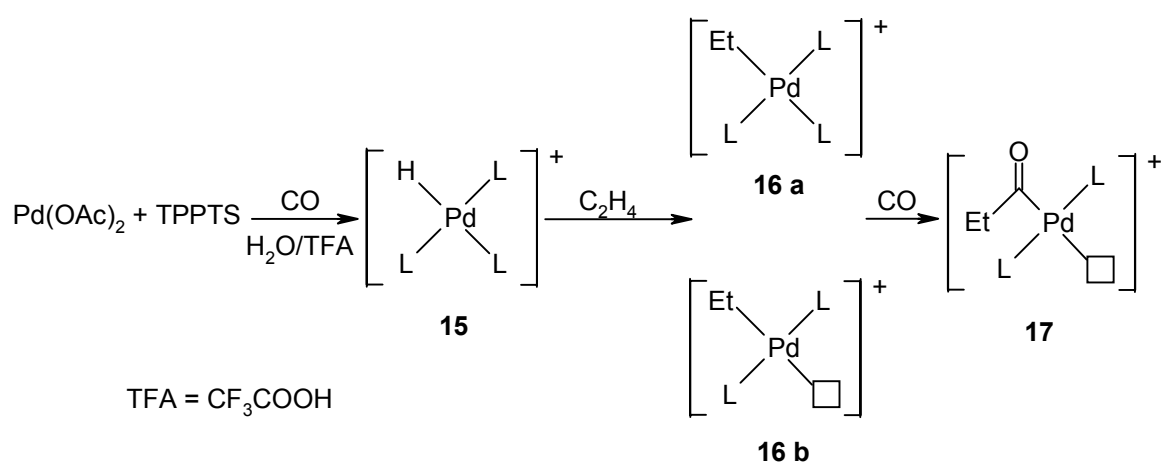


I.3.2.2 Identificación de las especies formadas en condiciones de hidrocarboxilación con el sistema Pd(II)/dpppts mediante RMN a presión

La caracterización de especies intermedias en las reacciones de catálisis homogénea puede proporcionar información sobre el sistema catalítico y el mecanismo de reacción. Con el objetivo de obtener esta información con los sistemas de Pd(II)/difosfinas sulfonadas se ha realizado un estudio de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^1H en condiciones de hidrocarboxilación usando $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ como precursor de catalizador y la difosfina dpppts como ligando.

Tal como se ha comentado en la introducción, el ciclo catalítico propuesto para la hidrocarboxilación de alquenos utilizando TPPTS implica la formación de una especie Pd-H a partir de la cual se van formando los diferentes intermedios. Versupí y col. publicaron un estudio de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y de ^1H en condiciones de hidrocarboxilación de etileno con el sistema $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{TPPTS}$ en el que se identificaron 4 especies catiónicas de Pd(II) que son el hidruro, el alquilo y el acilo (**15**, **16a**, **16b** y **17**) [94] (esquema 15).



Esquema 15

Para el caso de los sistemas Pd(II)/dpppts que se presenta en este apartado este estudio se ha realizado en dos etapas para una mejor identificación de las especies que se forman. En la primera etapa se han realizado espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de una disolución Pd(OAc)₂/dpppts en H₂O/D₂O, a diferentes relaciones de P/Pd (P/Pd = 2 y 4) y a diferentes valores de pH (básico, neutro y ácido). Los resultados obtenidos en esta primera etapa se resumen en la tabla 5.

Tabla 5. Datos de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de las especies observadas en una disolución catalítica de Pd(OAc)₂/dpppts a diferentes valores de pH.

Relación P/Pd	Valor de pH ^a	δ en (ppm)
2	4	3.3(s), 16.5(s), 40.5(s)
2	8	3.3(s), 16.5(s), 40.5(s)
2	11	3.3(s), 9.9(s), 40.5(s)
4	4	3.3(s), 40.5(s)
4	8	3.3(s), 40.5(s)
4	11	3.3(s), 9.9(s), 40.5(s)

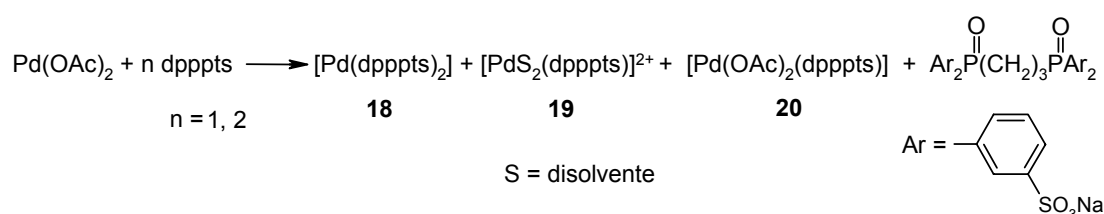
^a Los valores de pH han sido ajustados mediante disoluciones de H₂SO₄ (0.25M) y NaOH (0.25M).

Cuando la relación P/Pd = 2 y en medio ácido o neutro, en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se detectó la presencia de dos singletes a un desplazamiento de 3.3 y 16.5 ppm, además de la señal correspondiente a la fosfina oxidada (singlete a 40.5 ppm). El singlete a δ 3.3 ppm se ha atribuido a la especie de paladio(0), [Pd(dpppts)₂] (**18**) por comparación con los datos de la bibliografía [114]. El singlete a δ 16.5 ppm, podría tratarse de la especie catiónica [PdS₂(dpppts)]²⁺ (S = disolvente) (**19**) según datos de la bibliografía para compuestos similares [115].

Con la misma relación P/Pd, pero en medio básico, además de la presencia de la especie [Pd(dpppts)₂] a 3.3 ppm y de la señal correspondiente a la difosfina oxidada, se detectó la presencia de un nuevo singlete a 9.9 ppm que, por comparación con los datos de la bibliografía [115], se ha atribuido a la especie neutra [Pd(OAc)₂(dpppts)] (**20**).

Cuando se utiliza una relación P/Pd de 4 no se han detectado grandes cambios. Mientras que en medio ácido y neutro, a una relación P/Pd de 4, se detecta la desaparición del singlete a 16.5 ppm, en medio básico se detecta la presencia de las mismas especies.

Así pues, en este primer estudio se observa que el precursor de catalizador Pd(OAc)₂/dpppts, a diferentes relaciones P/Pd y a diferentes valores de pH, produce mayoritariamente la especie de Pd(0) (**18**) presumiblemente por oxidación de la fosfina (esquema 16). Cabe destacar que la formación de Pd(0) es más efectiva en una relación P/Pd = 4 y a pH ácido lo que podría justificar la mayor eficiencia del sistema en este medio.



Esquema 16

Una vez identificadas estas especies, se procedió a realizar estudios introduciendo monóxido de carbono. Así pues, en la segunda etapa se han realizado espectros de RMN de ³¹P{¹H} y de ¹H de una disolución catalítica de Pd(OAc)₂/dpppts en D₂O en medio ácido (ajustando el pH con el ácido trifluoroacético (99%)), a una relación P/Pd de 4 en ausencia y en presencia de monóxido de carbono.

En ausencia de monóxido de carbono, en el espectro de RMN de ³¹P{¹H} se han detectado las mismas señales obtenidas anteriormente que son el singlete a 3.3 ppm que corresponde a la especie [Pd(dpppts)₂] (**18**) y el singlete a 40.5 ppm correspondiente a la difosfina oxidada. En el espectro de RMN de ¹H y en la zona de los hidruros no se ha detectado la presencia de ninguna señal.

En presencia de 16 atm de monóxido de carbono y en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (figura 38 a) se ha observado además del singlete que corresponde a la difosfina oxidada a 40 ppm cuatro señales:

- Una señal ancha a δ 2.5 ppm.
- Un doble doblete a δ 12 ppm ($^2J_1 = 329.4$ Hz, $^2J_2 = 48.9$ Hz).
- Un doble doblete a δ 25.8 ppm ($^2J_1 = 326.4$ Hz, $^2J_2 = 26.6$ Hz).
- Un singlete a δ 39.5 ppm.

En el espectro de RMN de ^1H se ha detectado un doble doblete a δ -6.4 ppm con unas constantes de acoplamiento $^2J_{\text{H-P}} = 191.5$ Hz y $^2J_{\text{H-P}} = 30$ Hz (figura 38b).

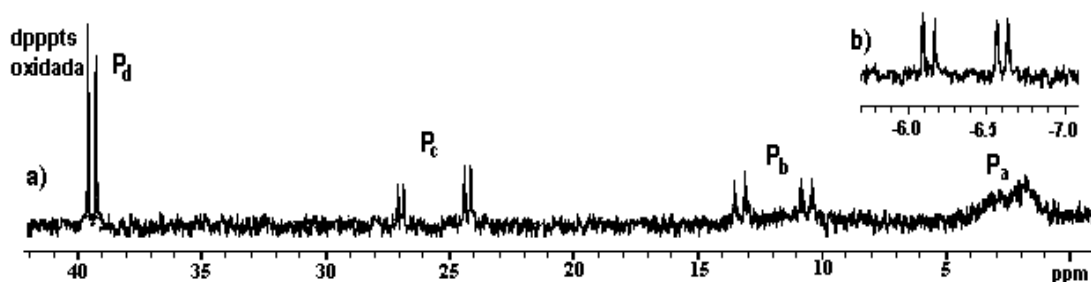


Figura 38

Estas señales se han asignado a la especie catiónica hidruro de Pd(II) (**21**) (figura 39) que contiene dos difosfinas unidas al centro metálico, una de forma bidentada y la otra de forma monodentada ya que tiene uno de los dos átomos de fósforo oxidado.

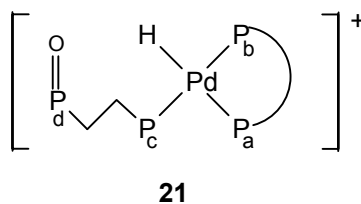


Figura 39

Especies hidruro de paladio con difosfinas quelato $[\text{PdH}(\text{L-L})\text{MeOH}]^+$ (L-L = 1,2-(CH_2PBU^t) $_2\text{C}_6\text{H}_4$), con una difosfina quelato y una monofosfina $[\text{PdH}(\text{L-L})\text{PR}_3]^+$ (L-L = bis(1,3-diisopropilfosfino)propano, R = Cy, Et) o con dos difosfinas, una coordinada de forma bidentada (L-L) y otra de forma monodentada (L), $[\text{PdH}(\text{L-L})\text{L}]^+$ (L = L-L = 1,2-(CH_2PBU^t) $_2\text{C}_6\text{H}_4$) han sido descritas en la bibliografía [116] y presentan valores de desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento parecidos a los de la especie (21). Esta especie podría ser la especie activa en la reacción de hidrocarboxilación de alquenos con sistemas de Pd / difosfinas sulfonadas.

Con el objetivo de confirmar la formación de este tipo de especies con difosfina quelato y difosfina coordinada de forma monodentada se pensó en preparar una disolución catalítica de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ con un equivalente de la difosfina dpppts y dos equivalentes de la monofosfina TPPTS en presencia del ácido trifluoracético en agua deuterada. En principio la difosfina se coordinaría como quelato, un equivalente de monofosfina ocuparía una posición de coordinación y el otro equivalente de TPPTS reduciría el Pd(II) a Pd(0).

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ de esta disolución (figura 40), además de los singletes correspondientes a la TPPTS oxidada y a la dpppts oxidada que aparecen a 34.5 ppm y 39.5 ppm respectivamente, se detectó la presencia de cinco grupos de señales que son: un triplete a δ 30.9 ppm con una constante de acoplamiento $^2J_{\text{P-P}}$ de 14.5 Hz, Un doblete a δ 29.2 ppm con una constante de acoplamiento $^2J_{\text{P-P}}$ de 14 Hz, un doblete a δ 26.0 ppm con una constante de acoplamiento $^2J_{\text{P-P}}$ de 377 Hz, otro doblete a δ 14.8 ppm con una constante de acoplamiento $^2J_{\text{P-P}}$ de 39 Hz y un doblete a δ 4.2 ppm con unas constantes de acoplamiento $^2J_{\text{P-P}}$ de 374 y 36 Hz.

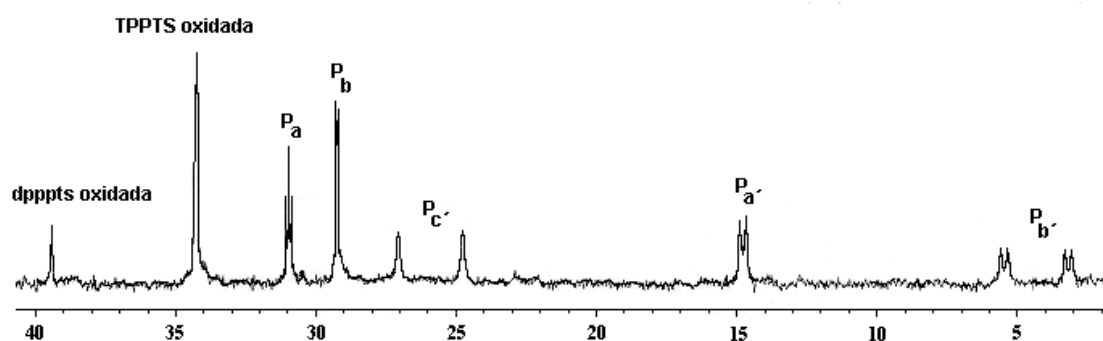


Figura 40

El triplete que apareció a δ 30.9 ppm junto con el doblete a δ 29.2 ppm se han atribuido a la especie catiónica **(22)** $[\text{Pd}(\text{TPPTS})_3\text{X}]^+$ ($\text{X}^- = \text{CF}_3\text{COO}^-$) (figura 41a), ya que una especie similar $[\text{Pd}(\text{TPPTS})_3\text{Cl}]^+$, descrita en la bibliografía [117], presenta valores de desplazamiento y constantes de acoplamiento similares a los obtenidos para la especie **(22)** ($\delta_{\text{P}} = 33.98$ ppm (t) y $\delta_{\text{P}} = 30.76$ ppm (d), $^2J_{\text{P-P}} = 14.6$ Hz). Los dos dobletes a $\delta_{\text{P}} 26$ ppm junto con el doble doblete detectado a $\delta_{\text{P}} 4.2$ ppm se han atribuido a la especie **(23)** $[\text{Pd}(\text{dpppts})(\text{TPPTS})\text{X}]^+$ (figura 41b), similar a la especie **(22)**, con una monofosfina y una difosfina coordinada como quelato. La presencia de esta especie **(23)** justifica la posibilidad de formación de especies tal como el hidruro **(21)** en las condiciones de reacción. Sin embargo, no se ha conseguido detectar ninguna señal de hidruro en el RMN de ^1H .

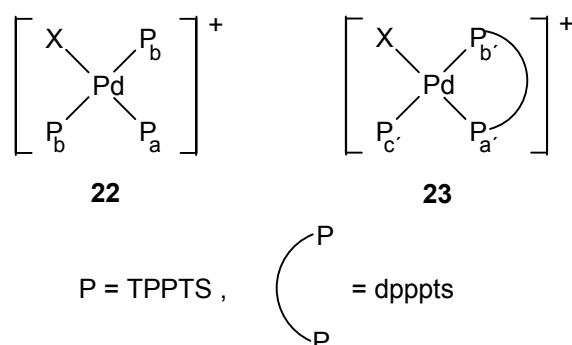


Figura 41

A partir de los resultados de este estudio de RMN se puede concluir que independientemente del pH del medio y de la relación P/Pd, el Pd(OAc)₂ con la dpppts producen mayoritariamente especies de Pd(0), probablemente por oxidación de la difosfina.

En condiciones de hidrocarboxilación el sistema Pd(OAc)₂/dpppts produce la formación de una especie catiónica H-Pd(II) 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. Desgraciadamente, otros intentos de identificar la evolución de esta especie hidruro no dieron resultados positivos por lo que no se abordó el estudio de las especies formadas con las difosfinas quirales.