

Técnicas de laboratorio

Las reacciones de preparación de productos inestables al aire se ha realizado bajo atmósfera de nitrógeno utilizando la técnica schlenk en línea de vacío/nitrógeno. Los disolventes empleados han sido destilados según procedimientos adecuados y desoxigenados por borbotado de nitrógeno antes de su uso.

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear

Los espectros de resonancia magnética nuclear se han realizado con dos aparatos, un aparato Varian Gemini 300 MHz y otro aparato 400 MHz (^1H , ^{13}C , ^{31}P). Los datos de desplazamiento químico se dan en partes por millón respecto al TMS como referencia interna para los espectros de ^1H y respecto al disolvente para los espectros de ^{13}C . Para los espectros de ^{31}P los desplazamientos se dan respecto a H_3PO_4 como referencia externa.

Microanálisis

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno y azufre se han realizado en un aparato Perkin-Elmer 240 B en la unidad de análisis del Servicio de Recursos Científicos de la Universidad Rovira i Virgili. Para las difosfinas sulfonadas los análisis de fósforo se han realizado por la técnica de plasma de inducción acoplado (ICP) en un aparato multicanal Thermo Jarell-Ash model 61E Polyscan, en condiciones estándares, en la unidad del Servicio Científico-Técnico de la Universidad de Barcelona.

Polarimetría

Para determinar los valores de los ángulos de desviación óptica de los diferentes productos quirales se ha utilizado un aparato Perkin Elmer 241 con una celda de 1 dm de longitud y una lámpara de sodio.

Espectrometría de masas F.A.B

Los espectros F.A.B de los complejos $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{BDSP}(\text{R}))]\text{BF}_4$ han sido registrados con un equipo Fisons V6-Quattro en la universidad de Barcelona.

Difracción de rayos X

La estructura cristalina del compuesto $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{BDSP}(\text{Pr}))]\text{BF}_4$ fue determinada por el Dr. Miguel Angel Muñoz en los laboratorios del Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (Cuernavaca, México).

pH-metría

La medida de los valores de pH de las diferentes disoluciones se ha realizado con un aparato micropH 2001 CRISON. Este pH-metro esta controlado internamente por un micro procesador y se calibra antes de su uso con unas disoluciones tampón de pH 7.02 y 4.00.

Cromatografía de gases

La técnica utilizada para la identificación de los compuestos resultantes de las reacciones de hidroformilación, hidrocarboxilación e hidrogenación de los diferentes sustratos ha sido la cromatografía de gases.

Se ha utilizado un cromatógrafo Hewlet-Packard 5890 A con un integrador-calculador de la misma marca. Las columnas utilizadas han sido una Ultra-2 con 5% de difenilmetil silicona y 95% de dimetil silicona de 25 m con un diámetro interno de 0.2 mm y grosor de película de 0.33 μm para la determinación de los porcentajes de conversión en aldehidos y ácidos, y una columna quiral FS-CYCLODEX β -I/P de 50 m X 0.25 mm para la separación de los enantiómeros de los ácidos ramificados y la

determinación de los excesos enantioméricos de las reacciones de hidroformilación y hidrocarboxilación asimétricas. Para la reacción de hidrogenación se ha utilizado una columna quiral L- CHIRASIL-VAL de 50m X 0.25 mm tanto para la determinación de las conversiones como para la separación de los enantiómeros y la determinación de los excesos enantioméricos.

En todos los casos se ha utilizado el método de inyección split y la identificación de las señales de los diferentes cromatogramas se ha hecho por comparación con las muestras comerciales y datos de la bibliografía.

Ensayos catalíticos y experimentos de RMN bajo presión

Ensayos catalíticos

En el laboratorio de nuestro grupo, se dispone de las instalaciones adecuadas para realizar reacciones bajo presión con monóxido de carbono, hidrógeno o mezclas de ambos gases. Para las reacciones de hidroformilación y hidrocarboxilación se usó un reactor BERGHOF de 125 cm³ de volumen con una capacidad de hasta 100 atm de presión que contiene dos entradas (de gases y de líquidos), un vaso interior de teflon y un núcleo magnético para la agitación. El sistema de calefacción para este reactor se realiza con una manta eléctrica.

Las reacciones de hidrogenación a presión atmosférica se llevaron a cabo en un matraz especial con un cuello largo conectado a la línea de gas y una salida lateral tapada con un septum que se usa como entrada de líquidos y para sacar muestras. En este caso, la agitación se llevó a cabo con un brazo agitador mecánico externo.

En un procedimiento estándar para la preparación de un ensayo catalítico de hidroformilación o de hidrocarboxilación, se realizan las etapas siguientes:

- Se elimina el aire que contiene el reactor mediante purgas vacío/gas, se repiten las purgas tres veces y se deja el sistema bajo vacío.
- Se introduce la disolución catalítica, previamente preparada bajo nitrógeno, por succión a través de la entrada de líquidos del reactor mediante una jeringa.
- Se presuriza el reactor con el gas (hidrógeno/monóxido de carbono en la hidroformilación y monóxido de carbono solo en la hidrocarboxilación) hasta una presión de aproximadamente el 80% de la presión total deseada ya que al calentar tiene lugar un aumento de presión.
- Se conecta el sistema de calentamiento y se deja estabilizar hasta que la presión del reactor se mantenga constante.
- Se conecta la agitación y se marca el tiempo de inicio de reacción.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción se enfría el reactor, se despresuriza y se procede al análisis de la disolución. En el caso donde la fase catalítica se reutiliza, la disolución del reactor se traspasa, bajo atmósfera de nitrógeno, a un schlenk previamente purgado, se separan las dos fases, se añade de nuevo el sustrato a la fase catalítica y se realiza un nuevo ensayo catalítico.

Para realizar los ensayos catalíticos de la reacción de hidrogenación, el procedimiento seguido es el siguiente:

- Se purga tres veces el matraz de reacción (vacío/hidrógeno).
- Se introduce la disolución catalítica, previamente preparada bajo nitrógeno, a través la entrada de líquidos al sistema bajo hidrógeno.
- Finalmente se conecta la agitación y se marca el tiempo de inicio de reacción.

Experimentos de RMN bajo presión

Los experimentos de RMN a presión se realizaron en un tubo de zafiro de 1 cm de diámetro con un cabezal de titanio para soportar presiones de hasta 100 atm [144] con una conexión a la línea de presión.

El procedimiento seguido para preparar un experimento de RMN a presión se describe a continuación:

- El tubo de RMN a presión abierto, se introduce en un schlenk conectado a la línea de vacío y se purga tres veces(vacío/nitrógeno).
- Bajo atmósfera de nitrógeno, se introduce la disolución catalítica, se cierra el tubo de RMN, se conecta a la línea de gas y se introduce la presión.
- Se agita el tubo en el agitador mecánico a brazo externo en la temperatura y durante el tiempo indicados.

Hidroformilación de estireno y de sus derivados con sistemas acuosos de Rh/difosfina tetrasulfonada

Ensayos catalíticos

Para la hidroformilación catalítica de estireno y de sus derivados **1a-c** se han utilizado sistemas catalíticos formados *in situ* basados en el complejo neutro $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$, sintetizado a partir del producto comercial $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ según el método descrito en la bibliografía [145], y las difosfinas tetrasulfonadas dpppts, dppbts, (*S,S*) BDPPTS y (*R,R*) CBDTS sintetizadas a partir de las correspondientes difosfinas comerciales dppp, dppb, (*S,S*) BDPP y (*R,R*) CBD, respectivamente, según el método descrito en la bibliografía [21].

El procedimiento experimental seguido para la preparación de las disoluciones catalíticas es el siguiente:

En un matraz con llave lateral previamente purgado y bajo atmósfera de nitrógeno se introduce el complejo de rodio (0.015 mmol), los disolventes desoxigenados (3 ml de H_2O y 3 ml de MeOH), el ligando ($\text{P/Rh} = 4$) y se deja todo en agitación hasta disolución total (aproximadamente una hora). A continuación se realiza el ajuste de pH por adición de unas pequeñas cantidades de unas disoluciones desoxigenadas de H_2SO_4 (0.25M) y NaOH (0.25M). En el último momento se añade el sustrato (sustrato/Rh = 500) y se introduce todo en el reactor. Se presuriza con 14 atm de una mezcla CO/H_2 (1/1) y se calienta el reactor a la temperatura adecuada (30, 65 o 80 °C). Una vez estabilizada la temperatura se enciende la agitación.

Transcurrido el tiempo de reacción se extraen los productos con éter dietílico (3 x 15 ml) y se seca la fase orgánica con sulfato de magnesio anhidro. Los porcentajes de conversión en aldehidos y las selectividades en cada uno de los isómeros formados se han determinado por análisis de la fase orgánica mediante cromatografía de gases. La determinación de los excesos enantioméricos se llevó a cabo por análisis, mediante

cromatografía de gases, de los ácidos 2-fenilpropanoicos obtenidos por oxidación de los aldehidos correspondientes según el método descrito en la bibliografía [146].

Experimentos de RMN bajo presión de CO/H₂

En el tubo de zafiro se introduce, bajo atmósfera de nitrógeno, una disolución de [Rh(μ -OMe)(COD)]₂ (0.02 mmoles) y la difosfina tetrasulfonada dpppts (0.08 mmoles) en 2 y 0.2 ml de metanol deuterado y agua deuterada respectivamente (previamente desoxigenados). Se presuriza con 14 atm de CO/H₂ (1/1), después de 24 horas en agitación a una temperatura de 60 °C se realizaron los espectros a diferentes temperaturas.

Hidroformilación de 1-octeno con sistemas perfluorados de Rh/fosfina perfluorada

Ensayos catalíticos

La hidroformilación catalítica de 1-octeno (**1d**) se ha llevado a cabo con el sistema catalítico formado *in situ* por reacción del precursor de catalizador comercial $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ (acac = acetilacetato) con la monofosfina perfluorada $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-O}(\text{CH}_2)(\text{C}_7\text{F}_{15}))_3$. El procedimiento experimental seguido para la preparación de las disoluciones catalíticas es el siguiente:

En dos matraces con llave lateral previamente purgados y bajo atmósfera de nitrógeno se introducen por separado una disolución del complejo de rodio (0.019 mmol) en 7.5 ml de tolueno desoxigenado y la fosfina perfluorada (P/Rh = 5) en 12 ml de disolvente perfluorado desoxigenado ($\text{C}_6\text{F}_{11}\text{CF}_3$ o C_8F_{18}) que se calienta hasta una temperatura de 50 °C. Una vez disueltos, se traspasa la disolución del complejo sobre la disolución del ligando bajo atmósfera de nitrógeno y se deja todo en agitación a 50 °C durante una hora. A continuación se añade 1-octeno (octeno/Rh = 500, 2000) y se introduce toda la disolución dentro del reactor. Se presuriza con 40 atm de CO/H_2 (1/1) y se calienta el reactor hasta 80 °C. Una vez estabilizada la temperatura se conecta la agitación.

Transcurrido el tiempo de reacción y después de enfriar el reactor y despresurizarlo, se extrae la disolución bajo nitrógeno y se pone en un schlenk previamente purgado. Después de separar las dos fases (a 0 °C o 50 °C), la fase perfluorada se lava varias veces con tolueno desoxigenado y luego se le añade 1-octeno disuelto en tolueno desoxigenado y se realiza otro ensayo. La fase de tolueno se analiza mediante cromatografía de gases y se determinan los porcentajes de conversión y selectividad.

Experimentos de RMN bajo presión de CO/H₂

Se prepara una disolución de [Rh(acac)(CO)₂] (0.04 mmoles) y la monofosfina perfluorada (P/Rh = 5) en 2 ml de CF₃C₆F₁₁ desoxigenado y se calienta a 50 °C hasta una total disolución. A continuación, la disolución se introduce bajo atmósfera de nitrógeno en el tubo de zafiro y se presuriza con 40 atm de CO/H₂ (1/1), después de una noche en agitación a temperatura ambiente se realizaron los espectros a diferentes temperaturas.

Hidrocarboxilación de estireno y de sus derivados con sistemas acuosos de Pd/difosfinas tetrasulfonadas

Ensayos catalíticos

La hidrocarboxilación catalítica de estireno y de sus derivados (**1a-c**) se ha realizado con sistemas catalíticos formados *in situ* por reacción del precursor de catalizador comercial Pd(OAc)₂ con las difosfinas tetrasulfonadas dpppts, dppbts, (*S,S*) BDPPTS y (*R,R*) CBDTS. El procedimiento experimental seguido para la preparación de las disoluciones catalíticas es el siguiente:

En un matraz con llave lateral previamente purgado y bajo atmósfera de nitrógeno se prepara una disolución de Pd(OAc)₂ (0.04 mmol) con la difosfina tetrasulfonada (P/Pd = 4) en 10 ml de agua desoxigenada y se deja todo en agitación hasta disolución total. A continuación se realiza el ajuste de pH por adición de unas pequeñas cantidades de una solución desoxigenada de H₂SO₄ (0.25M) (en el caso de los ensayos hechos a pH ácido). En el último momento se añade el sustrato (sustrato/Pd = 62.5) y se introduce todo en el reactor. Se presuriza con 20 atm de CO y se calienta hasta la temperatura deseada (100 o 120 °C). Una vez estabilizada la temperatura, se conecta la agitación.

Transcurrido el tiempo de reacción, se extrae la disolución del reactor bajo nitrógeno, se extraen los productos con éter dietílico desoxigenado (3 x 15 ml) y se seca la fase orgánica con sulfato de magnesio anhidro. A la fase acuosa se le añade de nuevo el sustrato y se realiza un nuevo ensayo catalítico.

Los porcentajes de conversión en ácidos, las selectividades en cada uno de los isómeros formados y los excesos enantioméricos (en caso de uso de ligandos quirales) se han determinado por análisis de la fase orgánica mediante cromatografía de gases.

Experimentos de RMN bajo presión de CO

Se prepara una disolución de Pd(OAc)₂ (0.033 mmoles) con la difosfina tetrasulfonada dpppts (P/Rh = 4) en 2.5 ml de agua deuterada desoxigenada. A continuación se le añade 0.5 ml de CF₃COOH (99%) desoxigenado y se introduce todo en el tubo de zafiro bajo atmósfera inerte. Se presuriza con 16 atm de CO, y después de 7 horas en agitación a temperatura ambiente se realizaron los espectros a diferentes temperaturas.

Hidrocarboxilación de estireno con sistemas acuosos de Pd/ligandos tipo guanidino

En la hidrocarboxilación catalítica de estireno (**1a**) se han utilizado sistemas catalíticos formados *in situ* por reacción del precursor de catalizador comercial Pd(OAc)₂ con las monofosfinas tipo guanidino **L**₂ (Trihidrocloruro de tris(3-(*N,N*-dimetilguanidino)fenil)fosfina) y **L**₃ (Guanidinopropildifenilfosfina). El procedimiento experimental seguido para la preparación de las disoluciones catalíticas es el siguiente:

En un matraz con llave lateral previamente purgado y bajo atmósfera de nitrógeno se prepara una disolución de Pd(OAc)₂ (0.04 mmol) con la monofosfina tipo guanidino (P/Pd = 4 o 6) en 10 ml de agua desoxigenada y se deja todo en agitación hasta disolución total. A continuación se realiza el ajuste de pH por adición de unas pequeñas cantidades de una disolución desoxigenada de H₂SO₄ (0.25M) o NaOH (0.25M) (dependiendo del pH deseado) y en el último momento se añade el estireno (substrato/Rh = 100) y se introduce todo en el reactor. Se presuriza con CO (20 o 75 atm) y se calienta hasta la temperatura deseada (80 o 100 °C). Una vez estabilizada la temperatura, se conecta la agitación.

Transcurrido el tiempo de reacción, se saca la disolución del reactor, se extraen los productos con éter dietílico (3 x 15 ml) y se seca la fase orgánica con sulfato de magnesio anhidro. Los porcentajes de conversión en ácidos y las selectividades en cada uno de los isómeros formados se han determinado por análisis de la fase orgánica mediante cromatografía de gases.

Hidroformilación de alquenos con sistemas homogéneos de Rh/ligandos P,N derivados de la DIOP

En la hidroformilación catalítica de los substratos **1a-d** se han utilizado sistemas catalíticos formados *in situ* por reacción del complejo neutro $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$ con los ligandos P,N-dadores derivados de la DIOP (**L₄**, **L₅**, **L₆** y **L₇**). El procedimiento experimental seguido para la preparación de las disoluciones catalíticas es el siguiente:

En un matraz con llave lateral previamente purgado y bajo atmósfera de nitrógeno se prepara una disolución de $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$ (0.05 mmol) con el ligando (ligando/Rh = 1.1, 2 o 4) en 7.5 ml de tetrahidrofurano desoxigenado. A continuación se añade el substrato (substrato/Rh = 100) y se introduce toda la disolución dentro del reactor. Se presuriza con una mezcla de CO/H₂ (5, 20 o 30 atm) con una relación (1/1 o 1/4) y se calienta el reactor hasta la temperatura deseada (25, 50 o 65 °C). Una vez estabilizada la temperatura se conecta la agitación.

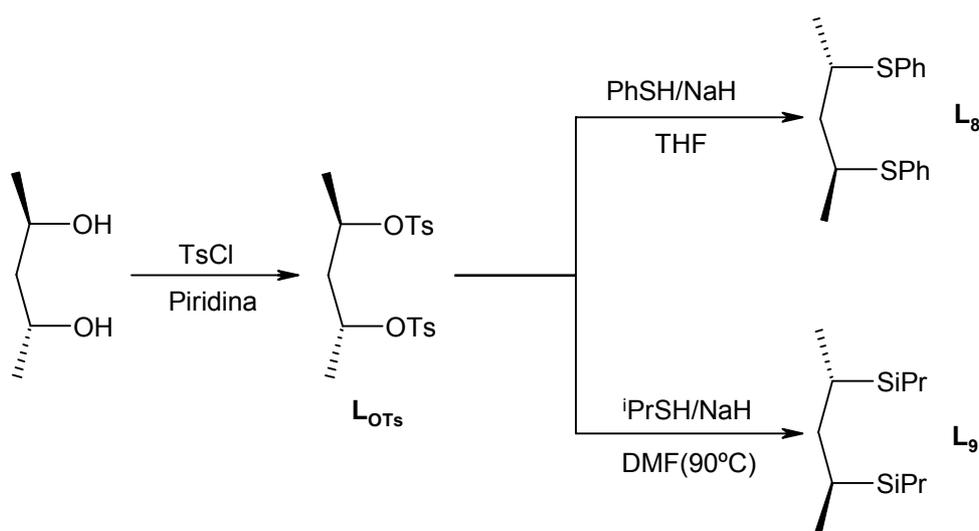
Transcurrido el tiempo de reacción, se analiza la disolución final mediante cromatografía de gases y se determinan los porcentajes de conversión en aldehídos y las selectividades en cada uno de los isómeros formados. La determinación de los excesos enantioméricos se llevó a cabo por análisis, mediante cromatografía de gases, de los ácidos obtenidos por oxidación de los aldehídos correspondientes según el método descrito en la bibliografía [146].

Experimentos de RMN bajo presión de CO/H₂

Se prepara una disolución de $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$ (0.048 mmoles) y el ligando (**L₇**) (**L₇**/Rh = 2) en 2 ml de tolueno deuterado y desoxigenado. A continuación, la disolución se introduce bajo atmósfera de nitrógeno en el tubo de zafiro y se presuriza con 5 atm de CO/H₂ (1/1), después de una noche en agitación a temperatura ambiente se realizaron los espectros a diferentes temperaturas.

Síntesis de los ligandos ditióéteres (*S,S*) BDSP(R) (R = Ph, *i*Pr)

El camino sintético seguido para la preparación de los ligandos ditióéteres, (*S,S*)-2,4-ditiofenil-propano (BDSP(Ph)) y (*S,S*)-2,4-ditioisopropil-propano (BDSP(*i*Pr)) se presenta en el esquema 23:



Esquema 23

Síntesis de (*2R,4R*)-2,4-ditosilato-pentano (L_{OTS})

La síntesis de (*R,R*)-2,4-ditosilato-propano (L_{OTS}), se llevo a cabo según el método descrito en la bibliografía [138].

Síntesis de (*2S,4S*)-2,4-ditiofenil-pentano (L_8)

Bajo atmósfera de nitrógeno, se prepara una suspensión de 0,14 g de NaH en parafina (lavada varias veces con hexano) en 2 ml de tetrahidrofurano anhidro. Por otra parte se prepara una disolución bajo atmósfera de nitrógeno de 0,16 ml (1,17 mmol) de

PhSH en 2 ml de tetrahidrofurano anhidro, la cual se añade sobre la suspensión anteriormente preparada, y se deja en agitación durante una hora.

Posteriormente se añaden 0.23 g del intermedio tosilato **L_{OTs}** disueltos en 2.5 ml de tetrahidrofurano anhidro y se mantiene en agitación bajo atmósfera de nitrógeno. La reacción se sigue por cromatografía en capa fina (eluyente acetato de etilo / hexano, en relación 1/3) que indica que la reacción ha finalizado al cabo de 5 horas. Se evapora el tetrahidrofurano, se añade agua y se extrae con diclorometano. La fase orgánica se seca con sulfato de magnesio anhidro y el disolvente se elimina al rotavapor. El producto se purifica por cromatografía 'flash' en columna de sílica gel utilizando el sistema acetato de etilo/hexano en relación 1/200. Se recuperan 0.096 g del producto puro **L₉** (60% de rendimiento) en forma de aceite incoloro.

Análisis elemental (% experimental(% teórico)): C 70.33% (70.83%), H 7.40% (6.94%), S 21.46% (22.22%).

¹H RMN (300MHz, CDCl₃), δ(ppm): 7.2-7.5(m, 10 H, 2-C₆H₅); 3.52(sextu, 2 H, 2CH₂, J_{H-H} = 5.1Hz); 1.73(t, 2 H, CH₂, J_{H-H} = 5.1Hz); 1.29(d, 6 H, 2CH₃, J_{H-H} = 5 Hz).

¹³C RMN (74,5MHz, CDCl₃), δ(ppm): 134.72(2 C, C=(Ph)); 132.8, 129.03, 127.2(10 C, CH=(Ph)); 43.90(2 C, CH); 41.88(1 C, CH₂); 22.22(2 C, CH₃).

BDPS-Ph[α]_D²³ = -70.31.

Síntesis de (2S,4S)-2,4-(ditio-2-propil)-pentano (**L₉**)

Bajo atmósfera de nitrógeno, se prepara una suspensión de 0.15 g de NaH en parafina (lavada varias veces con hexano) en 2.25 ml de dimetilformamida anhidra. Por otra parte se prepara una disolución bajo atmósfera de nitrógeno de 0.16 ml de (1.7 mmol) de ¹PrSH en 0.16 ml de dimetilformamida anhidra, la cual se añade sobre la suspensión anteriormente preparada, y se deja en agitación durante una hora a temperatura ambiente.

Posteriormente se enfría la mezcla a 0°C y se le añaden 0.25 g del intermedio tosilato **L_{OTs}** disueltos en 2.75 ml dimetilformamida anhidra, se deja subir la

temperatura hasta llegar a temperatura ambiente y luego se calienta la mezcla a 90°C. La reacción se sigue por cromatografía en capa fina (eluyente acetato de etilo/hexano en relación 1/3) que indica que la relación ha finalizado al cabo de 12 horas. Se añade 150 ml de agua y se extrae el producto con diclorometano (3x50 ml). La fase orgánica se lava con agua y se seca con sulfato de magnesio anhidro y el disolvente se elimina en el rotavapor. El producto se purifica por cromatografía 'flash' en columna de sílica gel utilizando el sistema acetato de etilo / hexano en relación 1 / 75. Se recuperan 0.07g del producto puro (57% de rendimiento) en forma de aceite incoloro.

Análisis elemental (% experimental(%teórico)): C 60.2% (60.0%), H 12.7% (12.9%), S 26.42% (26%).

^1H RMN (300MHz, CDCl_3), δ (ppm): 2.9-3.1(m, 4 H, $2*\underline{\text{CH}}$ + $2\underline{\text{CH}}(\text{iPr})$); 1.6(t, 2 H, $\underline{\text{CH}}_2$, $J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz); 1.2-1.4(m, 18 H, $2\underline{\text{CH}}_3$ + $4\underline{\text{CH}}_3(\text{iPr})$).

^{13}C .RMN(74,5MHz, CDCl_3), δ (ppm): 45.25(2 C, $\underline{\text{CH}}$); 36.87(1 C, $\underline{\text{CH}}_2$); 33.98(2 C, $\underline{\text{CH}}$), 24.10(2 C, $\underline{\text{CH}}_3$); 24.06(2 C, $\underline{\text{CH}}_3$); 22.91(2 C, $\underline{\text{CH}}_3$).

$\text{BDPS-iPr}[\alpha]_{\text{D}}^{23} = 6.77$.

Síntesis de los complejos [Ir(COD)(BDSP(R))]BF₄ (R = Ph, ⁱPr)

La síntesis de los complejos [Ir(COD)(BDSP(R))]BF₄ (R = Ph, ⁱPr) se llevó a cabo por reacción del complejo [Ir(COD)₂]BF₄, sintetizado según el método descrito en la bibliografía [147], con el ligando BDSP(R).

Síntesis del complejo [Ir(COD)(BDPS(Ph))]BF₄

Bajo atmósfera de nitrógeno, a una disolución de 40.0 mg (0.08 mmol) de [Ir(COD)₂]BF₄ disuelto en la mínima cantidad de diclorometano anhidro y desoxigenado se añaden 34.6 mg (0.12 mmol) de BDPS-Ph y se deja 30 minutos en agitación. Se observa un cambio de color de la disolución de marrón-rojizo a amarillo-naranja. Por adición de éter dietílico frío, anhidro y desoxigenado, precipita un sólido amarillo. El producto se concentra, se lava con éter dietílico frío varias veces, y se seca a vacío. Se obtienen 26.2 mg de [Ir(COD)(BDPS-Ph)]BF₄ (48 % rendimiento). El producto obtenido es un sólido de color amarillo.

Análisis elemental (% experimental(%teórico)): C 41.30% (41.43%), H 4.70% (4.74%), S 8.04% (8.47%).

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7.4-7.9 (m, 10 H, 2 -C₆H₅); 3.8-4.2 (m, 6 H, 2 CH + 4 CH=(olefi del COD)); 2.4 (t, 2 H, CH₂, J_{H-H} = 5.1Hz); 2.28 (m, 4 H(COD)); 1.8 (m, 4 H(COD)); 1.48 (d, 6 H, 2 CH₃, J_{H-H} = 6.3Hz).

¹³C RMN (74,5 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 134.8 (2 C, C=(Ph)); 133.68, 131.78, 138.38 (10 C, CH=(Ph)); 79.06 (2 C, C olefi del COD); 78.52 (2 C, C olefi del COD), 44.17 (2 C, 2 CH(ligando)); 38.83 (1 C, CH₂(ligando)); 31.58 (2 C, 2 CH₂(COD)); 30.75 (2 C, 2 CH₂(COD)); 20.57 (2 C, 2 CH₃(ligando)).

Espectrometría FAB, m/z = 588 [M-BF₄]⁺

Síntesis del complejo [Ir(COD)(BDSP(ⁱPr))]BF₄

A una disolución, bajo atmósfera de nitrógeno, de 40.0 mg (0.08 mmol) de [Ir(COD)₂]BF₄ disueltos en la mínima cantidad de diclorometano anhidro y desoxigenado se añaden 26.4 mg (0.12 mmol) de BDPS-*i*Pr y se deja 30 minutos en agitación. Se observa un cambio de color de la disolución de marrón-rojizo a amarillo-naranja. Por adición de éter dietílico frío, anhidro y desoxigenado, precipita un sólido naranja. El producto se concentra, se lava con éter dietílico frío varias veces, y se seca a vacío. Se obtienen 27 mg de [Ir(COD)(BDPS-Ph)]BF₄ (55% de rendimiento). El producto obtenido es un sólido de color naranja.

Análisis elemental (% experimental(%teórico)): C 37.98% (37.54%), H 6.57% (6.92%), S 10.91% (10.53%).

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 4.37 (m, 2 H, 2CH=(COD)); 4.13 (m, 2 H, 2CH=(COD)); 3.76 (sextu, 2 H, 2CH, *J*_{H-H} = 5.4Hz); 3.55(septu, 2 H, 2CH(Me)₂, *J*_{H-H} = 6.9Hz); 2.56 (t, 2 H, CH₂, *J*_{H-H} = 5.4Hz); 2.1-2.5 (m, 4 H, 4 CH(COD)), 2.02 (m, 2 H, 2 CH(COD)), 1.78 (m, 2 H, 2 CH(COD)), 1.61 (d, 6H, 2CH₃, *J*_{H-H} = 6.6Hz); 1.54 (d, 6H, 2CH₃, *J*_{H-H} = 6.4Hz); 1.53 (d, 6H, 2CH₃, *J*_{H-H} = 6.5Hz).

¹³C RMN (74,5 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 78.24 (2 C, 2CH=(COD)); 75.39 (2 C, 2CH(COD)); 41.53 (1 C, CH₂), 41.00 (2 C, 2CH); 40.06 (2 C, 2CH(Me)₂); 32.75 (2 C, 2CH₂(COD)); 30.42 (2 C, 2CH₂(COD)); 24.20 (2 C, 2CH₃); 23.26 (2 C, 2CH₃(*i*Pr)); 22.84 (2 C, 2CH₃(*i*Pr)).

Espectrometría FAB, *m/z* = 519 [M-BF₄]⁺

*Determinación de la estructura cristalina del complejo
[Ir(COD)(BDSP(ⁱPr))]BF₄*

Los cristales del compuesto [Ir(COD)(BDSP(ⁱPr))]BF₄ se obtuvieron por una difusión lenta de hexano sobre una disolución del complejo en acetato de etilo.

C₁₉H₃₆BF₄IrS₂, M = 607.61, monoclinico, a = 9.2855(12) Å, b = 12.5844(17) Å, c = 10.0187 Å, α = 90°, β = 97.892(2)°, γ = 90°, U = 1159.6(3) Å³, grupo espacial P2₁, D_c = 1.740 Mg/m³, F(000) = 600, naranja, dimensiones del cristal 0.08 x 0.13 x 0.24 mm, μ(Mo-Kα) = 5.970 mm⁻¹.

Hidrogenación del acetamido acrilato de metilo con sistemas homogéneos de Ir/BDSP(R)

En la hidrogenación asimétrica del acetamido acrilato de metilo se han utilizado el sistema catalítico formado *in situ* por reacción del precursor de catalizador $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ con el ligando ditioéter BDSP(Ph) y el sistema catalítico $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{BDSP}(\text{iPr}))]\text{BF}_4$. El procedimiento experimental seguido para la preparación de las disoluciones catalíticas es el siguiente:

En un matraz con llave lateral previamente purgado y bajo atmósfera de nitrógeno se prepara una disolución del complejo $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ (0.025 mmol) con el ligando BDSP(Ph) (L/Ir = 1.1) (o del complejo $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{BDSP}(\text{iPr}))]\text{BF}_4$ (0.025 mmol)) en 6 ml de diclorometano desoxigenado. A continuación se añade el acetamido acrilato de metilo (substrato/Ir = 42) y se introduce todo en el matraz de hidrogenación. Se aplica el vacío rápidamente, se abre al hidrógeno y se conecta el agitador. La reacción se sigue analizando muestras de la disolución por cromatografía de gases mediante una columna quiral permitiendo calcular la conversión y el exceso enantiomérico.