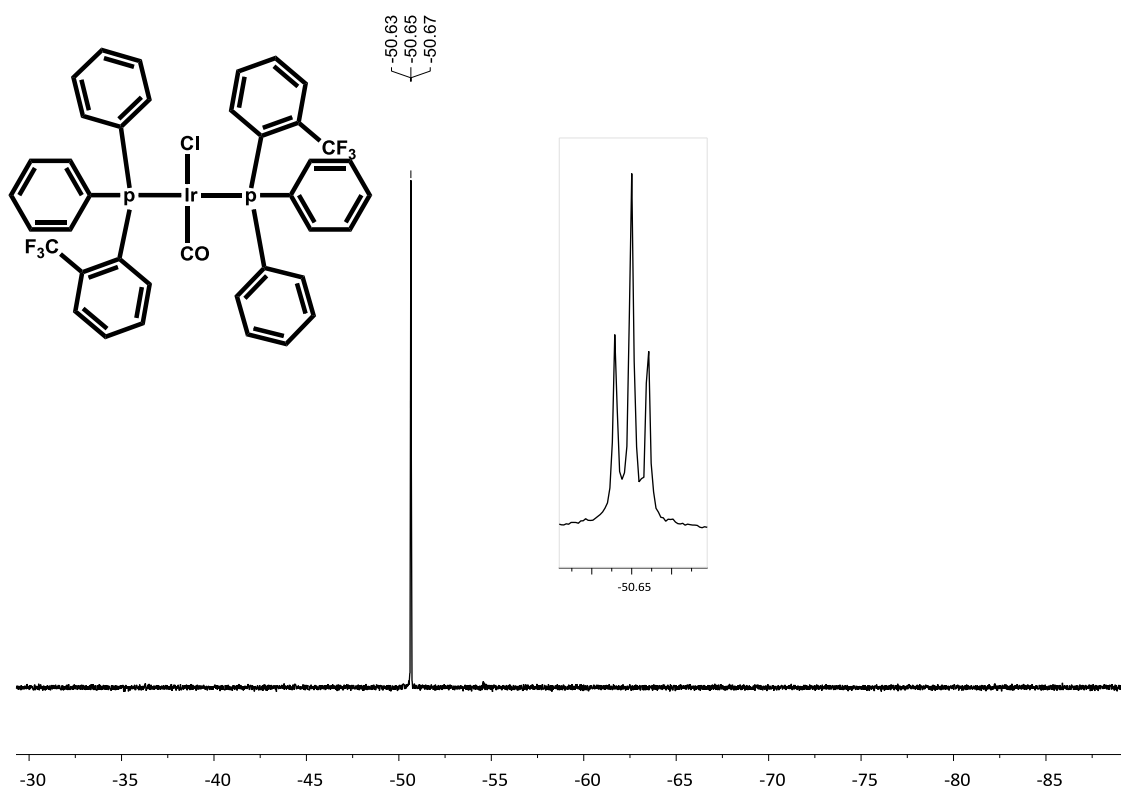
Distribució isotòpica experimental



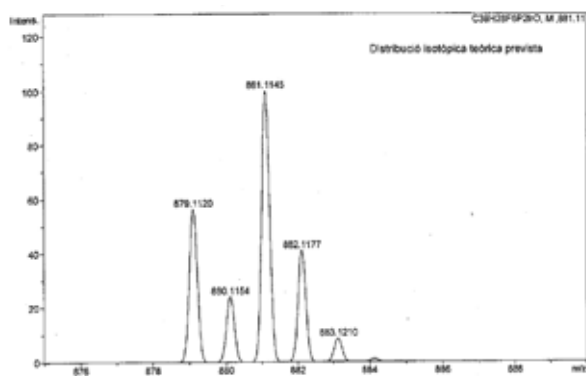
#	$m/z$	I	I%
1	1073.0453	6030	36.0
2	1074.0456	2282	13.6
3	1075.0473	16729	100.0
4	1076.0485	5394	32.2
5	1077.0463	3853	23.0
6	1078.0462	1135	6.8
7	1079.0513	213	1.3

IR (KCl):  $\text{cm}^{-1}$ IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{cm}^{-1}$ IR (ATR):  $\text{cm}^{-1}$ 

$[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{Ar}^{\text{of}})_2]$  $^1\text{H}$  RMN: 400.13 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 161.98 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ 

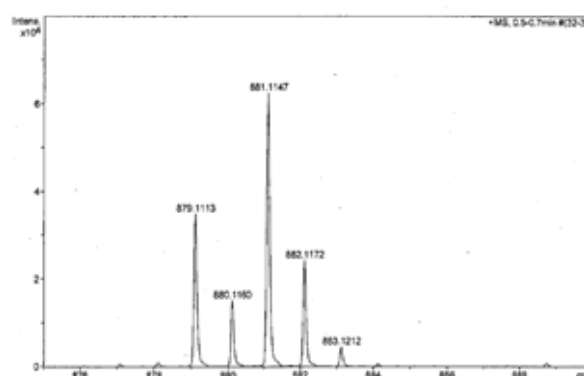
$^{19}F\{^1H\}$  RMN: 376.50 MHz,  $(CD_3)_2CO$ HRMS: ESI<sup>+</sup>  $m/z$ 

Distribució isotòpica prevista

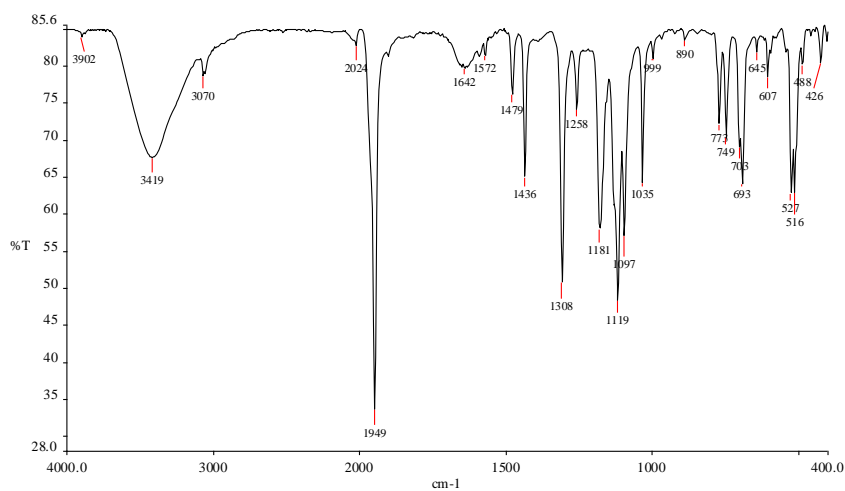
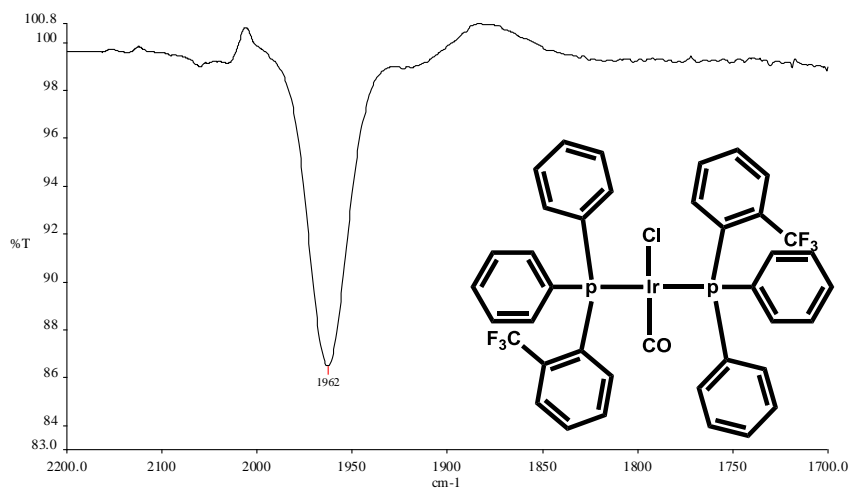
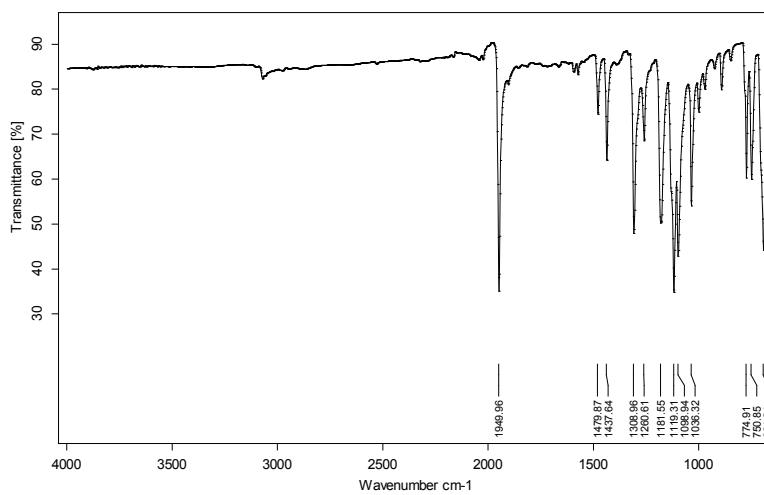


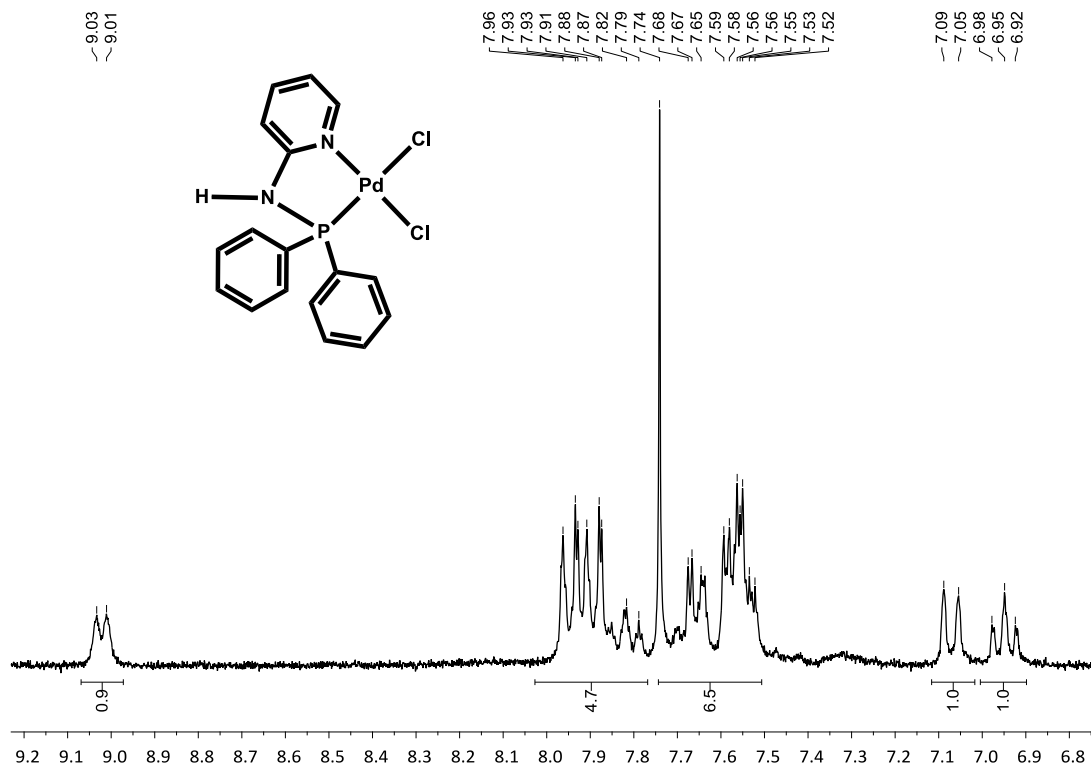
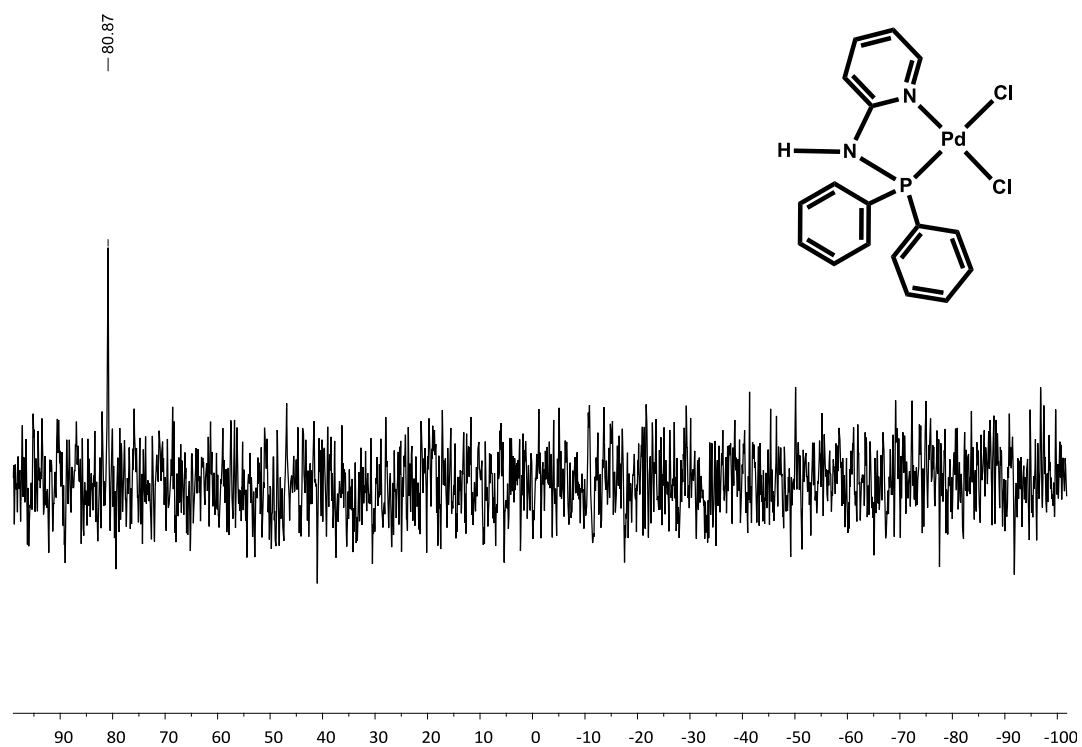
#	$m/z$	I	I%
1	879.1120	56	56.5
2	880.1154	24	24.0
3	881.1145	100	100.0
4	882.1177	41	41.1
5	883.1210	9	8.6
6	884.1244	1	1.2
7	885.1278	0	0.1

Distribució isotòpica experimental

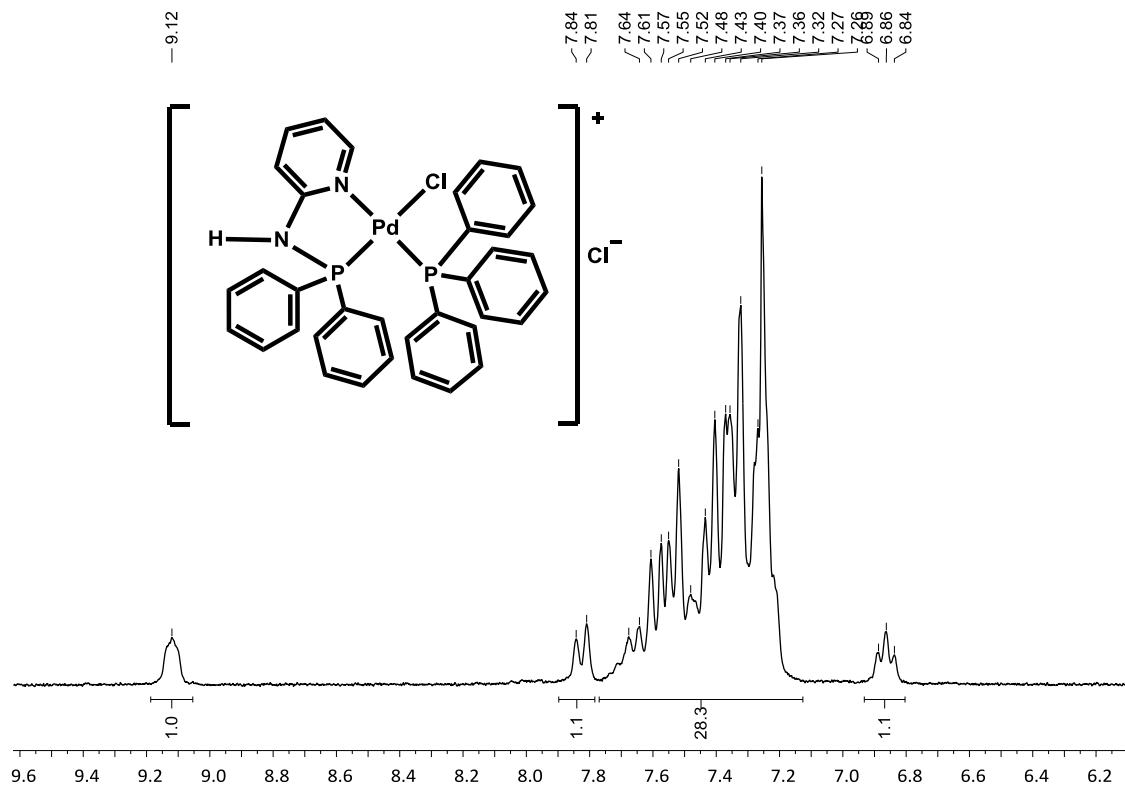
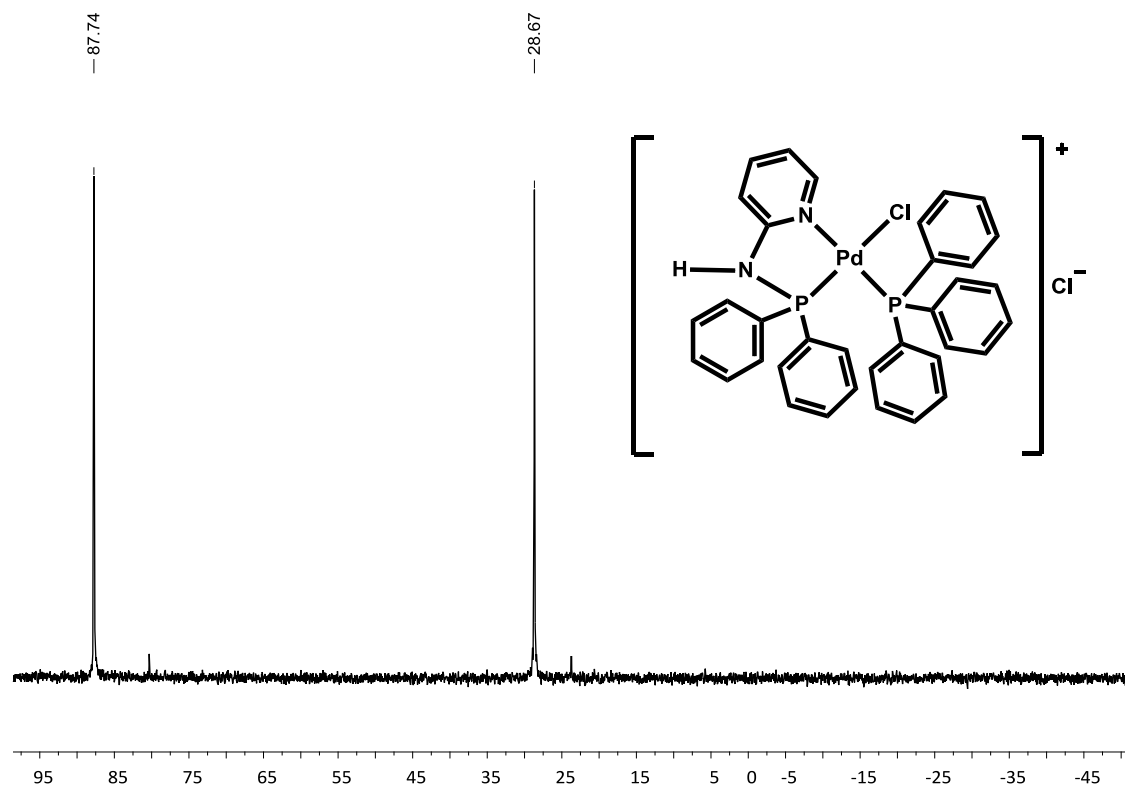


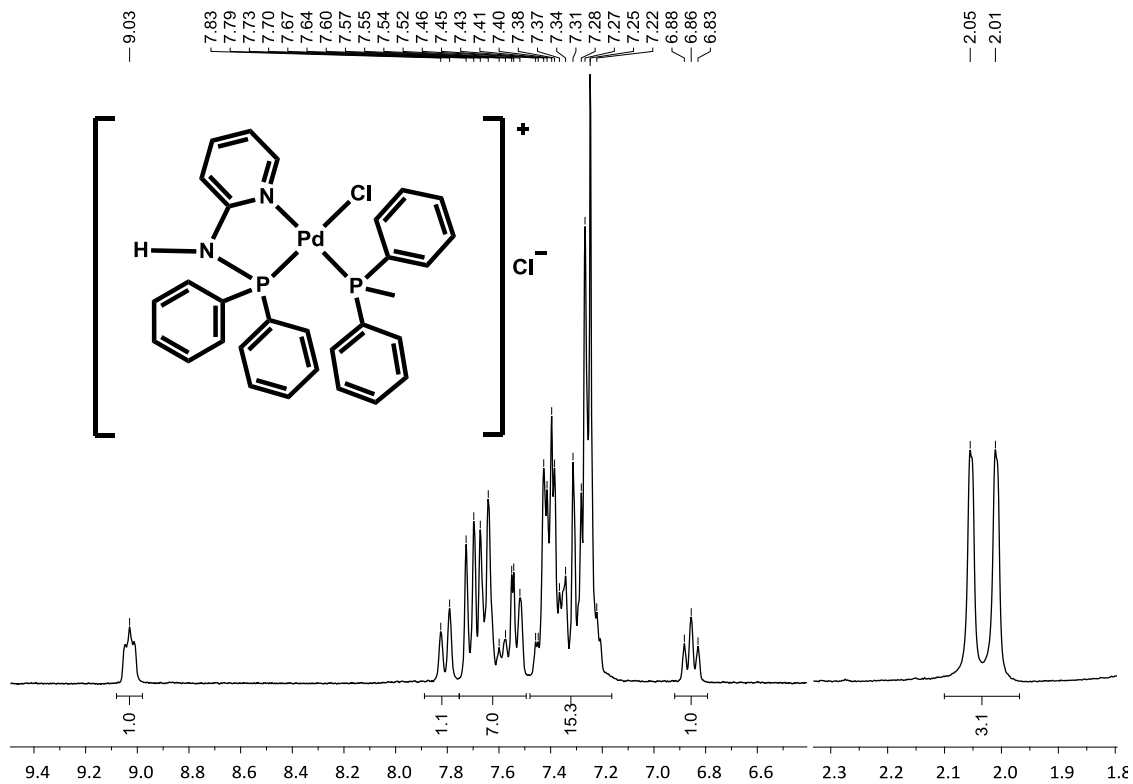
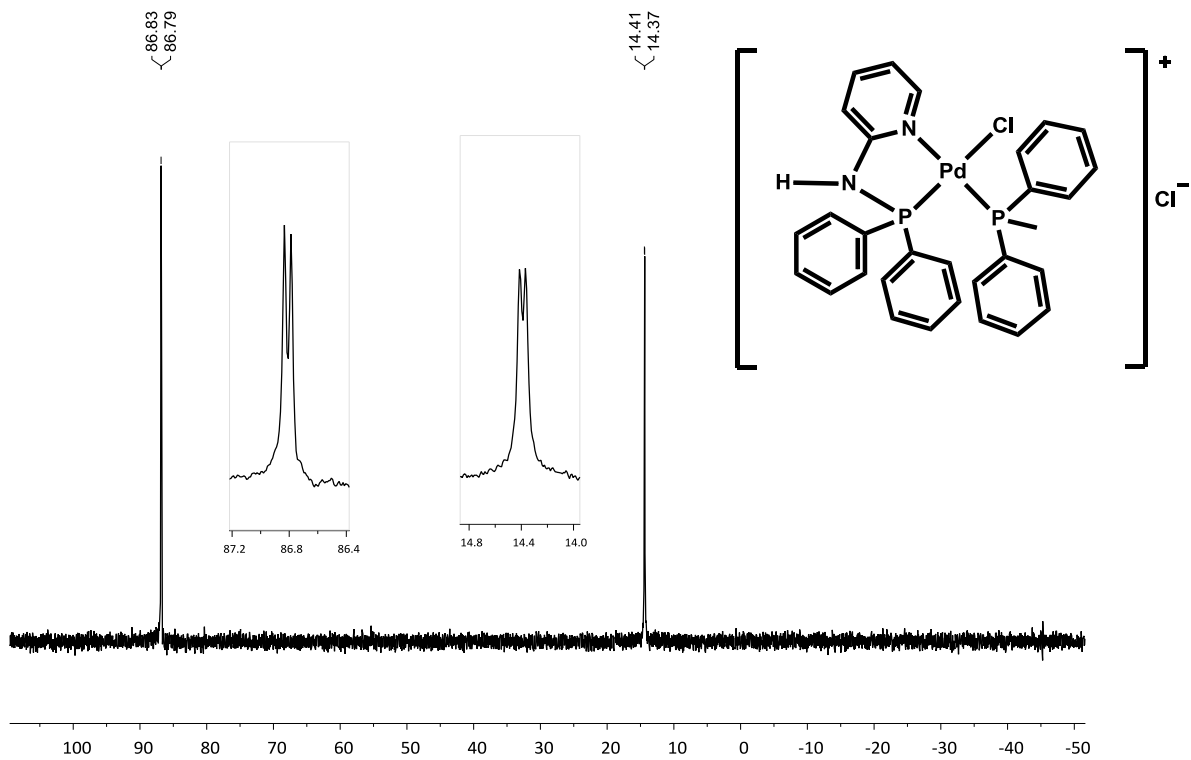
#	$m/z$	I	I%
1	438.1677	2952	4.7
2	879.1113	34882	55.8
3	880.1160	15185	24.3
4	881.1147	62462	100.0
5	882.1172	24249	38.8
6	883.1212	4535	7.3
7	884.1221	608	1.0

IR (KCl):  $\text{cm}^{-1}$ IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{cm}^{-1}$ IR (ATR):  $\text{cm}^{-1}$ 

A3. Complexos de pal·ladi tipus  $[PdCl(Ph_2PNHpy)(L)]Cl$  $[PdCl_2(Ph_2PNHpy-\kappa^2P,M)]$  $^1H$  RMN: 250 MHz,  $CD_3OD$  $^{31}P\{^1H\}$  RMN: 101 MHz,  $CD_3OD$ 

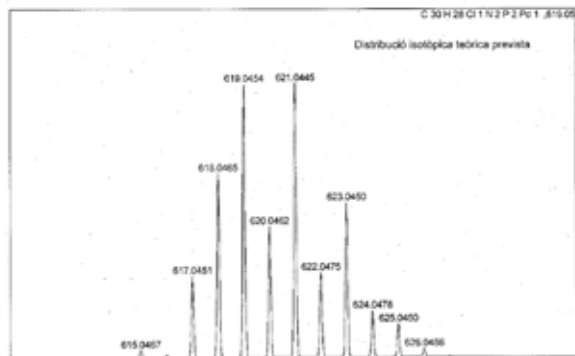


**$[PdCl(Ph_2PNHpy-\kappa^2P,M)(PPh_3)]Cl$ . (C2)** $^1H$  RMN: 250 MHz,  $CDCl_3$  $^{31}P\{^1H\}$  RMN : 101 MHz,  $CDCl_3$ 

$[PdCl(Ph_2PNHpy-\kappa^2P,M)(PMePh_2)]Cl$ . (C3) $^1H$  RMN: 250 MHz,  $CDCl_3$  $^{31}P\{^1H\}$  RMN : 101 MHz,  $CDCl_3$ 

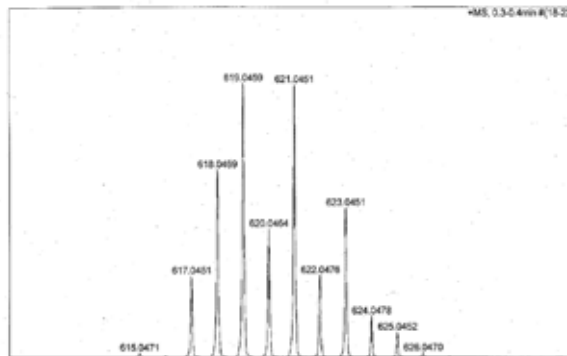
HRMS: ESI<sup>+</sup>  $m/z$ 

Distribució isotòpica prevista

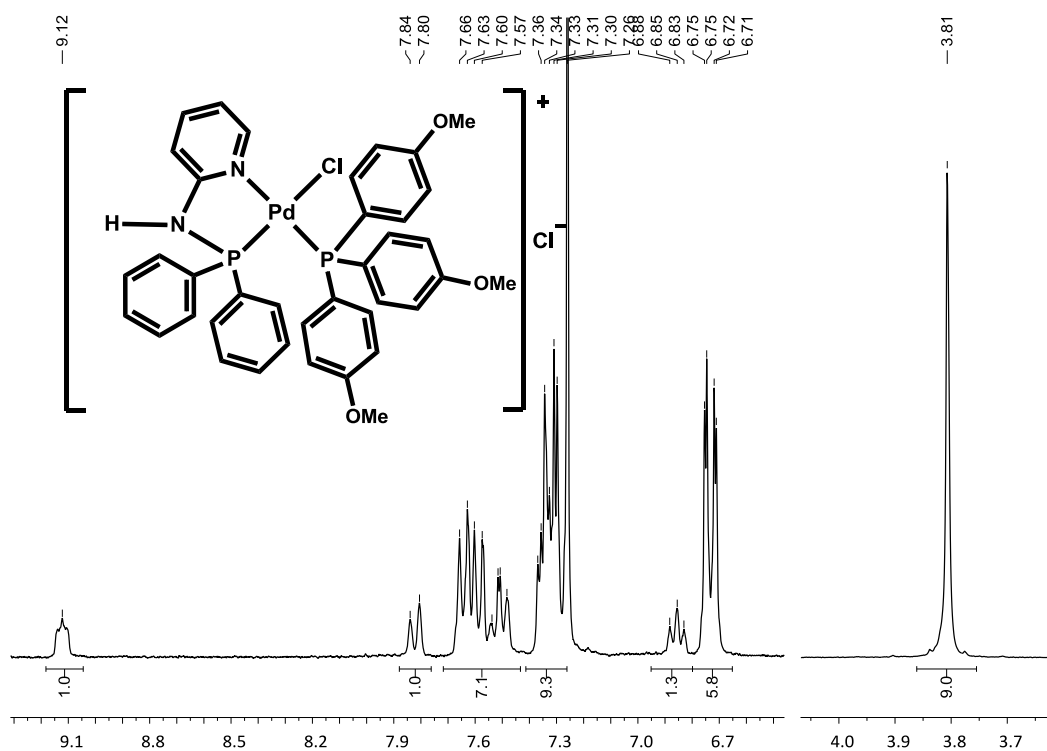


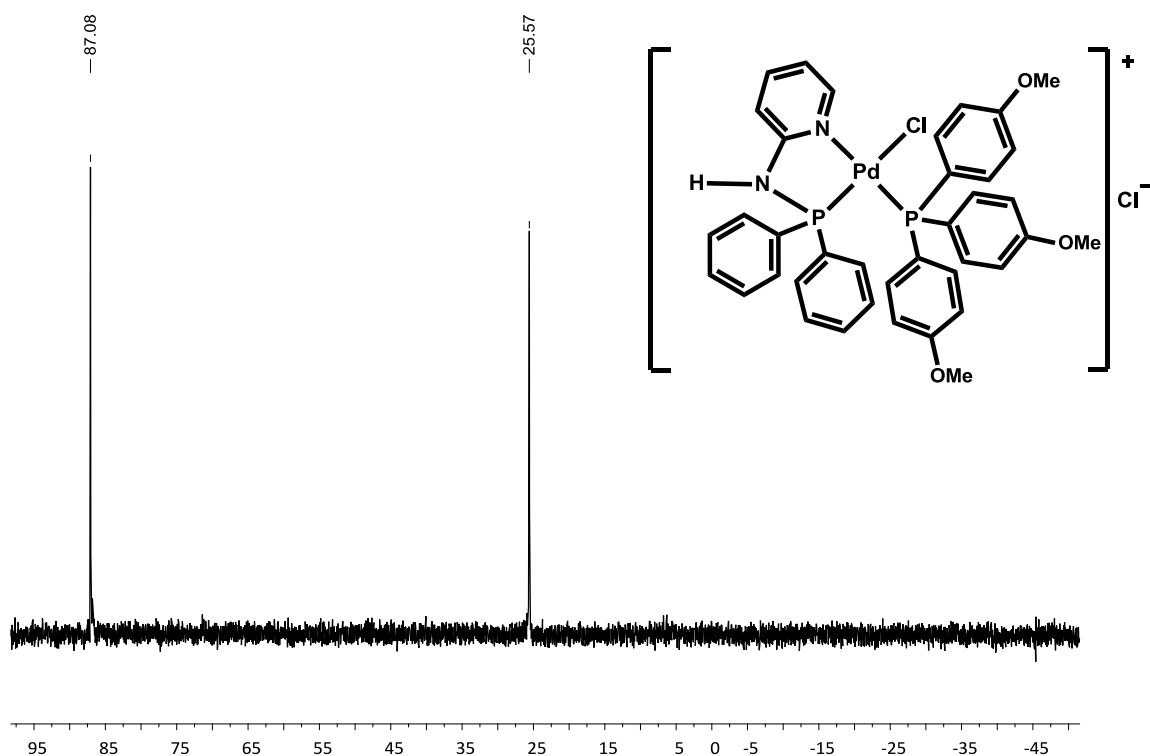
#	m/z	I	I%
1	615.0467	3	2.6
2	616.0500	1	0.9
3	617.0451	29	29.5
4	618.0465	67	66.7
5	619.0454	99	99.5
6	620.0462	48	47.6
7	621.0445	100	100.0
8	622.0475	31	30.8
9	623.0480	56	56.5
10	624.0478	17	16.8
11	625.0480	12	12.3
12	626.0486	3	3.1
13	627.0500	0	0.5

Distribució isotòpica experimental

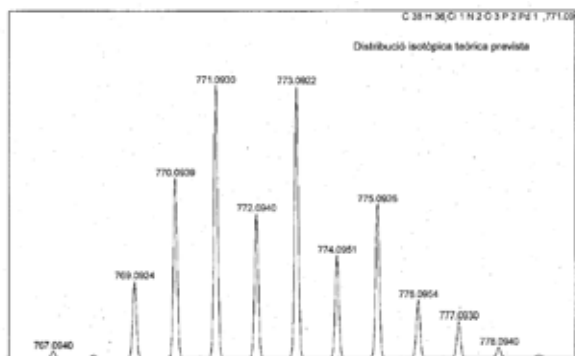


#	m/z	I	I%
1	615.0471	9497	1.6
2	617.0451	173405	29.8
3	618.0469	397312	68.4
4	619.0459	581223	100.0
5	620.0464	272960	47.0
6	621.0451	578420	99.5
7	622.0476	174787	30.1
8	623.0451	317622	54.6
9	624.0478	87446	15.0
10	625.0452	53180	9.1
11	626.0470	8046	1.6

 $[PdCl(Ph_2PNHpy-\kappa^2P,M)(P(p-C_6H_4-OMe)_3)]Cl$ . (C4)<sup>1</sup>H RMN: 250 MHz, CDCl<sub>3</sub>

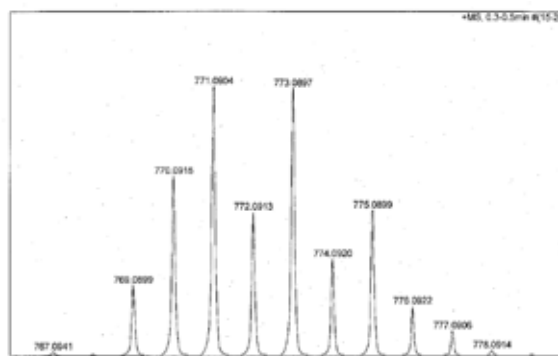
$^{31}P\{^1H\}$  RMN : 101 MHz,  $CDCl_3$ HRMS: ESI<sup>+</sup>  $m/z$ 

Distribució isotòpica prevista

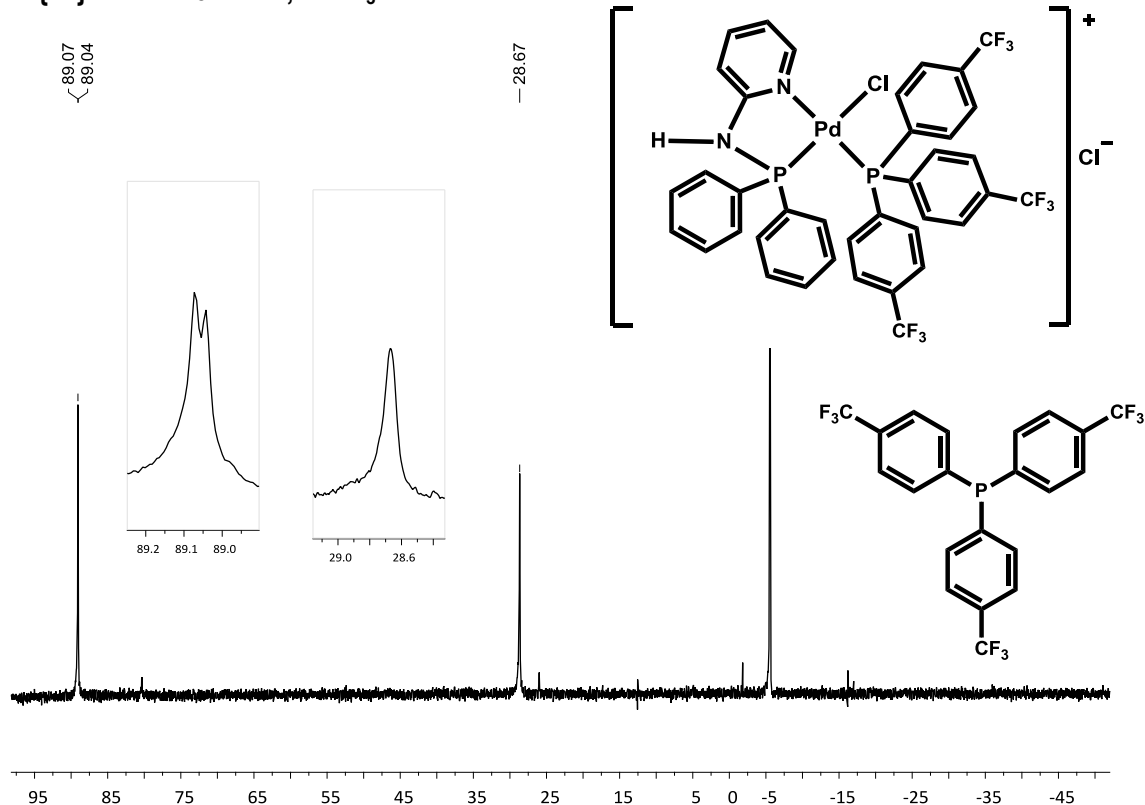


#	$m/z$	I	I%
1	767.0940	2	2.5
2	768.0974	1	1.0
3	769.0924	28	28.0
4	770.0939	66	65.7
5	771.0930	100	100.0
6	772.0940	53	52.9
7	773.0922	100	99.8
8	774.0951	37	37.4
9	775.0926	58	56.3
10	776.0954	21	20.9
11	777.0930	13	13.2
12	778.0940	4	3.8
13	779.0973	1	0.8

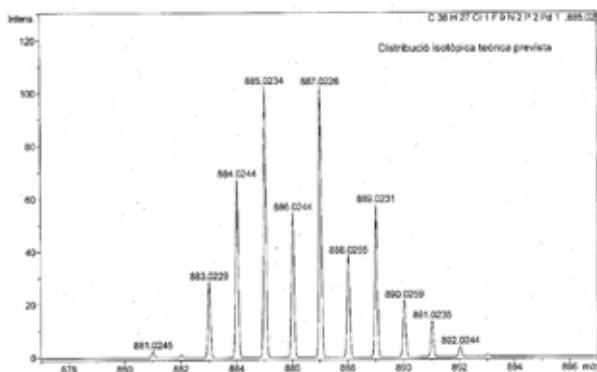
Distribució isotòpica experimental



#	$m/z$	I	I%
1	767.0941	4292	1.4
2	768.0966	1603	0.5
3	769.0899	80736	26.2
4	770.0915	205234	66.6
5	771.0904	308074	100.0
6	772.0913	164728	53.5
7	773.0907	306020	99.3
8	774.0920	111162	36.1
9	775.0899	166995	54.2
10	776.0922	56861	18.5
11	777.0908	28346	9.2
12	778.0914	6395	2.1
13	779.0991	1015	0.3

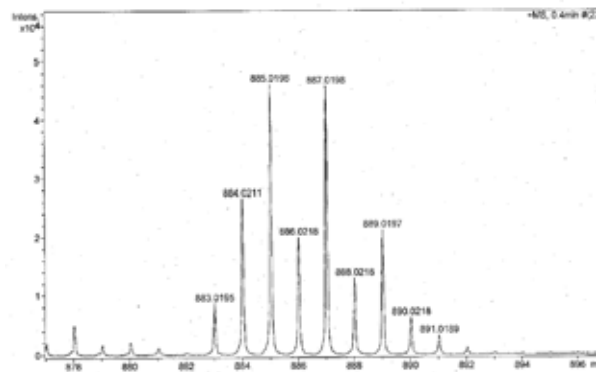
$[PdCl(Ph_2PNHpy-\kappa^2P,M)(PAr_3^{pF})]Cl$ . (C5) $^{31}P\{^1H\}$  RMN : 101 MHz,  $CDCl_3$ HRMS: ESI<sup>+</sup>  $m/z$ 

Distribució isotòpica prevista

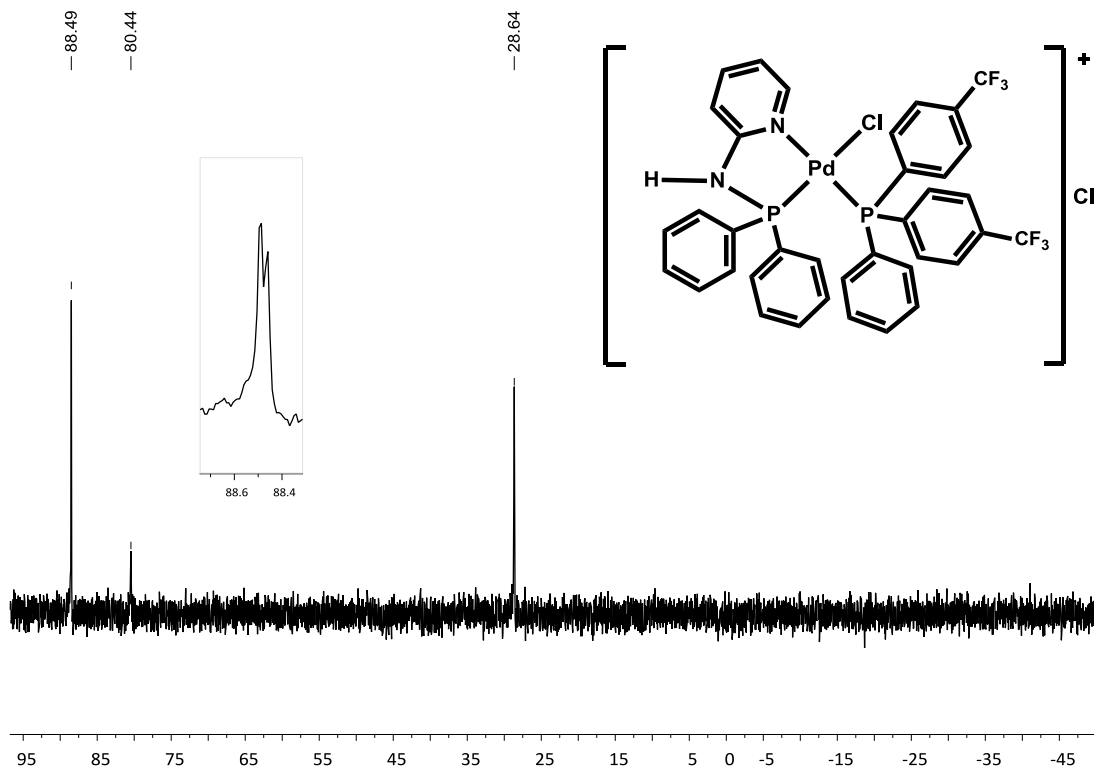


#	$m/z$	I	I%
1	881.0245	2	2.5
2	882.0278	1	1.0
3	883.0229	28	28.0
4	884.0244	66	65.7
5	885.0234	100	100.0
6	886.0244	53	53.4
7	887.0226	100	99.8
8	888.0255	37	37.4
9	889.0231	56	56.3
10	890.0259	21	20.9
11	891.0235	13	13.2
12	892.0244	4	3.8
13	893.0278	1	0.8

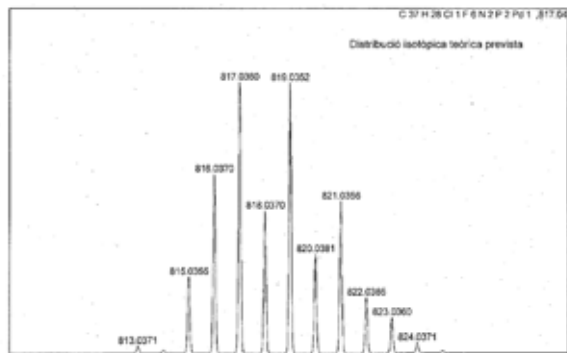
Distribució isotòpica experimental



#	$m/z$	I	I%
1	883.0195	8637	18.7
2	884.0211	28518	57.5
3	885.0195	46087	100.0
4	886.0218	19945	43.3
5	887.0198	45736	99.2
6	888.0218	12927	28.0
7	889.0197	21227	46.1
8	890.0218	6171	13.4
9	891.0189	3286	7.1

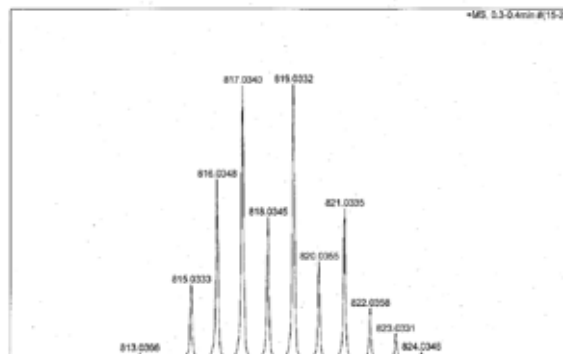
$[PdCl(Ph_2PNHpy-\kappa^2P,M)(PPhAr_2^{PF})]Cl$ . (C6) $^{31}P\{^1H\}$  RMN : 101 MHz,  $CDCl_3$ HRMS: ESI<sup>+</sup>  $m/z$ 

Distribució isotòpica prevista



#	$m/z$	I	I %
1	813.0371	3	2.5
2	814.0405	1	1.0
3	815.0355	28	29.2
4	816.0370	66	65.8
5	817.0360	100	100.0
6	818.0370	53	52.7
7	819.0352	100	100.0
8	820.0381	37	36.6
9	821.0356	56	55.3
10	822.0385	20	20.5
11	823.0360	13	13.1
12	824.0371	4	3.7
13	825.0404	1	0.7

Distribució isotòpica experimental



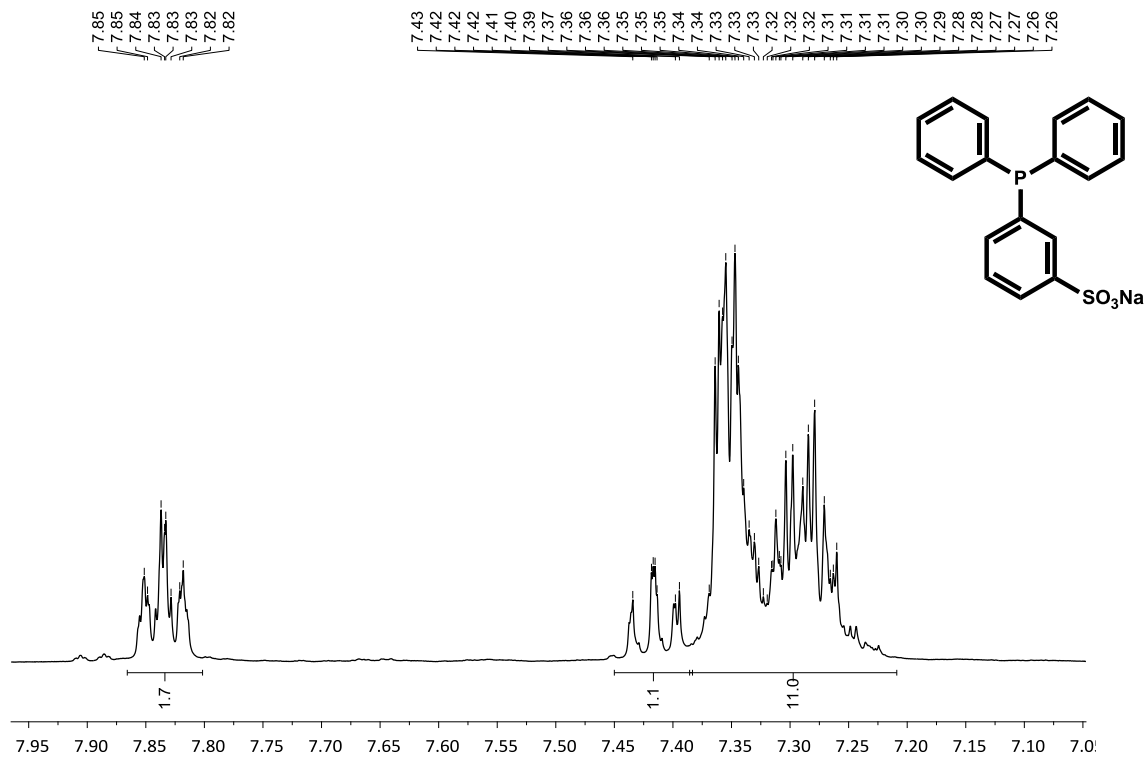
#	$m/z$	I	I %
1	813.0366	4876	1.4
2	815.0333	94448	26.6
3	816.0348	231253	65.0
4	817.0340	354104	99.6
5	818.0345	182900	51.4
6	819.0332	355508	100.0
7	820.0355	124455	35.0
8	821.0335	194705	54.8
9	822.0358	63842	18.0
10	823.0331	30561	8.6
11	824.0346	6458	1.8

## A4. Fosfines sulfonades

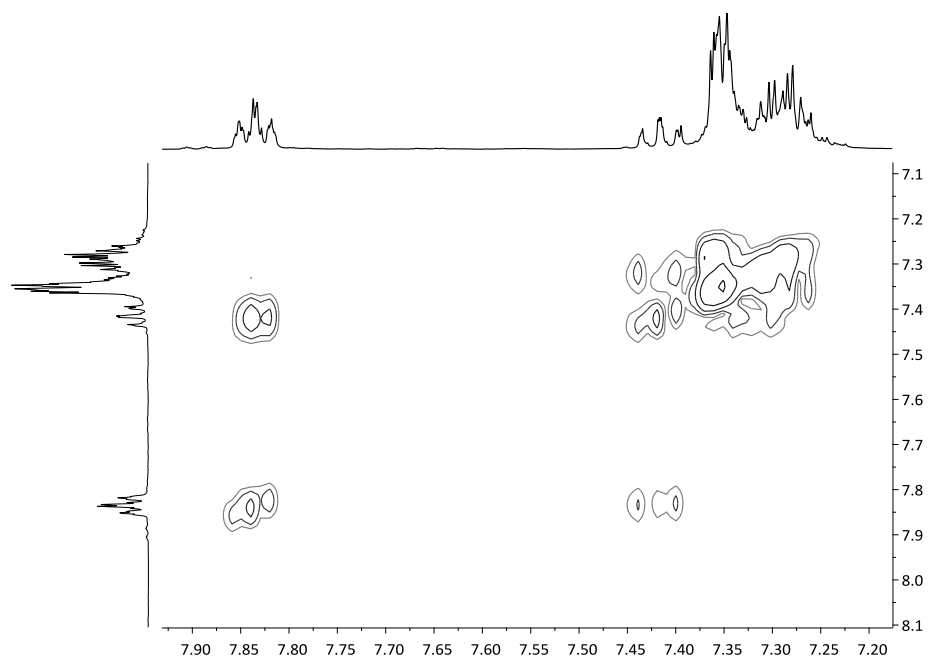
### Lligands NaTPPMS i Na<sub>2</sub>TPPDS

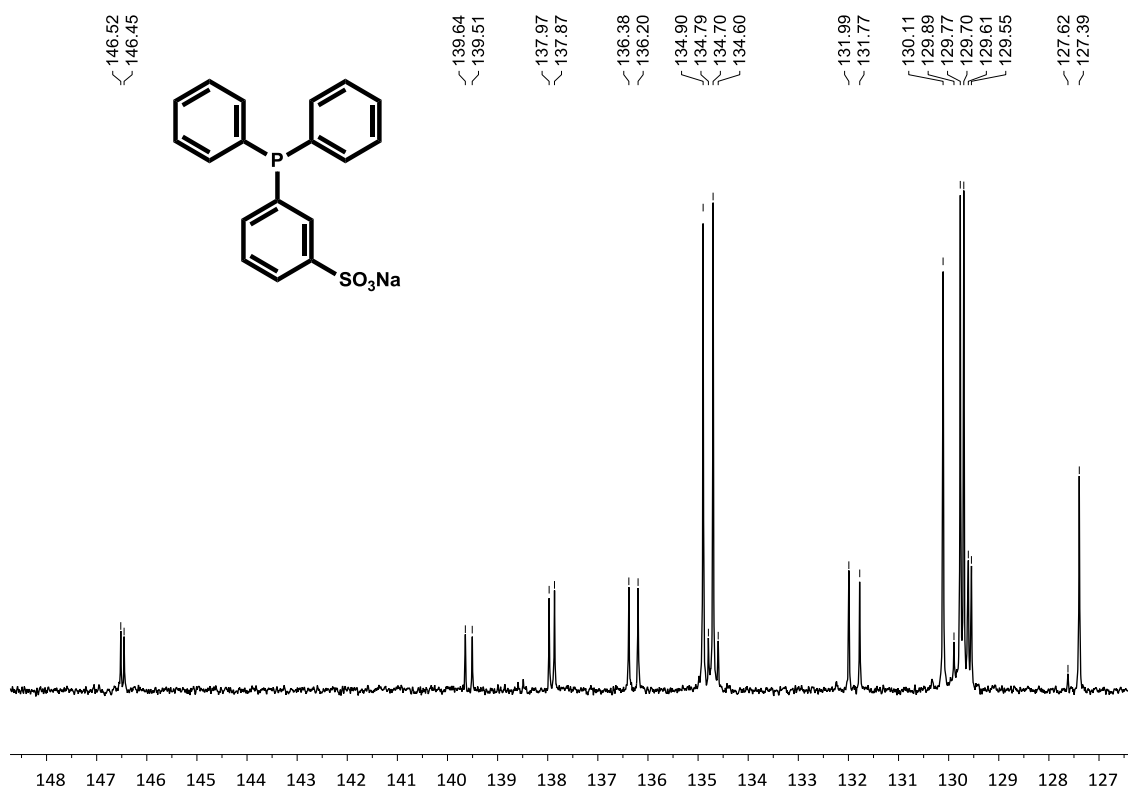
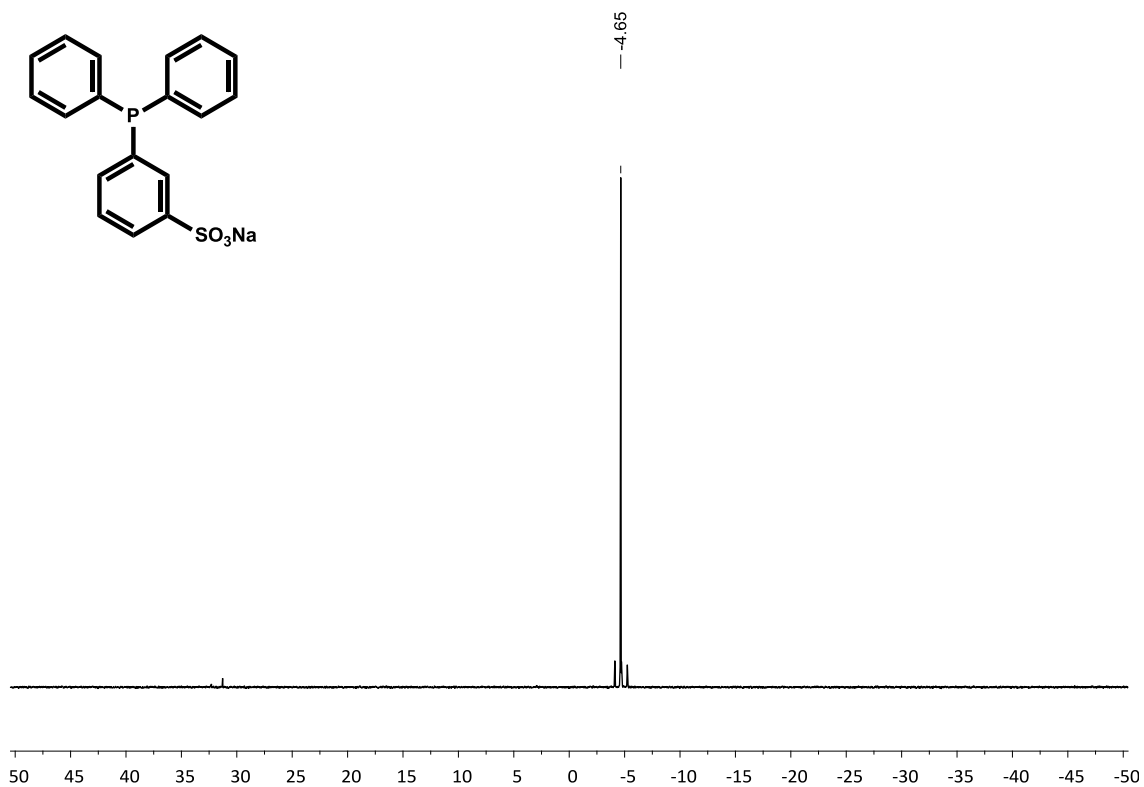
#### *m*-(Difenilfosfino)benzenosulfonat de sodi. (NaTPPMS)

<sup>1</sup>H RMN: 400.13 MHz, CD<sub>3</sub>OD

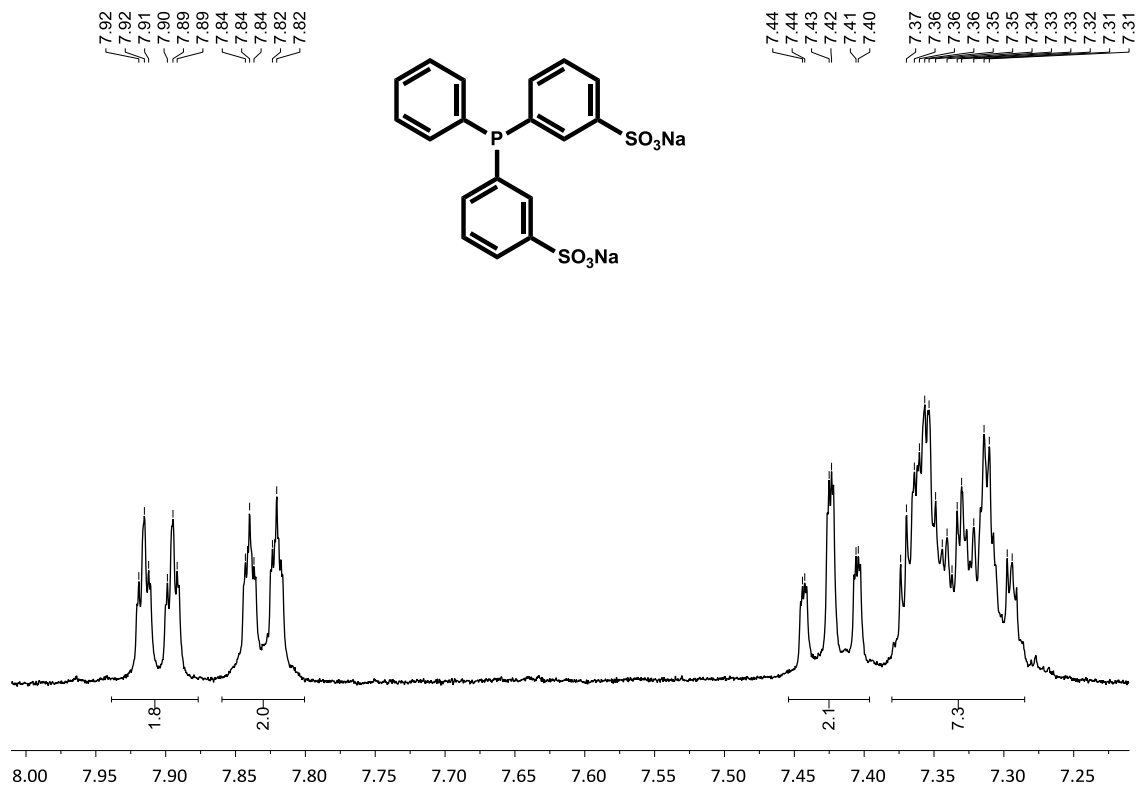
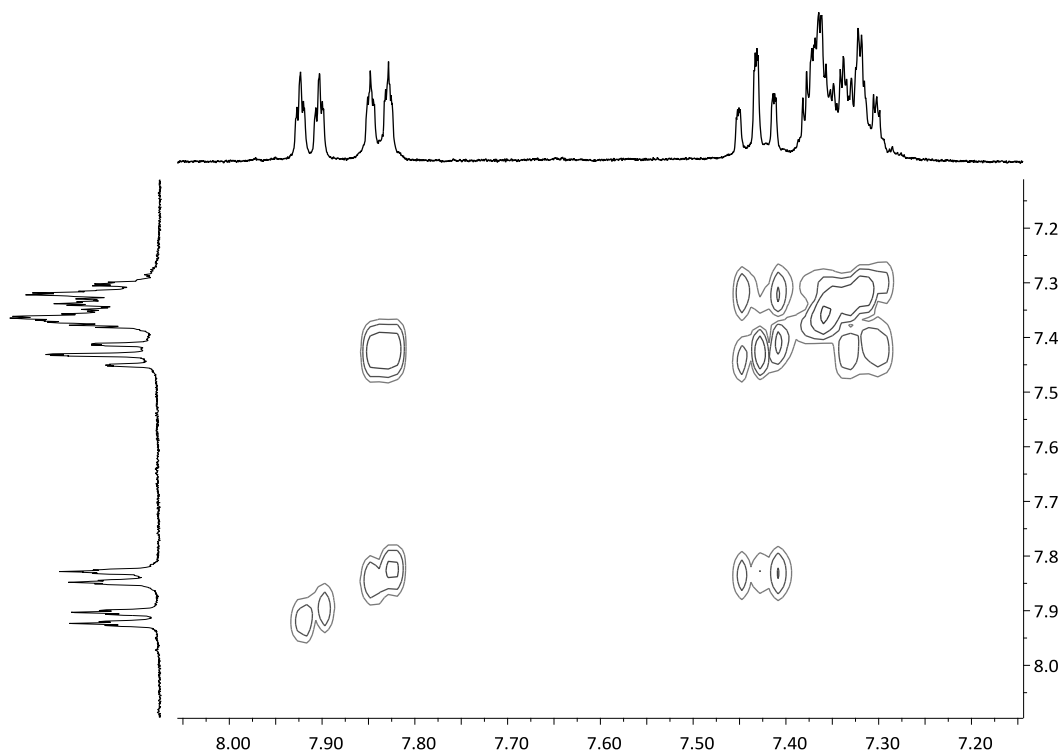


COSY, CD<sub>3</sub>OD

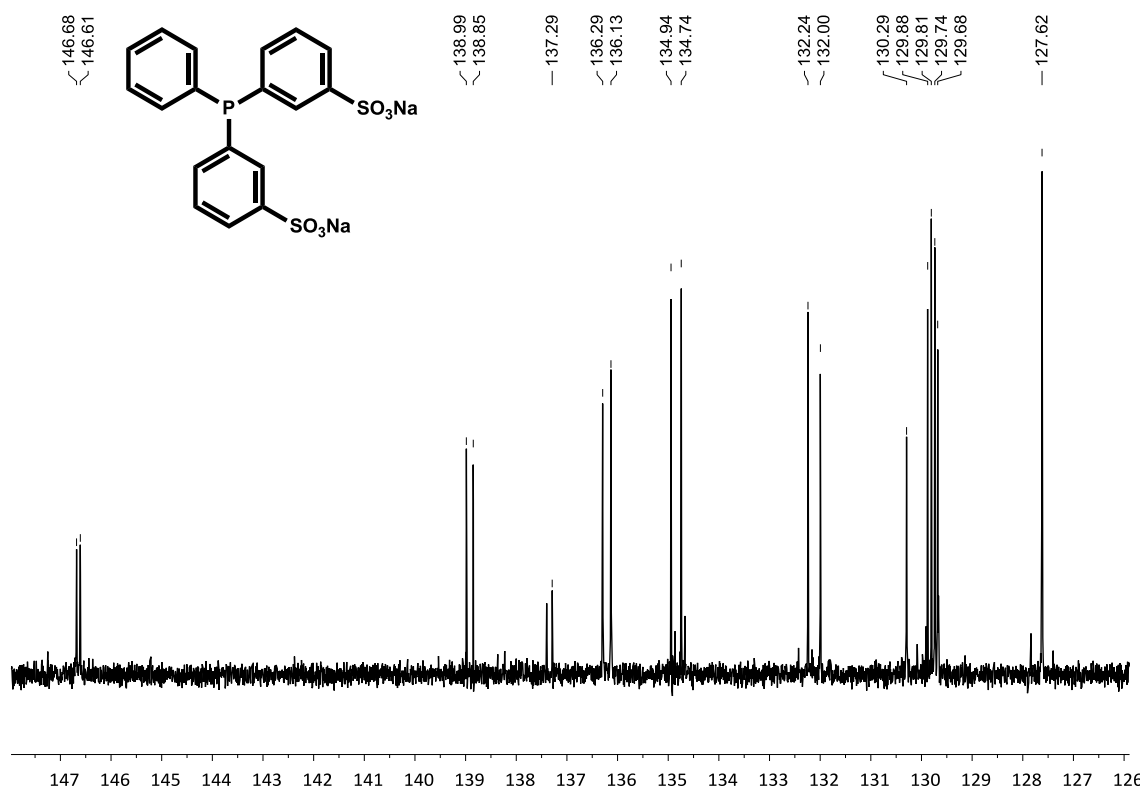


$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN: 100.61 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 161.98 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ 

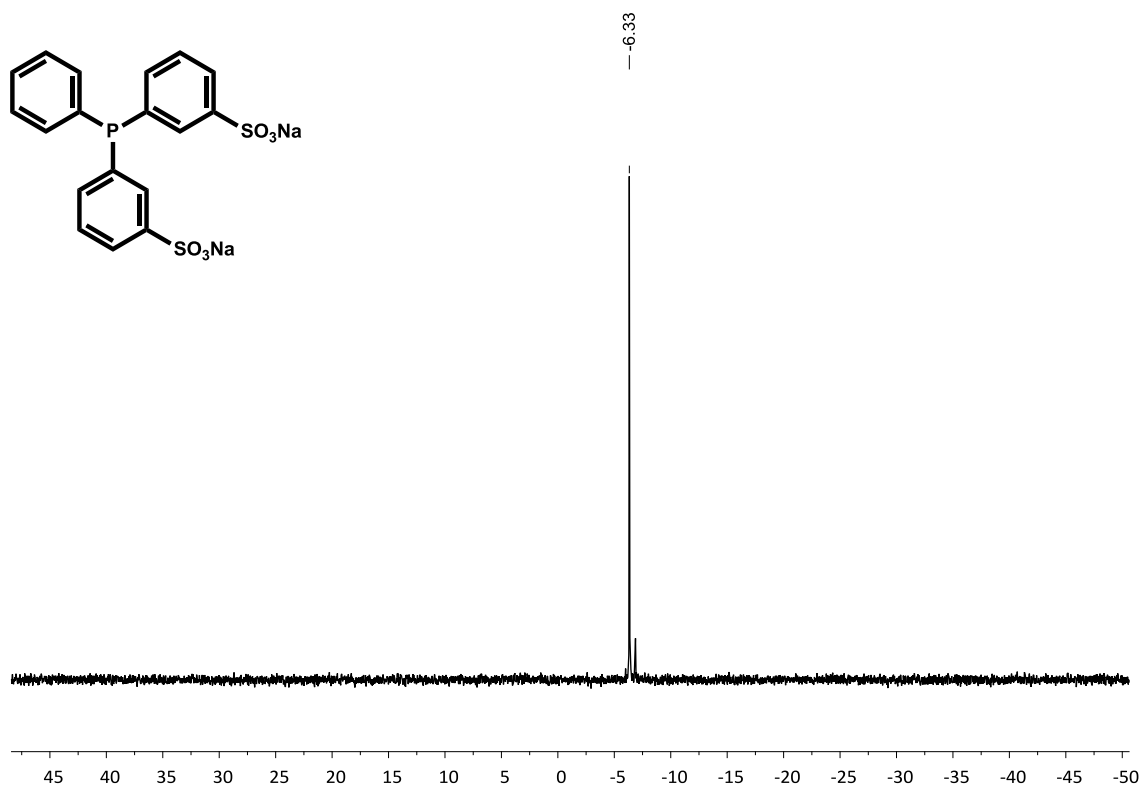


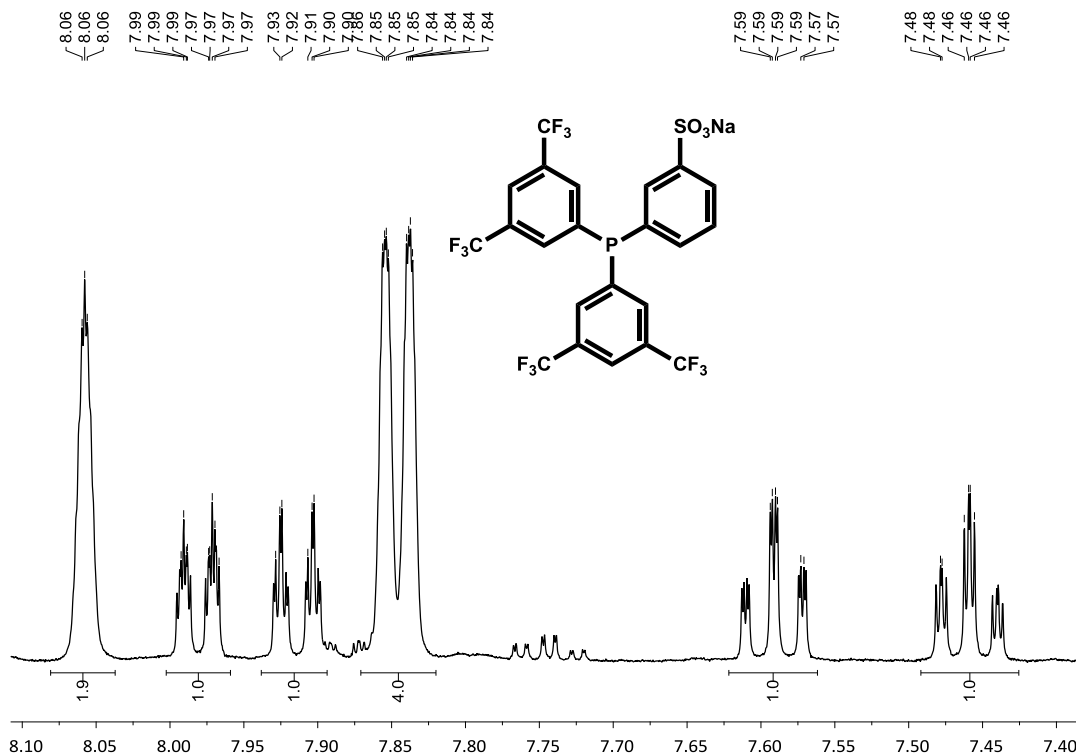
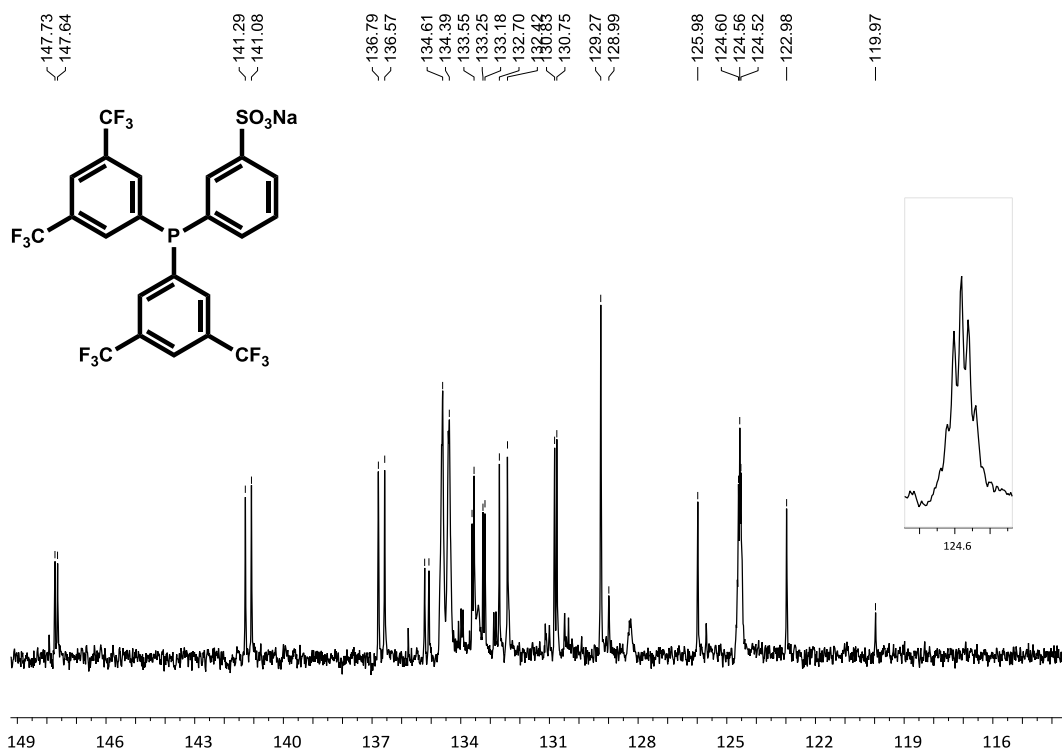
**3,3'-(Fenilfosfinedil)dibenzensulfonat de sodi. (Na<sub>2</sub>TPPDS)****<sup>1</sup>H RMN: 400.13 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ (ppm)****COSY, CD<sub>3</sub>OD**

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN: 100.62 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$  (ppm)

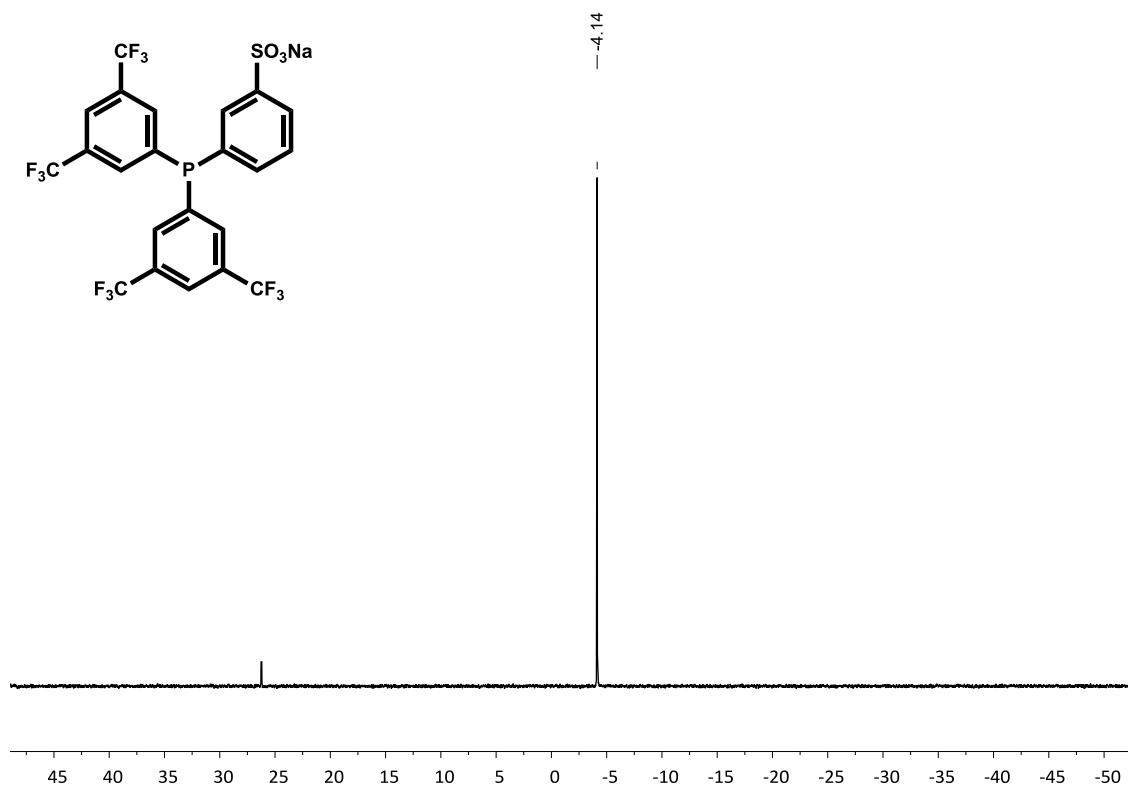


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 161.98 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$  (ppm)

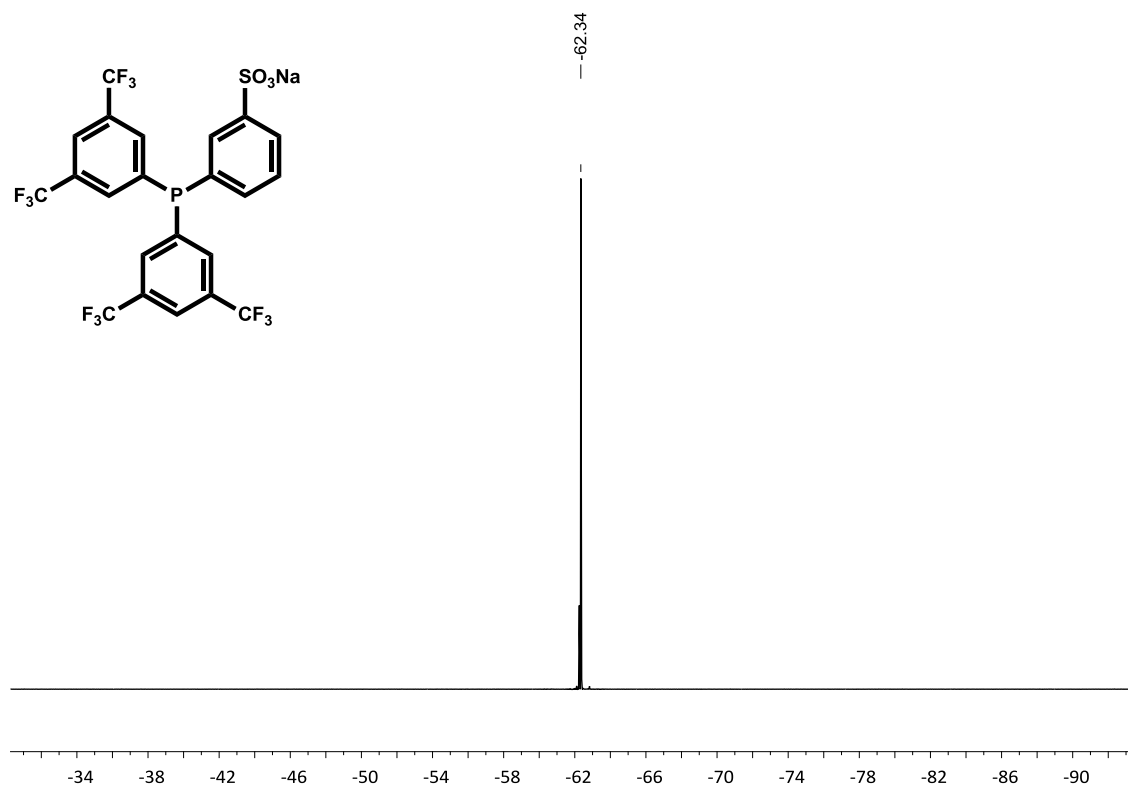


Lligands monosulfonats tipus  $\text{PAR}_2^{\text{F}}\text{Ar}^{\text{S}}$ 3-(Bis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)fosfino)benzensulfonat de sodi  $\text{PAR}_2^{\text{mF}}\text{Ar}^{\text{S}}$  (15) $^1\text{H}$  RMN: 400.13 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN: 90.55 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ 

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 145.78 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$

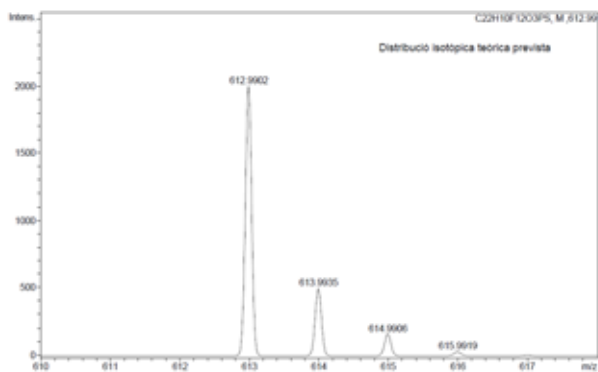


$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN: 235.39 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$



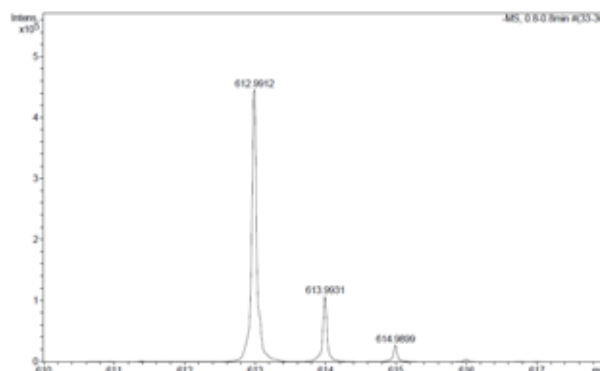
HRMS: ESI<sup>-</sup> m/z

Distribució isotòpica prevista

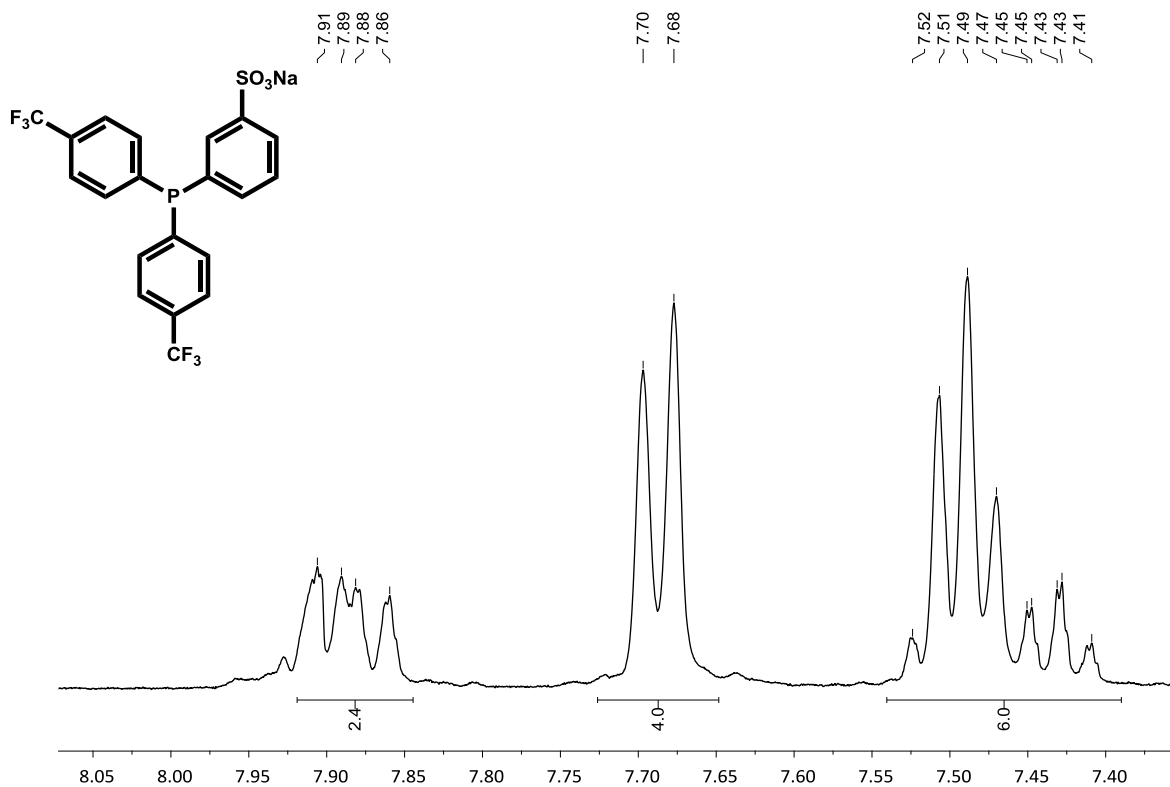


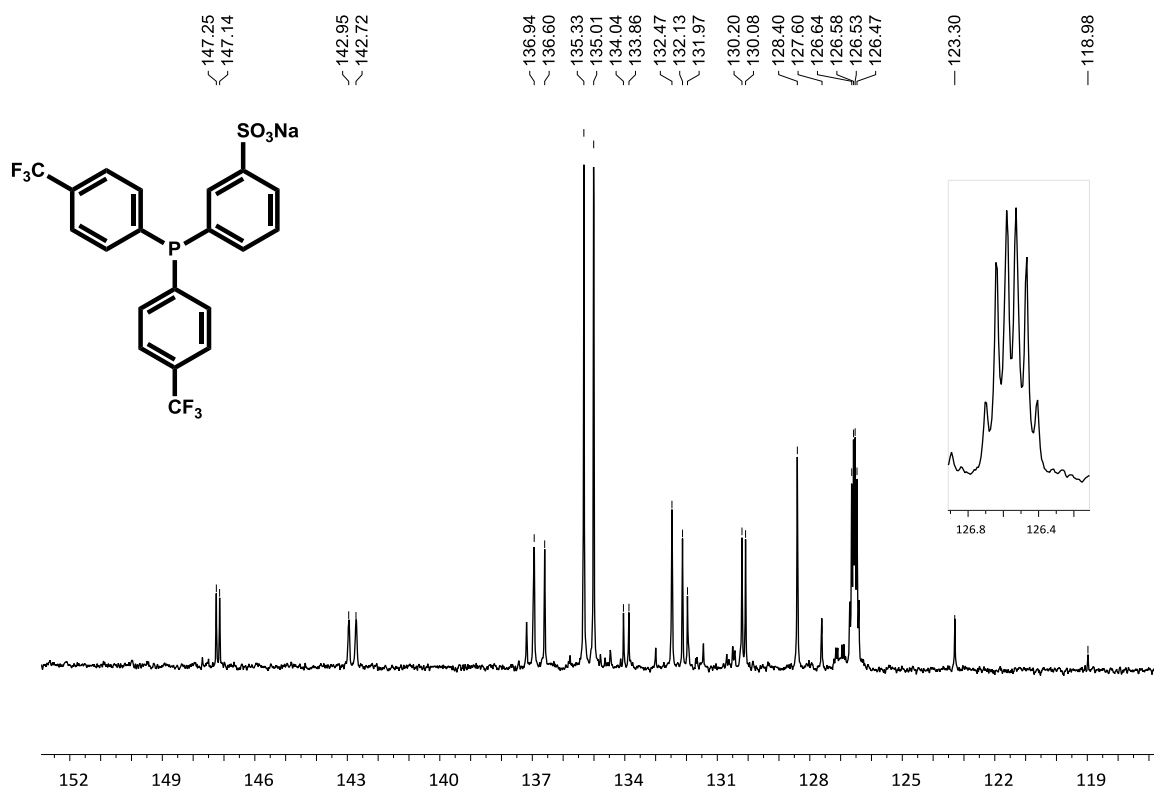
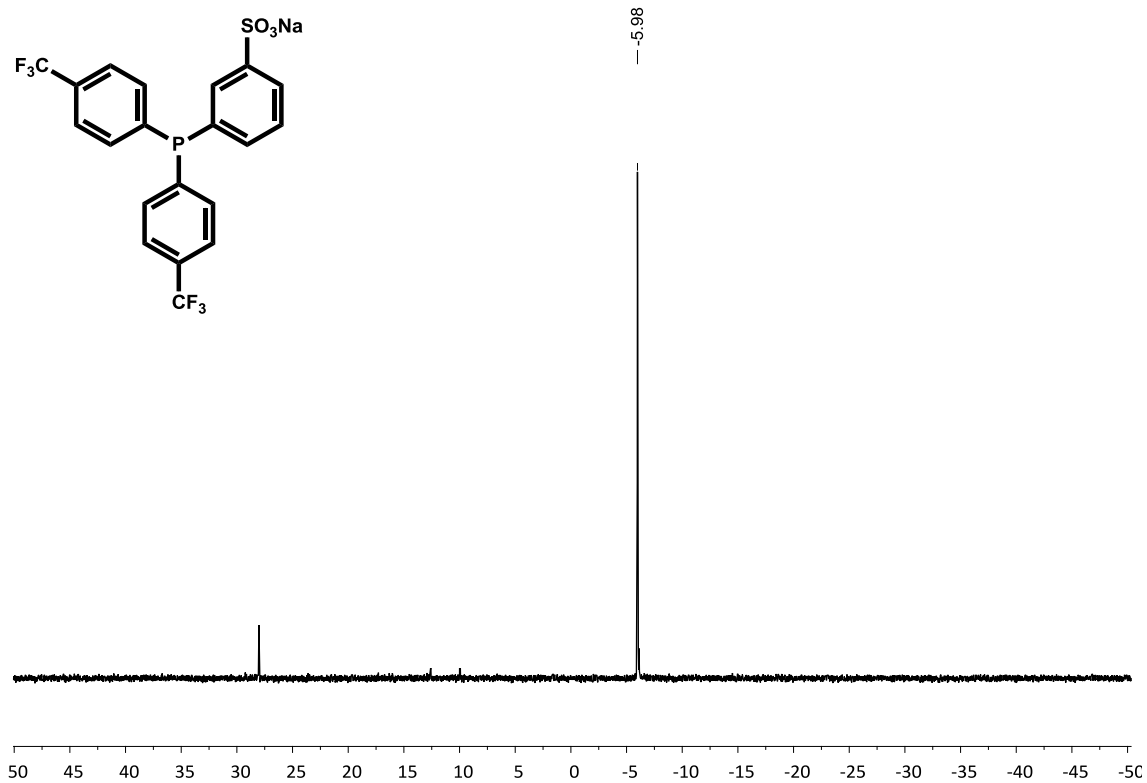
#	m/z	I	I %
1	612.9902	2000	100.0
2	613.9935	496	24.8
3	614.9906	162	8.1
4	615.9919	29	1.5
5	616.9930	4	0.2

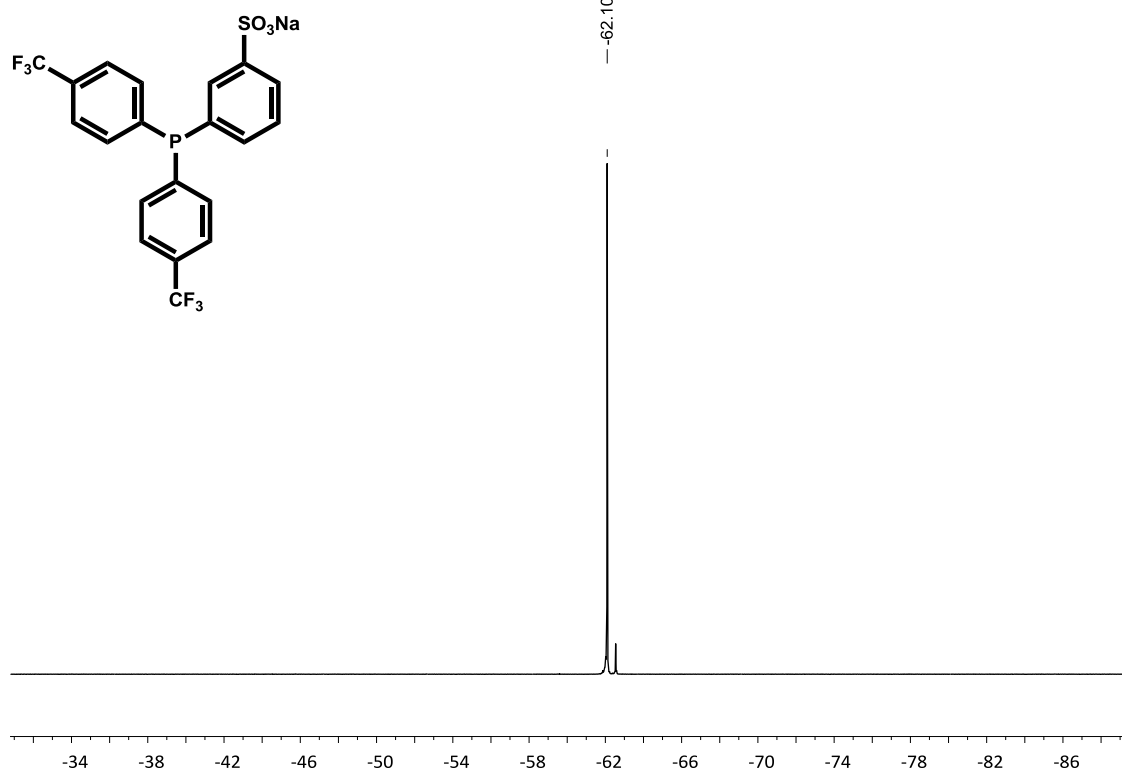
Distribució isotòpica experimental



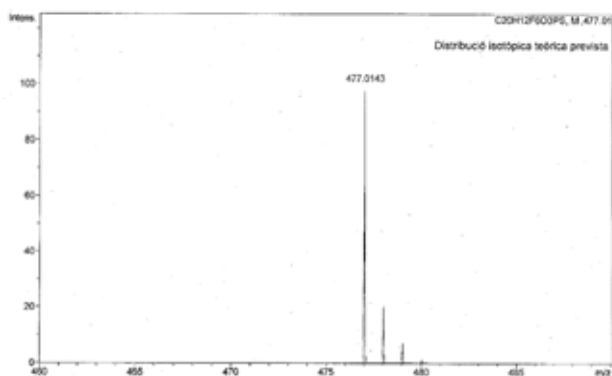
#	m/z	I	I %
1	612.9912	445817	100.0
2	613.9931	108175	24.3
3	614.9899	27930	6.3
4	615.9911	4197	0.9
5	616.9909	611	0.1

3-(Bis(*p*-trifluorometilfenil)fosfino)benzensulfonat de sodi PAr<sub>2</sub><sup>PF</sup>Ar<sup>S</sup> (18)<sup>1</sup>H RMN: 400.13 MHz, CD<sub>3</sub>OD

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN: 62.90 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 161.98 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ 

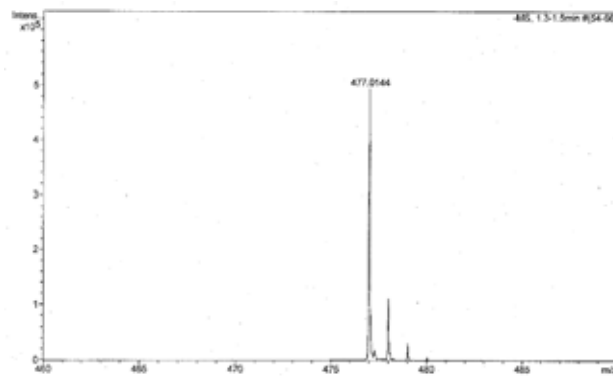
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN: 376.50.39 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ HRMS: ESI $^-$   $m/z$ 

Distribució isotòpica prevista



#	$m/z$	I	I %
1	477.0143	100	100.0
2	478.0177	23	22.7
3	479.0104	8	7.6
4	480.0135	1	1.3

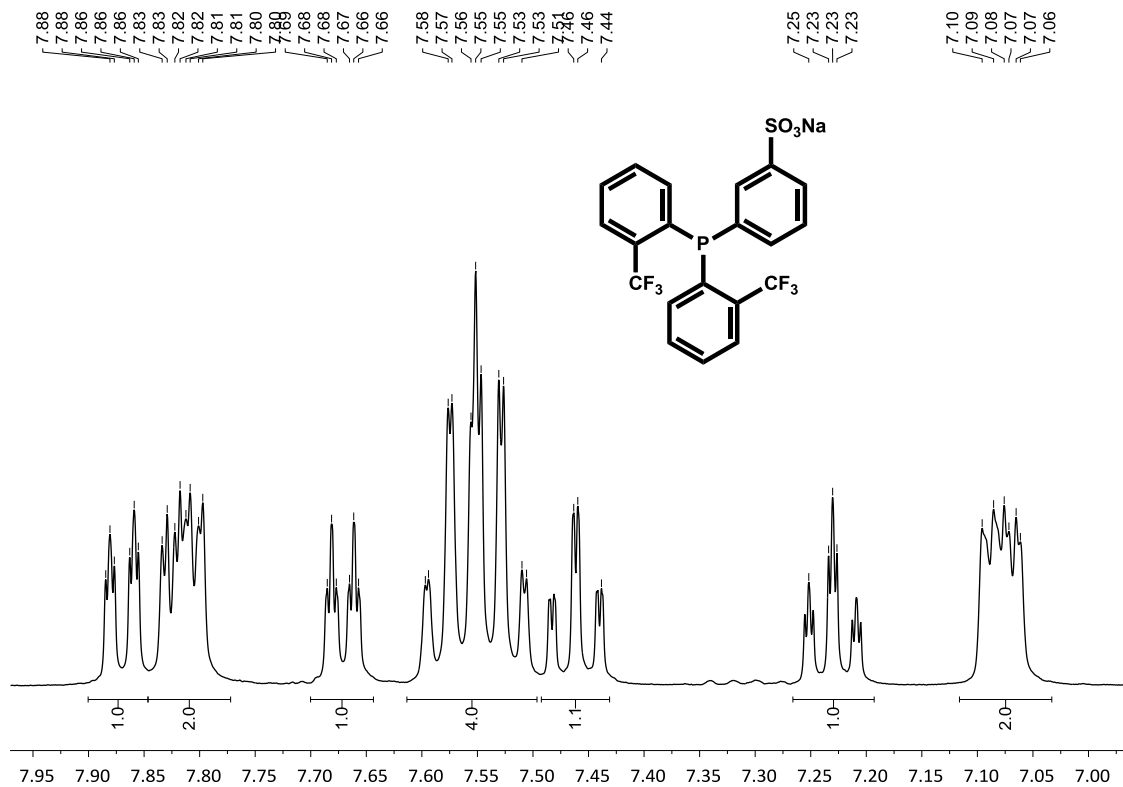
Distribució isotòpica experimental



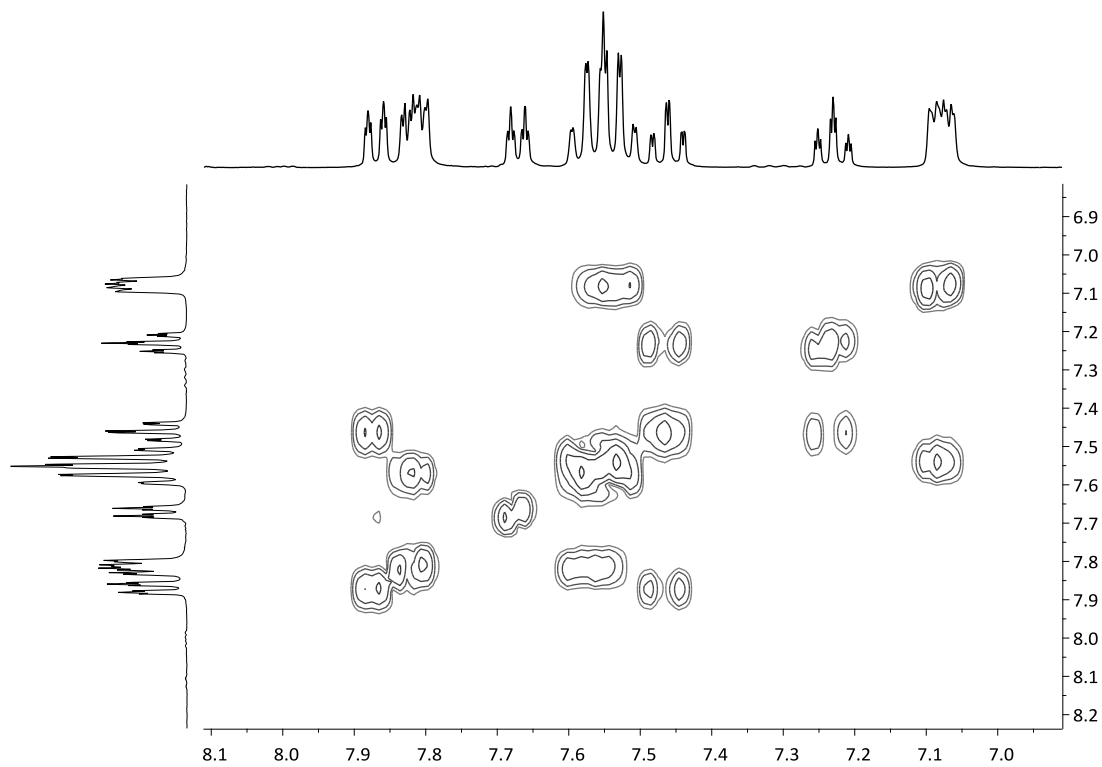
#	$m/z$	I	I %
1	477.0144	495059	100.0
2	478.0176	111245	22.5
3	479.0138	31797	6.4
4	480.0156	5765	1.2

### 3-(Bis(o-trifluorometilfenil)fosfino)benzensulfonat de sodi $\text{PAr}_2^{\text{of}}\text{Ar}^{\text{S}}$ (21)

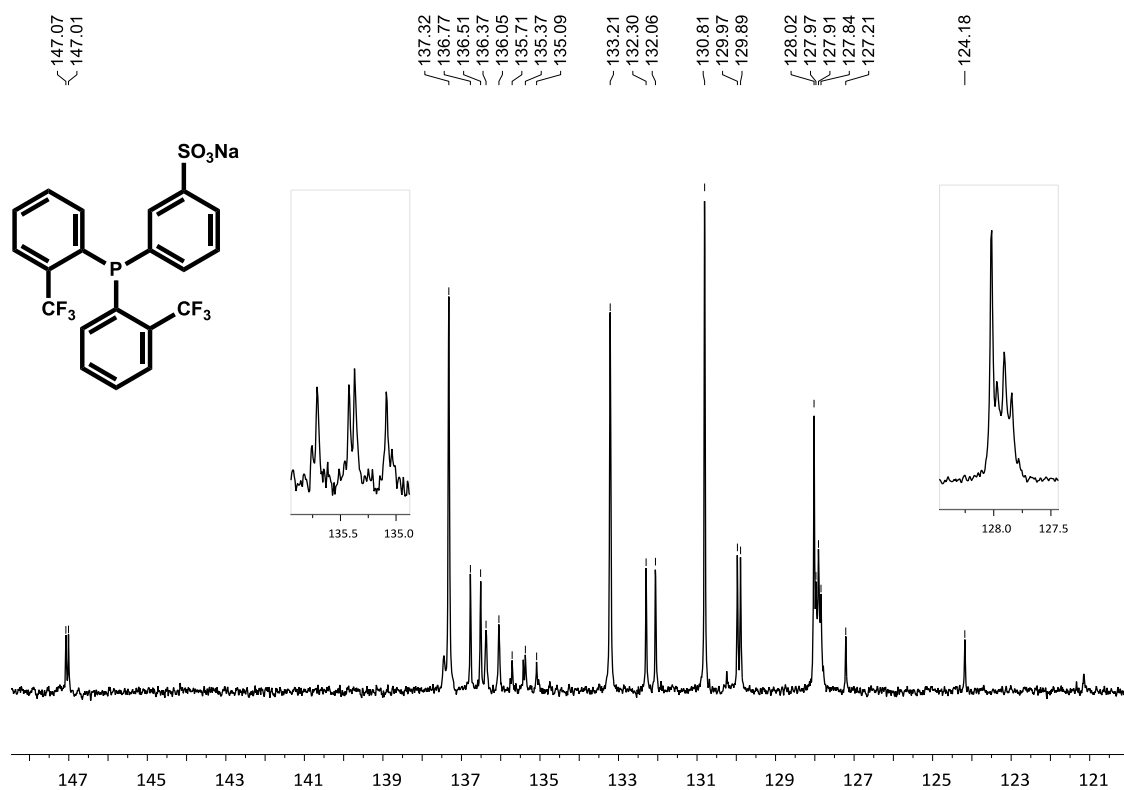
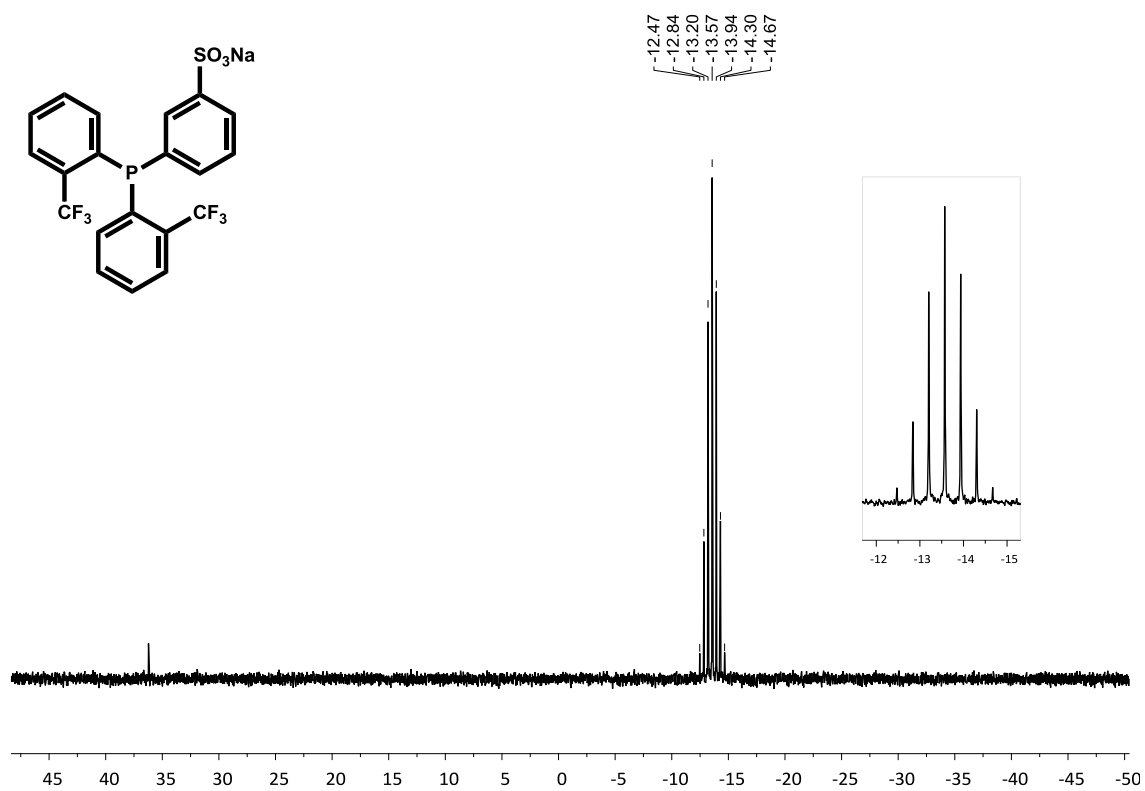
$^1\text{H}$  RMN: 360.13 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$

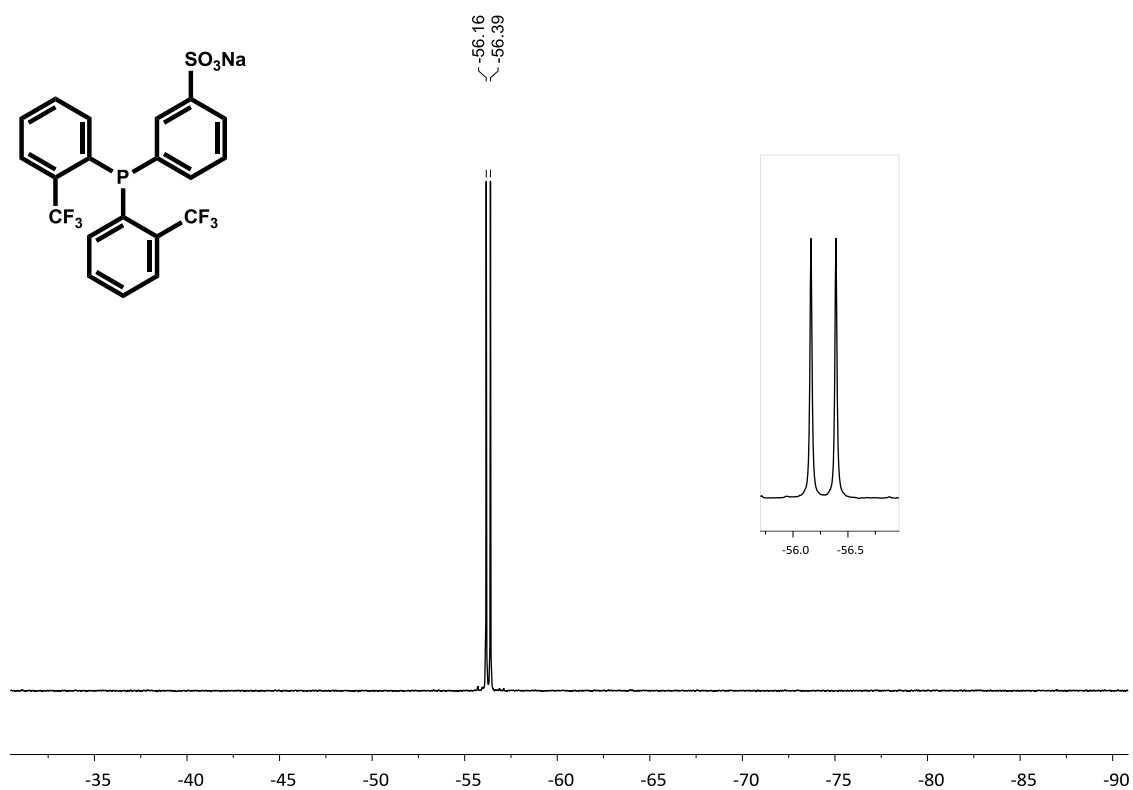


COSY,  $\text{CD}_3\text{OD}$

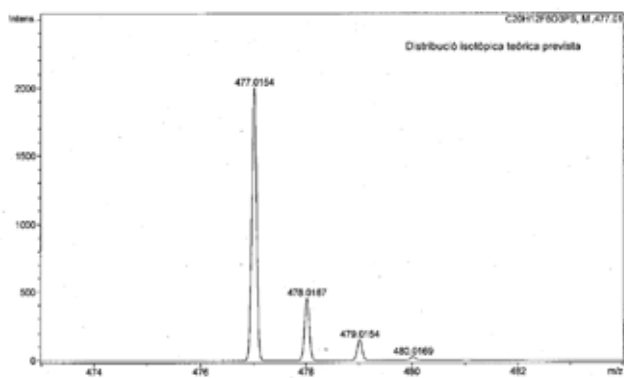




$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN: 90.56 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 145.78 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ 

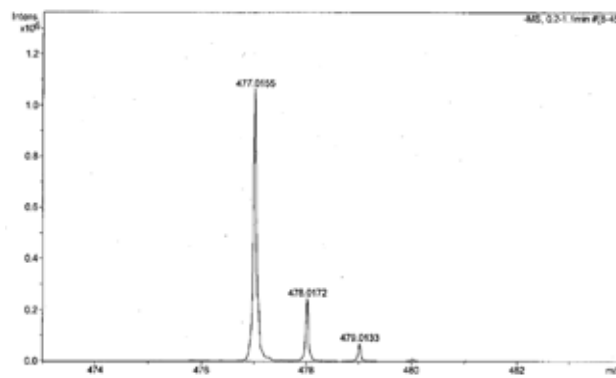
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN: 235.39 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ HRMS: ESI $^-$   $m/z$ 

Distribució isotòpica prevista

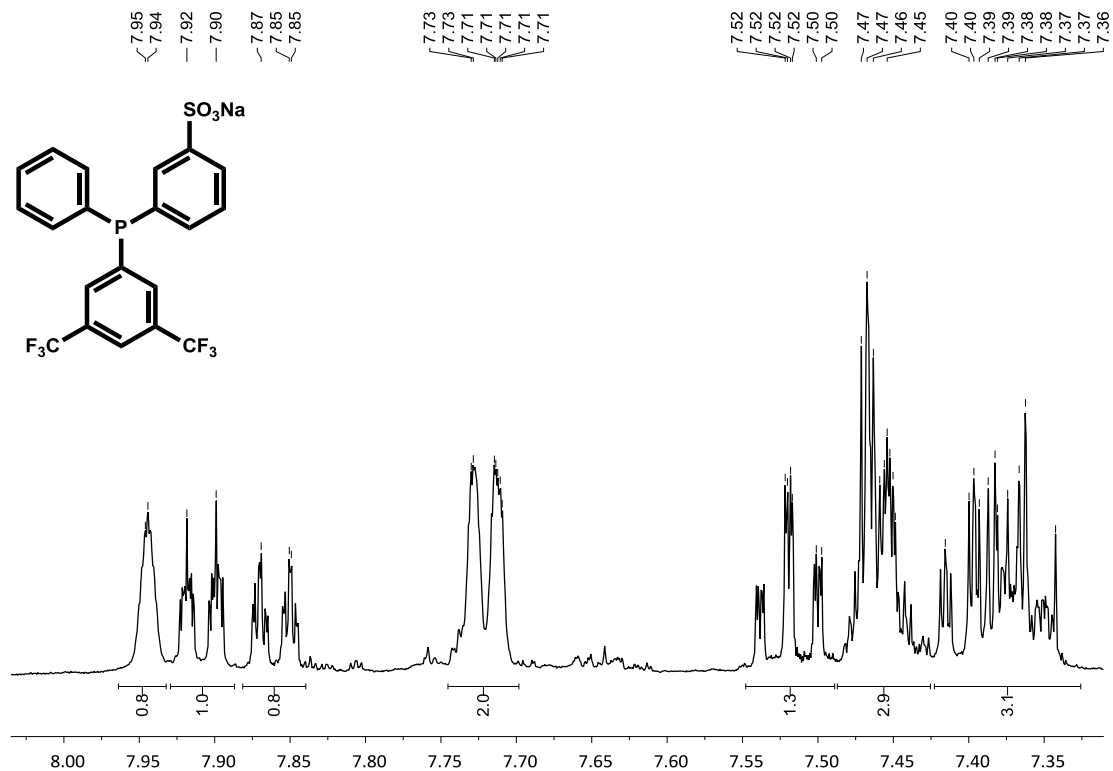
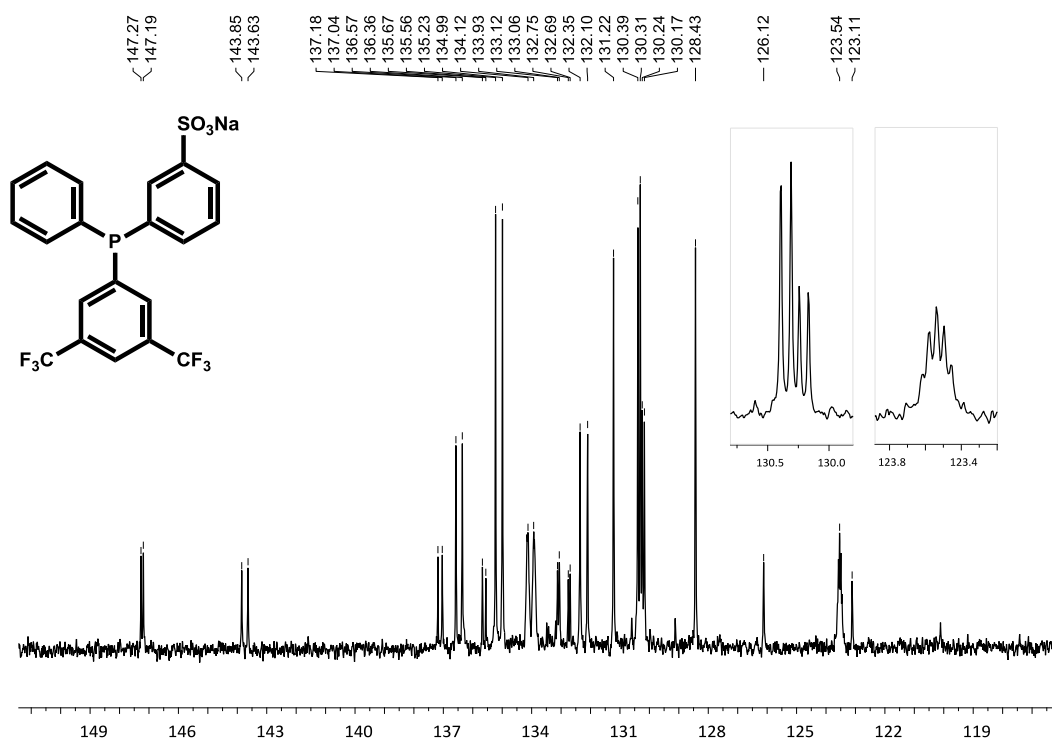


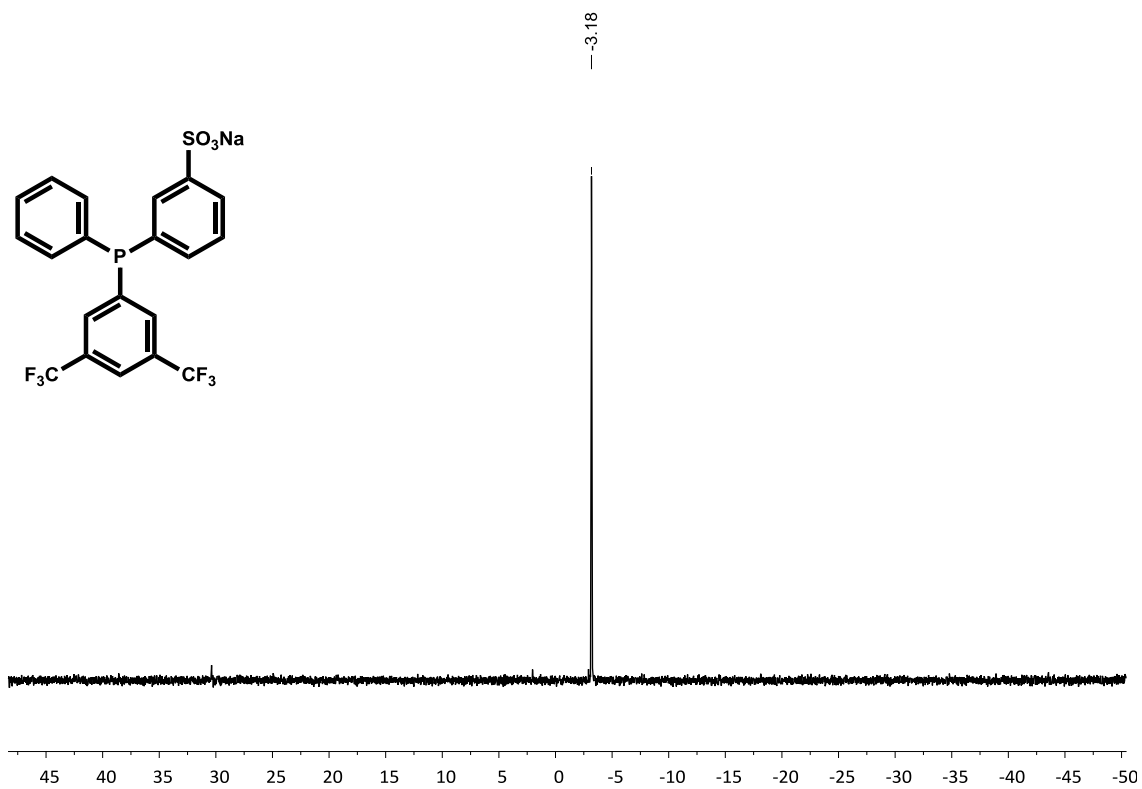
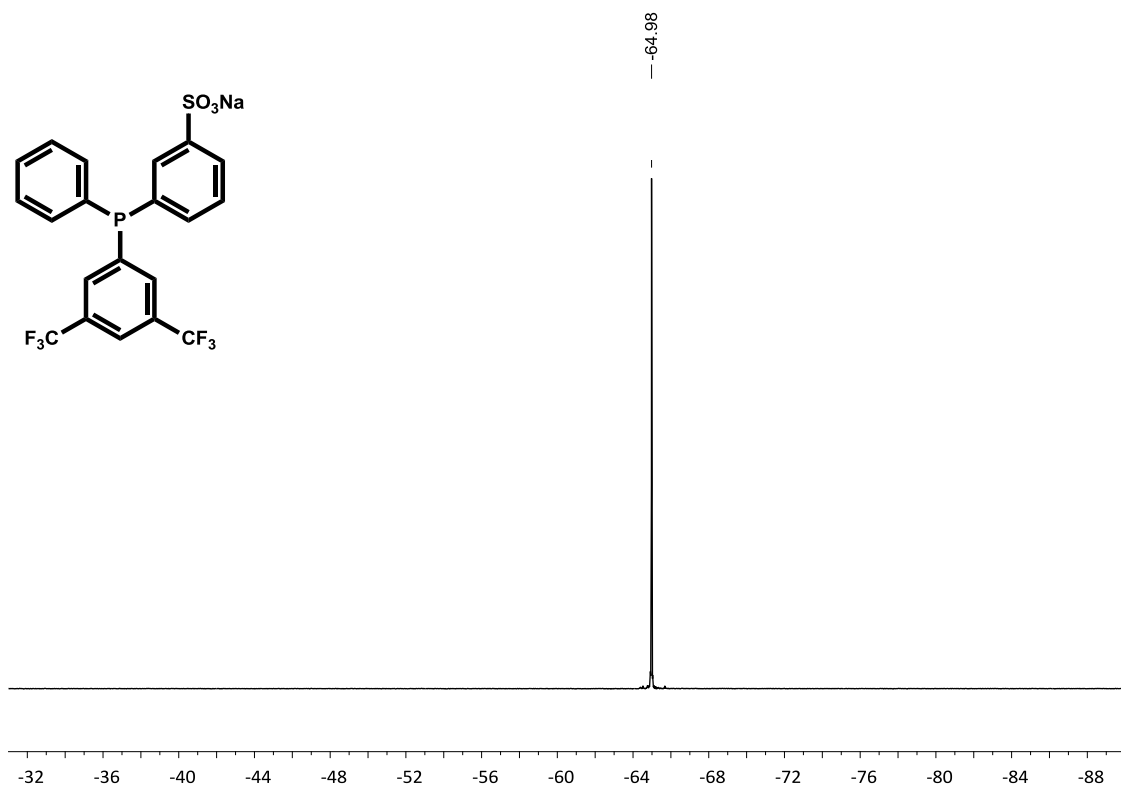
#	$m/z$	I	I%
1	477.0154	2000	100.0
2	478.0187	454	22.7
3	479.0154	152	7.6
4	480.0169	26	1.3
5	481.0179	4	0.2

Distribució isotòpica experimental



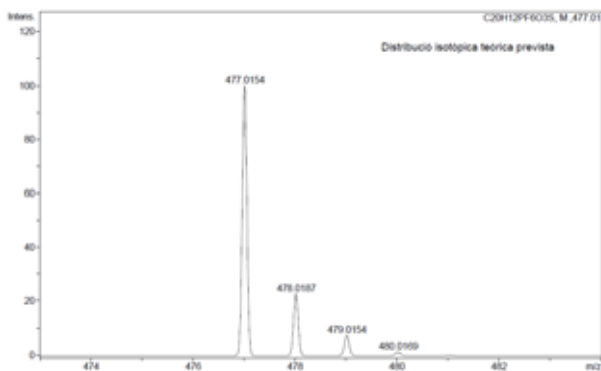
#	$m/z$	I	I%
1	477.0155	1063294	100.0
2	478.0172	245798	23.1
3	479.0133	70833	6.7
4	480.0150	10507	1.0
5	481.0180	1318	0.1

Lligands monosulfonats tipus PPhAr<sup>F</sup>Ar<sup>S</sup>3-((3,5-bis(trifluorometil)fenil)(fenil)fosfino)benzensulfonat de sodi PPhAr<sup>mF</sup>Ar<sup>S</sup><sup>1</sup>H RMN: 400.13 MHz, CD<sub>3</sub>OD<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: 90.55 MHz, CD<sub>3</sub>OD

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 145.78 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN: 235.39 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ 

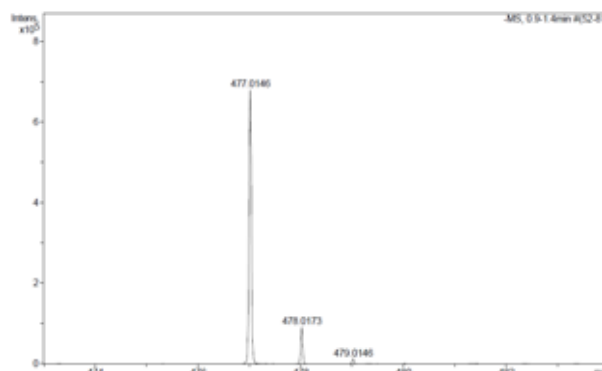
HRMS: ESI<sup>-</sup> m/z

Distribució isotòpica prevista

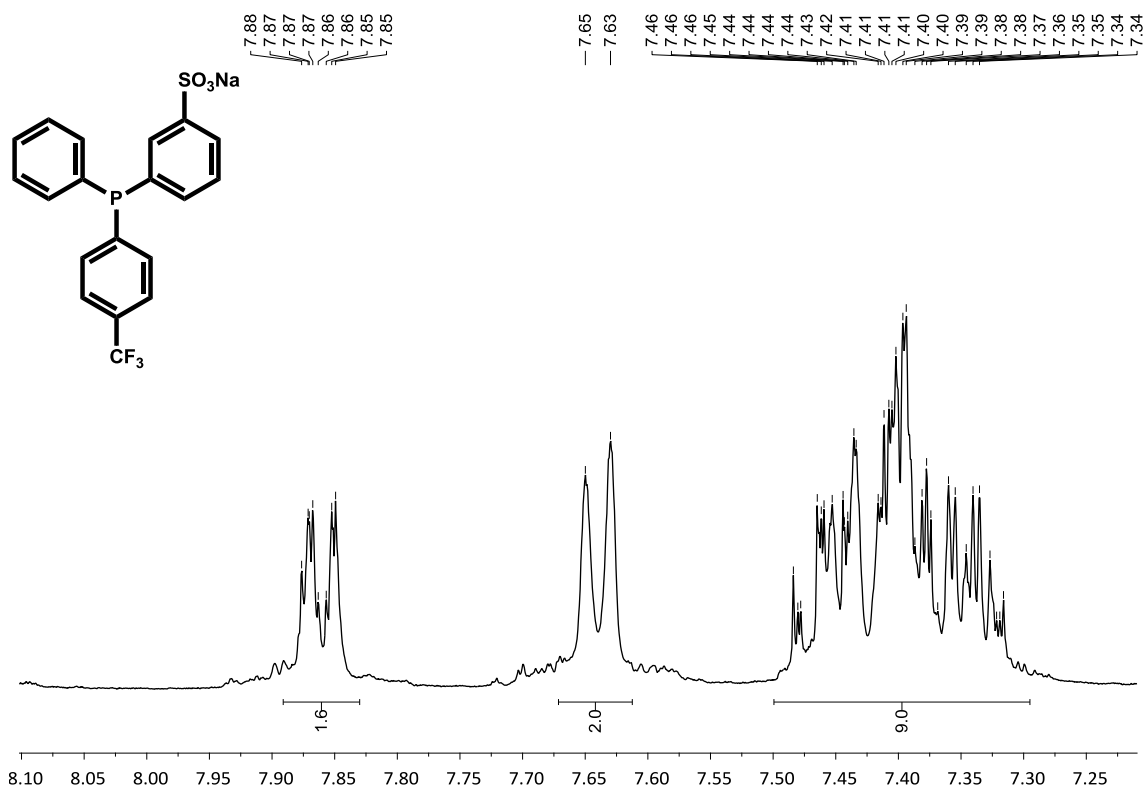


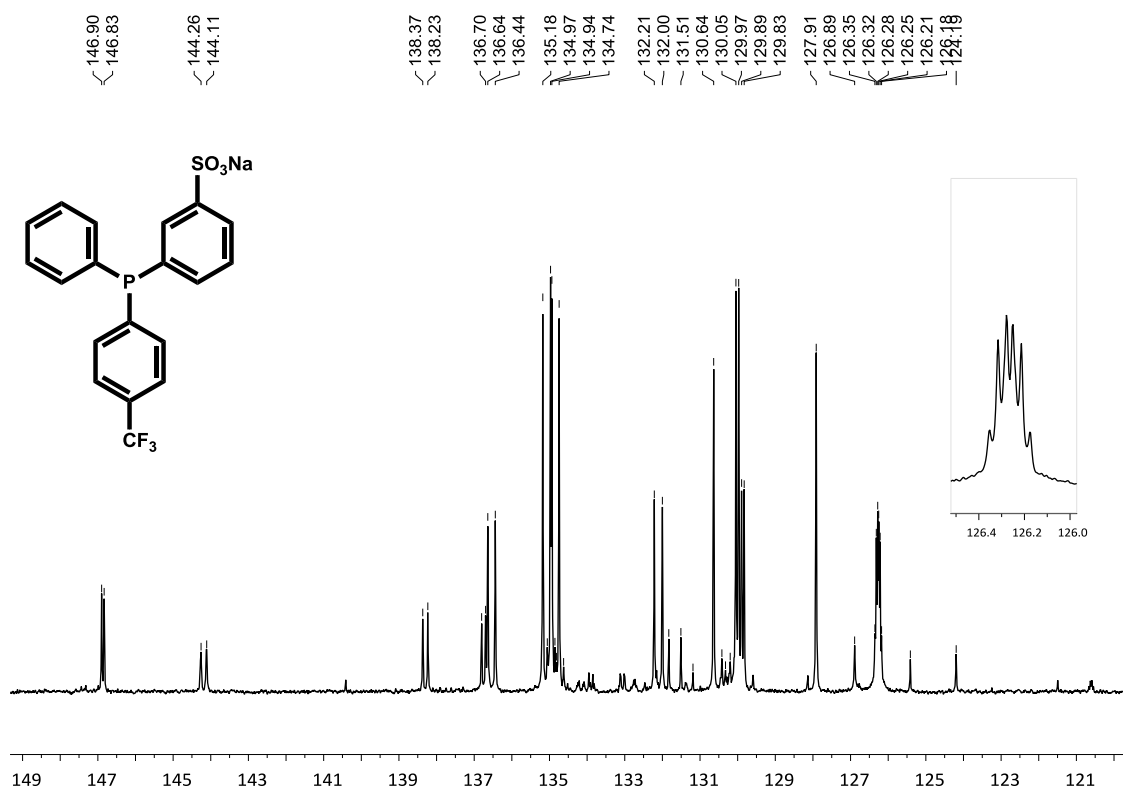
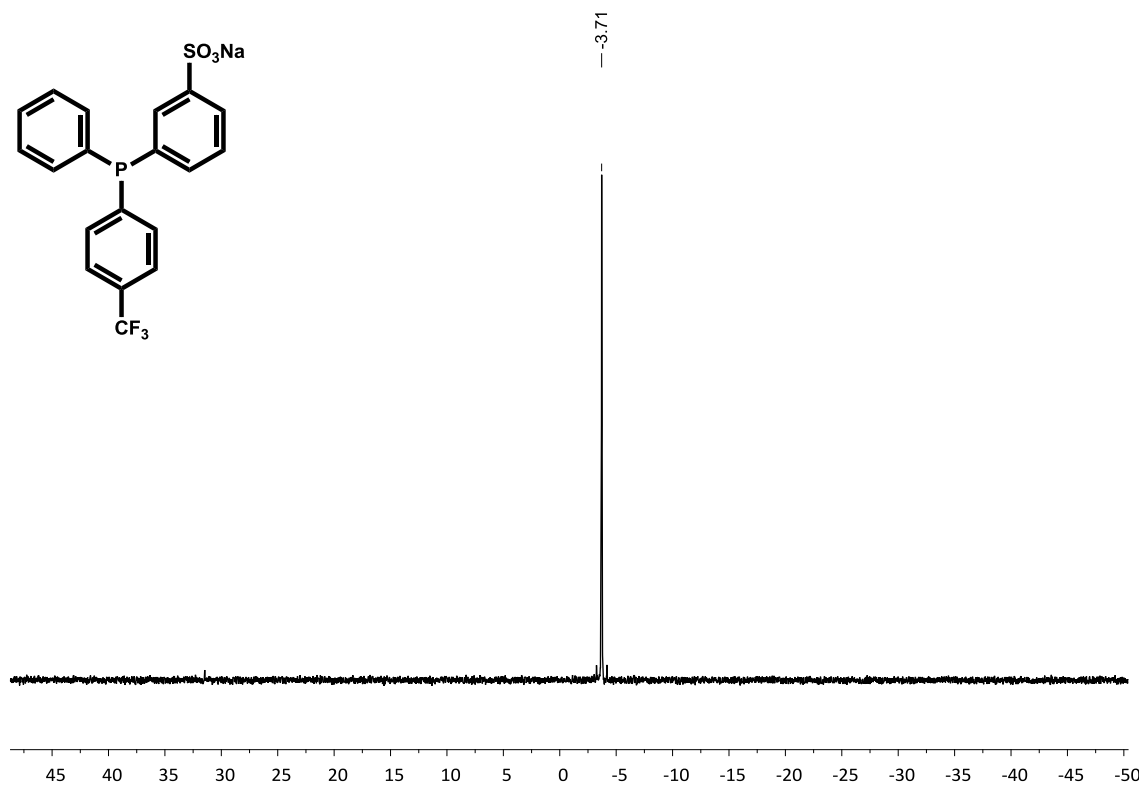
#	m/z	I	I %
1	477.0154	100	100.0
2	478.0187	23	22.7
3	479.0154	8	7.6
4	480.0169	1	1.3
5	481.0179	0	0.2

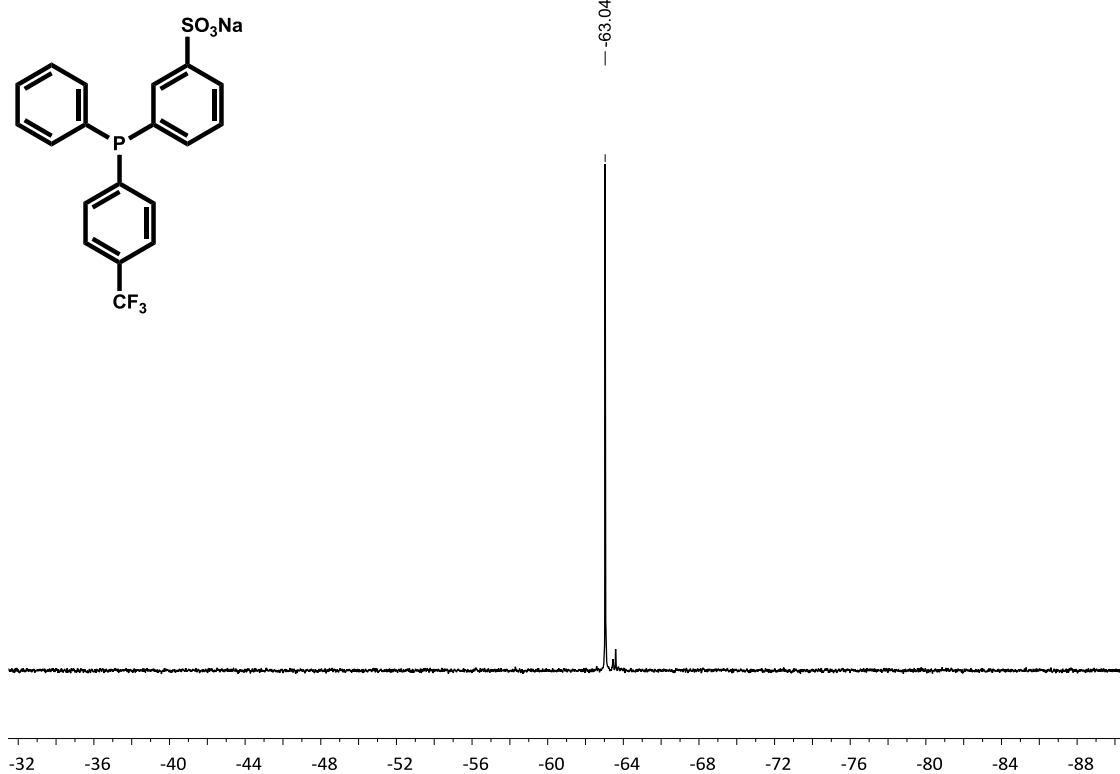
Distribució isotòpica experimental



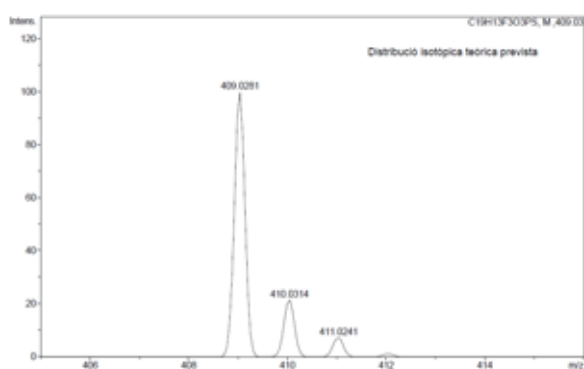
#	m/z	I	I %
1	477.0146	679520	100.0
2	478.0173	92565	13.6
3	479.0146	13114	1.9
4	480.0165	1183	0.2

3-(p-trifluorometilfenil)(fenil)fosfino)benzensulfonat de sodi PPhAr<sup>DF</sup>Ar<sup>S</sup> (16)<sup>1</sup>H RMN: 400.13 MHz, CD<sub>3</sub>OD

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN: 100.61 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 101.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ 

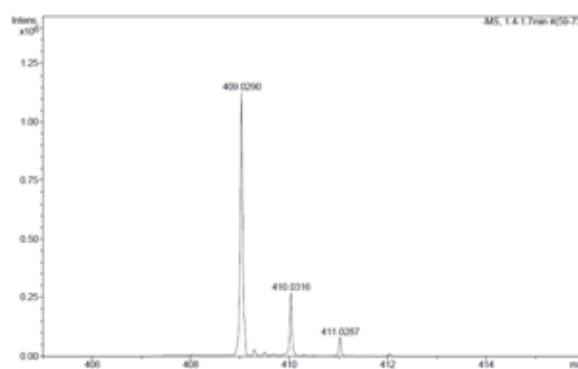
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN: 235.39 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ HRMS: ESI $^-$   $m/z$ 

Distribució isotòpica prevista

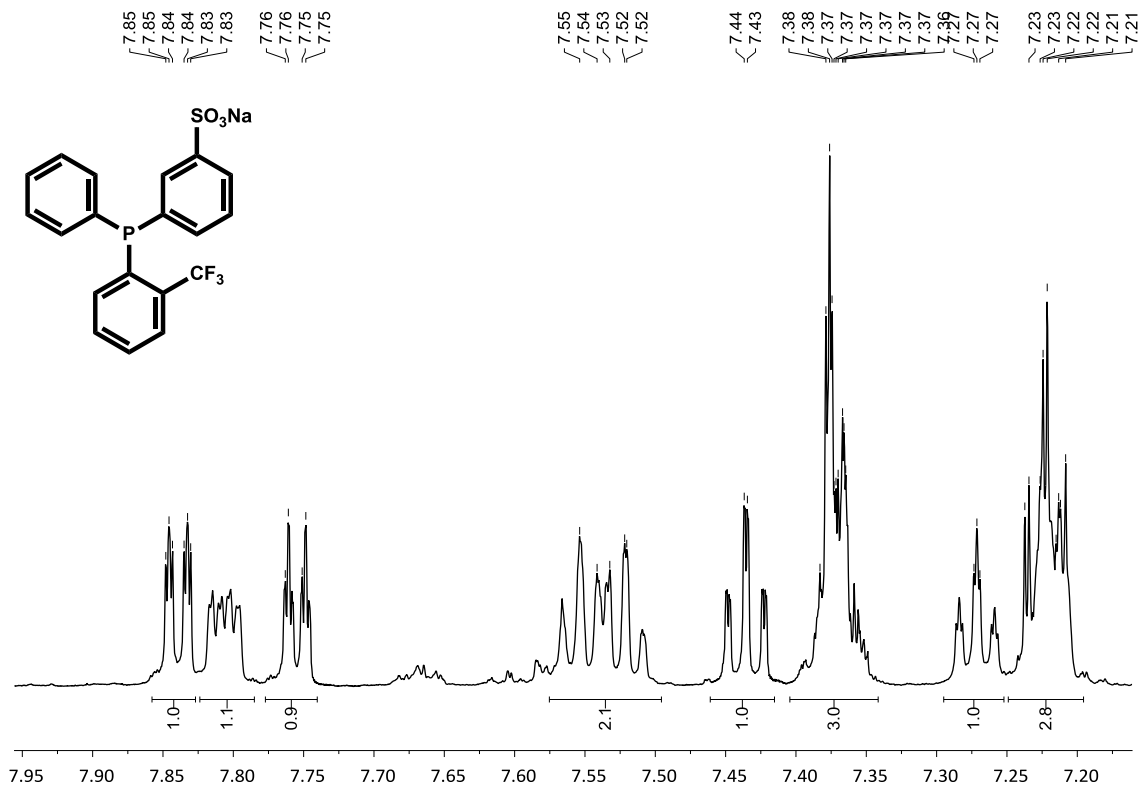
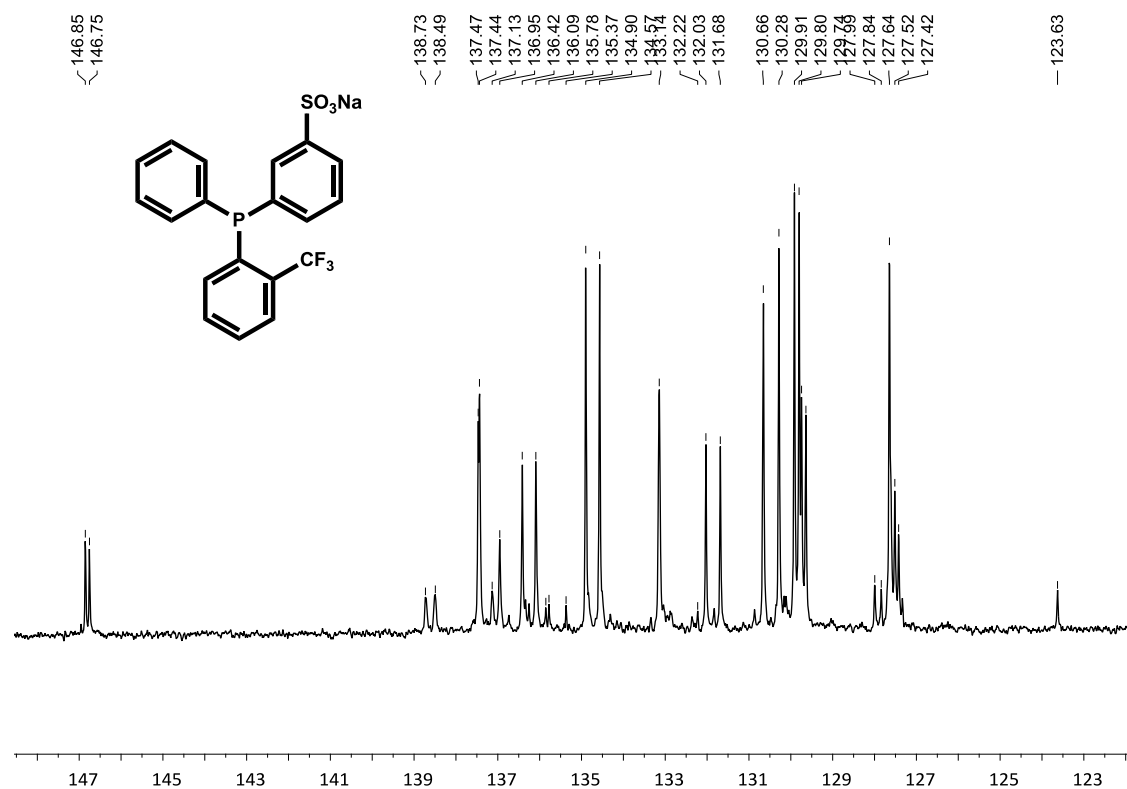


#	$m/z$	I	I%
1	409.0281	100	100.0
2	410.0314	22	21.6
3	411.0241	7	7.4
4	412.0272	1	1.2

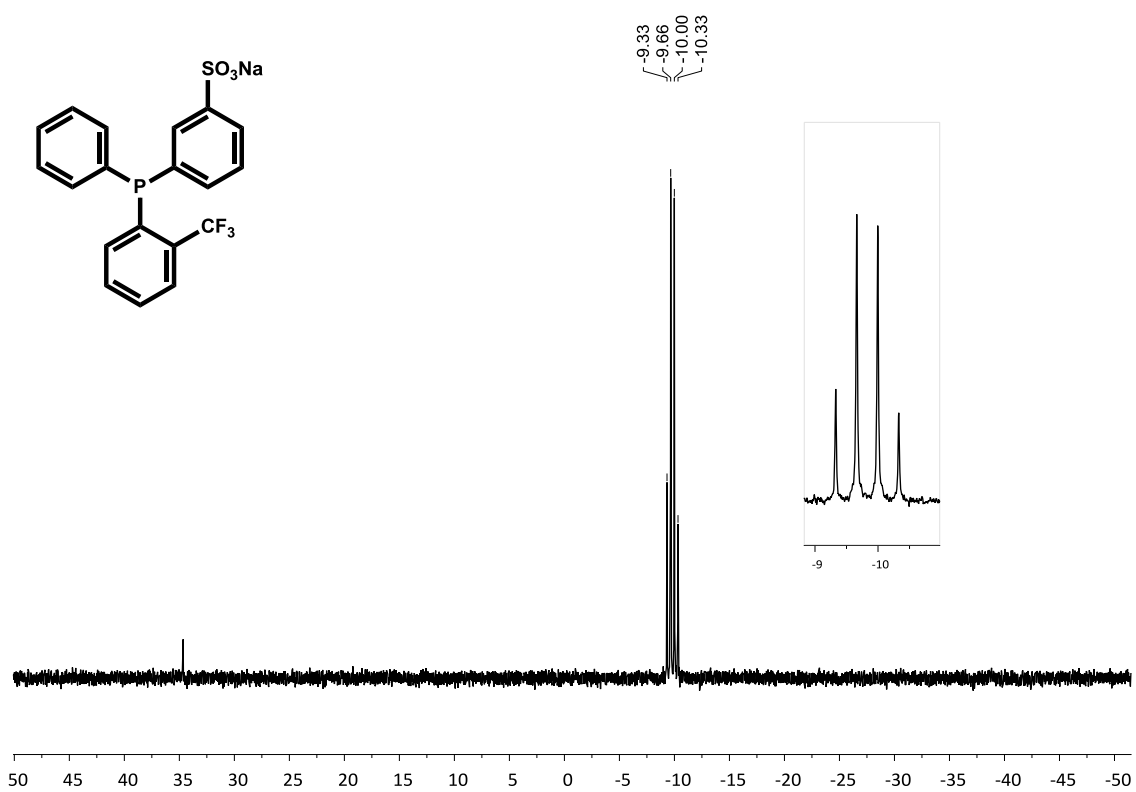
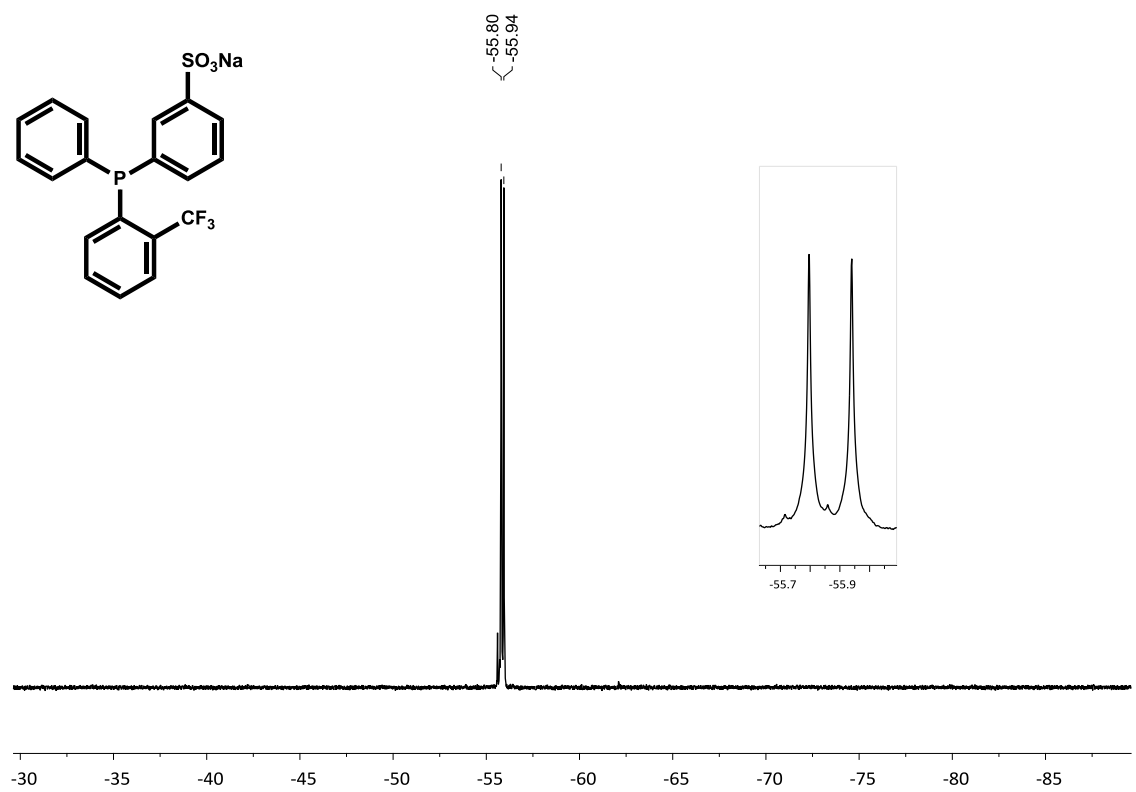
Distribució isotòpica experimental



#	$m/z$	I	I%
1	409.0290	1128153	100.0
2	410.0316	270742	24.0
3	411.0287	83609	7.4
4	412.0303	13382	1.2

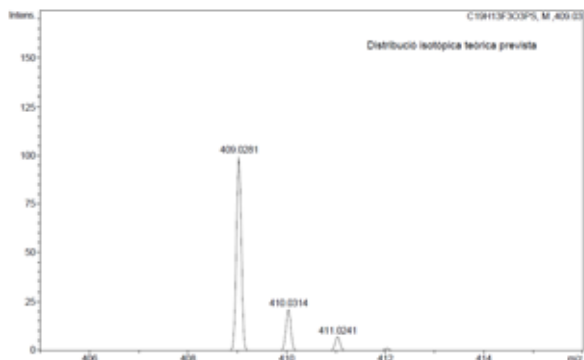
3-(*o*-trifluorometilfenil)(fenil)fosfino)benzensulfonat de sodi PPhAr<sup>oF</sup>Ar<sup>S</sup> (19)<sup>1</sup>H RMN: 600.13 MHz, CD<sub>3</sub>OD<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: 62.90 MHz, CD<sub>3</sub>OD



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 101.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN: 376.50 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ 

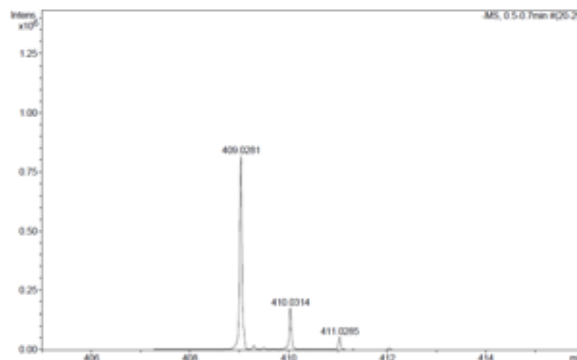
HRMS: ESI<sup>-</sup> m/z

Distribució isotòpica prevista

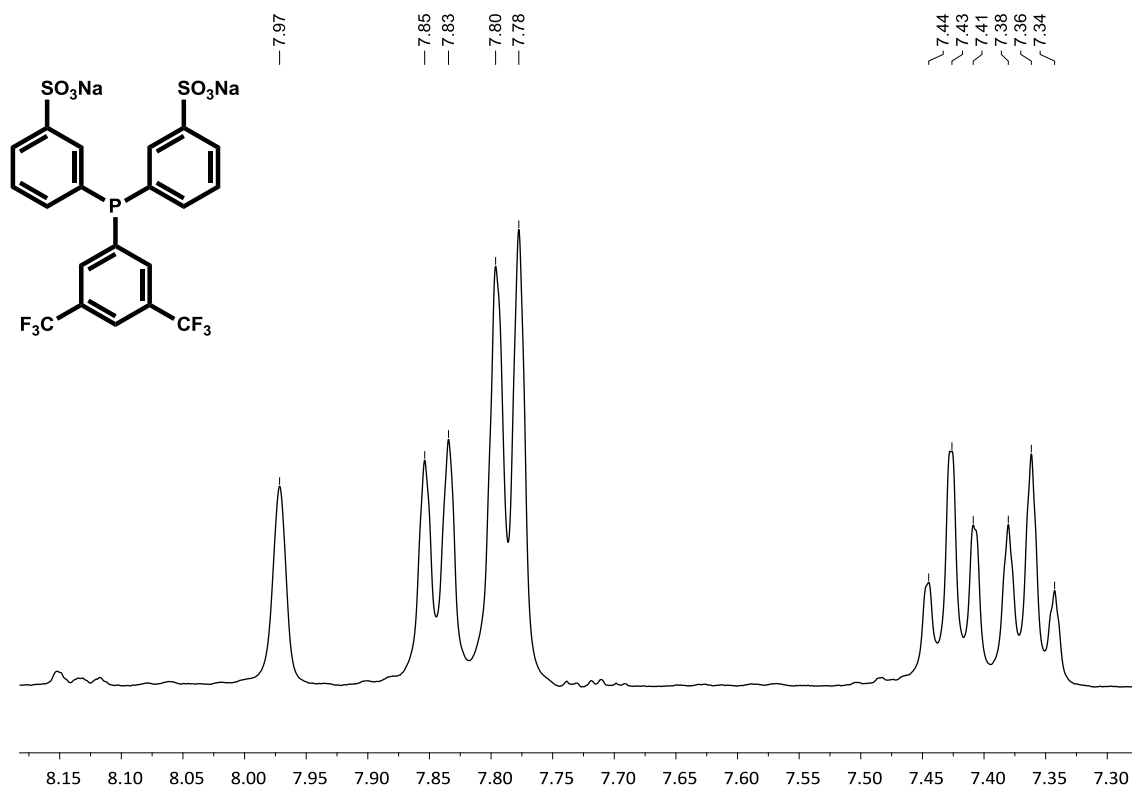


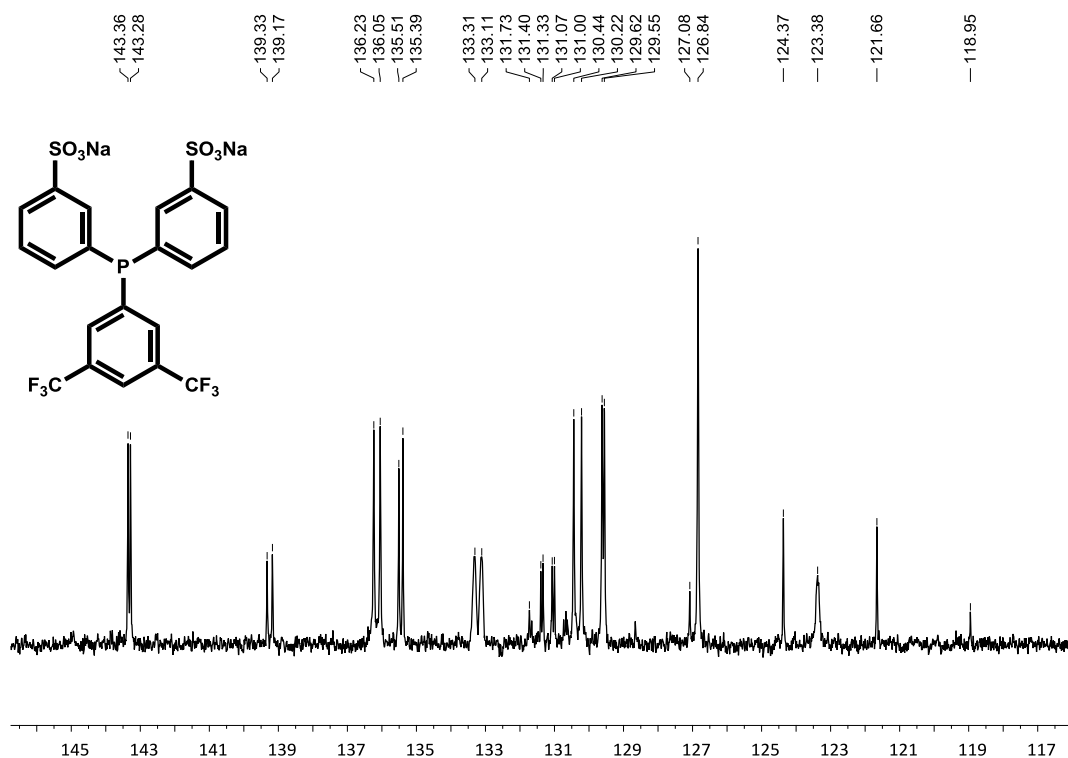
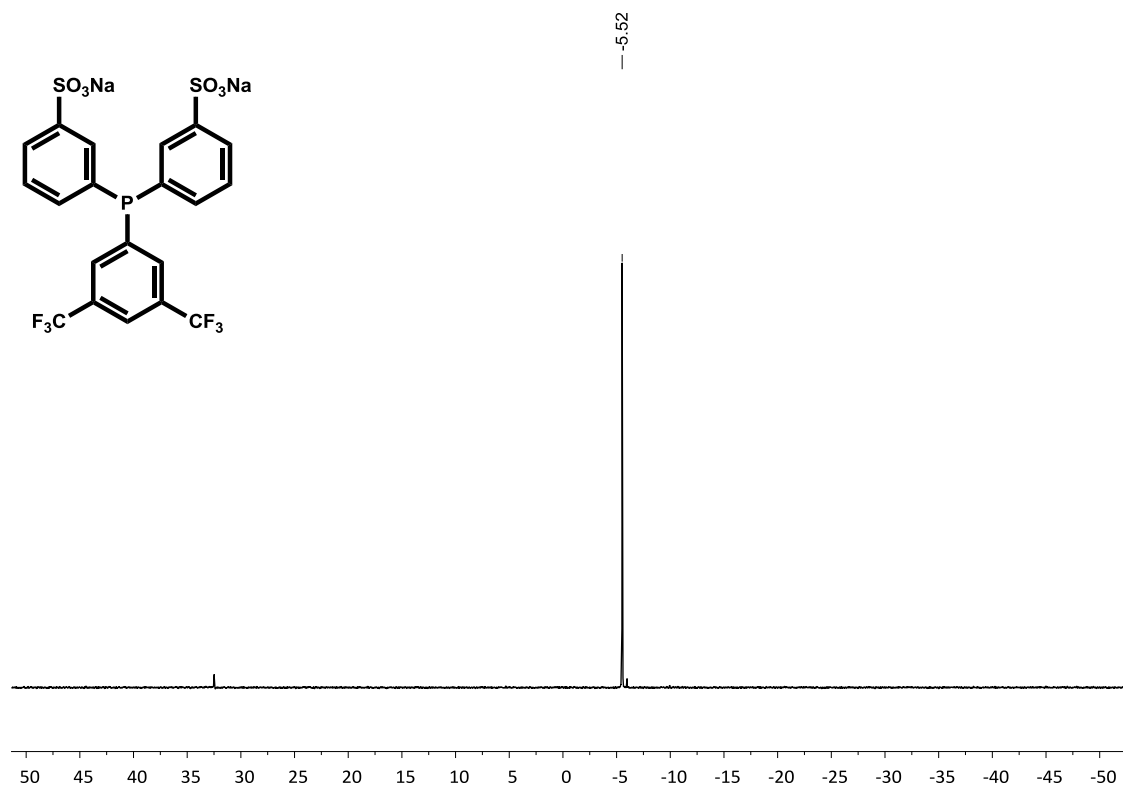
#	m/z	I	I %
1	409.0281	100	100.0
2	410.0314	22	21.6
3	411.0241	7	7.4
4	412.0272	1	1.2

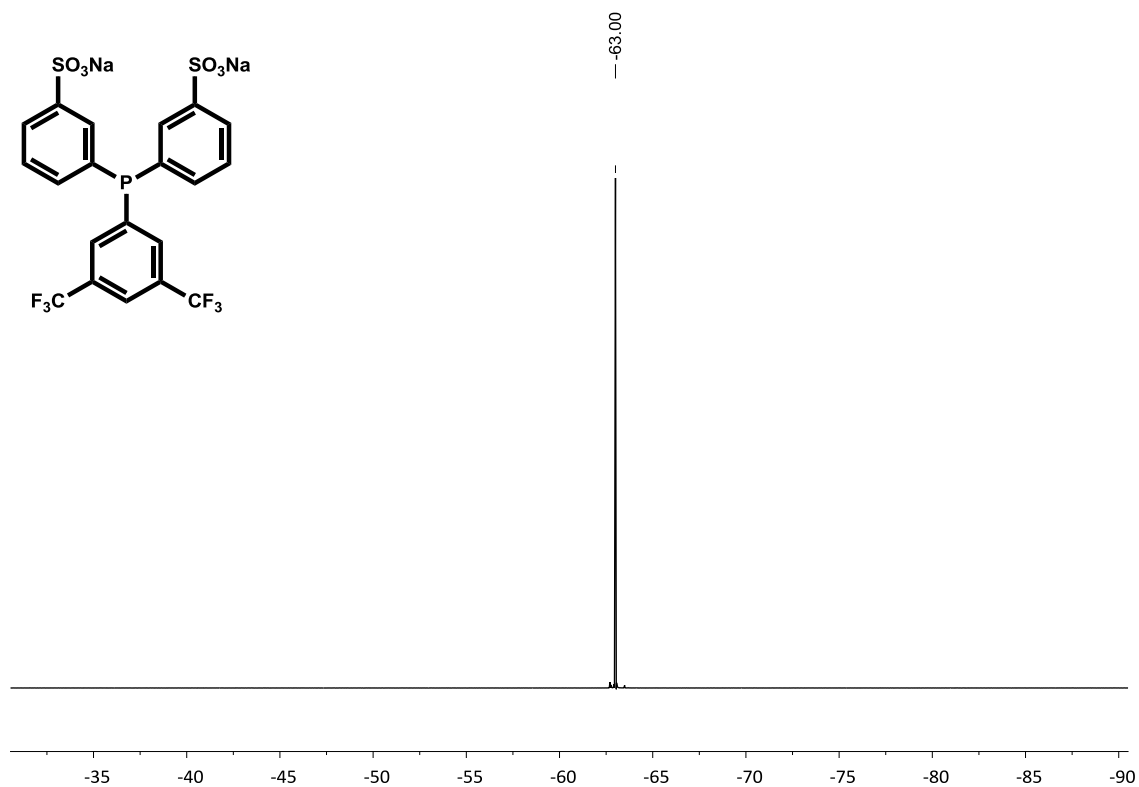
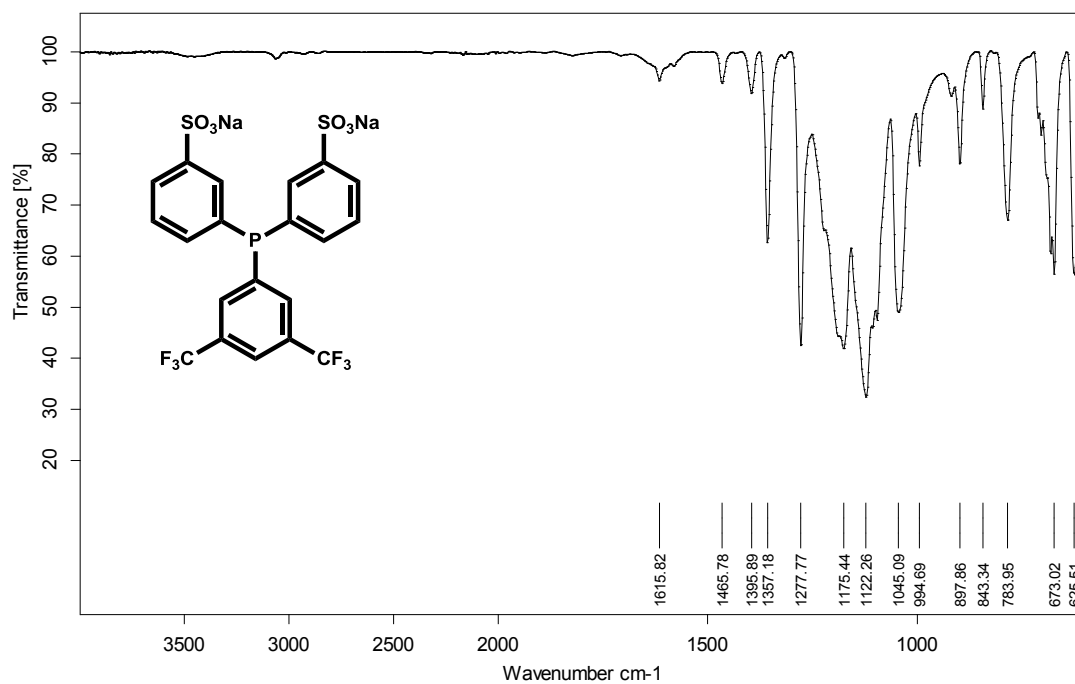
Distribució isotòpica experimental



#	m/z	I	I %
1	409.0281	818738	100.0
2	410.0314	175943	21.5
3	411.0285	55979	6.8
4	412.0302	9876	1.2

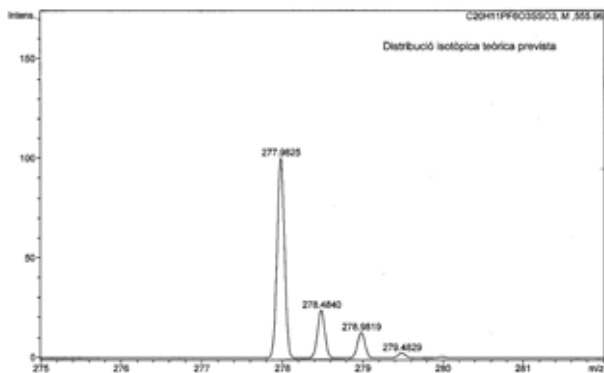
Lligands disulfonats tipus  $\text{PAr}^{\text{F}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$ 3,3'-((3,5-bis(trifluorometil)fenil)fosfinedil)dibenzensulfonat de sodi  $\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$ <sup>1</sup>H NMR: 400.13 MHz, D<sub>2</sub>O

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR: 100.61 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR: 161.98 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ 

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR: 376.50 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ IR (ATR):  $\text{cm}^{-1}$ 

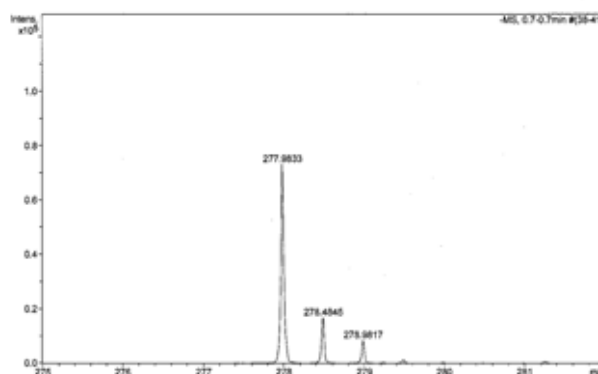
HRMS: ESI<sup>-</sup> m/z

Distribució isotòpica prevista

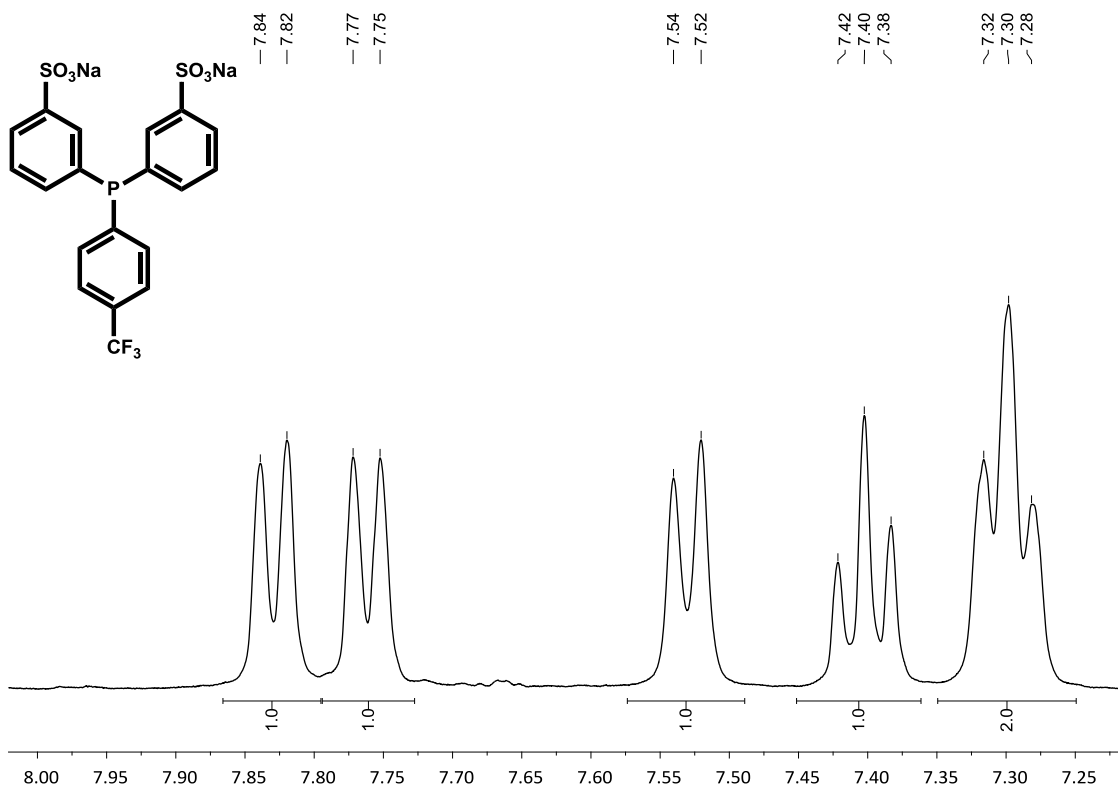


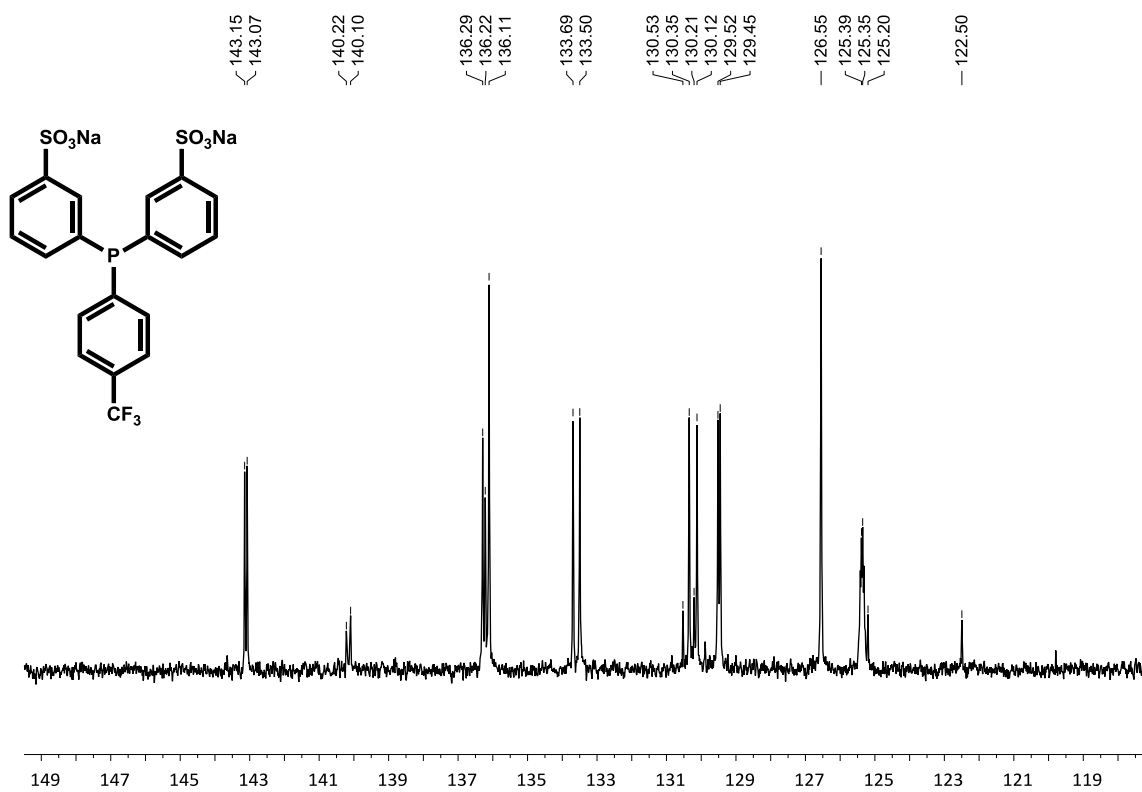
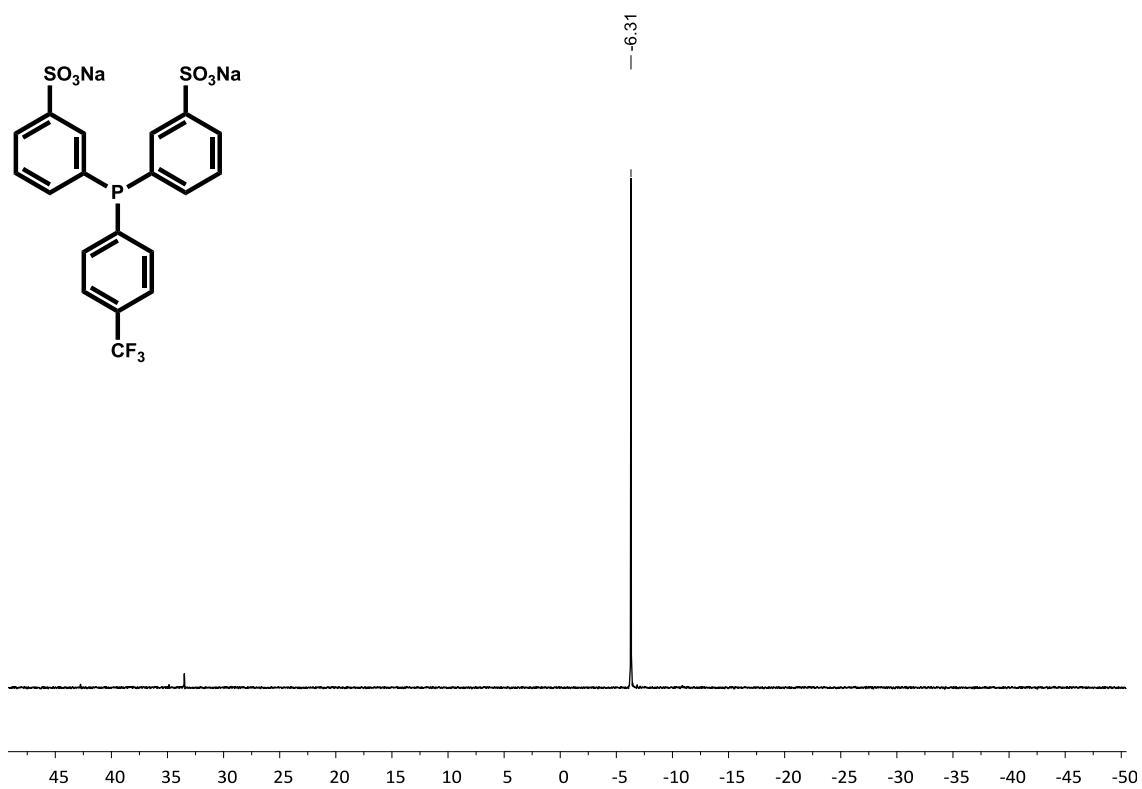
#	m/z	I	I%
1	277.9825	100	100.0
2	278.4840	24	23.6
3	278.9819	13	12.9
4	279.4829	3	2.5
5	279.9818	1	0.6

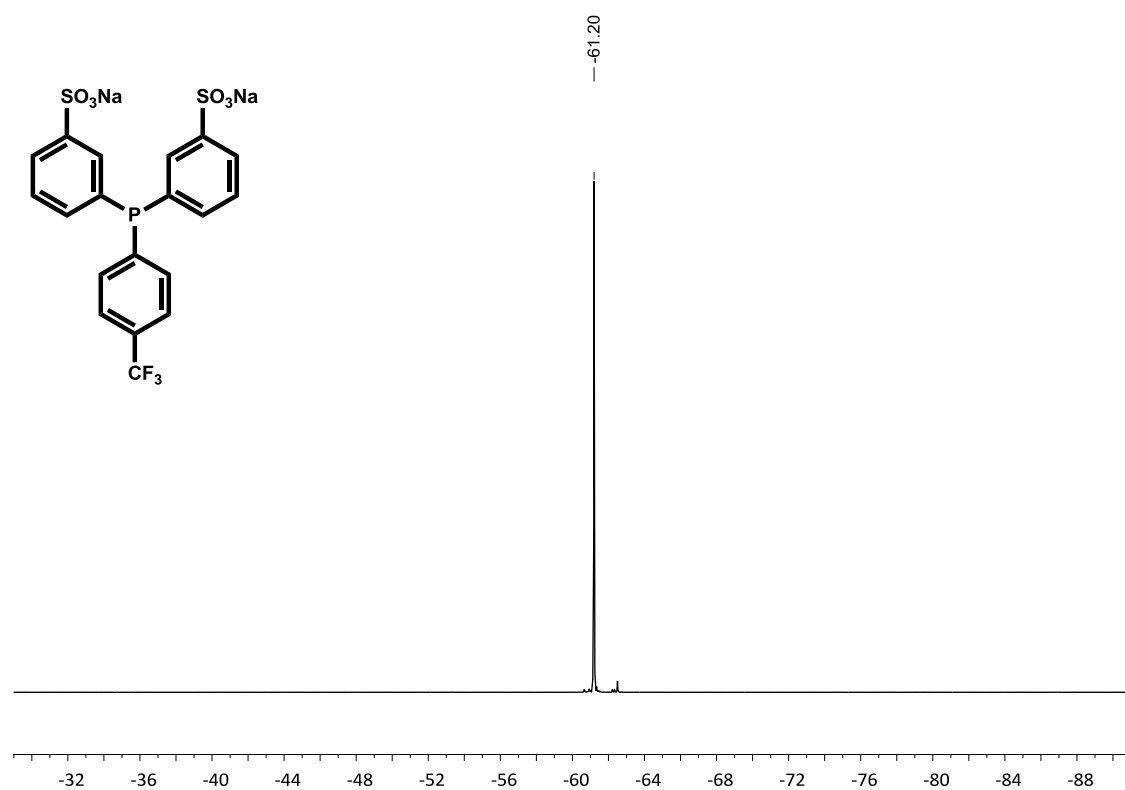
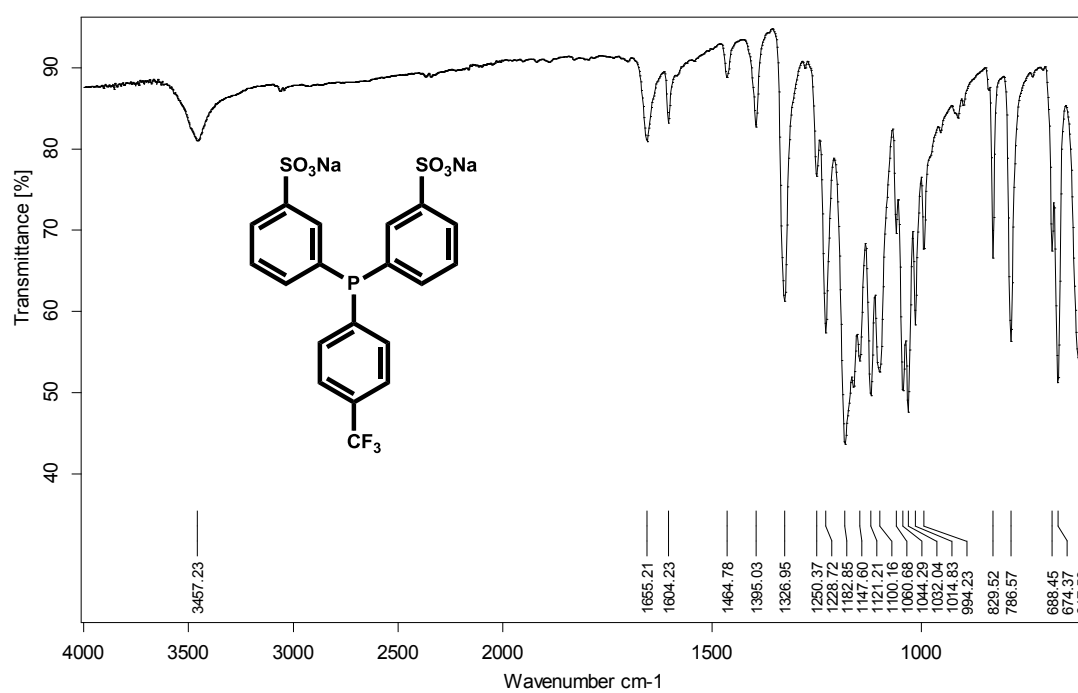
Distribució isotòpica experimental



#	m/z	I	I%
1	277.9833	73047	100.0
2	278.4845	16662	22.8
3	278.9817	8308	11.4

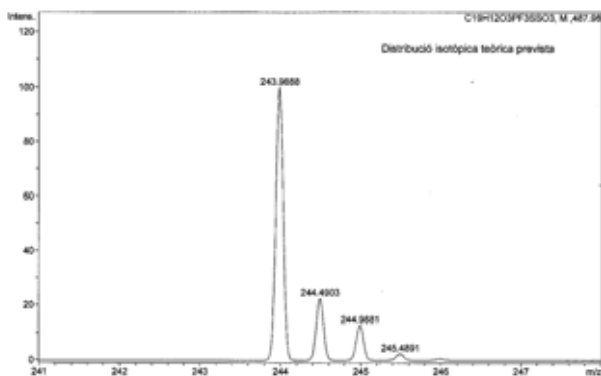
3,3'-((*p*-trifluorometilfenil)fosfinedil)dibenzensulfonat de sodi PA<sup>r</sup>Ar<sup>S</sup> (17)<sup>1</sup>H NMR: 400.13 MHz, D<sub>2</sub>O

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR: 100.61 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR: 161.98 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ 

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR: 376.50 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ IR (ATR):  $\text{cm}^{-1}$ 

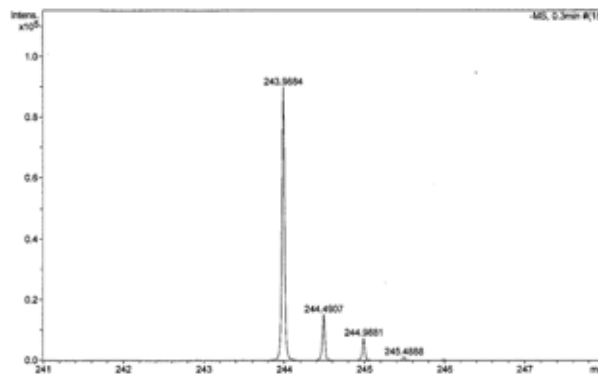
HRMS: ESI<sup>-</sup> m/z

Distribució isotòpica prevista

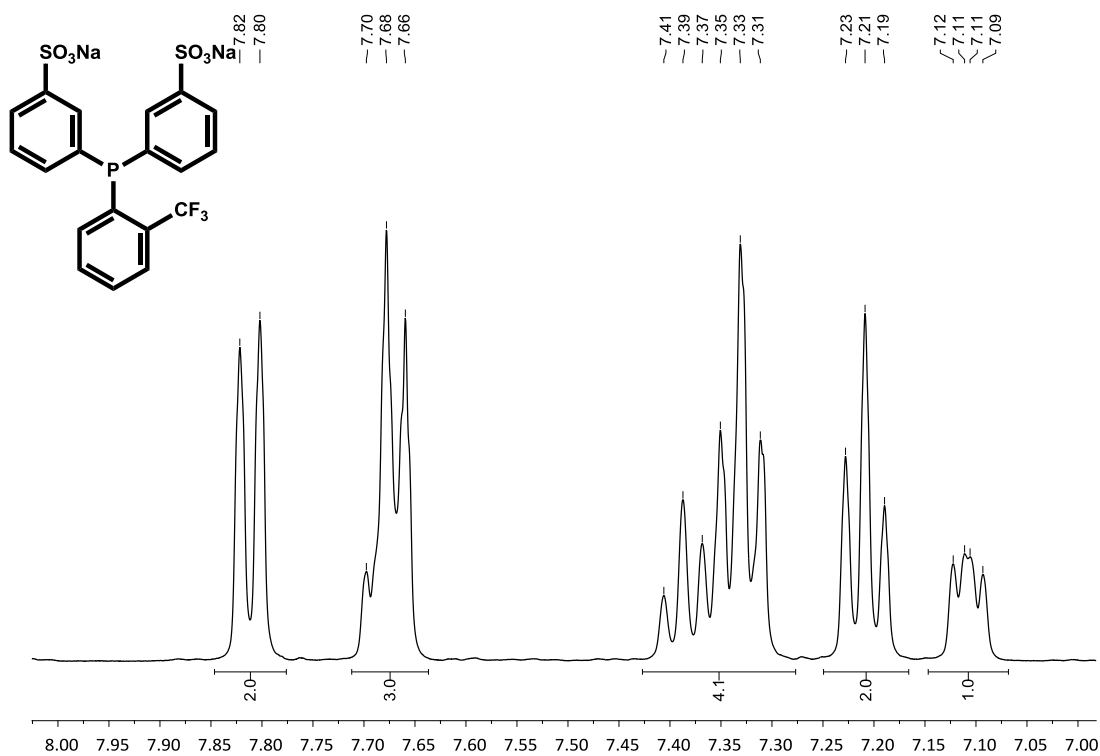


#	m/z	I	I%
1	243.9888	100	100.0
2	244.4903	23	22.5
3	244.9881	13	12.7
4	245.4891	2	2.4
5	245.9880	1	0.6

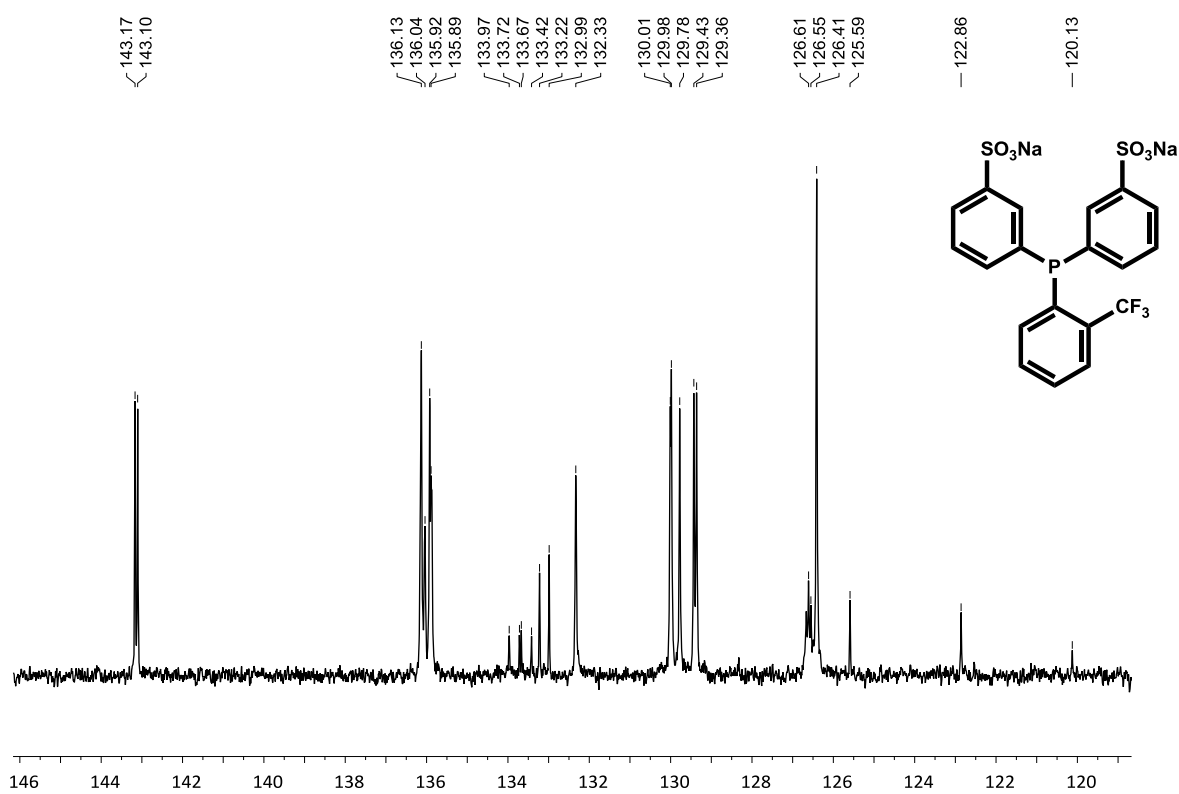
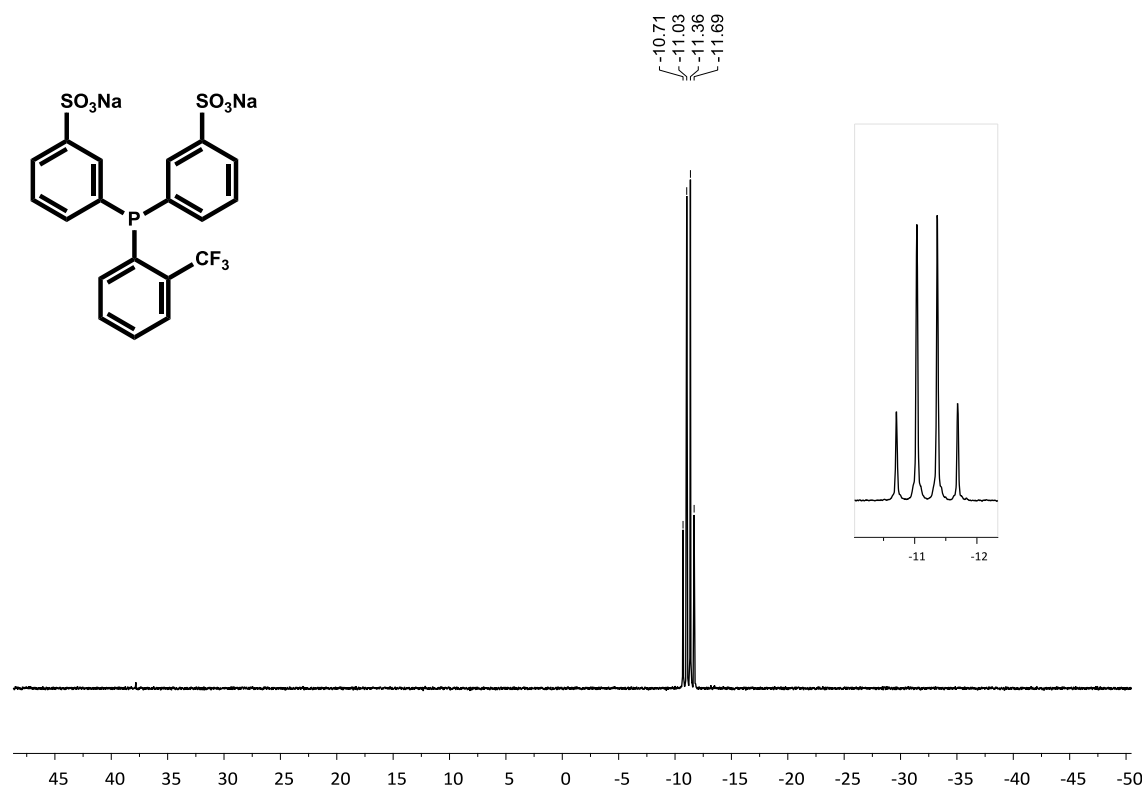
Distribució isotòpica experimental

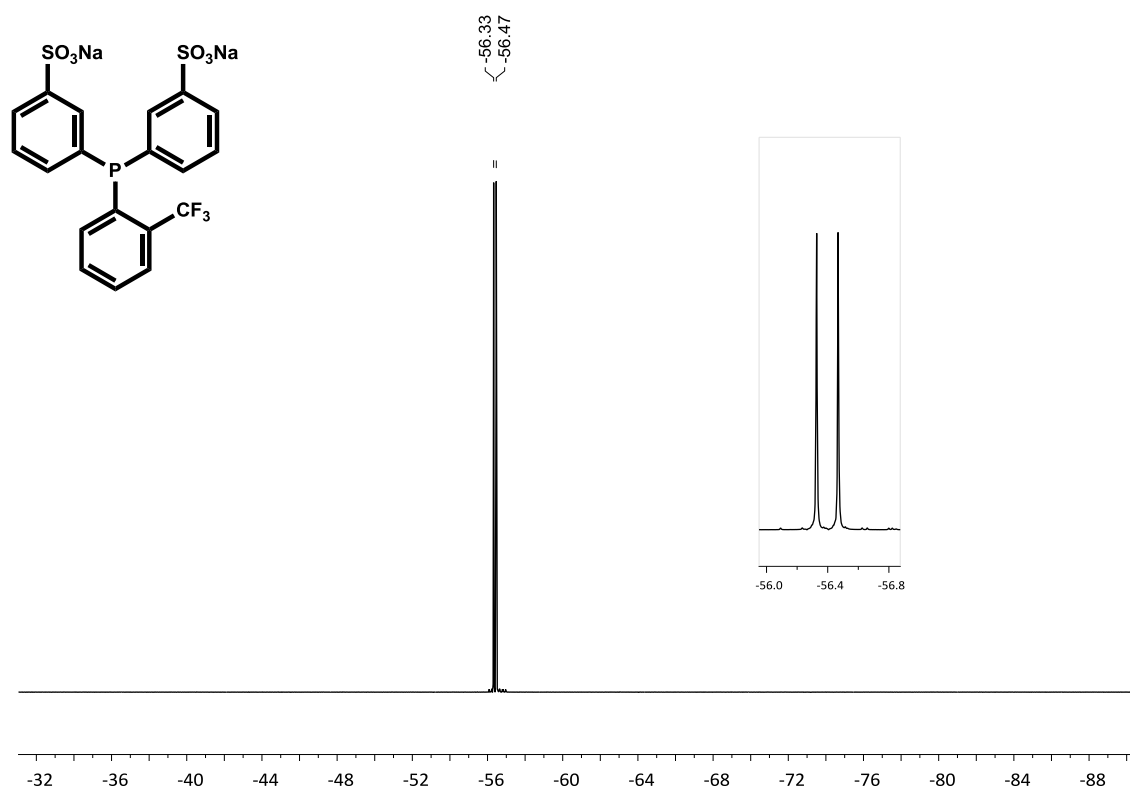
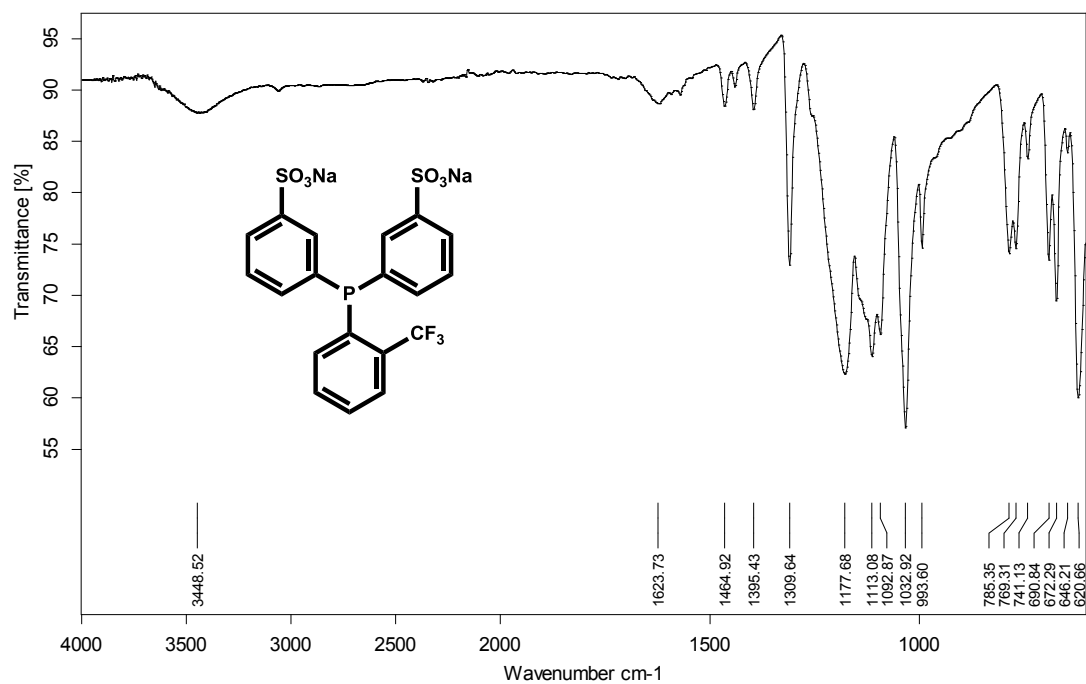


#	m/z	I	I%
1	243.9884	89853	100.0
2	244.4907	15196	16.9
3	244.9881	7458	8.3
4	245.4888	1187	1.3
5	245.9897	391	0.4

3,3'-((o-trifluorometilfenil)fosfinedil)dibenzensulfonat de sodi PAr<sup>oF</sup>Ar<sub>2</sub><sup>S</sup> (20)<sup>1</sup>H NMR: 400.13 MHz, D<sub>2</sub>O

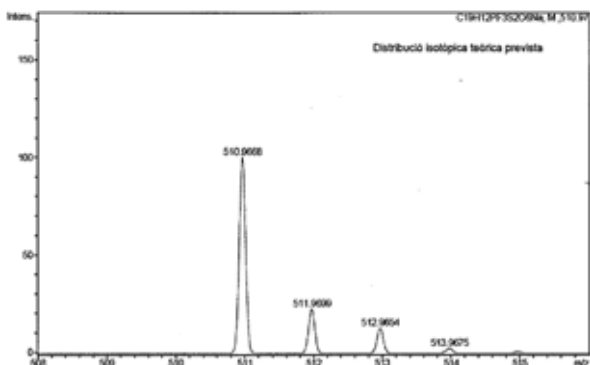


$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR: 100.61 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR: 161.98 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ 

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR: 376.50 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ IR (ATR):  $\text{cm}^{-1}$ 

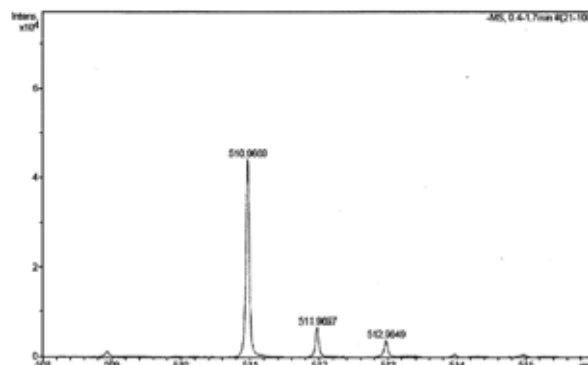
HRMS: ESI<sup>-</sup> m/z

Distribució isotòpica prevista



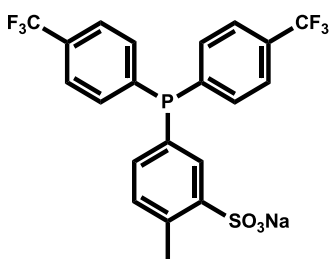
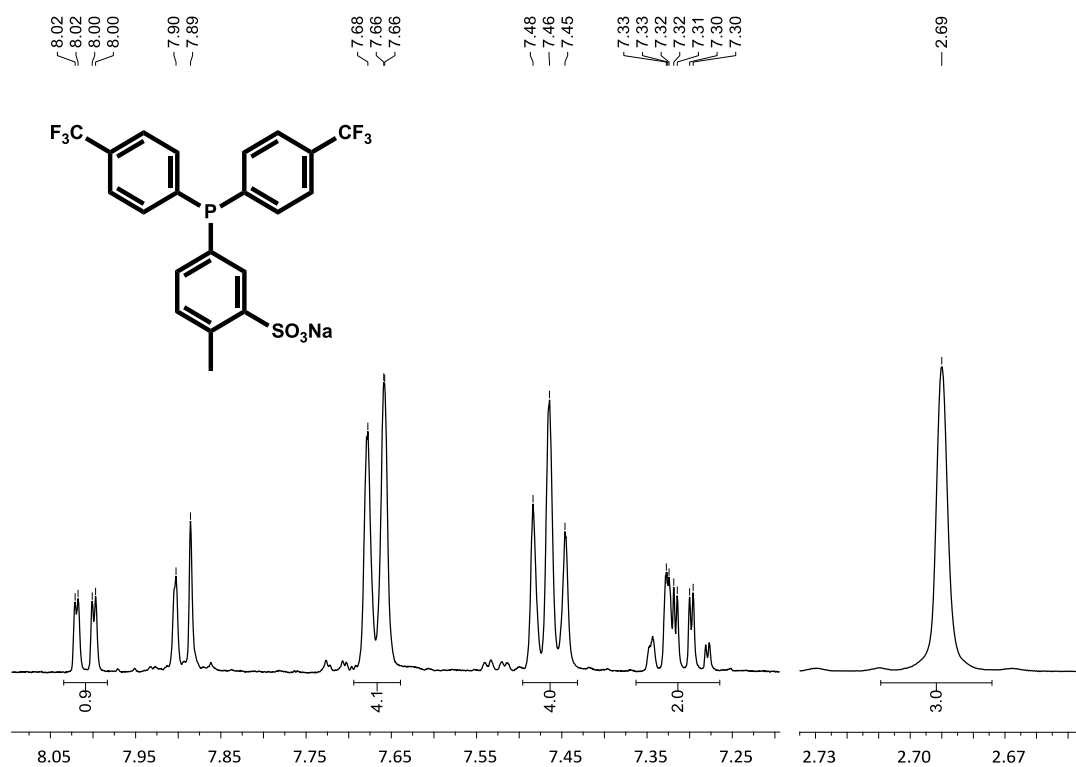
#	m/z	I	I%
1	510.9668	100	100.0
2	511.9699	23	22.5
3	512.9654	13	12.7
4	513.9675	2	2.4
5	514.9652	1	0.8

Distribució isotòpica experimental

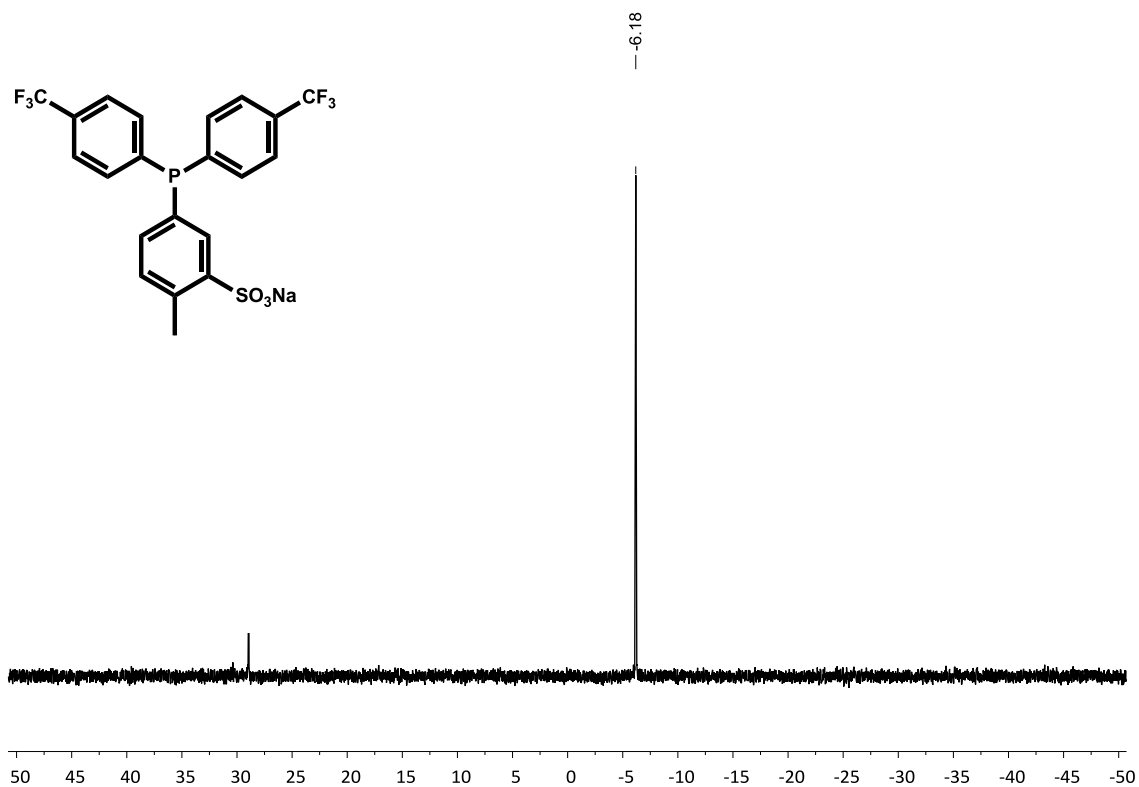


#	m/z	I	I%
1	510.9669	44152	100.0
2	511.9697	6600	14.9
3	512.9649	3870	8.8
4	513.9655	577	1.3

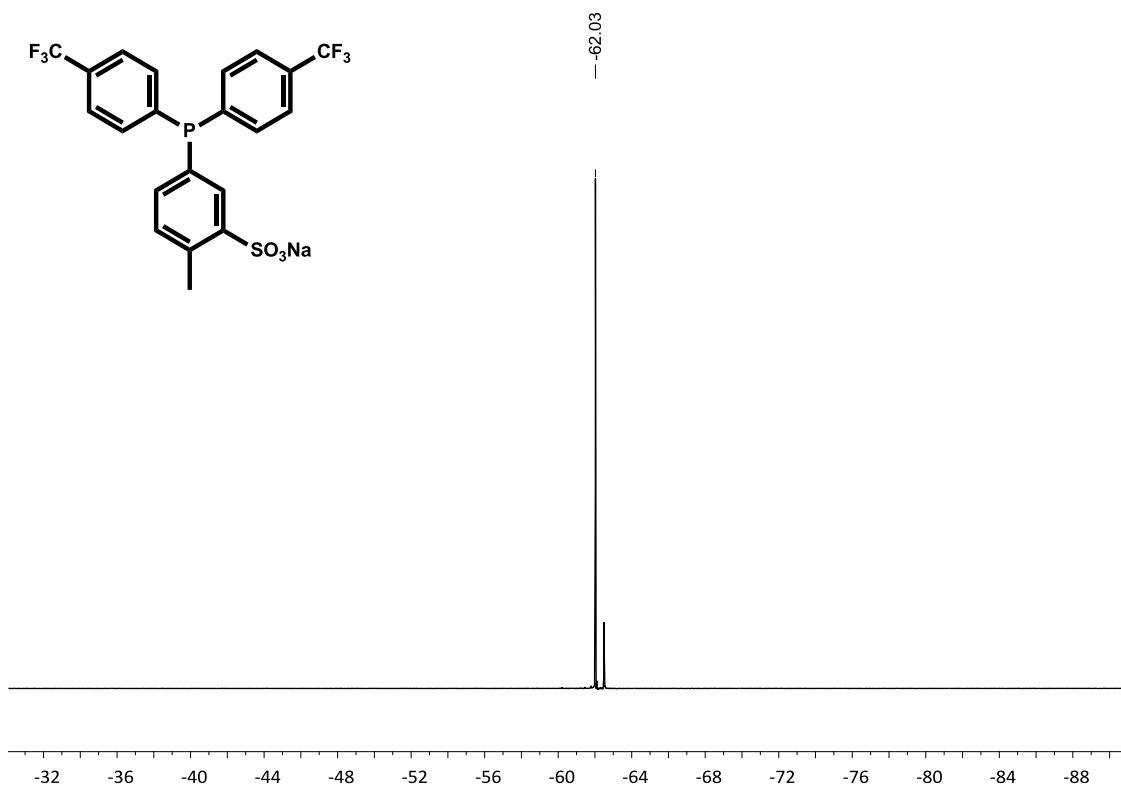
## Altres lligands sulfonats i trifluorometilats

5-(bis(*p*-trifluorometilfenil)fosfino)-2-metilbenzensulfonat de sodi PAR<sub>2</sub><sup>PF</sup>Ar<sup>MeS</sup> (23)<sup>1</sup>H RMN: 400.13 MHz, CD<sub>3</sub>OD

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 161.98 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$

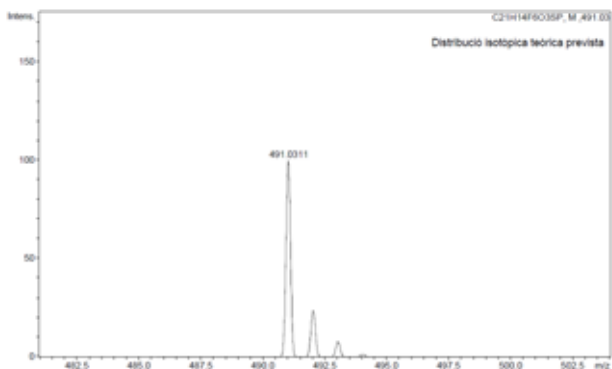


$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN: 376.50 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$



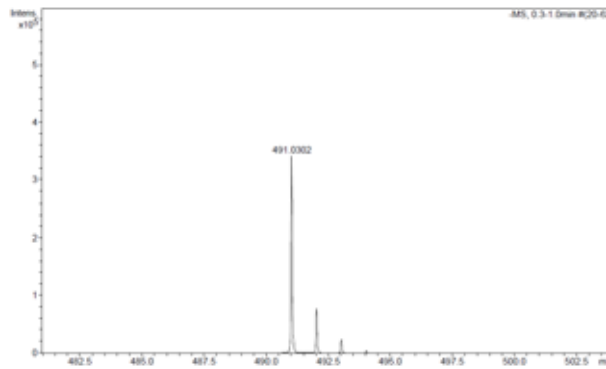
HRMS: ESI<sup>-</sup> m/z

Distribució isotòpica prevista



#	m/z	I	I %
1	491.0311	100	100.0
2	492.0344	24	23.8
3	493.0271	8	7.8
4	494.0303	1	1.4

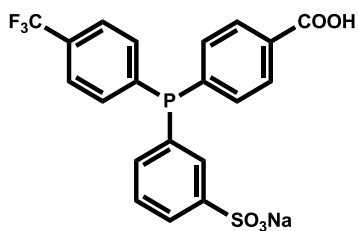
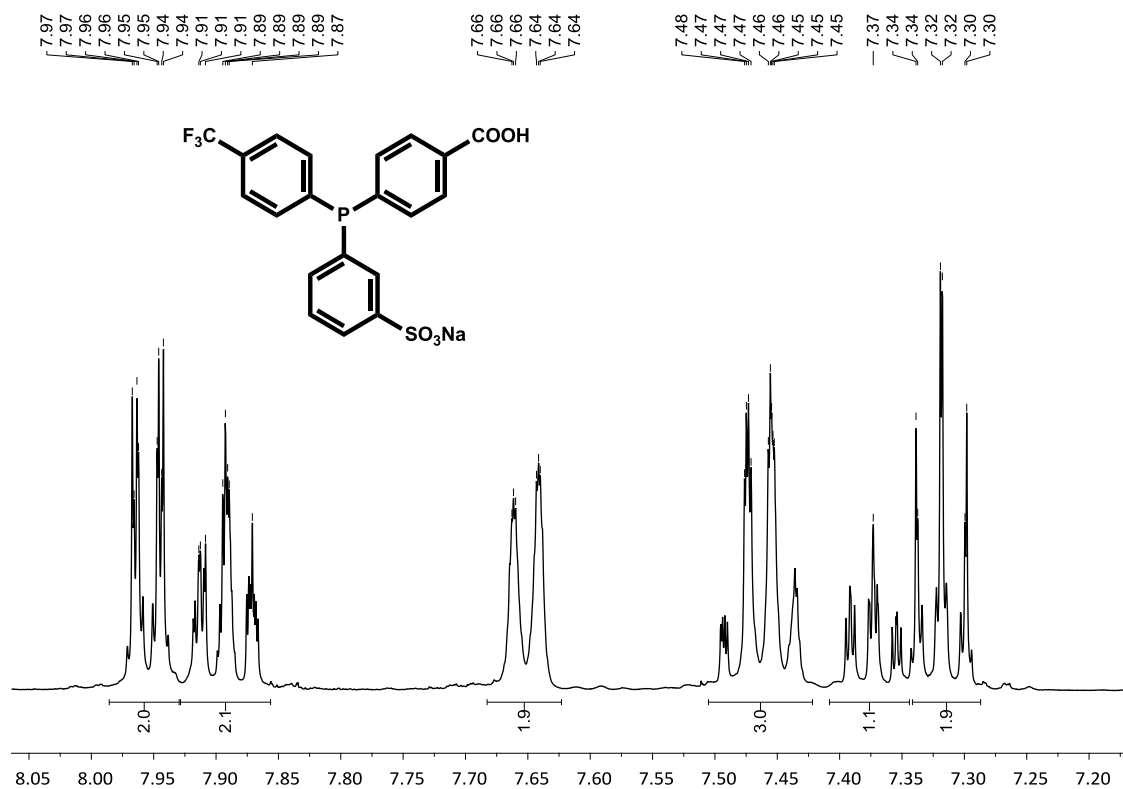
Distribució isotòpica experimental

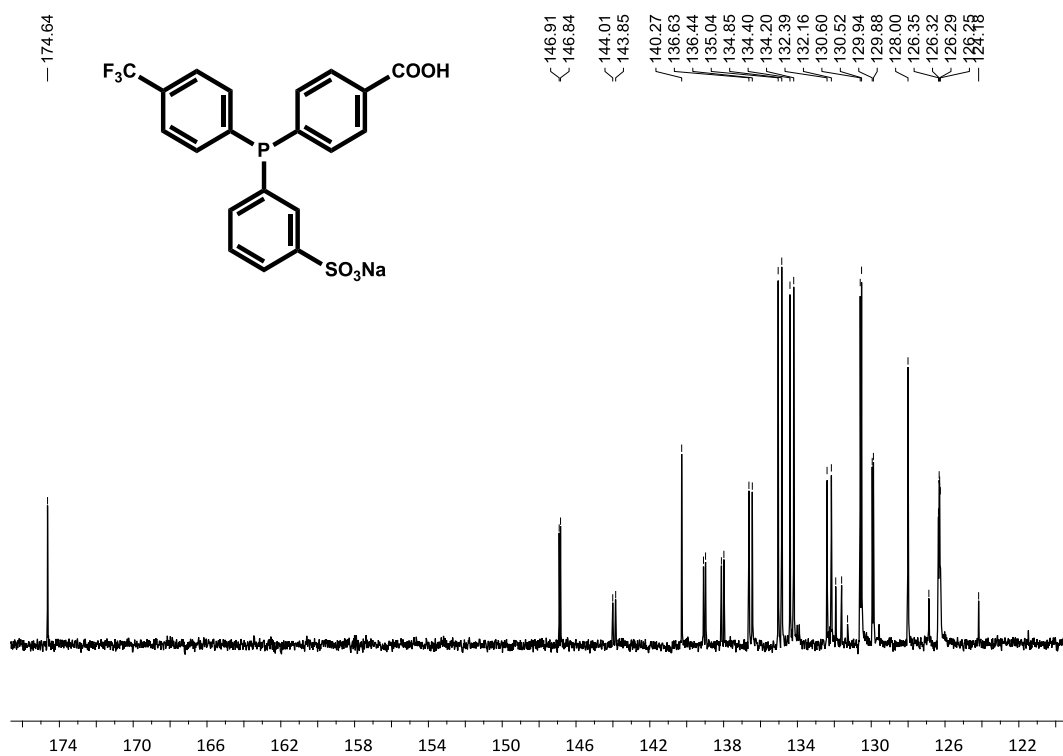
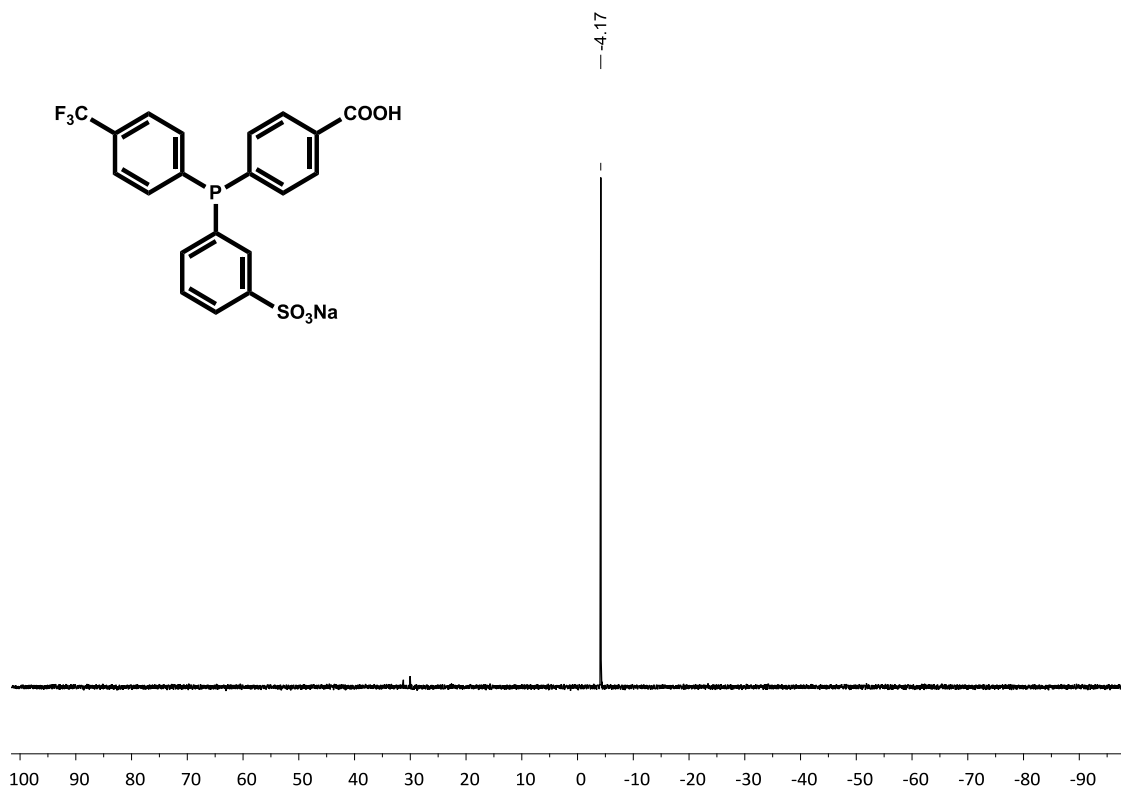


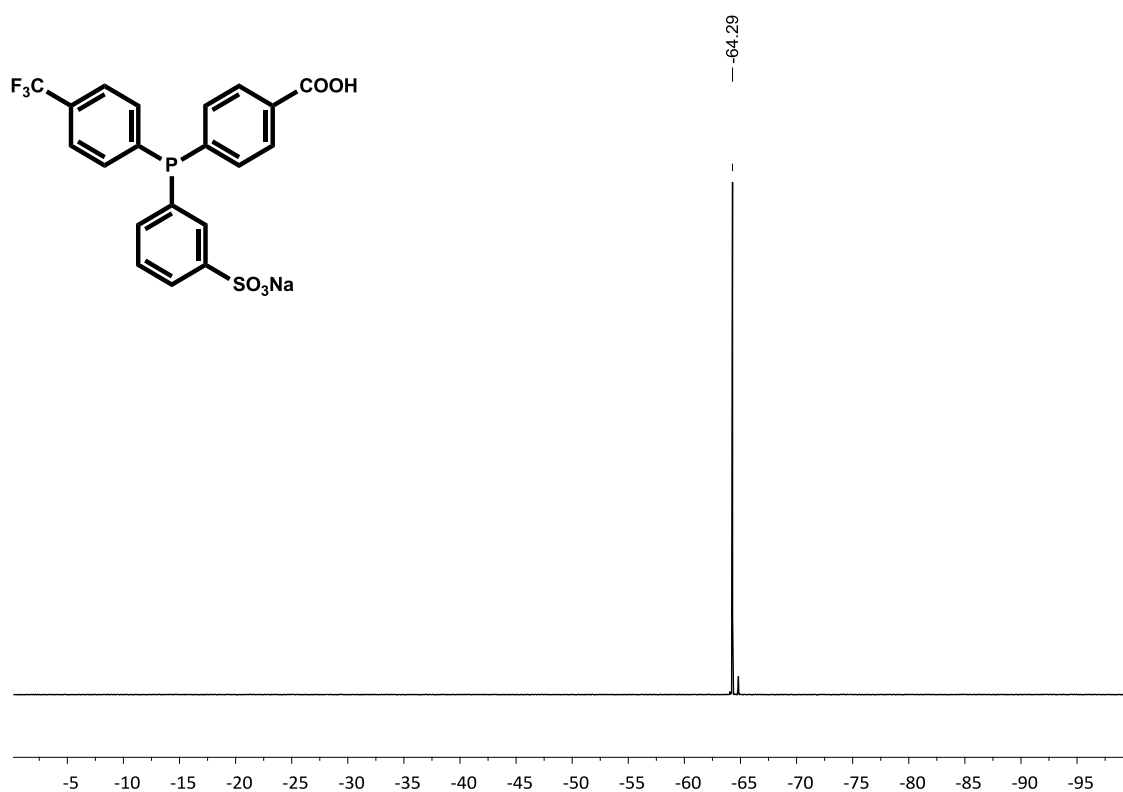
#	m/z	I	I %
1	491.0302	342456	100.0
2	492.0328	78314	22.9
3	493.0291	23880	7.0
4	494.0301	4268	1.2

3-((4-carboxifenil)(4-(trifluorometil)fenil)fosfino)benzenosulfonat de sodi  
 PAr<sup>pF</sup>Ar<sup>S</sup>Ar<sup>C</sup> (24)

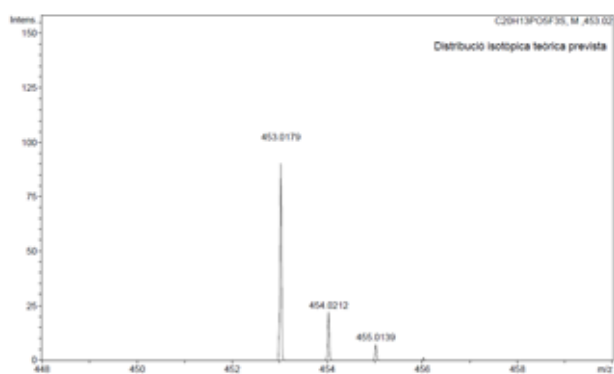
<sup>1</sup>H RMN: 400.13 MHz, CD<sub>3</sub>OD



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR: 100.61 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: 161.98 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ 

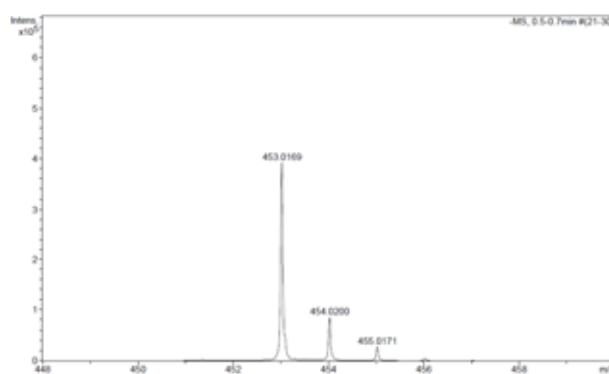
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN: 376.50 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ HRMS:  $\text{ESI}^-$   $m/z$ 

Distribució isotòpica prevista

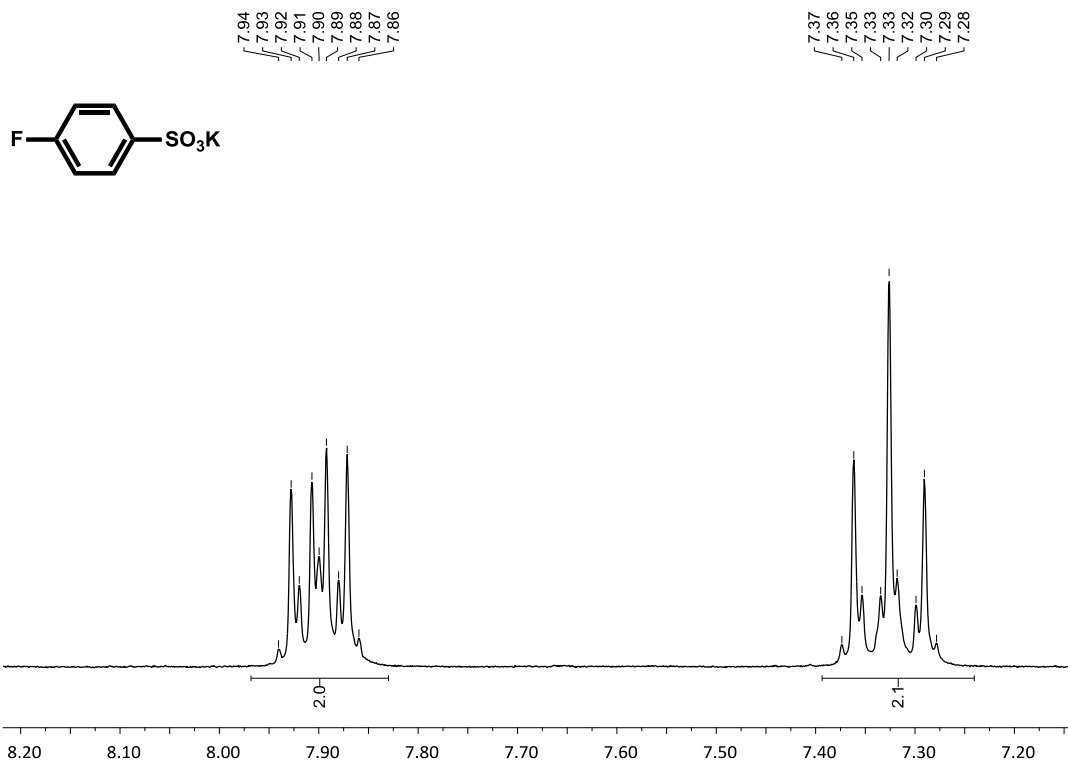
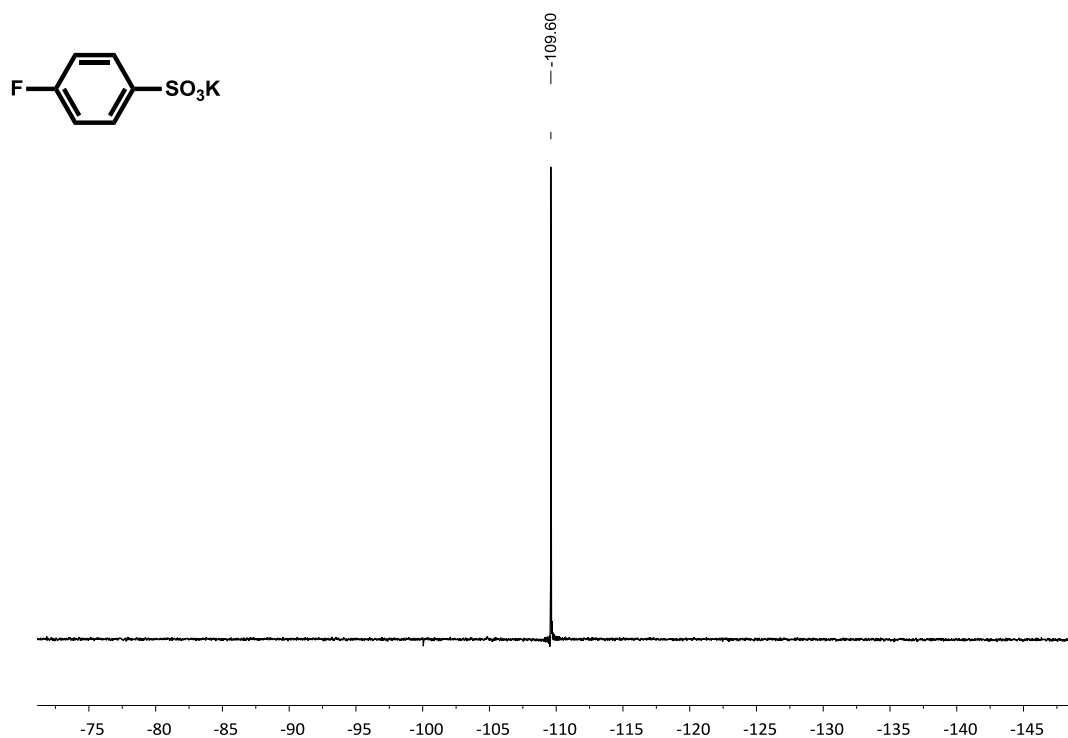


#	$m/z$	I	I%
1	453.0179	100	100.0
2	454.0212	23	22.8
3	455.0139	8	8.0
4	456.0171	1	1.4
5	457.0204	0	0.2

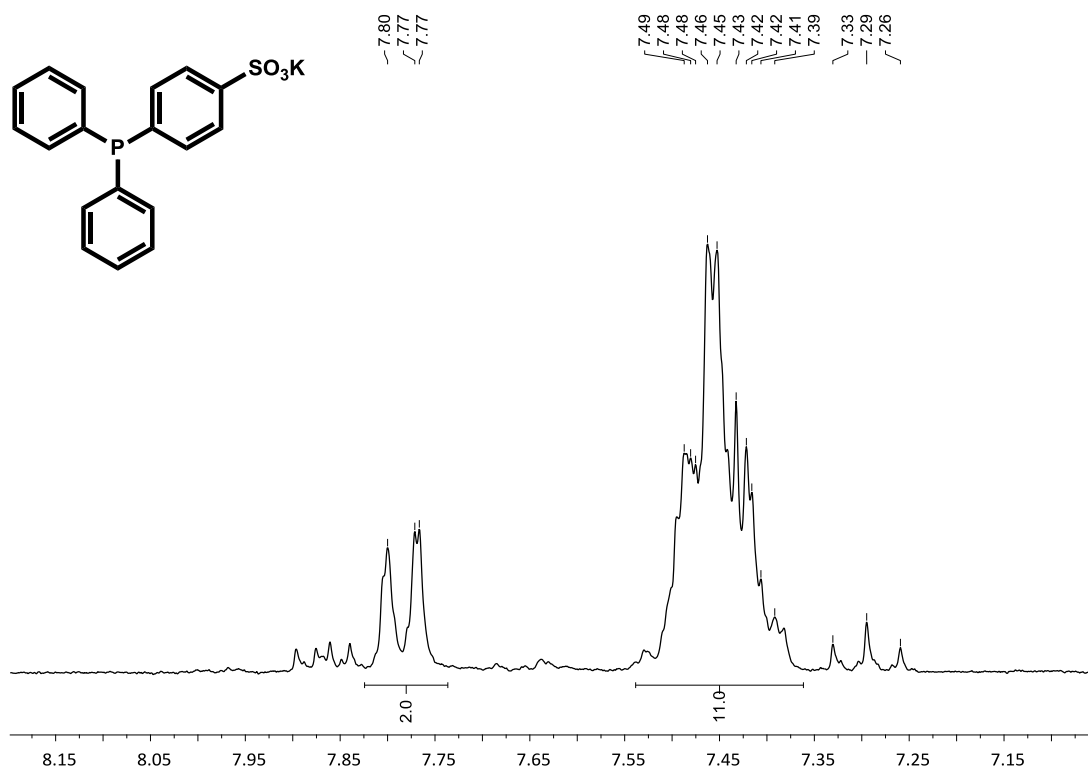
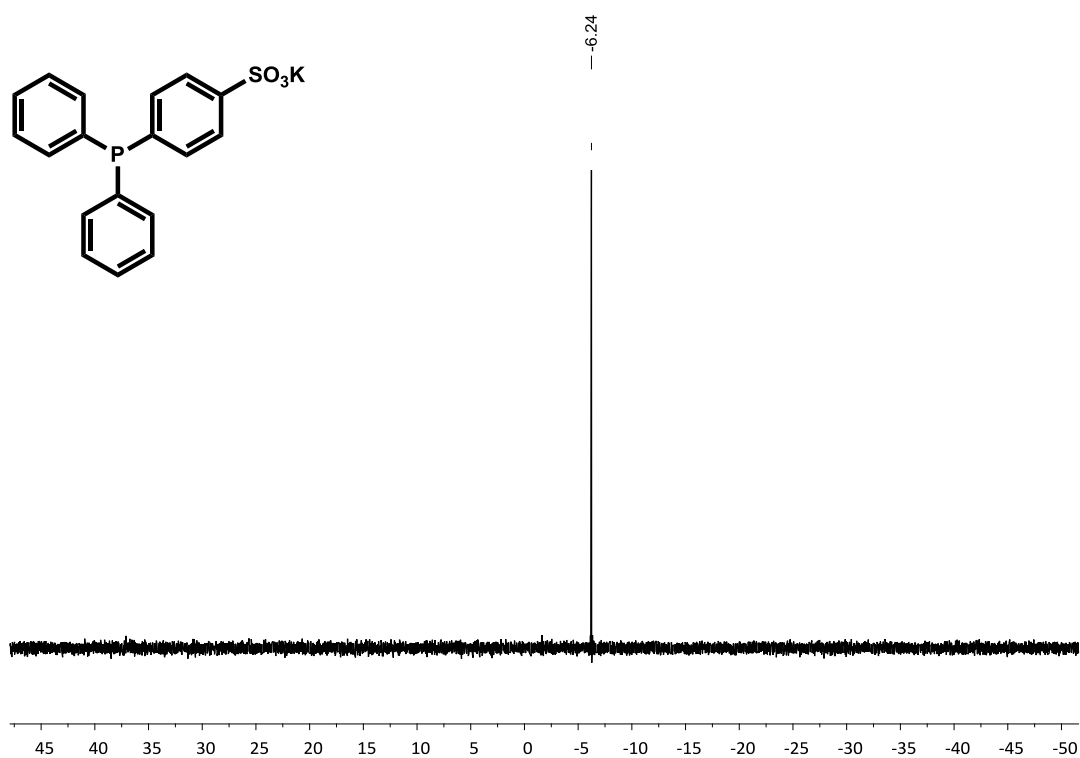
Distribució isotòpica experimental

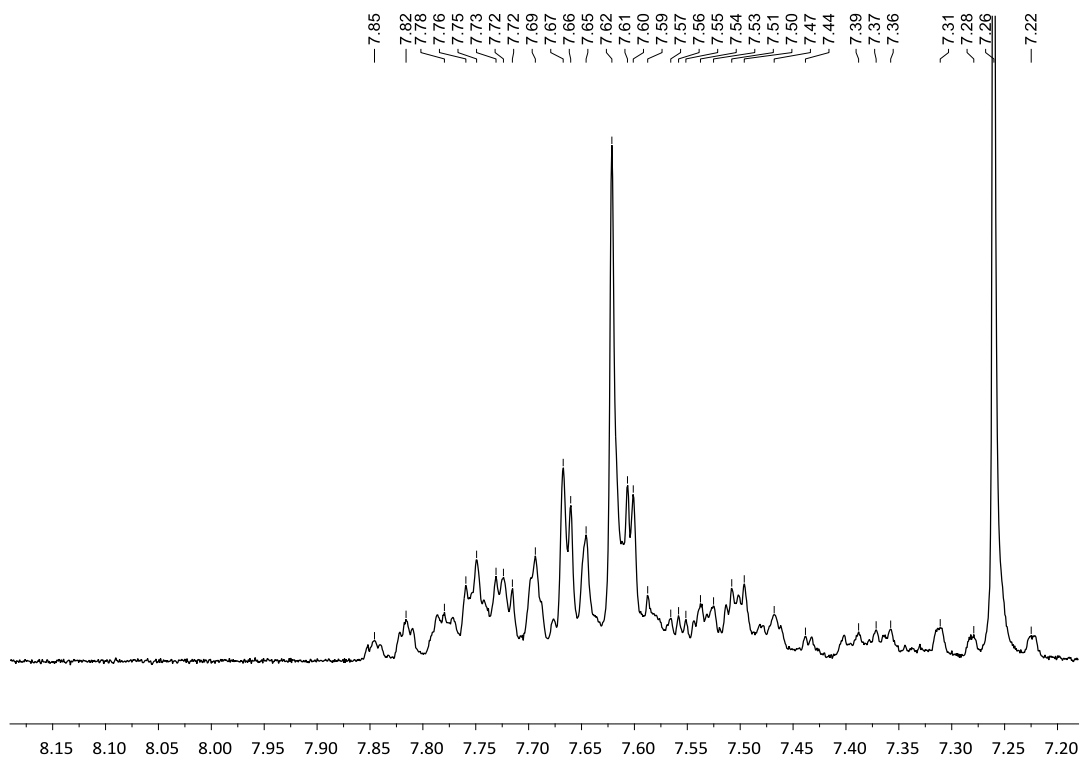
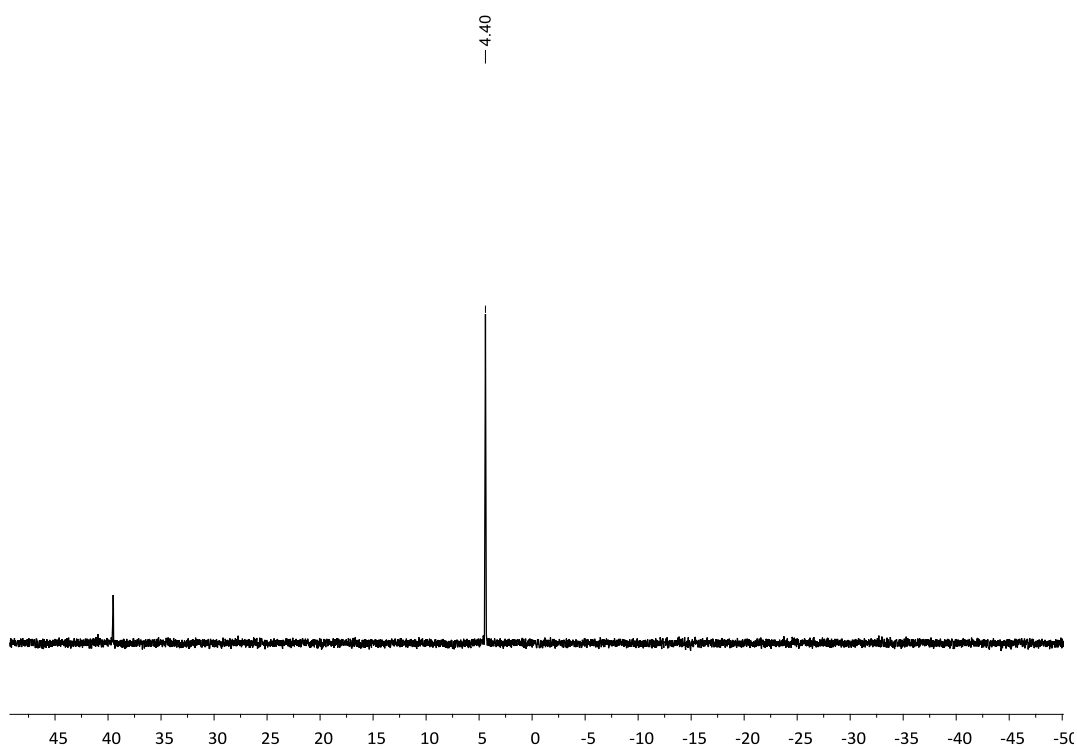


#	$m/z$	I	I%
1	453.0169	391504	100.0
2	454.0200	86316	22.0
3	455.0171	28935	7.4

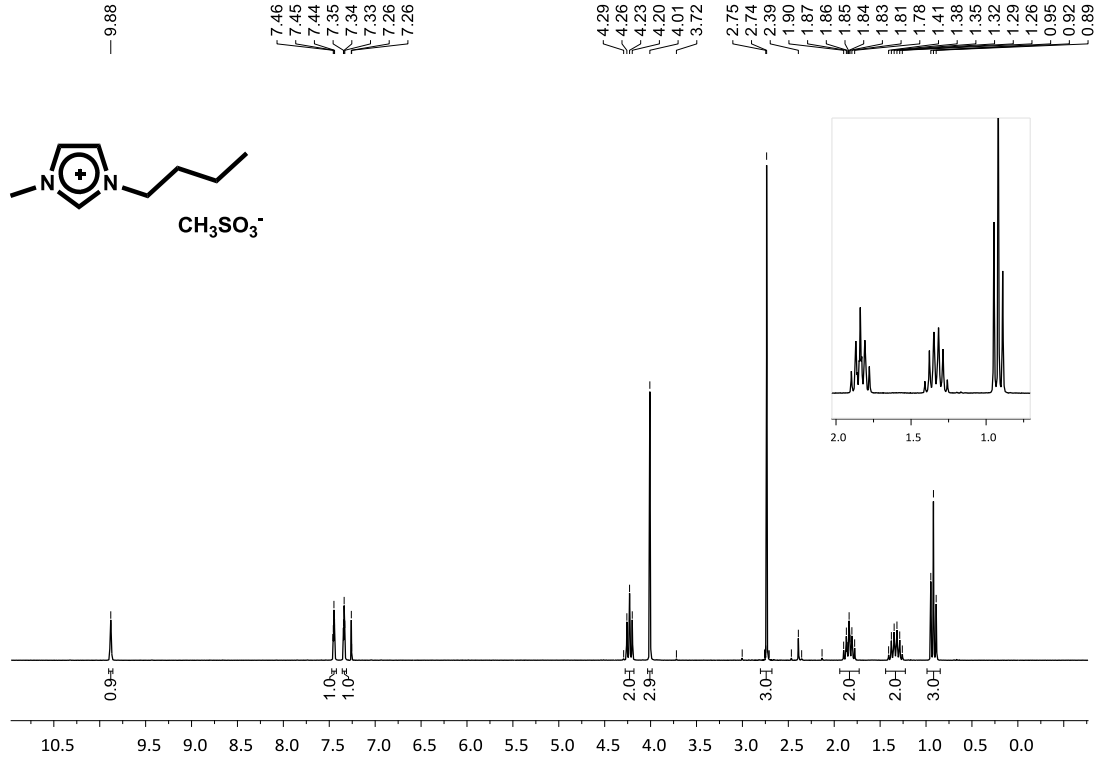
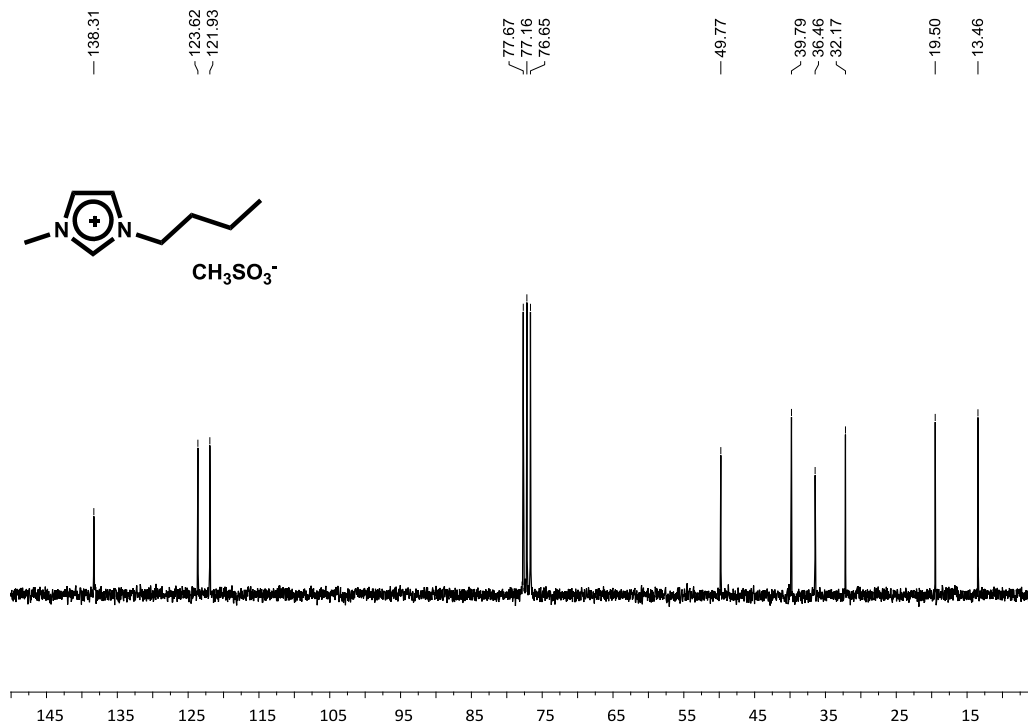
**Lligand sulfonat K(*p*-TPPMS)*****p*-Fluorobenzenosulfonat de potassi** **$^1\text{H}$  RMN: 250 MHz en  $\text{D}_2\text{O}$**  **$^{19}\text{F}$  RMN ( $^1\text{H}$ ): 235 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$** 

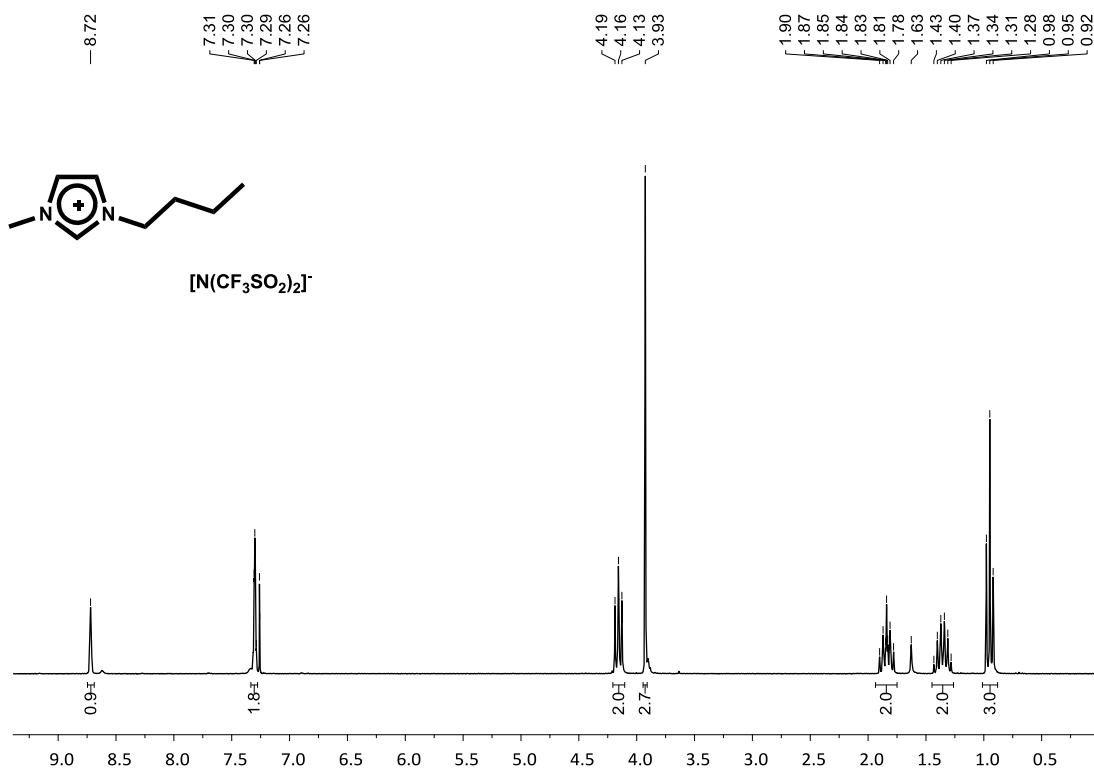
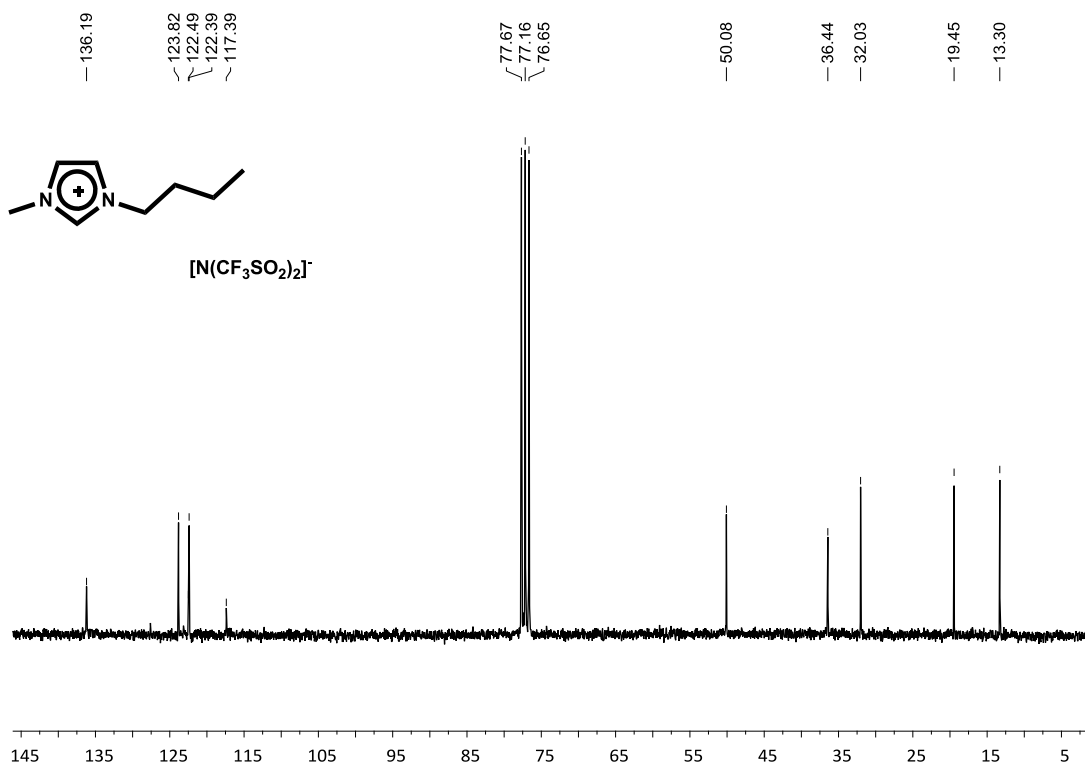


***p*-(Difenilfosfino)benzenosulfonat de potassi. K(*p*-TPPMS)****<sup>1</sup>H RMN: 360 MHz, D<sub>2</sub>O****<sup>31</sup>P RMN {<sup>1</sup>H}: 101 MHz, D<sub>2</sub>O**

**Lligand sulfonat H(o-TPPMS)****Àcid o-(difenilfosfino)benzenosulfònic H(o-TPPMS)** **$^1\text{H}$  RMN: 360 MHz,  $\text{CDCl}_3$**  **$^{31}\text{P}$  RMN  $\{^1\text{H}\}$ : 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$** 

## A5. Líquids iònics

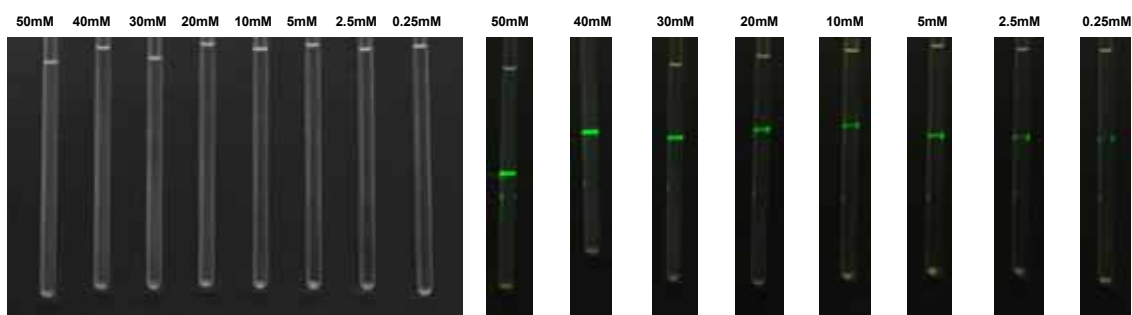
Metanosulfonat de 1-butil-3-metilimidazol (BMI-CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sup>1</sup>H RMN: 250 MHz, CDCl<sub>3</sub><sup>13</sup>C RMN {<sup>1</sup>H}: 63 MHz, CDCl<sub>3</sub>

Trifluorometanosulfonimidat de 1-butil-3-metilimidazol (BMI-NTf<sub>2</sub>)<sup>1</sup>H RMN: 250 MHz, CDCl<sub>3</sub><sup>13</sup>C RMN {<sup>1</sup>H}: 63 MHz, CDCl<sub>3</sub>

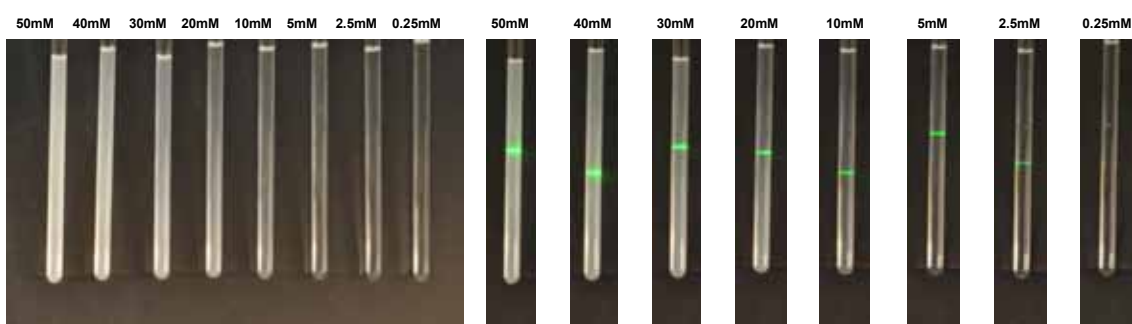
## A6. Imatges dels agregats de fosfines disulfonades

### Agregats de la fosfina $\text{PAr}^{\text{mF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$ (14)

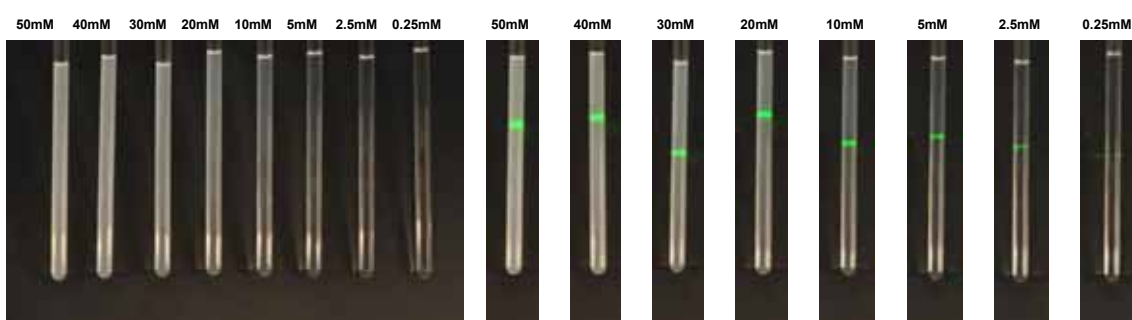
0h

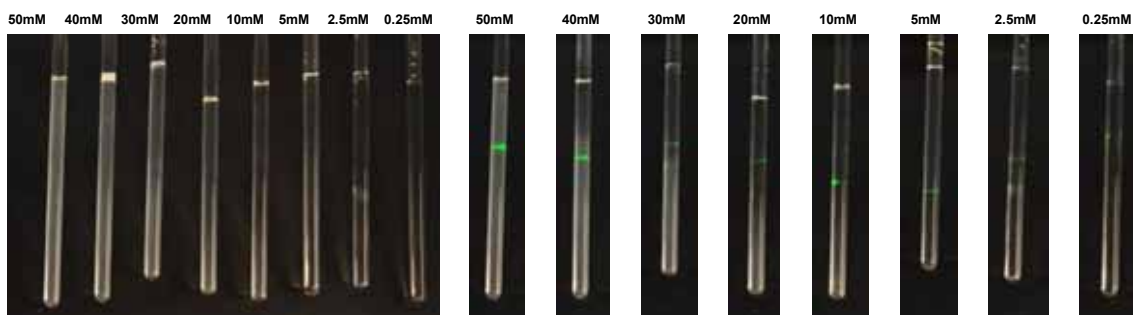
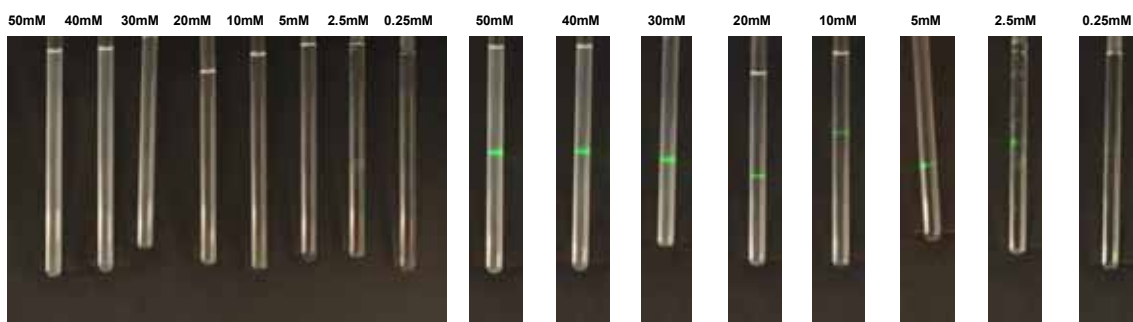
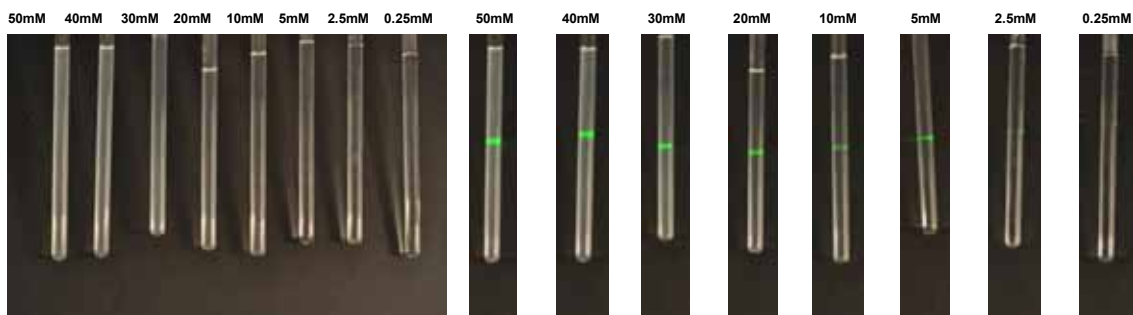


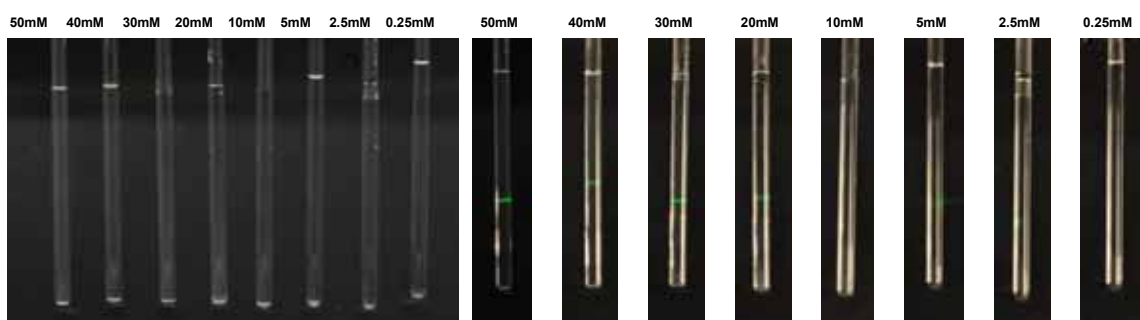
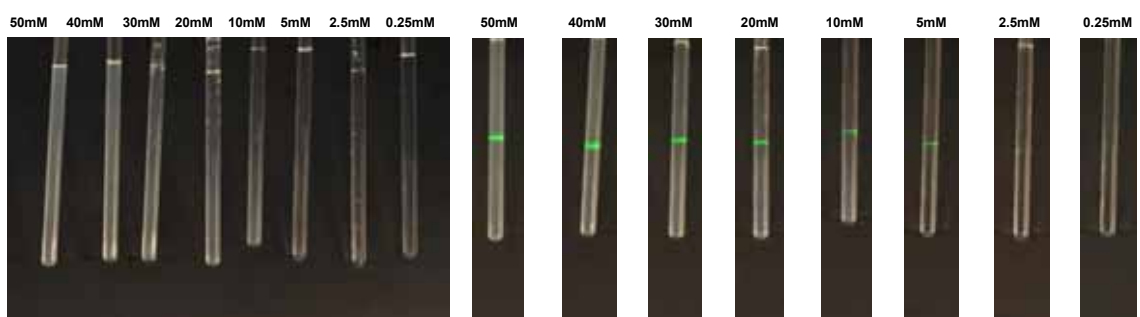
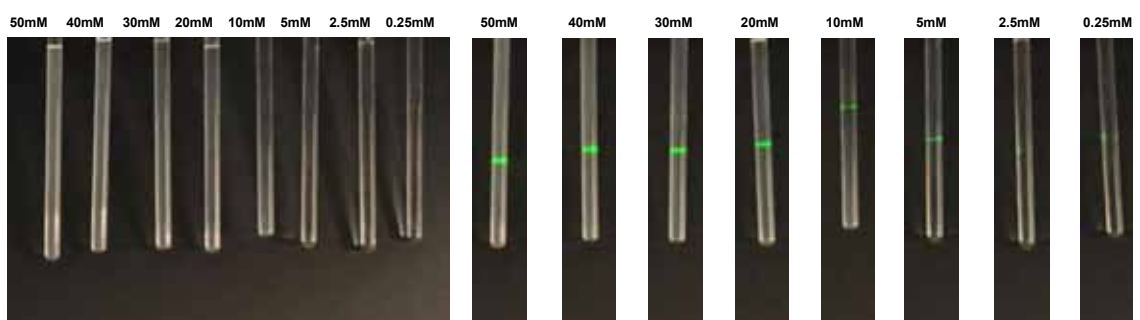
24h



48h



**Agregats de la fosfina  $\text{PAr}^{\text{pF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (17)****0h****24h****48h**

**Agregats de la fosfina  $\text{PAr}^{\text{OF}}\text{Ar}_2^{\text{S}}$  (20)****0h****24h****48h**

**A7. Posicions cristal·logràfiques de [IrCl(CO)(PPh<sub>2</sub>Ar<sup>oF</sup>)<sub>2</sub>]**

ATOM	x	y	z	Ueq	ATOM	x	y	z	Ueq
Ir	0	0.5	0.5	0.0305	H23	0.41028	0.25948	-0.14565	
O	0	0	0	0.00018	C24	0.1875	0.27273	-0.05861	0.06732
P	0.20282	0.47338	0.29896	0.03373	0.01249	0.00131	0.00094	0.00079	0.00258
0.00252	0.00021	0.00019	0.00015	0.00049	H24	0.18286	0.23255	-0.13067	
C111	0.41877	0.11171	0.30128	0.06036	C25	0.06123	0.31444	0.05357	0.05866
0.01269	0.00107	0.00086	0.00084	0.00213	0.0111	0.00112	0.00084	0.00081	0.00219
F1	0.25956	0.16527	0.34076	0.06464	H25	-	0.03039	0.30242	0.05872
0.00657	0.00058	0.00049	0.00047	0.00135	C26	0.06447	0.37578	0.16318	0.04818
F2	0.47	0.05801	0.17591	0.09285	0.01026	0.00096	0.0008	0.00074	0.002
0.00774	0.00074	0.00058	0.00053	0.0019	H26	-	0.02423	0.40426	0.24057
F3	0.4676	0.00946	0.36964	0.10426	C31	0.19518	0.65651	0.24696	0.04209
0.00949	0.0008	0.00061	0.00068	0.00211	0.01033	0.00087	0.00076	0.00069	0.00175
C11	0.41041	0.36943	0.3026	0.04301	C32	0.15499	0.76146	0.34638	0.06733
0.01135	0.00085	0.00088	0.00067	0.00187	0.01262	0.0012	0.00095	0.00088	0.00262
C12	0.48611	0.21651	0.31034	0.05196	H32	0.13428	0.73682	0.435	
0.01181	0.00092	0.00088	0.0007	0.00177	C33	0.14677	0.89868	0.31172	0.08294
C13	0.64027	0.15272	0.32323	0.07721	0.01484	0.00138	0.00103	0.00104	0.00322
0.01611	0.00113	0.0012	0.00095	0.00275	H33	0.11826	0.96773	0.37792	
H13	0.69116	0.05077	0.32719		C34	0.17909	0.93776	0.18296	0.08238
C14	0.71648	0.23838	0.33005	0.08939	0.01618	0.00134	0.00106	0.00114	0.00308
0.01841	0.00117	0.00141	0.00111	0.0033	H34	0.17579	1.0313	0.16116	
H14	0.81855	0.19483	0.33814		C35	0.21519	0.84123	0.08937	0.07348
C15	0.64185	0.3878	0.32492	0.08746	0.01518	0.00123	0.00104	0.00098	0.00278
0.01573	0.00116	0.00139	0.00112	0.00309	H35	0.2352	0.86913	0.00164	
H15	0.6917	0.44671	0.33213		C36	0.22446	0.69857	0.11721	0.05207
C16	0.49197	0.45208	0.30899	0.06603	0.01194	0.00098	0.00093	0.00077	0.00203
0.01381	0.00102	0.00114	0.00094	0.00248	H36	0.25004	0.63297	0.04911	
H16	0.44454	0.5539	0.30236		Cl	-	0.18539	0.66194	0.39763
C21	0.19942	0.39366	0.15581	0.03752	0.00971	0.0008	0.00067	0.00062	0.00145
0.00997	0.00085	0.00072	0.00061	0.00173	C1	-	0.1343	0.62208	0.4302
C22	0.3301	0.34888	0.0389	0.05444	0.03229	0.00252	0.00258	0.00178	0.00555
0.01198	0.00099	0.00085	0.00066	0.00212	O1	-	0.22797	0.71305	0.38429
H22	0.42299	0.35936	0.03235		0.03441	0.00226	0.00217	0.00197	0.00574
C23	0.3226	0.28891	-0.06756	0.06922					
0.01336	0.00126	0.00098	0.00072	0.00257					