

II.3.2 Identificación de las especies formadas en condiciones de hidroformilación con el sistema Rh/L₇ mediante RMN a presión

El sistema Rh/L₇ se ha tomado como modelo de reactividad de esta familia de ligandos. Para ello se ha realizado un estudio de RMN de ³¹P{¹H} y ¹H de soluciones en tolueno deuterado del complejo [Rh(μ-OMe)(COD)]₂ con el ligando L₇, con una relación L₇/Rh = 2 a presión de 5 atm (CO/H₂ : 1/1).

Puesto que los ensayos catalíticos se hicieron en tetrahidrofurano como disolvente y el estudio de RMN se planteó en tolueno, se realizó un ensayo catalítico comparativo en este disolvente. En este ensayo se obtuvo una conversión de 77% de estireno después de 8 horas de reacción, a 5 atm de CO/H₂ (1/1) y a temperatura ambiente, con una quimioselectividad casi total en los aldehidos, obteniéndose el aldehido ramificado como producto mayoritario (93%) con un exceso enantiomérico de 17% (*S*). Estos resultados son similares a los observados anteriormente en las mismas condiciones usando tetrahidrofurano como disolvente (ensayo 8, tabla 6) por lo que se procedió a utilizar tolueno.

En una primera parte del estudio de RMN, se han identificado las especies que se forman por reacción de [Rh(μ-OMe)(COD)]₂ con el ligando L₇ sin presión. En el espectro de RMN ³¹P {¹H} de la disolución de [Rh(μ-OMe)(COD)]₂ y L₇ (L₇/Rh = 2) se observaron dos dobletes con una relación de 91/9, además de los singletes correspondientes al ligando L₇ libre y al ligando oxidado a -20 y 28 ppm respectivamente. El doblete mayoritario con una constante de acoplamiento de 190.5 Hz se observó a un desplazamiento de 47.6 ppm mientras que el doblete minoritario con una constante de acoplamiento de 195 Hz apareció a un desplazamiento de 48.6 ppm. Los valores de desplazamientos químicos altos (~48 ppm) y las grandes constantes de acoplamiento (190 y 195 Hz) pueden indicar la formación de especies dinucleares del tipo [(L₇)Rh(μ-OMe)Rh(L₇)] (**22**) donde el ligando L₇ actúa de forma bidentada. En la bibliografía existen ejemplos de compuestos parecidos con difosfinas [105], [Rh(μ-Cl)(dppp)]₂ y [Rh(μ-Cl)(DIOP)]₂, que tienen unas constantes de acoplamiento del

mismo orden (184 y 191 Hz respectivamente). La presencia de los 2 dobletes puede corresponder a la formación de los dos isómeros (*cis*-**22**) y (*trans*-**22**) (figura 47).

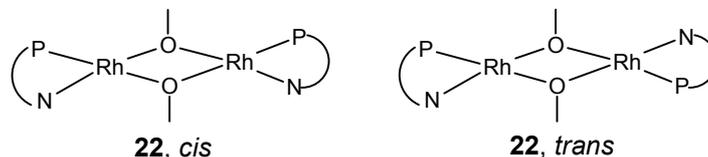


Figura 47

En una segunda parte, se introdujeron 5 atm de CO/H₂ (1/1) sobre la disolución de [Rh(μ-OMe)(COD)]₂/L₇ anterior y se llevó a cabo el estudio de RMN de ³¹P{¹H} y de ¹H. En el espectro de RMN de ³¹P{¹H} se detectó la presencia de 5 grupos de señales, además de la fosfina L₇ libre y de su óxido (Figura 48a) que son: un doblete a 28.7 ppm con una constante de acoplamiento ¹J_{P-Rh} = 113 Hz, otro doblete a un desplazamiento de 28.4 ppm con una constante de acoplamiento ¹J_{P-Rh} = 131 Hz, una señal de segundo orden a un desplazamiento de 20.6 ppm, un doble triplete a un desplazamiento de 17.6 ppm con unas constantes de acoplamiento ¹J_{P-Rh} = 130.7 Hz y ²J_{P-P} = 12.2 Hz y un doblete de dobletes a un desplazamiento de 15.3 ppm con unas constantes de acoplamiento ¹J_{P-Rh} = 152.1 Hz, ²J_{P-P} = 12.2 Hz y ²J_{P-P} = 8.5 Hz. En el espectro de RMN de ¹H y en la zona de los hidruros (figura 48b) se observó un doble triplete a un desplazamiento de -9.54 Hz con unas constantes de acoplamiento ²J_{H-P} = 15.2 Hz y ¹J_{H-Rh} = 6.7 Hz. Por comparación con los datos de desplazamiento y de constantes de acoplamiento de la especie [RhH(PEtPh)₂(CO)₂] publicados en la bibliografía [131] (doblete a δ_P = 31.2 ppm, ¹J_{P-Rh} = 131 Hz, doble triplete a δ_H = -9.3 ppm, ²J_{H-P} = 15 Hz y ¹J_{H-Rh} = 7 Hz), el segundo doblete que apareció a 28.4 ppm en el espectro de RMN de ³¹P{¹H} y el doble triplete en la zona de los hidruros del espectro de ¹H a -9.54 ppm se han atribuido a la especie pentacoordinada hidruro de rodio [RhH(P-L₇)₂(CO)₂] (**23**) con dos moléculas del ligando L₇ actuando de forma monodentada (figura 51).

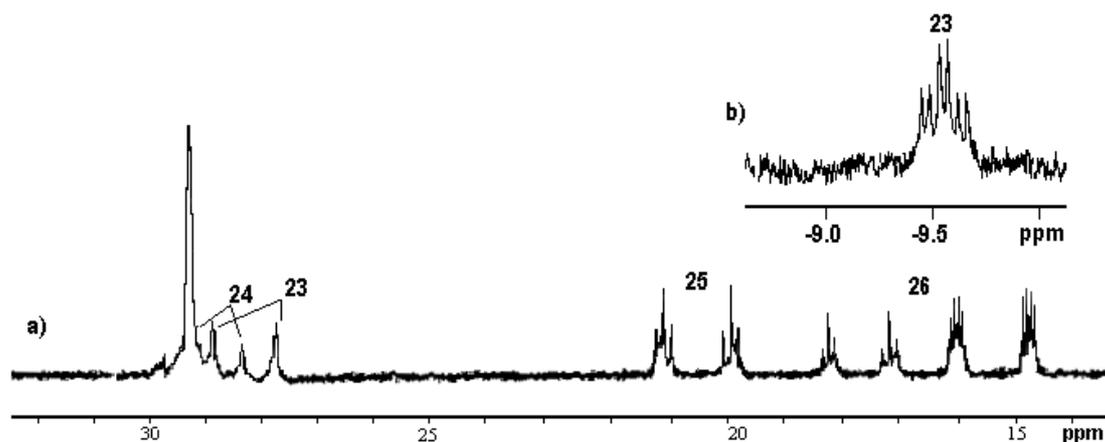


Figura 48

Para el doblete a δ 28.7 ppm (figura 48a) el valor de la constante de acoplamiento $^1J_{\text{P-Rh}} = 113$ Hz es un valor promedio de constantes de acoplamiento $J_{\text{Pax-Rh}}$ y $J_{\text{Pec-Rh}}$ característico de especies pentacoordinadas hidruro de rodio con una difosfina $[\text{RhH}(\text{P}-\text{P})(\text{CO})_2]$ donde los dos átomos de fósforo de la difosfina se intercambian entre las posiciones axial y ecuatorial [108]. La señal correspondiente al hidruro, sin embargo, no ha sido detectada a 5 atm de presión variando la temperatura en un rango de -60 a 60 °C.

Al aumentar la temperatura, no se detectó ningún cambio en los espectros de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ y de ^1H . Sin embargo, el hecho de bajar la temperatura a -60 °C condujo a un desplazamiento del doblete a 28.7 ppm hacia un valor de 33 ppm, lo que puede indicar la existencia de equilibrios entre el ligando libre y el ligando coordinado en la especie correspondiente a este doblete.

Al subir la presión a 30 atm (CO/H_2 : 1/1), una nueva señal (doble doblete a -9.04 ppm con unas constantes de acoplamiento $^2J_{\text{H-P}} = 88.2$ Hz y $^2J_{\text{H-Rh}} = 6.7$ Hz) apareció en el espectro de ^1H en la zona de los hidruros (figura 49b), en el espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (figura 49a) en lugar del doblete que se detectaba a 27.8 ppm un nuevo doblete se detectó a 30.8 ppm con la misma constante de acoplamiento $^1J_{\text{P-Rh}} = 113$ Hz. La resolución del hidruro como un doble doblete indica la presencia únicamente de un

átomo de fósforo en esta especie probablemente en posición *trans* al hidruro teniendo en cuenta que el valor de la constante de acoplamiento ($^2J_{\text{H-P}} = 88.2$ Hz) es alto. Sin embargo, el valor de la constante de acoplamiento $^1J_{\text{P-Rh}}$ (113 Hz) indica que el átomo de fósforo se está intercambiando entre dos posiciones axial e ecuatorial. A partir de todos estos datos, el doblete a 30.8 ppm (en el espectro de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$) con la constante de acoplamiento $^1J_{\text{P-Rh}} = 113$ Hz y el doblete a -9.04 ppm (en el espectro de ^1H) se han atribuido a la especie pentacoordinada hidruro rodio $[\text{RhH}(\text{P}, \text{N-L}_7)(\text{CO})_2]$ (**24a**) (figura 51) con el ligando L_7 actuando como un ligando bidentado y intercambiando los átomos de fósforo y nitrógeno entre las posiciones axial e ecuatorial. No obstante, tampoco se puede descartar la especie pentacoordinada, hidruro de rodio con un ligando L_7 actuando de forma monodentada y con tres moléculas de monóxido de carbono, $[\text{RhH}(\text{P-L}_7)(\text{CO})_3]$ (**24b**) (figura 51) ya que el hidruro de esta especie apareció únicamente a presiones elevadas de CO/H_2 .

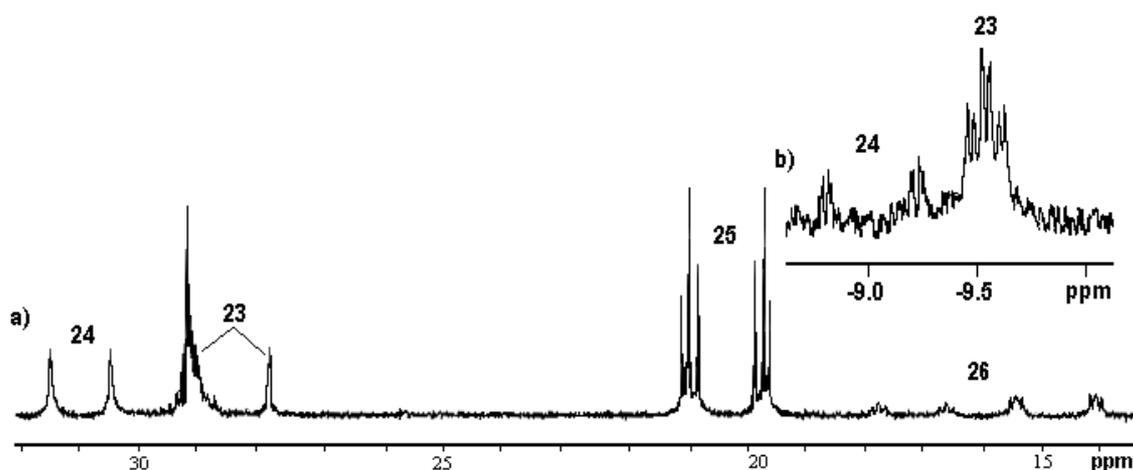


Figura 49

La señal de segundo orden que se detectó a un desplazamiento de 20.6 ppm se ha atribuido a una especie dimérica de $\text{Rh}(0)$ con un átomo de fósforo por átomo de rodio. Existen dos posibilidades para este tipo de especies: la especie $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{P}, \text{N-L}_7)]_2$ (**25a**) (figura 51) donde el ligando L_7 actúa de manera bidentada o la especie $[\text{Rh}(\text{CO})_3(\text{P-L}_7)]_2$ (**25b**) (figura 51) que tiene 2 átomos más de CO y donde el ligando

L_7 actúa de forma monodentada. Probablemente se trata de la segunda especie ya que la señal a 20.6 ppm crece en presencia de una presión grande de CO/H_2 (30 atm). El espectro simulado de esta especie se presenta junto al espectro real en la figura 50.

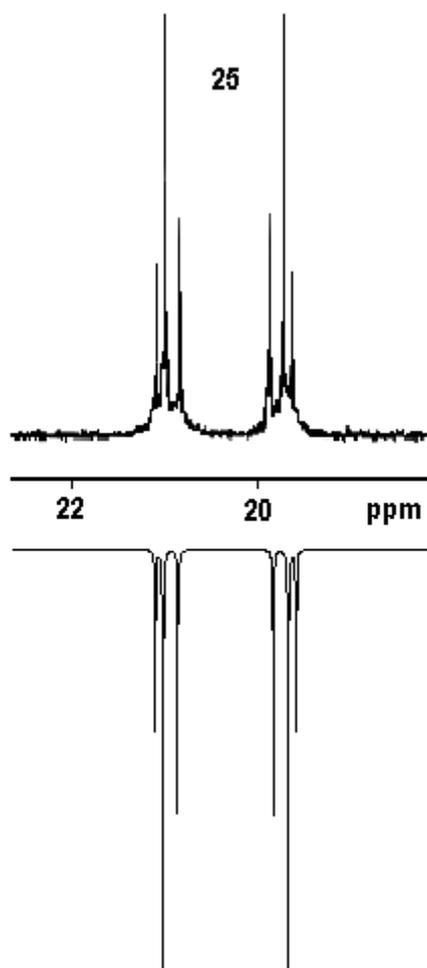


Figura 50

Los dos señales a 17.6 ppm y 15.3 ppm, con una relación 1/2, se han atribuido a la especie dimérica de Rh(0) $[(P-L_7)_2(CO)Rh(\mu-CO)_2Rh(CO)_2(P-L_7)]$ (**26a**) donde las tres moléculas del ligando L_7 actúan de forma monodentada (figura 51). Tanto los desplazamientos químicos como las constantes de acoplamiento son similares a los descritos en la bibliografía para la especie análoga $[(PEtPh_2)_2(CO)Rh(\mu-CO)_2Rh(CO)_2(PEtPh_2)]$ [131] (doble triplete a 20.3 ppm con unas constantes de

acoplamiento $^1J_{\text{P-Rh}} = 135 \text{ Hz}$ y $^2J_{\text{P-P}} = 12 \text{ Hz}$ y doble triplete a 16.4 ppm con unas constantes de acoplamiento $^1J_{\text{P-Rh}} = 152 \text{ Hz}$ y $^2J_{\text{P-P}} = 8 \text{ Hz}$). Sin embargo, tampoco se puede descartar la especie $[(\text{P-L}_7)_2(\text{CO})\text{Rh}(\mu\text{-CO})_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{P}, \text{N-L}_7)]$ (**26b**) (figura 51) con una molécula de monóxido de carbono menos ya que una de las moléculas del ligando L_7 actúa como un ligando bidentado.

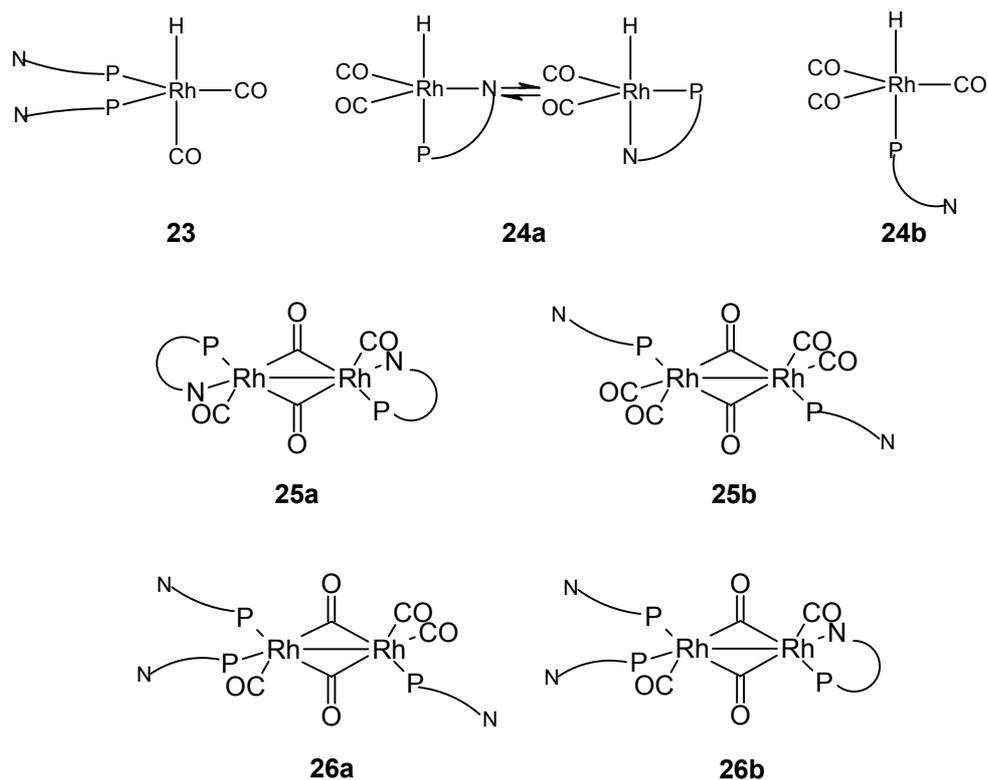


Figura 51

Los datos de desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento para las especies **23**, **24**, **25** y **26** están recogidos en la tabla 9.

Tabla 9. Datos de desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento de las especies **23**, **24**, **25** y **26** formadas $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$ con el ligando L_7 bajo 5atm ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$).^a

Especie	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ δ ppm (J (Hz))	^1H δ ppm (J (Hz))
(23)	28.4, d($^1J_{\text{P-Rh}} = 131$)	-9.54, dt($^2J_{\text{H-P}} = 15.2$, $^1J_{\text{H-Rh}} = 6.7$)
(24) ^b	30.8, d($^1J_{\text{P-Rh}} = 113$)	-9.04, dd($^2J_{\text{H-P}} = 88.2$, $^1J_{\text{H-Rh}} = 6.7$)
(25) ^c	20.6 ($^1J_{\text{P-Rh}} = 140.2$, $^3J_{\text{P-P}} = 26.6$, $^2J_{\text{P-Rh}} = 5.6$)	-
(26)	17.6 ppm, dt ($^1J_{\text{P-Rh}} = 130.7$, $^3J_{\text{P-P}} = 12.2$) 15.3 ppm, ddd ($^1J_{\text{P-Rh}} = 152.1$, $^3J_{\text{P-P}} = 12.2$, $^2J_{\text{P-Rh}} = 8.5$)	-

^a d: doblete, dd: doble doblete, dt: doble triplete, ddd: doble doblete desdoblado, ^b obtenido a 30 atm de CO/H_2 , ^c datos obtenidos por simulación de un sistema AA'XX'.

En resumen, los estudios espectroscópicos *in situ* han permitido concluir que en condiciones de hidroformilación con el sistema catalítico Rh/L_7 , se forman diferentes especies activas con el ligando coordinado de forma monodentada $[\text{RhH}(\text{P-L}_7)_2(\text{CO})_2]$ (**23**) y también se observan señales que se podrían atribuir a la especie bidentada $[\text{RhH}(\text{P,N-L}_7)(\text{CO})_2]$ (**24**) aunque no se puede descartar la posibilidad de que se trate de la especie tricarbónica $[\text{RhH}(\text{P-L}_7)(\text{CO})_3]$. Probablemente las especies monodentadas sean las responsables de los bajos excesos enantioméricos obtenidos. La diferente disposición de los sustituyentes de la amina en función del ligando podría ser la causa de las diferentes configuraciones del aldehído ramificado observadas con cada ligando. La presencia de mezclas de productos ha impedido que se abordara este problema.