

## Conclusiones

Los sistemas catalíticos Rh/dpppts y Rh/dppbts son activos en la reacción de hidroformilación de estireno y de sus derivados en sistemas bifásicos acuosos. El sistema catalítico Rh/dppbts es más selectivo en la formación de los aldehidos, mientras que el sistema Rh/dpppts es más regioselectivo en la formación de los isómeros ramificados.

Tanto el sistema catalítico Rh/(*R,R*) CBDTS como el sistema Rh/(*S,S*) BDPPTS son activos en la hidroformilación de vinilarenos en medio bifásico acuoso en pH básico, sin embargo los excesos enantioméricos obtenidos son bastante bajos debido a la racemización de los aldehidos. El hecho de trabajar en medio neutro, por una parte, conduce al aumento de los excesos enantioméricos, sin embargo, por otra parte provoca una disminución drástica de la actividad catalítica de estos sistemas.

En condiciones de hidroformilación, los sistemas catalíticos bifásicos Rh/difosfinas sulfonadas producen mayoritariamente la especie activa  $[\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{P-P})]$  en medio básico. La ausencia de esta especie en medio neutro y la formación de otras especies inactivas, tal como  $[\text{Rh}(\text{P-P})_2]^+$  con el sistema Rh/BDPPTS, puede explicar la baja actividad catalítica observada con estos sistemas.

El sistema catalítico Rh/P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-OCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>)<sub>3</sub> es activo en la reacción de hidroformilación de 1-octeno en sistemas bifásicos perfluorados y produce resultados de actividad y selectividad similares a los obtenidos con el sistema homogéneo Rh/PPh<sub>3</sub>. La separación de las dos fases (fluorada y orgánica) a una temperatura de 50 °C permitió el reciclaje del sistema catalítico varias veces manteniendo su actividad y selectividades.

En condiciones de hidroformilación con el sistema catalítico Rh/P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-OCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>)<sub>3</sub> en disolventes perfluorados se forman mayoritariamente las especies  $[\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{L}_1)_2]$  y  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{L}_1)_3]$  que están en un equilibrio entre si. La especie  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{L}_1)_3]$  es la que reacciona disociando una molécula del ligando fosfina L<sub>1</sub> par

formar la especie activa  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{L}_1)_2]$ , La posterior coordinación del sustrato en esta última conduce según el ciclo catalítico a la formación de los aldehidos.

Los sistemas catalíticos  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{difosfinas sulfonadas}$  son activos en la hidrocarboxilación de estireno y de sus derivados en agua independientemente del pH del medio. En medio ácido, estos sistemas son mucho más estables y se pueden reciclar varias veces sin ningún cambio en la actividad, selectividad o enantioselectividad en el caso de las difosfinas sulfonadas quirales.

Independientemente del pH del medio y de la relación P/Pd, el sistema catalítico  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{dpppts}$  produce mayoritariamente especies de Pd(0) probablemente por oxidación de la difosfina. En condiciones de hidrocarboxilación en medio ácido, este sistema  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{dpppts}$  produce una especie catiónica H-Pd(II)  $[\text{PdH}(\text{dpppts})((\text{Ph}_2)\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)]^+$  con dos difosfinas coordinadas al metal, una de forma bidentada y la otra de forma monodentada, que puede ser la especie activa propuesta en la bibliografía.

Los sistemas Pd/ligandos tipo guanidino ( $\text{L}_2$  y  $\text{L}_3$ ) son activos en la reacción de hidrocarboxilación de estireno. El sistema Pd/aril guanidino  $\text{L}_2$  es menos activo pero más estable y más selectivo en la formación de los ácidos que el sistema Pd/alquil guanidino  $\text{L}_3$ .

Mientras que el sistema catalítico Pd/ligando alquil guanidino  $\text{L}_3$  produce mayoritariamente el ácido lineal, la regioselectividad del sistema Pd/ligando aril guanidino  $\text{L}_2$  depende de la temperatura, a 80 °C se produce el ácido ramificado como producto mayoritario mientras que a 110 °C se produce el lineal.

Los sistemas catalíticos Rh/ligandos P,N-dadores derivados de la DIOP ( $\text{L}_4$ ,  $\text{L}_5$ ,  $\text{L}_6$  y  $\text{L}_7$ ) son activos en la hidroformilación de estireno y de sus derivados y producen mayoritariamente el aldehido ramificado con unas regioselectividades del orden de 90-95 %.

En condiciones de hidroformilación con el sistema catalítico Rh/L<sub>7</sub> se forman diferentes especies activas H-Rh con el ligando coordinado de forma monodentada [RhH(P-L<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>] y probablemente también de forma bidentada [RhH(P,N-L<sub>7</sub>)(CO)<sub>2</sub>]. Las especies monodentadas pueden ser las responsables de los bajos excesos enantioméricos obtenidos con este tipo de sistemas.

En el estado sólido del complejo [Ir(COD)(BDSP(<sup>i</sup>Pr))]BF<sub>4</sub>, el metalociclo de 6 miembros formado por el átomo de iridio y el ligando BDSP(<sup>i</sup>Pr) adopta una conformación de silla en la que los sustituyentes *i*-Pr de los dos átomos de azufre están *anti*, uno axial (S1) y el otro ecuatorial (S3), y los dos grupos metilo de los centros quirales del ligando se encuentran en ecuatorial (C1) y axial (C3). Probablemente este isómero es el mismo que está presente mayoritariamente en disolución y las señales que se observan en el RMN corresponden a un promedio entre las dos conformaciones de silla que se interconvierten y provocan que las señales de RMN se promedien y respondan a un patrón C<sub>2</sub>.

Los sistemas catalíticos Ir/ligandos ditioéteres BDSP(R) (R = Ph, <sup>i</sup>Pr) son moderadamente activos en la reacción de hidrogenación del acetamido acrilato de metilo, sin embargo no producen inducción quiral.