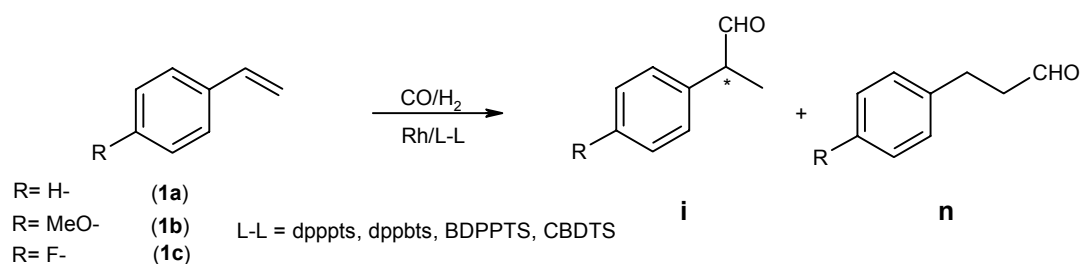


I.3.1.1 Hidroformilación de estireno y de sus derivados con sistemas de Rh/difosfinas sulfonadas

Tal como se ha indicado en la introducción, la utilización de la trifenilfosfina tetrasulfonada (TPPTS) para llevar a cabo reacciones catalíticas en medio acuoso ha sido ampliamente estudiada, sin embargo se encuentran mucho menos trabajos en la bibliografía con las difosfinas sulfonadas. En esta parte del trabajo se ha estudiado la reacción de hidroformilación de estireno y de otros vinilarenos en medio acuoso usando como sistema catalítico $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$ /difosfinas sulfonadas (esquema 10). Las difosfinas estudiadas son las derivadas sulfonadas aquirales dpppts y dppbts, y las quirales (*S,S*) BDPPTS y (*R,R*) CBDTS (esquema 10).

Los resultados obtenidos están recogidos en la tabla 1.



Esquema 10

Todos los ensayos de la tabla se han realizado a una presión total de 14 atm ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$), relación P/Rh de 4 en una mezcla agua/metanol de 1/1. Estas condiciones son las que permitieron la obtención de los mejores resultados de actividades y quimioselectividades y fueron optimizadas en un estudio preliminar de hidroformilación de estireno [104].

A partir de los ensayos 1-6 (tabla 1), se puede concluir que los sistemas de rodio con las difosfinas sulfonadas dpppts y dppbts son activos en la reacción de hidroformilación de estireno y de sus derivados a pH básico. Con estos sistemas se

obtienen unas conversiones superiores a 90% y unas selectividades en aldehídos de más de 85%.

Comparando los ensayos 1, 2 y 3 con 4, 5 y 6 (tabla 1) respectivamente, se puede concluir que el sistema de rodio con la difosfina dpppts es ligeramente más activo y regioselectivo en la formación de los aldehídos ramificados, mientras que el sistema de rodio con la difosfina dppbts es más quimioselectivo en la formación de los aldehídos.

Tabla 1. Resultados de hidroformilación de estireno y sus derivados^a

Ensayo	L-L	sustrato	T(°C)	t(h)	% C _{tot} ^b	% S _{ald} ^c	i/n	% ee
1	dpppts	1a	80	24	94	92	91/9	-
2 ^d	dpppts	1b	80	24	99	85	91/9	-
3	dpppts	1c	80	24	99	89	94/6	-
4	dppbts	1a	80	24	91	99	89/11	-
5 ^d	dppbts	1b	80	24	93	97	80/20	-
6	dppbts	1c	80	24	97	92	87/13	-
7	BDPPTS	1a	65	24	64	99	99/1	2(R)
8 ^d	BDPPTS	1b	65	24	40	97	99/1	42(+)
9	BDPPTS	1c	65	24	98	99	92/8	3(+)
10	CBDTs	1a	65	24	100	99	76/24	0
11 ^d	CBDTs	1b	65	24	86	99	73/27	2(-)
12	CBDTs	1c	65	24	100	96	74/26	3(-)
13 ^e	BDPPTS	1a	65	24	4	99	90/10	14(R)
14 ^{d, e}	BDPPTS	1b	65	8	6	97	95/5	53(+)
15 ^e	BDPPTS	1c	65	8	10	98	97/3	43(+)
16 ^e	CBDTs	1a	65	24	62	99	88/12	12(S)
17 ^{e, f}	BDPPTS	1b	30	72	1	92	99/1	66(+)

^aCondiciones de reacción: [Rh(μ-OMe)(COD)]₂ = 5 · 10⁻³M, sustrato/Rh = 500, P/Rh = 4, disolvente: 6ml (H₂O/MeOH: 1/1), P_{tot} = 14 atm (CO/H₂= 1/1), pH_{inicial} ≥ 11, ^bconversión total, ^cselectividad en los aldehídos, ^dformación de polímero (10% ≤ % ≤ 14% en peso), ^epH_{inicial} = 7 (ajustado con una solución de H₂SO₄ (0.25M)), ^fformación de polímero (≈3% en peso).

En lo que se refiere a la hidroformilación asimétrica de estireno y de sus derivados en sistemas acuosos usando las difosfinas quirales BDPPTS y CBDTS, en una primera parte todos los ensayos (7-12 de la tabla 1) se llevaron a cabo, igual que en el caso de

las difosfinas aquirales, en medio básico. En el caso de la difosfina BDPPTS (ensayos 7-9, tabla 1) se han obtenido unas conversiones entre 40 y 98 % dependiendo del sustrato. En lo que se refiere a la quimio- y regioselectividad, este sistema es muy selectivo y permite la obtención de unos valores de selectividad en los aldehidos y regioselectividad en el isómero lineal superiores a los 97 y 92 % respectivamente. Con la difosfina CBDTS, el sistema catalítico obtenido es mucho más activo que el anterior, ya que se obtienen unas conversiones totales con los sustratos **1a** y **1c** y una conversión del 86% con el sustrato **1b** (ensayos 10-12, tabla 1). En este caso, aunque el sistema catalítico también es muy selectivo en los aldehidos, las regioselectividades que se obtienen en el isómero ramificado son bastante más bajas que las obtenidas con el sistema anterior y no superan el 76 %. De manera análoga a los sistemas aquirales, los ligandos más rígidos (dpppts y BDPPTS) proporcionan mejores regioselectividades.

En lo referente a la enantioselectividad de los dos sistemas, el único caso en el que se obtuvo inducción quiral (42% ee) fue en el caso del sustrato *p*-metoxiestireno con la difosfina BDPPTS (ensayo 8, tabla 1). El hecho de que en la hidroformilación de los otros dos sustratos los excesos enantioméricos fueran casi nulos indicaba una posible racemización de los aldehidos formados en medio básico debida al equilibrio ceto-enólico. La existencia de tal racemización se ha confirmado haciendo los ensayos en medio neutro. La comparación de los ensayos 7, 8, 9 y 10 con 13, 14, 15 y 16, respectivamente, demuestra claramente que los bajos excesos enantioméricos obtenidos en medio básico se deben a la racemización de los aldehidos ya que en todos los ensayos hechos en pH neutro se obtienen unos excesos enantioméricos no nulos. En el caso de la hidroformilación de *p*-metoxiestireno con la difosfina BDPPTS en medio neutro se ha podido obtener un exceso enantiomérico de 53% (ensayo 14) y incluso se ha podido llegar a un valor de 66% bajando la temperatura a 30 °C (ensayo 17).

En todos los ensayos hechos en medio neutro (ensayos 13-17) las actividades de los sistemas catalíticos fueron muy bajas, especialmente con la difosfina BDPPTS. La disminución de la conversión al bajar el pH se ha descrito en la bibliografía [57b, 76] como se comentó anteriormente en la introducción.

Como conclusión de esta parte del trabajo, se puede decir que tanto el sistema Rh/dpppts como el Rh/dppbts son activos en la reacción de hidroformilación de estireno y de sus derivados en sistemas acuosos, mientras que el sistema Rh/dppbts es más quimioselectivo en la formación de los aldehidos, el sistema Rh/dpppts es más regioselectivo en la formación de los isómeros ramificados. En el caso de los ligandos quirales, el sistema Rh/CBDTS es más activo que Rh/BDPPTS, aunque este último es más regioselectivo en la formación de los isómeros ramificados. El hecho de trabajar con estos sistemas catalíticos quirales en medio básico conduce a la obtención de unos excesos enantioméricos bastante bajos a causa de la racemización de los aldehidos ramificados mediante el equilibrio ceto-enólico, sin embargo en el caso de la hidroformilación de *p*-metoxiestireno con el sistema Rh/BDPPTS se ha podido obtener un exceso de 42%. La neutralización del pH del medio de la reacción conduce al aumento de los excesos enantioméricos, llegando hasta un máximo de 53%, sin embargo las actividades de los sistemas catalíticos disminuyen drásticamente, sobre todo en el caso del sistema con el ligando BDPPTS.