

**NUEVOS MÉTODOS PARA LA**  
**POLIMERIZACIÓN DE ALQUENOS**

FUNDACION DOMINGO MARTINEZ

08 FEB. 2001

**RECIBIDO**

**MEMORIA FINAL**

**Dra. Montserrat Gómez Simón**

Profesora Titular de Universidad  
Departament de Química Inorgànica  
Universitat de Barcelona  
Martí i Franquès, 1-11  
08028 Barcelona

Barcelona, 2 de Febrero de 2001



UNIVERSITAT DE BARCELONA



COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS DE  
PALADIO CON LIGANDOS BIS(OXAZOLINA).  
ACTIVIDAD CATALÍTICA EN PROCESOS DE  
CARBONILACIÓN DE OLEFINAS.

ANTONIO CABRERA MARTÍN  
Màster Experimental en Química

Barcelona, Febrero de 2001

El presente Màster Experimental en Química Inorgànica, titulado “Compuestos organometàlicos de paladio con ligandos bis(oxazolina). Actividad catalítica en procesos de carbonilación de olefinas”, ha sido realizado por Antonio Cabrera Martín en el grupo de Catàlisi Homogènia del Departament de Química Inorgànica de la Universitat de Barcelona, bajo la dirección de la Dra. Montserrat Gómez Simón.

Barcelona, Febrero de 2001.

## Abreviaturas

Bipy	Bipiridina
CP	Copolímero
CG	Cromatografía de gases
cod	1,5-ciclooctadieno
dppb	1,4-difenilfosfinobutano
ESP	Electrospray
ee	exceso enantiomérico
FAB	Fast Atom Bombardement
Tf	Triflato ( $\text{SO}_3\text{CF}_3^-$ )

En la presente comunicación, se adjunta un resumen del trabajo desarrollado en el año del Proyecto, desde Enero de 2000 a Enero de 2001, recogido en el Máster Experimental del Sr. Antoni Cabrera, titulado "Compuestos organometálicos de paladio con ligandos bis(oxazolona). Actividad catalítica en procesos de carbonilación de olefinas".

De acuerdo con el cronograma propuesto en la Memoria presentada para la solicitud de Premios o Ayudas a la Investigación de la Fundación Domingo Martínez (convocatoria del curso 1999-2000), la última etapa del Proyecto (las etapas anteriores fueron presentadas en la "Memoria Intermedia", Setiembre 2000), se refiere a la aplicación catalítica de los sistemas propuestos de paladio conteniendo ligandos nitrogenados, en procesos de carbonilación de olefinas. Además de probar dichos sistemas catalíticos en reacciones de copolimerización de monóxido de carbono con estireno o norborneno, también se han ensayado en el proceso de hidroxycarbonilación de estireno, para dar lugar a ácidos carboxílicos.

# Índice

<b><u>Introducción. Objetivos</u></b> .....	1
<b>1.1 Introducción</b> .....	2
<b>1.2 Objetivos</b> .....	4
<b>1.3 Bibliografía</b> .....	5
<b><u>2. Complejos organometálicos de paladio con ligandos quirales bis(oxazolina)</u></b> .....	6
<b>2.1 Complejos neutros con enlace Pd-Me, I-L</b> .....	7
<b>2.2 Complejos iónicos con enlace Pd-Me, II-L</b> .....	13
<b>2.3 Complejos neutros con enlace Pd-COMe, III-L</b> .....	15
<b>2.4 Complejos iónicos con enlace Pd-COMe, IV-L</b> .....	16
<b>2.5 Reactividad de los derivados acilos III-L y IV-L con estireno</b> .....	17
<b>2.6 Bibliografía</b> .....	19
<b><u>3. Reacciones de catálisis</u></b> .....	21
<b>3.1 Introducción</b> .....	22
<b>3.2 Hidroxicarbonilación de estireno</b> .....	28
<b>3.3 Copolimerización de CO/estireno</b> .....	30

<b>3.4 CO/norborneno</b> .....	33
<b>3.5 Bibliografía</b> .....	33
<b><u>4. Conclusiones</u></b> .....	37
<b><u>5. Parte experimental</u></b> .....	39
<b>5.1 Técnicas de síntesis</b> .....	40
<b>5.2 Técnicas de análisis y de caracterización</b> .....	40
<b>5.3 Síntesis de complejos organometálicos de paladio         con ligandos quirales bis(oxazolina)</b> .....	41
<b>5.4 Reacciones de carbonilación de olefinas catalizadas         por paladio</b> .....	48
<b>5.5 Bibliografía</b> .....	50

# **1. INTRODUCCIÓN. OBJETIVOS**

# 1. Introducción. Objetivos

## 1.1 Introducción

Los sistemas catalíticos conteniendo ligandos nitrogenados han presentado un enorme interés en las dos últimas décadas, por su eficacia en numerosos procesos orgánicos catalizados homogéneamente por metales.<sup>1</sup>

En particular, cabe destacar su importancia es la síntesis asimétrica. Dentro de esta área los ligandos quirales que han resultado ser más versátiles por su elevada actividad en diferentes tipos de reacciones (sustitución alílica, reacción de Diels-Alder, formación de enlaces C-C,...) son los ligandos que contienen heterociclos 1,3-oxazolina,<sup>2</sup> o simplemente oxazolina (ver Figura 1.1).<sup>2</sup>

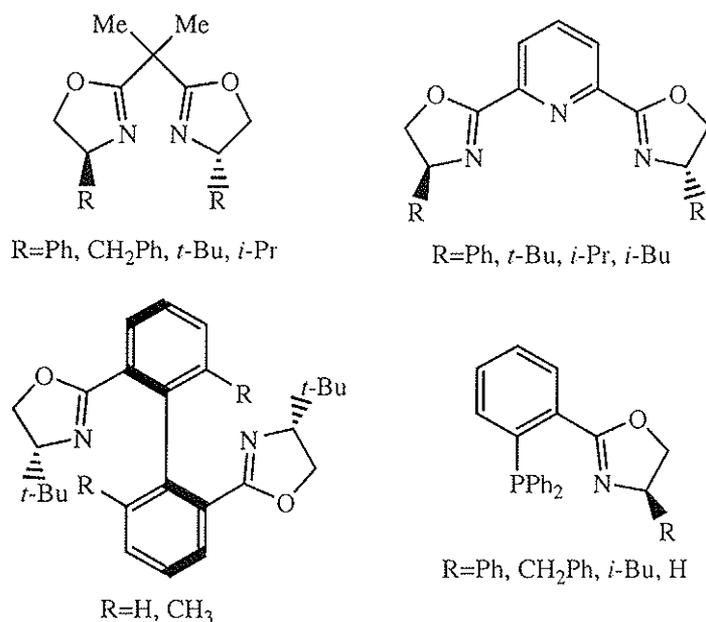


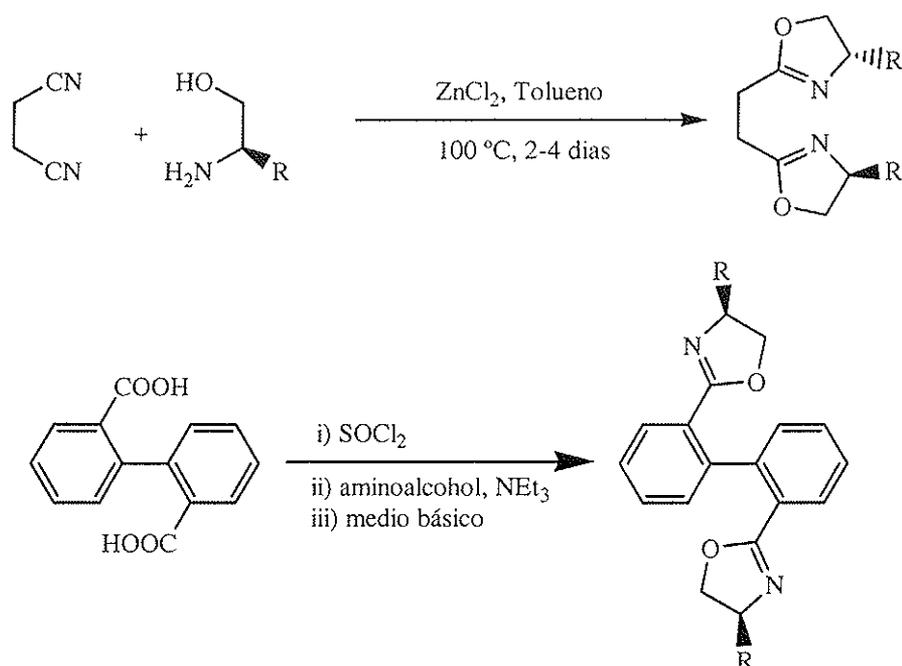
Figura 1.1

Este tipo de ligandos puede prepararse fácilmente a partir de nitrilos o ácidos carboxílicos, por reacción con aminoácidos ópticamente puros,<sup>3</sup> pudiéndose modular su inducción asimétrica a través del esqueleto orgánico, así como de los sustituyentes en los carbonos sp<sup>3</sup> del anillo oxazolínico (ver Esquema 1.1)

Especialmente, los sistemas metálicos con ligandos bis(oxazolina), es decir, aquellos que contienen dos heterociclos para un determinado esqueleto, han sido catalizadores eficaces en procesos de formación de enlaces C-C, como en la alquilación alílica, la reacción de Heck, reacciones de Diels-Alder, etc.

Asimismo, sistemas catalíticos de paladio/oxazolina han catalizado procesos de polimerización de olefinas superiores,<sup>4</sup> bajo condiciones suaves de presión y temperatura.<sup>5</sup>

En este campo, es importante destacar la formación de polímeros quirales, como en el caso de las policetonas derivadas de la copolimerización de monóxido de carbono y estireno.<sup>4,5</sup> Estos polímeros tienen gran importancia industrial, debido a su resistencia mecánica, a que los materiales a partir de los cuales se obtiene el copolímero, son bastante asequibles y que la presencia del monóxido de carbono en el esqueleto del polímero hace que éste pueda ser fotodegradable.



Esquema 1.1

En el grupo de Catálisis Homogénea del Departamento de Química Inorgánica, en los últimos años, se ha trabajado en la síntesis de nuevos ligandos oxazolina y en su coordinación a diferentes metales de transición (Pd, Ni, Mn, Ru, Mo), con el fin de evaluar los diferentes tipos de complejos en procesos catalíticos, tales como la alquilación y aminación alílica y la oxidación de olefinas.<sup>6</sup>

En esta Memoria se presenta la aplicación de complejos de paladio con ligandos bis(oxazolina) como precursores catalíticos en procesos de carbonilación de estireno y norborneno.

Los objetivos de dicho Trabajo se encuentran detallados en el siguiente apartado.

## 1.2 Objetivos

Los objetivos del presente Trabajo son:

1. Preparación y caracterización de complejos organometálicos de paladio, con ligandos quirales bis(oxazolina), de fórmula general  $[\text{PdClMe}(\text{L})]$  (**I-L**) y  $[\text{PdMe}(\text{NCMe})(\text{L})]\text{PF}_6$  (**II-L**), donde **L=1 - 7**.

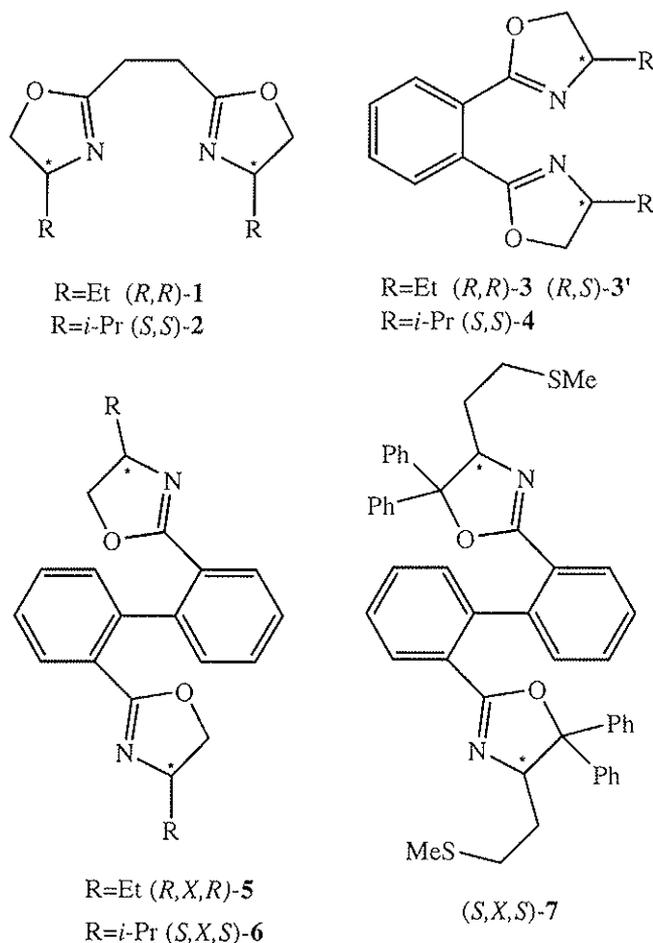


Figura 1.2. Ligandos bis(oxazolina) quirales **L**. X se refiere a la configuración absoluta del grupo bifenilo.

2. Estudio de la reactividad de los compuestos **I-L** y **II-L** con monóxido de carbono para dar lugar a los complejos acil derivados, de fórmula general  $[\text{PdCl}(\text{COMe})(\text{L})]$  (**III-L**) y  $[\text{Pd}(\text{COMe})(\text{NCMe})(\text{L})]\text{PF}_6$  (**IV-L**).
3. Estudio de la reactividad de los compuestos **III-L** y **IV-L** con estireno.
4. Estudio de la actividad catalítica de los precursores **I-L** y **II-L** en procesos de carbonilación de olefinas:
  - Reacciones de hidroxycarbonilación de CO y estireno.

### **1.3 Bibliografía**

1. A. Togni y L. M. Venanzi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33** (1994) 497.
2. a) A. K. Ghosh, P. Mathiavanan y J. Cappiello, *Tetrahedron: Asymetry*, **9** (1998) 1.  
b) G. Helmchen y A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.*, **33** (2000) 336.
3. M. Peer, J. C. de Jong, M. Kiefer, T. Langer, H. Rieck, H. Schell, P. Sennhenn, J. Sprinz, H. Steinhagen, B. Wiese y G. Helmchen, *Tetrahedron*, **52** (1996) 7547.
4. M. Sperrle, A. Aeby, G. Consiglio y A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta*, **79** (1996) 1387.
5. M. Brookhart y M. I. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 3641.
6. a) M. Gómez, S. Jansat, G. Muller, D. Panyella, P. W. N. M. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, K. Goubitz y J. Fraanje, *Organometallics*, **18** (1999) 4970.  
b) J. M. Canal, M. Gómez, F. Jiménez, M. Rocamora, G. Muller, E. Duñach, D. Franco, A. Jiménez y F. H. Cano, *Organometallics*, **19** (2000) 966.  
c) M. Gómez, S. Jansat, G. Muller, G. Noguera, H. Teruel, V. Moliner, E. Cerrada y M. Hursthouse, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2001) en prensa.

**2. COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS DE PALADIO**  
**CON LIGANDOS QUIRALES BIS(OXAZOLINA)**

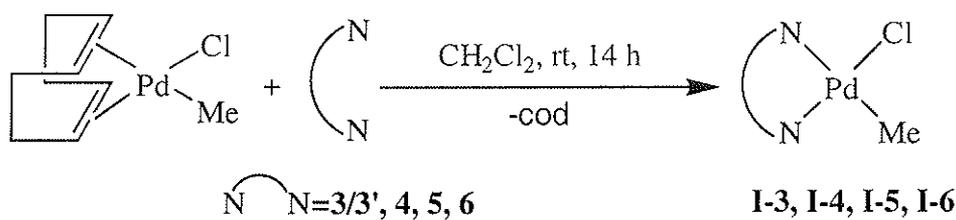
## 2. Complejos organometálicos de paladio con ligandos quirales bis(oxazolina)

### 2.1 Complejos neutros con enlace Pd-Me, I-L

#### 2.1.1 Síntesis de los compuestos I-L

En este apartado se discutirá la síntesis de los complejos clorometilpaladio de fórmula general  $[PdClMe(L)]$  donde  $L$  es un ligando quiral bis(oxazolina) (ver Figura 1.2, Capítulo 1). La síntesis de estos complejos a partir de  $[PdClMe(cod)]$  es similar a la utilizada anteriormente en la síntesis de complejos similares con ligandos bidentados nitrógeno y/o fósforo dadores.<sup>1, 2, 3, 4, 5</sup>

La síntesis de estos complejos consiste en la sustitución del 1,5-ciclooctadieno (cod) por un ligando bis(oxazolínico) (ver Ecuación 2.1), obteniéndose compuestos monometálicos para los ligandos **3-6**.



Ecuación 2.1

En el caso del complejo **I-3**, el ligando utilizado es una mezcla diastereomérica de un 80 % de  $(R,R)$ -**3** y de un 20 % de  $(R,S)$ -**3'**.

Hay que destacar que con el ligando **7** se obtiene un compuesto bimetálico donde cada átomo de paladio forma parte de un ciclo metálico de 6 eslabones, por coordinación a un átomo de N de una oxazolina y a un átomo de S del sustituyente tioéter de la oxazolina (ver Figura 2.1), actuando, como ligando puente entre dos fragmentos “Pd-Cl-Me”.

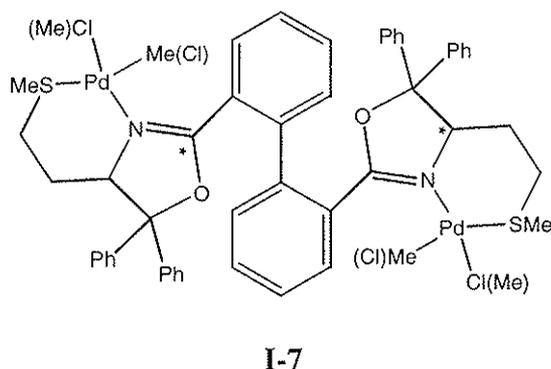


Figura 2.1.

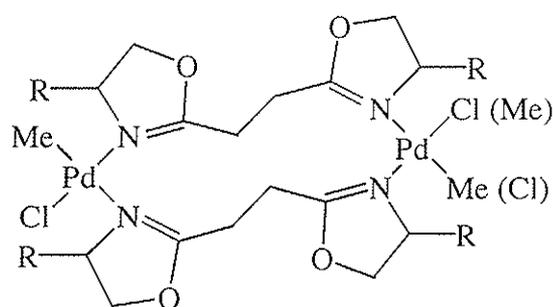
R=Et, **I-1**R=*i*-Pr, **I-2**

Figura 2.2

En el caso de los ligandos **1** y **2** se obtienen compuestos bimetálicos dimeros, donde los ligandos actúan de puente entre dos átomos de paladio (ver Figura 2.2), pudiéndose obtener una mezcla de dos isómeros, *cis* y *trans* respecto a la posición relativa de los dos grupos cloro o metilo.

### 2.1.2 Caracterización de los compuestos I-L

Los complejos **I-L** han sido caracterizados por análisis elemental, punto de fusión, espectroscopía infrarroja, espectrometría de masas y espectroscopía RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C.

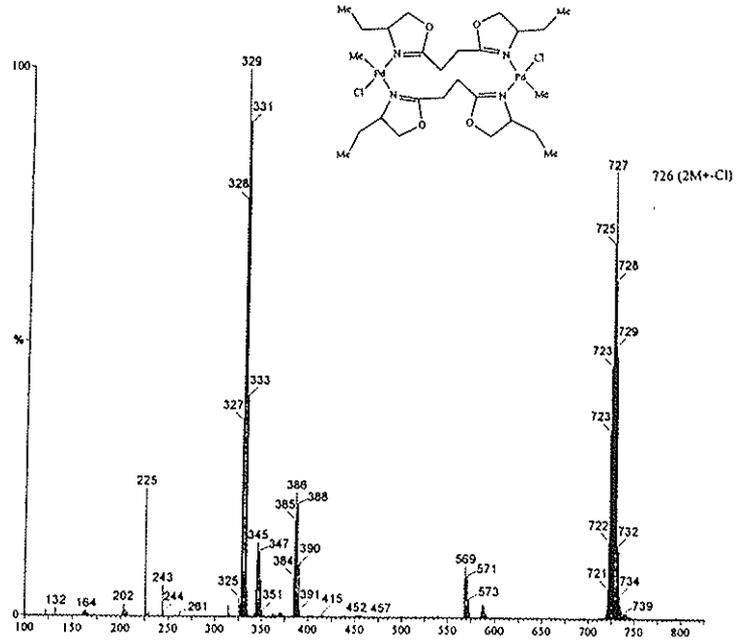
En los espectros IR, se observan las señales intensas características de la vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{N})$  ( $\approx 1650 \text{ cm}^{-1}$ ) y  $\nu(\text{C}-\text{O})$  ( $\approx 1384 \text{ cm}^{-1}$ ) del heterociclo oxazolínico.

En los espectros de masas (FAB positivo o ESP positivo), se observa el diferente comportamiento de los ligandos en cuanto a su coordinación con el paladio. Los complejos **I-1** y **I-2** se coordinan de manera que hacen de puente entre dos átomos de paladio, de forma que se obtiene un dímero (ver Figura 2.2). Para los compuestos **I-3** a **I-6**, el pico molecular y la fragmentación observada, corresponden a compuestos monometálicos. Mientras que para el complejo **I-7** se muestra que se trata de un compuesto bimetálico, donde el ligando actúa como puente (ver Figura 2.1). En la Figura 2.3 se muestran los espectros de masas (ESP para **I-1** y **I-3** y FAB para **I-7**) para los complejos **I-1**, **I-3** y **I-7** como ejemplos de cada tipo de coordinación observada.

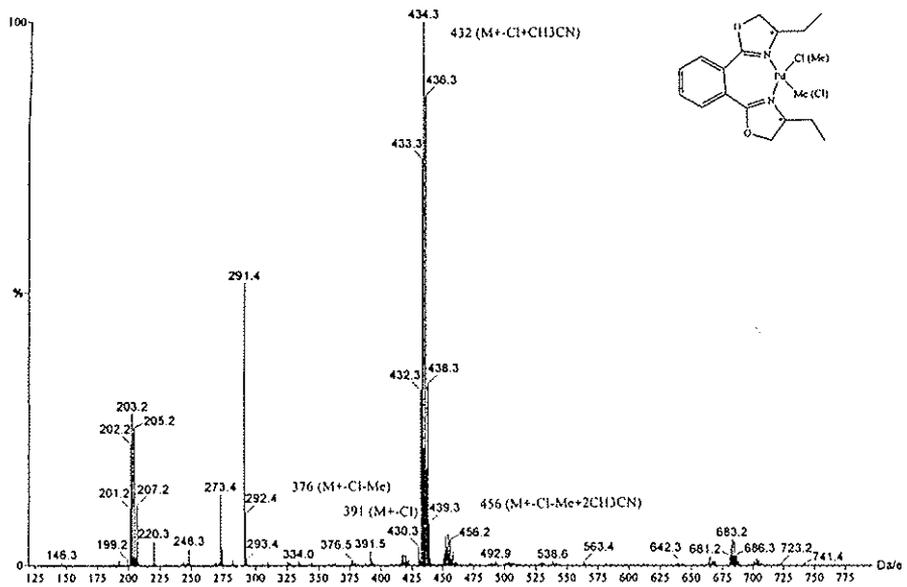
En cuanto a la espectroscopía RMN, en todos los compuestos **I-L** se han obtenido espectros complejos, con señales anchas tanto a temperatura ambiente como a temperaturas superiores e inferiores (estudios realizados en disolución de  $\text{CDCl}_3$  entre 223 y 323 K). Esta complejidad es debida a la existencia de isómeros de coordinación en estos compuestos plano-cuadrados de paladio, como consecuencia de la pérdida de simetría  $\text{C}_2$  del ligando nitrogenado (ligandos **3**, **4**, **5**, **6**), tras su coordinación al metal. Este hecho estructural implica que las dos posiciones de coordinación no ocupadas por el ligando nitrogenado no son equivalentes. Por tanto, los complejos **I-3** a **I-6** son mezcla de los isómeros de coordinación (ver Figura 2.4) tal y como se ha observado con otros complejos organometálicos de paladio con ligandos de simetría  $\text{C}_2$ .<sup>6</sup> Así pues, para cada isómero, los protones de los dos grupos oxazolínicos presentan desplazamientos químicos distintos, pudiéndose observar hasta cuatro tipos de anillos oxazolínicos no equivalentes. Pero de los espectros de RMN-<sup>1</sup>H obtenidos, no se ha podido discernir entre ambos isómeros, salvo en algún tipo de complejo (ver Tabla 2.1).

2. Complejos organometálicos de paladio con ligandos quirales bis(oxazolina)

I-1



I-3



I-7

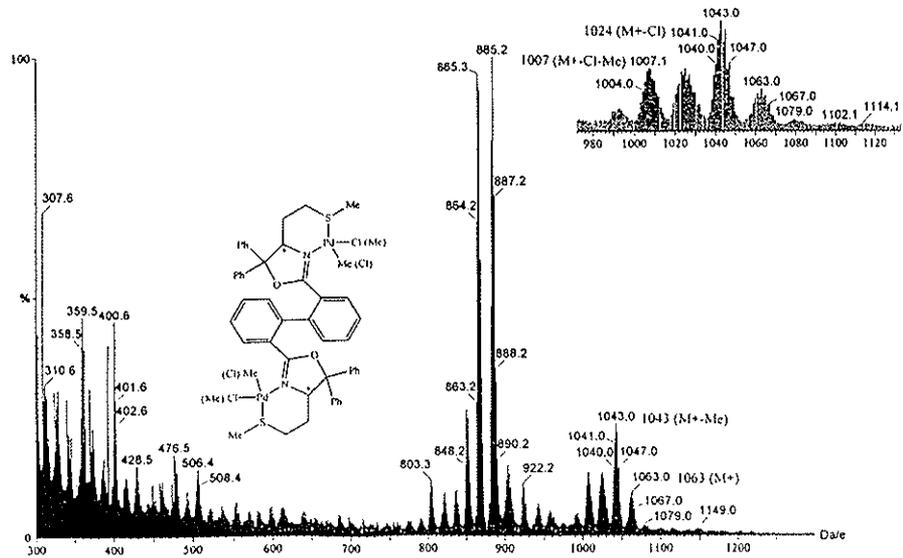
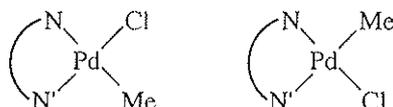


Figura 2.3

Figura 2.4. Isómeros de coordinación de los complejos **I-3** a **I-6**.

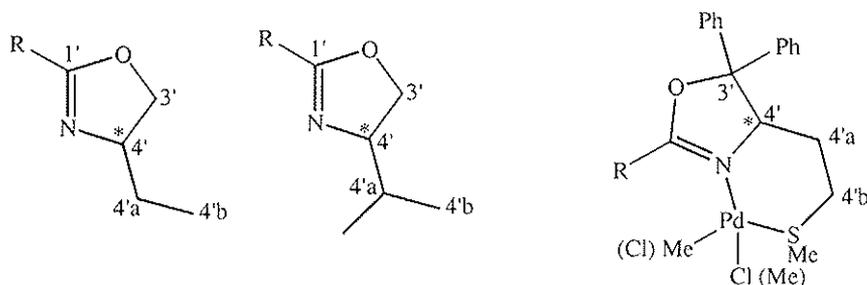
Para los complejos **I-1**, **I-2** y **I-7** no se han podido resolver todas las señales de los distintos tipos de protones, debido a su flexibilidad estructural. En el caso de los complejos **I-5**, **I-6** y **I-7**, la asignación es aún más complicada por la existencia de atropoisómeros, debido a la quiralidad axial del grupo bifenilo.

Respecto al ligando **3**, se han preparado con los ligandos (*R, R*)-**3** y (*R, S*)-**3**' puros, los complejos (*R, R*)-**I-3** y (*R, S*)-**I-3'** y se les pudo realizar los espectros de RMN-<sup>1</sup>H (ver Tabla 2.1).

Tabla 2.1. Desplazamientos químicos de RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K)<sup>a</sup> de los complejos **I-L**.

<b>I-L</b>	<b>4'b</b>	<b>4'a</b>	<b>4'</b>	<b>3'</b>	<b>Pd-CH<sub>3</sub></b>	<b>R</b>
<b>I-1</b>	0.98, t, 3H, (7.5) 1.06, t, 3H, (7.5)	1.72, m, 2H 1.85, m, 2H	n.d. <sup>b</sup>	n.d. <sup>b</sup>	0.50, s, 3H	CH <sub>2</sub> n.d. <sup>b</sup>
<b>I-2<sup>c</sup></b>	0.92, d, 3H, (6.5) 1.02, m, 6H 1.12, d, 3H, (6.7)	1.72, m, 2H 1.88, m, 2H	4.19, m, 2H 4.68, m, 1H	3.66, m, 1H 4.19, m, 3H	0.55, s, 3H	CH <sub>2</sub> n.d. <sup>b</sup>
<b>I-3</b> ( <i>R, R</i> )	0.99, m, 6H,	1.72, m, 2H 2.41, m, 2H	4.57, m, 2H	4.24, m, 1H 4.31, m, 1H 4.65, m, 2H	0.50 <sup>d</sup> , s, 3H 0.49 <sup>e</sup> , s, 3H	H aromáticos 7.72, m, 4H
<b>I-3'</b> ( <i>R, S</i> )	1.04, t, 6H, (7.3)	1.56, m, 1H 1.71, m, 1H 2.42, m, 1H 2.66, m, 1H	4.30, m, 1H 5.00, m, 1H	4.15, m, 1H 4.42, m, 1H 4.63, m, 1H 4.73, m, 1H	0.50, s, 3H,	H aromáticos 7.68, m, 2H 7.83, m, 2H
<b>I-4</b>	0.80, d, (6.6) 0.92, d, 3H, (6.7) 0.93, m, 6H	1.92, m, 2H	2.72, m, 1H 3.03, m, 1H	4.32, m, 3H 4.56, m, 1H, (9.6)	0.52, s, 3H,	H aromáticos 7.27, m, 1H 7.66, m, 3H
<b>I-7</b>	n.d. <sup>b</sup>	n.d. <sup>b</sup>	n.d. <sup>b</sup>	n.d. <sup>b</sup>	0.55, s 0.66, s 0.71, s 0.77, s	n.d. <sup>b</sup>

- Los desplazamientos químicos están expresados en ppm. Las constantes de acoplamiento están entre paréntesis, en Hz. Multiplicidad de las señales: s, singulete; d, doblete; t, triplete; m, multiplete. La nomenclatura de los distintos protones se encuentra en el pie de la tabla.
- No distinguible (n.d.)
- Realizado a 320 K
- Isómero mayoritario
- Isómero minoritario



En cuanto a la espectroscopía de RMN-<sup>13</sup>C (ver Tabla 2.2), para los complejos **I-1** a **I-4** se obtienen espectros en los que se pueden diferenciar con mayor facilidad las diferentes señales con sus correspondientes carbonos. En algunos casos (**I-1**, **I-2**), se pueden asignar las señales a cada isómero (ver Figura 2.5).

En el caso de los compuestos **I-1** y **I-2**, como se ha mencionado anteriormente, se pueden distinguir dos isómeros de coordinación, debido a la posición relativa de los grupos cloro y metilo de los dos fragmentos metálicos.

Tabla 2.2. Desplazamientos químicos de RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K)<sup>a</sup> de los complejos **I-L**.

<b>I-L</b>	<b>4'b</b>	<b>4'a</b>	<b>4'</b>	<b>3'</b>	<b>1'</b>	<b>Pd-CH<sub>3</sub></b>	<b>R</b>
<b>I-1</b>	9.0 <sup>b</sup>	27.7 <sup>b</sup>	64.8 <sup>c</sup>	71.6 <sup>c</sup>	166.2 <sup>c</sup>		CH <sub>2</sub> puente
	9.1 <sup>c</sup>	27.9 <sup>c</sup>	66.5 <sup>c</sup>	71.8 <sup>b</sup>	167.7 <sup>b</sup>	-5.4 <sup>b</sup>	25.8
	9.2 <sup>b</sup>	28.3 <sup>b</sup>	67.1 <sup>b</sup>	72.2 <sup>b</sup>	169.4 <sup>c</sup>	-8.8 <sup>c</sup>	25.9
	9.6 <sup>c</sup>	28.5 <sup>c</sup>	67.5 <sup>b</sup>	73.3 <sup>c</sup>	169.8 <sup>b</sup>		
<b>I-2</b>	15.7	30.3 <sup>b</sup>	70.27 <sup>c</sup>	68.5 <sup>b</sup>	166.5 <sup>c</sup>		CH <sub>2</sub> puente
	15.9	30.5 <sup>c</sup>	70.7 <sup>b</sup>	69.0 <sup>b</sup>	167.8 <sup>b</sup>	-4.6 <sup>b</sup>	25.9
	18.7	31.0 <sup>b</sup>	71.2 <sup>b</sup>	69.5 <sup>c</sup>	170.1 <sup>b</sup>	-8.9 <sup>c</sup>	26.1
	18.8			69.8 <sup>c</sup>	171.6 <sup>c</sup>		
<b>I-3</b>	8.4	26.8	66.7	72.2	162.7		CH aromáticos
	9.4	27.7	67.2	72.4	164.4	-6.03	125.9 126.2
	9.6	28.3	67.8	72.6	164.6	-7.60	127.1 129.5
	9.9	28.8	69.4	73.4	165.7		129.8 130.2
	10.5						130.9 131.2
							131.5 131.9
<b>I-4<sup>d</sup></b>	14.3				163.1		CH aromáticos
	15.1	28.4	70.7	69.0	163.8		125.8 <sup>c</sup> 127.6 <sup>c</sup>
	18.3	30.9	73.0	69.3	164.5	-5.7	129.7 129.9
	19.4				164.9		131.1 132.0
<b>I-7<sup>f</sup></b>		27.6			167.7		CH aromáticos
		28.0	72.0		167.6	-1.9	137.5
		31.0	72.5		168.5	-3.0	139.0
		35.0			168.7		141.0
	38.1					141.4	

- Los desplazamientos químicos están expresados en ppm. Ver pie de Tabla 2.1 para la nomenclatura de los átomos de carbono.
- Isómero mayoritario.
- Isómero minoritario.
- Realizado a 63 MHz.
- Carbono cuaternario.
- CH<sub>3</sub> del grupo SMe se observa a 19.2 ppm.

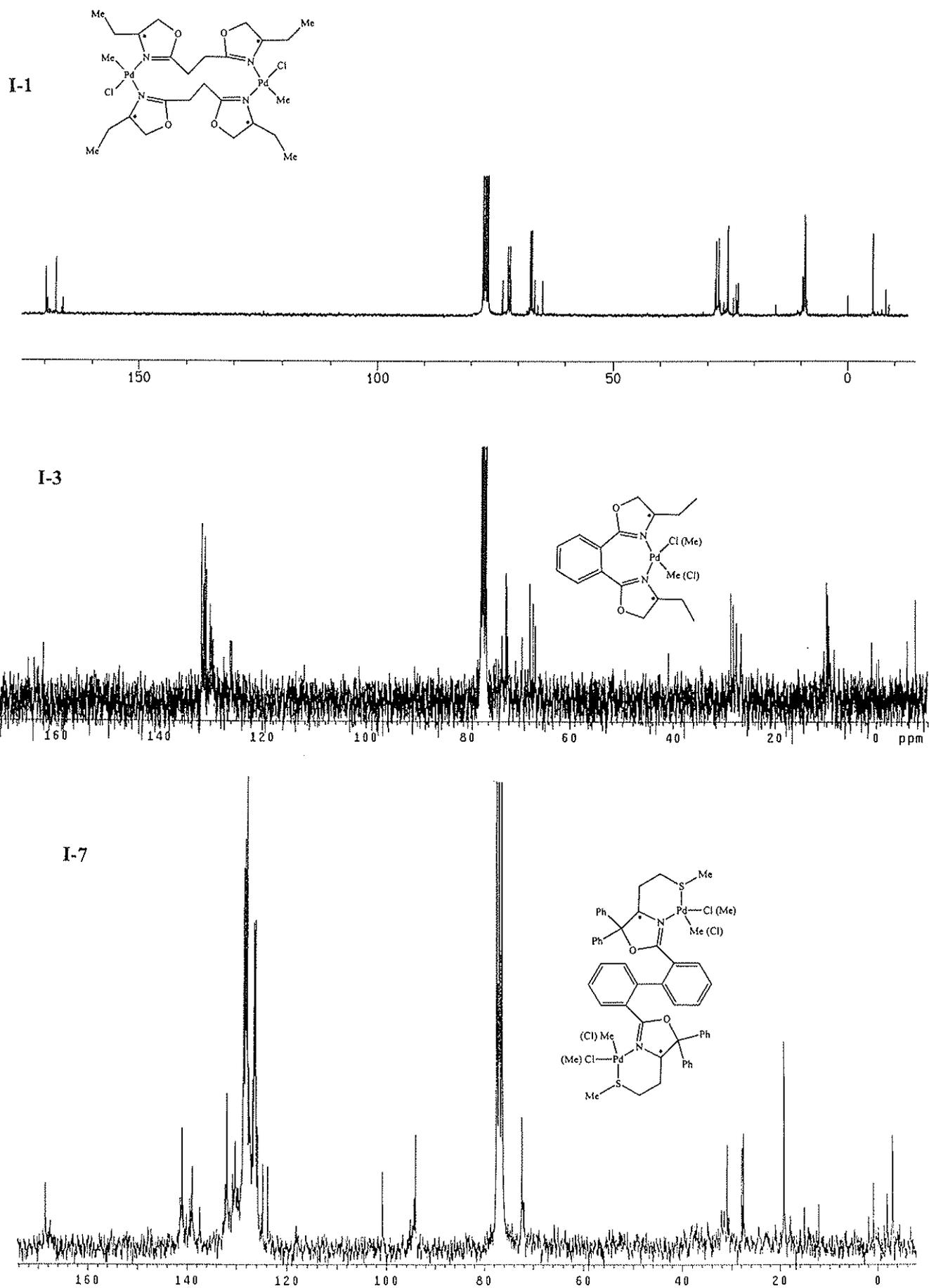
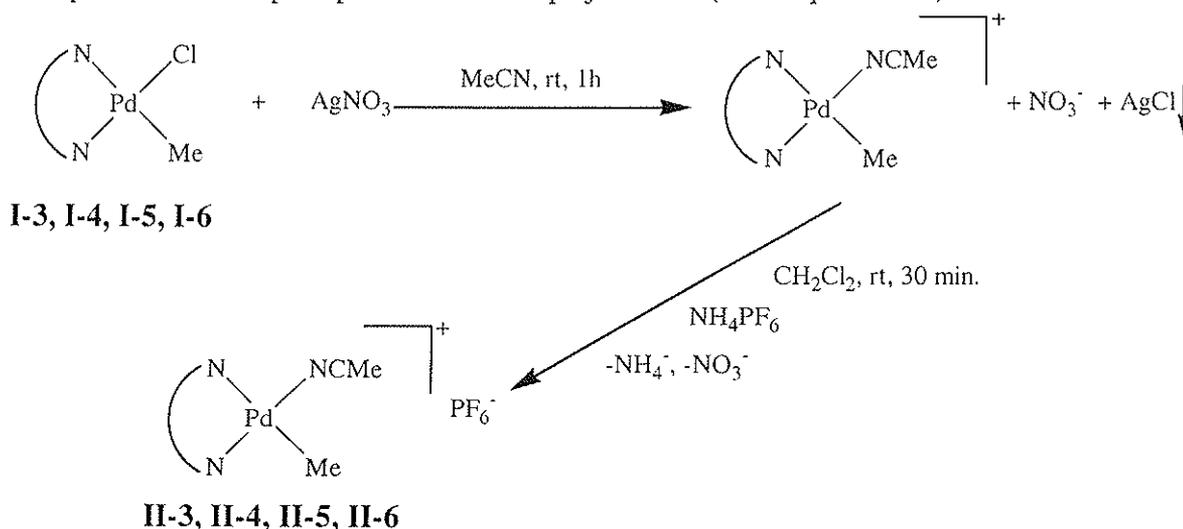


Figura 2.5

## 2.2 Complejos iónicos con enlace Pd-Me, II-L

### 2.2.1 Síntesis de los compuestos II-L

La síntesis de estos complejos, de fórmula general  $[\text{PdMe}(\text{CNMe})(\text{L})]\text{PF}_6$ , está basada en el método descrito en la bibliografía por R. van Asselt.<sup>4</sup> La modificación principal del método es que en el presente Trabajo la deshalogenación del complejo de partida se produce utilizando nitrato de plata en lugar de  $\text{AgTf}$ . Una vez se ha producido la deshalogenación y posterior coordinación del acetonitrilo, se sustituye el contraión inicial ( $\text{NO}_3^-$ ) por el anión  $\text{PF}_6^-$  para facilitar la precipitación del complejo iónico (ver Esquema 2.1).



Esquema 2.1.

La deshalogenación de los complejos dímeros **I-1** y **I-2** ha dado lugar a complejos monometálicos **II-1** y **II-2**, análogos a los compuestos **II-3** a **II-6**.

En el caso de **II-7** se utiliza este mismo método aunque la sustitución del haluro es más lenta (7 horas de reacción). Se obtiene el complejo **II-7**,  $[\text{Pd}(\text{Me})_2(\text{NCMe})_2(\mu\text{-}7)](\text{PF}_6)_2$ , que, análogamente a **I-7**, el ligando **7** actúa de puente entre dos fragmentos “Pd-Me-MeCN”.

### 2.2.2 Caracterización de los compuestos II-L

Los complejos **II-L** han sido caracterizados por las técnicas indicadas en el apartado 2.1.2, además de medidas de conductividad iónica.

En cuanto a la espectroscopía infrarroja, además de observarse las señales características de la vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{N})$  y  $\nu(\text{C}-\text{O})$  del grupo oxazolina, también se distingue muy claramente la señal intensa del anión  $\text{PF}_6^-$ , sobre  $840\text{ cm}^{-1}$ .

Los espectros de masas (FAB positivo y ESP positivo) de los complejos **II-1** y **II-2** no muestran los picos correspondientes a dímeros a diferencia de los análogos complejos neutros (**I-1** y **I-2**). Para **II-4**, se observa el pico molecular, mientras que para **II-3**, **II-5** y **II-6**, el valor  $m/z$  más elevado corresponde al fragmento  $[\text{M}^+(\text{NCMe})]^+$ .

Los complejos iónicos **II-L** son menos estables en disolución ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) que los análogos neutros (**I-L**). Estos compuestos en disolución de diclorometano o cloroformo descomponen rápidamente a temperatura ambiente, siendo más estables en disolventes coordinantes como el acetonitrilo o la acetona. Consecuentemente, no se han podido registrar los espectros de RMN- $^{13}\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3$  (a excepción del complejo **II-2**) y se han registrado en  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Análogamente a los compuestos **I-L**, los espectros de RMN- $^1\text{H}$  son de difícil resolución, mientras que los espectros de RMN- $^{13}\text{C}$  son de más fácil asignación (ver Tabla 2.3).

Tabla 2.3. Desplazamientos químicos de RMN- $^{13}\text{C}$  (75 MHz, 300 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )<sup>a</sup> de los complejos **II-L**.

<b>II-L</b>	<b>4'b</b>	<b>4'a</b>	<b>4'</b>	<b>3'</b>	<b>1'</b>	<b>Pd-Me</b>	<b>R</b>
<b>II-1</b>	9.0	27.5	65.6	72.9	170.5		$\text{CH}_2$
	9.1	27.9	66.9	73.4	171.0	-6.1	24.2 24.4
	9.6	28.6	67.7	74.3	172.2	-6.5	25.0 25.3
	9.9	29.3	68.0	74.9	172.4		
<b>II-2<sup>b</sup></b>	14.7	29.5			168.5		$\text{CH}_2$
	15.0	29.9	69.8	67.9	168.6	-5.1	22.9
	17.7	30.0	71.0	68.6	166.6		24.8
	18.1			69.0	169.6		
<b>II-3</b>	9.4	26.9	67.9				CH aromáticos
	9.6	28.8	68.5	74.3			131.1 131.3
	10.1	29.2	69.0	74.5		-5.1	131.7 132.1
	10.8	29.4	69.7	74.6			133.3 133.6
<b>II-4</b>	15.2						CH aromáticos
	17.1	30.5	72.0	71.0	166.9	-3.9	131.2
	19.3	30.6	73.2	72.4	167.3		131.9
	19.8	32.7					133.6 134.1
<b>II-5</b>	9.3 9.6	24.8 28.5	68.8	73.9	169.9	-2.3	CH aromáticos
	9.6 9.6	29.8 30.7	68.5	74.4	171.0	-3.2	129.3 130.0
	9.8 10.6	31.8 32.3		74.8	171.1	-3.9	130.6 131.5
	10.7 10.8						132.1 133.2
<b>II-6</b>	15.7	28.6	57.9	70.6	169.9		CH aromáticos
	18.6	29.8	63.2	70.9	170.1	-2.7	127.1 129.4
	19.6	30.6	63.4	71.2	170.2	-3.7	130.5 130.8
	19.6	31.8	64.6	72.2	170.3		131.8 133.3
	20.0	32.3	66.4		170.8		141.3 141.5
<b>II-7</b>	20.0	n.d. <sup>c</sup>	n.d. <sup>c</sup>	72.4	n.d. <sup>c</sup>	-1.9	CH aromáticos
						-2.0	127.3 127.6 129.4 129.7 130.1 130.6 140.0 140.9 142.3

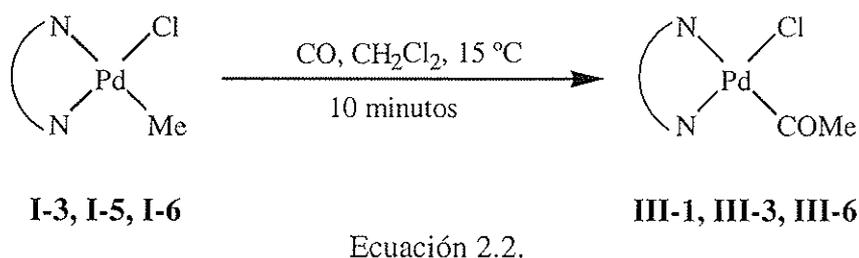
- a. Los desplazamientos químicos están expresados en ppm. Ver pie de tabla 2.1 para la nomenclatura de los átomos de carbono.  
 b. Espectro realizado en  $\text{CDCl}_3$  y las señales del acetonitrilo coordinado son 0.914 ( $-\text{CH}_3$ ) y 117.153 ( $-\text{CN}$ ).  
 c. No distinguible.

Para los compuestos iónicos 1:1 (catión:anión), el valor de la conductividad iónica está comprendido entre  $120\text{-}160\ \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  y entre  $220$  y  $300\ \Omega^{-1}\text{cm}^2\ \text{mol}^{-1}$  para los electrolitos 2:1, en disolución  $10^{-3}$  M de acetonitrilo.<sup>7</sup> Todos los complejos **II-L** (**II-1**, **II-2**, **II-3**, **II-6** y **II-7**) presentan valores de conductividad iónica molar dentro del rango correspondiente a electrolitos 1:1, excepto **II-7** cuyo valor ( $230\ \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ) está de acuerdo con la estructura indicada anteriormente, correspondiente a un electrolito 2:1.

## 2.3 Complejos neutros con enlace Pd-COMe, III-L

### 2.3.1 Síntesis de los compuestos III-L

La síntesis de compuestos acílicos con ligandos N-dadores, está basada en la inserción de una molécula de CO en el enlace Pd-Me.<sup>8</sup> En general, el CO tiene tendencia a insertarse en los enlaces Pd-alquilo, dando lugar a derivados acilo que no siempre son estables, puesto que incluso pueden decarbonilar en estado sólido.<sup>9</sup> La doble inserción de CO no es posible ya que está impedida termodinámicamente.<sup>10</sup>



Los compuestos organometálicos **III-L**, de fórmula general  $[\text{PdCl}(\text{COMe})(\text{L})]$ , se han preparado a partir de los metil derivados **I-L**, por burbujeo de CO (1 bar) a  $15\ ^\circ\text{C}$ , durante 10 minutos (ver Ecuación 2.2). Los compuestos sólidos se obtienen cuantitativamente tras evaporación del disolvente.

Los compuestos **I-1**, **I-2** y **I-7** también dan lugar a los correspondientes acil derivados (**III-1**, **III-2** y **III-7**) bajo las mismas condiciones de reacción, manteniendo la estructura bimetalica en cada caso.

### 2.3.2 Caracterización de los compuestos III-L

Los acil complejos **III-L** han sido caracterizados por las técnicas indicadas en el apartado 2.1.2.

En los espectros infrarrojos (ver Tabla 2.4), además de las bandas  $\nu(\text{C-O})$  y  $\nu(\text{C=N})$  de la oxazolina (ver apartado 2.1.2), se puede observar la aparición de una banda intensa alrededor de  $1700\ \text{cm}^{-1}$ , característica de la vibración de tensión  $\nu(\text{C=O})$  del grupo acilo.<sup>11</sup>

En RMN- $^1\text{H}$  (ver tabla 2.4), se tiene la misma problemática que con los espectros de los productos de partida **I-L**, pero se observa claramente la desaparición de las señales del metilo (Pd-Me) y la aparición de singuletes alrededor de 2.0-2.4 ppm, correspondientes al metilo del acilo.

Tabla 2.4. Datos de espectroscopía infrarroja y RMN-<sup>1</sup>H para los complejos **III-L**.

Complejo	$\nu$ (CO-Me) (cm <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$\delta$ (COMe) (ppm) <sup>b</sup>
<b>III-1</b>	1700	2.40, 2.38
<b>III-2</b>	1700	2.41
<b>III-3</b>	1690	2.27, 2.30
<b>III-5</b>	1707	2.407, 2.195
<b>III-6</b>	1714	Ver texto
<b>III-7</b>	1702	Ver texto

a. Espectros realizados en pastillas de KBr.

b. Espectros realizados a 300 K, en CDCl<sub>3</sub> y a 250 MHz.

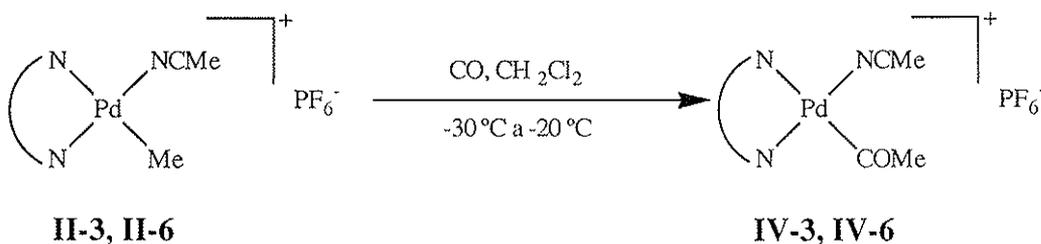
En el caso de **III-6**, los singuletes de los diferentes tipos de grupos metilo no se han podido asignar debido a las señales anchas, en todo el rango de temperaturas estudiadas (323-233 K).

El espectro de RMN-<sup>1</sup>H del compuesto **III-7** también es de difícil asignación sus señales, análogamente al compuesto **I-7** descrito en el apartado 2.1.2. Se observa claramente la desaparición de los singuletes correspondientes a los grupos metilo de los grupos "Pd-Me" (0.5-1.0 ppm), pero los nuevos singuletes correspondientes a los grupos acilo se encuentran solapados con los singuletes de los grupos S-Me del ligando.

## 2.4 Complejos iónicos con enlace Pd-COMe, IV-L

### 2.4.1 Síntesis de los compuestos IV-L

La síntesis de estos complejos, de fórmula general [Pd(COMe)(NCMe)(L)]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, al igual que para **III-L**, consiste en la inserción de una molécula de CO en el enlace Pd-Me de los compuestos **II-L**. Se ha seguido el método descrito en la bibliografía para complejos similares.<sup>8,12</sup>



Ecuación 2.3

El complejo **IV-7** mantiene el mismo tipo de estructura bimetalica que **III-7**.

Hay que destacar que en este caso la reacción se tiene que llevar a cabo a baja temperatura, puesto que los compuestos iónicos de partida **II-L**, en presencia de CO a temperatura ambiente, descomponen rápidamente dando paladio metálico. Por esto, la síntesis de los compuestos **IV-L** se lleva a cabo a baja temperatura (-30 °C a -20 °C), excepto para el compuesto **IV-7** (0 °C). Esto significa que los compuestos iónicos **II-L** son más reactivos frente al CO que los análogos neutros **I-L**. Asimismo, los complejos acilo **IV-L** son más

susceptibles de descomponerse que los complejos neutros **III-L**, siendo el complejo **IV-7** más estable respecto a **IV-3** y **IV-6**, debido probablemente al diferente modo de coordinación del ligando. No se han podido aislar los acil complejos procedentes de los complejos **II-1** y **II-2**. De todas maneras, no se puede afirmar categóricamente que no ha habido reacción, pues como se ha comentado en el apartado 2.3.1 se han encontrado acilos que pueden decarbonilar el monóxido de carbono con mucha facilidad, por lo tanto, podría darse el caso de que esto mismo ocurriese con los compuestos **II-1** y **II-2**.

## 2.4.2 Caracterización de los compuestos **IV-L**

Los acil complejos **IV-L** han sido caracterizados por las técnicas indicadas en el apartado 2.1.2.

En los espectros infrarrojos (ver Tabla 2.5), además de las bandas de vibración de tensión  $\nu(\text{C-O})$  y  $\nu(\text{C=N})$  de la oxazolina (ver apartado 2.1.2), se puede observar la aparición de una banda intensa alrededor de  $1700\text{ cm}^{-1}$ , característica de la vibración de tensión  $\nu(\text{C=O})$  del grupo acilo.<sup>11</sup>

En RMN-<sup>1</sup>H, se tiene la misma problemática que con los espectros de los productos de partida **III-L**, pero se observa claramente la desaparición de las señales del metilo (Pd-Me) y la aparición de singuletes alrededor de 2.0-2.4 ppm, correspondientes al metilo del grupo acilo.

Tabla 2.5. Datos de espectroscopía infrarroja y RMN-<sup>1</sup>H para los complejos **IV-L**.

Complejo	$\nu(\text{C=O}) (\text{cm}^{-1})^{\text{a}}$	$\delta(\text{COMe}) (\text{ppm})^{\text{b}}$
<b>IV-3</b>	1702	2.35
<b>IV-6</b>	1720	n.d. <sup>c</sup>
<b>IV-7</b>	1714	2.21 2.33 2.71

a. Espectros realizados en pastillas de KBr.

b. Espectros realizados a 300 K, en  $\text{CDCl}_3$  y a 250 MHz.

c. No distinguible. No se observa la presencia del COMe por RMN-<sup>1</sup>H para el complejo **IV-6**.

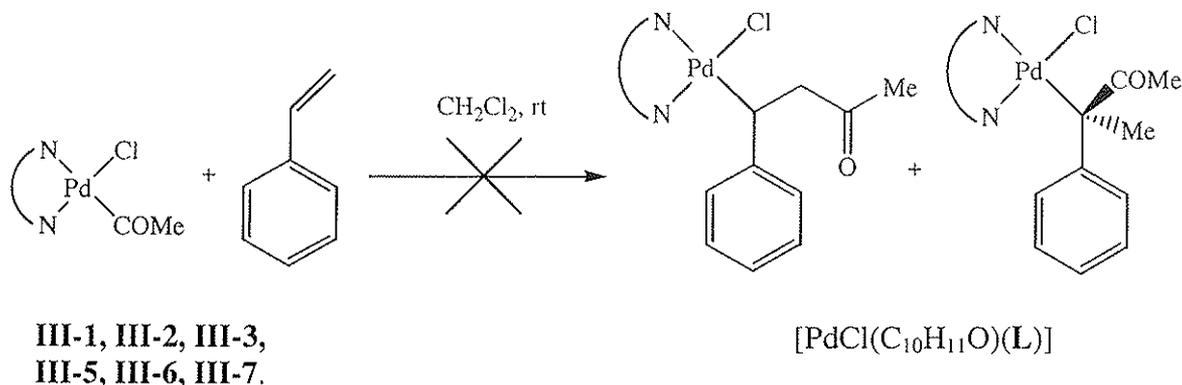
En espectrometría de masas (FAB positivo), aunque no se observan los picos moleculares, sí aparecen en los tres casos la señal del pico correspondiente a la pérdida de acetonitrilo ( $[\text{M}^+ - \text{NCCMe}]$ ).

## 2.5. Reactividad de los acil complejos **III-L** y **IV-L** con estireno.

### 2.5.1 Reactividad de los compuestos **III-L** con estireno

Por lo general, los complejos  $[\text{PdCl}(\text{COMe})(\text{L})]$  no suelen reaccionar con alquenos, y cuando lo hacen, su actividad suele ser muy pequeña.<sup>8</sup> En el caso de los complejos **III-L**, no se han podido aislar los complejos de fórmula general  $[\text{PdCl}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O})(\text{L})]$  (ver Ecuación 2.4).

El análisis por cromatografía de gases de las fases orgánicas ha mostrado la presencia de las cetonas 4-fenil-3-buten-2-ona y 3-fenil-3-buten-2-ona (ver apartado 2.5.2), en muy baja proporción respecto al estireno inicial (1-10 %).



Ecuación 2.4

### 2.5.2 Reactividad de los compuestos IV-L con estireno

A partir de los complejos iónicos IV-L (IV-3, IV-6 y IV-7), se llevó a cabo la reacción con estireno, bajo las mismas condiciones descritas en el apartado anterior. En este caso, tampoco se obtuvo el compuesto organometálico procedente de la inserción del estireno al enlace Pd-COMe. En su lugar, el análisis por cromatografía de gases de las fases orgánicas, también muestra la presencia de las cetonas 4-fenil-3-buten-2-ona y 3-fenil-3-buten-2-ona, que se obtiene por la inserción del estireno en el enlace Pd-COMe y su posterior  $\beta$ -eliminación.

Para los complejos IV-6 y IV-7 la conversión del estireno no es muy significativa (no supera el 10 %). Sin embargo, en el caso de IV-3 la conversión del estireno es aproximadamente del 40 %.

Tal y como se explica detalladamente en el capítulo 5, la mezcla resultante de la reacción de IV-3 con estireno se purifica por cromatografía en columna de manera que se obtiene una mezcla de dos productos. El producto mayoritario corresponde a la cetona 4-fenil-3-buten-2-ona y el minoritario a la cetona 3-fenil-3-buten-2-ona, en una proporción de 77/23 (ver Figura 2.6 y 2.7). Ambas cetonas han sido caracterizadas por espectroscopía de RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C.<sup>13</sup>

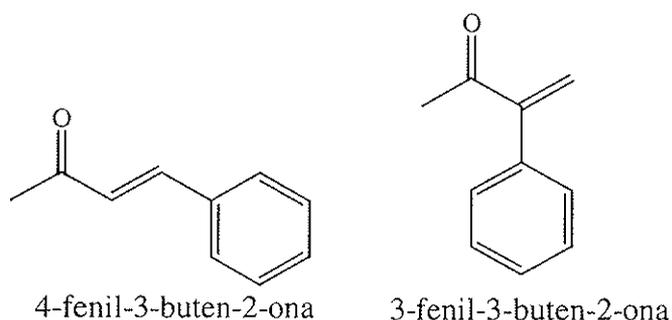


Figura 2.6

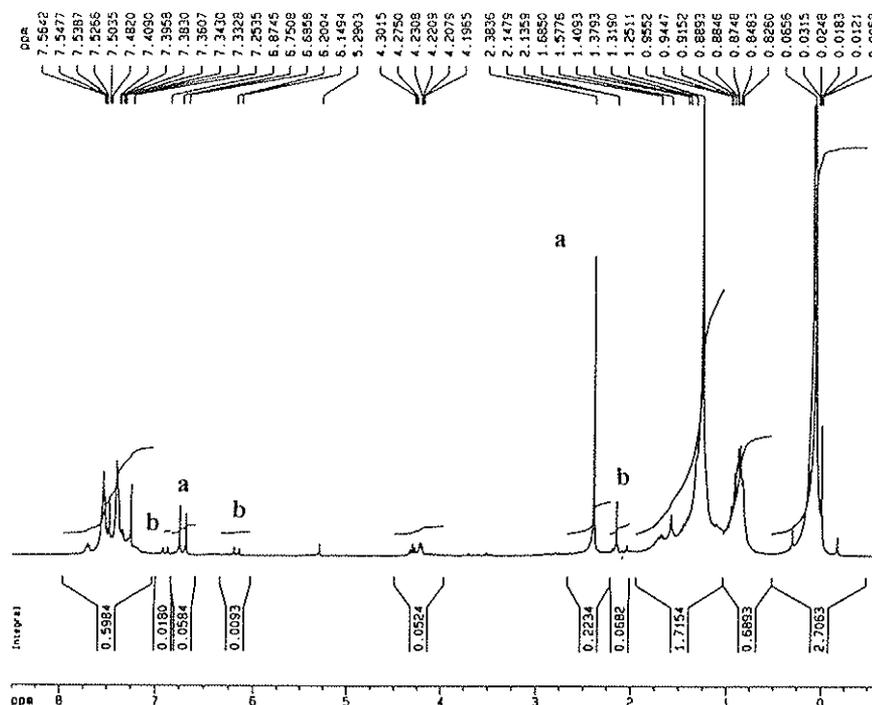


Figura 2.7 Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de la mezcla de las cetonas 4-fenil-3-buten-2-ona (a) y 3-fenil-3-buten-2-ona (b).

## 2.6 Bibliografía

1. G. P. C. M. Dekker, C. J. Elsevier, K. Vrieze y P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics*, **11** (1992) 1598.
2. G. P. C. M. Dekker, A. Buijs, C. J. Elsevier, K. Vrieze, P. W. N. M. van Leeuwen, W. J. J. Smeets, A.L. Speck, Y. F. Wang y C. H. Stam, *Organometallics*, **11** (1992) 1937.
3. R. E. Rülke, J. G. P. Delis, A. M. Groot, C. J. Elsevier, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Vrieze, K. Goubitz y H. Schenk, *J. Organomet. Chem.*, **508** (1996) 109.
4. R. van Asselt, E. E. C. G. Gielens, R. E. Rülke, K. Vrieze y C. J. Elsevier, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 997.
5. S. Bartolini, C. Carfagna y A. Musco, *Macrom. Rapid Commun.*, **16** (1995) 9.
6. A. E. Hatimi, M. Gómez, S. Jansat, G. Muller, M. Font-Bardfá y X. Solans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1998) 4229.
7. "Técnica y Síntesis en Química Inorgánica"; R. J. Angelici. Ed. Reverté, S.A., 1979.
8. B. A. Markies, M. H. P. Rietveld, J. Boersma, A. L. Spek y G. van Koten, *J. Organomet. Chem.*, **424** (1992) C-12.
9. M. Gómez, S. Jansat, G. Muller, D. Panyella, P. W. N. M. van Leeuwen, C. J. Kamer, K. Goubitz y J. Fraanje, *Organometallics*, **18** (1999) 4970.

10. J. T. Chen, A. Sen; *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984) 1506.
11. P. Braunstein, C. Frison y X. Morise, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39** (2000) 2867.
12. a) J. S. Brumbaugh, R. R. Whittle, M. Parvez y A. Sen, *Organometallics*, **9** (1990) 1735.  
b) F. Ozawa, T. Hayashi, H. Koide y A. Yamamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 1469.
13. C. J. Pouchert y J. Behnke, "The Aldrich library of  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  FT NMR Spectra", Edition 1, Aldrich Chemical, corp. 1993.

**3. REACCIONES DE CARBONILACIÓN DE**  
**OLEFINAS CATALIZADAS POR PALADIO**

## 3. Reacciones de carbonilación de olefinas catalizadas por paladio

### 3.1 Introducción

#### 3.1.1 Hidroxicarbonilación de $\alpha$ -olefinas

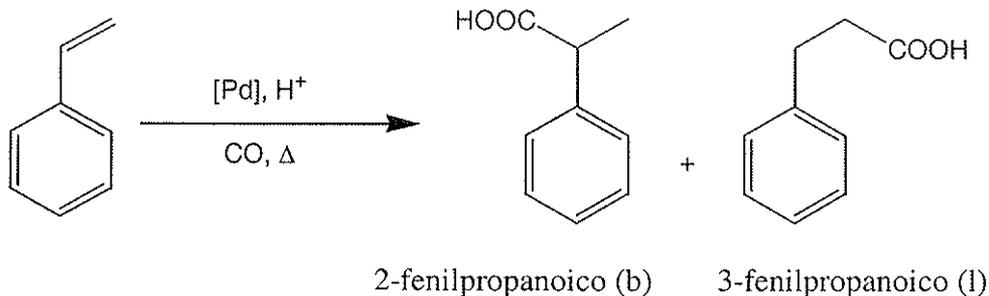
La hidroxicarbonilación de olefinas sustituidas, catalizada por complejos de paladio, proporciona una herramienta importante en la preparación de ácidos carboxílicos quirales. La primera hidroxicarbonilación asimétrica de olefinas fue publicada por Pino<sup>1</sup> en 1973, donde se utilizaba PdCl<sub>2</sub> y la difosfina quiral (-)-DIOP (ee=14 %). Posteriormente, Chiusoli<sup>2</sup> consiguió un 52 % de exceso enantiomérico en la hidroxicarbonilación asimétrica de estireno utilizando neomentildifenilfosfina como ligando quiral. En 1990, Alper<sup>3</sup> publicó la síntesis de ácidos carboxílicos con una elevada enantioselectividad (91 % ee), utilizando el sistema catalítico de Pd con el ligando (*R*)-(-)-1,1'-binaftil-2,2'-diil hidrogeno fosfato (BNPPA) en la hidroxicarbonilación de 2-vinil-6-metoxinaftaleno.

La reacción de hidroxicarbonilación de estireno catalizada por sistemas de Pd con ligandos difosfinas, en dimetoxietano y utilizando ácidos oxálicos, presenta elevada regioselectividad hacia la obtención del ácido lineal,<sup>4</sup> mientras que para los sistemas análogos utilizando trifenilfosfina la regioselectividad se invierte<sup>7</sup> (ver Ecuación 3.1). Cuando las difosfinas utilizadas son quirales (BINAP<sup>5</sup>, DIOP<sup>6</sup>), el isómero mayoritario es el lineal con excesos enantioméricos bajos (11 % máximo).

##### 3.1.1.1. Hidroxicarbonilación de estireno

El estireno es uno de los sustratos más ampliamente estudiados, puesto que en la reacción de hidroxicarbonilación se puede transformar en ácido 2-fenilpropanoico, el cual es el más simple representante de toda una clase de agentes antiinflamatorios no esteroideos.<sup>4</sup>

En la hidroxicarbonilación del estireno utilizando CO en medio ácido, con sistemas de paladio en presencia de ligandos fosfinas mono- o bidentadas da lugar a una mezcla de ácidos, lineal (l) y ramificado (b),<sup>7</sup> 3-fenilpropanoico y 2-fenilpropanoico, respectivamente (ver Ecuación 3.1).



Ecuación 3.1. Hidroxicarbonilación de estireno

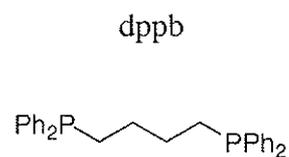
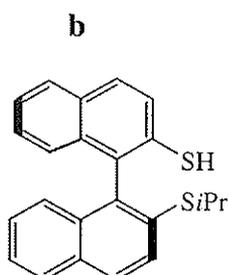
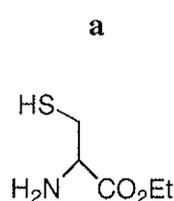
## 3.1.1.2. Sistemas catalíticos de paladio

La hidroxycarbonilación de estireno se ha llevado a cabo utilizando diferentes precursores de paladio conteniendo diferente tipo de ligandos:

Tabla 3.1. Hidroxycarbonilación de estireno catalizado por paladio con diferente tipo de ligandos.

Complejo	Conversión (%)	b/l	Temperatura (°C)	PCO (atm.)
Ligandos N, S-dadores <sup>8</sup> [PdClPPh <sub>3</sub> (a)] <sup>a</sup>	75	98/2	80	30
Ligandos S,S-tiolato-tioéter <sup>9</sup> [PdCl(b)] <sub>2</sub> <sup>a</sup> con 4 equiv. PPh <sub>3</sub>	92	74/26	100	30
[PdCl(PPh <sub>3</sub> )(b)] <sup>a</sup> con 1 equiv. PPh <sub>3</sub>	69	97/3	100	30
Ligandos monofosfinas <sup>5</sup> [PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	98	84/16	100	30
Ligandos Difosfinas <sup>7</sup> dppb <sup>a</sup> ; Pd(OAc) <sub>2</sub> ;PPh <sub>3</sub>	86	15/85	150	20

a. Ligandos a, b, c.

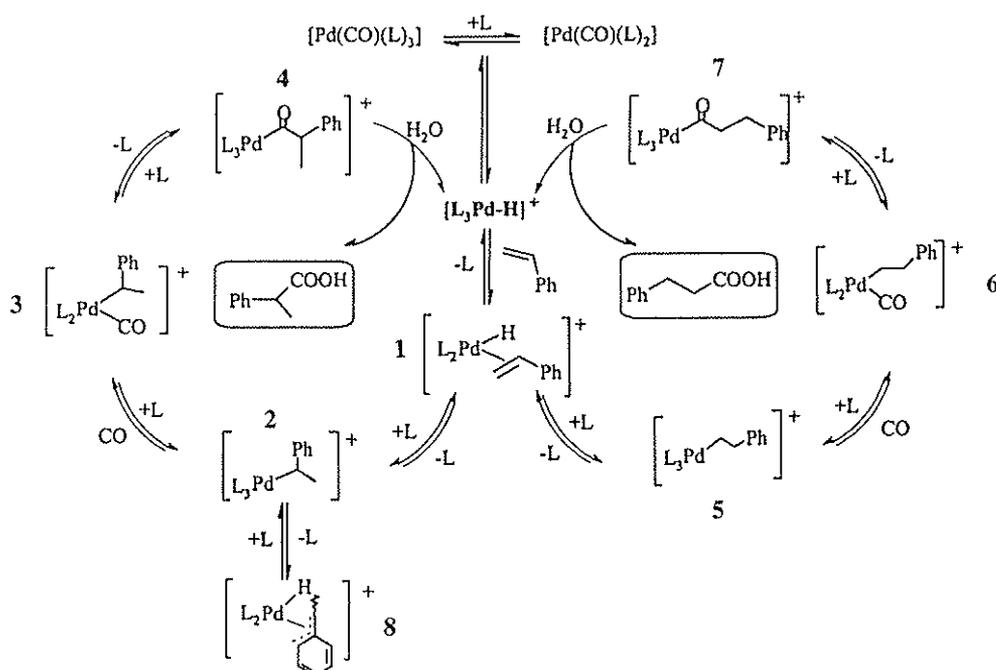


En la tabla 3.1, se resumen los resultados obtenidos en el proceso de hidroxycarbonilación para sistemas catalíticos de Pd con ligandos monodentados y bidentados. En el caso de ligandos N, S-<sup>8</sup> y S,S-dadores<sup>9</sup> se obtienen buenas conversiones (hasta 92 %), con una regioselectividad elevada hacia el isómero ramificado (hasta 98/2). Para sistemas catalíticos conteniendo fosfinas, se observa que el uso de fosfinas monodentadas también dirige la reacción hacia la formación del isómero ramificado,<sup>5</sup> mientras que con difosfinas la regioselectividad se invierte.<sup>7</sup>

Del estudio bibliográfico realizado se desprende que sistemas de paladio con ligandos bidentados dinitrogenados no han estado ensayados en la reacción de hidroxycarbonilación de olefinas en medio homogéneo.

### 3.1.1.3. Mecanismo de la hidroxycarbonilación de estireno

Aunque se han realizado estudios para establecer el mecanismo de la hidroxycarbonilación y alcoxicarbonilación de estireno y se han propuesto diferentes mecanismos, todavía no se ha establecido por completo el ciclo catalítico.<sup>10,11,12</sup> Los mecanismos propuestos son los que se basan en un hidruro de paladio<sup>10</sup> o en un complejo carbalcoxido de paladio,<sup>11</sup> siendo el mecanismo más comúnmente aceptado el que se representa en el Esquema 3.1.<sup>13</sup>



Esquema. 3.1

Se establece que el hidruro de paladio es la especie catalíticamente activa del proceso. Este tipo de complejos se genera *in situ* a partir de especies de  $Pd(0)$ , por oxidación de la fosfina<sup>14</sup> y/o por la presencia de agua y monóxido de carbono.<sup>15</sup> Los hidruro complejos también se pueden formar a partir de complejos organometálicos de  $Pd(II)$ .<sup>16</sup> La inserción del estireno en el enlace  $Pd-H$  da lugar a dos isómeros alquílicos (2 o 5). La formación de la especie alílica es importante para la estabilización de la especie 2.

La inserción del monóxido de carbono en el enlace  $Pd$ -alquilo producirá el intermedio  $Pd$ -acilo (4 o 7). Finalmente, el ataque nucleofílico del agua regenera la especie inicial  $Pd-H$  y la liberación de una molécula de ácido lineal (l) o ramificado (b).

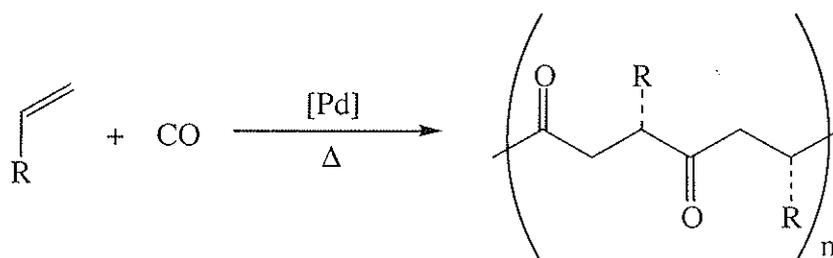
### 3.1.2 Copolimerización de olefinas/CO

La copolimerización alternada de olefinas y monóxido de carbono ha atraído considerable interés en las dos últimas décadas, tanto académica (en el estudio de los mecanismos de reacción) como industrialmente (obtención de polímeros con mejores propiedades físicas).

Significativos avances en la síntesis y desarrollo fueron conseguidos por la compañía Shell en los años ochenta, los cuales han conducido a la producción de policetonas alifáticas. El primer polímero comercial, alternando perfectamente CO con olefinas, es un terpolímero etileno/propeno/monóxido de carbono, el cual se comercializa con el nombre de "Carilon".<sup>17</sup>

Estos copolímeros, con una perfecta alternancia olefina/CO en su esqueleto, son interesantes por: i) su resistencia mecánica, la cual procede de su elevada cristalinidad; ii) los materiales a partir de los cuales se obtiene el copolímero son bastante asequibles; y iii) en general, para los copolímeros olefina/CO la presencia de monóxido de carbono en el esqueleto del polímero hace que éste pueda ser fotodegradable.<sup>18</sup> Debido a la facilidad con el que el CO puede ser modificado, las policetonas sirven como base para una posterior síntesis de una gran familia de polímeros funcionalizados. Asimismo, se ha visto que las policetonas son estables en estado fundido, no perdiendo sus propiedades termoplásticas.

En la reacción de copolimerización de olefina/CO se obtiene una cadena de copolímero perfectamente alternada donde tras una unidad de CO siempre le sigue una unidad de olefina y tras cada unidad de olefina le sigue una unidad de CO.



Ecuación 3.2

#### 3.1.2.1 Métodos catalíticos para la obtención de policetonas

La síntesis de policetonas no alternadas mediante la copolimerización de etileno y CO es conocida desde finales de los años cuarenta, utilizando radicales libres como agentes iniciadores.<sup>19</sup> Brubaker y Dupont demostraron que estos polímeros podían producirse bajo condiciones extremas de presión (500-1500 bar). Estos materiales presentan pobres propiedades físicas y elevada solubilidad en disolventes orgánicos, debido a la inserción irregular de CO.

Posteriormente, Reppe y Magin vieron que  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  en agua (100-250 °C, 200 atm) produce oligómeros de eteno y CO perfectamente alternados, aunque de bajo punto de fusión.<sup>20</sup> Shryne y Holler mejoraron estos polímeros al adicionar ácidos fuertes como co-catalizadores, en un disolvente polar, como el hexafluoroisopropanol.<sup>21</sup>

Posteriormente Klabunde y colaboradores<sup>22</sup> introdujeron un nuevo tipo de catalizadores de níquel en los que se utilizaban ligandos aniónicos de tipo fósforo-oxígeno dadores, similares a los utilizados en la oligomerización de etileno (proceso SHOP).<sup>23</sup>

El primer catalizador de paladio aplicado a la copolimerización de etileno/CO fue sintetizado por Gough en ICI.<sup>24</sup> El sistema fue un complejo de paladio ( $[\text{PdCl}_2(\text{PR}_3)_2]$ ), que resultó poco activo ( $300 \text{ g copolímero} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Pd} \cdot \text{h}^{-1}$ ) bajo condiciones de reacción bastante severas ( $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $2500 \text{ atm}$ ).

En los años 80, independientemente, los grupos de Sen<sup>25</sup> y Drent<sup>26,27</sup> ensayan sistemas catalíticos a base de complejos catiónicos de Pd(II) conteniendo aniones poco coordinantes ( $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ), con fosfinas terciarias y bidentadas respectivamente. En particular, los sistemas de Drent, bajo condiciones de reacción suaves ( $90 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $45 \text{ atm}$ ) dan lugar a policetonas de alto peso molecular a velocidades bastante altas (aproximadamente de  $6000 \text{ g copolímero} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Pd} \cdot \text{h}^{-1}$ ).

### 3.1.2.2 Sistemas catalíticos de paladio

Las especies catalíticamente activas se pueden generar *in situ* o bien, a partir de precursores metálicos previamente preparados.

Los sistemas *in situ* están compuestos generalmente por una sal de Pd(II), un ligando bidentado (P,P-dador o N,N-dador), metanol como disolvente y habitualmente 1,4-benzoquinona como oxidante.<sup>27</sup>

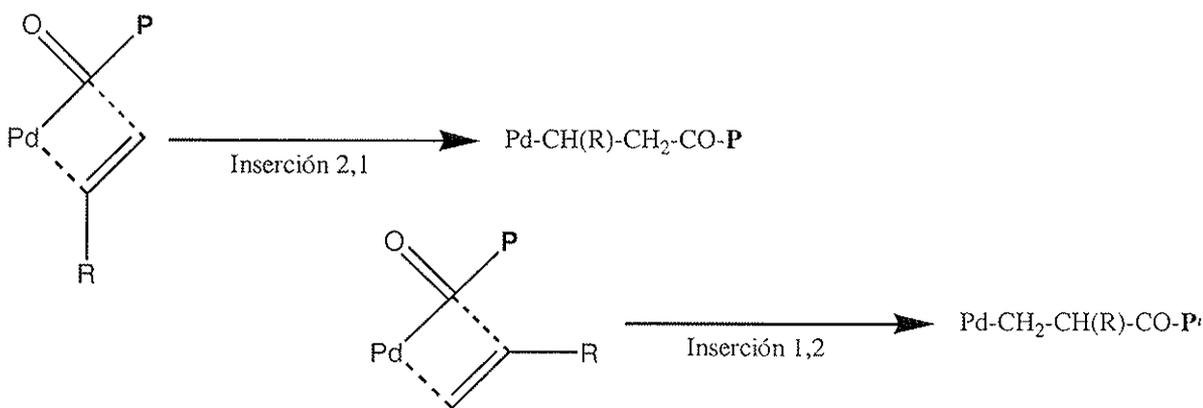
Precursores catalíticos activos bajo las condiciones mencionadas són:  $[\text{PdMe}(\text{NC-Me})(\text{L})]\text{Y}$ ,<sup>28</sup>  $[\text{Pd}(\text{L})_2](\text{Y})_2$ ,<sup>29</sup>  $[\text{Pd}(\text{L})(\text{OH}_2)_2](\text{Y})_2$ ,<sup>30</sup> donde Y es un anión poco coordinante como OTs<sup>-</sup>, OTf<sup>-</sup>,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  y L es el ligando bidentado.

En cuanto a los ligandos utilizados en la copolimerización olefina/CO, destacan las difosfinas ( $\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2$ , donde  $n=2,3,4$ )<sup>27</sup>, ligandos dinitrogenados (fenantrolina y bipyridina)<sup>27</sup> y ligandos fósforo-nitrógeno dadores.<sup>31,32</sup>

En el caso del estireno, las difosfinas catalizan selectivamente la carbonilación del estireno dando (*E*)-1,5-difenil-1-penten-3-ona en lugar de dar la copolimerización.<sup>33</sup> Mientras que ligandos N-dadores, así como P,N-dadores dan lugar a copolímeros alternados. De ellos destacan por su elevada actividad, los sistemas dinitrogenados (fenantrolina,<sup>29,33</sup> bipyridina,<sup>29,33</sup> bisoxazolinás<sup>34</sup>) y los sistemas P,N-dadores (fosfina-oxazolinas,<sup>30</sup> fosfina-piridina<sup>35</sup>).

En la copolimerización tanto del estireno como de otras  $\alpha$ -olefinas, aparecen dos nuevos aspectos a tener en cuenta, que son la regioselectividad y la estereoselectividad de la inserción de la olefina en el enlace Pd-acilo durante la propagación de la cadena.

Debido al sustituyente, las olefinas sustituidas pueden dar inserción 1,2 o 2,1 (ver Esquema 3.2).



Esquema 3.2

Tanto la inserción 1,2 como la 2,1 dan copolímeros regioregulares. En el caso del estireno la inserción 2,1 es la que se produce en todos los casos vistos hasta ahora, probablemente debido a que en la inserción 1,2 debe haber impedimento estérico entre el grupo acilo y el grupo fenilo. También es posible que la interacción entre el átomo de paladio y el alilo durante la inserción pueda hacer que la inserción 2,1 esté más favorecida termodinámicamente.

La generación de estereocentros en la copolimerización de  $\alpha$ -olefinas puede dar lugar a tres tipos diferentes de copolímeros: atáctico (distribución al azar de la configuración absoluta de los estereocentros), isotáctico (todos los estereocentros tienen la misma configuración absoluta) y sindiotáctico (la configuración absoluta de los estereocentros está alternada en el esqueleto del copolímero) (ver Figura 3.1)

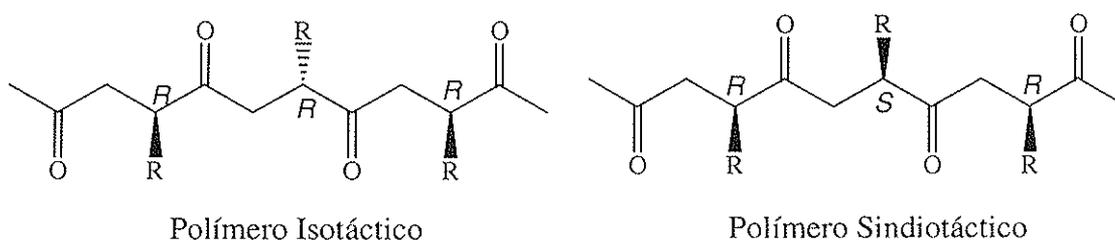
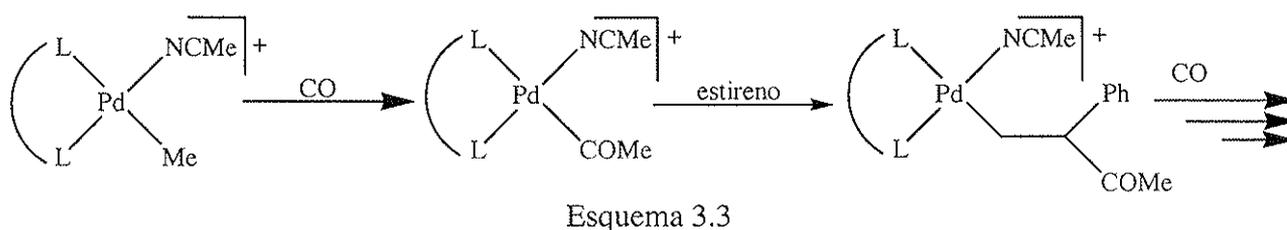


Figura 3.1 Polímeros isotáctico y sindiotáctico.

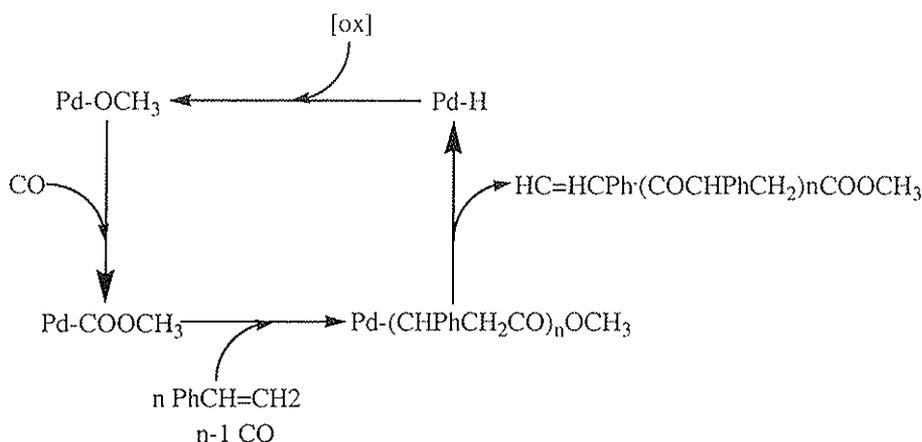
Cuando se utilizan ligandos quirales los copolímeros obtenidos generalmente son atácticos, mientras que cuando se utilizan ligandos ópticamente puros se puede obtener policetonas sindiotácticas o isotácticas.

### 3.1.2.3. Mecanismo de la reacción de copolimerización

A partir de los precursores metálicos de fórmula general  $[\text{PdMe}(\text{NCMe})(\text{L})]\text{Y}$ , la iniciación de la cadena se debe a una inserción del CO en el enlace Pd-Me (ver Esquema 3.3).



Una vez que se ha producido la primera cadena de polímero, la terminación de la cadena hace que el sistema produzca copolímero por un mecanismo algo diferente. En este mecanismo la iniciación de la cadena se produce por la inserción 2,1 del estireno en un enlace Pd-carbometoxi, mientras que la terminación se produce por el mecanismo de  $\beta$ -eliminación, el cual produce la especie Pd-H. Para que se cierre el ciclo hay la necesidad de utilizar un oxidante que oxide la especie Pd-H (proveniente de la terminación) a la especie Pd-OMe, especie que iniciará otra cadena de copolímero (ver Esquema 3.4).



Esquema 3.4

La propagación de la cadena consiste en dos pasos alternados, que son la inserción de CO en el enlace Pd-alquilo y la inserción del estireno en el enlace Pd-acilo.

En el presente Trabajo se han estudiado las siguientes reacciones de carbonilación, catalizadas por sistemas de paladio con ligandos nitrogenados:

- Hidroxicarbonilación de estireno (ver apartado 3.2)
- Copolimerización de estireno y CO (ver apartado 3.3)
- Copolimerización de norborneno y CO (ver apartado 3.4)

### 3.2 Hidroxicarbonilación de estireno

En el presente Trabajo se ha estudiado la reacción de hidroxicarbonilación de estireno (ver Ecuación 3.1) bajo condiciones relativamente suaves (20-30 bar, 95-97 °C, en DME usando ácido oxálico)<sup>10</sup>, con ligandos bidentados nitrogenados, en presencia de ligandos auxiliares. En la tabla 3.2 se muestran los resultados de conversión de estireno y regioselectividad del proceso, para los diferentes sistemas catalíticos estudiados. Los sistemas activos han dado lugar únicamente a los ácidos carboxílicos, 2-fenilpropanoico (b) y 3-fenilpropanoico (l).

Para los sistemas catalíticos utilizando complejos del tipo  $[\text{PdClMe}(\text{L})]$  (donde **L** representa un ligando nitrogenado bidentado) -entradas 1-13-, se observa que la conversión de olefina es elevada (73 -90 %) cuando se ha utilizado  $\text{PPh}_3$  como ligando auxiliar. La regioselectividad de estos sistemas hacia el isómero ramificado llega hasta un 50 % (entrada 10). Los complejos oxazolínicos estudiados (**I-1**, **I-2**, **I-3**, **I-6**, **I-7**) han mostrado actividades elevadas del 39 al 47 % de ácido ramificado (entradas, 1 a 5). Cuando se utiliza como ligando auxiliar un ligando fósforo dador bidentado, como la *dppp* (entradas 7 y 8), la actividad es mucho más baja y la selectividad hacia el isómero lineal es elevada (83/17, l/b). En este caso, un aumento de la relación P/Pd, va en detrimento de la conversión, manteniéndose la regioselectividad (entradas 7 y 8).

Tabla 3.2. Hidroxicarbonilación de estireno catalizada por complejos tipo [PdClX(L)]<sup>a</sup>

Nº	Catalizador	Lig. Auxiliar <sup>b</sup>	Conversión (%) <sup>c</sup>	l/b <sup>d</sup>
1	<b>I-3</b>	PPh <sub>3</sub>	90	57/43
2	<b>I-1</b>	PPh <sub>3</sub>	73	61/39
3	<b>I-6</b>	PPh <sub>3</sub>	90	53/47
4	<b>I-7</b>	PPh <sub>3</sub>	81	58/42
5	<b>I-2</b>	PPh <sub>3</sub>	90	60/40
6	<b>I-3</b>	-----	0	0
7	<b>I-3</b>	dppp <sup>e</sup>	12	83/17
8	<b>I-3</b>	dppp	7.2	83/17
9	<b>I-3</b>	bipiridina	0	-----
10	<b>I-3<sup>f</sup></b>	PPh <sub>3</sub>	82	50/50
11	<b>I-3</b>	piridina	0	-----
12	[PdClMe(bipy)]	PPh <sub>3</sub>	86	57/43
13	[PdClMe(bipy)]	-----	0	0
14	[PdCl <sub>2</sub> (bipy)]	PPh <sub>3</sub>	96	63/37
15	[PdCl <sub>2</sub> (3)]	PPh <sub>3</sub>	90	61/39
16	[PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	PPh <sub>3</sub> <sup>g</sup>	98	54/46
17	[PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	PPh <sub>3</sub>	94	59/41
18	[PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	dppp <sup>g</sup>	0	-----

- a. Condiciones de reacción: 2,5 mmol estireno, 0,04 mmol [Pd], 2,5 mmol H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, 0,16 mmol PPh<sub>3</sub> en 10 ml DME, 20 bar CO, Tint.: 95-97 °C, 20 h. Resultados duplicados.
- b. 4 equivalentes respecto al paladio.
- c. Determinado por GC.
- d. Determinado tanto por GC como por RMN-<sup>1</sup>H.
- e. 1 equivalente respecto al paladio de ligando auxiliar.
- f. Realizado a 30 bar de CO
- g. 2 equivalentes respecto al paladio de ligando auxiliar.

En ausencia de ligando auxiliar (entradas 6 y 13) o bien utilizando como tal, un ligando bidentado nitrogenado como la bipiridina (entrada 9) o utilizando un ligando monodentado nitrogenado como la piridina (entrada 11), la actividad del proceso es nula.

En el caso de los sistemas con ligandos quirales bis(oxazolona) (entradas 1-11), no se ha conseguido inducción asimétrica, obteniéndose el ácido ramificado como una mezcla racémica (determinado por HPLC) (para entradas 1-5).

Cuando el precursor catalítico es un dicloroderivado (entradas 14 y 15), bajo las mismas condiciones, la actividad puede ser mayor respecto al clorometilcomplejo (1 *versus* 15, 12 *versus* 14), pero la proporción de isómero ramificado respecto al lineal disminuye.

También se han ensayado, bajo las condiciones indicadas, la actividad catalítica del sistema [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (entradas 16-18), con el fin de estudiar la influencia del ligando bidentado nitrogenado, discutido anteriormente. El sistema [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]/PPh<sub>3</sub> presenta una actividad ligeramente superior a los ligandos nitrogenados (entrada 17 *versus* 1 y 5) y una selectividad similar.

Con la finalidad de estudiar la estabilidad de los complejos [PdClMe(L)] donde L es un ligando bidentado nitrogenado, frente la presencia de PPh<sub>3</sub>, se han realizado espectros de RMN-<sup>31</sup>P, a temperatura ambiente y presión atmosférica, en disolución de DME, de los complejos **I-3** y [PdClMe(bipy)] con distintas proporciones de fosfina.

En el espectro de RMN-<sup>31</sup>P de la mezcla **I-3**/PPh<sub>3</sub>, en relación 1/2, se observa una señal a 10.5 ppm que debe ser la PPh<sub>3</sub> que debe mantener un intercambio rápido con uno de los sustituyentes del paladio. Además, se observa la presencia de PPh<sub>3</sub> libre (-6.1 ppm) y no se observa la presencia de [PdClMe(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (22.8 ppm), lo que significa que la PPh<sub>3</sub> no desplaza al ligando **3**. En el espectro de RMN-<sup>31</sup>P de la mezcla [PdClMe(bipy)]/PPh<sub>3</sub>, en relación 1/2, no se observa la presencia de PPh<sub>3</sub> libre.

En exceso de PPh<sub>3</sub> (Pd/PPh<sub>3</sub>, 1/4), tampoco se observa formación de [PdClMe(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

### 3.3 Copolimerización de CO/estireno

En este apartado se discute la reacción de copolimerización de estireno y CO (ver Ecuación 3.2) bajo condiciones relativamente suaves descritas en la bibliografía (1-5 atm, 30-50 °C, BQ/Pd 10-70, en metanol).<sup>34,37</sup> En la tabla 3.3 se muestran los resultados obtenidos de copolimerización estireno/CO, catalizado por [PdMe(NCMe)(bipy)]PF<sub>6</sub>, **II-L**, [PdClMe(bipy)] y **I-L**.

Los mejores resultados de la reacción de copolimerización CO/estireno se han obtenido en las reacciones de catálisis en las que se ha utilizado como precursor catalítico el complejo [PdMe(NCMe)(bipiridina)]PF<sub>6</sub>, utilizando 5 bar de presión de monóxido de carbono (entradas 4, 5). Cuando se ha utilizado únicamente 1 bar de presión se ha visto que dicha presión es demasiado baja y la actividad es considerablemente menor que cuando se utilizan 5 bar de presión de monóxido de carbono (entrada 6 *versus* 4). Mientras que cuando se utilizan presiones de CO más elevadas (10-20 bar) la actividad se reduce debido a que se produce la descomposición del catalizador (entradas 1-3). Además, cuando se utiliza exceso de ligando ([bipy]/[Pd]=2/1), la actividad es mayor, debido a la estabilización del complejo en el medio de la reacción.

El complejo oxazolínico **III-3** se han probado a diferentes presiones de CO (entradas 7-9), incluso a baja presión (1-5 bar), el catalizador no es lo suficientemente estable. Los sistemas Pd/bis(oxazolina) (**II-1**, **II-3**, **II-5** y **II-7**) no han resultado activos en este tipo de sistemas (entradas 7-22). En todos los procesos, se observa formación de Pd metálico.

El análisis de las mezclas de reacción por CG muestra que en algún caso se detecta una muy pequeña cantidad (<0.1 %) del producto de la dimerización del estireno (entradas 7, 8, 10-13). Es muy posible que en resto de casos también se produzca pero en proporciones menores el cual no pueda detectar el cromatógrafo a la concentración de trabajo. Los catalizadores capaces de copolimerizar estireno/CO también se ha encontrado que son capaces de dimerizar el estireno cuando no hay presencia de monóxido de carbono.<sup>37</sup> Por otro lado también se detectó la presencia del producto del acoplamiento de dos moléculas de estireno con una de monóxido de carbono dando 1,5-difenil-3-pentanona (entrada 17).

Tiempos menores de reacción (entrada 20) ponen de manifiesto que la descomposición del precursor catalítico es bastante rápida, puesto que después de una hora de reacción de catálisis todo el precursor catalítico se ha descompuesto en paladio metálico.

Tabla 3.3. Copolimerización de estireno/CO utilizando los precursores catalíticos tipo [PdMe(NCMe)(L)]PF<sub>6</sub>, II-L, [PdClMe(L')] y I-L.<sup>a</sup>

Entrada	Catalizador	[Pd]/[estireno]	[BQ]/[Pd] <sup>b</sup>	P(CO) (bar)	M (CP) <sup>c</sup> (mg)	T.O.F. <sup>d</sup> (h <sup>-1</sup> )	T.O.N. <sup>e</sup>
1	L=bipy <sup>f</sup>	2x10 <sup>-5</sup>	64	20	0	-	-
2 <sup>g</sup>	L=bipy	2x10 <sup>-5</sup>	64	20	0	-	-
3 <sup>g</sup>	L=bipy	2x10 <sup>-5</sup>	64	10	47	30.3	151.7
4	L=bipy	2x10 <sup>-5</sup>	64	5	147	125.6	628.2
5 <sup>h</sup>	L=bipy	2x10 <sup>-5</sup>	64	5	203	186.2	931.2
6	L=bipy	2x10 <sup>-5</sup>	64	1	63	55.5	277.5
7	II-3	2x10 <sup>-5</sup>	64	5	0	-	-
8	II-3	2x10 <sup>-5</sup>	64	2	0	-	-
9	II-3	2x10 <sup>-5</sup>	64	1	0	-	-
10	II-1	2x10 <sup>-5</sup>	64	1	0	-	-
11	II-5	2x10 <sup>-5</sup>	64	1	0	-	-
12	II-3	2x10 <sup>-4</sup>	64	1	0	-	-
13	II-3	2x10 <sup>-5</sup>	10	1	0	-	-
14	II-3	2x10 <sup>-4</sup>	10	1	0	-	-
15	II-3	2x10 <sup>-4</sup>	0	1	0	-	-
16	II-7	2x10 <sup>-5</sup>	10	1	0	-	-
17	II-3	2x10 <sup>-3</sup>	1	1	Trazas	-	-
18	II-3	2x10 <sup>-3</sup>	10	1	0	-	-
19	II-3	2x10 <sup>-4</sup>	10 <sup>i</sup>	1	0	-	-
20	II-3 <sup>j</sup>	2x10 <sup>-4</sup>	10	1	0	-	-
21	II-3	2x10 <sup>-2</sup>	1	1	Trazas	-	-
22	II-3 <sup>h</sup>	2x10 <sup>-3</sup>	1	1	140	0.46	2.3
23	L'=bipy <sup>f</sup>	2x10 <sup>-4</sup>	10	5	39	3.6	18
24	I-3	2x10 <sup>-4</sup>	10	5	0	-	-

a. Condiciones de reacción: 100 mmol estireno, en 7 ml de metanol. Tint. 47 °C. 5h.

b. BQ es benzoquinona.

c. Masa de copolímero obtenido, expresado en miligramos.

d. T.O.F. (g copolímero\*g<sup>-1</sup> Pd\*h<sup>-1</sup>)

e. T.O.N. (g copolímero\*g Pd<sup>-1</sup>)

f. Bipy es bipyridina.

g. Realizado a Tint. 58 °C.

h. Realizado con un equivalente de bipyridina libre respecto al paladio.

i. Se utiliza una relación 10/1 de oxidante respecto al paladio, pero en este caso el oxidante es una mezcla al 50 % de MCPBA y BQ.

j. 1 h de tiempo de reacción .

En presencia de bipyridina ([Pd]/[bipy])=1/1), el sistema catalítico **III-3** (entrada 22) resulta ser algo activo, debido a la estabilización del complejo Pd/bipy, aunque el sistema es mucho menos activo que los sistemas Pd/bipy (entradas 1-6).

En las entradas 13 a 22 se utiliza menor proporción de benzoquinona, esto es debido a que Consiglio<sup>38</sup> afirma que elevadas concentraciones de benzoquinona reducen el peso

molecular del copolímero obtenido. Como se puede ver, la reducción de la concentración de la benzoquinona no produce ningún efecto positivo en éstas catálisis, de manera que no se obtienen cambios.

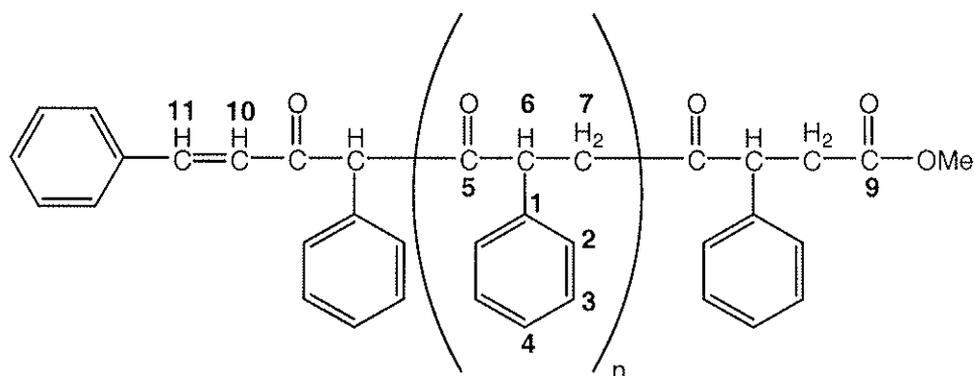
Un aumento de la concentración de Pd (entradas 12, 14-22) llevó a la observación de trazas de copolímero, que no se pudieron cuantificar.

Con la utilización de un oxidante diferente (entrada 19) no se produce ningún efecto en la reacción de catálisis obteniéndose el mismo resultado que cuando se utiliza únicamente benzoquinona.

Debido a la poca estabilidad de los intermedios iónicos en presencia de olefina (ya observadas en las reacciones estequiométricas realizadas –ver apartado 2.5), se probó la actividad de los sistemas neutros  $[PdClMe(L)]$  ( $L=bipy$ , **3**), bajo las mismas condiciones (entradas 23 y 24). El sistema Pd/bipy ha resultado ser activo, pero con muy bajo rendimiento, respecto a l sistema análogo iónico (entrada 23 *versus* 4). Mientras que el complejo **I-3**, como los sistemas iónicos con ligandos bis(oxazolina), ha resultado ser inactivo en este proceso.

También se han probado los complejos neutros en la reacción de copolimerización estireno/CO. Mientras que el complejo  $[PdClMe(bipy)]$  (entrada 23) han mostrado una baja actividad, el complejo **I-3** (entrada 24) es completamente inactivo.

Los copolímeros obtenidos en las catálisis 4 y 5 han sido caracterizados por RMN- $^{13}C$  utilizando 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-*iso*-propanol como disolvente y  $D_2O$  como referencia interna (ver Figura 3.2). De esta manera se ha podido asignar las señales de la cadena del copolímero. Sin embargo, no se han podido asignar los carbonos terminales (carbonos 9-12). Con el espectro obtenido, se puede afirmar que se trata de un copolímero sindiotáctico.<sup>17</sup>



$\delta(RMN-^{13}C)$ : **1**, 134.2; **2**, 127.4; **3**, 127.4; **4**, 127.3; **5**, 210; **6**, 53.4; **7**, 41.8; **8/9**, 210.1/ 211.2; **10**, 135.3; **11**, 134.8 ppm.

Figura 3.2.

### 3.4 CO/norborneno

Tabla 3.4. Copolimerización de norborneno/CO utilizando los precursores catalíticos tipo  $[\text{PdMe}(\text{NCMe})(\text{L})](\text{PF}_6)^{\text{a}}$

Nº	Catalizador	$[\text{Pd}]/[\text{norborneno}]$	$[\text{BQ}]/[\text{Pd}]^{\text{b}}$	P(CO) (bar)	M (CP) <sup>c</sup> (mg)	T.O.F. <sup>d</sup> (h <sup>-1</sup> )	T.O.N. <sup>e</sup>
1	L=bipy <sup>f</sup>	$2 \times 10^{-5}$	64	5	4.5	4.17	20.86
2	L=bipy	$2 \times 10^{-4}$	64	5	143	26	132.5
3	II-3	$2 \times 10^{-4}$	10	1	0	-	-
4	II-1	$2 \times 10^{-4}$	10	1	0	-	-
5	II-6	$2 \times 10^{-4}$	10	1	0	-	-
6	II-7	$2 \times 10^{-4}$	10	1	0	-	-

- a. Condiciones de reacción: 50 mmol norborneno, en 1 ml de metanol y 15 ml acetonitrilo. Tint. 47 °C. 5h.  
 b. BQ es benzoquinona.  
 c. CP es copolímero.  
 d. T.O.F. (g copolímero·g<sup>-1</sup> Pd·h<sup>-1</sup>)  
 e. T.O.N. (g copolímero·g Pd<sup>-1</sup>)  
 f. Bipy es biperidina.

La actividad del catalizador  $[\text{PdMe}(\text{NCMe})(\text{bipy})]\text{PF}_6$  es menor con el norborneno que con el estireno. Esto es normal debido a que el norborneno es una olefina más impedida que el estireno.

También se puede ver que los complejos con ligandos bis(oxazolona) no producen copolímero debido a que presentan el mismo problema de descomposición a paladio metálico.

Por cromatografía de gases no se ha detectado ningún tipo de producto secundario.

### 3.5. Bibliografía

1. C. Bottegui, G. Consiglio y P. Pino, *Chimia*, **27** (1973) 477.
2. G. Cometti y G. P. Chiusoli, *J. Organomet. Chem.*, **236** (1990) C31.
3. H. Alper y N. Hamel, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 2803.
4. B. E. Ali y H. Alper, *J. Mol. Catal.*, **77** (1992) 7.
5. I. del Río, N. Ruiz, C. Claver, L. A. van der Venn y P.W.N.M. van Leeuwen, *J. Mol. Catal.*, **161** (2000) 41.
6. C. Bottegui, G. Consiglio y P. Pino, *Chimia*, **27** (1973) 477.
7. "Comprehensive Asymmetric Catalysis I-III", E.R. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto (Eds.), Vol. I, Ed. Springer, 1999, 405-409.
8. J. Real, M. Pagès, A. Polo, J.F. Piniella y Á. Álvarez-Larena, *Chem. Commun.*, (1999), 277.

9. N. Ruiz, I. del Río, J. L. Jiménez, C. Claver, J. Forniés-Cámer, C. C. J. Cardin y S. Gladiali, *J. Mol. Catal.*, **143** (1999) 171.
10. G. Cavinato y L. Toniolo, *J. Organomet. Chem.*, **398** (1990) 187.
11. D. Milstein, *Acc. Chem. Res.*, **21** (1988) 428.
12. D. M. Fenton, *J. Org. Chem.*, **38** (1973) 3192.
13. I. del Río, C. Claver y P. W. N. M. van Leeuwen; *Eur. J. Inorg. Chem.*, en proceso de publicación.
14. C. Amatore, A. Jutand y M. J. Medeiros, *New J. Chem.*, **20** (1996) 1143.
15. G. Verspui, I. I. Moiseev y R. A. Sheldon, *J. Organomet. Chem.*, **586** (1999) 196.
16. G. Cavinato, L. Toniolo y C. Botteghi, *J. Mol. Catal.*, **32** (1985) 211.
17. E. Drent y P. H. M. Budzelaar, *Chem. Rev.*, **96** (1996) 663.
18. D. Liaw y B. Lay, *J. Molec. Cat. A: Chemical* (1997), 107.
19. M. M. Brubaker, D. D. Coffman y H. H. Hoehn; *J. Am. Chem. Soc.*, **74** (1952) 1509.
20. W. Reppe y A. Magin, *Chem. Abstr.*, **46** (1952) 6143.
21. T. M. Shryne y H. V. Holler, *Chem. Abstr.*, **85** (1976) 178219.
22. U. Klabunde, T. H. Tulip, D. C. Roe y S. D. J. Ittel, *J. Organometal. Chem.*, **334** (1987) 141. U. Klabunde y S. D. J. Ittel, *J. Mol. Catal.*, **41** (1987) 123.
23. B. Driessen, M. J. Green, W. Keim, *Chem. Abstr.*, **116** (1992) 152623.
24. A. Gough, *Chem. Abstr.*, **67** (1967) 100569.
25. A. Sen y Ta-Wang-Lai, *J. Am. Chem. Soc.* (1982), 104, 3520.
26. E. Drent, *Chem. Abstr.*, **102** (1985) 46423.
27. E. Drent, J. A. M. Van Broekhoven y J. M. Doyle, *J. Organomet. Chem.*, **417** (1991) 235.
28. R. van Asselt, E. E. C. G. Gielens, R. E. Rülke, K. Vrieze y C. J. Elsevier, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 997.
29. B. Milani, A. Anzilutti, L. Vicentini, A. S. o Santi, E. Zangrando, S. Geremia y G. Mestroni, *Organometallics*, **16** (1997) 5064.

30. M. Sperrle, A. Aeby, G. Consiglio y A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta*, **79** (1996) 1387.
31. A. Anton y G. Consiglio, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1999) 656.
32. P. Braunstein, M. D. Fryzuk, M. Le Dall, F. Naud, S. J. Rettig y F. Speiser, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2000) 1067.
33. M. Barsacchi, G. Consiglio, L. Medici, G. Petrucci y U. W. Sutter, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl* **30** (1991) 989.
34. S. Bartolini, C. Carfagna y A. Musco, *Macromolec. Rap. Commun.*, **16** (1994) 9.
35. A. Aeby y G. Consiglio, *Inorg. Chim. Acta*, **296** (1999) 45.
36. M. Brookhart y M. I. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 3641.
37. E. Drent, *Pure Appl. Chem.*, **62** (1990) 661.
38. M. Barsacchi, G. Consiglio, L. Medici, G. Petrucci y U. W. Sutter, *Angew. Chem.*, **103** (1991) 992.

**4. CONCLUSIONES**

## 4. Conclusiones

1. Se han preparado las siguientes familias de compuestos organometálicos:

a) Metil complejos neutros:

- **I-1, I-2**  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2\text{Me}_2(\mu\text{-L})_2]$  donde **L=1 y 2**.
- **I-3, I-4, I-5, I-6**  $[\text{PdClMe}(\text{L})]$  donde **L=3/3', 4, 5 y 6**.
- **I-7**  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2\text{Me}_2(\mu\text{-7})]$

b) Metil complejos iónicos:

- **II-1, II-2, II-3, II-4, II-5 y II-6**  $[\text{PdMe}(\text{NCMe})(\text{L})]\text{PF}_6$  donde **L=1, 2, 3/3', 4, 5 y 6**
- **II-7**  $[\text{Pd}_2\text{Me}_2(\text{NCMe})_2(\mu\text{-7})](\text{PF}_6)_2$

c) Acil complejos neutros:

- **III-1, III-2**  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{COMe})_2(\mu\text{-L})_2]$  donde **L=1 y 2**.
- **III-3, III-4, III-5, III-6**  $[\text{PdCl}(\text{COMe})(\text{L})]$  donde **L=3/3', 4, 5 y 6**.
- **III-7**  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{COMe})_2(\mu\text{-7})]$

d) Acil complejos iónicos:

- **IV-1, IV-2, IV-3, IV-4, IV-5 y IV-6**  $[\text{PdMe}(\text{NCMe})(\text{L})]\text{PF}_6$  donde **L=1, 2, 3, 4, 5 y 6**.
- **IV-7**  $[\text{Pd}_2\text{Me}_2(\text{NCMe})_2(\mu\text{-7})](\text{PF}_6)_2$

siendo **L** un ligando quiral bis(oxazolina), **1-7** (ver Figura 1.2, Capítulo 1)

2. Estos nuevos complejos de paladio se han caracterizado, tanto en disolución como en estado sólido por las técnicas habituales: espectroscopía RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C, espectroscopía infrarroja, puntos de fusión, análisis elemental y espectrometría de masas. Además, los complejos iónicos **II-L** han sido caracterizados mediante conductividad iónica, a partir de disoluciones en acetonitrilo.
3. Los ligandos **3 - 6** han dado lugar a compuestos monometálicos de Pd, donde **L** actúa como ligando bidentado N,N-dador, mientras que **7** actúa, tanto en complejos neutros como iónicos, como ligando puente N,S-dador entre dos fragmentos "Pd-Cl-Me" (**I-7**), "Pd-Me-NCMe" (**II-7**), "Pd-Cl-COMe" (**III-7**) y "Pd-NCMe-COMe" (**IV-7**). Los complejos **I-1** y **I-2** son dímeros, donde dos ligandos bis(oxazolina) actúan como puente entre dos centros metálicos. Mientras que sus análogos iónicos **II-1** y **II-2** dan lugar a compuestos monometálicos, análogamente a **II-3 - II-6**.
4. La inserción de CO al enlace Pd-Me ha permitido aislar los acil complejos (series **III-L** y **IV-L**), pero ensayos de aislar compuestos organometálicos derivados de la inserción de estireno al enlace Pd-acilo, han sido infructuosos. Sin embargo, los análisis de los productos orgánicos de las mezclas de reacción, muestran la formación de las cetonas 4-fenil-3-buten-2-ona y 3-fenil-3-buten-2-ona, procedentes de la inserción de la olefina al enlace Pd-COMe y su posterior β-eliminación.

5. Los complejos neutros **I-L (I-1, I-2, I-3, I-6 y I-7)** son precursores catalíticos eficaces en la reacción de hidroxycarbonilación de estireno a 95-97 °C, 20 atm de presión de CO y utilizando DME como disolvente en presencia de ácido oxálico. Su actividad es comparable a los sistemas clásicos de Pd con PPh<sub>3</sub>. Los únicos productos del proceso son los ácidos 3-fenilpropanoico (lineal) y 2-fenilpropanoico (ramificado), con una regioselectividad que va de 57/43 a 53/47, de isómero lineal/ramificado. Pero, el isómero ramificado se ha obtenido en todos los casos como mezcla racémica.
6. Los complejos iónicos **II-L (II-1, II-3, II-5, II-7)** no han resultado ser activos en el proceso de copolimerización de CO con estireno o norborneno, mientras que el sistema [PdMe(NCMe)(bipy)]PF<sub>6</sub> ha dado lugar al copolímero CO/estireno con una velocidad de 186 g CP·g<sup>-1</sup> Pd·h<sup>-1</sup>.

## **5. PARTE EXPERIMENTAL**

## **5. Parte experimental**

### **5.1 Técnicas de síntesis**

Para la preparación de los compuestos organometálicos ha sido necesario utilizar técnicas Schlenk, bajo atmósfera de nitrógeno.

Los disolventes: diclorometano, éter dietílico y metanol se han utilizado secos y acabados de destilar bajo nitrógeno.<sup>1</sup> Los demás disolventes se han utilizado directamente sin ningún tipo de purificación.

Los compuestos obtenidos han sido caracterizados mediante las técnicas descritas en el apartado 5.2.

Los siguientes productos de partida han estado sintetizados con los procedimientos descritos en la bibliografía:  $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]^2$ ,  $[\text{PdClMe}(\text{cod})]^3$ ,  $[\text{PdClMe}(\text{bipy})]^4$  y  $[\text{PdCl}_2(\mathbf{3})]^{5a}$  o basados en las síntesis que aparecen en la bibliografía  $[\text{PdCl}_2(\text{bipy})]^6$  y  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]^7$ . Los ligandos quirales bis(oxazolona) (**1-7**) han sido preparados en el equipo de Catálisis Homogénea.<sup>5</sup>

Las reacciones a alta presión de monóxido de carbono (1-30 bar) se han llevado a cabo en un autoclave tipo Berhof, utilizando una camisa de teflón y una de vidrio. Las mezclas de reacción se han agitado magnéticamente y termostatizadas en manta calefactora.

### **5.2 Técnicas de análisis y de caracterización**

#### **5.2.1 Análisis elemental**

Los análisis elementales de C, H, N y S de los compuestos nuevos preparados en esta Memoria han sido efectuados en el “Servei d’Anàlisi Elementals” de la Universitat de Barcelona con un analizador Eager modelo 1108 y en el “Consejo Superior de Investigaciones Científicas” con un microanalizador Carlo Erba modelo 1106.

#### **5.2.2 Espectroscopía infrarroja**

Los espectros de infrarrojo de los compuestos obtenidos han sido realizados en estado sólido en pastillas de KBr, en el intervalo comprendido entre  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  con los espectrofotómetros FTIR Nicolet 520 y FTIR Nicolet Impact 400.

#### **5.2.3 Espectroscopía de RMN**

Los espectros de RMN- $^1\text{H}$  y RMN- $^{13}\text{C}$  se han realizado en los equipos Varian Gemini-200, Bruker DRX 250 y Varian Unity 300. Los disolventes deuterados empleados han sido:  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO}-d_6$  y  $\text{CD}_3\text{CN}$ . La referencia interna utilizada ha sido el tetrametilsilano (TMS);

los núcleos que resuenan a campos más bajos que el TMS se les asigna un desplazamiento químico positivo. Los espectros se han llevado a cabo en el “Servei de RMN d’Alt Camp” de la Universitat de Barcelona.

### 5.2.4 Espectrometría de masas

Los espectros de masas FAB positivo (*Fast Atom Bombardement*) y los espectros de masas ESP positivo (*electrospray*) se han realizado en un espectrómetro de masas VG-QUATRO (Micromass), equipado con un cañón de Cs y un voltaje de 10 kV. Los espectros se han realizado en el “Servei d’Espectrometria de Masses” de la Universitat de Barcelona.

Los disolventes y matriz utilizados en cada caso se indican entre paréntesis al final de cada síntesis (ver apartado 5.3).

### 5.2.5 Puntos de fusión

Las medidas se han realizado en un aparato Stuart Scientific SMP3.

### 5.2.6 Conductividades

Las medidas de conductividad iónica se han realizado en un conductímetro CDM3 (Radiometer Copenhagen) utilizando acetonitrilo como disolvente.<sup>8</sup>

### 5.2.7 Cromatografía de gases

Los análisis de CG han sido realizados en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 SERIES II (columna capilar Ultra 2 de 50 m), acoplado a un detector selectivo de masas 5971 o a un detector de ionización de llama.

### 5.2.8 Cromatografía líquida HPLC

Los análisis de HPLC han sido realizados con un cromatógrafo HPLC Waters 600 y un detector UV (*Photodiode array*).

## 5.3 Síntesis de complejos organometálicos de paladio con ligandos quirales bis(oxazolina)

### 5.3.1 Preparación de los metil complejos neutros, I-L

#### 5.3.1.1 [PdClMe(1)]<sub>2</sub>, I-1

0.946 g (4.22 mmol) de **1** y 1.119 g (4.22 mmol) de [PdClMe(cod)] se disuelven en 30 ml de diclorometano. La mezcla de reacción se mantiene en agitación a temperatura ambiente y protegida de la luz, durante 14 horas. La mezcla de reacción se filtra sobre celite, el filtrado se concentra a presión reducida y el residuo obtenido se trata con éter (5x15 ml), hasta que precipita un sólido de color amarillo pálido. Se filtra y el sólido se seca consecutivamente al

aire y a presión reducida. Rendimiento: 1.514 g (94.1 %). IR(KBr): 2966, 2930, 2879  $\nu(\text{C-H}_{\text{sp}^3})$ ; 1658  $\nu(\text{C=N})$ ; 1384  $\nu(\text{C-O})$   $\text{cm}^{-1}$ . Análisis elemental calculado para  $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{Pd}$ : C, 40.96, H, 6.08, N, 7.35 %. Encontrado: C, 40.82, H, 6.08, N, 7.48%. Tdescomposición: 125 °C. MS (FAB positivo, matriz NBA)  $m/z$  726 ( $2\text{M}^+-\text{Cl}$ ), 710 ( $2\text{M}^+-\text{Cl-Me}$ ), 329 ( $\text{M}^+-\text{Cl-Me}$ ). MS (ESP positivo, matriz  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$  (1/1)+1 % ácido fórmico)  $m/z$  726 ( $2\text{M}^+-\text{Cl}$ ), 345 ( $\text{Monómero}^+-\text{Cl}$ ), 330 ( $\text{Monómero}^+-\text{Cl-Me}$ ).

### 5.3.1.2 $[\text{PdClMe}(\mathbf{2})]_2$ , **I-2**

0.975 g (3.86 mmol) de **2** y 1.024 g (3.86 mmol) de  $[\text{PdClMe}(\text{cod})]$  se disuelven en 30 ml de diclorometano. La mezcla de reacción se mantiene en agitación a temperatura ambiente y protegida de la luz, durante 14 horas. La mezcla de reacción se filtra sobre celite, el filtrado se concentra a presión reducida y el residuo obtenido se trata con éter (6x15 ml), hasta que precipita un sólido de color amarillo. Se filtra y el sólido se seca consecutivamente al aire y a presión reducida. Rendimiento: 1.158 g (73.2 %). IR(KBr): 2959, 2887  $\nu(\text{C-H}_{\text{sp}^3})$ ; 1658  $\nu(\text{C=N})$ ; 1384  $\nu(\text{C-O})$ ; 1253; 1167; 993  $\text{cm}^{-1}$ . Análisis elemental calculado para  $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{Pd}$ : C, 44.02, H, 6.65, N, 6.85 %. Encontrado: C, 41.61, H, 6.52, N, 6.48%. Tdescomposición: 120 °C. MS (ESP positivo, realizado en  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$  (1/1)+1% fórmico)  $m/z$  783 ( $2\text{M}^+-\text{Cl}$ ), 373 ( $\text{M}^+-\text{Cl}$ ), 257 ( $\text{M}^+-\text{Cl-Me}$ ), 253 (**2**).

### 5.3.1.3 $[\text{PdClMe}(\mathbf{3}/\mathbf{3}')]_2$ , **I-3**

1.091 g (4.0 mmol) de una mezcla de **3/3'** (4/1) y 1.062 g (4.0 mmol) de  $[\text{PdClMe}(\text{cod})]$  se disuelven en 40 ml de diclorometano. La mezcla de reacción se mantiene en agitación a temperatura ambiente y protegida de la luz, durante 14 horas. La mezcla de reacción se filtra sobre celite, el filtrado se concentra a presión reducida y el residuo obtenido se trata con éter (6x15 ml), hasta que precipita un sólido de color amarillo. Se filtra y el sólido se seca consecutivamente al aire y a presión reducida. Rendimiento: 1.586 g (92.3 %). IR(KBr): 2965, 2931, 2875  $\nu(\text{C-H}_{\text{sp}^3})$ ; 1651  $\nu(\text{C=N})$ ; 1461; 1384  $\nu(\text{C-O})$ ; 1243; 1060; 779  $\text{cm}^{-1}$ . Análisis elemental calculado para  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{Pd}$ : C, 47.91, H, 4.73, N, 6.57 %. Encontrado: C, 48.43, H, 5.96, N, 6.65 %. Tdescomposición: 110 °C. MS (ESP positivo,  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$  (1/1)+1% TFA)  $m/z$  456 ( $\text{M}^+-\text{Cl-Me}+2\text{CH}_3\text{CN}$ ), 432 ( $\text{M}^+-\text{Cl}+\text{CH}_3\text{CN}$ ), 391 ( $\text{M}^+-\text{Cl}$ ), 376 ( $\text{M}^+-\text{Cl-Me}$ ).

### 5.3.1.4 $[\text{PdClMe}(\mathbf{4})]$ , **I-4**

0.339 g (1.13 mmol) de **4** y 0.300 g (1.13 mmol) de  $[\text{PdClMe}(\text{cod})]$  se disuelven en 30 ml de diclorometano. La mezcla de reacción se mantiene en agitación a temperatura ambiente y protegida de la luz, durante 14 horas. La mezcla de reacción se filtra sobre celite, el filtrado se concentra a presión reducida y el residuo obtenido se trata con éter (6x15 ml), hasta que precipita un sólido de color amarillo. Se filtra y el sólido se seca consecutivamente al aire y a presión reducida. Rendimiento: 0.464 g (90.0 %). IR(KBr): 2959  $\nu(\text{C-H}_{\text{sp}^3})$ ; 1644  $\nu(\text{C=N})$ ; 1384  $\nu(\text{C-O})$ ; 1246; 1123; 957; 776  $\text{cm}^{-1}$ . Análisis elemental calculado para  $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{Pd}$ : C, 49.90, H, 5.91, N, 6.12 %. Encontrado: C, 47.96, H, 5.98, N, 5.89%. MS (FAB positivo, matriz NBA)  $m/z$  519 ( $\text{M}^+-\text{Me}$ ), 499 ( $\text{M}^+-\text{Cl}$ ), 481 ( $\text{M}^+-\text{Cl-Me}$ ), 377 (**4**).

### 5.3.1.5 [PdClMe(**5**)], **I-5**

0.159 g (0.46 mmol) de **5** y 0.110 g (0.42 mmol) de [PdClMe(cod)] se disuelven en 35 ml de diclorometano. La mezcla de reacción se mantiene en agitación a temperatura ambiente y protegida de la luz, durante 14 horas. La mezcla de reacción se filtra sobre celite, el filtrado se concentra a presión reducida y el residuo obtenido se trata con éter (6x15 ml), hasta que precipita un sólido de color amarillo pálido. Se filtra y el sólido se seca consecutivamente al aire y a presión reducida. Rendimiento: 0.154 g (73.7 %). IR(KBr): 3060  $\nu$ (C-H<sub>sp2</sub>); 2966, 2930, 2879  $\nu$ (C-H<sub>sp3</sub>); 1636  $\nu$ (C=N); 1376  $\nu$ (C-O); 1239; 776  $\text{cm}^{-1}$ . Análisis elemental calculado para C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Pd: C, 56.30, H, 5.86, N, 5.25 %. Encontrado: C, 56.87, H, 6.28, N, 5.18%. Tdescomposición: 140 °C. MS (FAB positivo, matriz NBA)  $m/z$  489 (M<sup>+</sup>-Me), 453 (M<sup>+</sup>-Me-Cl), 349 (**5**).

### 5.3.1.6 [PdClMe(**6**)], **I-6**

0.603 g (1.60 mmol) de **6** y 1.024 g (1.60 mmol) de [PdClMe(cod)] se disuelven en 25 ml de diclorometano. La mezcla de reacción se mantiene en agitación a temperatura ambiente y protegida de la luz, durante 14 horas. La mezcla de reacción se filtra sobre celite, el filtrado se concentra a presión reducida y el residuo obtenido se trata con éter (5x15 ml), hasta que precipita un sólido de color amarillo. Se filtra y el sólido se seca consecutivamente al aire y a presión reducida. Rendimiento: 0.774 g (90.5 %). IR(KBr): 3060  $\nu$ (C-H<sub>sp2</sub>); 2966, 2931, 2879  $\nu$ (C-H<sub>sp3</sub>); 1636  $\nu$ (C=N); 1372  $\nu$ (C-O); 1243; 1122; 766  $\text{cm}^{-1}$ . Análisis elemental calculado para C<sub>25</sub>H<sub>31</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Pd: C, 56.30, H, 5.86, N, 5.25 %. Encontrado: C, 56.87, H, 6.28, N, 5.18 %. Tdescomposición: 140 °C. MS (ESP positivo, realizado en H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN (1/1)+1% fórmico)  $m/z$  537 (M<sup>+</sup>-Cl+CH<sub>3</sub>CN), 519 (M<sup>+</sup>-Me), 497 (M<sup>+</sup>-Cl), 377 (**6**).

### 5.3.1.7 [Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>( $\mu$ -**7**)], **I-7**

0.961 g (1.29 mmol) de **7** y 0.678 g (2.56 mmol) de [PdClMe(cod)] se disuelven en 30 ml de diclorometano. La mezcla de reacción se mantiene en agitación a temperatura ambiente y protegida de la luz, durante 14 horas. La mezcla de reacción se filtra sobre celite, el filtrado se concentra a presión reducida y el residuo obtenido se trata con éter (5x15 ml), hasta que precipita un sólido de color amarillo. Se filtra y el sólido se seca consecutivamente al aire y a presión reducida. Rendimiento: 1.244 g (91.9%). IR(KBr): 3060, 3024  $\nu$ (C-H<sub>sp2</sub>); 2959, 2916, 2879  $\nu$ (C-H<sub>sp3</sub>); 1640  $\nu$ (C=N); 1347  $\nu$ (C-O); 1138; 972; 755; 700  $\text{cm}^{-1}$ . Análisis elemental calculado para C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>ClNOSPd: C, 56.72, H, 4.76, N, 2.65, S, 6.06 %. Encontrado: C, 55.59, H, 5.16, N, 2.58, S, 5.33 %. Tdescomposición: 140 °C. MS (FAB positivo, matriz NBA)  $m/z$  1063 (M<sup>+</sup>), 1043 (M<sup>+</sup>-Me), 1024 (M<sup>+</sup>-Cl), 1007 (M<sup>+</sup>-Cl-Me).

## 5.3.2 Preparación de los metil complejos iónicos, **II-L**

### 5.3.2.1 [PdMe(NC-Me)(**1**)]PF<sub>6</sub>, **II-1**

A una disolución de 0.304 g (0.38 mmol) de [PdClMe(**1**)]<sub>2</sub> en 50 ml de acetonitrilo, se le adicionan 0.135 g (0.90 mmol) de AgNO<sub>3</sub>. La mezcla se mantiene en agitación a temperatura ambiente y protegida de la luz, durante 1 hora. Entonces la mezcla de reacción se filtra sobre celite y se le adicionan 0.129 g (0.80 mmol) de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>. Después de 30 minutos de agitación, se concentra a presión reducida. El residuo se disuelve en 20 ml de

diclorometano, se filtra sobre celite y el filtrado se trata con agua (7x10 ml). La fase orgánica se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtra, el filtrado se concentra a presión reducida y se trata con éter (3x15 ml) de manera que precipita un sólido de color amarillo pálido. Rendimiento: 0.287 g (67.7%). IR(KBr): 2966, 2930  $\nu$ (C-H<sub>sp3</sub>); 1651  $\nu$ (C=N); 1384  $\nu$ (C-O); 841  $\text{cm}^{-1}$   $\nu$ (PF<sub>6</sub>). Análisis elemental calculado para C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>PPd·C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O. C, 37.67, H, 5.99, N, 6.94. Encontrado: C, 37.53, H, 5.70, N, 6.46%. Tdescomposición: 104 °C. MS (FAB positivo, matriz NBA)  $m/z$  329 (M<sup>+</sup>-Me-CH<sub>3</sub>CN). MS (ESP positivo, H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN (1/1)+1% ácido fórmico)  $m/z$  386 (M<sup>+</sup>), 345 (M<sup>+</sup>-MeCN), 330 (M<sup>+</sup>-Me-MeCN).  $\Lambda_M$  (1.02x10<sup>-3</sup> M)= 116.7  $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ .

### 5.3.2.2 [PdMe(NC-Me)(2)]PF<sub>6</sub>, II-2

A una disolución de 0.299 g (0.37 mmol) de [PdClMe(2)]<sub>2</sub> en 50 ml de acetonitrilo, se le adicionan 0.124 g (0.73 mmol) de AgNO<sub>3</sub>. La mezcla se mantiene en agitación a temperatura ambiente y protegida de la luz, durante 1 hora. Entonces la mezcla de reacción se filtra sobre celite y se le adicionan 0.119 g (0.73 mmol) de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>. Después de 30 minutos de agitación, se concentra a presión reducida. El residuo se disuelve en 30 ml de diclorometano, se filtra sobre celite y el filtrado se trata con agua (5x10 ml). La fase orgánica se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtra, el filtrado se concentra a presión reducida y se trata con éter (3x15 ml) de manera que se obtiene un sólido de color amarillo pálido. Rendimiento: 0.313g (76.5%). IR(KBr): 2966, 2924  $\nu$ (C-H<sub>sp3</sub>); 1651  $\nu$ (C=N); 1384  $\nu$ (C-O); 1264; 842  $\text{cm}^{-1}$   $\nu$ (PF<sub>6</sub>). Análisis elemental calculado para C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>PPd·(1/4)(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O). C, 37.38, H, 5.66, N, 7.26 %. Encontrado: C, 37.78, H, 6.02, N, 6.16 %. Tdescomposición: 102 °C. MS (FAB positivo, matriz NBA)  $m/z$  414 (M<sup>+</sup>), 374 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>CN), 358 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>CN-Me), 252 (2). MS (ESP positivo, H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN (1/1)+1% ácido fórmico)  $m/z$  414 (M<sup>+</sup>), 373 (M<sup>+</sup>-MeCN), 357 (M<sup>+</sup>-Me-MeCN).  $\Lambda_M$  (1.01x10<sup>-3</sup> M)= 115.5  $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ .

### 5.3.2.3 [PdMe(NC-Me)(3/3')]PF<sub>6</sub>, II-3

A una disolución de 0.50 g (1.17 mmol) de [PdClMe(3/3')] en 75 ml de acetonitrilo, se le adicionan 0.200 g (1.18 mmol) de AgNO<sub>3</sub>. La mezcla se deja en agitación a temperatura ambiente y protegida de la luz, durante 1 hora. Entonces la mezcla se filtra sobre celite y se le añaden 0.193 g (1.18 mmol) de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>. Después de 15 minutos de agitación, se concentra a presión reducida. El residuo se disuelve en 55 ml de diclorometano, se filtra sobre celite y se trata con agua (4x15 ml). La fase orgánica se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtra, el filtrado se concentra a presión reducida y se trata con éter (2x10 ml), obteniendo un sólido de color amarillo pálido. Rendimiento: 0.513 g (75.8%). IR (KBr): 2966, 2933  $\nu$ (C-H<sub>sp3</sub>); 1654  $\nu$ (C=N); 1384  $\nu$ (C-O); 842  $\nu$ (PF<sub>6</sub>)  $\text{cm}^{-1}$ . Análisis elemental calculado para C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>PPd·(1/3)(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O): C, 41.09, H, 4.59, N, 6.84 %. Encontrado: C, 40.56, H, 4.41, N, 6.99 %. Tdescomposición: 105 °C. MS (FAB positivo, matriz NBA)  $m/z$  391 (M<sup>+</sup>-MeCN), 377 (M<sup>+</sup>-MeCN-Me).  $\Lambda_M$  (1.01x10<sup>-3</sup> M)= 131.5  $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ .

### 5.3.2.4 [PdMe(NC-Me)(4)]PF<sub>6</sub>, II-4

A una disolución de 0.157 g (0.34 mmol) de [PdClMe(4)] en 30 ml de acetonitrilo, se le adicionan 0.059 g (0.34 mmol) de AgNO<sub>3</sub>. La mezcla se deja en agitación a temperatura ambiente y protegida de la luz, durante 1 hora. Entonces la mezcla de reacción se filtra sobre celite y se le adicionan 0.057 g (0.35 mmol) de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>. Después de 15 minutos de agitación, se concentra a presión reducida. El residuo se disuelve en 30 ml de diclorometano, se filtra

sobre celite y el filtrado se trata con agua (4x25 ml). La fase orgánica se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtra, el filtrado se concentra a presión reducida y se trata con éter (3x15 ml), de manera que se obtiene un sólido de color amarillo. Rendimiento: 0.104 g (49.8%). IR(KBr): 2966, 2924  $\nu$ (C-H<sub>sp3</sub>); 1650  $\nu$ (C=N); 1384  $\nu$ (C-O); 1258; 842  $\nu$ (PF<sub>6</sub>); 561 cm<sup>-1</sup>. Análisis elemental calculado para C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>PPd·C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O. C, 44.03, H, 5.91, N, 6.16 %. Encontrado: C, 44.86, H, 6.02, N, 4.94 %. Tdescomposición: 117 °C. MS (ESP positivo, matriz NBA)  $m/z$  462 (M<sup>+</sup>), 447 (M<sup>+</sup>-Me), 421 (M<sup>+</sup>-MeCN), 406 (M<sup>+</sup>-MeCN-Me), 300 (4).

### 5.3.2.5 [PdMe(NC-Me)(5)]PF<sub>6</sub>, II-5

A una disolución de 0.081 g (0.16 mmol) de [PdClMe(5)] en 25 ml de acetonitrilo, se le adicionan 0.027 g (0.16 mmol) de AgNO<sub>3</sub>. La mezcla de reacción se deja en agitación a temperatura ambiente y protegida de la luz, durante 1 hora. Entonces la mezcla de reacción se filtra sobre celite y se le añaden 0.026 g (0.16 mmol) de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>. Después de 15 minutos de agitación, se concentra a presión reducida. El residuo se disuelve en 25 ml de diclorometano, se filtra sobre celite y se trata con agua (4x10ml). La fase orgánica se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtra, el filtrado se concentra a presión reducida y se trata con éter (3x15ml), obteniéndose un sólido de color amarillo pálido. Rendimiento: 0.083 g (79.5 %). IR(KBr): 2966, 2931  $\nu$ (C-H<sub>sp3</sub>); 1637  $\nu$ (C=N); 1384  $\nu$ (C-O); 1264; 842  $\nu$ (PF<sub>6</sub>); 800; 554 cm<sup>-1</sup>. Análisis elemental calculado para C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>PPd. C, 45.78, H, 4.61, N, 6.41%. Encontrado: C, 45.19, H, 6.00, N, 4.24 %. Tdescomposición: 138 °C. MS (FAB positivo, matriz NBA)  $m/z$  470 (M<sup>+</sup>-MeCN), 454 (M<sup>+</sup>-MeCN-Me), 349 (5).

### 5.3.2.6 [PdMe(NC-Me)(6)]PF<sub>6</sub>, II-6

A una disolución de 0.304 g (0.57 mmol) de [PdClMe(6)] en 55 ml de acetonitrilo, se le adicionan 0.097 g (0.57mmol) de AgNO<sub>3</sub>. La mezcla de reacción se deja en agitación a temperatura ambiente y protegida de la luz, durante 1 hora. Entonces la mezcla de reacción se le adicionan 0.093 g (0.57 mmol) de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>. Después de 15 minutos de agitación, se concentra a presión reducida. El residuo se disuelve en 30 ml de diclorometano, se filtra sobre celite y se trata con agua (4x10 ml). La fase orgánica se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtra, el filtrado se concentra a presión reducida y se trata con éter (3x15 ml), obteniéndose un sólido de color amarillo pálido. Rendimiento: 0.289 g (74.3 %). IR(KBr): 2966, 2931  $\nu$ (C-H<sub>sp3</sub>); 1637  $\nu$ (C=N); 1384  $\nu$ (C-O); 1264; 842  $\nu$ (PF<sub>6</sub>); 554 cm<sup>-1</sup>. Análisis elemental calculado para C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>PPd·C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O: C, 49.11, H, 5.85, N, 5.54%. Encontrado: C, 49.93, H, 5.68, N, 4.90%. Tdescomposición: 147 °C. MS (FAB positivo, matriz NBA)  $m/z$  499 (M<sup>+</sup>-MeCN), 482 (M<sup>+</sup>-MeCN-Me).  $\Lambda_M$  (1.02x10<sup>-3</sup> M)= 93.9  $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ .

### 5.3.2.7 [Pd<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>(NC-Me)<sub>2</sub>( $\mu$ -7)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, II-7

A una disolución de 0.400 g (0.38 mmol) de [Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>( $\mu$ -7)] en 55 ml de acetonitrilo, se le adicionan 0.128 g (0.76 mmol) de AgNO<sub>3</sub>. La mezcla de reacción se deja en agitación a temperatura ambiente y protegido de la luz, durante 7.5 horas. Entonces la mezcla de reacción se filtra sobre celite y se le adicionan 0.125 g (0.77 mmol) de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>. Después de 45 minutos de agitación, la mezcla se concentra a presión reducida. El residuo se disuelve en 40 ml de diclorometano se filtra sobre celite y se trata con agua (4x20ml). La fase orgánica se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtra, el filtrado se concentra a presión reducida y se trata con éter (3x15ml), de forma que se obtiene un sólido de color amarillo pálido. Rendimiento: 0.370 g (72.0%). IR(KBr): 3058  $\nu$ (C-H<sub>sp2</sub>); 2966, 2927  $\nu$ (C-H<sub>sp3</sub>); 1637  $\nu$ (C=N); 1387  $\nu$ (C-O); 847

$\nu(\text{PF}_6)$ ;  $560 \text{ cm}^{-1}$ . Análisis elemental calculado para  $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{N}_2\text{OPSPd}\cdot\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ : C, 48.58, H, 4.64, N, 3.90, S, 4.47%. Encontrado: C, 50.34, H, 4.35, N, 3.23, S, 5.13%. Tdescomposición:  $167^\circ\text{C}$ . MS (FAB positivo, matriz NBA)  $m/z$  971 ( $\text{M}^+\text{-Me-2MeCN}$ ), 907 ( $\text{M}^+\text{-Me-Pd-MeCN}$ ), 865 ( $\text{M}^+\text{-Me-Pd-2MeCN}$ ), 849 ( $\text{M}^+\text{-2Me-Pd-2MeCN}$ ).  $\Lambda_{\text{M}}(1 \times 10^{-3} \text{ M}) = 230.2 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ .

### 5.3.3 Preparación de los acil complejos neutros, III-L

#### 5.3.3.1 $[\text{PdCl}(\text{COMe})(\mathbf{1})]_2$ , III-1

0.075 g (0.100 mmol) de  $[\text{PdClMe}(\mathbf{1})]_2$  se disuelven en 10 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se burbujea CO (1 bar) durante 10 minutos, a  $15^\circ\text{C}$ . Después, la mezcla de reacción se filtra sobre celite y el filtrado se concentra a presión reducida. Se obtiene un sólido amarillo. Rendimiento: 0.070 g (92.2 %). IR (KBr): 2966, 2931, 2875  $\nu(\text{C-H}_{\text{sp}3})$ ; 1700  $\nu(\text{C=O})$ ; 1658  $\nu(\text{C=N})$ ; 1384  $\nu(\text{C-O}) \text{ cm}^{-1}$ .

#### 5.3.3.2 $[\text{PdCl}(\text{COMe})(\mathbf{2})]_2$ , III-2

0.125 g (0.153 mmol) de  $[\text{PdClMe}(\mathbf{2})]_2$  se disuelven en 10 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se burbujea CO (1 bar) durante 10 minutos, a  $15^\circ\text{C}$ . La mezcla de reacción se filtra sobre celite y el filtrado se concentra a presión reducida. Se obtiene un sólido de color amarillo. Rendimiento: 0.123 g (95.3 %). IR (KBr): 2968, 2929, 2869  $\nu(\text{C-H}_{\text{sp}3})$ ; 1700  $\nu(\text{C=O})$ ; 1658  $\nu(\text{C=N})$ ; 1383  $\nu(\text{C-O})$ ; 1263; 801  $\text{cm}^{-1}$ . Análisis elemental calculado para  $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{Pd}$ : C, 43.95, H, 6.22, N, 6.41 %. Encontrado: C, 41.65, H, 6.37, N, 5.59%. Tdescomposición:  $90^\circ\text{C}$ . MS (ESP positivo,  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$  (1/1)+1% ácido fórmico)  $m/z$  803 ( $\text{M}^+\text{-2Cl}$ ).

#### 5.3.3.3 $[\text{PdCl}(\text{COMe})(\mathbf{3/3'})]$ , III-3

0.054 g (0.125 mmol) de  $[\text{PdClMe}(\mathbf{3/3'})]$  se disuelven en 10 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se burbujea CO (1 bar) durante 10 minutos, a  $15^\circ\text{C}$ . La mezcla de reacción se filtra sobre celite y el filtrado se concentra a presión reducida. Se obtiene un sólido de color amarillo. Rendimiento: 0.047 g (82.1 %). IR (KBr): 3068, 3035  $\nu(\text{C-H}_{\text{sp}2})$ ; 2966, 2931, 2868  $\nu(\text{C-H}_{\text{sp}3})$ ; 1690  $\nu(\text{C=O})$ ; 1644  $\nu(\text{C=N})$ ; 1384  $\nu(\text{C-O})$ ; 1243; 1060; 779  $\text{cm}^{-1}$ . Análisis elemental calculado para  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{Pd}$ : C, 47.59, H, 4.43, N, 6.16%. Encontrado: C, 47.57, H, 5.52, N, 6.12%. Tdescomposición:  $110^\circ\text{C}$ . MS (ESP positivo,  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$  (1/1)+1% ácido fórmico)  $m/z$  454 ( $\text{M}^+$ ), 434 ( $\text{M}^+\text{-Me}$ ), 421 ( $\text{M}^+\text{-Cl}$ ), 376 ( $\text{M}^+\text{-Cl-(CO-Me)}$ ).

#### 5.3.3.4 $[\text{PdCl}(\text{COMe})(\mathbf{5})]$ , III-5

0.106 g (0.209 mmol) de  $[\text{PdClMe}(\mathbf{5})]$  se disuelven en 10 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se burbujea CO (1 bar) durante 10 minutos, a  $15^\circ\text{C}$ . La mezcla de reacción se filtra sobre celite y el filtrado se concentra a presión reducida. Se obtiene un sólido de color amarillo. Rendimiento: 0.102 g (90.6 %). IR (KBr): 2966, 2931, 2868  $\nu(\text{C-H}_{\text{sp}3})$ ; 1707  $\nu(\text{C=O})$ ; 1637  $\nu(\text{C=N})$ ; 1384  $\nu(\text{C-O})$ ; 1236; 1080; 772  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.3.3.5 [PdCl(COMe)(6)], III-6

0.050 g (0.093 mmol) de [PdClMe(6)] se disuelven en 15 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se burbujea CO (1 bar) durante 10 minutos, a 15 °C. La mezcla de reacción se filtra sobre celite, el filtrado se concentra a presión reducida y el residuo se trata con 10 ml de éter. Se obtiene un sólido de color naranja. Rendimiento: 0.042 g (81.2 %). IR (KBr): 3060 v(C-H<sub>sp2</sub>); 2962, 2926, 2872 v(C-H<sub>sp3</sub>); 1714 v(C=O); 1637 v(C=N); 1384 v(C-O); 1082; 798 cm<sup>-1</sup>. Análisis elemental calculado para C<sub>26</sub>H<sub>31</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Pd: C, 55.63, H, 5.57, N, 4.99 %. Encontrado: C, 55.93, H, 6.31, N, 4.56 %. Tdescomposición: 97 ° C. MS (ESP positivo, H<sub>2</sub>O/MeCN (1/1)+1% ácido fórmico) *m/z* 377 (6).

### 5.3.3.6 [Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(COMe)<sub>2</sub>(μ-7)], III-7

0.095 g (0.089 mmol) de [Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>(μ-7)] se disuelven en 15 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se burbujea CO (1 bar) durante 15 minutos, a 15 °C. La mezcla de reacción se filtra sobre celite y el filtrado se concentra a presión reducida. Se obtiene un sólido de color naranja. Rendimiento: 0.0887 g (89.6 %). IR(KBr): 3057, 3030 v(C-H<sub>sp2</sub>); 2968, 2918, 2854 v(C-H<sub>sp3</sub>); 1989; 1702 v(C=O); 1637 v(C=N); 1384 v(C-O); 1085; 755; 709 cm<sup>-1</sup>. Análisis elemental calculado para C<sub>52</sub>H<sub>50</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>: C, 56.03, H, 4.52, N, 2.51, S, 5.75%. Encontrado: C, 54.58, H, 5.02, N, 2.58, S, 5.09%.

## 5.3.4 Preparación de los acil complejos iónicos, IV-L

### 5.3.4.1 [Pd(COMe)(NCMe)(3/3')]PF<sub>6</sub>, IV-3

0.121 g (0.210 mmol) de [PdMe(NCMe)(3/3')]PF<sub>6</sub> se disuelven en 15 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se burbujea CO (1 bar) durante 10 minutos, a -30 °C. La mezcla de reacción se filtra sobre celite, el filtrado se concentra a presión reducida y se trata con éter (2x10 ml). Se obtiene un sólido de color naranja. Rendimiento: 0.113 g (92.2 %). IR(KBr): 2963, 2934, 2879 v(C-H<sub>sp3</sub>); 1702 v(C=O); 1658 v(C=N); 1383 v(C-O); 842 v(PF<sub>6</sub>); 560 cm<sup>-1</sup>. Análisis elemental calculado para C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>PF<sub>6</sub>Pd·(1/2)(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O): C, 41.68, H, 4.45, N, 6.63%. Encontrado: C, 41.28, H, 4.85, N, 5.83%. MS (ESP positivo, realizado en H<sub>2</sub>O/MeCN (1/1)+1% ácido fórmico) *m/z* 420 (M<sup>+</sup>-MeCN), 376 (M<sup>+</sup>-MeCN-(COMe)).

### 5.3.4.2 [Pd(COMe)(NCMe)(6)]PF<sub>6</sub>, IV-6

0.050 g (0.073 mmol) de [PdMe(NCMe)(6)]PF<sub>6</sub> se disuelven en 15 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se burbujea CO (1 bar) durante 10 minutos, a -30 °C. Seguidamente se aumenta la temperatura a -25 °C y así se mantiene durante 10 minutos. La temperatura de la mezcla de reacción se vuelve a aumentar a -20 °C, manteniendo el burbujeo de CO, durante 10 minutos más y entonces se filtra sobre celite, el filtrado se concentra a presión reducida y se trata con 10 ml de éter. Se obtiene un sólido de color naranja. Rendimiento: 0.042 g (80.0 %). IR(KBr): 3064 v(C-H<sub>sp2</sub>); 2968, 2930, 2872 v(C-H<sub>sp3</sub>); 1720 v(C=O); 1625 v(C=N); 1382 v(C-O); 844 v(PF<sub>6</sub>); 554 cm<sup>-1</sup>. Análisis elemental calculado para C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>PPd·C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O: C, 50.00, H, 5.76, N, 5.46%. Encontrado: C, 53.00, H, 5.76, N, 4.90 %. MS (ESP positivo, H<sub>2</sub>O/MeCN (1/1)+1% ácido fórmico) *m/z* 497 (M<sup>+</sup>-MeCN).

### 5.3.4.3 [Pd<sub>2</sub>(COMe)<sub>2</sub>(NCMe)<sub>2</sub>(μ-7)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, IV-7

0.055 g (0.052 mmol) de [Pd(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>(μ-7)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> se disuelven en 15 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se burbujea CO (1 bar) durante 10 minutos, a -30 °C. Seguidamente se aumenta la temperatura a -25 °C y se mantiene durante 10 minutos. De esta manera, la temperatura de la reacción se aumenta 5 °C cada 10 minutos hasta llegar a la temperatura de 0 °C, temperatura a la que también se mantiene el burbujeo de CO durante 10 minutos. La mezcla de reacción se filtra sobre celite, el filtrado se concentra a presión reducida y se trata con 10 ml de éter. Se obtiene un sólido marrón-verdoso. Rendimiento: 0.044 g (60.8 %). IR(KBr): 3064, 3029 ν(C-H<sub>sp2</sub>); 2960, 2924, 2853 ν(C-H<sub>sp3</sub>); 1714 ν(C=O); 1637 ν(C=N); 1384 ν(C-O); 840 ν(PF<sub>6</sub>); 554 cm<sup>-1</sup>. Análisis elemental calculado para C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PSPd·C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O: C, 48.47, H, 4.55, N, 3.83, S, 4.38%. Encontrado: C, 51.73, H, 4.74, N, 2.56, S, 4.66%. MS (ESP positivo, H<sub>2</sub>O/MeCN (1/1)+1% ácido fórmico) *m/z* 1085 (M<sup>+</sup>-MeCN).

### 5.3.5 Reacciones estequiométricas de III-L y IV-L con estireno

Los complejos **III-1**, **III-2**, **III-3**, **III-5**, **III-6**, **III-7** y **IV-3**, **IV-6** y **IV-7** se hacen reaccionar con estireno siguiendo el procedimiento descrito a continuación.

El reactivo de partida utilizado en cada caso es el siguiente: **III-1** (0.065 g, 0.082 mmol), **III-2** (0.112 g, 0.133 mmol), **III-3** (0.046 g, 0.101 mmol), **III-5** (0.041 g, 0.073 mmol), **III-6** (0.101 g, 0.189 mmol), **III-7** (0.085 g, 0.078 mmol), **IV-3** (0.113 g, 0.191 mmol), **IV-6** (0.041 g, 0.058 mmol) y **IV-7** (0.036 g, 0.045 mmol).

El complejo (**III-L** o **IV-L**) se disuelve en 15 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y a la disolución se adiciona 1 equivalente de estireno, respecto al paladio. La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante dos horas y media a temperatura ambiente. Seguidamente, se filtra sobre celite y se concentra a presión reducida. Para poder analizar el producto orgánico obtenido, el residuo se disuelve en la mínima cantidad de acetato de etilo y se purifica mediante cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>), utilizando acetato de etilo como eluyente. Las fases orgánicas obtenidas son analizadas por cromatografía de gases.

Las fase orgánica obtenida en **IV-3** se purifica mediante cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>) utilizando como eluyente una mezcla de hexano/acetato de etilo (5/1). Los productos orgánicos se caracterizan por RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C.<sup>9</sup>

## 5.4 Reacciones de carbonilación de olefinas catalizadas por paladio.

### 5.4.1. Reacciones de hidroxycarbonilación de estireno

Una solución del catalizador **I-L** (0.04 mmol), ácido oxálico (2.5 mmol), estireno (2.5 mmol) y trifetilfosfina (0.08 a 0.16 mmol) en 10 ml de dimetoxietano, se introduce en un autoclave bajo atmósfera de nitrógeno. Entonces, se empieza la agitación de la mezcla. Seguidamente se introduce monóxido de carbono en el autoclave a una presión de 20 bar, el sistema se empieza a calentar. Después de 20 horas de reacción (desde que se alcanza la temperatura interna de 95°C), el sistema se enfría en un baño de hielo hasta que se alcanza la temperatura ambiente, sin agitación y entonces se despresuriza el sistema.

Durante la reacción de catálisis, la presión en el interior del autoclave se mantiene a 25 bar.

En ocasiones la trifenilfosfina se sustituye por otro ligando diferente. En algunos ensayos también se modifica la cantidad de ligando auxiliar respecto del paladio.

La solución obtenida se filtra sobre celite y se analiza por cromatografía de gases para conocer la conversión del estireno. La mezcla de reacción se concentra a presión reducida. Se obtiene un aceite que se disuelve en  $\text{CHCl}_3$  y se filtra por placa de manera que en la placa queda el ácido oxálico. La solución de  $\text{CHCl}_3$  se concentra a presión reducida, se disuelve en la menor cantidad posible de acetato de etilo y se purifica en cromatografía de columna ( $\text{SiO}_2$ ) utilizando acetato de etilo como eluyente. La solución obtenida se concentra a presión reducida obteniéndose un aceite de color amarillo. El aceite se analiza por RMN- $^1\text{H}$  y CG de manera que se puede determinar la conversión de estireno y la regioselectividad de la reacción.

El aceite también se analiza por HPLC para determinar el exceso enantiomérico del ácido ramificado.

#### 5.4.2 Reacciones de copolimerización de estireno y CO

Una solución del catalizador **II-L** (0.002 a 2 mmol), benzoquinona (0.128 a 20 mmol) y estireno (100 mmol) en 7 ml de metanol acabado de destilar, se introduce en un autoclave bajo atmósfera de nitrógeno. Entonces se empieza la agitación de la mezcla, seguidamente se introduce monóxido de carbono en el autoclave y el sistema se empieza a calentar. Después de cinco horas de reacción (desde que se alcanza la temperatura interna de 47 °C), el sistema se deja enfriar a temperatura ambiente sin agitación y entonces se despresuriza el sistema.

La mezcla de reacción se filtra sobre placa, en los casos que se obtiene producto sólido. Dicho producto se lava con MeOH y se seca a presión reducida.

Cuando no se obtiene copolímero precipitado, la solución se filtra sobre celite y la solución se analiza por cromatografía de gases.

#### 5.4.3 Reacciones de copolimerización de norborneno y CO

Una solución del catalizador **II-L** (0.002 a 0.02 mmol), benzoquinona (0.128 a 0.02 mmol) y norborneno (50 mmol) en 1 ml de metanol acabado de destilar y 15 ml de acetonitrilo, se introduce en un autoclave bajo atmósfera de nitrógeno. Entonces, se empieza la agitación de la mezcla, seguidamente se introduce monóxido de carbono en el autoclave y entonces, el sistema se empieza a calentar. Después de cinco horas de reacción (desde que se alcanza la temperatura interna de 47 °C), el sistema se deja enfriar a temperatura ambiente sin agitación y entonces se despresuriza el sistema.

La mezcla de reacción se filtra sobre placa, en los casos que se obtiene producto sólido. Dicho producto se lava con MeOH y se seca a presión reducida.

Cuando no se obtiene copolímero precipitado, la solución se filtra sobre celite y la solución se analiza por cromatografía de gases.

## **5.5 Bibliografía**

1. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego y D. R. Perrin, "Purification of laboratory chemicals", 3<sup>rd</sup> Ed., Pergamon Press, Oxford, UK, 1988.
2. R. J. Angelici, *Inorg. Synth.*, **28** (1990) 348.
3. R. E. Rülke, J. M. Ernsting, A. L. Spek, C. J. Elsevier, P. W. N. M. van Leeuwen y K. Vrieze, *Inorg. Chem.*, **32** (1993) 5769.
4. R. E. Rülke, J. G. P. Delis, A. M. Groot, C. J. Elsevier, P. W. N. M. van Leeuwen y K. Vrieze, K. Goubitz y H. Schenk, *J. Organomet. Chem.*, **508** (1996) 109.
5. a) A. E. Hatimi, M. Gómez, S. Jansat, G. Muller, M. Font-Bardía y X. Solans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1998) 4229.  
b) Tesis doctoral de Susana Jansat
6. N. Russel, *Inorg. Synth.*, **29** (1992) 186.
7. J. L. Burmeister y F. Basolo, *Inorg. Chem.*, **3** (1964) 1587.
8. R. J. Angelici, "Técnica y síntesis en Química Inorgánica", Ed. Reverté, S.A., 1979.
9. C. J. Pouchert y J. Behnke, "The Aldrich library of <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H FT NMR data", Edition 1, Aldrich Chemical corp., 1993.